

Institute of Geology  
Academy of Sciences



# Distribuce a dynamika rtuti v lesních ekosystémech

Tomáš Navrátil a kol.  
oddělení Environmentální geologie a geochemie

---

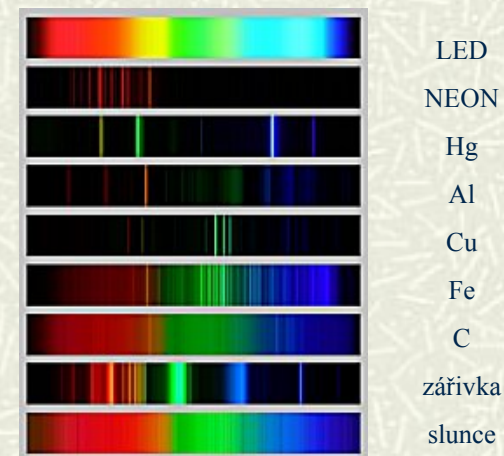
# Rtut' - specifika

- kapalný prvek (RT)
- ušlechtilý prvek
- vysoká tense par
- povrchové napětí, elektrická vodivost
- spektroskopické chování
- lipofilní charakter



elektrody  
spínače (důlní)

- ◆ Hg ve sloučeninách: oxidační číslo 2+
- ◆ tvorba kovalentních vazeb
- ◆ neochota k iontovým interakcím
- ◆ vazby výhradně jednoduché
- ◆ Hg-S
- ◆ nápadná ochota ke tvorbě Hg-C vazeb

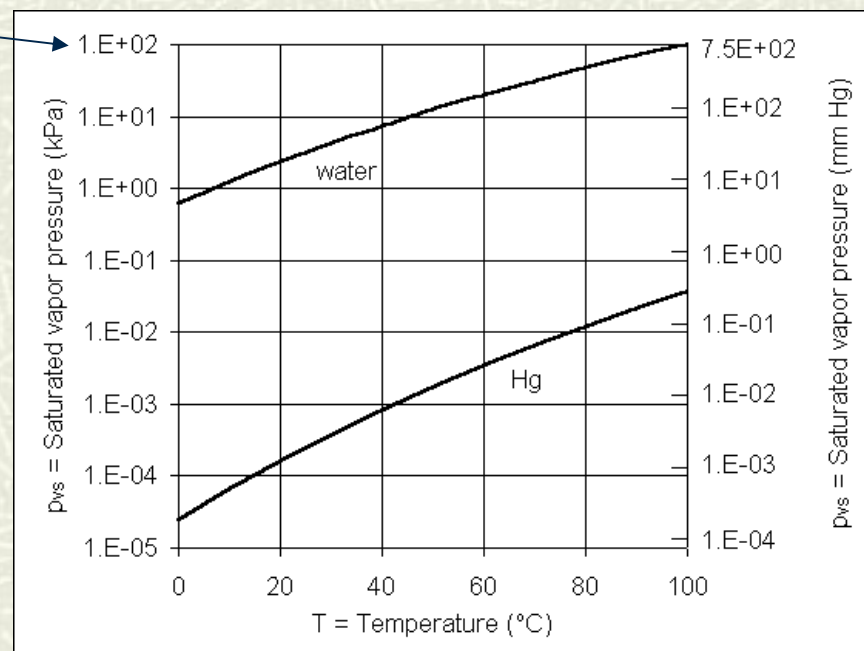


# Rtut' - tenze

atm.tlak

VYSOKÁ TENZE PAR  $\text{Hg}^{(0)}$

Mobilní forma :  $\text{Hg}^{(0)}$



UŠLECHTILÝ CHARAKTER Hg: snadná redukce sloučenin na prvek

Proč se stabilizují vzorky před stanovením rtuti silnými oxidačními činidly?

[ Typická stabilizace:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{HNO}_3$  nebo  $\text{KBrO}_3 / \text{KBr} / \text{HCl}$  ]

# Rtuť



9	10	11	12	13	14	15	16	17	18																		
III	VIII	IB	IIB	IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	0																		
nekovy									Helium 2 4,002602(2)																		
alkalické kovy									Neon 10 20,1797(6)																		
alkalické zemní kovy									Argon 18 39,948(1)																		
vzácné plyny									Krypton 36 83,803(1)																		
halogeny									Xenon 54 131,29(2)																		
metalloidy									Radon 86 222,017(8)																		
přechodné kovy																											
jiné kovy																											
vzácné zemní prvky																											
Scandium 21 44,955912(2)	Titanium 22 47,88271(2)	Vanadium 23 50,94151(2)	Krom 24 51,99616(2)	Mangan 25 54,938044(2)	Železo 26 55,845(2)	Kobalt 27 58,933194(2)	Nikl 28 58,6934(2)	Měď 29 63,546(2)	Cín 30 65,38(2)	Galium 31 69,723(1)	Germanium 32 72,630(2)	Arsen 33 74,92160(2)	Selen 34 78,9718(8)	Brom 35 79,904(1)	Křemík 14 28,0855(3)	Kyslík 16 15,999(3)	Fosfor 15 30,973761(2)	Síra 16 32,06(6)	Chlor 17 35,4527(8)	Fluor 9 18,9984032(2)	Neon 10 20,1797(6)						
Indium 49 114,818(3)	Kadmium 48 112,411(8)	Stříbro 47 107,8682(2)	Železo 26 55,845(2)	Nikl 28 58,6934(2)	Měď 29 63,546(2)	Kobalt 27 58,933194(2)	Nikl 28 58,6934(2)	Měď 29 63,546(2)	Cín 30 65,38(2)	Galium 31 69,723(1)	Germanium 32 72,630(2)	Arsen 33 74,92160(2)	Selen 34 78,9718(8)	Brom 35 79,904(1)	Křemík 14 28,0855(3)	Kyslík 16 15,999(3)	Fosfor 15 30,973761(2)	Síra 16 32,06(6)	Chlor 17 35,4527(8)	Fluor 9 18,9984032(2)	Neon 10 20,1797(6)						
Uran 92 238,02891(3)	Plutonium 94 244,06422(2)	Americký 95 243,02891(3)	Kurciový 96 247,07715(2)	Berkeliový 97 247,07131(2)	Kalifornský 98 251,0833(2)	Einsteinium 99 252,0833(2)	Fermiový 100 252,0833(2)	Mendelevium 101 257,10(2)	Nobelium 102 259,10(2)	Lawrenciový 103 260,10(2)	Rutherfordiový 104 261,10(2)	Dubniový 105 262,10(2)	Roentgeniový 106 263,10(2)	Kopernicium 107 263,10(2)	Nihoniový 108 264,10(2)	Oganeson 109 269,10(2)	Ununnilium 110 270,10(2)	Ununnilium 111 271,10(2)	Ununnilium 112 272,10(2)	Ununnilium 113 273,10(2)	Ununnilium 114 274,10(2)	Ununnilium 115 275,10(2)	Ununnilium 116 276,10(2)	Ununnilium 117 277,10(2)	Ununnilium 118 278,10(2)	Ununnilium 119 279,10(2)	Ununnilium 120 280,10(2)

⚠ toxický prvek

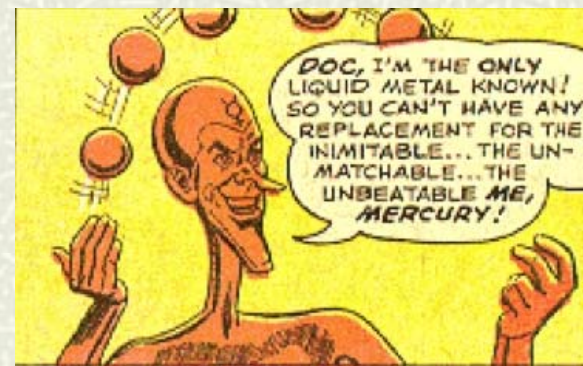
⚠ formy rtuti

- elementární Hg (kovová) Hg<sup>0</sup>
- anorganické sloučeniny Hg resp. Hg soli rtuťnaté (HgS, HgO, HgCl<sub>2</sub>)
- organické sloučeniny Hg (Me-Hg)



# Rtut' - proč by nás to vlastně mělo zajímat?

- # vysoká toxicita
- # zjevná toxicita – Minamata, Niigata 50-60 léta min. století
- # současné výsledky výzkumu – Hg může být toxická pro člověka či živočichy i na územích kde kontaminace není zcela zjevná
- # nebezpečí otravy vyplývá z pravděpodobnosti expozice, přítomné formy Hg, geochemických a ekologických faktorů, které ovlivňují pohyb či změny forem Hg v životním prostředí



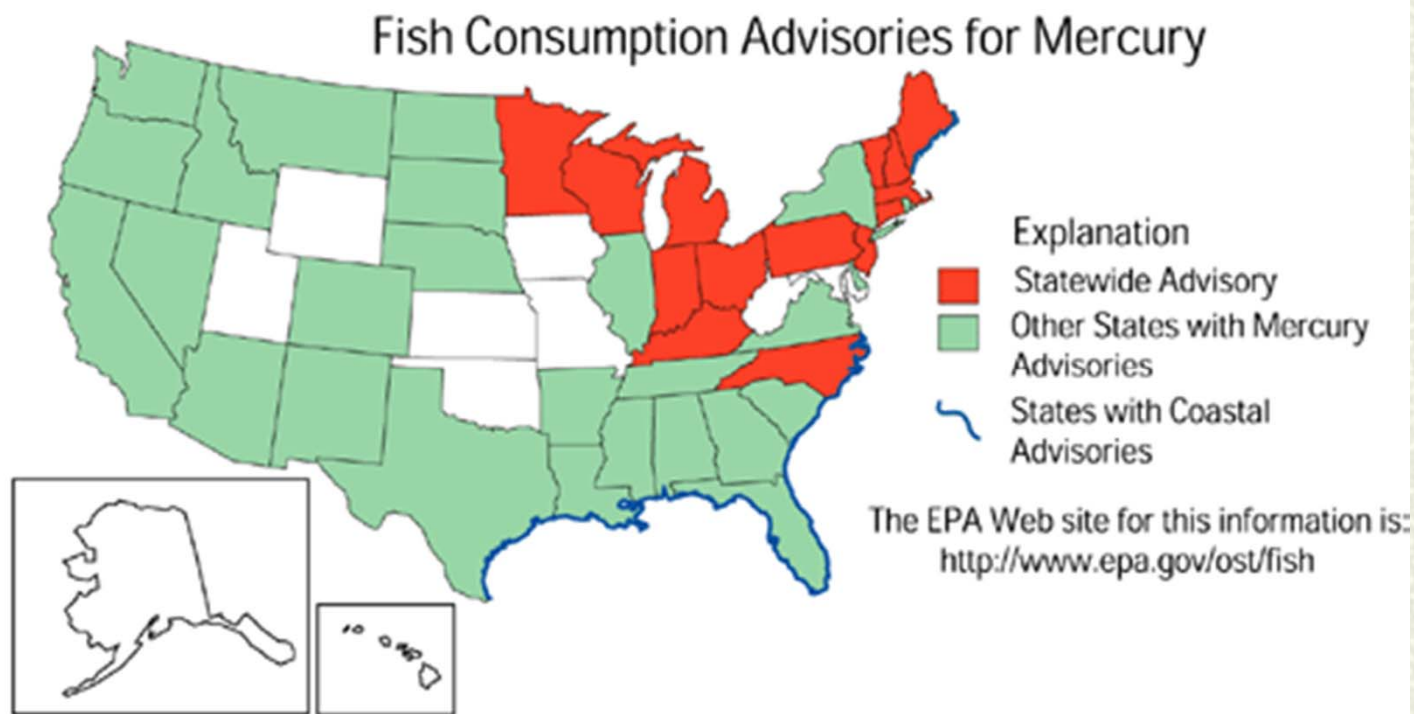
# Rtut' - proč se starat?



Pleasant Lake, Maine



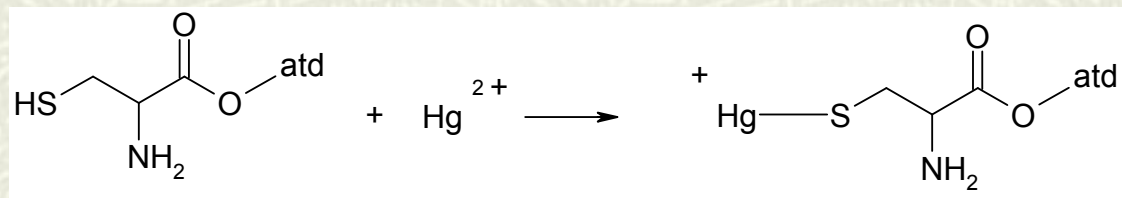
# Doporučení o konzumaci ryb



ZDROJ: <http://www.epa.gov/fishadvisories/advisories/2003/maps/slide14.gif>

# Proč jsou sloučeniny Hg tak toxické?

MERKAPTANY R-SH



Proč jsou sloučeniny rtuťnaté velmi jedovaté?



# Přírodní zdroje Hg

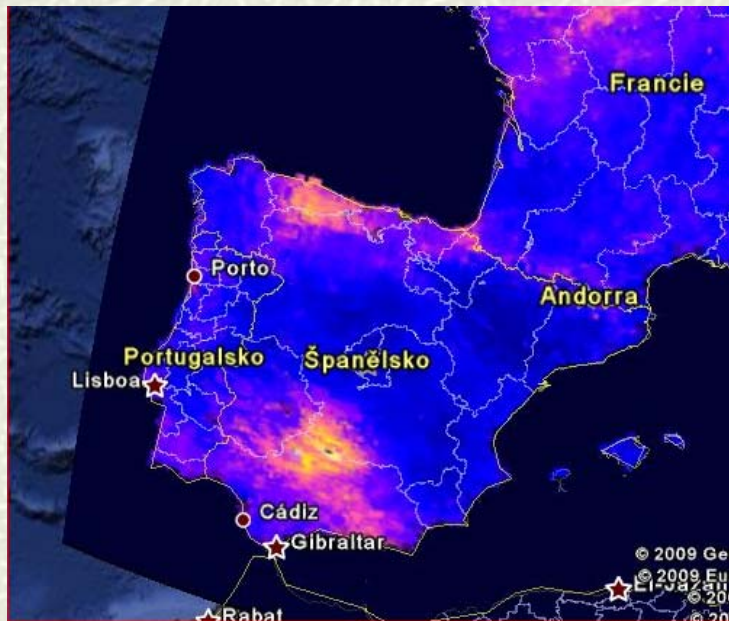
- zvětrávání
- vulkanismus
- geologická ložiska HgS
- mořský sprej a emanace
- lesní požáry

Almadén



# Almaden - Španělsko

Mapa distribuce Hg ve svrchním půdním horizontu

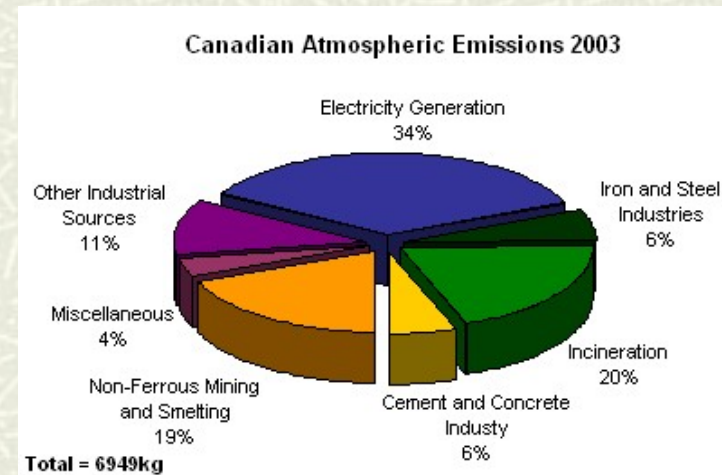


LADO LR, HENGL T, REUTER HI  
HEAVY METALS IN EUROPEAN SOILS...  
Geoderma 148  
2008

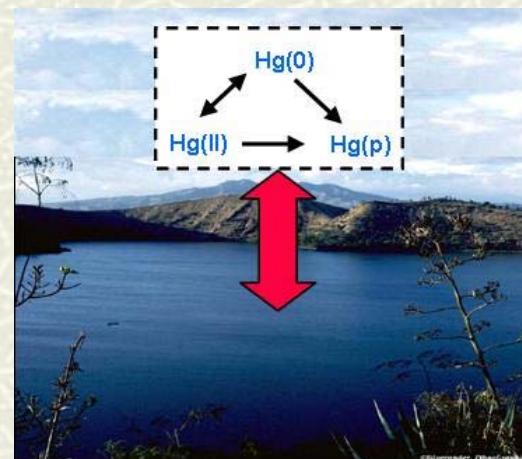
- největší akumulace Hg na světě
- největší kontaminace Hg antropogenní + přirozené zdroje
- pochází odsud 1/3 dosud vytěžené Hg v historii přibližně 250 000 tun
- doly uzavřeny r.2000

# Antropogenní zdroje Hg

- zpracování kovů
- výroba hydroxidů
- spalování fosilních paliv zejména uhlí
- spalování odpadů (zejména zdravotnické)
- lokálně těžba zlata a Hg
- cementárny



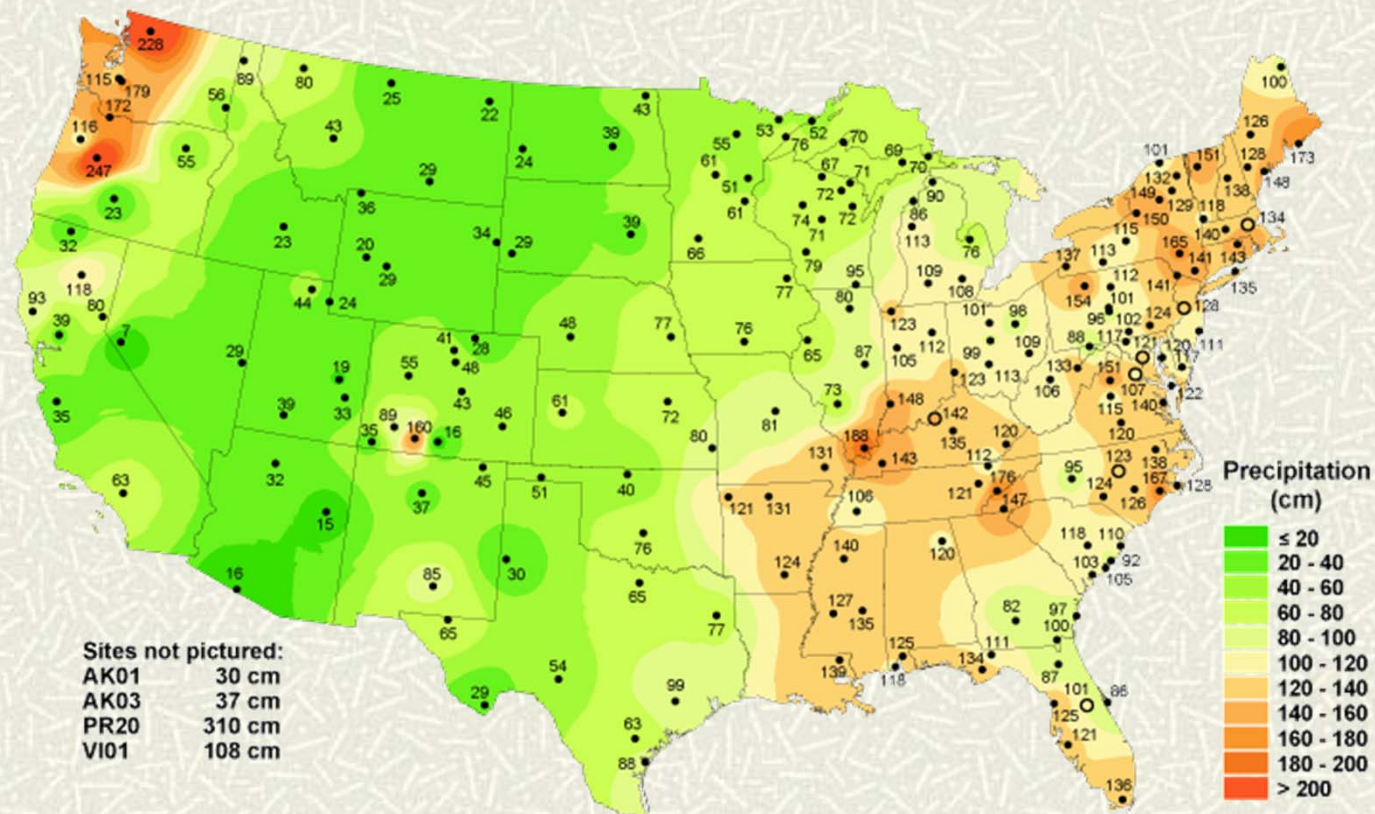
# Rtut' v atmosféře



- elementární Hg
- anorganická Hg – lépe rozpustná
- 15 -20% emitované anorg. Hg je deponováno do 50km od zdroje
- element. Hg má mnohem delší dobu setrvání v atmosféře – proto ji můžeme najít např. i na Antarktidě apod.

# Rtuť v atmosféře - USA

Total precipitation, 2006

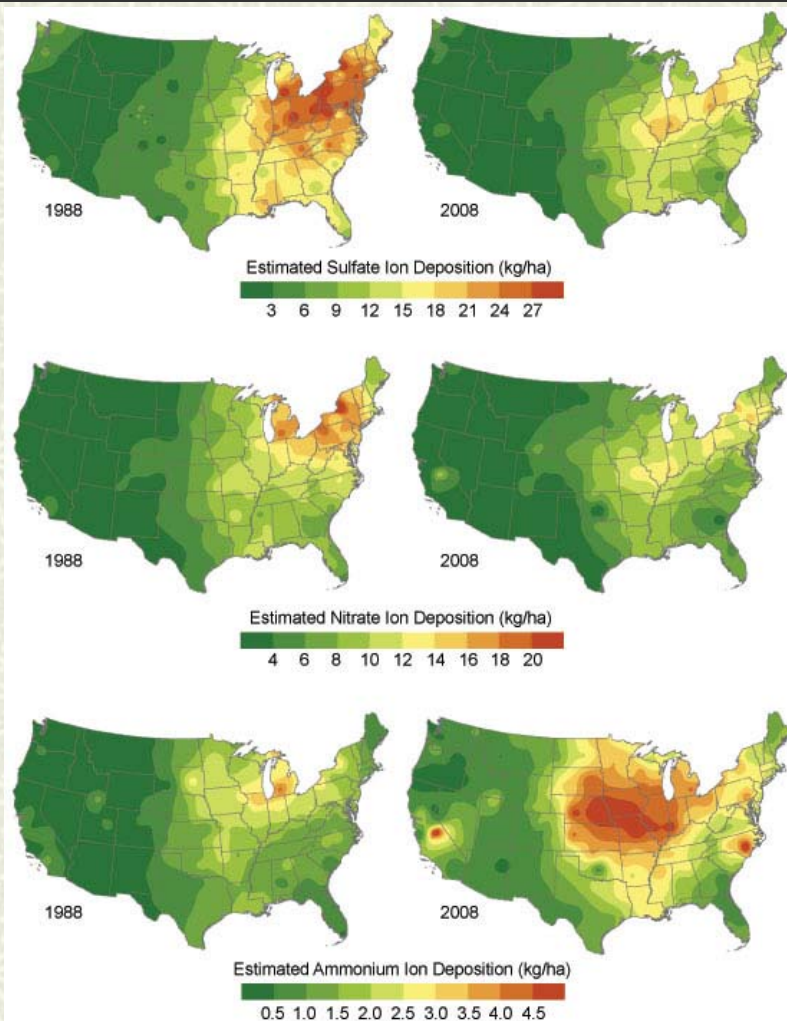


National Atmospheric Deposition Program/National Trends Network  
<http://nadp.sws.uiuc.edu>

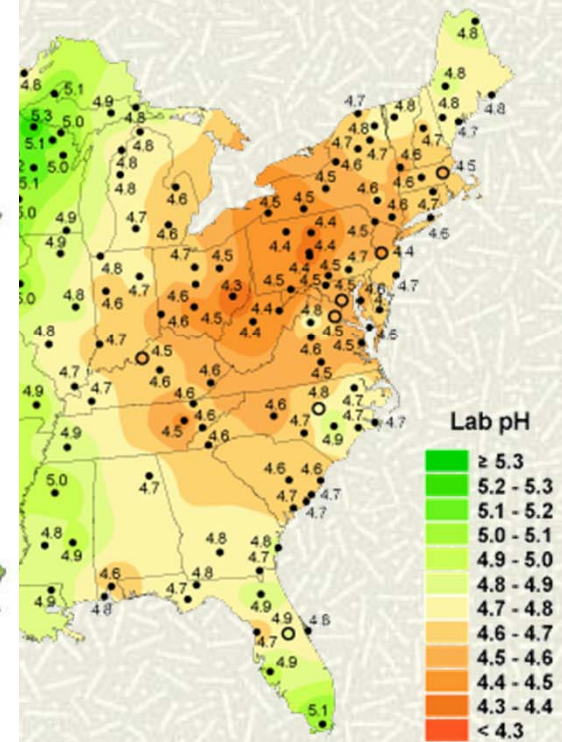
Monitorovací síť NADP-NTN po celém území USA

Zdroj map:  
NADP-NTN  
<http://nadp.sws.uiuc.edu/data/>

# Rtut' v atmosféře - USA

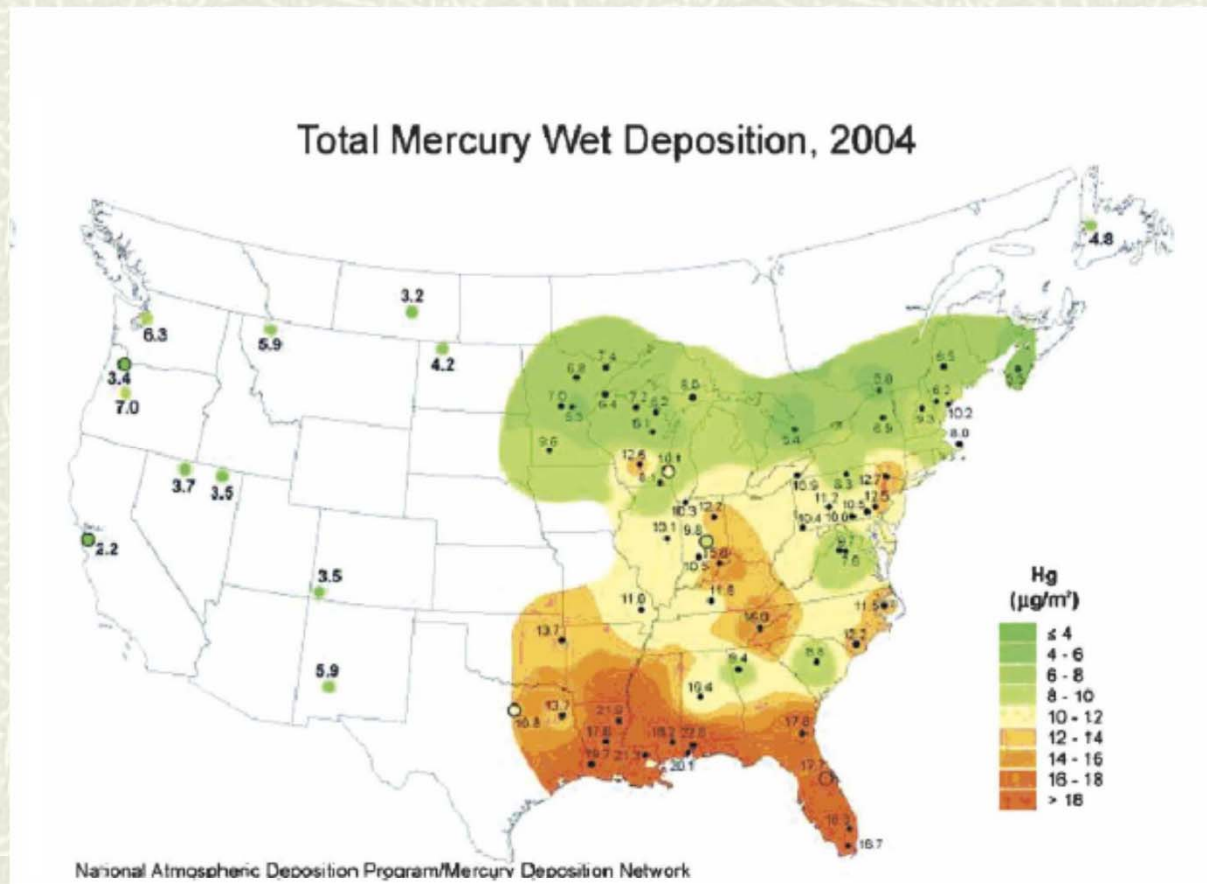


from measurements  
Laboratory, 2006



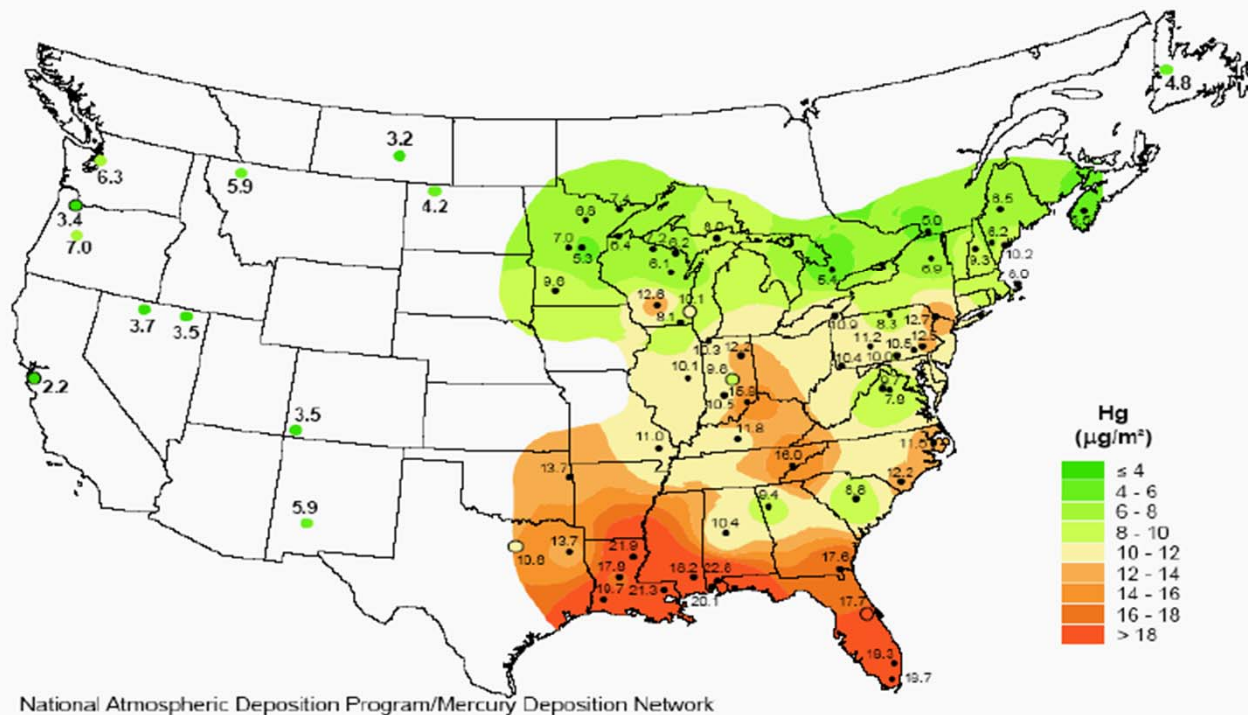
Zdroj map:  
NADP-NTN  
<http://nadp.sws.uiuc.edu/data/>

# Rtut' v atmosféře - USA



# Rtut' v atmosféře - USA

## Mercury Wet Deposition 2004



Monitorovací síť NADP-NTN po celém území USA



# Evropské emise Hg

PACYNA JM, PACYNA EG, AAS W  
CHANGES OF EMISSIONS AND  
ATMOSPHERIC DEPOSITION OF Hg, Pb  
AND Cd  
Atmospheric Environment 43  
2009

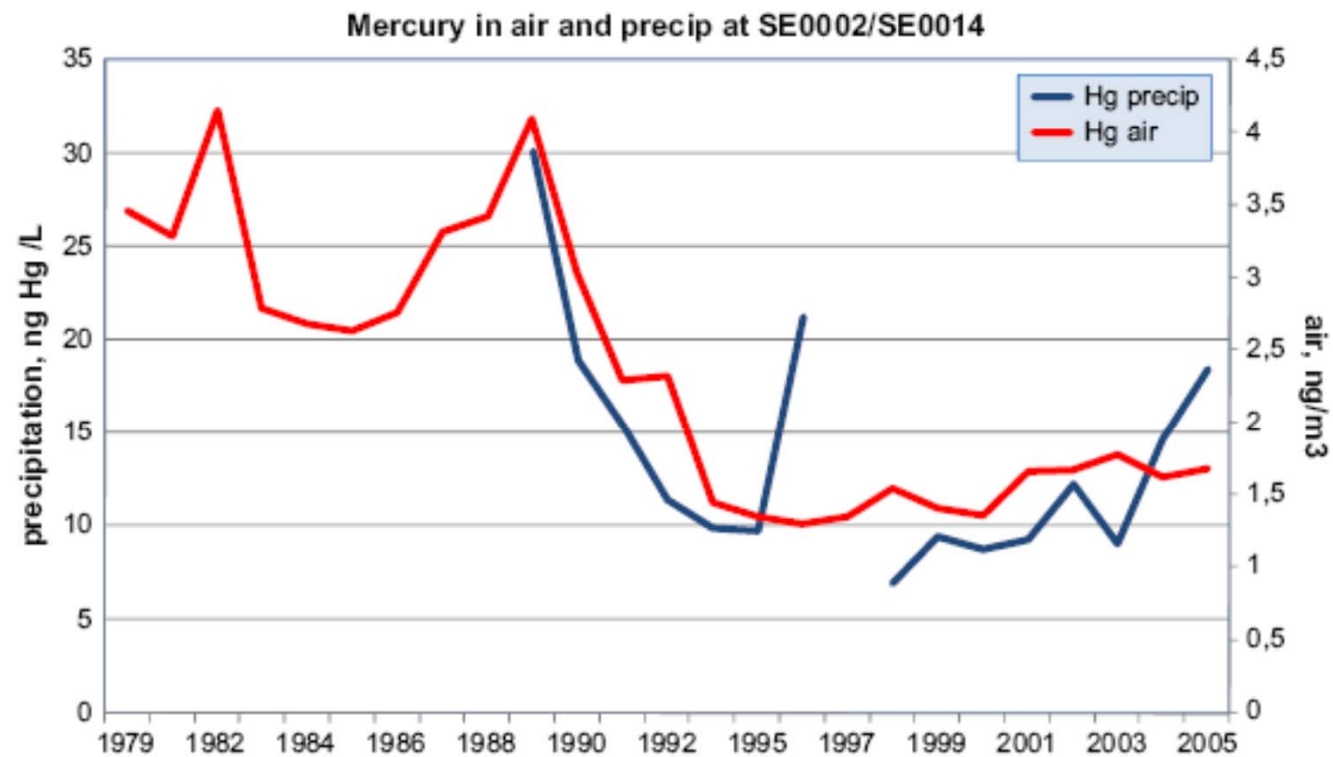
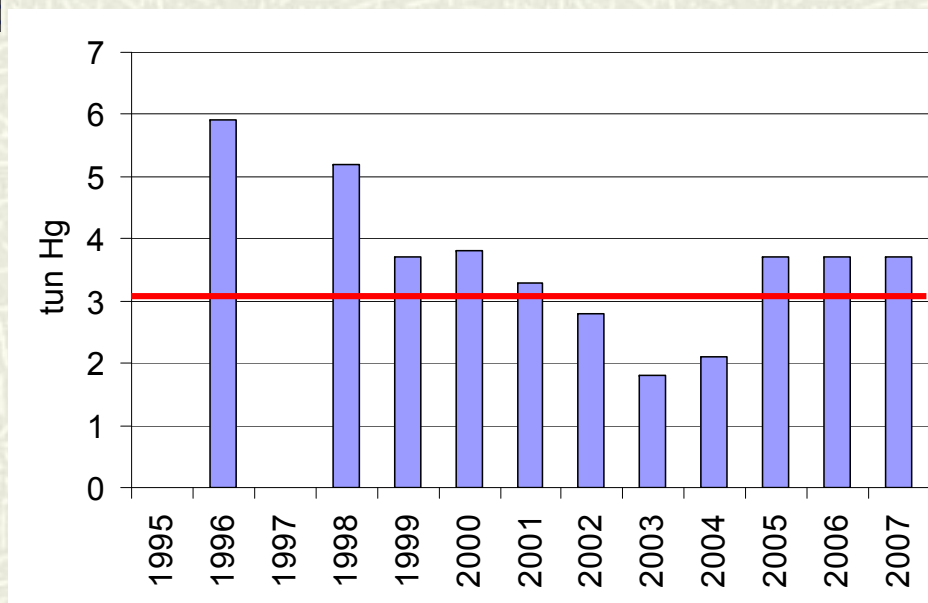


Fig. 4. Change of Hg concentrations in air (total Hg in  $\text{ng m}^{-3}$ ) and precipitation (in  $\text{ng l}^{-1}$ ) at two stations in Sweden.

Asie – 2400t/y

# Emise v ČR, data o kontaminaci ŽP?



ZDROJ: Ročenka životního prostředí 2007

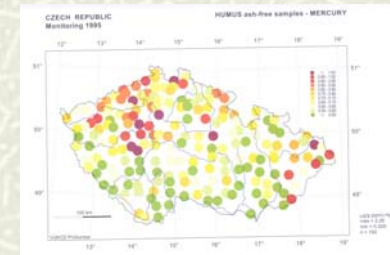
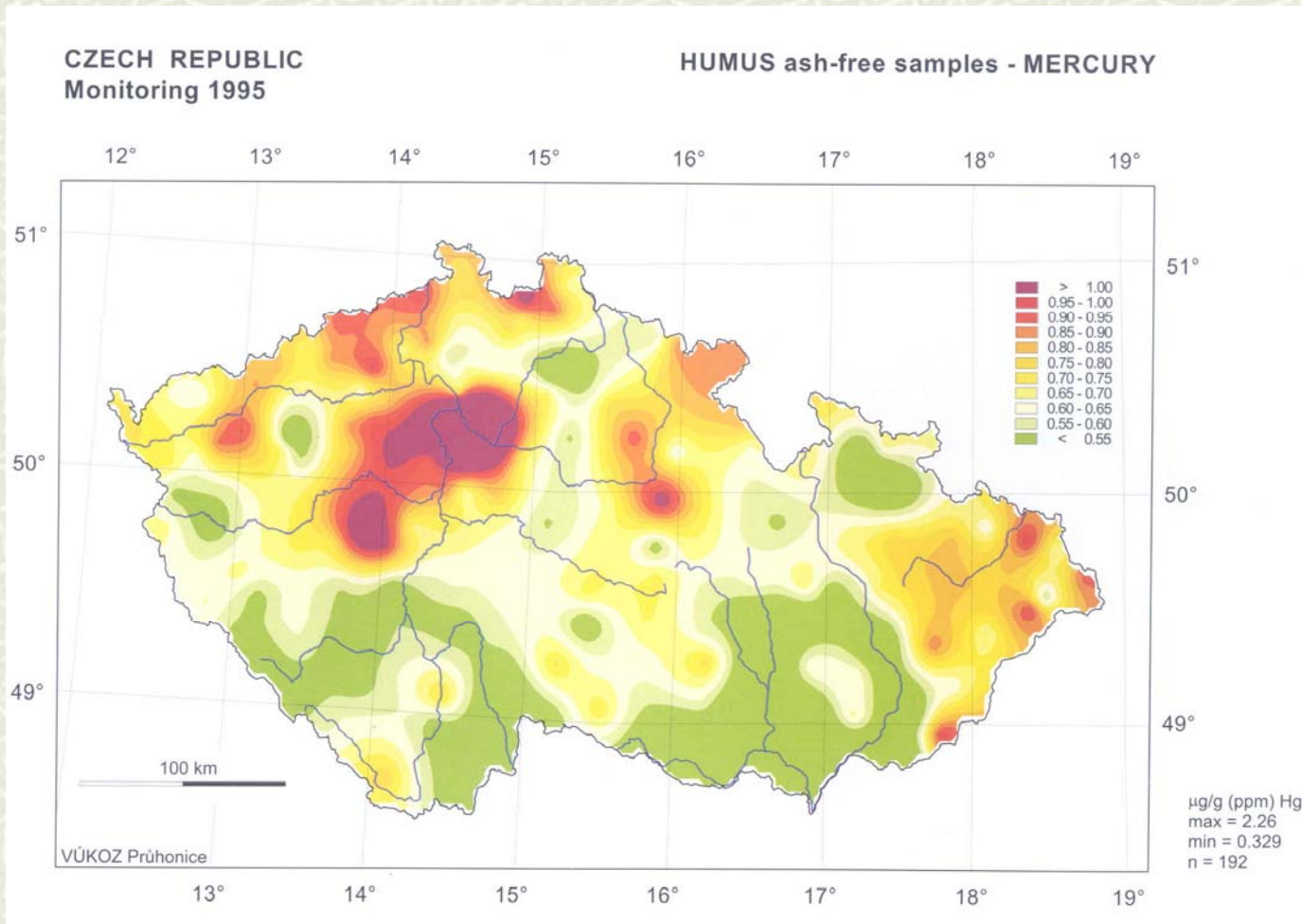
- Jak je na tom ČR v evropském kontextu?
- data o Hg v ČR? <<
- nicméně existují jiná důležitá data o Hg...

Hg, t/y	2006
1 Totals, t/y	241
2 Kazakhstan	42
3 Poland	21
4 Turkey	21
5 Russia (Asian part)	20
6 Ukraine	15.7
7 Russia (European part)	14
8 Greece	13
9 Italy	11
10 Spain (inside EMEP)	9.1
11 Romania	8.3
12 France	7.9
13 United Kingdom	7.5
14 Serbia and Montenegro	5.4
15 Czech Republic	3.8
16 Bulgaria	3.7
17 Slovakia	3.4
18 Uzbekistan	3.3
19 Hungary	3.2
20 Portugal	2.9
21 Germany	2.8
22 Kyrgyzstan	2.1
23 Bosnia and Herzegovina	1.9
24 Belgium	1.8
25 The FYR of Macedonia	1.8

ZDROJ: The EMEP home page-  
[http://www.emep.int/index\\_pollutants.html](http://www.emep.int/index_pollutants.html)

# Hg v lesním humusu

SUCHARA I, SUCHAROVA J  
DISTRIBUTION OF SULPHUR AND HEAVY METALS IN FOREST FLOOR HUMUS OF THE CZECH REPUBLIC  
Water, Air and Soil Pollution 136  
2002

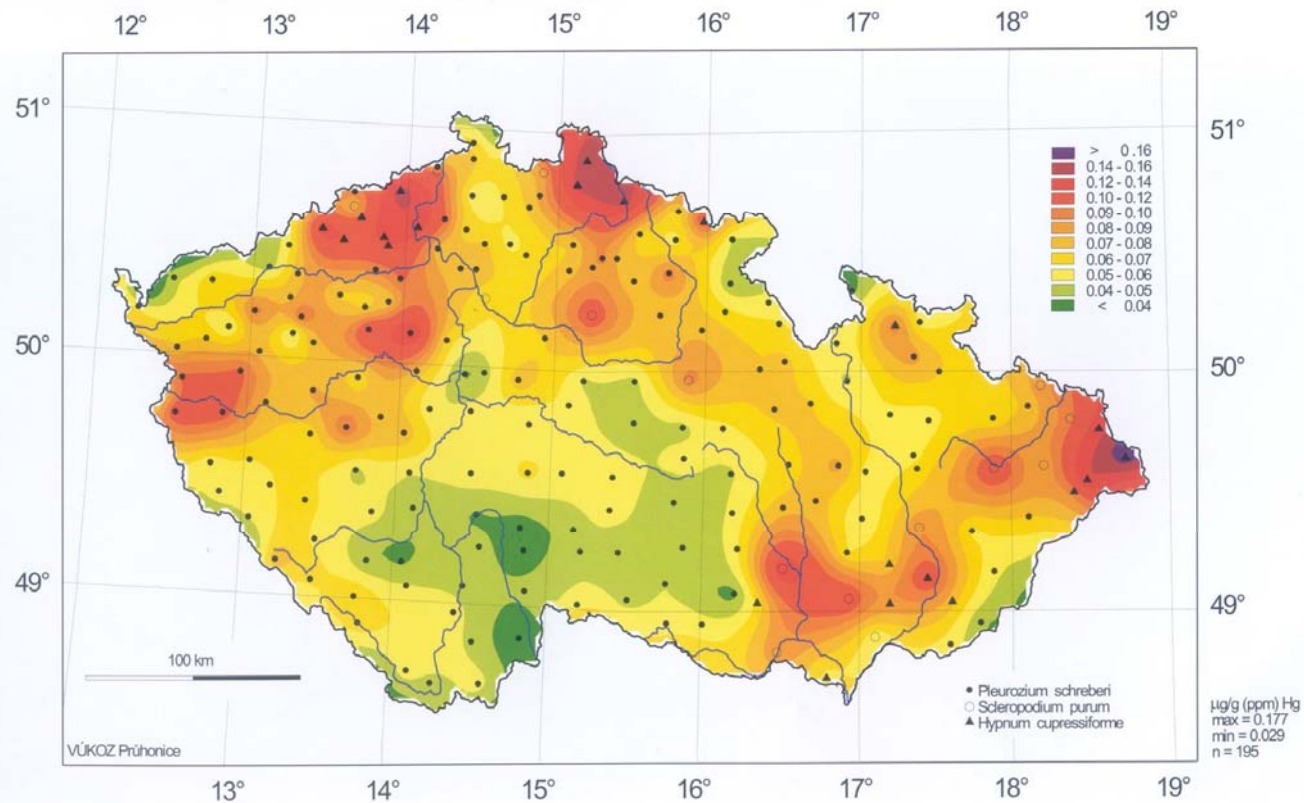


# Hg v mechu

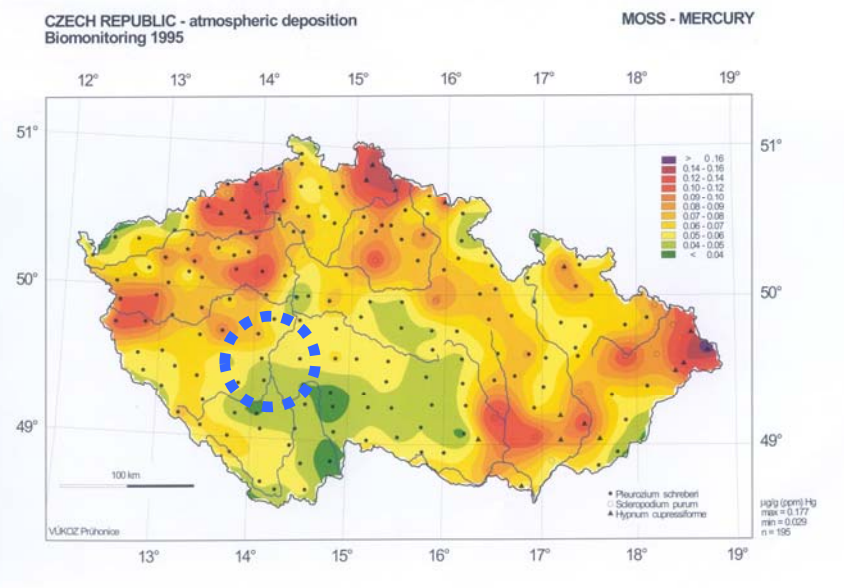
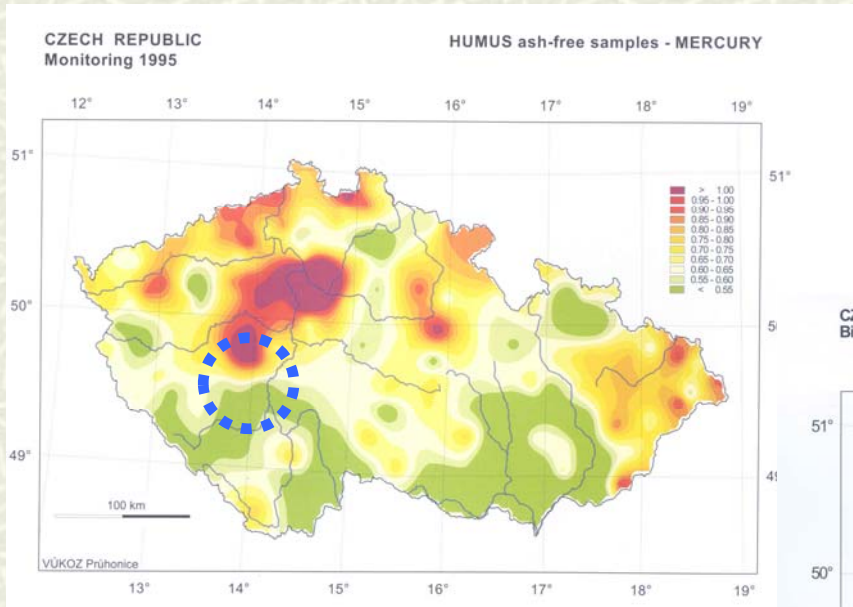
SUCHAROVA J, SUCHARA I  
BIO-MONITORING THE ATMOSPHERIC  
DEPOSITION OF ELEMENTS AND THEIR  
COMPOUNDS USING MOSS ANALYSIS IN  
THE CZECH REPUBLIC – PART I...  
Acta Průhoniciana 77  
2004

CZECH REPUBLIC - atmospheric deposition  
Biomonitoring 1995

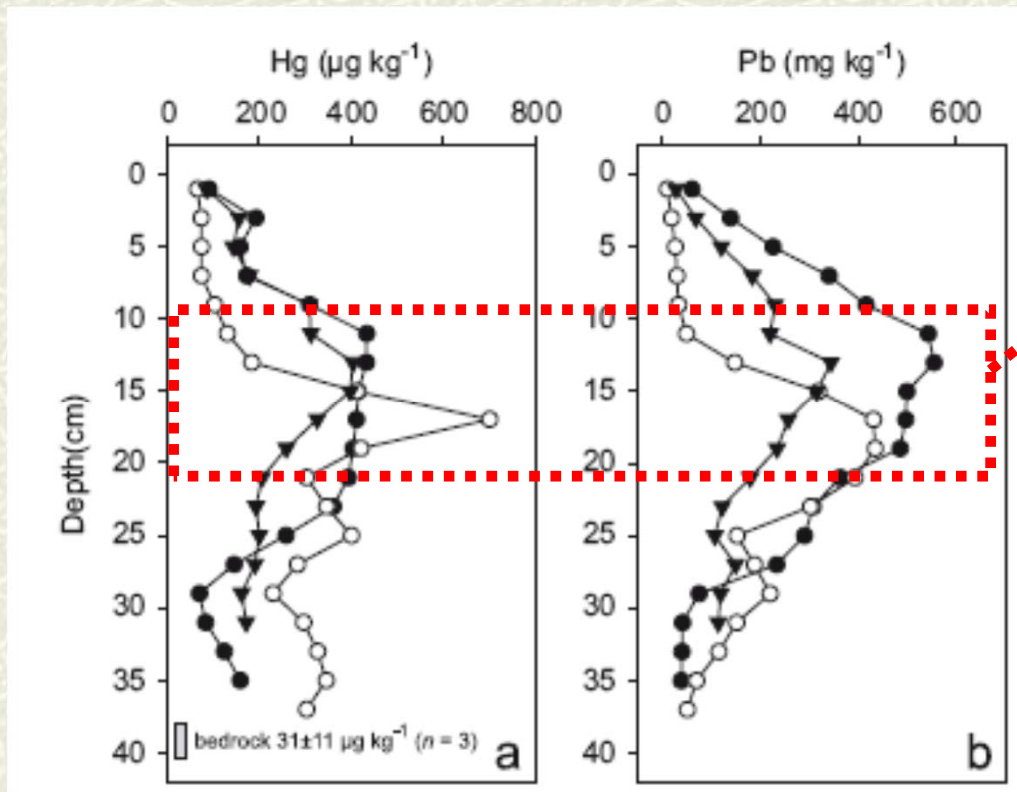
MOSS - MERCURY



# Hg-humus vs Hg-mech



# Záznam depozice Hg - rašelina



60.-80.  
léta  
20.století

ETTLER V, NAVRÁTIL T, MIHALJEVIČ M, ROHOVEC J, ZUNA M, ŠEBEK O, STRNAD L, HOJDOVÁ M  
MERCURY DEPOSITION/ACCUMULATION RATES IN THE VICINITY OF A LEAD SMELTER AS  
RECORDED BY A PEAT DEPOSIT  
Atmospheric Environment 42  
2002

# Povodí Lesní potok (LP)



**Okres:** Kolín

**Plocha povodí:** 0.76 km<sup>2</sup>

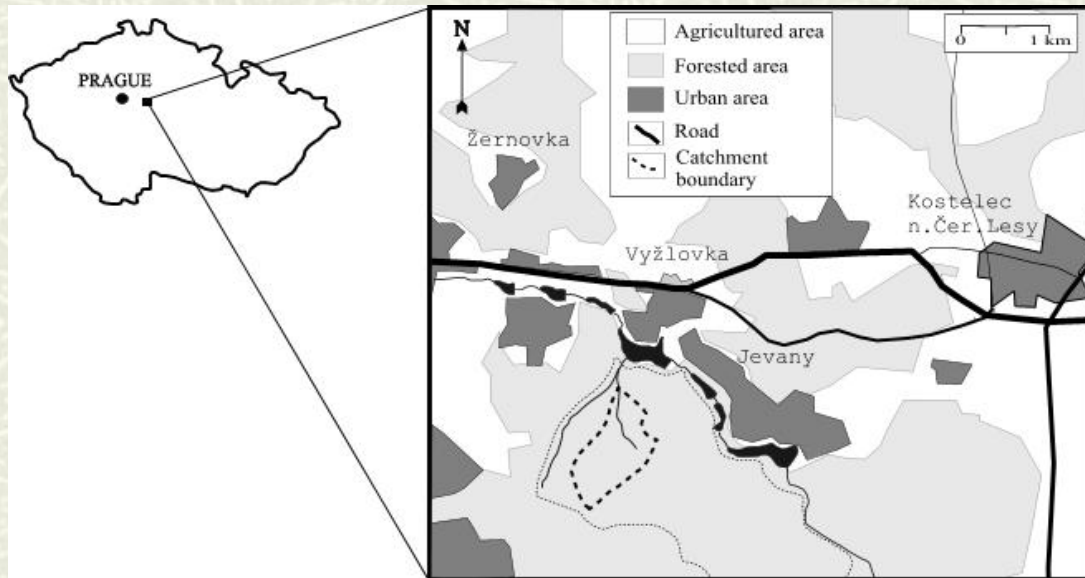
**Rozmezí nadmořských výšek:** 400 – 495 m.n.m

**Vegetační kryt (100%) =** 46% jehl., 53% list.

**Prům. roční teplota:** 7°C

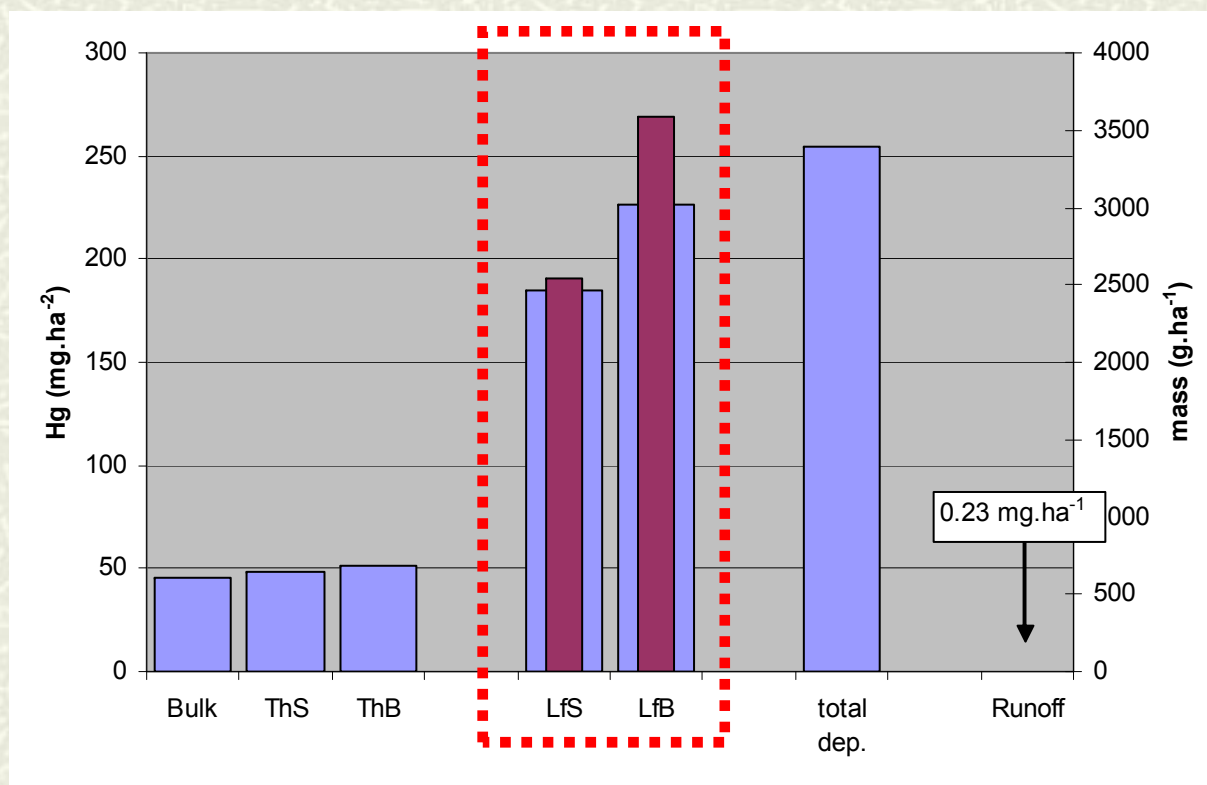
**Prům. roční srážky:** 600 mm

**Geologické podloží:** Říčanský granit



# Látkové toky Hg v lesním ekosystému

- povodí Lesní potok



- látkový vstup opadem - litterfall



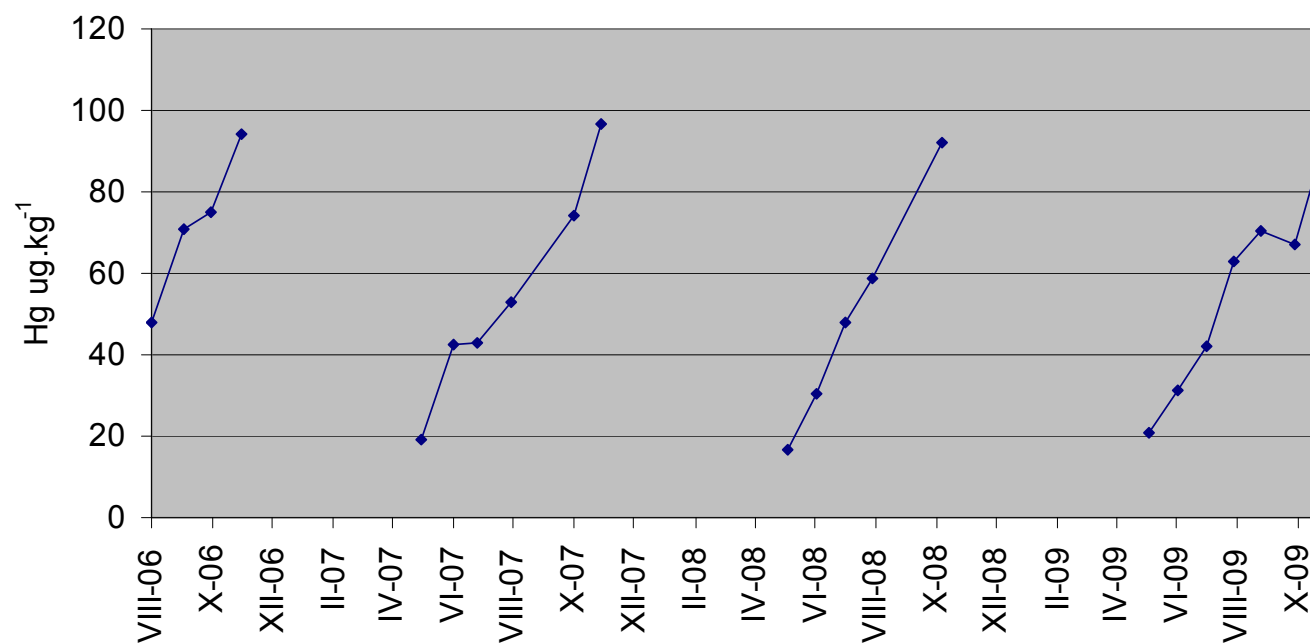
# Hg v respiračních orgánech dřevin



BUK



Změny koncentrace Hg v bukovém listí - povodí LP



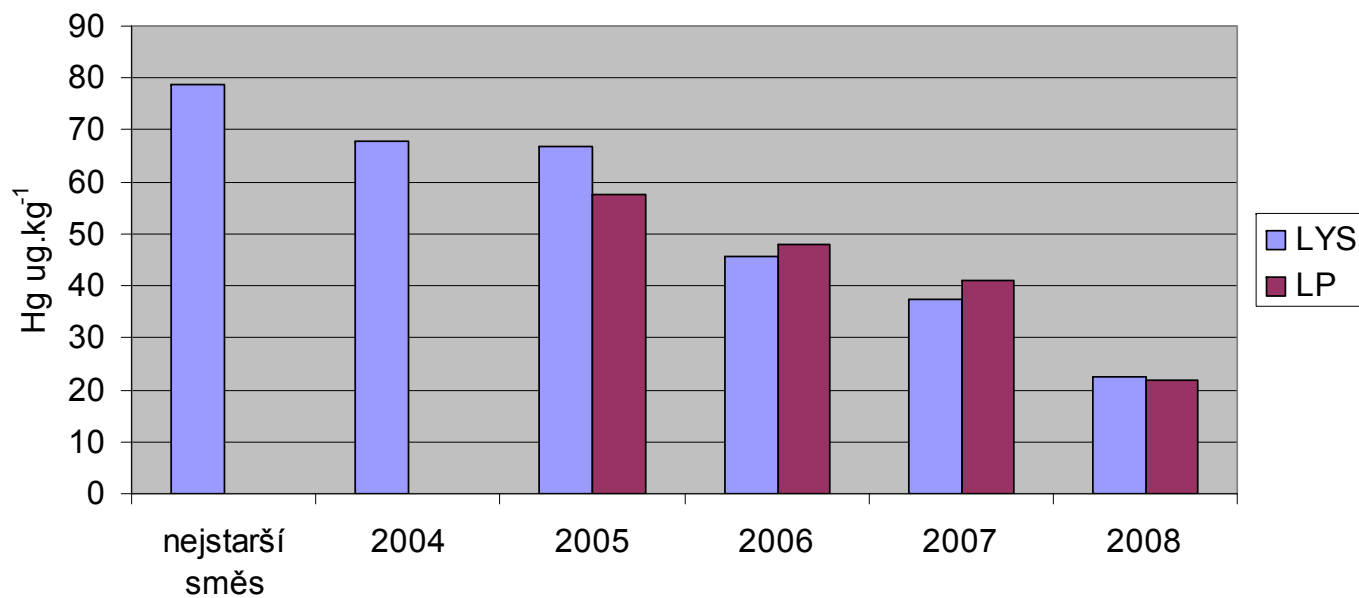
# Hg v respiračních orgánech dřevin



SMRK

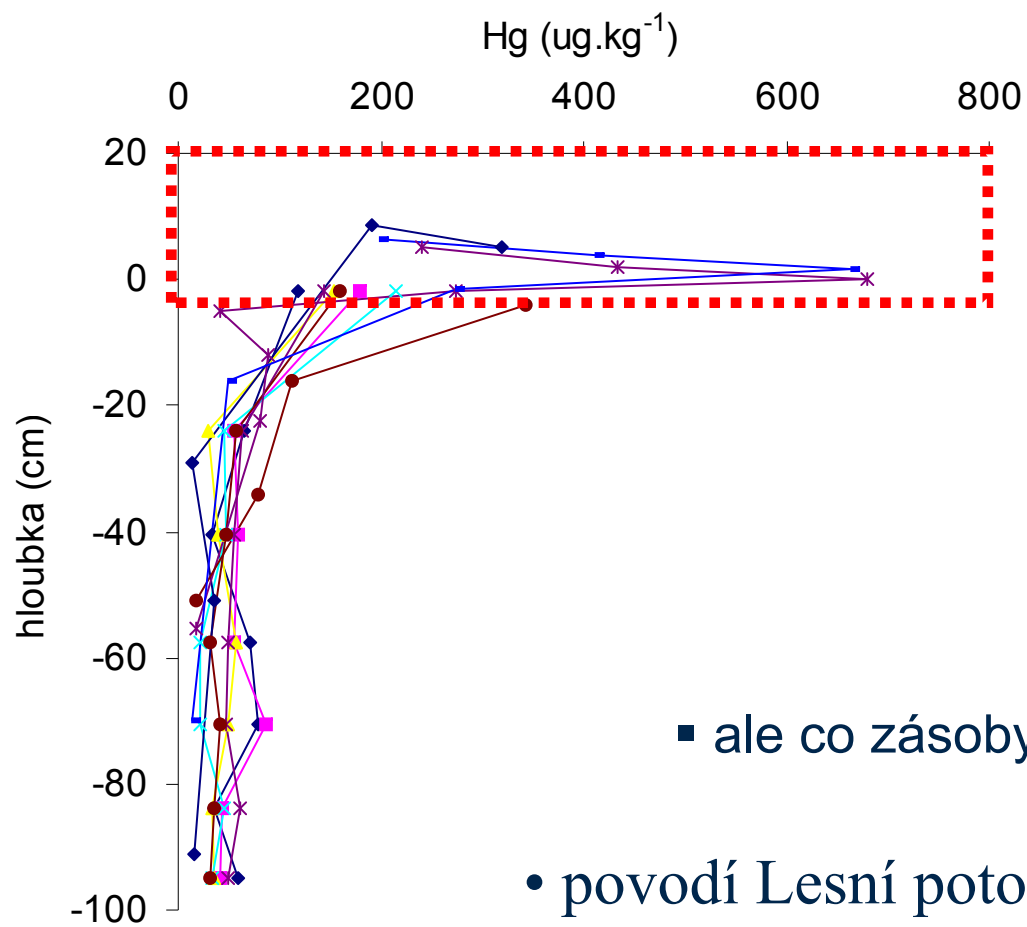


Změny koncentrace Hg v jehlicích smrku - povodí LYS a LP



- depozice listí a jehlic na půdní povrch...

# Koncentrace THg v půdě – povodí LP



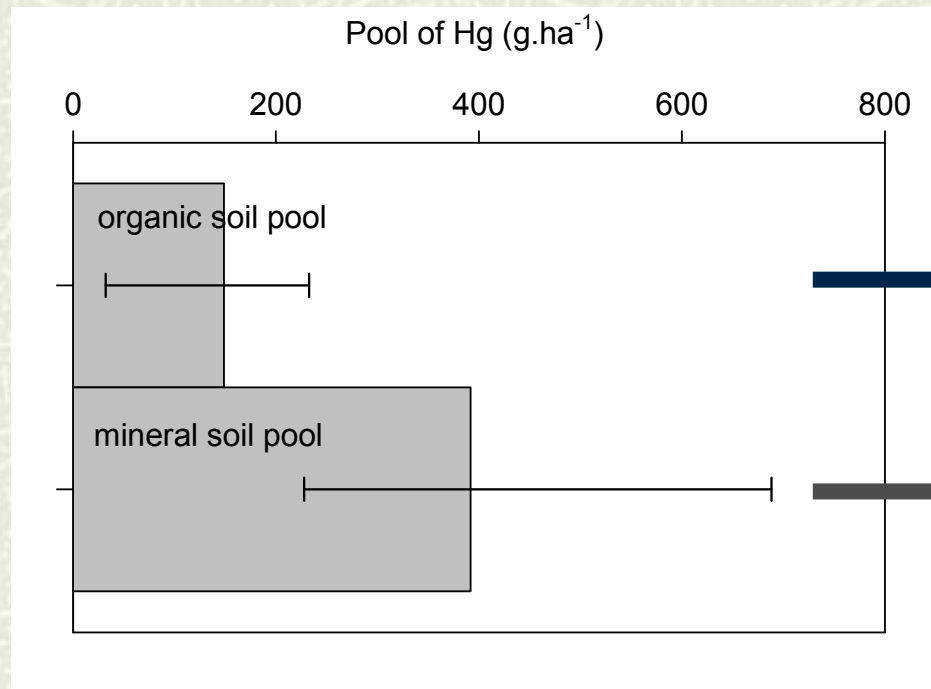
▪ ale co zásoby Hg v půdě..

• povodí Lesní potok



# Zásoba Hg v půdě – povodí LP

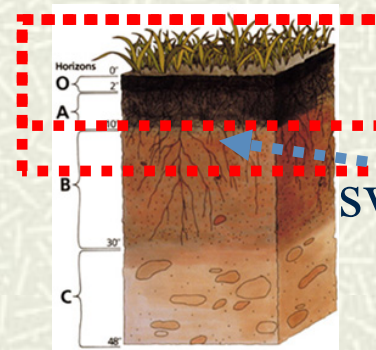
- povodí Lesní potok



$$\rho = 0.15 - 0.23 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$
$$h = 0.01 - 0.20 \text{ m}$$

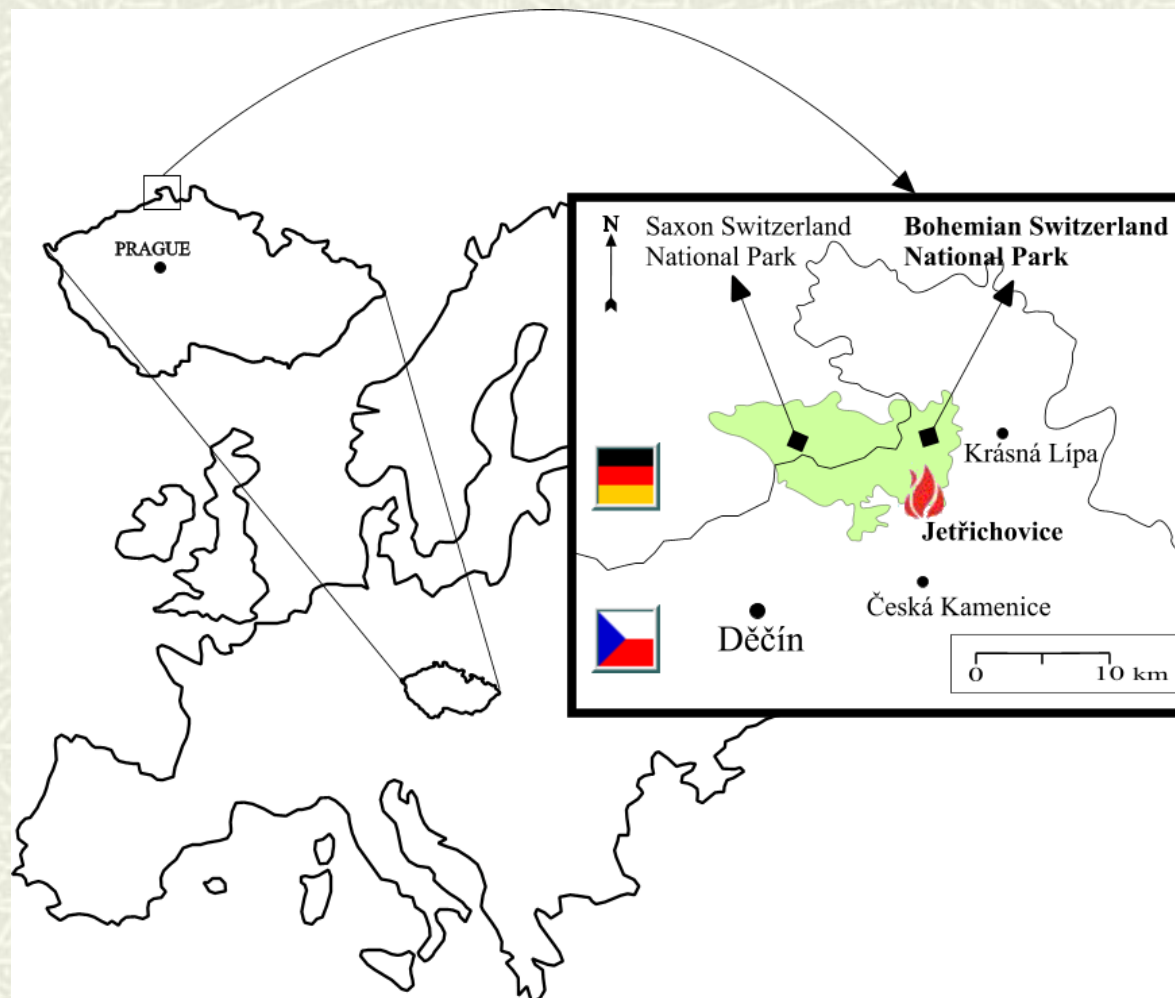
$$\rho = 0.80 - 1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$
$$h = 0.70 - 1.00 \text{ m}$$

- ale dynamika!



svrchní B

# Příkladová studie NPCŠ



# Lesní požár v roce 2006

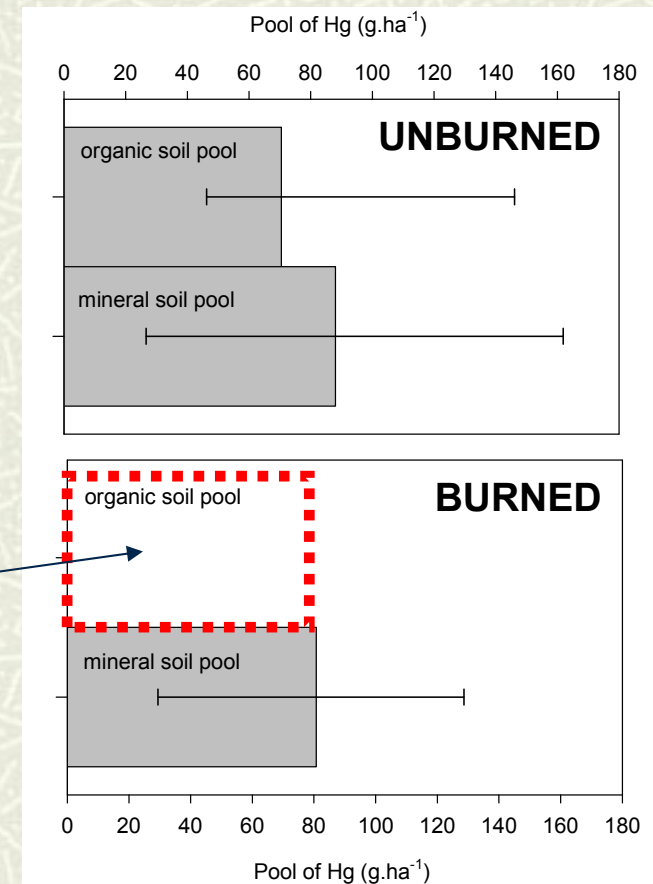
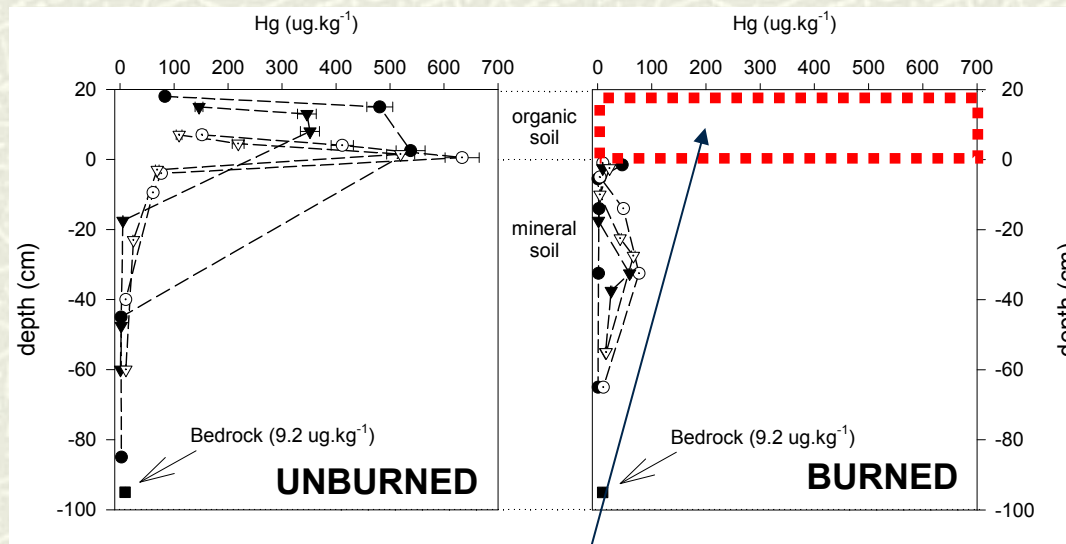


- požár trval od 22 do 28.června 2006
- největší požár za 30.let na Děčínsku
- plocha lesa zasažená požárem 17,92 ha

# Lesní požár v roce 2006



# Distribuce Hg v půdním profilu



Shořelo

- volatilizace Hg z lesních půd již mezi 100-300°C

BISWAS A, BLUM JD, KLAUE B, KEELER GJ Release of mercury from Rocky Mountain forest fire. Global Biogeochem Cycles 263 2007



# Výsledky ve vztahu na území ČR

- emise z plochy dosáhly  $7,5 \text{ ug.m}^{-2}$  nebo  $75 \text{ g.ha}^{-1}$
- shořelo 4,039 t organické půdy = celkové emise Hg  $1.34 \pm 0.07 \text{ kg}$
- NPČŠ je průměrná lokalita s ohledem na konc. Hg v organických horizontech
- lesní požáry na území ČR mezi 53 až 2043 ha (Ročenka MVČR - 2007), průměrná plocha lesa zasažená požárem za posledních 10let = **356 ha**
- odhad ročních emisí Hg z lesních požárů v ČR = **3,14 kg**
- tj. 0,003 t = **0,1% antropogenních emisí Hg**, které činí 3,1 t za rok

# Povodí Lesní potok (LP)



**Okres:** Kolín

**Plocha povodí:** 0.76 km<sup>2</sup>

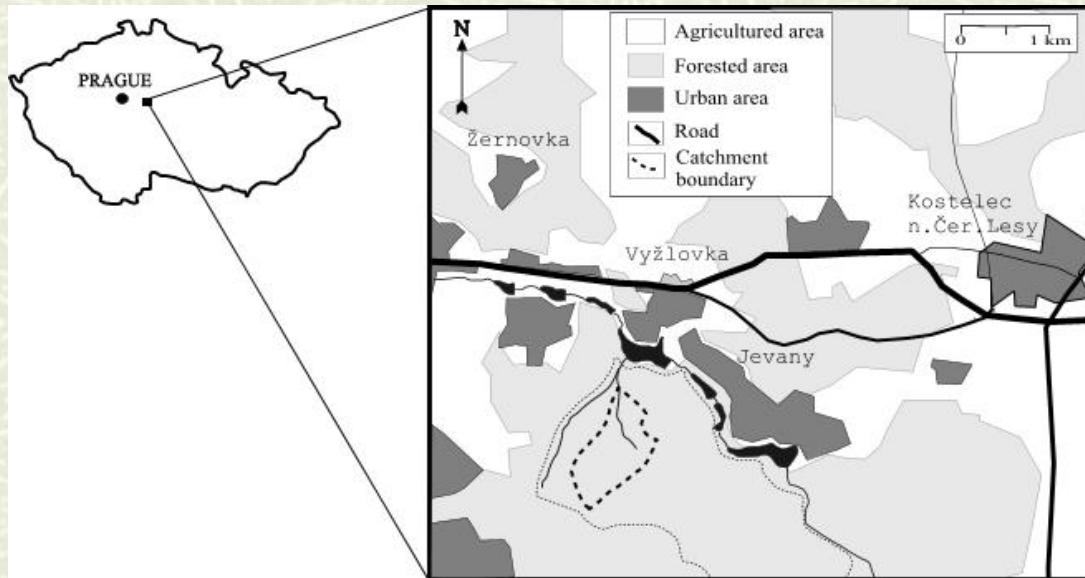
**Rozmezí nadmořských výšek:** 400 – 495 m.n.m

**Vegetační kryt (100%) =** 46% jehl., 53% list.

**Prům. roční teplota:** 7°C

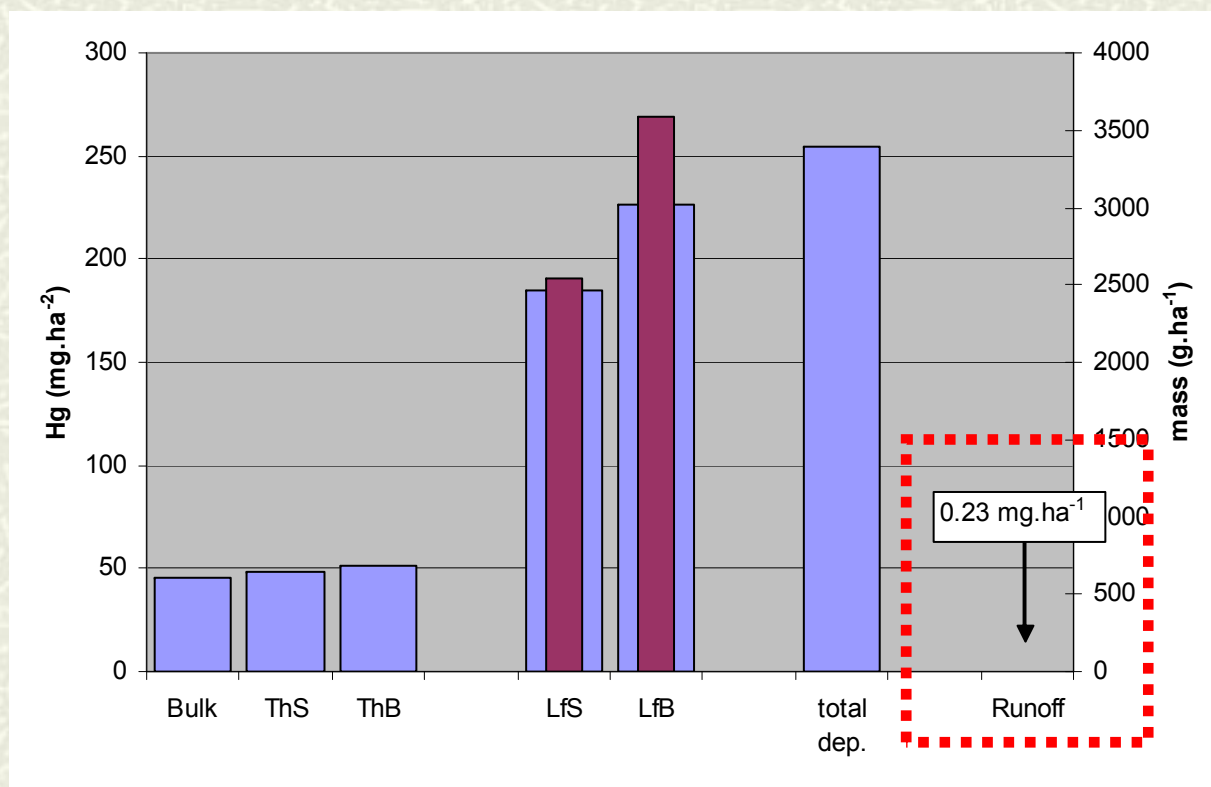
**Prům. roční srážky:** 600 mm

**Geologické podloží:** Říčanský granit



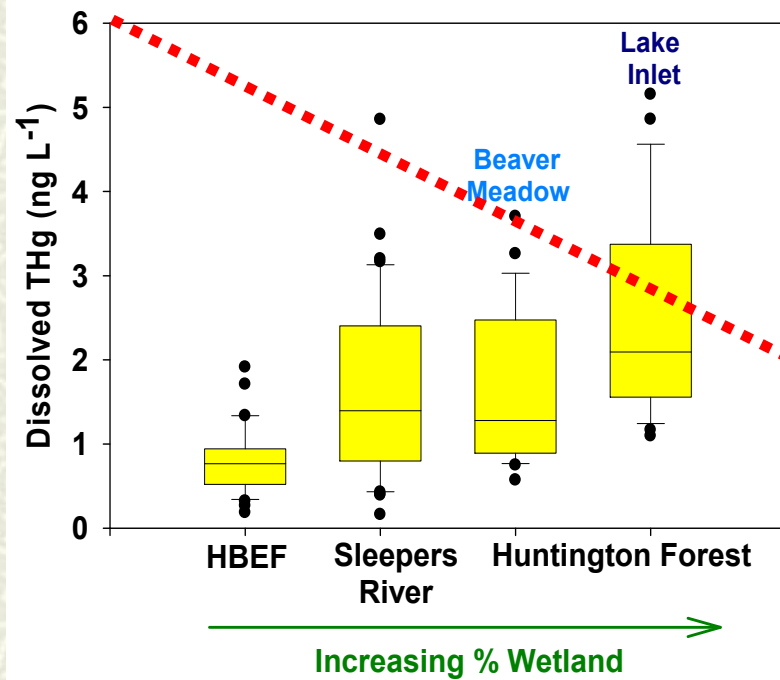
# Látkové toky Hg v lesním ekosystému

- povodí Lesní potok

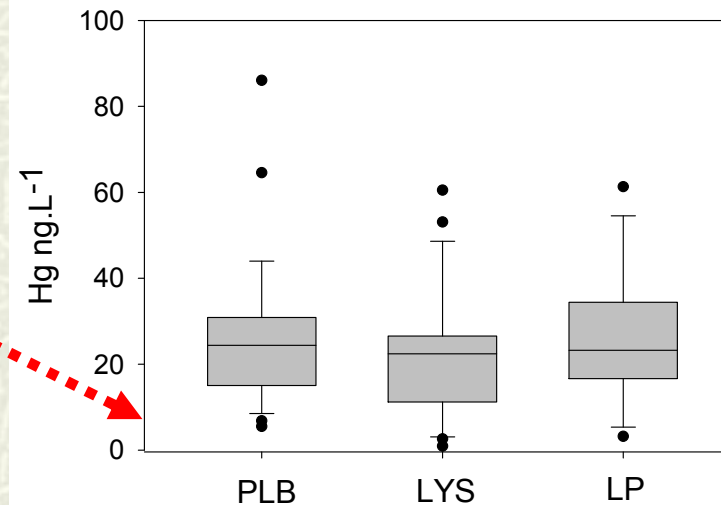


# Hg v povrchových vodách

New England USA

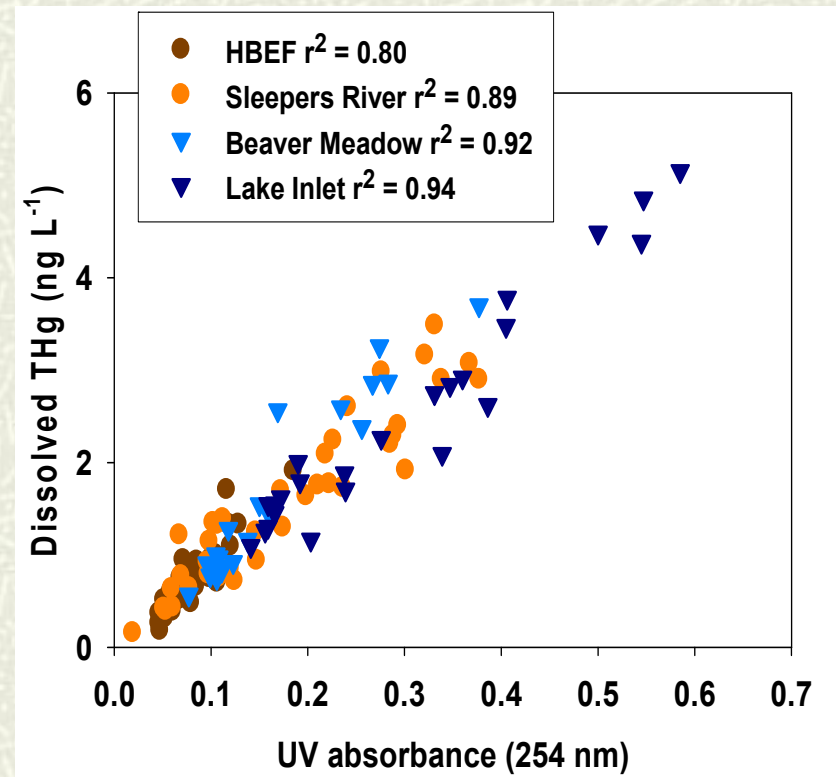
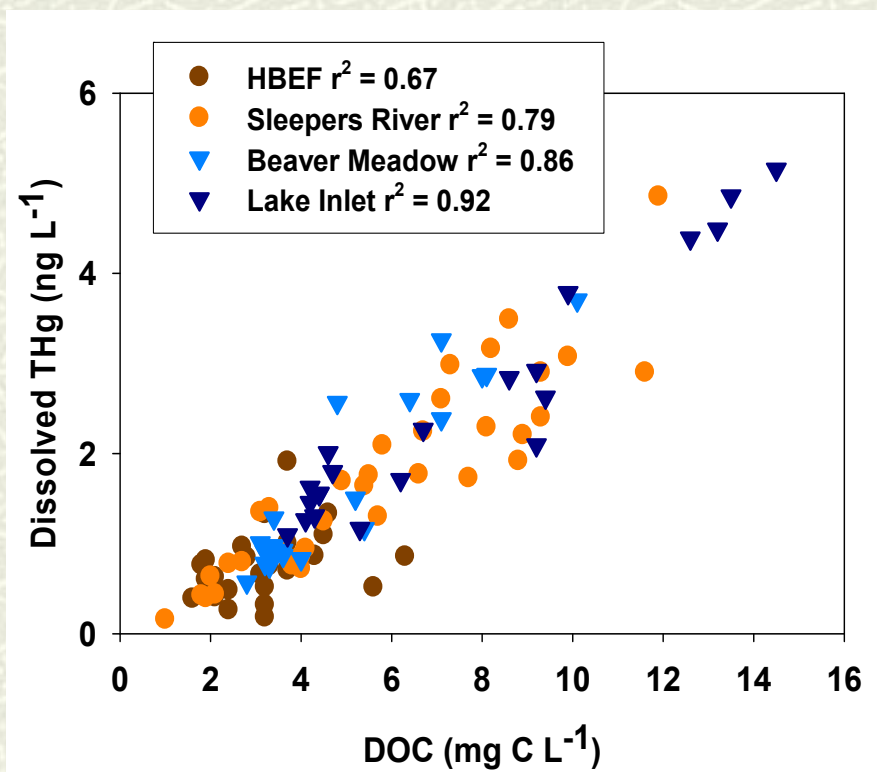


ČR



SHANLEY JB, et al.  
Mercury and Organic Matter Interactions at three Northern forests  
USGS  
2009

# Hg vs DOC

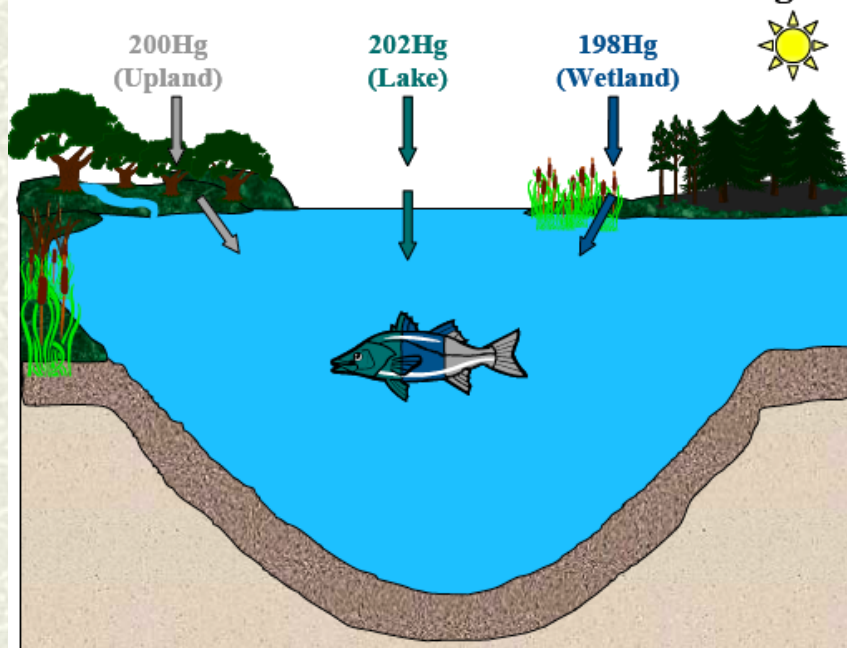


SHANLEY JB, et al.  
Mercury and Organic Matter Interactions at three Northern forests  
USGS  
2009

# METAALICUS

Mercury Experiment To Assess Atmospheric Loading In Canada and the United States

## Measure Different Contributions to Fish Hg



- jak se změní obsah Hg v rybím mase při změně úrovně depozice Hg

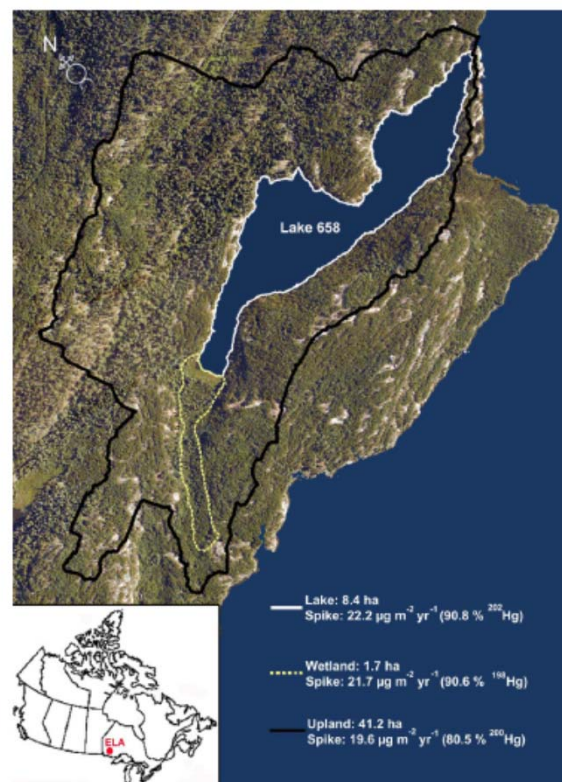


Fig. 1. Three-year average isotopic mercury addition rates (2001–2003) to the upland, wetland, and lake surfaces of the Lake 658 ecosystem at the ELA, northwestern Ontario. The target rate was  $22 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$ . The average actual addition rate for the whole catchment was  $20.1 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$ , which was 6 times the average wet deposition to this site ( $3.2 \mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$ ) over the same period.

$^{202}\text{Hg}$

$^{198}\text{Hg}$

$^{200}\text{Hg}$

# Projekt METALICUS

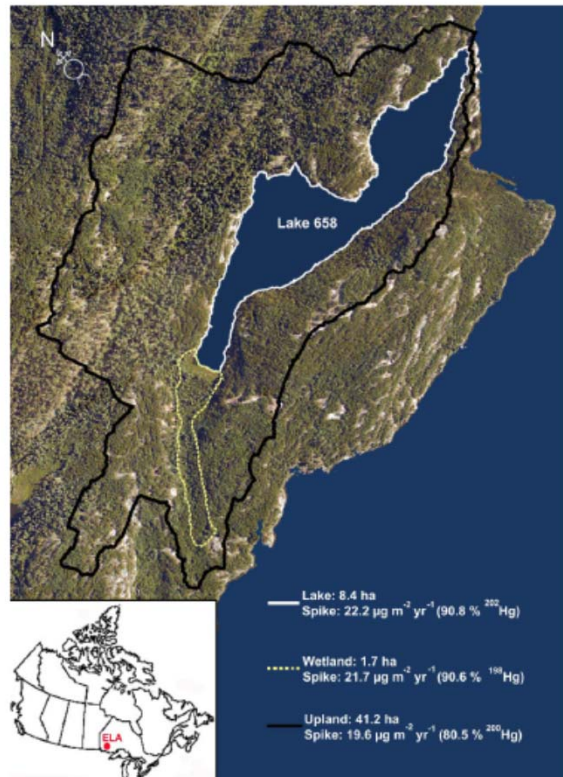


Fig. 1. Three-year average isotopic mercury addition rates (2001–2003) to the upland, wetland, and lake surfaces of the Lake 658 ecosystem at the ELA, northwestern Ontario. The target rate was 22  $\mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$ . The average actual addition rate for the whole catchment was 20.1  $\mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$ , which was 6 times the average wet deposition to this site (3.2  $\mu\text{g m}^{-2} \text{year}^{-1}$ ) over the same period.

- Me-Hg v rybách rapidně vzrostla během 3 let
- většina z ní byla Hg deponovaná přímo do jezera
- ze lesního ekosystému odteklo <1% deponované Hg
- koncentrace Hg v rybách stále rostla i po 3 letech
- tzn. při snížení depozice Hg tzn. snížení emisí bude pravděpodobně poměrně rychlá odezva pro snížení Hg a Me-Hg v rybím máse

$^{202}\text{Hg}$

$^{198}\text{Hg}$

$^{200}\text{Hg}$

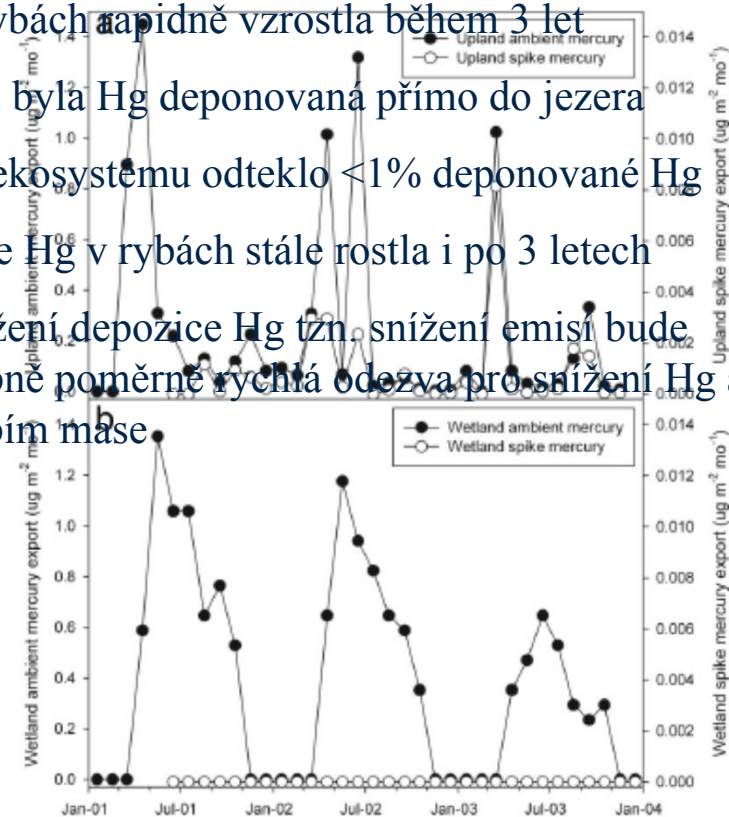
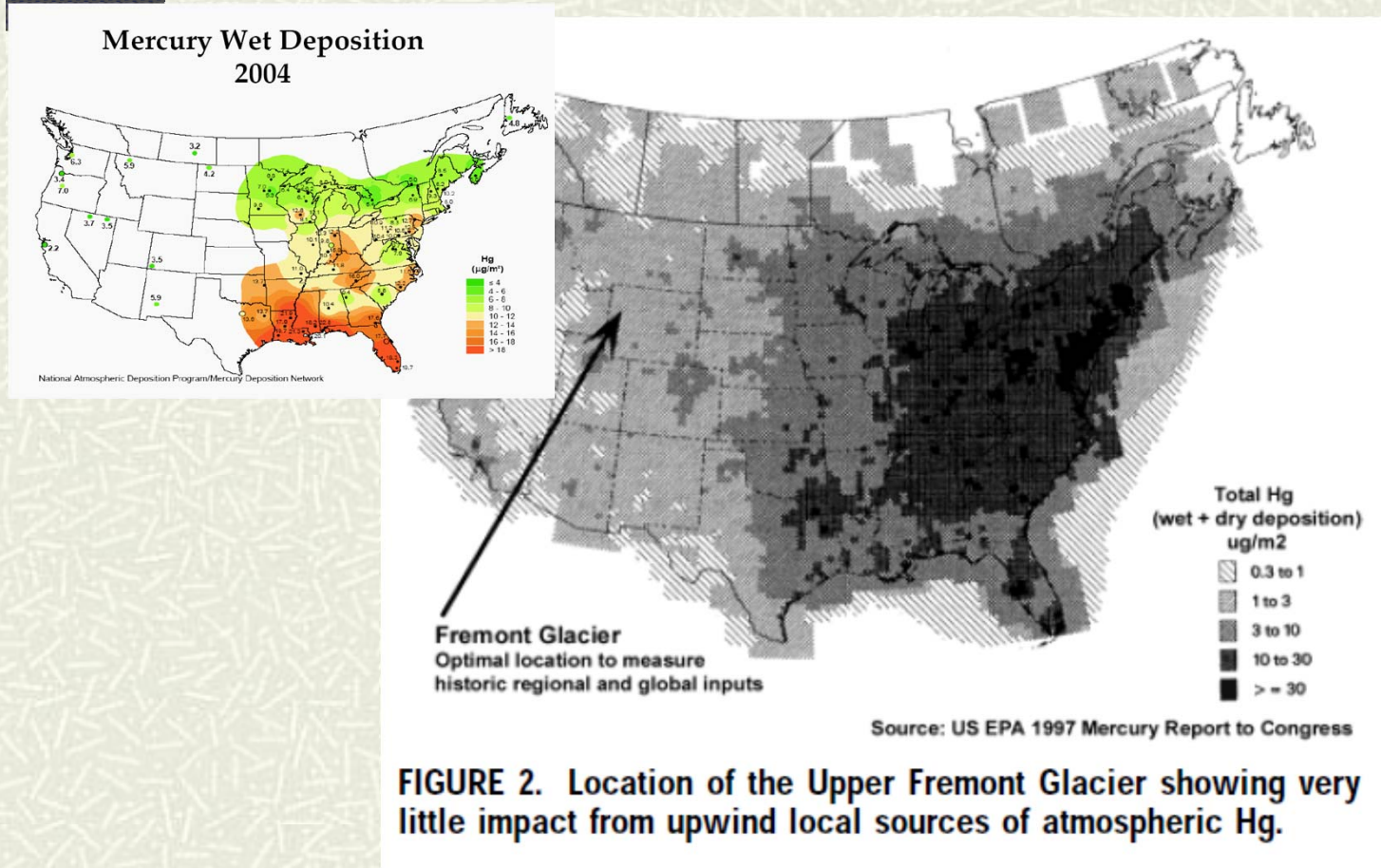


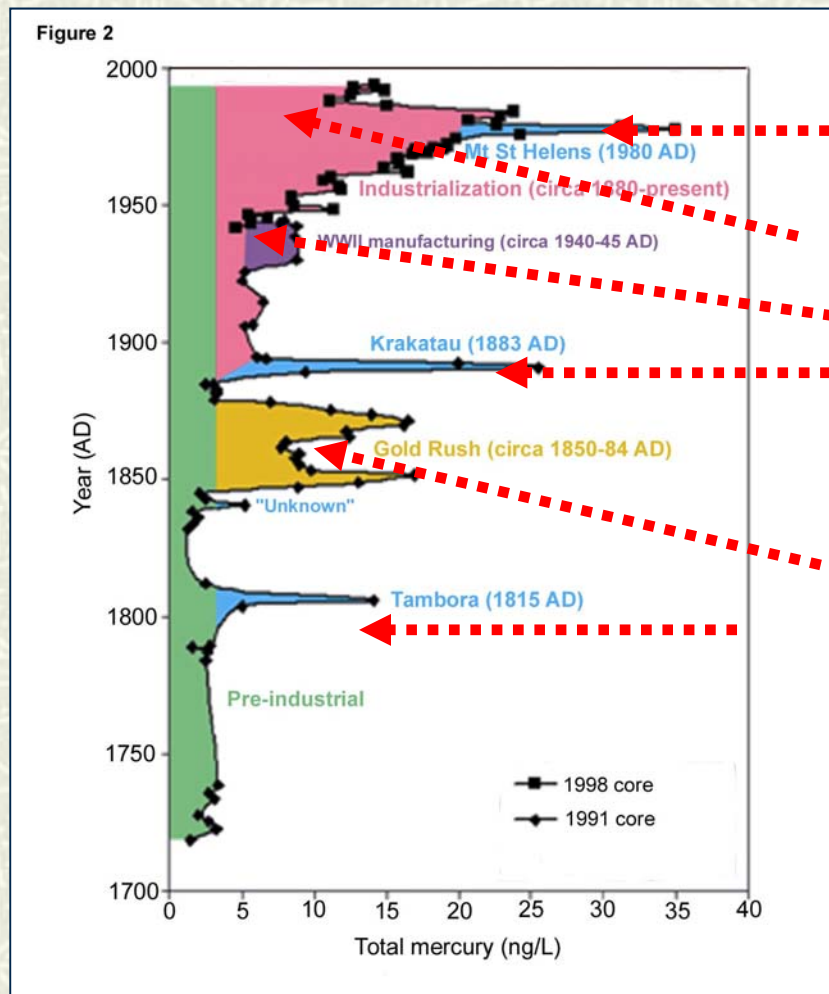
Fig. 2. Mean monthly export of ambient and spike total mercury per square meter of upland and wetland areas.

# Záznam koncentrací Hg v profilu ledovcem





# Záznam koncentrací Hg v ledovcovém profilu



Mount St. Helens 1980

Industrializace 1880 - recent

WWII 1940 - 1945

Krakatau 1883

„Zlatá horečka“ 1850 - 1884

Tambora 1815

FIGURE 3. (A) Profile of historic concentrations of Hg in the Upper Fremont Glacier. A conservative concentration of 4 ng/L was estimated as preindustrial inputs and extrapolated to 1993 as a background concentration. Age—depth prediction limits are  $\pm 10$  years (90% confidence level); confidence limits are 2–3 years (17). (Inset B) Hg production during the California Gold Rush (adapted from Figure 5 in ref 39). (Inset C) World production of Hg in tons per year during the last century (adapted from Figure 4B in ref 43).

# Záznamy v ledovcovém profilu

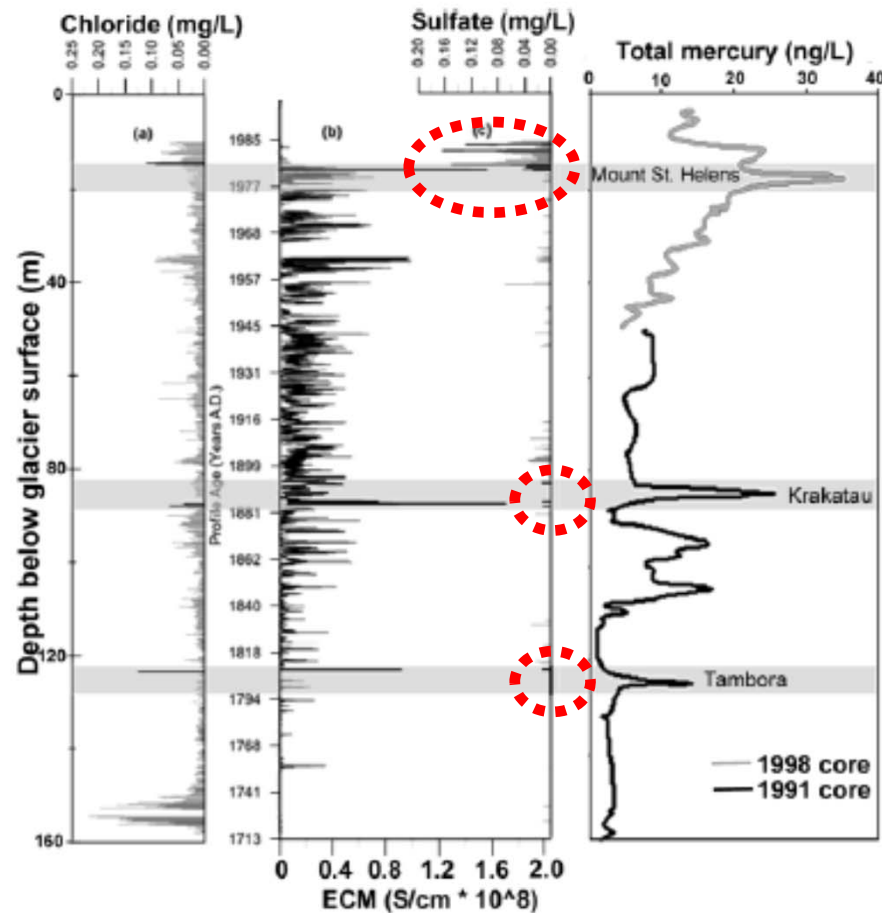


FIGURE 4. Profiles for Hg compared to chloride, sulfate, and electrical conductivity measurements (ECM). The y axis is scaled with the age–depth relationship, thus giving the Hg profile a slightly different appearance from Figure 3. ECM is a measure of the acidity of the ice. A correlation among chloride, sulfate, ECM, and Hg is a strong indication of a volcanic source. Age–depth prediction limits are  $\pm 10$  years (90% confidence level); confidence limits are 2–3 years (70) (adapted from Figure 3 in ref 17).

# Archivy záznam změn koncentrací Hg

- záznam změn koncentrace Hg v srsti tuleňů separovaných z jezerních sedimentů na ostrově King-George, Antarktida

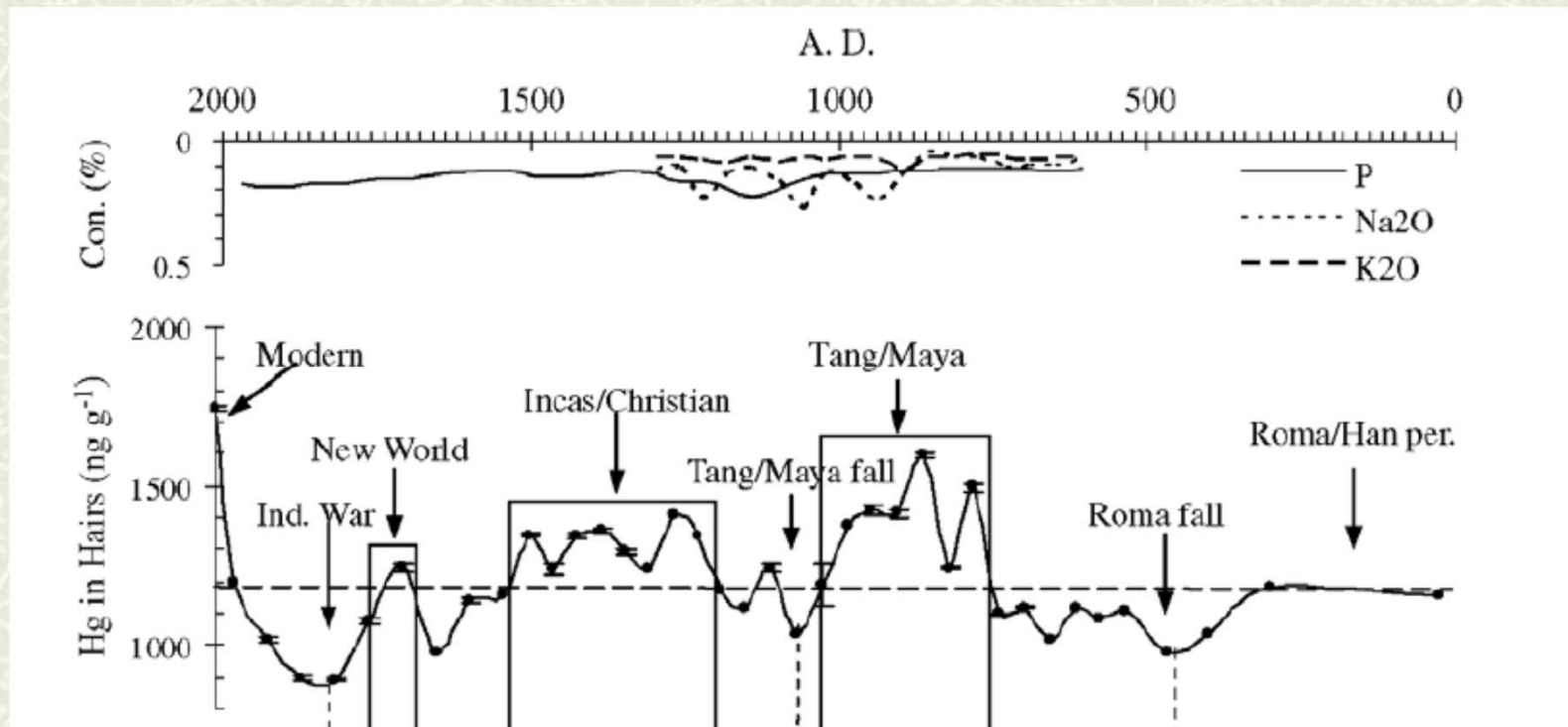


Fig. 2. (a) Concentrations of essential elements or compounds K<sub>2</sub>O (---), Na<sub>2</sub>O (.....) and P (—) in the Antarctic seal hairs. (b) Hg<sub>T</sub> concentration in the Antarctic seal hairs. The parallel dash line represents the average concentrations of Hg<sub>T</sub> in the hairs. Known events about mercury consumptions

# Analytické stanovení Hg

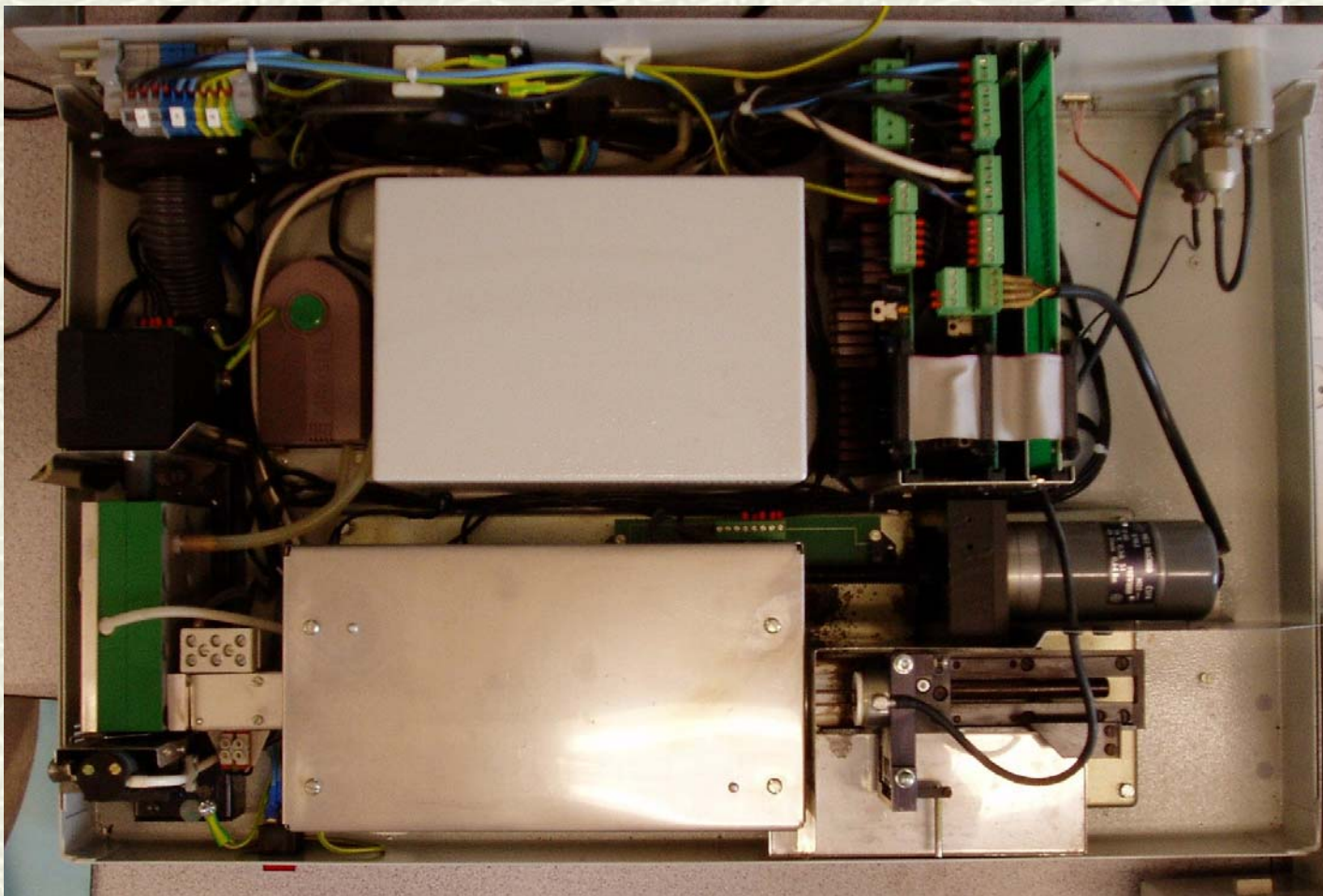
## CV-AAS

Pevné i kapalné vzorky

**AMA 254**



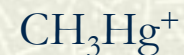
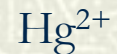
# Princip stanovení CV-AAS



# Speciační analýza

## # kapalné vzorky

Nejčastěji určované specie:  $\text{Hg}^{(0)}$

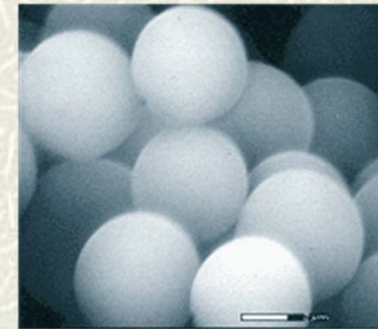
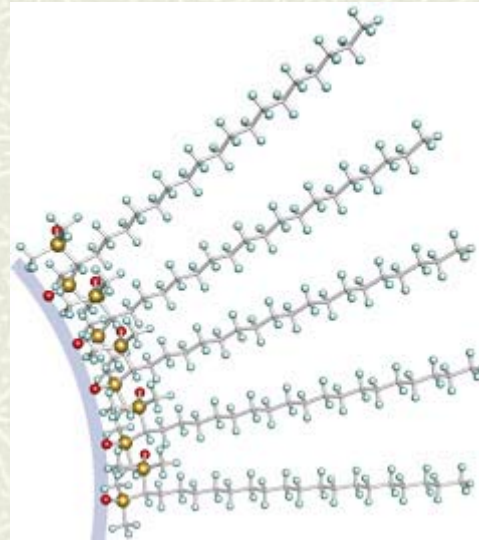
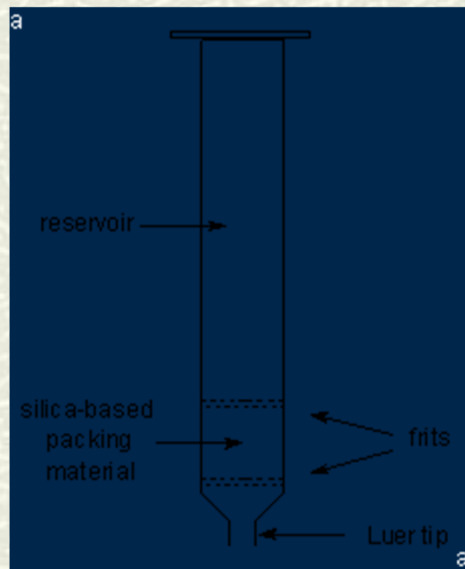


Typický obsah v přírodních materiálech: ~ 10 pg / L

## Etapy stanovení alkylovaných forem

1. Pre-koncentrace z přírodního materiálu
2. Oddělení specií
3. Rozklad na  $\text{Hg}^{2+}$
4. Redukce, stanovení koncentrace

# Prekoncentrace



Cogent 4µm Spherical Silica

merkaptanoethanol



# Chromatografie HPLC

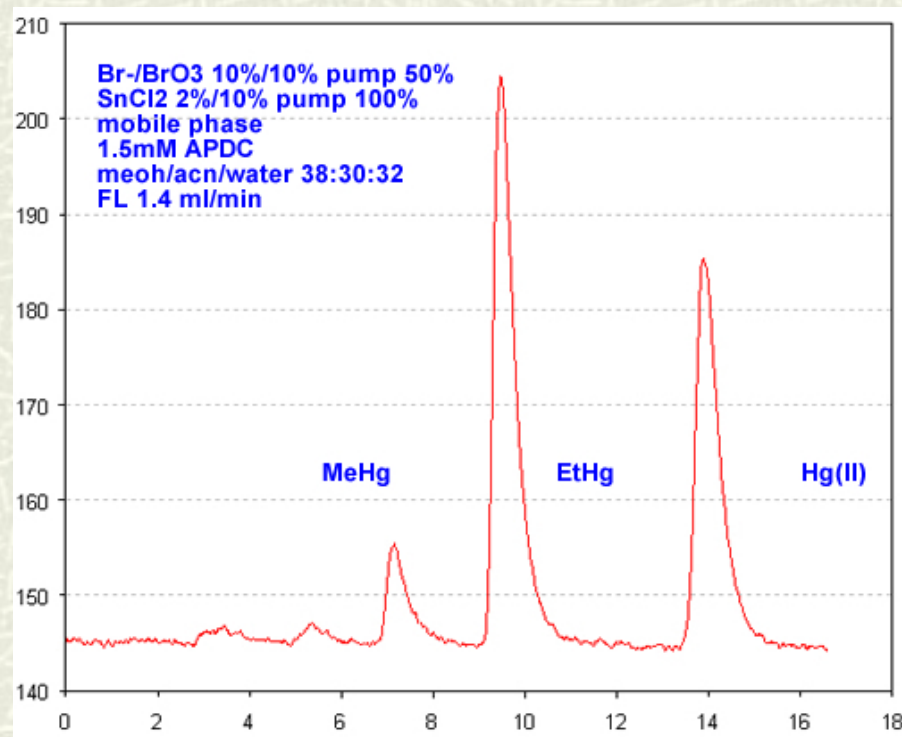
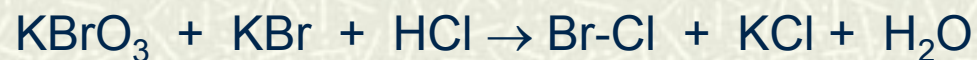
## Oddělení specií

Chromatograficky :  
HPLC nebo GC

## Rozklad na Hg<sup>(2+)</sup>

Podle použitého typu  
chromatografie

UV rozkladné zařízení účinkem  
peroxidu vodíku, kyslíku, interhalogenů





## PŘEVEDENÍ $\text{Hg}^{2+}$ na $\text{Hg}^{(0)}$



Další možná redukční činidla:

Zn/HCl

$\text{NaBH}_4$

$\text{FeSO}_4$

# Analytické stanovení Hg

**CV-AFS**

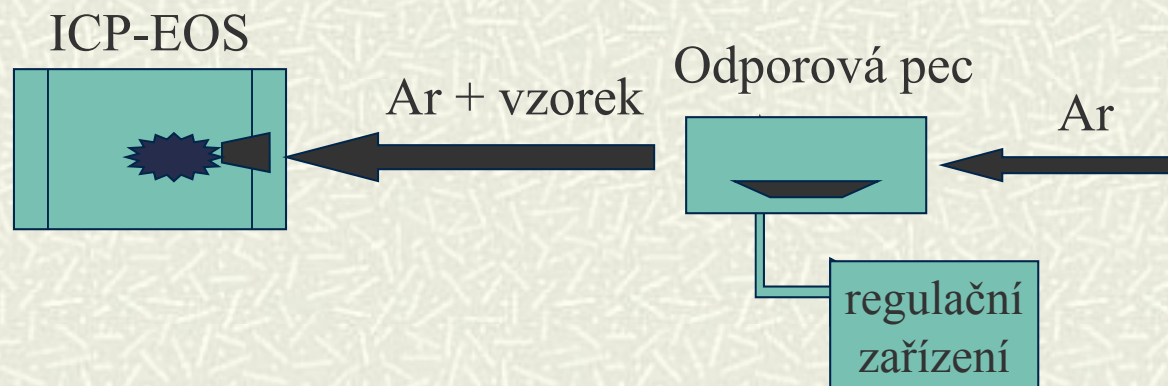
Kapalné vzorky



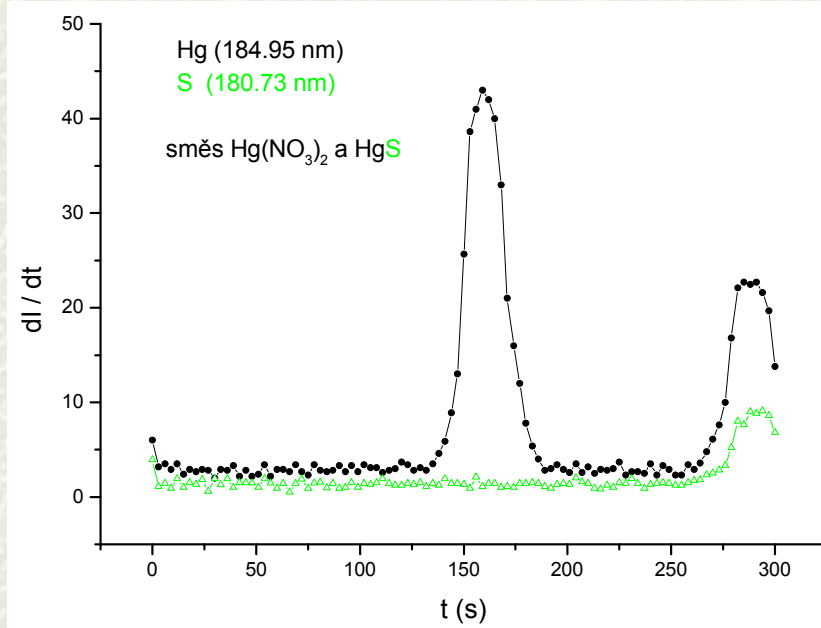
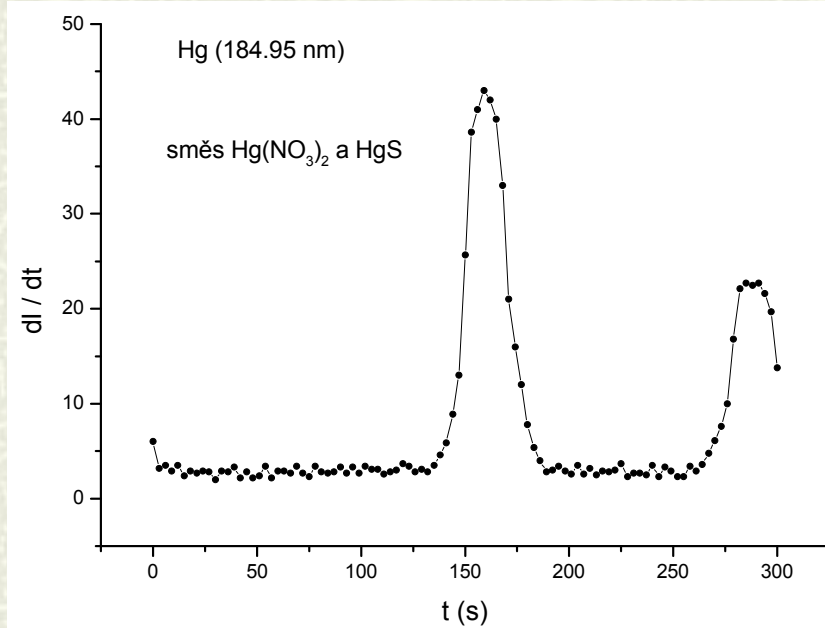
# Speciační analýza TDA - princip

# pevné vzorky

Kombinace přístupu termické analýzy a ICP-EOS

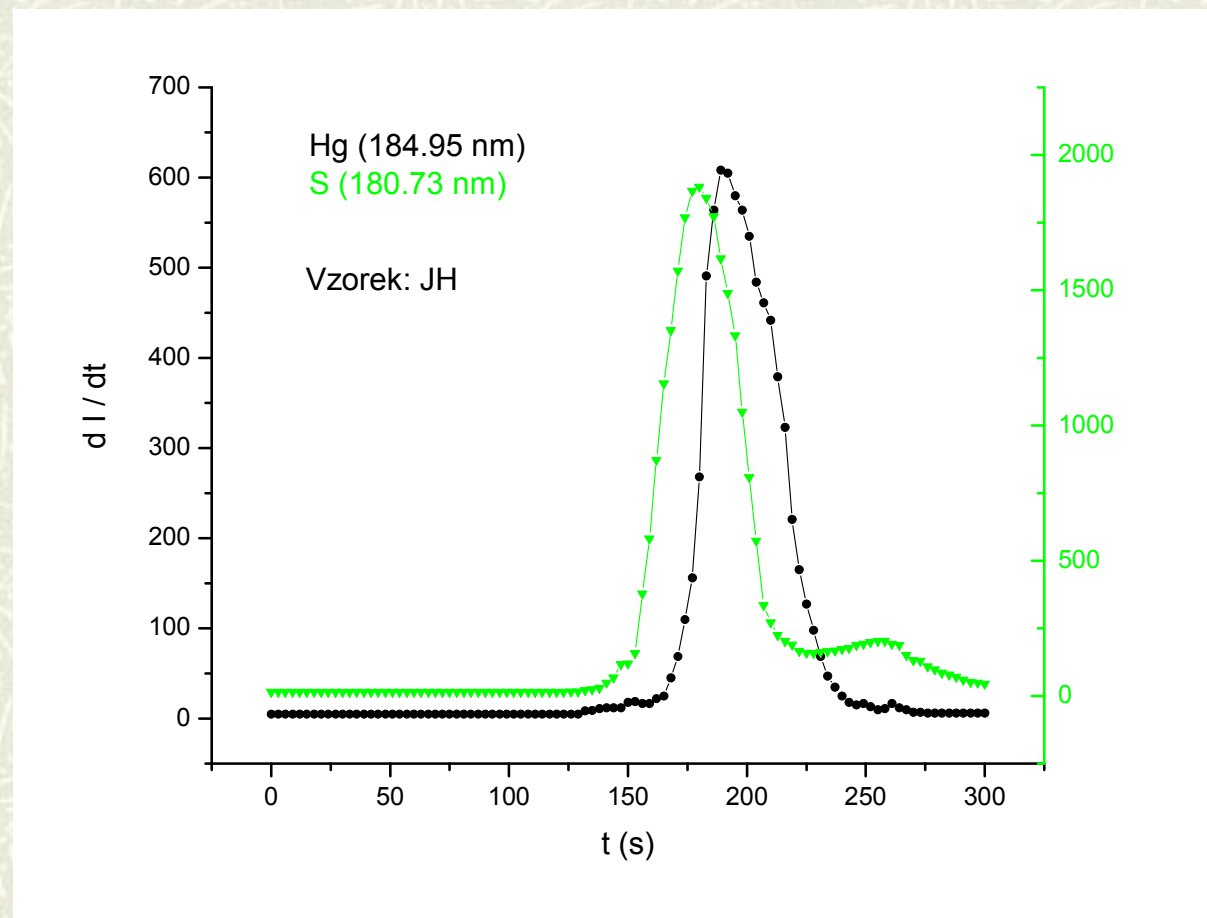


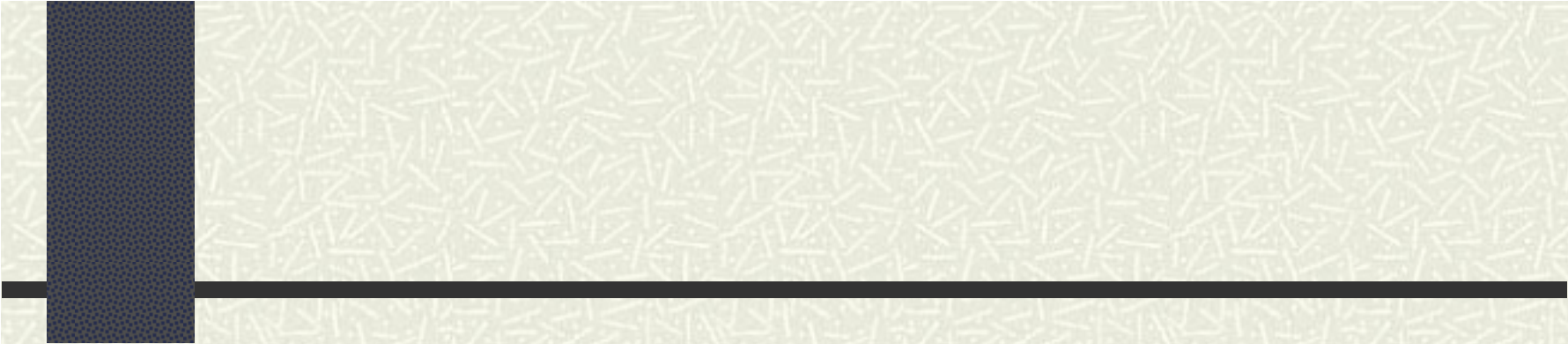
# Speciační analýza TDA



# Reálný vzorek

Lokalita: Jedová hora





## Chemické vlastnosti rtuti a sloučenin

Zpracování vzorků

Stabilizace

Materiály nádob

Uchovávání vzorků

Stanovení celkové rtuti

Speciace rtuti

