

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



**Stopování průmyslového znečištění životního
prostředí pomocí stabilních izotopů kovů**

Stable metal isotopes as tracers of industrial contamination

in the environment

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí bakalářské práce: **doc. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.**

Autorka práce: **Bc. Ivana Gábová**

© 2017 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Ivana Gábová

Aplikovaná ekologie

Název práce

Stopování průmyslového znečištění životního prostředí pomocí stabilních izotopů kovů

Název anglicky

Stable metal isotopes as tracers of industrial contamination in the environment

Cíle práce

Hlavním cílem práce je posoudit využitelnost stabilních izotopů kovů k určení zdroje v životním prostředí. Dílčím cílem je vyhodnocení izotopových poměrů kovů ve vzorcích sněhů, lišejníků, půdy a posouzení izotopové frakcionace způsobené procesem zpracování rudy (tavení, zušlechťování).

Metodika

K dosažení stanovených cílů bude proveden sběr vzorků sněhu, lišejníků a půdních profilů v lokalitě Kirkenes (Norsko) v předem definovaných bodech, které se nacházejí v různé vzdálenosti a různých směrech od hutě na zpracování niklu. Vzorky budou rozloženy v kyselinách a analyzovány. Kromě analýzy izotopového složení (hmotnostní spektrometrie s termální ionizací) budou provedeny i analýzy mineralogické a koncentrační. Na základě získaných dat budou porovnány jednotlivé typy vzorků a jednotlivé lokality z hlediska koncentrace a izotopového složení kovů.

Doporučený rozsah práce

60

Klíčová slova

izotopy, kovy, průmyslové znečištění

Doporučené zdroje informací

- Amundsen, P.A., Kashulin, N.A., Terentjev, P., Gjelland K.O., Koroleva I.M., Dauvalter V.A., Sandimirov S., 2011. Environ. Monit. Assess. 182, 301-316.
- Amundsen, P.A., Kashulin, N.A., Terentjev, P., Gjelland K.O., Koroleva I.M., Dauvalter V.A., Sandimirov S., 2011. Environ. Monit. Assess. 182, 301-316. Äyräs, M., Niskavaara, H., Bogatyrev, I., 1997. J. Geochem. Explor. 58, 269-281.
- Äyräs, M., Niskavaara, H., Bogatyrev, I., 1997. J. Geochem. Explor. 58, 269-281.
- Chrastný, V., Vaněk, A., Teper, L., Cabala, J., Procházka, J., Pechar, L., Drahota, P., Penížek, V., Komárek, M., Novák, M., 2012. Environ. Monit. Assess. 184, 2517-2536.
- Reimann, C., Kashulina, G., de Caritat, P., Niskavaara, H., 2001. Appl. Geochem. 16, 759-780.

Předběžný termín obhajoby

2016/17 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Ing. Hana Šillerová, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 28. 3. 2017**prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.**

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 28. 3. 2017**prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.**

Děkan

V Praze dne 13. 04. 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením pana doc. RNDr. Vladislava Chrastného, Ph.D. a že jsem v seznamu literatury uvedla všechny použité literární prameny a publikace.

V Praze dne 13. 4. 2017

.....

Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat mému vedoucímu diplomové práce panu doc. RNDr. Vladislavu Chrastnému, Ph.D. za jeho ochotu a rady, a také za jeho veškerý čas, který mi k vypracování této práce věnoval. Dále bych chtěla poděkovat paní Ing. Haně Šillerové, Ph.D. a paní Ing. Anně Francové za zaučení a odborné rady při práci v laboratoři. Děkuji také celé KGEV, bez které bych se jinak nemohla spolupodílet na realizaci projektu ISOFIN a v rámci něj navštívit zkoumanou oblast v severovýchodním Norsku.

V Praze dne 13. 4. 2017

.....

Stopování průmyslového znečištění životního prostředí pomocí stabilních izotopů kovů

Stable metal isotopes as tracers of industrial contamination in the environment

Abstrakt

Diplomová práce se týká znečištění životního prostředí v severovýchodním Norsku (blízko norskó-ruské hranice), vlivem emitovaných polutantů ze dvou blízkých zdrojů, z huti v Nikelu a zpracovatelského závodu v Zapolarnym (severozápadní Rusko). Práce zahrnuje teoretickou část ve formě literární rešerše, rozšířenou o pasáž praktickou.

V rešerši je nejdříve popsán princip dálkového transportu polutantů ovzduším a jeho vztah ke kontaminaci arktické oblasti. Dále jsou zde uvedeny typy environmentálních indikátorů, obvykle využívaných ke sledování míry znečištění životního prostředí. Nedílnou součástí rešerše je také základní terminologie týkající se stabilních izotopů a s tím související izotopová frakcionace dvou sledovaných prvků, mědi (Cu) a niklu (Ni).

Praktická část je zaměřena na porovnání průměrných koncentrací Cu a Ni a také na porovnání jejich izotopového složení v různých typech vzorků (sníh, lišejníky, půda, podloží, struska, vstupní materiál), odebraných na 17 lokalitách ve studované oblasti.

Klíčová slova: zdroje emisí, kontaminace, měď, nikl, koncentrace, stabilní izotopy

Abstract

The diploma thesis does concern the environmental pollution in North-Eastern Norway (near the Norwegian-Russian border), caused by the emitted pollutants from two closed sources, from the smelter in Nikel and the concentrating and roasting plant at Zapolarny (North-Western Russia). The thesis contains a theoretical part in a form of a literature review, extended by a practical part.

Firstly, the long-range transport of air pollutants and its relationship to the arctic area contamination are described in the review. Furthermore there are specified there the environmental indicator types, usually used to determine the environmental pollution level. An inseparable part of this review is also the basic stable isotopes terminology, and related isotope fractionation of two studied elements, copper (Cu) and nickel (Ni).

Practical part is focused on the comparison of the average Cu and Ni concentrations and also their isotope signature in different types of samples (snow, lichens, topsoils, bedrock, smelter slag, feeding material), collected in 17 sampling sites in studied area.

Key words: Emission sources, contamination, copper, nickel, concentration, stable isotopes

Obsah

1. Úvod.....	10
2. Cíl práce a metodika	11
2.1 Cíl práce.....	11
2.2 Metodika	11
3. Literární rešerše	13
3.1. Dálkový transport polutantů ovzduším	13
3.1.1 Znečišťující látky v atmosféře	13
3.1.2 Aspekty dálkového transportu	14
3.1.3 Transport kovů atmosférou	16
3.2 Specifika znečištění arktické oblasti	17
3.3 Oblast severovýchodního Norska	22
3.3.1 Zdroje kontaminace.....	22
3.4 Environmentální indikátory	33
3.4.1 Mechy	33
3.4.2 Lišejníky	34
3.4.3 Dešťové srážky	35
3.4.4 Sníh	36
3.4.5 Půdní horizonty	38
3.5 Metoda izotopového stopování	39
3.5.1 Charakteristika stabilních izotopů.....	39
3.5.2 Stabilní izotopy mědi (Cu).....	41
3.5.3 Stabilní izotopy niklu (Ni)	42
3.5.4 Analytické metody stanovení poměrů stabilních izotopů	42
3.6 Princip izotopové frakcionace.....	48
3.6.1 Frakcionace stabilních izotopů.....	48
3.6.2 Mechanismy izotopové frakcionace.....	49
3.6.3 Izotopová frakcionace mědi (Cu).....	51
3.6.4 Izotopová frakcionace niklu (Ni)	53
4. Praktická část práce.....	56
4.1 Charakteristika zájmového území – okolí Kirkenes	56
4.2 Metodika	57
4.2.1 Vzorkování a následné zpracování vzorků	57
4.2.2 Stanovení koncentrací vybraných prvků	58
4.2.3 Iontově výměnná chromatografie	58
4.2.4 Izotopová analýza	64

4.3 Výsledky	65
4.4 Diskuze	71
5. Závěr	74
6. Zdroje.....	75
6.1 Tištěné zdroje.....	75
6. 2 Internetové zdroje	78
7. Přílohy.....	80
7.1 Seznam příloh	80

1. Úvod

Kontaminanty obecně se v dnešní době nacházejí prakticky po celé Zemi, a to i v oblastech tisíce kilometrů vzdálených od původních zdrojů znečištění. Pronikají do jednotlivých složek prostředí jak z přírodních, tak antropogenních zdrojů, přičemž ty antropogenní jsou povahou závažnější. Znečišťující látky neboli polutanty jsou do ovzduší emitovány primárně. Dále mohou být transportovány a následně tak přecházet přes mezifázovou zónu do jiných složek prostředí (voda a půda). V průběhu tohoto transportu mohou být chemicky transformovány a vytvářet sekundární znečištění. Kvůli svým vlastnostem se mohou kumulovat jak v abiotických složkách prostředí, tak v živých organismech (Holoubek, 2000).

Arktická oblast je kontaminována polutanty z mnoha jiných států vlivem dálkového transportu. Ty přináší organické polutanty podléhající dlouhé době rozpadu (POPs), radioaktivitu a kyselé deště, které vznikají průmyslovou činností. Mezinárodní ekologická spolupráce má přímý vliv na úspěch Norska z pohledu plnění svých národních ekologických cílů. Norsko se snaží řešit vážné ekologické problémy postihující sousední území na severozápadě Ruska (Velvyslanectví Norského království v Praze, 2016).

Na jednom z mezinárodních projektů – ISOFIN se podílí i ČZU v Praze, Katedra geoenvironmentálních věd Fakulty životního prostředí. Tříletý projekt (08/2014-04/2017) je zaměřen na severonorský kraj Finnmark na pomezí Finska a Ruska. Právě tato oblast v blízkosti města Kirkenes je značně znečištěna hutí na zpracování niklu v sousedním Rusku. Projekt má za cíl vyvinout novou metodu stopování rozsahu a zdrojů kontaminace životního prostředí, pomocí které se na základě vzorků sněhu, lišejníků, mechů, půdy a rašeliny stanoví původ a šíření izotopů kovů (Ni, Cd, Pb, Cu a Cr) (ČZU v Praze, 2016).

2. Cíl práce a metodika

2.1 Cíl práce

Hlavním cílem diplomové práce je posoudit využitelnost stabilních izotopů mědi (Cu) a niklu (Ni) k určení zdroje, který způsobuje průmyslové znečištění životního prostředí v severovýchodním Norsku. Dílčím cílem této práce je také komparace koncentrací Cu a Ni v jednotlivých typech vzorků, odebraných na 17 lokalitách ve studované oblasti. Součástí práce je také popis principu znečištění severských oblastí z hlediska průmyslových zdrojů emisí.

2.2 Metodika

K vypracování literární rešerše je použita analýza příslušné odborné literatury, internetových zdrojů a vědeckých článků.

V úvodu praktické části je charakterizována zájmová oblast, která se nachází v severovýchodním Norsku u norskó-ruské hranice, poblíž města Kirkenes (východní Finnmark). V této části je také podrobně popsána příprava vzorků před stanovením izotopového složení Cu a Ni ve sněhu, lišejníku (*Hypogymnia physodes*), dále v půdách, podloží, ve strusce z hutí a ve vstupním materiálu (v Ni-Cu koncentrátu). Samotná příprava vzorků spočívá v chromatografické separaci čisté kovové frakce Cu a Ni. Před separací byly vzorky, s již stanovenými koncentracemi těchto dvou prvků, poskytnuty přímo zaměstnanci Katedry geoenvironmentálních věd (KGEV). K separaci byl následně odebrán alikvót vzorku obsahující asi 1 µg daného prvku. Právě měření koncentrací prvků a následné zjištění izotopového složení ve vzorcích bylo provedeno zaměstnanci KGEV, kteří jsou kompetentní pracovat s přístroji určenými pro tento typ analýz. Celý postup separace je pak doplněn o vlastní fotodokumentaci.

Z dat, poskytnutých KGEV, jsou dále mezi sebou komparovány různé typy vzorků ze 17 lokalit v zájmovém území, a to z hlediska průměrných koncentrací Cu a Ni i jejich izotopového složení. Pro přehlednost jsou v praktické části sestaveny

tabulky koncentrací a izotopového složení Cu a Ni v jednotlivých matricích, a k tomu i odpovídající grafy. Nezbytností je také interpretace všech uvedených výsledků.

3. Literární rešerše

3.1. Dálkový transport polutantů ovzduším

3.1.1 Znečišťující látky v atmosféře

Atmosféra je v kontaktu s ostatními ekosystémy (Anděl, 2011). Polutanty se do ní dostávají buď přímo (rozprašováním, průmyslovými emisemi, ze spalovacích procesů) nebo nepřímo (vypařováním, větrnou erozí, jemnými částicemi). Mokrú atmosférická depozice, suchá atmosférická depozice na tuhých částicích a výměna plynů na hranici ovzduší – zemský povrch, mají přímý vliv na dobu setrvání polutantů v atmosféře (Holoubek, 2000).

Toxikanty, které jsou primárně emitované do ovzduší z různých zdrojů, jsou v atmosféře vlivem tamějších reakcí transformovány a nadále transportovány do velkých vzdáleností, zejména sorbované na tuhé částice. Z troposféry jsou vymývány suchou a mokrou depozicí a nadále pak putují do vody a půdy (Holoubek, 2000).

Environmentálně nebezpečné toxické látky zahrnují chemické prvky či sloučeniny, které již v malých koncentracích představují riziko pro životní prostředí. Mezi jejich nejzávažnější vlastnosti z tohoto hlediska patří:

- toxicita,
- persistence¹,
- schopnost kumulace a bioakumulace,
- schopnost dálkového transportu,
- produkce v určitém množství,
- určitá environmentální hladina (Holoubek, 2000).

Kovy se liší od ostatních polutantů tím, že se šíří efektivně prostřednictvím atmosféry. Částice obsahující kovy jsou emitovány všude, kde jsou kovy těženy nebo zpracovávány. Doly a hutě železných a barevných rud jsou častými zdroji těchto emisí. Významné množství kovů může být také uvolňováno z výrobních závodů, ve kterých jsou kovy používány jako surový, tedy nezpracovaný materiál, a to ve formě přísad při výrobě různých produktů. Koroze má za následek, že kovy při užívání kovových výrobků nadále unikají do životního prostředí. Tyto výrobky pak končí ve sběrných kovových odpadech nebo na skládce odpadů, kde podléhají dalšímu

¹ = schopnost látky zůstat v prostředí po dlouhou dobu beze změny

postupnému uvolňování do atmosféry. Hoření dřeva, ale také rašeliny, uhlí a ropy, jsou dalšími zdroji uvolňování těchto polutantů do životního prostředí (Bernes, 1993).

3.1.2 Aspekty dálkového transportu

Právě dálkový transport polutantů atmosférou, řekami a oceány, je podmínován jejich persistencí. Látky s výše popsanými vlastnostmi však nejsou typickými polutanty ovzduší a vod, nýbrž ovlivňují všechny složky životního prostředí (Braniš et al., 2009).

Následující způsoby popisují, v jakých případech dochází k dálkovému transportu znečišťujících elementů:

- v plynné fázi či vázané na suspendované částice nebo rozpuštěné v oblačné vodě atmosféry,
- rozpuštěné ve vodě či sorbované na částice v oceánech,
- rozpuštěné ve vodě či sorbované na částice sedimentů v řekách,
- v tkáních migrujících organismů,
- antropogenní transport v produktech nebo odpadech.

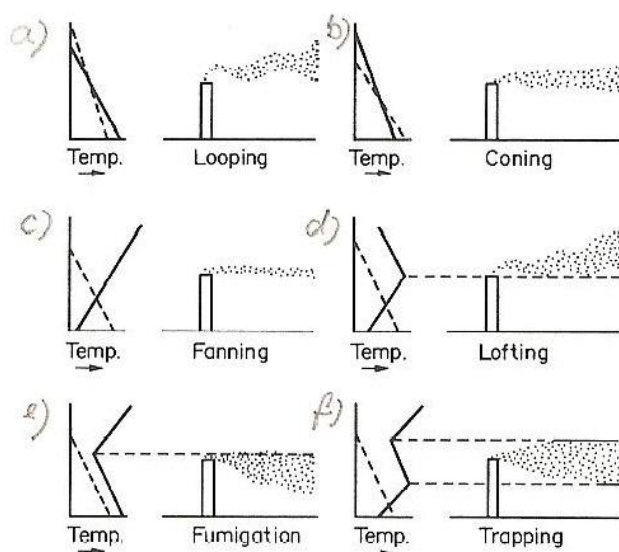
Transport látek vzdušným prouděním se dělí pak na:

- transport z oblastí městských a průmyslových aglomerací,
- transport kontaminovaných sedimentů ze znečištěných lokalit (Braniš et al., 2009).

Dálkový transport je z lokálních i regionálních zdrojů určován jak prostorovým rozložením, tak strukturou atmosférických globálních toků. Jde tedy o schopnost polutantů pohybovat se od svého zdroje do oblastí, které jsou až tisíce kilometrů vzdálené a kde se nikdy před tím tyto polutanty nevyskytovaly, tzn. že se tam nevyráběly ani nepoužívaly. Takové oblasti se nacházejí především v Antarktidě a Arktidě (Holoubek, 2000).

Kouřová vlečka z komína představuje bodový lokální zdroj znečištění (Braniš et al., 2009). Emise, pocházející právě z tohoto zdroje, se do atmosféry dostávají různými způsoby v závislosti na vertikálním teplotním gradientu a na přítomnosti či absenci teplotní inverze. Způsoby chování kouřové vlečky v závislosti na teplotě vzduchu jsou zobrazeny na Obr. 1(a-f). Nejrychlejší disperze emisí se vyskytuje

v případě smyčkovité vlečky (a). Jedná se o formaci, kdy je kouřová vlečka zkroucená vlivem velkých vertikálních větrů v nestabilní atmosféře. Druhý nejrychlejší rozptyl nastává, tvoří-li vlečka tvar přilehlého kužele (b). Čtyři poslední příklady (c-f) reprezentují závažnější způsoby vstupu polutantů do atmosféry, přičemž nejrizikovější z nich je forma zaplynování (e). Jelikož jsou emise takto zachyceny teplotní inverzí a jsou shromážděny pod stabilní vrchní vrstvou atmosféry, dostávají se tak prostřednictvím konvektivního transportu k zemskému povrchu (Fergusson, 1990).



Obr. 1 Typy forem kouřové vlečky v závislosti na teplotě vzduchu

Zdroj: Fergusson, 1990

Přenos na dálku má vliv jen na jemné částice polutantů, které nepodléhají gravitační sedimentaci. Jejich velikost musí být tedy menší než 1-2 μm (Rovinsky et al., 1993). Zdrojem těchto částic je obvykle antropogenní činnost, zatímco hlavním zdrojem částic větších než 2 μm je větrem unášený a neustále sedimentující prach (Fergusson, 1990).

S tímto přenosem souvisí hlavně suchá atmosférická depozice, která je dána intenzitou turbulence ve spodní vrstvě atmosféry, vlastnostmi polutantu a fyzikálními vlastnostmi zemského povrchu (Rovinsky et al., 1993). Suchá depozice se zvyšuje s drsností zemského povrchu a může být zdrojem značného množství polutantů (Voldrichova et al., 2014). Tato depozice představuje neustálé znečišťování podloží, kdy je brán ohled také na její rychlost, která je pak závislá na velikosti částic, na

jejím typu, hrubosti a vlhkosti zemského povrchu, stejně jako na atmosférické stratifikaci² (Rovinsky et al., 1993).

Polutanty se z atmosféry do ekosystému dostávají prostřednictvím výše zmíněné mokré a suché atmosférické depozice. Mokrú depozice se dále dělí na vertikální (déšť, sníh) a horizontální (mlha, sněhová pokrývka). Větší částice jsou deponovány blíže zdroji znečištění, než částice jemné (Voldrichova et al., 2014).

V průmyslových oblastech je stávající sněhová pokrývka o poznání bohatší na vyšší obsahy polutantů, než čerstvě napadaný sníh (Voldrichova et al., 2014). V námraze se může hromadit značná část polutantů. Příkladem může být odlišnost mezi zdroji olova a v rámci vertikální a horizontální depozice, kvůli rozdílné velikosti částic způsobené vymýváním srážek. Větší částice se pravděpodobněji vyskytují ve sněhu blízko nedalekého zdroje znečištění, zatímco jemnější částice v námraze mohou být transportovány ke snímači v místě vzorkování z větší vzdálenosti (Cimova et al., 2016).

3.1.3 Transport kovů atmosférou

Od 80. let 20. století se tématu emise a atmosférického rozptylu polutantů obsahující kovy (Pb, Cu, Zn, Cd, Ni) věnuje hodně pozornosti. Stalo se tak především kvůli toxicitě těchto anorganických kontaminantů, které jsou považovány za nebezpečné pro životní prostředí a pro lidstvo. Znečištění ovzduší kovy se převážně pojí s pevnými částicemi, přesněji řečeno s částicemi o průměru v rozmezí 0,6-10 μm (Simonetti et al., 2003). Velikost částic z antropogenní činnosti se pohybuje v rozmezí 0,12-0,7 μm , přičemž 20-25% z nich dosahují téměř nejmenších velikostí. Částice s přítomným As^3 , Pb a Sb mají velikost menší než 1,1 μm . Částice obsahující Cd se vyskytují v rozmezí 0,6-10 μm s průměrem 2,2 μm . 50-90% částic popílku, které obsahují Cd, mají pak velikost menší než 5 μm (Fergusson, 1990).

Částice obsahující kovy, emitované z hutí a spalovacích procesů, jsou často tak malé, že mohou setrvat v ovzduší i několik dní (Bernes, 1993). Životnost těchto atmosférických částic je dána právě jejich velikostí. Nejjemnější z nich (0,0001-0,08 μm), vydrží v ovzduší do jedné hodiny, z důvodu jejich srážlivosti na větší částice. Zatímco částice v rozmezí 0,08-1 μm vydrží až 40 dní, největší částice (větší než

² = rozvrstvení, vrstevnatost

³ = metaloid = nekovový prvek, který má některé vlastnosti kovů

1 μm) pak jen několik minut až několik dní (Fergusson, 1990). Částice obsahující Pb setrvávají v atmosféře přibližně 10 dní, jak vyplývá z jejich přenosu na dálku a ukládání v místech relativně vzdálených od původního zdroje emisí (Simonetti et al., 2003).

Díky dlouhé době setrvání v atmosféře mohou být částice přenášeny na vzdálenosti 100 až 1000 km. V centrálních ledovcových oblastech Arktidy a Antarktidy činily v roce 1940 hodnoty Pb méně než 0,8 ng/kg, zatímco v roce 1965 byly dvakrát až pětkrát vyšší (0,15-0,42 ng/kg). Důvodem nárůstu může být hustější doprava a činnost v průmyslových oblastech světa. Vztah mezi hodnotou stopových prvků v částicích a jejich koncentrací ve sněhu je vyjádřen vzorcem:

$$C_a = k \cdot C_s \quad \text{kde,}$$

C_a je koncentrace prvku v ovzduší,

k je konstanta přenosu,

C_s je koncentrace prvku ve sněhu (Fergusson, 1990).

Nedávné výzkumy zabývající se koncentrací kovů v aerosolech z městských prostředí, zejména jemnou frakcí částic, prokázaly složitější model atmosférického přenosu. Tento systém je charakterizován kratší a vysoce variabilní dobou setrvání v atmosféře (Simonetti et al., 2003).

3.2 Specifika znečištění arktické oblasti

Antropogenní činnost má vážný vliv na chemické složení atmosféry na severní polokouli, jelikož více než 90% atmosférického znečištění je tvořeno právě emisemi z celého světa. Severní Amerika a Euroasie zahrnují hlavní znečišťující oblasti (Obr. 3), které emitují obrovské množství kovů, např. Pb, Cd, Cu a Zn, prostřednictvím průmyslové činnosti (těžební průmysl, spalování uhlí, metalurgický průmysl) a automobilové dopravy. Například antropogenní olovo obsažené v atmosférické depozici tvoří až 96% z celkové depozice Pb. Depozice, která se dostává do životního prostředí a která obsahuje takové množství kovů (např. celosvětová produkce Pb 330 000 tun za rok 1983), se stává hlavním problémem, ovlivňujícím životní prostředí a lidské zdraví. Jeden z výzkumů olova ve vodě

v městském a předměstském prostředí v USA ukázal, že se maximální hodnoty v 70. letech 20. století výrazně snížily poté, co byl vydán zákon, týkající se znečištění ovzduší (The Clean Air Act) (Simonetti et al., 2000a).

Na základě kanadských výzkumů bylo v roce 1996 zjištěno, že emise Zn a Pb dosahovaly nejvyšších hodnot z celkem 25 hlavních polutantů, vstupujících do životního prostředí (ovzduší, krajina, voda, podloží) v rámci Kanady. Hodnoty pro Zn činily 953 t, pro Pb pak 736 t. Konkrétně pro provincii Québec (východní Kanada), atmosférické emise těchto dvou kovů čítaly 309 t Zn (32% z celkového množství) a 339 t Pb (46% z celku). Hlavními antropogenními bodovými zdroji emisí je hutní činnost v Sudbury (Ontario) a v Norandě (Québec), přičemž huť v Sudbury vypouští až 204 680 kg Cu a 52 470 kg Pb ročně, zatímco huť v Norandě 140 100 kg Cu, 318 400 kg Pb a 115 000 kg Zn ročně (Simonetti et al., 2000b).

Simonetti et al. (2000a) se zabývali výzkumem ve východní části Kanady, kdy během zimní sezóny v letech 1994 a 1997 odebírali vzorky ze spodních, tedy dříve usazených vrstev sněhové pokrývky (metoda „snowpack“, viz dále). Ve své studii se zaměřili na dvě liniové oblasti: (1) S-J linie mezi 47° a 56° severní rovnoběžkou z Norandy k Hudsonovu zálivu (zima 1994) a (2) SZ-SV linie orientována podél řeky sv. Vavřince (zima 1997). Obě tyto oblasti zajistily nepřímé pozorování atmosférických emisí ze dvou zmíněných podstatných zdrojů znečištění ovzduší. První z nich je výše zmíněná huť na zpracování Cu v Norandě, která vyprodukuje přibližně 3,9 t/rok emisí Cd, 133 t/rok emisí Cu a 355 t/rok emisí Pb. Druhým zdrojem je pak rafinérie Zn ve Valleyfield v Québecu (přibližně 40 km jižně od Montrealu), která vypouští nejvyšší zaznamenané množství emisí Zn v Kanadě, a to až 106 t/rok. Na základě metody izotopového stopování Pb naměřené výsledky dokázaly, že zimní srážky nad východní Kanadou jsou ovlivněny třemi antropogenními zdroji: z USA, Kanady a Euroasie. Euroasijský původ znečištění byl zaznamenán ve vzorcích z roku 1997, odebíraných severně od 47° severní rovnoběžky.

Od ledna do března roku 1998 Simonetti et al. (2000b) rozšířili původní oblast vzorkování o další nové oblasti východní Kanady (region North Shore a poloostrov Gaspé). Cílem bylo rozšířit geografické pokrytí metod k vzorkování „snowpack“, aby bylo možné lépe porozumět regionálním odlišnostem z hlediska disperze atmosférických polutantů. Mimo vzorků, získaných z nových oblastí, se odebíraly opětovně i některé vzorky na původních místech. Při určení izotopového

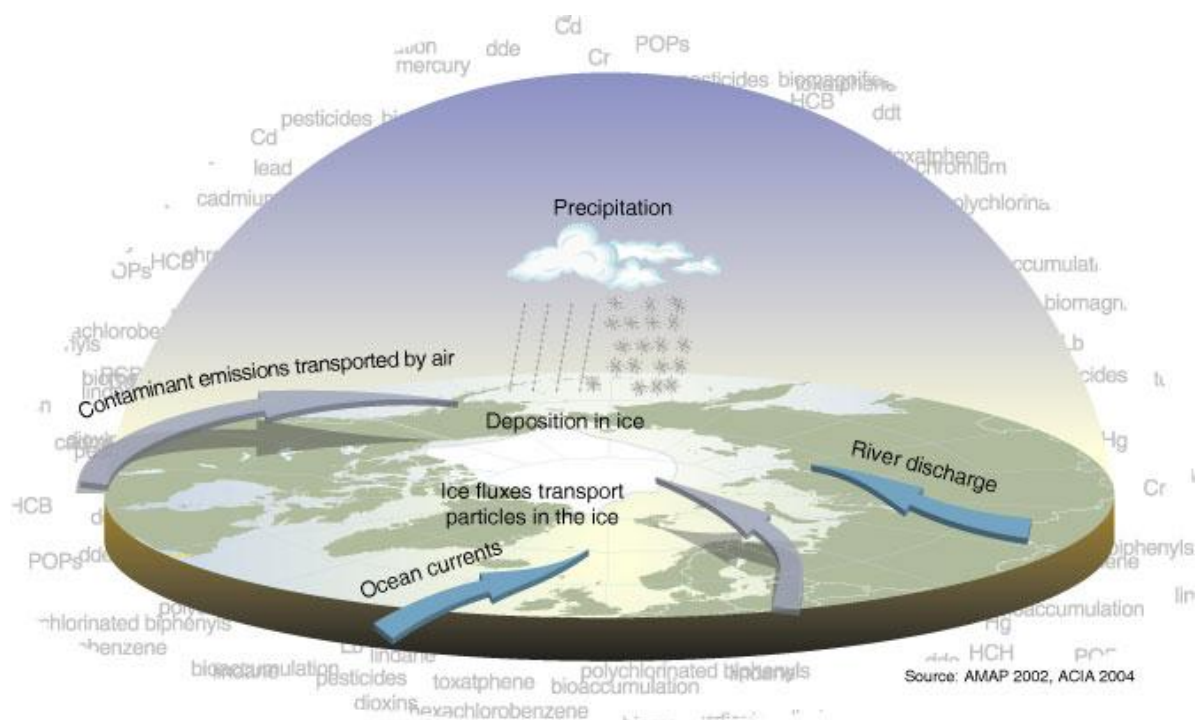
složení Pb bylo zjištěno, že zimní srážky nad východní Kanadou jsou ovlivněny jen dvěma antropogenními zdroji znečištění (původem z USA a Kanady). Tento výsledek byl poněkud odlišný ve srovnání se vzorky odebranými v roce 1997, kdy panovaly jiné atmosférické podmínky. Tehdy byl zaznamenán i euroasijský zdroj znečištění. Polutanty se díky dálkovému přenosu dostaly během několika zimních měsíců přes Arktidu až do východní Kanady. Důvodem této významné změny v převládajících klimatických podmínkách mezi zimou v roce 1997 a 1998 mohl být meteorologický jev El Niño.

Jinou studii uskutečnili Simonetti et al. (2004) během následných pozorování v roce 2000, a to v zimě i v létě. Během průzkumu byla vzorkována kouřová vlečka z hutí Horne na zpracování Cu u města Rouyn (Québec) pomocí leteckého vzorkování. Současně byly odebírány vzorky částic v ovzduší v blízkosti meteorologické stanice, situované 2,5 km po směru větru od hutí. Tyto vzorky reprezentovaly bázové hodnoty kovů v ovzduší za běžných atmosférických podmínek. Právě izotopové složení olova u odebraných vzorků pozadí během zimy prokázaly směs Pb emitovaného hutí Horne a antropogenního Pb, z dálkového přenosu ze zdrojů euroasijského kontinentu.

Simonetti et al. (2003) se zabývali i severozápadní oblastí Severní Ameriky, která pokrývala území od Beaufortova moře (severní polární kruh) až po kanadsko-americkou hranici. Jižní část zájmové oblasti je ovlivněna povrchovým dolem Sullivan Mine v Kimberley a také hutí na zpracování Zn a Pb ve městě Trail. Zejména tato huť vyprodukovala za rok 1999 až 288 700 tun zinku (přibližně 5% z celosvětové produkce) a asi 3% z celosvětově vyprodukovaného olova. Díky poměrně velké geografické rozloze studované oblasti a více než 40 vzorků z ní, byly výsledky rozděleny náhodně. Vzorky lišejníků ze Severozápadních teritorií a Yukonu poukazovaly na atmosférické podmínky v severním regionu (subpolární Arktida), vzorky z Alerty a Britské Kolumbie reprezentovaly podmínky v jižním (horském) regionu a lišejníky z ostrova Vancouver monitorovaly atmosférické částice přítomné podél západního pobřeží. Takto rozlehlé území, pokryté vzorky lišejníků, umožnilo zhodnotit jak dopad emisí z kanadských a amerických antropogenních zdrojů, tak i možný vliv dálkového znečištění atmosférickými polutanty, které pocházejí ze severozápadního Pacifiku nebo transportované z východní Evropy či Asie přes Arktidu. Na základě analýzy lišejníků se zjistilo, že velká část západní Kanady (konkrétně Severozápadní teritoria a teritorium Yukon) je

daleko méně ovlivněna emisemi z průmyslové činnosti v porovnání s východní Kanadou. Nejkontaminovanější lišejníky se nacházely v jižních regionech zkoumaného území, na ostrově Vancouver při západním pobřeží Kanady a v jižní části provincií Britská Kolumbie a Alberta. Zdroje emisí se v tomto případě vyskytují jak v USA, tak i v Kanadě. Jedním ze zdrojů emisí je huť na zpracování Zn a Pb ve městě Trail na jihu Britské Kolumbie. Kontaminace prostřednictvím dálkového přenosu nebyla však v tomto případě zcela prokázána.

Antropogenní polutanty původem z Euroasie jsou přenášeny přes Arktidu především během zimních měsíců. Jejich koncentrace byly zaznamenány hlavně v zimních a nikoliv v letních měsících ve výše zmíněném výzkumu z roku 1997. Se znečištěním Arktidy se pojí jev, vyskytující se na přelomu zimy a jara, tzv. Arktický opar (Simonetti et al., 2004). Jedná se o situaci, kdy se ovzduší nad Arktidou zbarví do rudohnědé barvy zejména v důsledku antropogenní činnosti (Nuttall et al., 2005). V období od prosince do dubna umožňují meteorologické podmínky přesouvat znečištěnou vzdušnou masu z oblasti Euroasie za severní polární kruh. Většina (mezi 85-90%) těchto polutantů se však nedeponuje na zemský povrch Arktidy, ale putuje dále atmosférou. Polutanty pak přetrvávají v atmosféře relativně dlouhou dobu v porovnání s jinými znečišťujícími látkami. Vzhledem k omezenému množství sněhových a dešťových srážek nebo turbulentnímu proudění mohou tyto polutanty přetrvávat ve spodních vrstvách atmosféry nad Arktidou i déle než jeden měsíc (Simonetti et al., 2004). Obr. 2 zobrazuje princip vzniku jevu Arktický opar. Obr. 3 pak dokládá celosvětové hlavní průmyslové oblasti, podílející se na vzniku tohoto jevu, mezi něž patří i výše zmiňovaná oblast severovýchodu USA a východní Kanady.



Obr. 2 Schéma znečištění Arktidy prostřednictvím dálkového transportu polutantů

Zdroj: GRIDA, 2006



Obr. 3 Zobrazení centrálních průmyslových oblastí ovlivňujících Arktidu

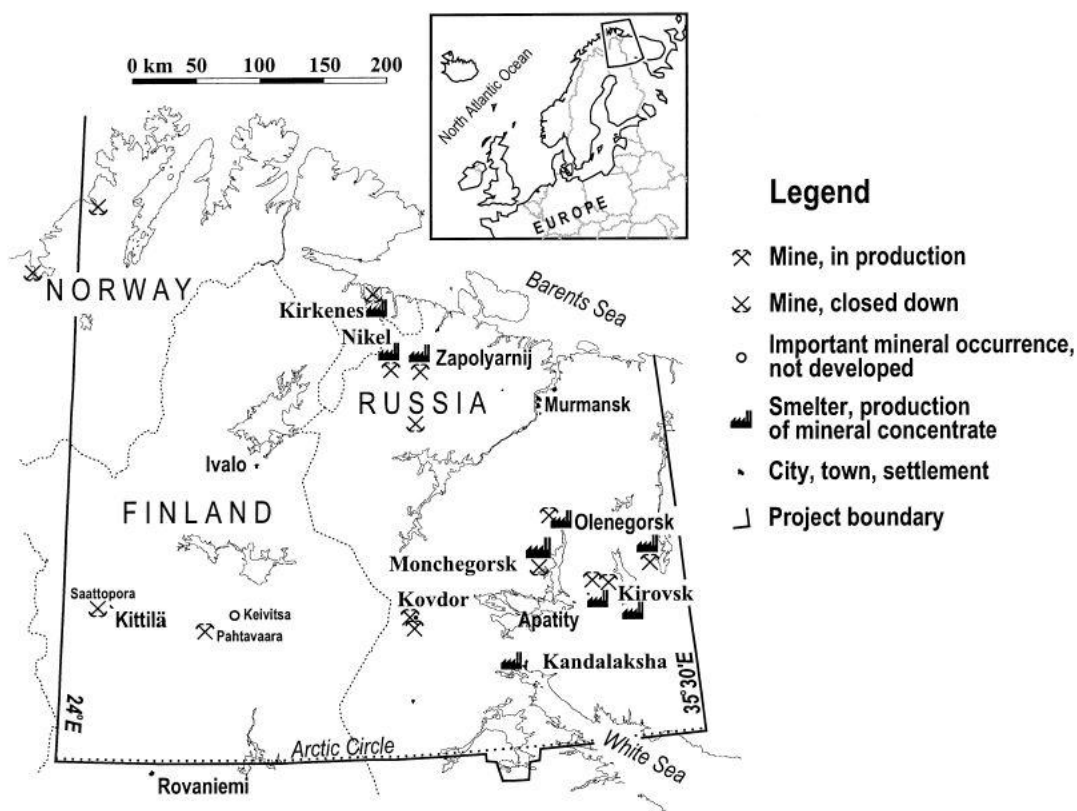
Zdroj: GRIDA, 2005

3.3 Oblast severovýchodního Norska

3.3.1 Zdroje kontaminace

Průmyslová činnost spojená s bodovými zdroji emisí kovů a SO₂ (hutě) může způsobit vážné škody v blízkých ekosystémech. Např. některé ze světově nejvýznamnějších hutí se nacházejí na poloostrově Kola (severozápadní Rusko). Jedná se o region, který se stal středem mnoha vyčerpávajících environmentálně-geochemických studií (Simonetti et al., 2004).

Poloostrov Kola je oblast těžce znečištěna těžbou niklu a jinou průmyslovou činností a zahrnuje některé z největších světových bodových zdrojů emisí. Hlavními centry pro zpracování Ni jsou těžba rudy a zpracovatelský závod v Zapolyarnij, hutní závod v Nikelu a v Monchegorsku (Gregurek et al., 1998). Dalším zdrojem kontaminace je důl na zpracování železné rudy a s tím související závod v Kirkenes. Celá tato oblast se nachází v bezprostřední blízkosti rusko-norsko-finské hranice (Obr. 4) (Reimann et al., 1998).



Obr. 4 Přehled průmyslových center v zájmovém území (Legenda od shora: aktivní důl; zavřený důl; významný výskyt minerálů (nevyužívaný); huť, produkce minerálních koncentrátů; město; hranice sledovaného území)

Zdroj: Reimann et al., 2001

Začátek průmyslové činnosti v západní části poloostrova se datuje ke konci 30. let 20. století, kdy byly objeveny ložiska Ni v Petsamu (dnešní Pechenga) v tehdejšímu Finsku. Toto území bylo po druhé světové válce přenecháno Sovětskému svazu (Gregurek et al., 1998). V roce 1989 huť v Nikelu a těžba rudy v Zapolarnym vyprodukovaly až na 510 t emisí Ni a 310 t Cu (Niskavaara et al., 1996). V roce 1994 pak oficiální průměrné hodnoty emisí všech tří vyjmenovaných zdrojů znečištění činily 1900 t Ni, 1100 t Cu a 92 t Co. Jeden z největších povrchových dolů k těžbě Ni a Cu na světě se nachází právě blízko města Zapolarnyj. V oblasti Pechengy je každoročně vytěženo přibližně 6 milionů tun rudy. Tento otevřený povrchový důl se stal také obrovským zdrojem prachových emisí (Gregurek et al., 1998).

Těžba rudy a zpracovatelský závod v Zapolarnym, postavený v roce 1965, zpracovává jenom místní rudy (oblast Pechenga). Finálním produktem tohoto závodu jsou niklo-měďnaté pelety⁴. Začátek těžby huti v Nikelu se datuje již k roku 1932. V současnosti se spolupodílí na zpracování rud z blízkosti Pechengy (klasifikace rudy: 1,5-2% Ni; 0,5-1,8% Cu) do pelet. Z rud bohatších na nikl⁵ (vyšší než 3% Ni) se pak zpracovává výsledný produkt v Noril'sk-Talnakh. Konečným produktem této huti je kov. Mnohem větší huťový komplex v Monchegorsku je modernější v porovnání s tím v Nikelu. Byl postaven v roce 1938 a v současnosti se soustředí na zpracování rudy z Noril'sk-Talnakh a pelet ze Zapolarnyj. Tento komplex produkuje čistý nikl, měď a kobalt, dále kyselinu sírovou a usazeniny ušlechtilých kovů (Gregurek et al., 1998).

Průmyslové zpracovávání neželezných kovů v Rusku za několik desítek let vedlo k rozvoji stovek km² průmyslové pouště kolem těchto závodů, kde veškerá vegetace a humus byly prakticky zničeny (Gregurek et al., 1998). Mohou za to především doly a huť v Nikelu, které se zabývají od roku 1974 zpracováním rudy bohatší na síru. Po deseti letech od zahájení těžby této rudy se okolní krajina změnila k nepoznání a vytvořila se obrovská průmyslová poušť, která se rychle rozšiřovala (Obr. 5). Na základě družicových snímků se zjistilo, že oblast úplně anebo téměř zničené krajiny se do roku 1992 zvětšila ze 415 km² až na 760 km² (Niskavaara et al., 1996).

⁴ = kulovitý útvar, sbalek, granule, drobná částice vzniklá peletizací

⁵ = výskyt v oblasti Pechengy



Obr. 5 Pohled na zničenou krajinu v okolí Nikelu

Zdroj: Gerald Zojer's Blog, 2016

3.3.2 Kontaminace oblasti

Mnoha průzkumy v severní Skandinávii a severozápadním Rusku bylo doloženo, že nejvýznamnějšími místními kontaminanty jsou As, Co, Cu, Ni a S (Reimann et al., 1998).

Od roku 1977 (vždy po 5 letech) je prováděn průzkum znečištění atmosféry v rámci celého Norska. Kovy v ovzduší se měří prostřednictvím atmosférické depozice, která následně dopadá na mechy. Výzkum zahrnoval i východní část oblasti Finnmark (severovýchodní Norsko), přičemž byl prokázán stále rostoucí trend z hlediska kontaminace životního prostředí v důsledku činnosti měďnato-niklových hutí na poloostrově Kola. Tab. 1 ukazuje osm míst ve východním Finnmarku s naměřenými koncentracemi Cu a Ni v rozmezí let 1977 až 2005. Je patrné, že koncentrace těchto prvků byly v roce 2005 minimálně dvakrát vyšší než v roce 1977 (Steinnes et al., 2011). V roce 1990 činily hodnoty Ni v mechu *Hylocomium splendens* v této oblasti více než 30 mg/kg (Obr. 6) (Bernes, 1993).

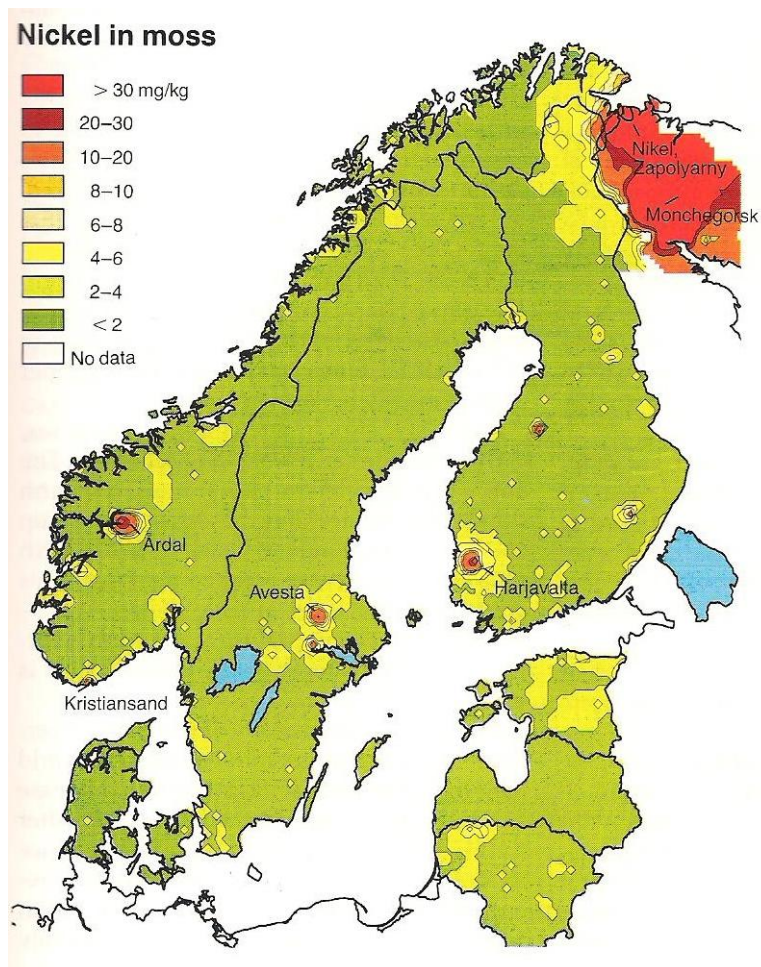
V roce 1995 byly zde naměřeny koncentrace Cu a Ni vyšší než 20 mg/kg (Obr. 7) (Steinnes et al., 2011).

Lokalita	Prvek	1977	1985	1990	1995	2000	2005
Kiberg	Ni	8,0	12,2	9,3	13,5	12,2	22,7
	Cu	9,3	11,2	9,8	13,8	8,8	17,4
Bugøyfjord	Ni	4,9	11,6	7,6	9,9	9,0	19,9
	Cu	5,8	11,8	9,3	7,9	7,3	12,9
Jakobsnes	Ni	-	-	31,4	55,1	61,7	138
	Cu	-	-	28,3	36,2	39,0	75,5
Kobbfoss	Ni	28,5	32,3	34,7	55,5	70,4	100
	Cu	19,4	26,9	28,4	35,4	48,7	69,9
Svanvik	Ni	67,0	157	132	233	301	1 014
	Cu	84,2	156	116	156	202	668
Øvre Pasvik	Ni	7,8	15,6	12,0	25,9	18,6	44,1
	Cu	4,6	19,1	10,8	19,3	13,3	27,1
Grense	Ni	35,6	39,3	33,2	-	55,6	106
Jakobselv	Cu	37,1	34,3	40,4	-	40,0	58,9
Jarfjordfjellet	Ni	-	-	-	164	140	336
	Cu	-	-	-	111	89,9	220

Tab. 1 Koncentrace Ni a Cu v atmosférické depozici v letech 1977-2005 na 8 místech východního Finnmarku ($\mu\text{g/g}^6$ v mechu)

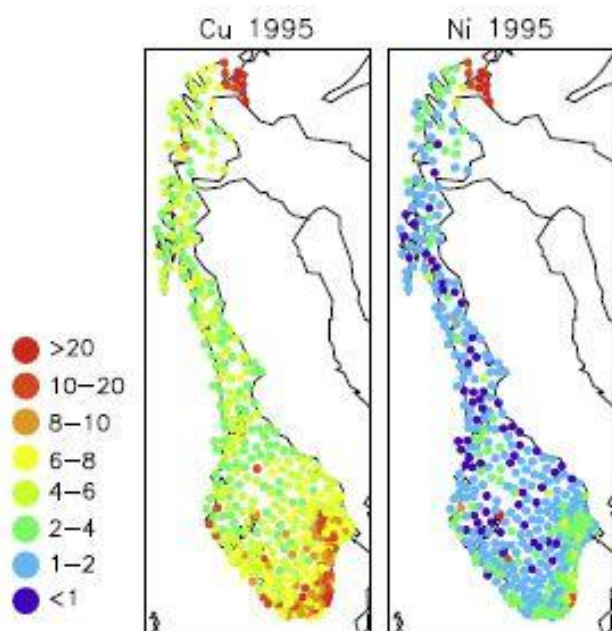
Zdroj: Steinnes et al., 2011

⁶ = $\mu\text{g/g} = \text{mg/kg}$



Obr. 6 Koncentrace Ni ve vzorcích mechu v Norsku v roce 1990 (v mg/kg)

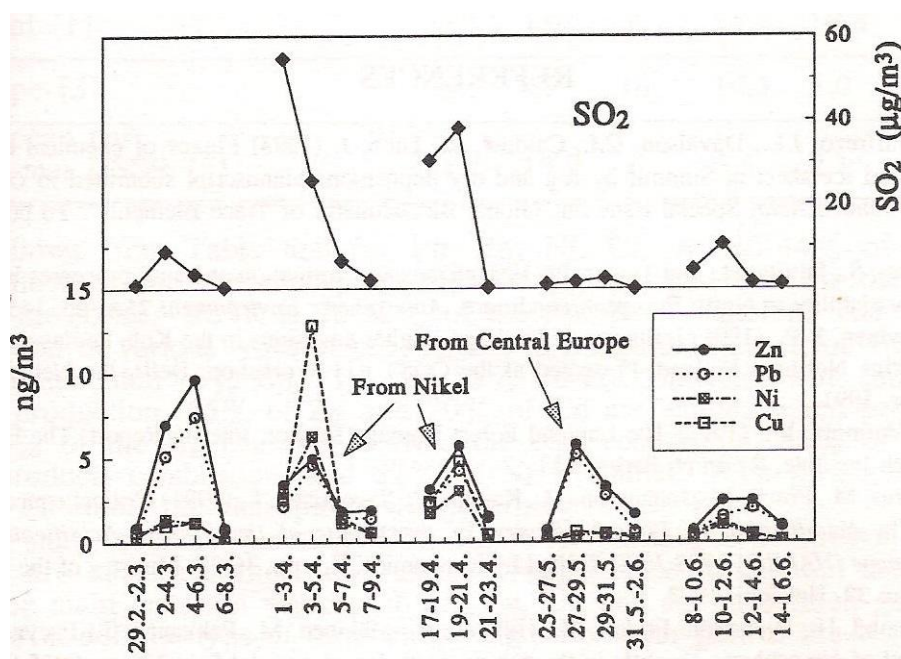
Zdroj: Bernes, 1993



Obr. 7 Koncentrace Cu a Ni ve vzorcích mechu v Norsku v roce 1995 (v mg/kg)

Zdroj: Steinnes et al., 2011

Virkkula et al. (1993) při průzkumu v Sevetijärvi (severovýchodní Finsko) zjistili, že Zn, Pb, Cu a Ni koreluje s vyšším obsahem SO₂. Chemické složení během některých časových období, kdy došlo k většímu znečištění atmosféry, je zobrazeno na Obr. 8. Složení prvků v období na konci května se zřetelně liší od složení jiných period. Příčinou je jiný zdroj znečištění. Složení prvků v dubnu se připisuje zdroji v Nikelu, v květnu naopak zdrojům z centrální Evropy. V období mezi zaznamenanými maximy znečištění obvykle proudil čistý arktický vzduch od severního Atlantiku a Severního ledového oceánu.

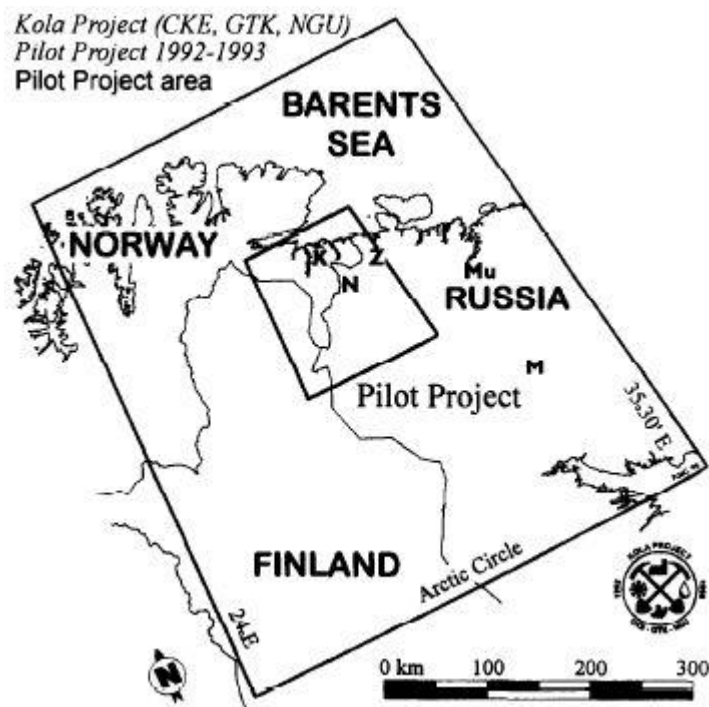


Obr. 8 Chemické složení vybraných časových období v Sevetijärvi. Výše také odpovídající dvoudenní průměrné koncentrace SO₂

Zdroj: Virkkula et al., 1993

Geologická služba Finska (GTK) a Norska (NGU) a Expediční výprava poloostrova Kola v Rusku (CKE) začaly v roce 1992 spolupracovat na čtyřletém geochemickém mapování životního prostředí „The Kola Ecogeochemistry Project“ v blízkosti rudného dolu a závodu v Kirkenes, hutí v Nikelu a Zapolarnym, a také v blízkosti průmyslového Monchegorsku na poloostrově Kola. Studované území (vnější rámeček Obr. 9) činilo přibližně 188 000 km² a zahrnovalo více než 30 prvků. Západní hranice tohoto území je dána zeměpisnou východní délkou 24° a východní hranice pak 35,5°. Jižní hranici tvoří ve Finsku severní polární kruh a v Rusku hranice dvou regionů Karelia a Murmansk. Severní část této oblasti obklopuje

Barentsovo moře (Reimann et al., 1996). Je nutno zvážit, že studovaná oblast obsahuje ultramafické horniny⁷ a Ni-Cu mineralizaci, která mohla způsobit zvýšené koncentrace Ni, Cu, Co a Cr zejména v minerálním horizontu (Reimann et al., 1998).



Obr. 9 Studované území pro regionální geochemické mapování v roce 1995 (venkovní rámeček) a pro pilotní projekt (vnitřní rámeček). K: Kirkenes, N: Nikel, M: Monchegorsk, Mu: Murmansk a Z: Zapolarnyj.

Zdroj: Niskavaara et al., 1996

V roce 1992 byl projekt zahájen pilotní studií zahrnující 12 000 km² (vnitřní rámeček na Obr. 9) napříč třemi státy (Finsko, Norsko, Rusko). Oblast zahrnovala tři zdroje kontaminace: niklovou huť v Nikelu, závod na zpracování rudy v Zapolarnym a důl na zpracování železné rudy a závod v Kirkenes. Bylo odebráno 45 vzorků (15 v každém státu) rovnoměrně rozmístěných ve studované oblasti. Za vzorkovací media byl zvolen sníh, mech, organický a minerální půdní horizont, říční sedimenty (aluviální půdy) a říční voda. Na základě těchto matric se měly vybrat ty nejvhodnější pro regionální geochemické mapování celého studovaného území o rozloze 188 000 km². Pro analýzu frakce menší než 2 mm organického horizontu byly testovány dvě odlišné extrakce (koncentrovaná HNO₃ a 1 M octan amonný). U

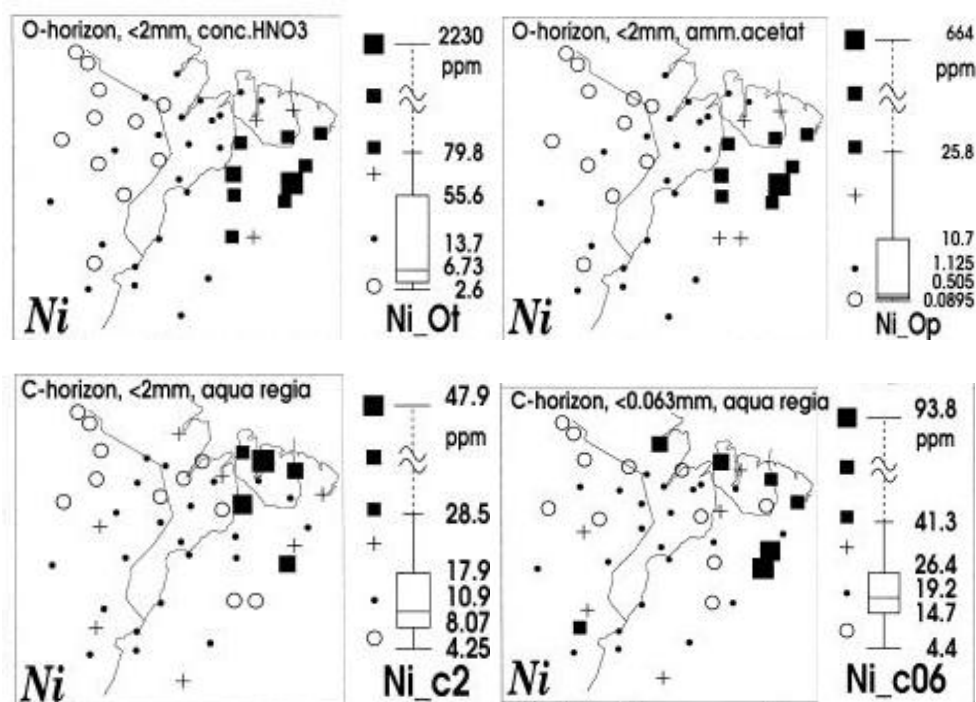
⁷ = složené v převážné míře z mafitů (tj. hypersténu, augitu nebo olivínu)

matečného horizontu byl proveden výluh lučavkou královskou (*Aqua regia*), přičemž velikosti frakcí byly do 2 mm (metoda používaná v pedologii a environmentálních vědách) a do 0,063 mm (hodnota používaná pro regionální geochemické mapování ve skandinávských zemích). Hlavními cíli této pilotní studie bylo např.:

- stanovit koncentrace prvků a rozdíly v půdách napříč testovanou oblast;
- porovnat koncentrace prvků a jejich variabilitu ve dvou půdních horizontech;
- porovnat výsledky, získané z obou typů frakcí (< 0,063 mm a < 2 mm) minerálního horizontu s cílem zjistit, zda frakce do 2 mm může být úspěšně použita v regionálním geochemickém mapování;
- studovat metody v souvislosti rozlišení geogenních (pozařových) hodnot v půdách od těch antropogenních (Reimann et al., 1998).

Mezi nejvíce emitované prvky se řadí Co, Cu a Ni (Reimann et al., 1998). Obr. 10 znázorňuje mapy s rozložením koncentrací Ni (v ppm⁸) ve zkoumané oblasti. První dvě mapy (nahore) se týkají organického horizontu po výluhu v koncentrované HNO₃ a v octanu amonném. Schéma kontaminace v dané oblasti zobrazuje strmý pokles koncentrací směrem na západ od Ruska. Koncentrace Ni v organickém horizontu byly na hranicích mnohokrát nižší v porovnání s těmi u zdrojů, a byly také podobné pozařovým hodnotám v oblasti právě několik km západně od rusko-norské hranice. Dvě mapy níže pak ukazují rozložení koncentrací Ni v minerálním horizontu jak se zrnitostní frakcí do 2 mm, tak i do 0,063 mm. Obě frakce analyzované v matečném horizontu mají charakter aglomerátů a vyšly s nepřiliš zřetelnými změnami kontaminace proti organickému horizontu. Důvodem mohla být částečně malá plocha zkoumaného území s nízkou hustotou vzorkování. Na základě míry kontaminace a vybrané hustoty vzorkování není zcela jasné, která mapa lépe znázorňuje přirozené schéma koncentrace Ni, a to např. ve skalním podloží. Závěrem lze říci, že při zpracování hlavního projektu (188 000 km²) za použití frakce do 2 mm nebylo možné jednoduše porovnat výsledky s již tehdy existujícími geochemickými databázemi ve Finsku a Norsku, které jsou měřeny na základě zrnitostní frakce menší než 0,063 mm (Reimann et al., 1998).

⁸ = počet částic na 1 milion



Obr. 10 Rozložení koncentrací Ni v regionu ve dvou odlišných extrakcích pro organický horizont (O-horizont) a ve dvou zrnitostních frakcích analyzovaných v horizontu minerálním (C-horizont)

Zdroj: Reimann et al., 1998

Měď je dalším prvkem, který se choval podobně, jako výše zmíněný nikl. U méně významných kontaminantů bylo obtížnější rozlišit kontaminovanou krajinu od čistějších pozadových oblastí vzhledem k vysoké přirozené variabilitě koncentrací těchto prvků v půdách (Reimann et al., 1998).

Zpracování Ni a obecně hutnický průmysl vážně narušuje chemické složení svrchní vrstvy půdy na poloostrově Kola, kde se nacházejí zvýšené koncentrace Co, Cu a Ni. Ostatní prvky vykazovaly vysoké hodnoty v organickém horizontu v Rusku v porovnání s Finskem a Norskem. Korelace mezi koncentracemi Cu, Cu a Ni sledovaných v obou horizontech nebyla prokázána. Na základě těchto poznatků lze usoudit, že svrchní vrstva ve studované oblasti byla a je nadále ovlivňována atmosférickou depozicí bohatou na kovy (a)nebo biologickými procesy. Korelační koeficient rostl za použití jemnější frakce (< 0,063 mm) matečného horizontu než u hrubější (< 2 mm). Tento horizont je stále velmi dobře chráněn svrchnějším organickým horizontem před vstupem antropogenních polutantů obsahujících kovy. Jen na místech odebrání vzorků v Rusku, kde je vegetace průmyslovou činností zničena a organický horizont je erodován, mohou být vysoké koncentrace Co, Cu a

Ni zaznamenány i ve větších hloubkách půdy za použití jemné frakce (díky adsorpci na jílové minerály) (Reimann et al., 1998).

Porovnání dvou frakcí analyzovaných u vzorků v matečném horizontu ukázalo, že se všechny prvky vyskytovaly ve vyšší míře a obecně s vyšší variabilitou právě v jemnější frakci. Ta proto byla zvolena jako vhodnější pro mapování regionálních rozdílů v souvislosti s koncentracemi kovů v půdách, než v případě tradičně používané hrubější frakce v pedologii a jiných vědách (Reimann et al., 1998).

Cílem jiné studie bylo zkoumání metody spočívající v použití vzorků spodních (starších) vrstev sněhu (tzv. snowpack) pro stanovení míry znečištění tamější přírody. V tomto projektu připadal jeden vzorek na 300 km². Na základě výsledků odebraných na konci zimní sezóny 1991/1992 bylo zjištěno, že zkoumané kovy (např. Ag, As (metalooid), Cd, Cu, Ni, Pb, Sr, Zn aj.) mohou být emitovány do ovzduší prostřednictvím zpracovávání niklu v Rusku (Reimann et al., 1996).

V roce 1992 bylo v rámci stejného projektu a stejného studovaného území zkoumáno až na 40 prvků. Za indikátory znečištění byl zvolen půdní horizont A₀ (humus), terestrický mech, sníh a říční voda. Celkové koncentrace Cu a Ni byly ve sněhu, mechu a humusovém horizontu srovnatelné. Cu není vlivem organické hmoty v nejsvrchnější vrstvě půdního profilu prakticky mobilní. Koncentrace tohoto prvku tedy nebyly v povrchové vodě tak vysoké jako u Ni. Co byl pak akumulován především ve vodních sedimentech (Niskavaara et al., 1996).

V létě 1995 proběhlo odebírání vzorků mechu, organické svrchní vrstvy půdy (0-3 cm), svrchní vrstvy půdy (0-5 cm) a úplného podzolového profilu. Průměrná hustota vzorků byla opět jeden vzorek na 300 km². Z výsledků se ukázalo, že Ni, Cu a Co jsou třemi hlavními kovy, které jsou emitovány do ovzduší kvůli niklovému průmyslu v Rusku. Nejvyšší naměřené hodnoty se vyskytovaly v bezprostřední blízkosti hutí v Monchegorsku a Nikelu, a také u závodu v Zapolarnym. Rozdíly z Monchegorsku vykazovaly velmi zřetelný severojižní směr kontaminace, shodující se s hlavními topografickými znaky a s převládajícím směrem větru (S-J) pro danou oblast. Vysoké koncentrace těchto kovů v mechu tak mohly být zaznamenány na celou šířku poloostrova Kola v severojižním směru. Směrem na západ byly pozad'ové (geogenní) hodnoty dosahovány v oblasti rusko-finské hranice. Koncentrace Ni, Cu a Co byly zde podstatně nižší než maxima naměřená v Rusku. Blízko Nikelu a Zapolarnyj mělo schéma kontaminace podobu kruhu, neboť tyto dva

zdroje jsou od sebe vzdálené asi 20 km západovýchodním směrem. Topografický směr a směr větru je zde také dán v severojižním prodloužení. Koncentrace všech tří kovů rapidně klesaly směrem na západ, přičemž pozad'ových hodnot dosahovaly ve Varangerfjordu (Norsko). Ni byl ze všech tří prvků směrem na západ rozšířen nejdále (Äyräs et al., 1997).

Autoři se v pozdější studii v rámci stejného projektu zaměřili i na B-horizont a počet prvků navýšili až na 50. Došli k následujícím závěrům:

- Ni vykazoval nejvyšší koncentrace v mechu i v organickém horizontu.
- Půdotvorné procesy měly za následek nepatrně zvýšené množství S, Ag, As, Al, Pb, Fe, Bi, Cr, V, Si a Zn v B-horizontu, a naopak vyčerpání K, Cu, Ca, Ba, Mn, Sr, Ni, Na, Mg a Co. Hlavními polutanty jsou Ni, Cu a Co, což je však v tomto případě protikladem.
- Výše zmíněné polutanty vykazovaly značně nižší koncentrace v organickém horizontu než v horizontu minerálním. Na rozdíl od S, Ag, Cd a Pb byly mimořádně zastoupeny v organickém horizontu. To vše mohlo být způsobeno přirozenými procesy (čerpání prvků rostlinami, organické vazby), kdy tyto polutanty nebyly spojovány s místními lokálními zdroji nebo s dálkovým transportem atmosférou.
- Pro většinu prvků vyšla prokazatelná shoda, zejména mezi výsledky získanými z B-horizontu a C-horizontu a mezi výsledky z O-horizontu a mechu. Neprokazatelná korelace pak vyšla mezi výsledky z C- a O-horizontu nebo mechu. Prokazatelný soulad je tedy důsledkem toho, že povrchové procesy ovlivňují chemické složení mechu a O-horizontu daleko více než substrát (Reimann et al., 2001).

3.4 Environmentální indikátory

Monitoring atmosférické depozice kovů je důležitý z hlediska hodnocení vlivu na terestrické a vodní ekosystémy a možného přenosu na zdraví lidstva (Steinnes et al., 2011).

K určení míry a rozsahu znečištění životního prostředí z důvodu antropogenních imisí kovů se využívá environmentálních indikátorů jako mechy, lišejníky, humus, smrkové jehličí a srážky (např. sníh) (Niskavaara et al., 1996).

Niskavaara et al. (1996) použili ve své studii různé indikátory, např. sníh, říční vodu, mech a půdu (A₀-horizont). Zatímco sníh vykazuje výsledky jen z jedné zimy, mech poskytuje výsledky koncentrací nahromaděných za podstatně delší dobu (až 3 roky). Svrchní vrstva půdního horizontu (A₀-horizont) je pak ještě vhodnější, jelikož zachování akumulovaných kontaminantů zde trvá déle než u mechu.

3.4.1 Mechy

Mechy (*Hylocomium splendens* a *Pleurozium schreberi*) jsou velmi osvědčenou metodou, rozvinutou ve Skandinávii již v 60. letech 20. století (Åyräs et al., 1997). Vzorke, odebrané v roce 1970 v omezeném počtu míst v Norsku, vykazovaly obrovskou geografickou variaci některých kovů, jako je Pb nebo Zn, napříč různými částmi státu. Po tomto zjištění se v roce 1977 provedl celostátní průzkum zahrnující až 500 lokalit rozmístěných po celém Norsku. Od té doby se na základě tohoto principu realizuje mnoho průzkumů (Steinnes et al., 2011).

Právě terestrické mechy přijímají většinu živin z atmosféry. Zároveň odráží koncentrace prvku v důležitou součást arktického ekosystému z hlediska celkové produkce biomasy a ekologické funkce. Jsou také významným dodavatelem podestýlky pro vytvoření organického horizontu půd (Reimann et al., 2001). Mechy jsou vhodné nejen pro monitoring a odhad trendů v rámci atmosférické depozice v okrajových částech zdrojů znečištění, ale i k určení pozadových hodnot. Nevýhodou je však jejich citlivost vůči znečištění atmosféry, jelikož jako první organismy mizí v bezprostředním okolí komplexů hutí. Naopak výhodou je jejich

výskyt v rozsáhlém území. Díky tomu lze porovnat výsledky různých analýz, které se zaměřovaly na jiné regiony (Niskavaara et al., 1996).

Steinnes et al. (2011) měřili v letech 1977-2005 koncentrace Cu a Ni v mechu poblíž norskó-ruské hranice. V roce 1977 ve Svanviku dosahovaly koncentrace Cu hodnot až 84,2 $\mu\text{g/g}$, u Ni pak až 67 $\mu\text{g/g}$. Obsahy obou prvků v mechu se během 28 let rapidně zvýšily. V roce 2005 byly na témže místě naměřeny hodnoty Cu až osmkrát vyšší (668 $\mu\text{g/g}$) a u Ni dokonce patnáctkrát vyšší (1 014 $\mu\text{g/g}$) než v roce 1977. Přehled koncentrací obou prvků na 8 místech východního Finnmarku v rozmezí let 1977-2005 je pak znázorněn v Tab. 1.

3.4.2 Lišejníky

Lišejníky patří mezi významné modelové skupiny organismů pro ekotoxikologické výzkumy i pro praktické bioindikační použití. Výhoda této metody spočívá v tom, že jejich citlivost vůči imisím je monitorována více než 150 let a za celou dobu byla realizována spousta metodických postupů (Anděl, 2011).

Mnoho studií se zaměřovalo na rozložení druhů lišejníků kolem městských a průmyslových oblastí, přičemž výsledky přinesly i cenné údaje o kvalitě ovzduší. To vedlo k tomu, že lišejníky patří mezi nejvíce využívanými bioindikátory z hlediska kvality ovzduší (Richardson, 1991).

Vlivem schopnosti lišejníků kumulovat vysoké hodnoty různých kovů a jiných prvků jsou vynikajícími bioindikátory atmosférického spadu zejména kolem odlehlých zdrojů znečištění, jako jsou elektrárny, hutě, ocelářská zařízení a opuštěné důlní prostory. Typicky vysoké koncentrace se nachází v lišejnících odebraných v blízkosti zdrojů emisí, kdy tyto hodnoty zprvu strmě klesají a poté již klesají pomalu. Lišejníky jsou velmi dobrými bioindikátory pro širokou škálu kovů zahrnující hlavně Zn, Cu, Cr, Ni, Fe, Mn a Hg (Richardson, 1991).

Pro bioindikační postupy jsou nejvhodnější epyfitické lišejníky⁹. Důvodem je zvýšený přístup imisí, které jsou při vstupu do ekosystému zachytávány na povrchu listů a jehličí stromů, a při dešťových srážkách je část splavována po kmeni dolů.

⁹ = lišejníky rostoucí na borce stromů

Tyto typy lišejníků (rostoucí na kmeni) jsou tak vystaveny dávkám polutantů zachycených na mnohem větší ploše, než odpovídá ploše vlastní stélky (Anděl, 2011).

K bioindikaci se používají různé metody, které se dle Anděla (2011) dělí do několika skupin. Mezi ně se řadí i metoda chemicko-analytická, která využívá akumulární schopnosti lišejníků. V tomto případě se využívají konkrétně jejich stélky jako materiálu pro chemickou analýzu jednotlivých složek imisí. K rozvoji této metody přispěla některá podstatná zjištění. Některé lišejníky, rostoucí na substrátech bohatých na rudu, kumulovaly kovy v takovém množství, které bylo obecně považováno za toxické. Dalším faktem byl vyšší obsah kovů v lišejnících, než v ostatních rostlinách rostoucích v okolí.

Mechanismus záchytu kontaminantů ve stélkách lišejníků je velmi důležitou otázkou ve vztahu k chemicko-analytickým metodám. Z hlediska ekotoxikologického jej lze považovat za složitý fyzikální, chemický a biologický proces, který ovlivňuje několik základních faktorů:

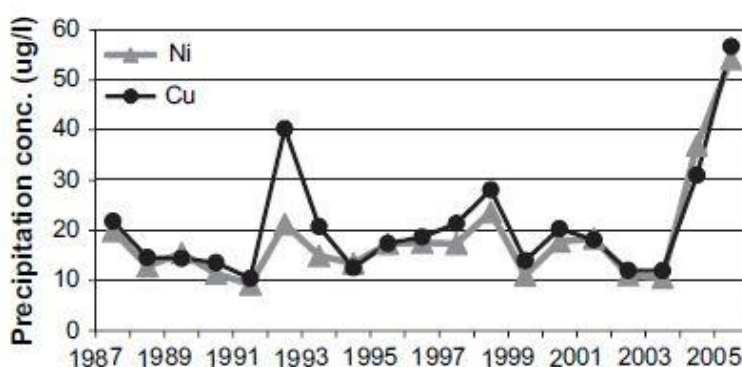
- zvýšený přísun imisí ke stélce,
- snadné pronikání plynů a roztoků do stélky,
- záchyt pevných částic na povrchu stélky i v mezibuněčných prostorech,
- sorpce z roztoků na buněčných stěnách řasy i houby,
- komplexotvorné působení lišejníkových kyselin,
- metabolické pochody – u některých prvků (hlavně biogenních: H, C, N, O, F, S), lze předpokládat vliv metabolických pochodů při kumulaci ve stélce (Anděl, 2011).

3.4.3 Dešťové srážky

V Norsku se zabývají monitoringem kovů ve srážkách již od roku 1980 (Steinnes et al., 2011). Sledování bývá prováděno na šesti meteorologických stanicích po celé zemi, konkrétně ve městech Lista a Birkenes (obojí jižní Norsko), v Osenu a Kårvatnu (střední Norsko), a také v lokalitě Jergul/Karasjok a ve Svanviku (severní a severovýchodní Norsko) (Berg et al., 2008). Monitoring srážek poskytuje jen omezené pokrytí v rámci celého území Norska. Během prvních měsíců zkoumání

srážek však bylo zjištěno, že vzhledem k citlivosti analytických přístrojů mohlo být zmíněno s dostatečnou spolehlivostí jen pár kovů. Až po roce 1990 se situace zlepšila díky novince tzv. hmotnostnímu spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), a také díky vylepšeným postupům v rámci vzorkování a zacházení se vzorky. Nicméně právě kvůli omezeným finančním prostředkům v Norsku byl ještě v roce 2011 monitoring kovů ve srážkách prováděn jen na malém množství pozorovacích míst (Steinnes et al., 2011).

Berg et al. (2008) se zabývali mezi lety 1987 a 2005 vzorkováním srážek ve Svanviku (Obr. 11). Nejnižší koncentrace Cu (10,5 µg/l) i Ni (9,2 µg/l) ve srážkách byly naměřeny v roce 1991, naopak nejvyšší pak v roce 2005 (57 µg/l Cu, 54 µg/l Ni). Změna složení rudy, jakožto vstupního materiálu, může mít za následek vyšší koncentrace Cu a Ni v dešťových srážkách.



Obr. 11 Vývoj koncentrací Cu a Ni v dešťových srážkách ve Svanviku v letech 1987-2005 (v µg/l)

Zdroj: Berg et al., 2008

3.4.4 Sníh

V oblastech severně od severního polárního kruhu má rychlé tání sněhu během jara za následek náhlé uvolňování akumulovaných kontaminantů do různých složek životního prostředí. V arktických oblastech je půda v tomto období stále nebo částečně zamrzlá, proto je funkce svrchní vrstvy půdy z hlediska prosakování

omezená. Z toho důvodu jsou téměř veškeré vodou rozpustné prvky uvolňovány a prostřednictvím pozemních toků se dostávají na zmrzlý zemský povrch, dále se hromadí přímo v pozemních vodách (řeky, jezera) a nakonec se dostanou do Barentsova moře. Voda z tajícího sněhu je navíc velmi kyselá (pH 4,5-5) a může tak způsobit dodatečné uvolňování kovů nahromaděných ve svrchní vrstvě půdy během léta. Chemické složení roztáté vody ovlivňuje vedle mořského ekosystému i celý terestrický ekosystém (Reimann et al., 1996).

Metoda vzorkování sněhu se nazývá „snowpack“. Jedná se o odebírání sněhu z hlubších, tedy starších vrstev. Limitujícími faktory jsou např. náhlé tání sněhu nebo deště před samotným odběrem, větrem navátý sníh z velkých vzdáleností následovný nerovnoměrnou akumulací v závislosti na topografii, anebo prostorová rozdílnost v úhrnu srážek. Všechny tyto faktory mohou způsobit vážné problémy s reprezentativností vzorků. Proto metoda „snowpack“ není v dnešní době tak často v západním světě využívána. Je nutné zvolit citlivé analytické metody, jelikož koncentrace prvků ve vodě roztátého sněhu jsou obecně nízké. Použití ICP-MS analýzy poskytuje možnost identifikovat většinou všechny kontaminanty z průmyslové činnosti ve zkoumané oblasti a jejich hodnoty ve sněhu (Reimann et al., 1996).

Výhoda této metody spočívá v tom, že je použitelná pro stopování míry znečištění i při velmi malé hustotě vzorkování (v rusko-norsko-finském projektu činil 1 vzorek na 300 km²) (Reimann et al., 1996).

Reimann et al. (1996) měřili koncentrace různých kovů přímo v roztátém sněhu, a pak i v usazeninách na filtru, které se na něm po separaci zachytily. Koncentrace zkoumaných prvků ve vodě vykazovaly pouze 10-80% z celkového množství deponovaných kovů. Obsahy prvků ve vodě tedy významně zkreslují celkový výsledek měření. Např. u vody dosahovala koncentrace Cu hodnot jen 456 ppb¹⁰, u usazenin ve filtru pak až 3 470 ppb. Při měření ve vodě dosahovala koncentrace Ni hodnot 425 ppb, v usazeninách pak až 4 470 ppb.

¹⁰ = počet částic na jeden bilion; 1 miliardtina z celku

3.4.5 Půdní horizonty

Nejsvrchnější vrstva půdního horizontu se značí jako O-horizont a obsahuje především organickou hmotu, tedy rostlinné zbytky v různých stádiích rozkladu a také humus, smíšený s některými minerálními částicemi. Vzhledem k jeho poloze a k původu organického horizontu odráží složité interakce mezi litosférou, biosférou a atmosférou. Organický horizont je v severských ekosystémech pro rostliny hlavním zásobníkem živin. Tento horizont funguje pro mnoho prvků (z přírodních i antropogenních zdrojů) také jako velmi účinná „geochemická bariéra“ (Reimann et al., 2001).

A-horizont neboli eluviální horizont je vrstva půdního profilu, kde nastává intenzivní vyluhování (eluviace). Dělí se na dílčí horizonty (např. A₀, A₁, A₂, ...) (ČGS, 2007). Reimann et al. (1996) ve své studii zjistili, že vzorky z A₀-horizontu vykazovaly veliké odchylky v porovnání s požadovými hodnotami. Je to dáno schopností horizontu akumulovat vysoké koncentrace kovů. Proto byla právě tato matrice zmíněna jako nejvhodnější ze všech uvedených. Je však nutné, v souvislosti s mapováním zničených ekosystémů, brát v potaz následující fakta: (1) v nejkontaminovanějších oblastech kolem hutí (industriální pouště) neexistuje žádná humusová vrstva, tudíž zde není možné odebrat tuto vrstvu horizontu, (2) tloušťka A₀-horizontu se může lišit v rozsáhlém zkoumaném území a je tedy otázkou, zda výsledky z 3 cm silné vrstvy A₀-horizontu lze přímo porovnat s výsledky z 10 cm silné vrstvy (Reimann et al., 1996).

B-horizont je vrstva pod A-horizontem a říká se jí také eluviální horizont (ČGS, 2007). Je ovlivněn čistě půdotvornými procesy. V porovnání s C-horizontem (minerální horizont) je relativně bohatý na jílové minerály, organickou hmotu a volné a organicky vázané amorfnní oxidy Fe a Al a hydroxidy, které jsou vyplavovány ze svrchních půdních horizontů. Je méně aktivní než organický horizont, avšak stále může fungovat jako sekundární geochemická bariéra pro mnoho prvků (v závislosti na původu) napříč půdním profilem (Reimann et al., 2001).

Nejhlubší půdní horizont, C-horizont, tvoří rozpadlá, avšak málo pozměněná matečná hornina (ČGS, 2007). Na území norskó-ruské hranice se vyskytuje podzol a je jen málo ovlivněn půdotvornými procesy a někdy antropogenní kontaminací.

Právě tento půdní horizont je nejvhodnější ke stanovení přírodních (geogenních) koncentrací prvků a regionálních rozdílů s tím souvisejících (Reimann et al., 2001).

Reimann et al. (2001) se ve své studii zaměřili na koncentrace kovů v jednotlivých horizontech půdního profilu. Maximální koncentrace Cu byly naměřeny v organickém horizontu (až 4 080 mg/kg), nižší pak v matečném horizontu (149 mg/kg) a v B-horizontu (126 mg/kg). Organický horizont byl velmi bohatý i na Ni (až 2 880 mg/kg). Spodní horizonty pak obsahovaly výrazně menší množství Ni, 228 mg/kg v minerálním horizontu a 179 mg/kg v B-horizontu.

3.5 Metoda izotopového stopování

Poměry stabilních izotopů kovů ve vzorcích životního prostředí obsahují cenné informace v souvislosti se zdroji a procesy, které ovlivňují jejich minulost. Analýzy stabilních izotopů lehkých prvků (H, C, O, N, S) jsou používány již po mnoho desetiletí ke studování jejich koloběhu v různých složkách životního prostředí a k řešení celé řady základních a aplikovaných problémů v environmentální geochemii. Tato soustava tzv. „tradičních“ izotopů prvků zahrnuje jen prvky, které mohou být prakticky schopné přeměny na plynné skupenství a analyzovány tak pomocí hmotnostního spektrometru s plynným zdrojem. Nedostatek vhodných metod k vyřešení přírodních rozdílů ve složení stabilních izotopů těžších prvků, hlavně kovů, zabránil na dlouho dalším pokrokům. Rozvoj analytiky a její metodologická zdokonalování se za posledních dvacet let vyvíjí směrem k tomu, že je možné provést vysoce přesné analýzy stabilních izotopů téměř všech prvků periodické tabulky a tím tak spustit rozvoj nových vědních oborů (Wiederhold, 2015). Soustavu prvků, majících dva a více stabilních izotopů, zahrnují tzv. „netradiční“ izotopy prvků (Chrastný a Šillerová, 2016).

3.5.1 Charakteristika stabilních izotopů

Izotopy jsou atomy prvku s odlišnými počty neutronů a tudíž s odlišnými hmotnostmi. Chovají se velmi podobně ve většině chemických reakcí, které jsou ovlivněny celkovým nábojem jádra (definovaným počtem protonů) a uspořádáním ve

vnějším elektronovém obalu. Jejich odlišné hmotnosti způsobují nepatrné rozdíly v reaktivitě a ve fyzikálně-chemických vlastnostech izotopů daného prvku (Wiederhold, 2015).

V dnešní době je potvrzeno celkem 260 stabilních izotopů (Chrastný a Šillerová, 2016). Jen 21 prvků obsahuje jeden jediný izotop. Koloběh těchto monoizotopických prvků v životním prostředí nemůže být zkoumán pomocí studií izotopové frakcionace, přestože některé z těchto prvků (např. Na, Al, P, Mn, As¹¹) hrají významnou roli v biogeochemických cyklech. Většina prvků v periodické tabulce prvků (PTP) obsahuje směs dvou nebo více (až 10) stabilních izotopů, jejichž vážený průměr určuje atomovou hmotnost. Například měď (Cu) obsahuje dva stabilní izotopy ⁶³Cu a ⁶⁵Cu s relativní četností 69,2% a 30,8%. Z toho plyne, že jejich atomová hmotnost je 63,546 g/mol. Variace těchto izotopů potenciálně umožňuje odvodit informace o koloběhu prvků v životním prostředí (Wiederhold, 2015). Vůbec nejtěžším stabilním izotopem je ²⁰⁹Bi. Veškerá ostatní jádra, mající vyšší atomové nebo protonové číslo, jsou nestabilní. Všechna známá jádra, ležící po obou stranách oblasti stability, se snaží různými procesy stabilního stavu dosáhnout (Chrastný a Šillerová, 2016).

Rozdíly izotopového složení v přírodních vzorcích jsou obvykle vyjádřeny pomocí „delta hodnoty“ (δ). Jedná se o relativní odchylku vztaženou k izotopovému složení standardního referenčního materiálu (SRM), jejíž vzorec je:

$$\delta^i E = \left(\frac{R^{i/j} - R_{STD}^{i/j}}{R_{STD}^{i/j}} \right) \cdot 10^3$$

kde i a j jsou konkrétní stabilní izotopy prvku E , R je jejich poměr ve vzorku a R_{STD} je jejich poměr ve standardu (referenčním materiálu). Hodnota delty je udávána v jednotkách promile (‰) (Chrastný a Šillerová, 2016).

Následující příklad se týká delta hodnoty pro ¹⁸O:

$$\delta^{18}O = \left(\frac{{}^{18}O/{}^{16}O - ({}^{18}O/{}^{16}O)_{STD}}{({}^{18}O/{}^{16}O)_{STD}} \right) \cdot 10^3$$

¹¹ = metaloid = nekovový prvek, který má některé vlastnosti kovů

Volba izotopů $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ je odvozena ze zavedené konvence, kdy se do poměru dává minoritní izotop vůči izotopu majoritnímu. Při zápisu delta hodnoty je vždy nutné uvést hodnotu izotopu v činiteli ($\delta^{18}\text{O}$). Dále je zapotřebí brát v potaz, že těžší izotop je vždy činitelem, naopak lehčí jmenovatelem. Lze tedy říci, že:

- když je $\delta > 0$, ve vzorku je více těžšího (minoritního) izotopu než ve standardu a vzorek je tzv. „izotopově těžší“;
- když je $\delta < 0$, ve vzorku je méně těžšího (minoritního) izotopu než ve standardu a vzorek je tzv. „izotopově lehčí“;
- když je $\delta = 0$, ve vzorku je přesně tolik minoritního izotopu jako ve standardu (Chrastný a Šillerová, 2016).

Standardní referenční materiály (SRM) většinou tvoří přírodní látky či látky připravené z přírodních materiálů, přičemž mají certifikované hodnoty izotopového složení. Na světě je mnoho výrobců SRM, avšak nejčastěji používaným je SRM NIST (National Institute of Standards and Technology, USA) a SRM IRMM (Institute for Reference Materials and Measurements, Belgie). Obrovskou výhodou je, že naprostá většina studií používá stejný referenční materiál pro daný izotopový systém, tudíž se dají hodnoty delta mezi různými laboratořemi porovnávat (Chrastný a Šillerová, 2016).

Složení stabilních izotopů kovů a metaloidů může být způsobeno frakcionačními procesy¹², ale také radiogenními procesy zahrnující radioaktivní rozpad nestabilních izotopů na izotopy stabilní (Wiederhold, 2015).

Charakteristické složení izotopů kovů může být využito k určení složení a původu vzorků, odebraných v různých složkách životního prostředí. Nejvíce využíváno je v oblasti určování zdrojů znečištění a jejich putování životním prostředím (Wiederhold, 2015).

3.5.2 Stabilní izotopy mědi (Cu)

Měď je široce využívána v mnoha průmyslových odvětvích, mezi které patří strojírenství, slévárenství, chemický a elektrotechnický průmysl, dále sklářský a textilní průmysl. Obvykle bývá součástí elektrických drátů, kovových slitin, lodních barev k prevenci před korozi z prostředí. Dále je obsažena také v mincích. V

¹² = separační procesy, které oddělují směsi látek na jednotlivé části

zemském povrchu je Cu stabilní ve dvou oxidačních stavech Cu^{1+} (Cu(I)) a Cu^{2+} (Cu(II)) (Bullen, 2011).

Cu zahrnuje celkem 26 potvrzených izotopů s hmotnostním číslem $A = 55$ až 80, přičemž stabilní jsou pouze dva (Garofali et al., 2012). Jedná se o izotopy ^{63}Cu (69,17%) a ^{65}Cu (30,83%) (Bullen, 2011). Izotopy C byly poprvé zjištěny pomocí hmotnostní spektrometrie (Garofali et al., 2012).

Popisem izotopové frakcionace mědi se pak věnuje kapitola 3.6.3.

3.5.3 Stabilní izotopy niklu (Ni)

Nikl je používán v mnoha průmyslových a spotřebních produktech, zahrnujících nerezovou ocel a jiné kovové slitiny, mince, dobíjecí baterie a galvanické články. Ni je důležitý stopový prvek v magmatických horninách a v zemském povrchu je stabilní ve třech oxidačních stavech: primárně jako Ni^{2+} (Ni(II)), ale také jako Ni^{1+} (Ni(I)) a Ni^{3+} (Ni(III)) (Bullen, 2011).

U Ni bylo zjištěno 31 izotopů s hmotnostním číslem $A = 48$ až 78 (Garofali et al., 2012). Z celkového počtu jich je stabilních právě pět: ^{58}Ni (68,1%), ^{60}Ni (26,2%), ^{61}Ni (1,1%), ^{62}Ni (3,6%) a ^{64}Ni (0,9%) (Bullen, 2011). Mezi nejvýznamnější izotopy Ni se řadí první dva ze zmíněných (Wiederhold, 2015). Jako izotopy u Cu, byly i tyto objeveny hmotnostní spektrometrií (Garofali et al., 2012).

Princip izotopové frakcionace Ni je pak popsán v kapitole 3.6.4.

3.5.4 Analytické metody stanovení poměrů stabilních izotopů

Pokroky v oblasti geochemie stabilních izotopů kovů byly za posledních 20 let popsány v rámci analytického rozvoje a zdokonalování v hmotnostní spektrometrii. Hlavní metodou používanou k měření poměrů stabilních izotopů kovů je multikolektorový hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (MC-ICP-MS). Vzorky jsou obvykle ve formě roztoků, ionizované v argonovém plazmatu, a izotopy separovány podle jejich hmotnosti v magnetickém poli (Wiederhold, 2015).

Druhou metodou je hmotnostní spektrometr s termální ionizací (TIMS), kde se separovaný roztok vzorku vnese na kovové vlákno, které se zahřívá jako ionizační

zdroj k hmotnostnímu spektrometru. Ačkoliv je tato metoda omezenější v použití a ionizaci, TIMS má pro některé prvky i výhody. Týká se to zejména těch prvků, které jsou ovlivněny izobarickými interferencemi¹³ a které jsou velmi obtížně řešitelné v rámci MC-ICP-MS (např. ⁴⁰Ar na ⁴⁰Ca) (Wiederhold, 2015).

Třetí metodou je hmotnostní spektroskopie sekundárních iontů (SIMS), při které jsou vzorky v původním pevném stavu či částice analyzovány po bombardování jejich povrchu primárními ionty kyslíku nebo cesia s energií několik keV. Tak dochází k vyražení sekundárních částic z monoatomární vrstvy povrchu, dále pak k ionizaci podpovrchových vrstev materiálu (objemově), a to je právě zdrojem informace o prvkovém (od vodíku po uran), izotopovém a molekulárním složení několika prvních atomárních vrstev vzorku až do hloubky desítek nm. Kvantitativně lze charakterizovat i prvky vzácných zemin a dále i stabilních izotopů a stopových prvků (Cameca, 2016).

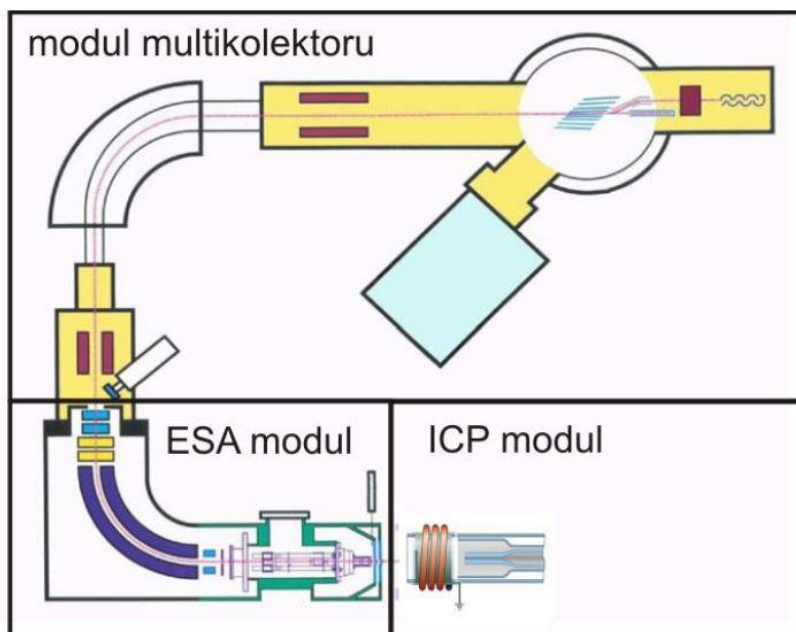
V dalším textu je z důvodu dostupnosti analytické techniky zmíněna metoda TIMS a MC-ICP-MS. V obou prvních metodách je použit multikolektorový systém, umožňující souběžné zaznamenání intenzit paprsku na odlišných hmotnostech izotopů, a tak lze dosáhnout přesnosti $\pm 0,1\%$ nebo ještě lepší. To není možné určit jednokolektorovým ICP-MS, široce používaným pro analýzy koncentrací, kde magnet musí rastrovat postupně od jedné hmotnosti ke druhé. Z toho plyne i nižší přesnost izotopových poměrů, často v rozsahu jednotek % (Wiederhold, 2015).

3.5.4.1 Metoda MC-ICP-MS

Od multikolektorového hmotnostního spektrometru s termální ionizací se MC-ICP-MS liší v zásadě dvěma věcmi. Za prvé, zdrojem iontů pro hmotnostní spektrometr zde je indukčně vázané plazma a v důsledku odlišnosti charakteristiky zdroje iontů (rozdílné kinetické energie iontů) je, za druhé, že v přístroji je obsažen elektrostatický filtr (ESA modul) (viz Obr. 12) (Chrastný a Šillerová, 2016).

Celý přístroj tvoří v podstatě 4 samostatné celky, (1) systém zavádění vzorků do plazmatu, (2) argonové plazma, (3) přístrojové rozhraní oddělující plazma operované za atmosférického tlaku od zbytku přístroje s velmi vysokým vakuem a (4) systém hmotnostního analyzátoru a detekce (Chrastný a Šillerová, 2016).

¹³ = narušování probíhající při stálém tlaku



Obr. 12 Schéma multikolektorového hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem

Zdroj: Chrastný a Šillerová, 2016

Zavádění vzorků do plazmatu se nečastěji provádí zmlžováním ve formě aerosolu. Vzorek vstupuje do argonové plazmové hlavice, přičemž ionizace vzorku se zde děje prostřednictvím srážky atomů s volnými elektrony v plazmatu (Chrastný a Šillerová, 2016).

Argonové plazma jako zdroj iontů se vyznačuje produkcí iontů o rozdílné kinetické energii, tudíž i rychlosti, a proto je nutné vřadit před hmotnostní detektor zařízení, které bude fungovat jako filtr (elektrostatický filtr, ESA modul). V plazmatu dochází k tvorbě více nabitých a polyatomických iontů, které mohou interferovat¹⁴ při stanovení stabilních izotopů prvků a ačkoli hmotová odchylka přístroje (viz dále) je poměrně stabilní, z hlediska absolutního je mnohem větší než je tomu u přístroje s termální ionizací (Chrastný a Šillerová, 2016).

Obrovskou výhodou je dostatek energie plazmatu, umožňujícím ionizaci okolo 70 prvků periodického systému a tudíž univerzálnější nasazení oproti TIMS (Chrastný a Šillerová, 2016).

Ionty extrahované z plazmatu se pak přes dvojitý diferenčně čerpaný vakuový systém s magnetickými čočkami přenáší k hmotnostnímu analyzátoru (MS). Zde

¹⁴ = vzájemně se prolínat, pronikat, křížit se

dochází k postupné detekci iontů různých prvků podle jejich hmotnosti a elektrického náboje, ale i kinetické energie (Chrastný a Šillerová, 2016).

3.5.4.2 Metoda TIMS

Hmotnostní spektrometrie s termální ionizací (TIMS) je charakterizována zejména specifickým způsobem ionizace analytu. Namísto plazmového zdroje (ICP) je analyt ionizován tepelně (Chrastný a Šillerová, 2016).

Teplo vzniká průchodem elektrického proudu kovovým vláknem (filamentem) nesoucím vzorek. Vzorek se díky nárůstu teploty začne z povrchu odpařovat a následně atomizovat a ionizovat. Ionty jsou urychlovány napětím asi 10 kV a přes vstupní štěrbinu dále prochází systémem elektromagnetických čoček, které mají za úkol usměrnit ionty a optimalizovat svazek iontů před vstupem do analyzátoru. Po vstupu do analyzátoru svazek iontů prochází systémem optických čoček, které vhodně „zaostří“ svazek, aby byl optimalizován tvar píku. Při průchodu iontů magnetem dochází k rozdělení drah letu iontů v magnetickém poli (disperzi iontového svazku) na základě poměru m/z (hmotnost/náboj). Detekce probíhá na multikolektorovém detektoru. Počet detektorů přitom odpovídá počtu „píků“ hmotnostních spekter, které je možné sledovat najednou při jednom nastavení magnetu (Chrastný a Šillerová, 2016).

Příprava vzorku je zásadním bodem úspěšné ionizace. Některé prvky se ionizují až při vysokých teplotách, což má ale za následek rychlou spotřebu vzorku. Dalším problémem mohou být zbytky organických látek, například z ionexu po separaci matrice, které brání evaporaci a ionizaci. Z těchto a dalších důvodů se ke vzorku přidávají aditiva, která zvyšují úspěšnost ionizace prostřednictvím:

- zvýšení pracovní funkce vlákna,
- snížení teploty potřebné k evaporaci a ionizaci,
- poskytnutí elektronů k ionizaci (Chrastný a Šillerová, 2016).

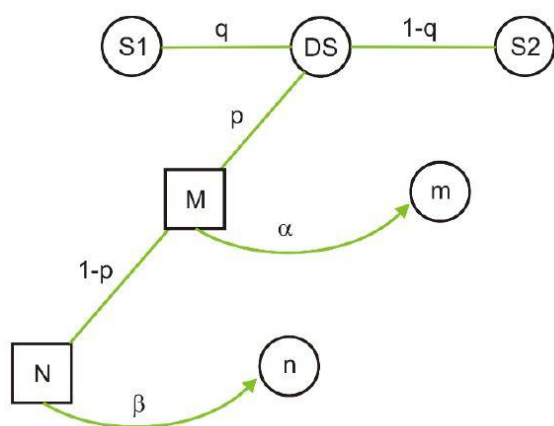
3.5.4.3 Hmotová odchylka a metody její korekce

Každý hmotnostní spektrometr z fyzikálních důvodů vykazuje různou prostupnost relativně těžších a lehčích izotopů. Vzniklá odchylka měřeného a

skutečného izotopového složení se označuje za hmotovou chybu (mass bias). Před dalším zpracováním získaných dat je nutné tuto odchylku vhodným způsobem korigovat. Metod korekce hmotové odchylky existuje více, ale jejich použití je limitováno jednak typem hmotnostního spektrometru a současně i daným izotopovým systémem (Chrastný a Šillerová, 2016).

Prvním a nejjednodušším způsobem je **porovnání vzorku a standardu** (standard – sample bracketing). Jde o střídání analýzy vzorku a standardu s určitou pravidelností. Zde však může docházet k ovlivnění výsledku časovým rozdílem mezi měřeními vzorku a standardu, i nutností zajistit stejnou koncentraci analytu ve standardu i vzorku (Chrastný a Šillerová, 2016).

Další způsob korekce hmotové odchylky je pomocí přídavku dvakrát nabohaceného izotopového standardu (Obr. 13). Dvakrát nabohacený standard (**double spike**) vzniká smísením roztoku *S1* a *S2* (single spikes) obsahující standard nabohacený jedním izotopem. Dvakrát nabohacený standard má izotopové složení *DS* a lze jej definovat pomocí q a $1-q$. Při kalibraci double spike je zároveň nutné změřit referenční standard, vůči kterému se vyjadřuje izotopové složení neznámého vzorku a jež je brán jako standard o složení $\delta_{std} = 0$. Tento standard má teoretické izotopové složení *N*. Pokud je připravena libovolná směs standardu *N* a double spike *DS*, pak její izotopové složení je mezi *N* a *DS* a můžeme ho označit například *M*. Na přímce mezi body *DS* a *N* pak bod *M* leží vždy na této směšovací přímce (mixing line). Ve skutečnosti se však neměří nikdy teoretická složení *M* a *N*, ale skutečná *m* a *n*, která jsou zatížena hmotovou chybou α a β (viz Obr. 13) (Chrastný a Šillerová, 2016).



Obr. 13 Schéma metody double spike pro korekci hmotové odchylky hmotnostního spektrometru

Zdroj: Chrastný a Šillerová, 2016

Za předpokladu, že neznámý vzorek je zatížen stejnou hmotovou chybou jako standard N , lze pomocí parametrů p a $1-p$ a β odhadnout parametr α . To se děje pomocí poměrně náročného matematického aparátu (několikanásobnou iterací), a ve výsledku je možné získat složení neznámého vzorku korigovaného na hmotovou chybu s odečtením složení DS . Relativní hodnotu izotopového složení neznámého vzorku lze potom získat pomocí standardu N (Chrastný a Šillerová, 2016).

Metoda double spike je metodou nejpřesnější, neboť je založena na korekci izotopů téhož prvku, které se chovají při ionizaci identicky s izotopy používanými pro vyjádření izotopového složení (Chrastný a Šillerová, 2016).

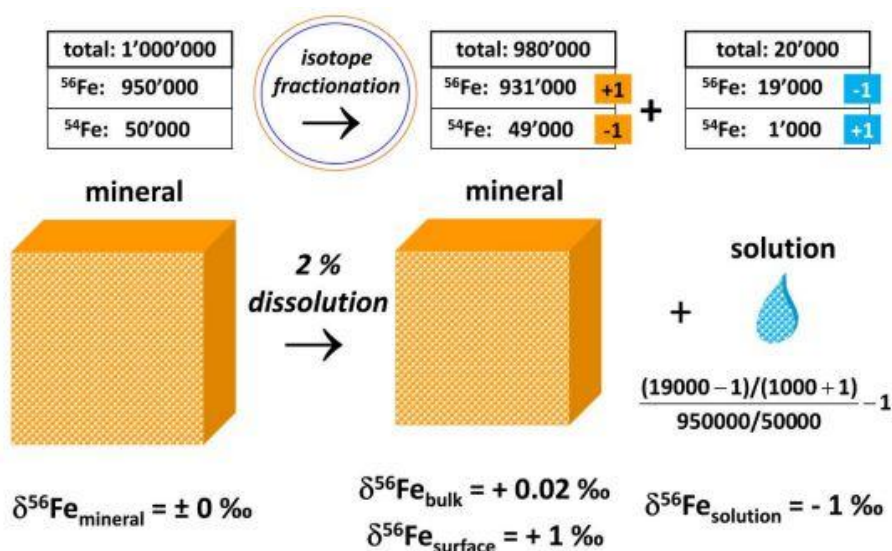
Další výhoda metody double spike spočívá v tom, že přídavek izotopově nabohaceného standardu je možné přidat před samotnou chemickou separací a tím opravovat i možné chyby vzniklé v důsledku nižší účinnosti separace, které mohou vést k izotopové frakcionaci (Chrastný a Šillerová, 2016).

Co se týče aplikovatelnosti obou popisovaných metod (střídání vzorku a standardu a metody double spike), nejsou obě aplikovatelné pro oba typy přístrojů (MC-ICP-MS a TIMS). U MC-ICP-MS lze použít obě metody, neboť předpokladem střídání standardu a vzorku je vytvoření zhruba identických podmínek stanovení jak standardu, tak vzorku. Tento předpoklad nelze ovšem dodržet při termální ionizaci (TIMS). Každé kovové vlákno je unikátní. Teplota, při které dochází k ionizaci, je rozdílná od vlákna k vláknu a účinnost ionizace je rovněž rozdílná. Celková frakcionace izotopů na jednom a druhém vlákne se tedy bude lišit a nelze ji korigovat prostřednictvím externího korekčního standardu. Na přístroji TIMS lze tedy hmotovou chybu opravovat pouze pomocí metody double spike (kromě interní korekce např. u radiogenních systémů jako je Sr nebo Nd) (Chrastný a Šillerová, 2016).

3.6 Princip izotopové frakcionace

3.6.1 Frakcionace stabilních izotopů

Frakcionace stabilních izotopů způsobuje změnu poměru izotopů mezi reagující látkou a produktem v dané reakci. Tato změna je převážně velmi malá a izotopová hmotová rovnováha celkového systému zůstává nepozměněna. Určitý rezervoár (zásobník) obohacený o lehké izotopy musí být vždy v rovnováze s příslušným jejich úbytkem v jiném rezervoáru. Je mnohem snadnější vyvolat významnou izotopovou změnu v malém rezervoáru než v rezervoáru velkém, kde by vliv stejného procesu nemusel být zjistitelný z důvodu „ředění“ izotopového účinku (Wiederhold, 2015).



Obr. 14 Znázornění vlivu velikosti rezervoáru na frakcionaci stabilních izotopů kovů

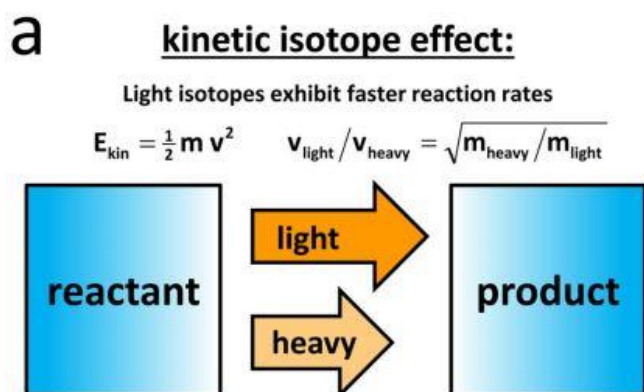
Zdroj: Chrastný a Šillerová, 2016

Pro lepší představivost, jaký vliv má velikost rezervoáru na frakcionaci stabilních izotopů, poslouží Obr. 14. Vlevo je potenciální minerál mající Fe v celkovém počtu 1 mil. atomů, který je následně rozpuštěn a vznikne tak rozpustná forma Fe^{II} (pro jednoduchost je četnost výskytu ⁵⁴Fe 5% a ⁵⁶Fe 95%). Bez izotopové frakcionace by rozpuštěná forma obsahovala 1000 ⁵⁴Fe. Jestliže dojde k rozpuštění 2% z původního množství (1 mil. atomů Fe) a preferenčnímu rozpuštění 1 izotopu ⁵⁴Fe, bude popsána změna v původním minerálu činit frakcionaci o hodnotě $\delta^{56}\text{Fe} = +0,02\text{‰}$. Naopak v roztoku se jedná o hodnotu $\delta^{54}\text{Fe} = -1,0\text{‰}$ (Chrastný a Šillerová, 2016).

3.6.2 Mechanismy izotopové frakcionace

Frakcionace může být v přirozeném prostředí ovlivněna buď kinetickým nebo rovnovážným působením (Wiederhold, 2015).

Kinetický izotopový efekt (Obr. 15) je způsoben odlišnými reakčními rychlostmi lehkých a těžkých izotopů, které jsou zakonzervovány v neúplných čili nedokončených procesech. Mezi takové procesy se řadí např. evaporace, difúze nebo biologické procesy, ve kterých enzymaticky zprostředkované rozbití vazeb upřednostňuje právě vazby zahrnující lehké izotopy vlivem jejich vyšší energie nulového bodu¹⁵. Účinek kinetického působení na izotopové složení ve vzorku silně závisí na relativní míře, do jaké reakce proběhla. Největší vlivy jsou pozorovatelné u zbytkových reaktantů, které mohou být silně obohaceny o těžší izotopy díky neustálému odčerpávání lehčích izotopů příslušnou reakcí, zejména když se reakce blíží ke svému konci. V případě úplného dokončení dané reakce by byly reaktanty zcela transformovány na produkty, vlivy kinetického izotopového působení by byly během procesu odstraněny a poměry izotopů produktů by byly shodné s těmi ve výchozích reaktantech (Wiederhold, 2015).



Obr. 15 Schéma kinetického efektu izotopové frakcionace

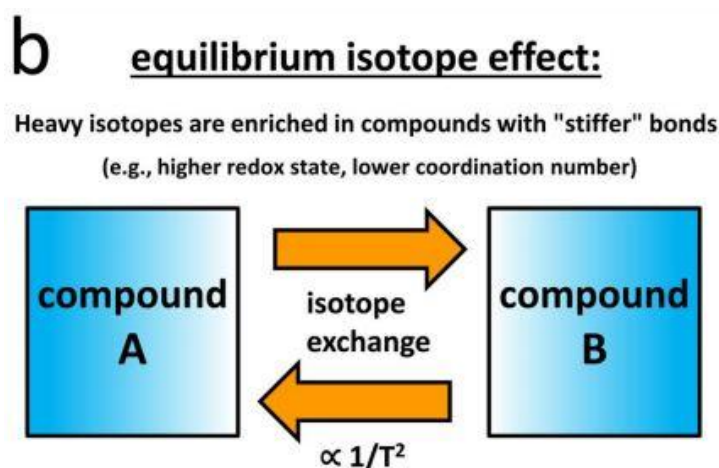
Zdroj: Chrastný a Šillerová, 2016

Pomocí tzv. Rayleighova frakcionačního modelu lze znázornit složení zbytkového reaktantu v uzavřeném systému jednosměrné reakce. Kromě toho lze tento model aplikovat i v případě, kde je vznikající produkt neustále odebíráán nebo jestliže dojde k jinému přerušení izotopové interakce s reaktantem. Celý model je

¹⁵ = energie vakua, které podle kvantové teorie pole není definováno jako prázdný prostor, nýbrž jako nejnižší stav polí (AC24, s.r.o., 2016)

dosti užitečný především tehdy, kdy je zapotřebí stanovit frakcionační faktor specifického procesu nebo určit míru rozsahu probíhajícího procesu z aktuálního izotopového složení. Nevýhodou je však zajištění homogenního rezervoáru reaktantu z důvodu zaručení neustálého odčerpávání produktu obohaceného o lehčí izotop (Chrastný a Šillerová, 2016).

Rovnovážný izotopový efekt (Obr. 16) nastává, když dvě reakce (dopředná a zpětná (Chrastný a Šillerová, 2016)) reagují navzájem mezi dvěma fázemi, a to za stejné rychlosti. V tomto případě je izotopová frakcionace řízena rozdílným vazebným prostředím reakčních partnerů, tedy vazebnými energiemi. Doba trvání dosažení izotopové rovnováhy se může lišit od té, kdy je dosahováno koncentrační rovnováhy. Těžší izotopy jsou v izotopové rovnováze poutány převážně silnějším vazebným prostředím. Rovnovážný izotopový efekt klesá s rostoucí teplotou, což umožňuje využít řadu izotopových systémů jako tzv. paleometr¹⁶. Molekulární model může být použit pro výpočet rovnovážného izotopového efektu mezi základními typy (např. komplexy a oxidační stavy). Takové výpočetní metody jsou užitečné k porozumění izotopové frakcionace kovů z teoretického hlediska a k předpovědi směru a významu rovnovážného izotopového efektu ve specifických systémech (Wiederhold, 2015).



Obr. 16 Schéma rovnovážného efektu izotopové frakcionace

Zdroj: Chrastný a Šillerová, 2016

¹⁶ = paleontologické vzorky, pomocí nichž lze zpětně dopočítat teplotu prostředí v tom kterém období, jako příklad lze uvést izotopy kyslíku v dírkonožcích (Chrastný a Šillerová, 2016)

Na rozdíl od rovnovážného izotopového působení nemůže být to kinetické obecně okamžitě odhadnuto na základě teoretických výpočtů. Důvodem je jeho závislost na mnoha faktorech jako např. na rychlosti, mechanismech a podmínkách (Wiederhold, 2015).

Většina procesů, které ovlivňují poměry stabilních izotopů v přírodě, je hmotově závislých. Existuje však několik významných případů, v nichž hraje roli hmotově nezávislá frakcionace (MIF – mass independent fractionation). Tato frakcionace je definována jako měřitelná odchylka od trendu hmotově závislé frakcionace (MDF – mass dependent fractionation). Za tímto jevem stojí dva následující principy: **efekt objemu jádra** (NVE – nuclear volume effect) a **magnetický izotopový efekt** (MIE – magnetic isotope effect) (Chrastný a Šillerová, 2016).

První z efektů, efekt objemu jádra, má souvislost s množstvím neutronů. Neutrony zde ovlivňují sílu působící na elektronový obal prostřednictvím objemu jádra a tím pak ovlivňují i rozdílnou reaktivitu izotopů (Chrastný a Šillerová, 2016).

Magnetický izotopový efekt se týká za prvé magnetického momentu jádra o lichém počtu neutronů a za druhé pak elektronu. Tento jev je daleko více složitější. Aby došlo k hmotově nezávislé frakcionaci, je zapotřebí vyvolat reakci, při které se vytvoří reaktivní meziprodukty ve formě radikálů¹⁷. Oproti efektu objemu jádra je tento efekt kinetický (Chrastný a Šillerová, 2016).

3.6.3 Izotopová frakcionace mědi (Cu)

Izotopové složení $\delta^{65/63}\text{Cu}$ ve vzorcích chalkopyritu se pohybuje v rámci odchylky $\pm 0,5\%$. Ta je přirovnána k standardnímu referenčnímu materiálu NIST SRM 997 Cu. Velká odchylka v rozmezí od 0,3‰ do 5,7‰ byla zjištěna v sedimentech, biologických materiálech a sekundárních rudních minerálech (Weiss et al., 2008).

Reakce, které mění oxidační stav, způsobují největší změny ve složení izotopů. Tento fakt byl zpozorován v přirozených minerálních uskupeních, ve kterých jsou oxidované minerály izotopově těžší, než minerály s primární Cu(I), a také během experimentálního srážení minerálu covellin (CuS) od vodné Cu(II) s $\delta^{65/63}\text{Cu}_{\text{Cu(II)-CuS}}$ od 3,06‰ do $\pm 0,14\%$ (Weiss et al., 2008).

¹⁷ = skupina atomů obsahující nepárový elektron

V jednom z výzkumů, zabývajících se vodou v řece, byl vzorek vody odebrán v oblasti kontaminované kyselinami, tedy v blízkosti odvodnění dolu. Bylo zde potvrzeno obohacení o izotop ^{65}Cu s $\delta^{65/63}\text{Cu}$ v rozmezí od 1,03‰ do 3,76‰. Nejvyšší hodnota byla naměřena poblíž důlní šachty, současně s vysokými koncentracemi Cu. Hodnoty $\delta^{65/63}\text{Cu}$ v toku klesaly zároveň s klesajícími koncentracemi Cu po proudu toku (Weiss et al., 2008).

Ve vzorcích z různých složek životního prostředí činí hodnoty $\delta^{65/63}\text{Cu}$ přibližně 9‰ pro pevné vzorky a 3‰ pro vzorky vody. Jedním z procesů, způsobujících frakcionaci stabilních izotopů Cu, je uvolňování rozpustné Cu obsažené v sulfidech¹⁸. Výsledným produktem je rozpustná forma Cu(II), která má přibližně o 1,4‰ těžší hodnotu $\delta^{65/63}\text{Cu}$, než je hodnota v chalkopyritu, a až o přibližně 3,0‰ těžší, než je v chalkolitu. Bylo také prokázáno, že činnost mikroorganismu *Acidithiobacillus ferrooxidans* během rozpouštění Cu snižuje efekt frakcionace (Bullen, 2011).

Jeden z výzkumů byl zaměřen na stanovení hodnoty $\delta^{65/63}\text{Cu}$ ve vzorcích vody v řece, v ústí řeky, také ve vzorcích vody v otevřeném oceánu a u Cu vázané na pevné částice. Na základě výsledků bylo zjištěno, že rozpuštěná Cu v řekách měla hodnotu $\delta^{65/63}\text{Cu}$ od 0,02‰ do 1,45‰. Ve vzorcích z ústí řek byla naměřena hodnota $\delta^{65/63}\text{Cu}$ u rozpuštěné Cu v rozmezí od 0,8‰ až 1,5‰ větší, než u Cu vázané na pevné částice. Rozdíly v izotopovém složení u různých typů vzorků spočívají v tom, že se jinak vážou lehčí a těžší izotopy. Lehčí izotopová frakce je vázána na pevné částice, naopak těžší izotopová frakce je ovlivněna silnými vazbami organických sloučenin, které pak přenášejí těžkou rozpustnou Cu do oceánu. Proto vzorky oceánu vykazovaly těžší izotopy Cu než vzorky z řeky (Bullen, 2011).

¹⁸ = míněno v minerálech jako např. chalkopyrit, chalkocit a enargit

3.6.4 Izotopová frakcionace niklu (Ni)

V rámci studie, zaměřené na variace stabilních izotopů Ni spojených s melanogenezí, bylo zjištěno, že metanogeny¹⁹ vyšlechtěné v laboratoři přijímaly z média přednostně lehký Ni, přičemž zbytek tvořil těžké izotopy Ni. Frakcionace zaznamenaná pro izotopové složení $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ vykazovala překvapivě vysokou hodnotu. Naopak malá variabilita byla zaznamenaná mezi meteority, čediči a pevninskými sedimenty, což naznačuje horninové pozadí pro srovnání tohoto potenciálního biomarkeru²⁰ metanogeneze (Bullen 2011).

Ratié et al. (2016) se zabývali izotopovým složením půd poblíž dvou hutí v Brazílii. Ve svém výzkumu zjistili, že vzorky půd vytvořených na jiném typu hornin jsou na rozdíl od půd vytvořených na ultramafických horninách značně odlišné, a to z hlediska koncentrací Ni. Půdy na jiném podloží měly nižší koncentrace Ni, v rozmezí 0,3 až 1,9 g/kg. Naopak půdy na ultramafických horninách měly koncentrace Ni v rozmezí 9,2 až 14,2 g/kg. Hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ v půdách vzniklých na ultramafických horninách se pohybovaly v rozmezí od $-0,26 \pm 0,09\%$ do $0,11 \pm 0,10\%$. Velmi podobné izotopové složení bylo obsaženo i v půdách vzniklých na jiném podloží, kde se hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ pohybovala v rozmezí $-0,19$ až $0,10\%$.

Ratié et al. (2016) zkoumali i izotopové složení Ni ve strusce, ve vstupním materiálu a ve vodě v sedimentační nádrži. Zabývali se také samotnou izotopovou frakcionací Ni. Vstupní materiál, obsahující Ni, prochází v huti několika procesy, jako sušením, drcením a homogenizací²¹. Materiál po všech těchto postupech vykazoval hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ v širokém rozmezí od 0,02 do 0,20%, a je výsledkem směsi saprolitických²² a lateritických²³ materiálů. Tento materiál je mimo jiné velmi bohatý na Ni, dále na jílové minerály a oxidy železa. Takové minerály se nacházejí právě v saprolitické a lateritické zóně využívané zvětralé horniny. Hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ se v minerálech saprolitické zóny pohybovaly v rozmezí $-0,61$ až $+0,32\%$, v minerálech lateritické zóny pak v rozmezí $0,00$ až $+0,13\%$.

¹⁹ = organismus produkující metan (CH₄); schopný metanogeneze (respirace CO₂ za vzniku CH₄)

²⁰ = charakteristika, která je objektivně měřitelná a uznávaná jako indikátor normálních biologických či patologických procesů

²¹ = postup, jímž se z nestejnorodé látky (směsi) dosáhne dokonalým promícháním jednotná a stejnorodá látka (směs)

²² = přechodná zóna mezi mateřskou horninou, ve které se profil vytvořil, a lateritickou půdou

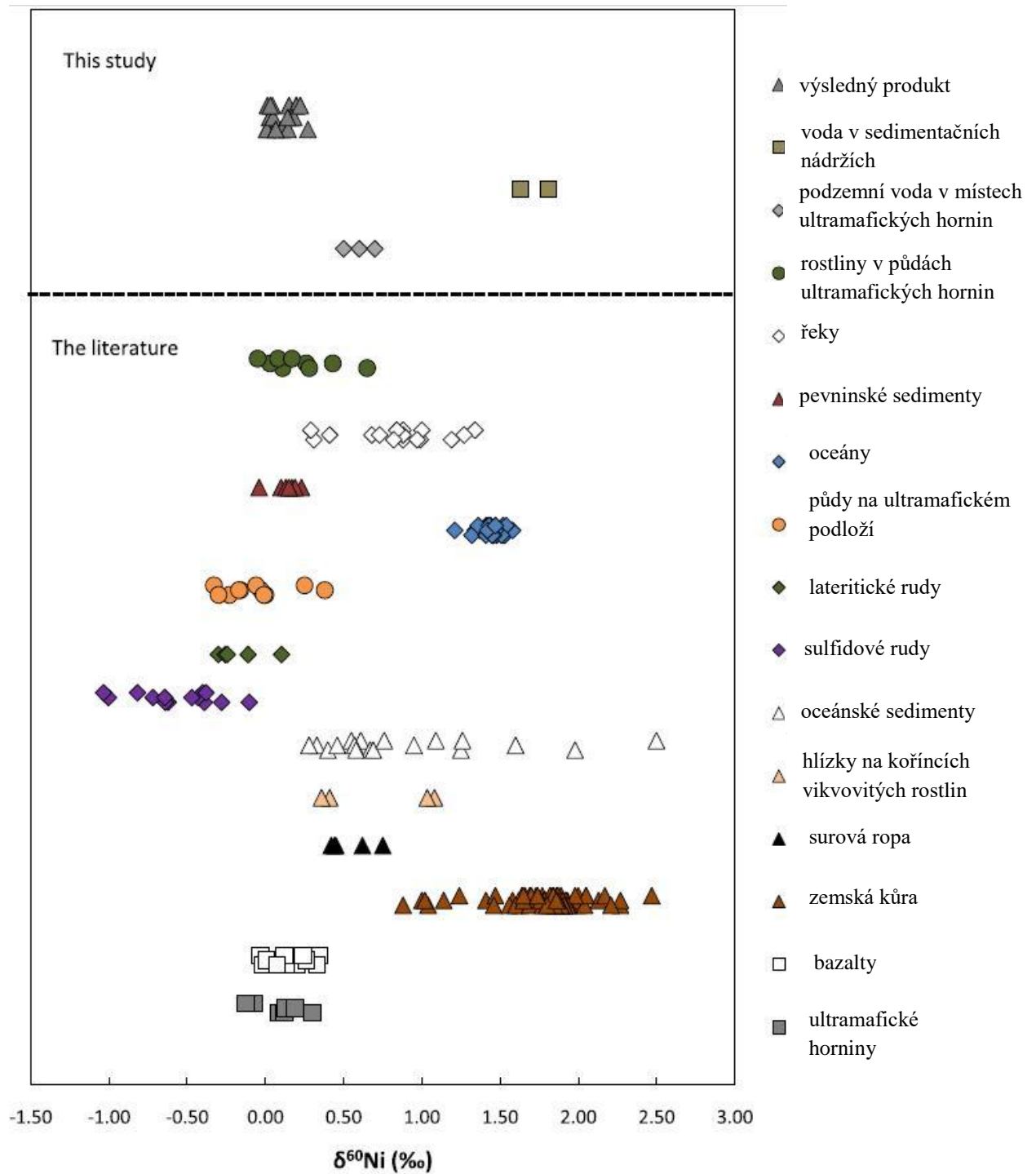
²³ = typ půdy, která vznikla zvětráváním všech typů hornin, hl. silikátovými minerály

V elektrické obloukové peci dochází k redukci oxidu Ni za vzniku kovu (niklu) ve slitině. Výsledným produktem jedné z hutí je tedy slitina feronikl (FeNi), jehož hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ byla v rozsahu 0,04-0,07‰. Ni je obsažen v popílku a ve strusce, která obsahuje až 6 g/kg Ni. Hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ v popílku byly v této studii velmi podobné těm ve vstupním materiálu (v rozmezí od 0,01 do 0,20‰). Pokud tvoří popílek většinu emisí ze zdroje, pak je izotopové složení přenášeného niklu podobné tomu, které se nachází ve vstupním materiálu. Na základě těchto poznatků bylo zjištěno, že evaporace nezpůsobuje žádnou izotopovou frakcionaci Ni. Podobné chování bylo zaznamenáno i u izotopů Cu v emisích kouřové vlečky z hutí na zpracování olova a zinku. Relativně vysoká teplota bodu varu Cu (2 562°C) a Ni (2 913°C) může přímo ovlivnit, zda izotopová frakcionace těchto dvou prvků během evaporace proběhne nebo ne (Ratié et al., 2016).

Nevyužitá frakce Ni (není tedy součástí produktu) obvykle skončí ve strusce. Ta obecně obsahuje těžší izotopy než ve výsledném produktu. Hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ se u strusky pohybuje v rozmezí 0,11 až 0,27‰, u feroniklu pak v rozmezí 0,04 až 0,07‰. Lze říci, že frakcionace Ni nastává během redukční reakce $\text{Ni}^{\text{II}}\text{O}$ přímo v prostorách pece (popsáno výše) (Ratié et al., 2016).

V sedimentačních nádržích bývá skladován popílek z hutí. Vzorky vody z těchto nádrží obsahovaly těžší izotopy v porovnání s čistou podzemní vodou (Ratié et al., 2016).

Schéma na Obr. 17 pak znázorňuje izotopové složení Ni v různých typech vzorků. Nejtěžší izotopová frakce niklu je obsažena v zemské kůře a v oceánských sedimentech, naopak nejlehčí pak v sulfidových minerálech (Ratié et al., 2016).



Obr. 17 Schéma izotopového složení Ni v různých typech vzorků (v ‰)

Zdroj: Ratié et al., 2016

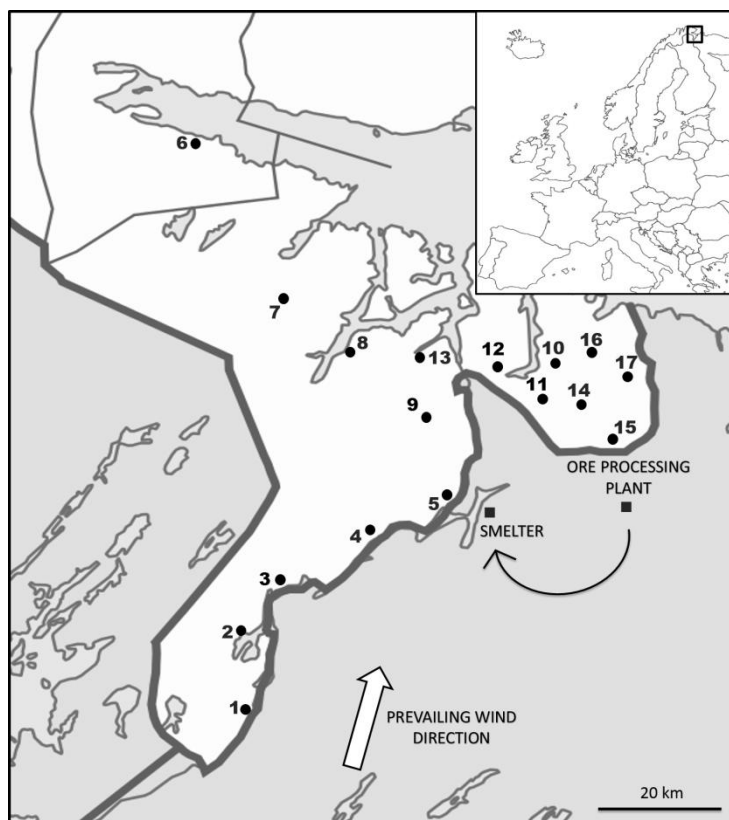
4. Praktická část práce

4.1 Charakteristika zájmového území – okolí Kirkenes

V rámci tříletého projektu (08/2014-04/2017) (číslo projektu: 7F14330) se Katedra geoenvironmentálních věd Fakulty životního prostředí (FŽP KGEV) společně s NIBIO (Norwegian Institute for Bioeconomy Research) a Norskou geologickou službou (NGU) zabývá severovýchodní oblastí Finnmarku o rozloze přibližně 2 000 km² (Šillerová et al., 2017).

Zájmová oblast se nachází poblíž norskó-ruské hranice. Pro tento region je charakteristický rozsáhlý původní borový les, s výskytem borovice lesní (*Pinus silvestris*). Jedná se o část sibiřské tajgy. Průměrná roční teplota je zde -1°C, roční úhrn srážek se pohybuje v rozmezí 400-500 mm a nadmořská výška pak mezi 80-280 m n. m. Již přes 70 let je popisovaná oblast vystavována průmyslovým emisím z hutí zpracovávajících neželezné kovy, které zabírají značnou část západního poloostrova Kola (Rusko). Největšími zdroji kontaminace jsou huť v Nikelu (5 km od hranice) a závod v Zapolarnym (15 km od hranice) (Šillerová et al., 2017). Pohled na kouřovou vlečku z hutí v Nikelu je zachycen na Obr. 30-33 v kapitole 7. Přílohy.

Ve studovaném území se nachází celkem 17 odběrových míst (Obr. 18) vybraných na základě geografických vlastností, geochemických vlastností podloží, převládajícího směru větru a vzdálenosti od zdrojů znečištění. Lokality jsou rozděleny do tří transektů. Tyto transekty se rozprostírají přibližně 50 km jihozápadním směrem (lokality 1, 2, 3, 4, 5), 90 km severozápadním směrem (lokality 6, 7, 8, 9, 13) a 40 km severovýchodním směrem (lokality 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17) od zdroje v Nikelu. Převládající vítr na daném území je severního až severovýchodního směru (Šillerová et al., 2017)



Obr. 18 Zobrazení lokalit (1-17) a 2 zdroje kontaminace v zájmové oblasti

Zdroj: Šillerová et al., 2017

4.2 Metodika

4.2.1 Vzorkování a následné zpracování vzorků

Vzorkování bylo provedeno v březnu (sníh a lišejníky) a v srpnu roku 2015 (půda a podloží). Sníh a lišejníky se odebíraly na každé lokalitě (1-17), půda a podloží pak jen na vybraných místech každého transektu (1, 4, 5, 6, 7, 8, 13, 15, 17). Analyzovány byly také vzorky strusky, jakožto odpadu z huti, a vstupního materiálu²⁴ (Ni-Cu koncentrát) ze závodu v Zapolarnym. Vzorky byly následně homogenizovány a rozloženy ve směsi kyselin (HNO₃, HCl, HF). Odebraný objem (asi 1 litr) sněhu byl snížen odpařením na horké desce na přibližně 25 ml a nefiltrované vzorky byly následně rozloženy ve směsi kyselin (9 ml HNO₃, 3 ml HCl, 1 ml HF). Přibližně 250 mg vzorku lišejníku a půdy a 100 mg vzorku podloží,

²⁴ = ruda těžená v místních hutích

strusky a bylo pro každou repliku rozloženo. Všechny vzorky byly zpracovány duplicitně. Tyto vzorky byly do sucha odpařeny a rozpuštěny v 2% HNO₃ pro stanovení koncentrací vybraných prvků (Šillerová et al., 2017).

4.2.2 Stanovení koncentrací vybraných prvků

Koncentrace vybraných prvků byly stanoveny pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, iCAP Q, Thermo Fisher Scientific, Germany). Byly použity certifikované referenční materiály BCR-482 Lichen (IRMM, Belgium), SRM 1640a Natural Water (NIST, USA) a SRM 2710a Montana I Soil (NIST, USA) pro zajištění přesnosti analytických měření. Opakovaně ověřené hodnoty certifikovaných referenčních materiálů byly v rozsahu 89 až 111% pro všechny prvky (Šillerová et al., 2017)

4.2.3 Iontově výměnná chromatografie

Vybrané vzorky byly použity pro izotopovou analýzu, která je založená na jejich lokalitě a koncentraci prvků. Vzorky lišejníku (*Hypogymnia physodes*), sněhu a svrchní vrstvy půdy byly vybrány v rámci lokalit 4, 5, 6 a 15. Horniny se týkaly lokalit 5, 6 a 15. Vyjmenované vzorky společně se vzorky strusky a vstupního materiálu byly následně odseparovány od matrice a analyzovány pro určení izotopového složení Cu a Ni (Šillerová et al., 2017)

4.2.3.1 Chromatografická separace čisté kovové frakce mědi (Cu)

K separaci se odebere alikvót vzorku obsahující asi 1 µg Cu. Vzorek se odpaří a převede do 6 M HCl.

Další krok spočívá v přípravě kolon. Do chromatografické kolony (o objemu 10 ml) se nejdříve nanese 1 ml ionexu AG1-X8 o zrnitosti 200-400 mesh²⁵. Jedná se o plastové víceúčelové kolony, zakončené filtračním ložem (Chrastný a Šillerová, 2016). Před aktivací je důležité ionex promýt dvojnásobným objemem ultra-čisté

²⁵ = udává velikost částic ionexu. Mesh je definován jako teoretický počet ok síta na vzdálenost 1 palce, na kterém se ionex zachytí. S rostoucí hodnotou mesh se tedy zmenšuje velikost zrn ionexu. Velikost se zjišťuje síťovou analýzou za mokra (Chrastný a Šillerová, 2016).

vody a 1 objemem 2% HNO_3 a opět dvojnásobným objemem vody. V dalším kroku je zapotřebí kolonu aktivovat 10 ml 6 M HCl.

Připravený vzorek se po kapkách přidá do kolony tak, aby se v ní ionex nezvířil.

Matrice je eluována 3,5 ml 6 M HCl s H_2O_2 . U tohoto kroku je nutné dbát na nanášení roztoku po kapkách a vždy po 1 ml (3x) a nakonec 0,5 ml (1x).

Přidáním 10 ml 5-6 M HCl dojde k vymývání Cu z ionexu.

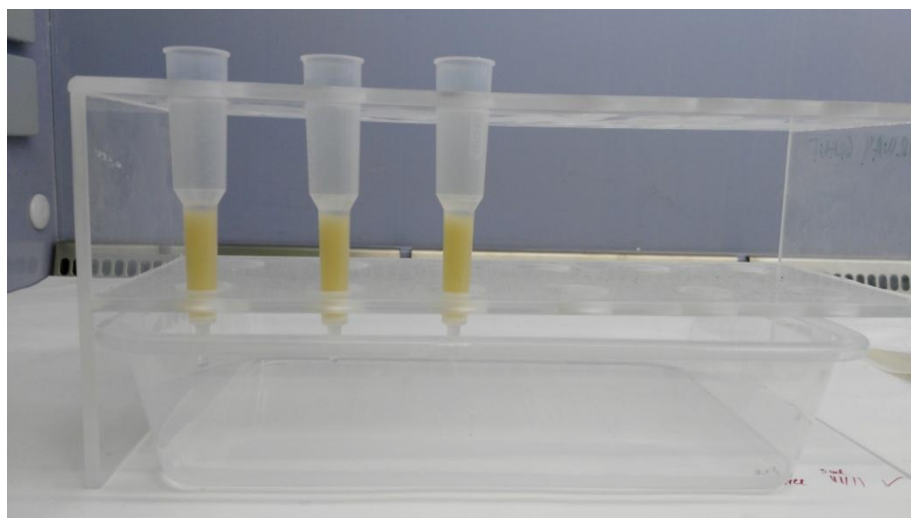
Cu v 6 M HCl se odpaří na plotně a na závěr se do vzorku přidá 5 ml 2% HNO_3 .

Po separaci je důležité propláchnout kolonu 10 ml 0,24 M HCl. Na konec se nad ionexem v koloně nechají na výšku asi 2 cm ultra-čisté vody (aby ionex nevyschl) a ta se pak zavíčkují. Kolona je tak připravena pro další separaci.

4.2.3.2 Chromatografická separace čisté kovové frakce niklu (Ni)

Vzorky jsou před samotnou separací Ni připraveny ve stejném roztoku jako je popsáno výše u Cu. K separaci se odebere alikvót vzorku obsahující asi 1 μg Ni. Po odpaření vzorku se do teflonové nádoby nanese 1 ml 6 M HCl.

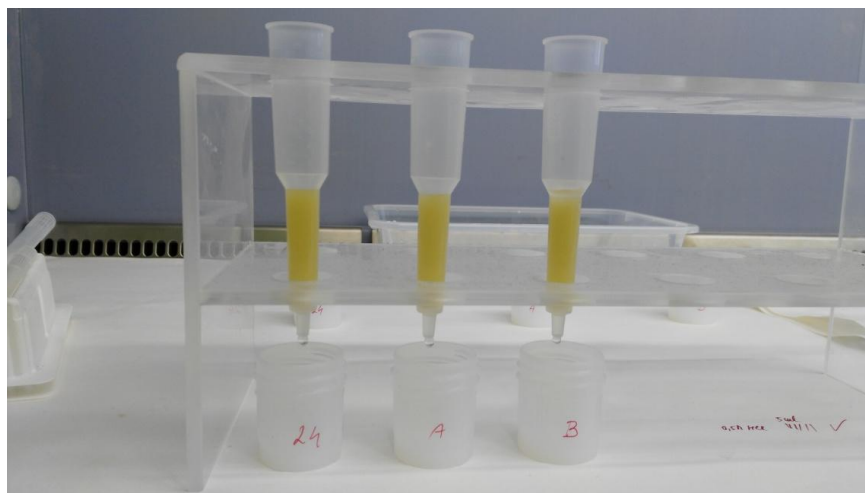
Separace Ni spočívá ve dvou krocích. V prvním kroku (Obr. 19) dojde k separaci Co, Cu, Fe a Zn iontovou výměnou na ionexu AG1-X8 o zrnitosti 100-200 mesh. Objem kolon pro první krok separace je stejný jako u mědi. Promytí ionexu a jeho aktivace probíhá stejně.



Obr. 19 Příprava kolon pro 1. krok separace Ni

Foto: I. Gábová

Před nanesením vzorku do kolony je nutno vyměnit nádobu. Do aktivované kolony se nanese vzorek opatrně po kapkách. Dojde k zachycení Co, Cu, Fe a Zn na ionexu, což se projeví žlutým zbarvením ionexu (Obr. 20). Vzorek včetně Ni proteče kolonou. Část vzorku však může ještě na koloně ulpět. Na kolonu se nanese tedy dalších 10 ml 6 M HCl. Prvních 5 ml se provádí vždy po 1 ml (5x 1 ml), dalších 5 ml pak najednou. Tento způsob zvyšuje účinnost separace.

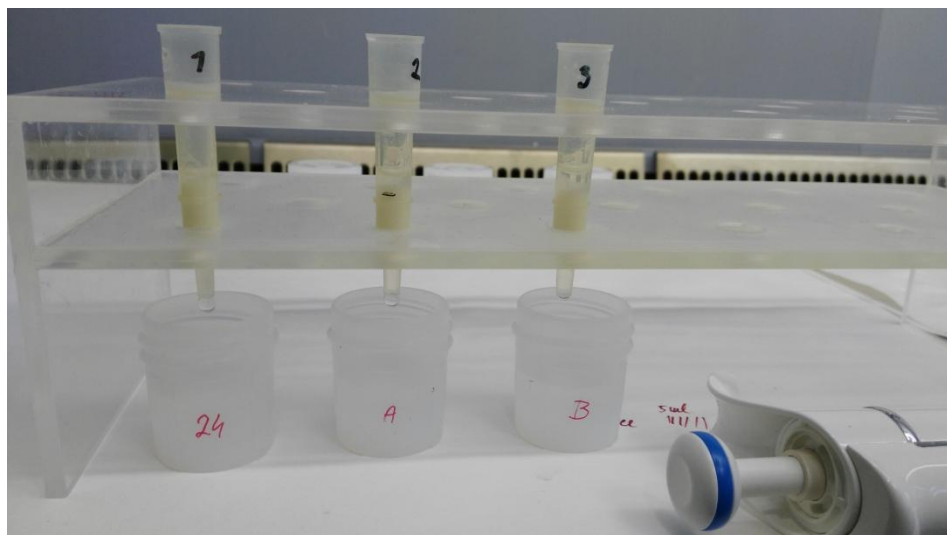


Obr. 20 Zjevně patrné žluté zbarvení ionexu (zachycení Co, Cu, Fe a Zn)

Foto: I. Gábová

Na konci prvního kroku je tak vzorek připraven k odpařování. Pak se do něj napipetuje 1 ml 0,24 M HCl. Použitá kolona se promyje 10 ml 0,24 M HCl a na závěr se nad ionexem v koloně ponechají na výšku asi 2 cm ultra-čisté vody, aby ionex nevyschl.

Při druhém kroku separace (Obr. 21) se analyt (Ni) separuje od zbytku matrice komplexací na selektivním Ni ionexu (dymethylglyoxim, DMG) (Chrastný a Šillerová, 2016). Tento specifický ionex se nadávkuje do podstatně menší kolony (o objemu 2 ml) těsně nad její zúženou část. Množství ionexu je pak 0,5 ml.

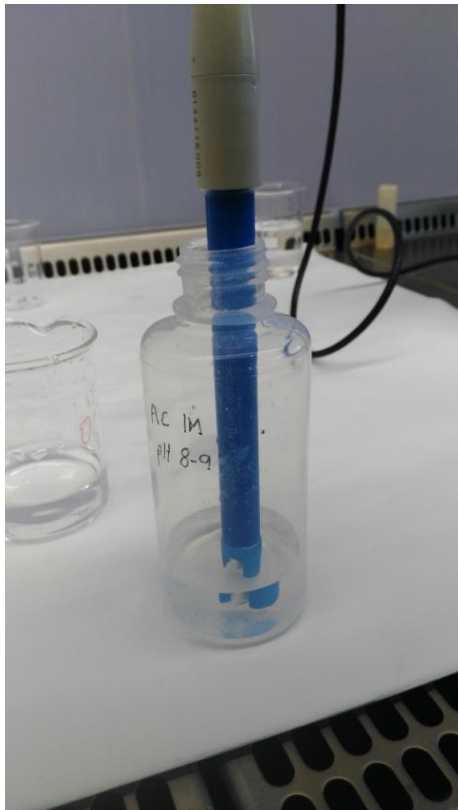


Obr. 21 Zachycený 2. krok separace Ni

Foto: I. Gábová

Promytí nového ionexu se provede stejným způsobem jako u velké kolony, tedy dvojnásobným objemem ultra-čisté vody, 1 objemem 2% HNO_3 a opět dvojnásobným objemem vody. Kolona se v tomto případě aktivuje 2,1 ml 0,2 M citrátu amonného o pH 8-9. Veškerá činidla, která se v druhém kroku na kolonu dávkuje, musí mít hodnotu pH 8-9. V opačném případě všechno Ni proteče a vzorek se tak znehodnotí.

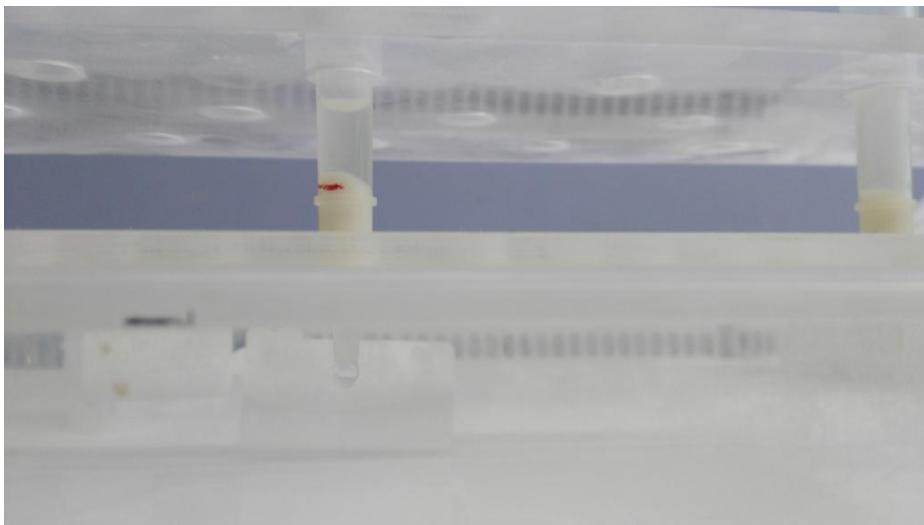
Měření pH se provede pomocí kapátka a univerzálních pH papírků nebo pohodlněji pH-metrem (Obr. 22).



Obr. 22 Měření hodnoty pH 1 M citrátu amonného pH-metrem

Foto: I. Gábová

Přidáním 0,3 ml 1 M citrátu amonného a 1 až 2 kapek amoniaku (NH_3) se upraví pH vzorku. Upravený vzorek se pak opatrně po kapkách nanese na kolonu. Ni se tak zachytí na ionexu a zbytek proteče do odpadu. Obr. 23 zobrazuje pohled na nezvířený ionex v koloně.



Obr. 23 Zachycení 2. kroku separace Ni

Foto: I. Gábová

Další postup spočívá ve vymytí matrice (projeví se žlutým zbarvením v odpadu) přidávkem 4,2 ml 1 M citrátu amonného a 4 ml vody (obojí o pH 8-9). Je nutné vše nanášet vždy po 1 ml a vyčkat, než dojde k dokapání předchozího mililitru.

Po vymytí matrice se komplex Ni na ionexu rozbije pomocí 8 ml 3 M HNO₃. Vše se zachytává do nové teflonové nádoby pod kolonou. Prokapaný vzorek, obsahující jen Ni, se odpařuje na plotně při teplotě 120°C (Obr. 24).



Obr. 24 Vzorky obsahující Ni na plotně při odpařování

Foto: I. Gábová

Po separaci se do odpařeného vzorku přidají 3 kapky koncentrované HNO₃ a 1 kapka H₂O₂. Vše se pak promíchá a na 1 hodinu nechá odstát. Po odpaření se nanese 5 ml 2% HNO₃ a na závěr se pak ověří účinnost separace na ICP-MS.

Speciální ionex je uvedeným postupem degradován a nelze jej znovu použít. Účinnost separace Ni je v praxi většinou vyšší než 95% (Chrastný a Šillerová, 2016).

4.2.4 Izotopová analýza

Izotopové složení Ni a Cu bylo měřeno multikolektorovým hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem (MC-ICP-MS Neptune, Thermo Fisher Scientific, Germany). Pro korekci hmotové odchylky byla vybrána metoda double-spike. Ta spočívá v porovnání izotopového složení vzorku a referenčního materiálu (standardu). Izotopové složení Ni je vyjádřeno „delta hodnotou“ ($\delta^{60}\text{Ni}$) a vypočítá se pomocí vzorce:

$$\delta^{60}\text{Ni}(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{measured}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

kde R je poměr izotopů $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$, index *measured* odkazuje na hodnotu poměru v měřeném vzorku a index *standard* pak na hodnotu poměru ve standardu.

Izotopové složení mědi se vypočítá obdobným způsobem jako u niklu, kde je poměr izotopů R $^{65}\text{Cu}/^{63}\text{Cu}$:

$$\delta^{65}\text{Cu}(\text{‰}) = \left(\frac{R_{\text{measured}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000$$

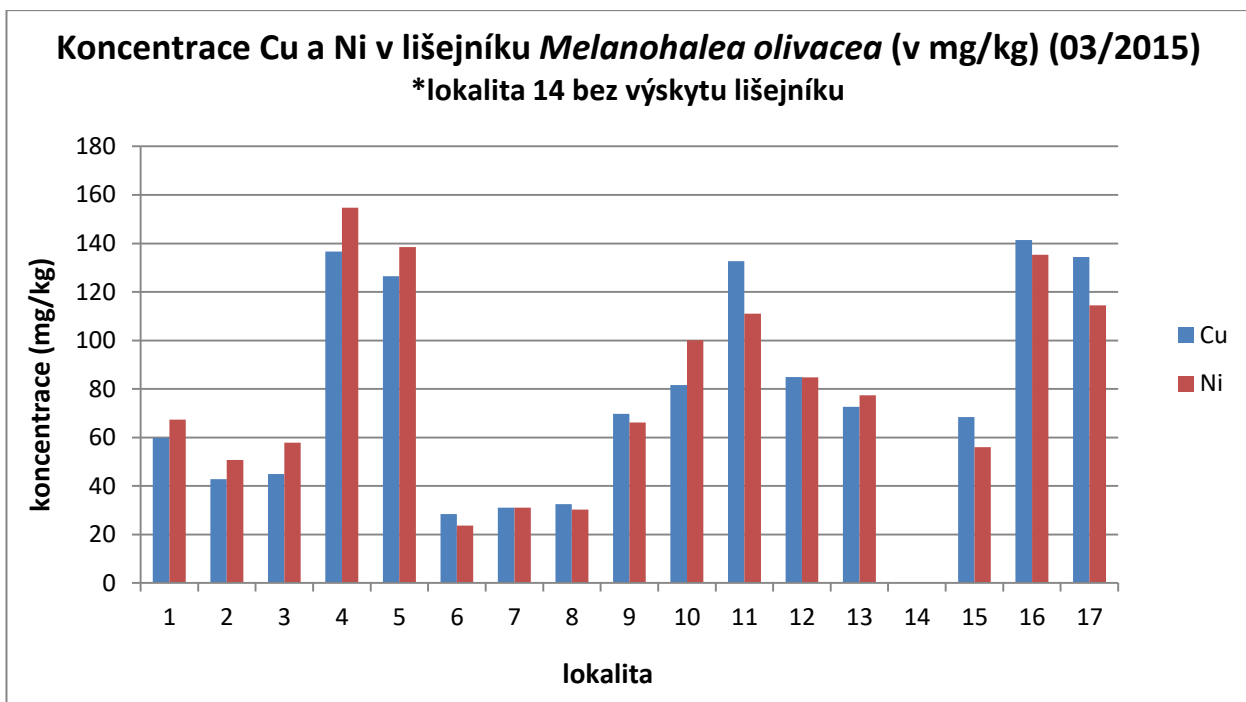
U lišejníků, sněhu a půdy byly na jedné lokalitě odebrány vždy 2 vzorky a tudíž naměřeny 2 koncentrace. V praktické části se využilo však jen průměrných hodnot těchto koncentrací.

4.3 Výsledky

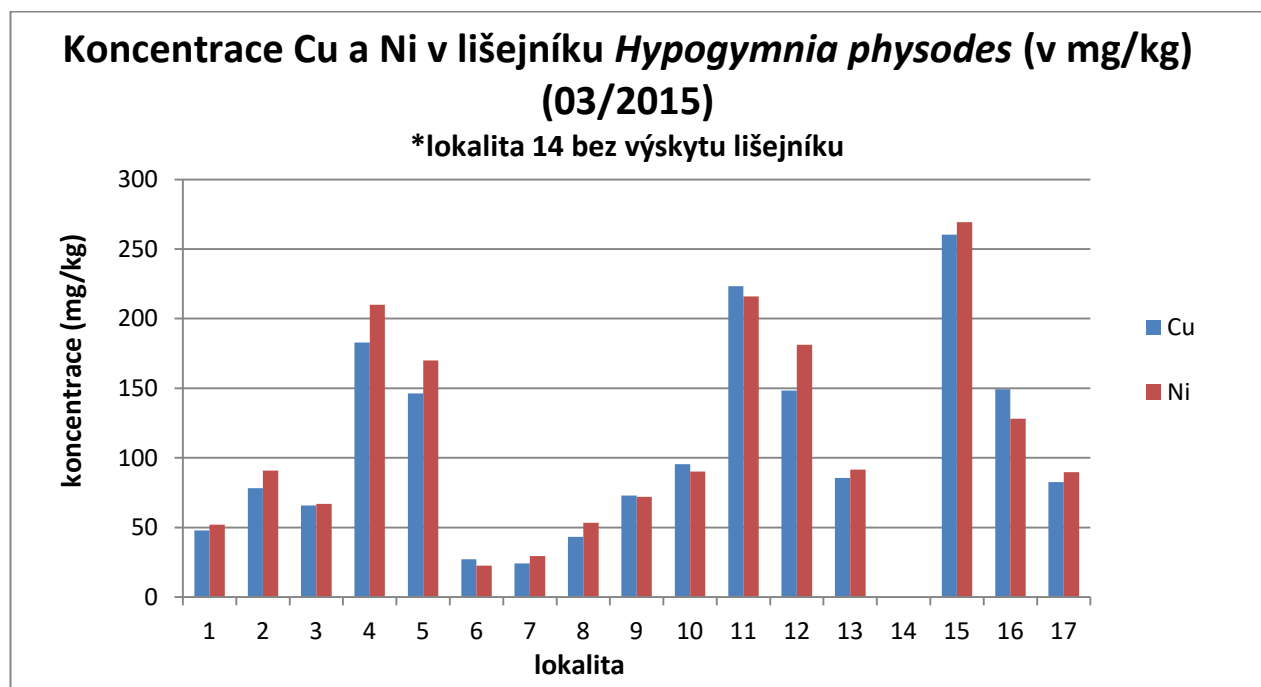
V Tab. 2 jsou zobrazeny průměrné koncentrace Cu a Ni, naměřené na jednotlivých lokalitách a ve vybraných maticích (lišejníky, sníh, podloží). Na lokalitě 14 se však žádné lišejníky nevyskytovaly. Podloží bylo hodnoceno jen na 5 místech. Na základě těchto dat jsou sestaveny grafy pro koncentrace Cu a Ni u obou druhů lišejníků (Obr. 25, Obr. 26 a také ve sněhu (Obr. 27)).

lokality	lišejník <i>Melanohalea olivacea</i>		lišejník <i>Hypogymnia physodes</i>		sníh		podloží	
	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)
1	59,80	67,32	47,74	52,07	0,092	0,167	-	-
2	42,85	50,69	78,24	90,73	0,151	0,258	3,25	3,28
3	44,86	57,82	65,89	66,98	0,257	0,477	-	-
4	136,67	154,74	182,73	210,00	0,956	1,924	67,51	35,37
5	126,43	138,49	146,17	170,04	1,059	2,301	-	-
6	28,42	23,64	27,22	22,53	0,080	0,048	1,32	1,00
7	31,06	31,06	31,39	29,49	0,188	0,456	-	-
8	32,46	30,25	43,16	53,42	0,148	0,201	-	-
9	69,76	66,23	72,92	72,06	0,213	0,371	-	-
10	81,63	100,09	95,50	90,22	0,599	1,093	-	-
11	132,63	110,99	223,26	215,94	0,715	1,264	-	-
12	84,96	84,81	148,26	181,30	0,836	1,597	-	-
13	72,58	77,45	85,55	91,54	0,267	0,461	-	-
14	-	-	-	-	0,480	0,796	-	-
15	68,44	56,01	260,31	269,33	1,028	2,479	23,80	5,15
16	141,39	135,35	149,37	128,16	0,207	0,412	-	-
17	134,43	114,52	82,59	89,76	0,280	0,504	6,56	30,37
medián	71,17	72,38	84,07	90,47	0,27	0,48	6,56	5,15

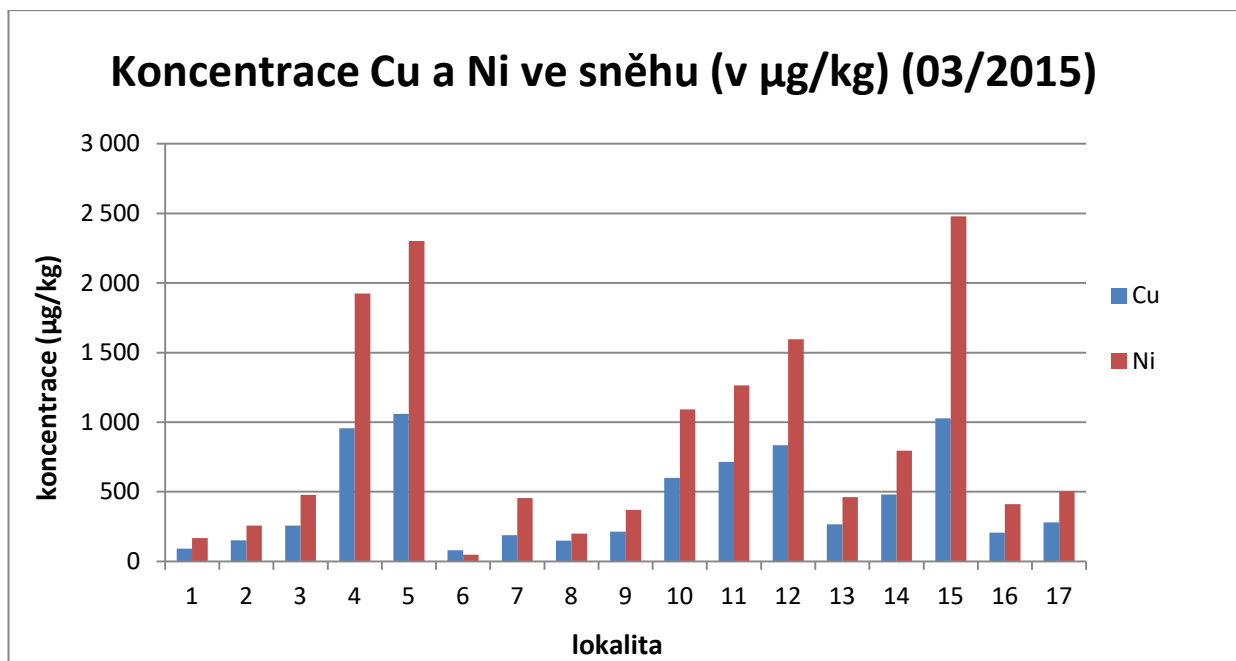
Tab. 2 Koncentrace Cu a Ni v lišejnících, sněhu a podloží v jednotlivých lokalitách



Obr. 25 Koncentrace Cu a Ni v lišejníku *Melanohalea olivacea* z března roku 2015



Obr. 26 Koncentrace Cu a Ni v lišejníku *Hypogymnia physodes* z března roku 2015



Obr. 27 Koncentrace Cu a Ni ve sněhové pokrývce z března roku 2015

Koncentrace Cu a Ni naměřené v různých hloubkách půdního profilu (v rámci 9 lokalit) jsou zahrnuty v Tab. 3. Součástí přehledu je i hodnota pH půdy.

půda				
lokality	hloubka (cm)	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)	pH
1	0-8	22,36	33,07	4,78
	8-18	20,74	28,65	5,23
	18-23	24,96	48,21	5,12
	23-x	60,08	70,87	5,40
4	0-2	376,79	562,31	3,97
	2-12	60,74	91,95	4,38
5	0-5	380,94	568,27	3,67
	5-15	6,54	27,26	4,50
	15-45	16,76	37,61	5,25
6	0-2	13,35	28,13	4,64
	2-20	52,95	77,14	5,77
	20-x	52,89	73,99	5,26
7	0-2	61,66	80,40	5,42
	2-23	47,08	58,65	5,28
	23-x	71,21	68,93	5,67
8	0-2	40,44	50,03	4,97
	2-x	9,60	20,77	5,28
13	0-5	4,55	9,06	4,08
	5-10	6,61	8,54	3,83
	10-x	3,40	11,40	4,42
15	0-10	48,71	111,12	4,70
	10-25	20,08	20,81	5,25
	25-x	8,72	24,71	4,75
17	5-15	31,41	17,05	4,70
	15-20	7,30	10,65	4,92
	20-35	21,65	20,57	5,02
	35-x	17,53	24,99	5,14
medián		22,36	33,07	4,97

Tab. 3 Koncentrace Cu a Ni a hodnota pH v různých hloubkách půdního profilu

V Tab. 4 jsou pak uvedeny koncentrace výše zmíněných prvků stanovených ve strusce a ve vstupním materiálu (v Ni-Cu koncentrátu).

matrice	prvek	
	Cu (mg/kg)	Ni (mg/kg)
struska	95 420,08	84 793,20
vstupní materiál	393 002,27	153 461,57

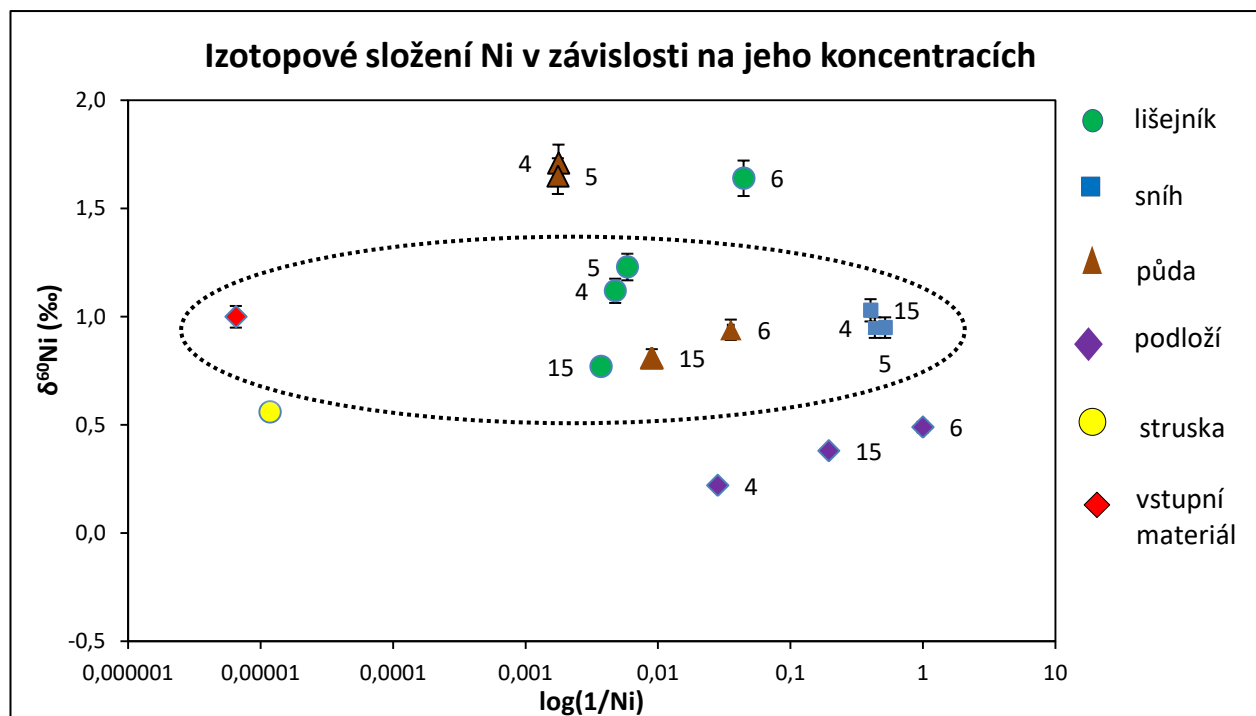
Tab. 4 Koncentrace Cu a Ni ve strusce a v Ni-Cu koncentrátu

Izotopové složení Cu a Ni ve vzorcích sněhu, lišejníku *Hypogymnia physodes*, půdy, podloží, strusky a vstupního materiálu je zobrazeno v Tab. 5.

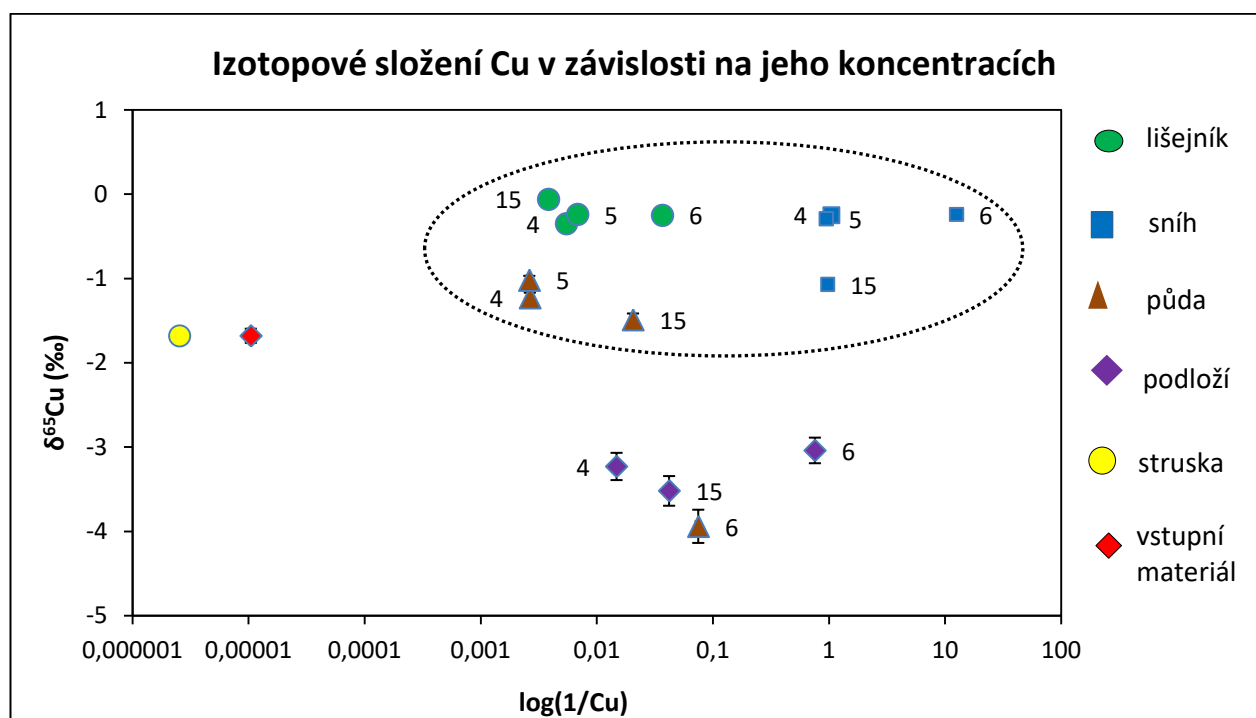
matrice	lokality	hloubka (cm)	$\delta^{60}\text{Ni}$ (‰)	SD (odchylka)	$\delta^{65}\text{Cu}$ (‰)	SD (odchylka)
sníh	4	-	0,95	0,19	-0,25	0,07
	5	-	0,95	0,04	-0,29	0,05
	6	-	-	-	-0,24	0,04
	15	-	1,03	0,11	-1,07	0,03
lišejník	4	-	1,12	0,05	-0,35	0,04
	5	-	1,23	0,08	-0,24	0,07
	6	-	1,64	0,09	-0,25	0,08
	15	-	0,77	0,12	-0,06	0,06
půda	4	0-2	1,71	0,02	-1,23	0,06
	4	2-12	0,33	0,01	-0,98	0,07
	5	0-5	1,65	0,28	-1,02	0,01
	5	5-15	1,26	0,06	-2,23	0,04
	5	15-45	0,26	0,07	-2,07	0,27
	6	0-2	0,94	0,11	-3,94	0,30
	6	2-20	0,77	0,01	-2,40	0,04
	6	20-x	0,46	0,02	-0,43	0,08
	15	0-10	0,81	0,14	-1,49	0,22
	15	10-25	-0,01	0,03	-0,60	0,04
	15	25-x	0,50	0,16	-1,68	0,02
podloží	4	-	0,22	0,08	-3,23	0,09
	6	-	0,49	0,09	-3,04	0,16
	15	-	0,38	0,12	-3,52	0,32
struska	-	-	0,56	0,06	-1,68	0,04
vstupní materiál	-	-	1,00	0,06	-1,68	0,15

Tab. 5 Izotopové složení Cu a Ni ve vzorcích jednotlivých matic

V grafu na Obr. 28 je znázorněno izotopové složení Ni v závislosti na koncentraci tohoto prvku v analyzovaných vzorcích. Graf na Obr. 29 pak znázorňuje situaci u Cu.



Obr. 28 Grafické zobrazení izotopového složení Ni v závislosti na koncentraci tohoto prvku v různých maticích



Obr. 29 Grafické zobrazení izotopového složení Cu v závislosti na koncentraci tohoto prvku v různých maticích

4.4 Diskuze

Z přehledu průměrných koncentrací Cu a Ni v Tab. 5 lze vyčíst, že mezi nejkontaminovanější lokality patří lokalita 4, 5 a 15. Nejvyšší koncentrace u lišejníků, konkrétně u druhu *Hypogymnia physodes*, dosahovaly hodnot přes 200 mg/kg. Důvodem poměrně nízkých koncentrací Cu i Ni ve sněhu je sezónní (zima 2014/2015) akumulace kovů v této matici. I přesto však byly nejvyšší obsahy Cu a Ni ve sněhu naměřeny právě na výše zmíněných lokalitách. Právě tyto lokality se nacházejí blízko obou zdrojů kontaminace. Naopak nejdálčenější lokalita 6 vykazuje nejnižší obsahy Cu a Ni v lišejnících, ve sněhu i v podloží. Emitované polutanty však na podloží žádný vliv nemají.

Mediány průměrných koncentrací dokazují, že hlavním kontaminantem studovaného území je Ni. Vyšší hodnota se projevila u lišejníků, sněhu i u půd.

Grafické znázornění koncentrací Cu a Ni (Obr. 25, Obr. 26) v obou druzích lišejníků vykazuje jisté rozdíly. V lokalitě 15 u lišejníku *Melanohalea olivacea* nedosahují koncentrace obou prvků takových hodnot, jako u lišejníku *Hypogymnia physodes*. Rozdíly se týkají také lokalit 16 a 17. U ostatních míst (kromě lok. 14) se koncentrace v obou lišejnících téměř shodovaly. Graf obsahů Ni a Cu ve sněhu (v $\mu\text{g}/\text{kg}$) (Obr. 27) potvrzuje, že nejzatíženějšími lokalitami jsou č. 4, 5 a 15.

Co se týče koncentrací kovů v různých hloubkách půdního profilu, nejvyšší hodnoty byly naměřeny ve svrchní vrstvě, konkrétně na lokalitě 5 (až 380,94 mg/kg Cu a 568,27 mg/kg Ni). Jedná se lokalitu Svanvik, umístěnou nejbližze huti v Nikelu. Naopak nejméně kontaminovaná půda se překvapivě nenachází na lokalitě 6 (u vzdáleného fjordu severozápadně od zdroje znečištění), ale na lokalitě 13 (severozápadní směr od zdrojů). Ta se nachází poblíž města Kirkenes, a oproti lokalitě 6 velmi blízko obou zdrojů polutantů. Právě organický horizont (svrchní vrstva půdy) je nejvíce vystavován kontaminaci. Medián hodnot pH je pak 4,97. Jedná se tedy o převážně kyselé půdní prostředí.

Ni-Cu koncentrát, který se používá jako vstupní materiál při zpracování rudy v huti, obsahuje až 393 g/kg Cu a 153 g/kg Ni. Místní horniny jsou bohatší právě na

měď. U strusky, tvořící odpad dané huti, bylo pak naměřeno 95 g/kg Cu a 84 g/kg Ni.

Z Tab. 5 lze vyčíst, že se delta hodnoty izotopového poměru $^{60}\text{Ni}/^{58}\text{Ni}$ ($\delta^{60}\text{Ni}$) pro vzorky sněhu, lišejníku *Hypogymnia physodes*, půdy a podloží pohybují v rozmezí -0,01 až 1,71‰. Průměrná hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ u strusky je $0,56 \pm 0,06\%$, u vstupního materiálu pak $1,00 \pm 0,06\%$. Struska by měla obecně vykazovat ze všech matric nevyšší hodnotu $\delta^{60}\text{Ni}$. Měla by tedy obsahovat převážně těžší izotopy. Z výsledků však vyplývá, že právě struska obsahuje lehčí izotopy. Důvodem je pravděpodobně měnící se složení vstupního materiálu. Vztah mezi vybranými hodnotami $\delta^{60}\text{Ni}$ a koncentracemi Ni ve vzorku jsou zobrazeny v grafu na Obr. 28. Většina vzorků se pohybuje v relativně úzkém rozmezí hodnot $\delta^{60}\text{Ni}$ mezi 0,79 a 1,12‰ (v grafu zvýrazněno). Vzorky podloží vykazují izotopově lehčí hodnoty, kde se hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ pohybuje od $0,22 \pm 0,08\%$ do $0,49 \pm 0,09\%$. Organické horizonty půdního profilu v lokalitách 4 a 5 obsahují výrazně těžší hodnoty než jiné vzorky. Hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ pro lokalitu 4 činí 1,71‰, pro lokalitu 5 pak 1,65‰. Tyto dvě lokality obsahují v organickém horizontu i nejvyšší koncentrace Ni a Cu. Důvodem je pozvolné hromadění Ni a Cu v půdě, trvající více než 70 let. Zvětrávání ultramafických hornin v neznečištěném prostředí bývá doprovázeno izotopovou frakcionací Ni mezi podložím a hořejším půdním horizontem. Půdní horizont je tak obohacen o lehčí izotopy, zatímco těžší izotopy zůstávají v nerozpustném stavu v horninách. V rámci tohoto průzkumu však mají hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ v půdních profilech zcela opačný charakter. Tzn., že se zvyšující se hloubkou půdy hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ klesá. Příčinou jsou pravděpodobně další izotopové frakcionace způsobené příjmem Ni rostlinami nebo činností půdních mikroorganismů. To má za následek obohacení o těžší izotopy Ni v hořejším půdním horizontu. Rovnoměrné hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ byly naměřeny na lokalitě 15, a to ve vzorcích sněhu, lišejníku a organické hmoty půdy (hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ mezi $0,77 \pm 0,12\%$ a $1,03 \pm 0,11\%$). Tyto hodnoty se významně blíží izotopovému složení vzorků strusky a vstupního materiálu (hodnota $\delta^{60}\text{Ni}$ mezi $0,56 \pm 0,06\%$ a $1,00 \pm 0,06\%$). Rovnoměrnost hodnot $\delta^{60}\text{Ni}$ v rámci různých typů vzorků na lokalitě 15 spočívá v jejím umístění. Tato lokalita se nachází ve směru převládajícího směru větru od obou zdrojů kontaminace, proto zde byly naměřeny i vyšší koncentrace Cu a Ni. Izotopové složení Ni v organickém horizontu na lokalitě

15 se na rozdíl od těch na lokalitě 4 a 5 shoduje s izotopovým složením ve strusce a vstupním materiálu (viz. Obr. 28).

Delta hodnota poměru izotopů ^{65}Cu a ^{63}Cu ($\delta^{65}\text{Cu}$) se pohybuje v rozmezí -0,06 a -3,94‰. Hodnota $\delta^{65}\text{Cu}$ v závislosti na koncentraci Cu ve vzorcích je znázorněna na Obr. 29. Nejlehčí izotopová frakce mědi byla zjištěna v podloží (hodnota $\delta^{65}\text{Cu}$ mezi $-3,52 \pm 0,32\%$ a $-3,04 \pm 0,16\%$). Struska a vstupní materiál mají totožné hodnoty $\delta^{65}\text{Cu}$ ($-1,68 \pm 0,04\%$ u strusky a $-1,68 \pm 0,15\%$ u vstupního materiálu). Nejtěžší izotopy byly naměřeny u lišejníků a sněhu. Hodnota $\delta^{65}\text{Cu}$ u lišejníků se pohybuje v rozmezí -0,35 a -0,06 ‰, u sněhu pak v rozmezí -1,07 a -0,24‰. Hodnota $\delta^{65}\text{Cu}$ kolísala u většiny půdních vzorků od $-0,43 \pm 0,08\%$ do $-2,40 \pm 0,04\%$. Půdy v neznečištěných lokalitách obecně obsahují izotopově lehčí Cu, než je tomu u podloží. Proces zvětrávání podloží se podílí na tvorbě půdy, tudíž má velký vliv na izotopovou frakcionaci. Na základě vyhodnoceného izotopového složení Cu v půdách ve studované oblasti však nebyla tato obecná zásada zjištěna. V organických horizontech kontaminovaných lokalit 4, 5 a 15 byly naměřeny vysoké koncentrace Cu, což koreluje s výskytem těžších izotopů tohoto prvku. Hodnoty $\delta^{65}\text{Cu}$ se v těchto lokalitách od sebe příliš neliší a blíží se hodnotám $\delta^{65}\text{Cu}$ ve strusce a vstupním materiálu (viz Obr. 29). Izotopové složení Cu organického horizontu v nejvzdálenější lokalitě se poměrně shoduje s tím, které se nachází v místním podloží. Hodnota $\delta^{65}\text{Cu}$ se u většiny přírodních vzorků pohybuje mezi $-0,06 \pm 0,06\%$ a $-1,49 \pm 0,22\%$, a není závislá na vzdálenosti od zdroje kontaminace. Nejvzdálenější a nejméně znečištěná lokalita 6 vykazuje totiž podobnou hodnotu $\delta^{65}\text{Cu}$ ve sněhu a lišejníku jako lokality v okolí zdroje emisí. Na Obr. 29 zvýrazněná skupina vzorků lišejníku, sněhu a půdy představuje izotopové složení, které je pravděpodobně ovlivněno některými specifickými procesy frakcionace.

5. Závěr

Hlavním cílem bylo posoudit využitelnost stabilních izotopů Cu a Ni k určení zdroje znečištění životního prostředí v severovýchodním Norsku. Dílčím cílem této práce byla také komparace koncentrací Cu a Ni v jednotlivých typech vzorků, odebraných na 17 lokalitách ve studované oblasti.

Na základě výsledků z výzkumu bylo zjištěno, že: (1) koncentrační analýzy potvrdily vysoké obsahy Cu a Ni zejména v lokalitách umístěných v blízkosti zdroje emitovaných polutantů, a to ve směru převládajícího větru (J(JZ)→S(SV)), (2) severní a severovýchodní transekty jsou vystavovány emisím z huti v Nikelu a ze závodu na zpracování rudy v Zapolarnym, (3) významný rozdíl koncentrací Cu a Ni vykazuje odlišné schopnosti každého vzorku zachycovat (a)nebo akumulovat tyto kovy, (4) hodnoty $\delta^{60}\text{Ni}$ u většiny vzorků sněhu, lišejníku a půdy mají podobné izotopové složení jaké je ve vstupním materiálu (a)nebo ve strusce, zatímco lehčí izotopová frakce Ni byla určena v podloží, (5) značně těžší izotopová frakce Ni byla stanovena v organických horizontech na lokalitách 4 a 5 a v lišejníku na lokalitě 6, což může být dáno dalšími frakcionacemi, způsobenými činnostmi mikroorganismů nebo rostlin, v případě lišejníku pak specifickou vlastností stélky lišejníku pohlcovat kovové částice, (6) hodnoty $\delta^{65}\text{Cu}$ ve vzorcích lišejníku, sněhu a organického horizontu vykazovaly překvapivě těžší izotopovou frakci Cu v porovnání se vzorky strusky, vstupního materiálu a podloží. Tato změna, z hlediska těžších izotopů Cu, může být částečně dána různorodostí ve zpracovávaných rudách. Hlavním důvodem však může být izotopová frakcionace Cu v životním prostředí, která je způsobena výše zmíněnými biogeochemickými procesy. (7) Velká variabilita izotopového složení Cu a Ni byla zjištěna hlavně v organické vrstvě půd, zatímco ve sněhu bylo složení izotopů sledovaných prvků homogenní. Izotopová frakcionace kovů hraje tedy hlavní roli v půdních systémech (Šillerová et al., 2017).

Zajímavým zjištěním bylo, že struska obsahovala lehčí izotopy Cu, než ve vzorcích lišejníku, sněhu a organického horizontu, a než je uvedeno v odborné literatuře.

6. Zdroje

6.1 Tištěné zdroje

- ANDĚL P., 2011: *Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring*. Evernia s.r.o., Liberec, 265 s.
ISBN 978-80-903787-9-7
- ÄYRÄS M. [eds.], 1997: *Regional patterns of heavy metals (Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, V and Zn) and sulphur in terrestrial moss samples as indication of airborne pollution in a 188,000 km² area in northern Finland, Norway and Russia*. *Journal of Geochemical Exploration* 58, 269-281.
- BERG T. [eds.], 2008: *Atmospheric trace element concentrations at Norwegian background sites during 25 years and its relation to European emissions*. *Atmospheric Environment* 42, 7494-7501.
- BERNES C., 1993: *The Nordic Environment – Present State, Trends and Threats*. Nordic Council of Ministers, Denmark 212 s.
ISBN 92 9120 185 5
- BRANIŠ M., HŮNOVÁ I. [eds.], 2009: *Atmosféra a klima – Aktuální otázky ochrany ovzduší*. Karolinum, Praha, 351 s.
ISBN 978-80-246-1598-1
- BULLEN T. D., 2011: *Chapter 10: Stable Isotopes of Transition and Post-Transition Metals as Tracers in Environmental Studies*. In: BASKARAN M. [eds.], 2011: *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry*. *Advances in Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 177-203.
- CIMOVA N. [eds.], 2016: *Lead fluxes and 206Pb/207Pb isotope ratios in rime and snow collected at remote mountain-top locations (Czech Republic, Central Europe): Patterns and sources*. *Atmospheric Environment* 143, 51-59.
- CHRASTNÝ V. et ŠILLEROVÁ H., 2016: *Analýza stabilních izotopů*. ČZU v Praze, 67 s.
- FERGUSSON J. E., 1990: *The heavy elements: Chemistry, Environmental Impact and Health Effects*. Pergamon Press, Oxford, New York, Seoul, Tokyo, 614 s.
ISBN 0-08-040275-5

- GAROFALI K., ROBINSON R. et THOENNESSEN M., 2012: *Discovery of chromium, manganese, nickel, and copper isotopes*. Atomic Data and Nuclear Data Tables 98, 356-372.
- GREGUREK D., REIMANN C. et STUMPFL E. F., 1998: *Mineralogical fingerprints of industrial emissions – an example from Ni mining and smelting on the Kola Peninsula, NW Russia*. The Science of the Total Environment 221, 189-200.
- HOLOUBEK I., 2000: *Persistentní, bioakumulativní a toxické látky v prostředí*. Klinická onkologie. Masarykova univerzita v Brně. 21-24.
- NISKAARA H., REIMANN C. et CHEKUSHIN V., 1996: *Distribution and pathways of heavy metals and sulphur in the vicinity of the copper-nickel smelters in Nikel and Zapolarnij, Kola Peninsula, Russia, as revealed by different sample media*. Applied Geochemistry 11, 25-34.
- RATIÉ G. [eds.], 2016: *Nickel isotope fractionation during laterite Ni ore smelting and refining: Implications for tracing the sources of Ni in smelter-affected soils*. Applied Geochemistry 64, 136-145.
- REIMANN C. [eds.], 1996: *Regional variation of snowpack chemistry in the vicinity of Nikel a Zapolarnij, Russia, northern Finland and Norway*. The Science of the Total Environment 182, 147-158.
- REIMANN C. [eds.], 1998: *Comparison of elemental contents in O- and C-horizon soils from the surroundings of Nikel, Kola Peninsula, using different grain size fractions and extractions*. Geoderma 84, 65-87.
- REIMANN C. [eds.], 2001: *Multi-element, multi-medium regional geochemistry in the European Arctic: element concentration, variation and correlation*. Applied Geochemistry 16, 759-780.
- RICHARDSON D. H. S., 1991: *Lichens as Biological Indicators – Recent Developments*. In: JEFFREY D. W. & MADDEN B., 1991: *Bioindicators and Environmental Management*. Academic Press, London, 458 s. ISBN 0-12-382590-3

- ROVINSKY F. [eds.], 1993: *Heavy metals: Long-range transport in the atmosphere and deposition with precipitation*. In: WORLD METEOROLOGICAL ORGANIZATION, GLOBAL ATMOSPHERE WATCH (A system for environmental pollution monitoring and research): Extended Abstracts of Papers Presented at the WMO REGION VI CONFERENCE ON THE MEASUREMENT AND MODELLING OF ATMOSPHERIC COMPOSITION CHANGES INCLUDING POLLUTION TRANSPORT. (Sofia, Bulgaria, 4-8 October 1993). WMO, 67-70.
- SIMONETTI A., GARIÉPY C. et CARIGNAN J., 2000a: *Pb a Cr isotopic compositions of snowpack from Québec, Canada: Inferences on the sources and deposition budgets of atmospheric heavy metals*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 1, 5-20.
- SIMONETTI A., GARIÉPY C. et CARIGNAN J., 2000b: *Pb and Sr isotopic evidence for sources of atmospheric heavy metals and their deposition budgets in northeastern North America*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 20, 3439-3452.
- SIMONETTI A., GARIÉPY C. et CARIGNAN J., 2003: *Tracing sources of atmospheric pollution in Western Canada using the Pb isotopic composition and heavy metal abundance of epiphytic lichens*. *Atmospheric Environment* 37, 2853-2865.
- SIMONETTI A. [eds.], 2004: *Pb isotopic investigation of aircraft-sampled emissions from the Horne smelter (Rouyn, Québec): Implications for atmospheric pollution in northeastern North America*. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 16, 3285-3294.
- STEINNES E., BERG T. et UGGERUD H. T., 2011: *Three decades of atmospheric metal deposition in Norway as evident from analysis of moss samples*. *Science of the Total Environment* 412-413, 351-358.
- ŠILLEROVÁ H. [eds.], 2017: *Biological processes complicate isotope tracing of Ni and Cu in the environment – Evidences from North-East Norway*. *Environmental Pollution*, under review.

- VIRKKULA A. [eds.], 1993: *Air pollutants in North-Eastern Finnish Lapland Close to the Kola Peninsula Industrial Areas*. In: World Meteorological Organization, Global Atmosphere Watch (A system for environmental pollution monitoring and research), 1993: *Extended Abstracts of Papers Presented at the WMO Region VI Conference in the Measurement and Modelling of Atmospheric Composition changes including Pollution Transport (Sofia, Bulgaria, 4-8 October 1993)*. WMO/TD-NO. 563, 253 s.
- VOLDRICHOVA P. [eds.], 2014: *Zinc isotope systematics in snow and ice accretions in Central European mountains*. *Chemical Geology* 388, 130-141.
- WEISS D. J. [eds.], 2008: *Application of Nontraditional Stable-Isotope Systems to the Study of Sources and Fate of Metals in the Environment*. *Environmental Science & Technology*, February 1, 655-664.
- WIEDERHOLD J. G., 2015: *Metal Stable Isotope Signatures as Tracers in Environmental Geochemistry*. *Environ. Sci. Technol.* 49, 2606-2624.

6.2 Internetové zdroje

- AC24, s.r.o., 2016: *Energie nulového bodu: Mimosemská technologie, která změní vše?* Online: <http://www.ac24.cz/zpravy-ze-sveta/9032-energie-nulovy-bod>, cit. 19. 2. 2017
- CAMECA, 2016: *IMS 7f-GEO. High Performance Compact SIMS for Geoscience Laboratories*. Online: <http://www.cameca.com/instruments-for-research/ims7fgeo.aspx>, cit. 31. 3. 2017.
- ČESKÁ GEOLOGICKÁ SLUŽBA (ČGS), 2007: *On-line Geologická encyklopedie. Půda*. Online: <http://www.geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?puda>, cit. 4. 2. 2017.
- ČZU v Praze, 2016: *ISOFIN. O projektu*. Online: <https://www.fzp.czu.cz/cs/r-6899-projekty-a-spoluprace-s-praxi/r-6923-projekty/r-7665-isofin>, cit. 18. 9. 2016.
- GERALD ZOJER'S BLOG, 2016: *From Murmansk to Nikel: Environmental Disaster on the Kola Peninsula*. Online: <https://gerald-zojer.com/blog/from-murmansk-to-nikel-environmental-disaster-on-the-kola-peninsula/>, cit. 18. 12. 2016.

- NOAA (National Oceanic and Atmospheric Administration), 2014: *Air Toxic Overview*. Online: http://www.arl.noaa.gov/airtoxics_general.php, cit. 8. 10. 2016.
- NUTTALL M. [eds.], 2005: *Encyclopedia of the Arctic*. Routledge. ISBN 1-57958-437-3 In: Web of INTERACT: Online: <http://www.eu-interact.org/outreach2/glossary/a-c/arctic-haze/>, cit. 6. 11. 2016.
- VELEBIL D., 2008: *Přehled vybraných minerálů*. Online: <http://www.velebil.net/mineraly/prehled>, cit. 11. 3. 2017.
- Velvyslanectví Norského království v Praze, 2016: *Ekologie*. Online: <http://www.noramb.cz/arkiv/Basisartikler---Oversettelser/Ikke-brukt/environment/cooperation/#.V95bHfCLTIV>, cit. 18. 9. 2016.

7. Přílohy

7.1 Seznam příloh

Obr. 30 Kouřová vlečka z huti v Nikelu (pohled od západu)

Obr. 31 Kouřová vlečka z huti v Nikelu nad konferenčním centrem Svanhovd (pohled od východu)

Obr. 32 Kouřová vlečka (šedá) z huti v Nikelu nad zasněženou řekou Pasvik (pohled od severozápadu)

Obr. 33 Vlevo v pozadí nerozptýlená kouřová vlečka (šedá) z huti v Nikelu (pohled od západu)



Obr. 30 Kouřová vlečka z huti v Nikelu (pohled od západu)

Foto: I. Gábová



Obr. 31 Kouřová vlečka z huti v Nikelu nad konferenčním centrem Svanhovd (pohled od východu)

Foto: I. Gábová



Obr. 32 Kouřová vlečka (šedá) z huti v Nikelu nad zasněženou řekou Pasvik (pohled od severozápadu)

Foto: I. Gábová



Obr. 33 Vlevo v pozadí nerozptýlená kouřová vlečka (šedá) z huti v Nikelu (pohled od západu)

Foto: I. Gábová