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

Geologický ústav Akademie věd ČR,v.v.i.

Dynamika rtuti v životním prostředí

Habilitační práce

Tomáš Navrátil

Praha, srpen 2011

OBSAH

1. ÚVOD 2
2. RTUŤ 3
3. ZDROJE EMISÍ RTUTI PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ 3
4. RTUŤ V ATMOSFÉŘE, DEPOZICE 5
5. RTUŤ V GEOCHEMICKÝCH ARCHIVECH 6
6. RTUŤ V PŮDÁCH 8
6.1. Rtuť na lokalitách znečištěných těžbou 9
7. EXPORT RTUTI Z LESNÍHO EKOSYSTÉMU 10
8. HMOTOVÁ BILANCE RTUTI V LESNÍM EKOSYSTÉMU 12
8.1. Projekt METAALICUS 13
9. SHRNUTÍ A PERSPEKTIVY 15
PODĚKOVÁNÍ 16
LITERATURA 17
SEZNAM PRACÍ PŘILOŽENÝCH K HABILITAČNÍ PRÁCI 20

1. ÚVOD

Předkládaná habilitační práce se věnuje tématu dynamiky rtuti v životním prostředí. Dynamika prvků v životním prostředí se obecně zabývá popisem příčiny jejich pohybu mezi jednotlivými složkami životního prostředí. Jako každý prvek i rtuť podléhá transportním procesům v životním prostředí, které vyplývají z hydrologického cyklu vody, z příjmu prvků rostlinami a živočichy, ale i z antropogenní činnosti. V životním prostředí tak existují rezervoáry ve kterých se rtuť i jiné prvky mohou hromadit nebo naopak ubývat. Speciální pozornosti se při studiu dynamiky v životním prostředí dostává právě prvkům jako je rtuť, které jsou toxické a mají akumulační schopnosti po vstupu do potravního řetězce.

Emise rtuti do životního prostředí můžeme obecně rozlišit podle původu na přirozené a antropogenní. Mezi přirozené zdroje, kam patří například vulkanická činnost, eroze a mořský sprej, můžeme zařadit i lesní požáry. Příkladová studie lesního požáru s ohledem na atmosférické emise rtuti provedená na území ČR je součástí této práce.

Mezi důležité antropogenní zdroje náleží spalování fosilních paliv, výroba cementu, zpracování kovů, zbytková kontaminace po výrobě alkalických louhů, nakládání s odpady, nově také výroba a hospodářství s úspornými svítidly nebo výbojkami a konečně těžba Hg rud i jiných surovin.

Vliv těžby rud na životní prostředí v širokém okolí ložiska patří k těm nejzávažnějším. Jedním z regionů Evropy velmi významně zasažených kontaminací toxickými prvky včetně rtuti, které pocházejí z činností souvisejících s těžbou a zpracováním rud, je Příbramská rudní oblast. Ačkoliv důlní činnost spojená s těžbou kovů na Příbramsku skončila již v 80.letech 20.století, zátěž životního prostředí plynoucí ze vzniklé kontaminace bude znatelná po dlouhou dobu. Kontaminace v blízkém okolí místa těžby je známým problémem, jehož aspektům, jako jsou např. stanovení forem rtuti ve výsypkách a okolních půdách, jsou věnovány další části této práce. U rtuti je neméně závažná i kontaminace relativně vzdálených míst v okolí zdroje, a to zejména z důvodu snadného šíření emitované plynné rtuti při zpracování rud. Po depozici se rtuť, vzhledem ke svým bioakumulačním vlastnostem, hromadí v daném prostředí např. v citlivých ekosystémech, jako jsou lesy. Rtuť se vzhledem ke své afinitě k některým funkčním skupinám organických látek hromadí v organických půdních horizontech lesních půd a při episodických hydrologických událostech jsou velmi malá množství rtuti a také jejích methylovaných forem exportována povrchovým odtokem. Mnoho malých toků, které odvodňují lesní ekosystémy pak napájí nádrže, které jsou zdrojem

pitných vod nebo jsou využívané pro chov ryb. Proto je sledování změn exportu rtuti důležité vzhledem k možnému vstupu do potravního řetězce touto cestou. Příkladová studie odtoku rtuti z lesního ekosystému ve středních Čechách při jarním tání je další součástí této práce.

Konečně, historické změny v kontaminaci prostředí rtutí je možné sledovat při studiu geochemických archivů jako jsou např. jezerní sedimenty, profily v ledovcích, rašelinné profily nebo letokruhy stromů. Proto jsou součástí této práce dvě studie rekonstruující záznam změn kontaminace prostředí rtutí v oblasti středních Čech z dřevinných letokruhů a z rašelinných profilů.

2. RTUŤ

Rtuť (Hg) je kovový prvek, jehož latinský název *Hydrargyrum* byl odvozen od řeckých slov *hydros* voda a *argyros* stříbro. Jak už tedy latinský název napovídá, tento kov stříbřitě bílé barvy se v elementární podobě za laboratorních podmínek vyskytuje jako jediný v kapalném stavu. Člověku byla rtuť známá již ve starověku a vzhledem ke svým unikátním fyzikálně-chemickým vlastnostem je využívána v různých oborech činností dodnes.

Existuje sedm stabilních isotopů Hg a jsou známy čtyři nestabilní. Rtuť se obvykle vyskytuje ve třech oxidačních stavech 0, +1 a +2, přičemž stav +1 je považován za méně běžný. Anorganické formy Hg mohou v přírodním prostředí transformovány přirozenými procesy na některou z organických forem Hg např. na velmi toxickou methylrtuť. Hojně používané označení látky methylrtuť, vlastně není zcela korektní, neboť se jedná o methylrtuťnatý kationt ($MeHg^{+}$). Vzhledem k schopnosti bioakumulace Hg v potravním řetězci (v případě formy MeHg až miliónkrát) je v posledních letech výzkumu šíření Hg v životním prostředí věnovaná značná pozornost.

3. ZDROJE EMISÍ RTUTI PRO ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ

Stejně jako u většiny prvků jsou hlavními vstupy Hg do životního prostředí atmosférické emise, které mohou být antropogenního či přirozeného původu. Roční globální emise z antropogenních zdrojů byly odhadnuty na 2 320 $t.rok^{-1}$, zatímco přirozené roční globální emise dosahovaly 5 207 $t.rok^{-1}$ (Pirrone et al. 2010).

Hlavními procesy přispívajícími do sumy antropogenních emisí byly spalování uhlí a ropy (35%), těžba a produkce zlata (17%), produkce neželezných kovů (13%), produkce cementu (10%), nakládání s odpady (8%), produkce louhů (7%), vlastní produkce rtuti (2%),

výroba surové oceli (2%) a konečně požáry uhelných slojí (1%) (Pirrone et al. 2010). Ve většině zemí jsou hlavním antropogenním zdrojem emisí elektrárny spalující fosilní paliva, avšak existují výjimky např. v zemích s vyšší mírou produkce zlata ve formě drobných dobývek jako je Brazílie, Kolumbie nebo Indonésie (Pacyna et al. 2010). Z geografického hlediska pochází více než 66% globálních emisí z Asie, zatímco Evropské emise představují <10% z globálních antropogenních emisí. Emise Hg v rámci jednotlivých států Evropy eviduje European Monitoring and Evaluation Programme (EMEP, http://www.emep.int/), podle kterého v roce 2008 celkové emise činily 165 $t.rok^{-1}$. Česká republika (ČR) se na celkové sumě podílela 4.1 $t.rok^{-1}$, což ji v rámci Evropy řadí na 11.místo. Detailní alokace jednotlivých antropogenních zdrojů emisí Hg v rámci ČR doposud v literatuře chybí, ale s přihlédnutím ke globálně známým zdrojům emisí Hg lze odhadnout, že to bude především spalování fosilních paliv (především uhlí), metalurgie neželezných kovů, spalování opadu, výroba cementu, výroba skla a konečně elektrolytická výroba chloru a alkalických hydroxidů elektrolýzou vodných chloridových roztoků na rtuťové elektrodě. S přihlédnutím k dostupným údajům o emisích Hg v databázi EMEP je zřejmé, že od roku 1995 poklesly emise Hg v rámci ČR ze 7,5 $t.rok^{-1}$ na hodnoty pohybující se kolem 4.0 $t.rok^{-1}$, které jsou representativní pro celé období 2005 – 2008 (EMEP, http://www.emep.int/).

Mezi hlavní přirozené zdroje emisí Hg patří emise z oceánů (52%), hoření biomasy (13%), emise z nezalesněných ploch včetně ložisek kovů (10%), emise ze zatravněných ploch (9%), emise z lesních ekosystémů (7%), emise z jezer (2%), geotermální a vulkanické emise (2%) a emise ze zemědělských ploch (2%) (Pirrone et al. 2010). Ve Spojených státech (USA), kde výzkum emisí Hg z přirozených zdrojů jako jsou lesní požáry požívá značné pozornosti, byl s pomocí experimentálních modelů stanoven odhad emisí Hg z lesních požárů na 20-65 $t.rok^{-1}$, což představuje přibližně 30% z ročních antropogenních emisí Hg pro USA sledovaných agenturou pro ochranu životního prostředí (Environmental Protection Agency, EPA) (Wiedinmyer a Friedli 2007). V rámci Evropy byly stanoveny emise pro jednotlivé země, ovšem pouze pro případ shoření lesní biomasy (Cinnirella a Pirrone 2006). Vzhledem k nedostatku příkladových studií v Evropě práce Cinnirella a Pirrone (2006) používá pro modelové výpočty emisní faktor (Friedli et al. 2003), který uvažuje emise Hg při lesních požárech jak z půdy tak z biomasy, ovšem byl odvozen z výsledků prací v USA. Použití takových dat pravděpodobně zanáší do výpočtů značnou míru nejistoty, a proto mohou příkladové studie v prostředí Evropy posloužit jako další přiblížení pro přesnější odhad (např. Navrátil et al. 2009, **publikace 1**). Emise Hg vzniklé shořením hrabankových horizontů na ploše 18 ha při lesním požáru v prostorách Národního parku České Švýcarsko (NPČŠ)

dosáhly 75,1 $g.ha^{-1}$ (Navrátil et al. 2009, **publikace 1**) zatímco průměrná hodnota vypočtená s využitím faktoru dle Friedli et al. (2003) pro území ČR byla pouhých 13,5 $g.ha^{-1}$ (Cinnirella a Pirrone 2006). Poměrně značný rozdíl mezi vypočtenými měrnými emisemi Hg z těchto dvou prací vyplývá z vyšších obsahů Hg v lesních půdách a vegetaci na území ČR, než uvažuje použitý emisní faktor získaný v USA. S využitím měrných emisí z příkladové studie na území NPČŠ a průměrnou plochou shořelých lesů na území ČR v období 2000 – 2006, která činila 356 ha byl odhad emisí Hg z lesních požárů na území ČR ve výši 26,7 $kg.rok^{-1}$ (Navrátil et al. 2009, **publikace 1**). Rozdíl mezi výsledky obou prací ilustruje rámec chyby do které se lze dostat při použití dat z jiných než lokálních studií. Nicméně výsledek obou prací je vzhledem k antropogenním emisím pro ČR ve výši přibližně 4 $t.rok^{-1}$ (EMEP, http://www.emep.int/, Anonym 2007) v podstatě zanedbatelný tzn. nedosahuje ani 1%.

4. RTUŤ V ATMOSFÉŘE, DEPOZICE

Emitovaná Hg se v atmosféře vyskytuje nejčastěji ve třech anorganických formách: elementární Hg^0, reaktivní plynná rtuť (Reactive Gaseous Mercury, RGM) a partikulární Hg adsorbovaná na částice nebo obsažená přímo v nich (Carpi 1997). Elementární forma Hg^0 je nejvíce zastoupenou plynnou formou Hg v atmosféře, kde tvoří ~90% z celkové koncentrace Hg (Slemr et al. 1985, Schroeder et al. 1991). Forma Hg^0 je typická především relativně nízkou reaktivitou. Naopak RGM, kterou představují formy jako je např. $HgCl_2(g)$ tvoří do 3% celkové plynné koncentrace Hg v atmosféře (Slemr et al. 1985), a jak už název napovídá, je velice reaktivní. Část RGM je rozpuštěná v atmosférických vodách (Schroeder et al. 1991). Partikulární Hg pak je nejméně zastoupenou formou Hg v atmosféře, přičemž v neznečištěných oblastech tvoří 0,3-0,9% z celkové koncentrace Hg (Slemr et al. 1985). Ve znečištěných industrializovaných oblastech však může koncentrace partikulární Hg dosáhnout až 40% z celkové plynné koncentrace Hg (Lamborg et al. 1994). Formy výskytu Hg a jejich vzájemné chemické transformace velice intenzivně ovlivňují mechanismy depozice a globální cyklus Hg. Doba setrvání Hg^0 v atmosféře se vzhledem k její nízké reaktivitě pohybuje v rozmezí 1-2 roky (Slemr et al. 1985), proto může být transportována na velké vzdálenosti a atmosféru opouští především ve formě suché depozice. Forma RGM setrvává v atmosféře podstatně kratší dobu v řádu dní až několika týdnů (Lindqvist a Rodhe 1985) a je poměrně rychle deponována ve formě mokré i suché depozice. Partikulární Hg je také deponovaná relativně rapidně, zejména v blízkosti zdroje emisí.

Atmosférická depozice Hg se liší oproti depozici většiny prvků tím, že probíhá hlavně ve formě suché depozice. Z velké části dochází k suché depozici ve formě záchytu Hg^0 asimilačními orgány rostlin (Rea et al. 2002, Miller et al. 2005). Suchá depozice na daném místě obvykle několikrát převyšuje mokrou depozici (Munthe et al. 1995, St.Louis et al. 2001). Deponovaná Hg ve formě opadu (litterfall) je téměř zcela Hg externí tzn. nikoliv pocházející z půdy či z jiných části rostliny (Bushey et al. 2008, Graydon et al. 2009).

5. RTUŤ V GEOCHEMICKÝCH ARCHIVECH

Záznam o změnách znečištění atmosféry některými kovy je uložen v rozličných druzích geochemických archivů. Mezi nejfrekventovanější zkoumané archivy patří ledovce, sekvence sedimentů a ombortrofická rašeliniště nebo letokruhy stromů. Vzhledem k vysoké akumulační rychlosti poskytují záznam s nejvyšší mírou detailu paleo-znečištění ledovcové profily, které často dokonce umožňují rekonstrukci krátkodobých fluktuací. Akumulační rychlost sedimentů a rašeliny je o poznání nižší než je tomu u ledovců, proto je záznam více kompaktní a může podléhat zkreslení v rámci post-depozičních procesů (Nriagu 1996). Záznam rekonstruovaný z letokruhů dřevin vypovídající o atmosférické kontaminaci může být narušen zpožděným kořenovým příjmem kontaminantů deponovaných do půdního prostředí (Bindler et al. 2004), ačkoliv v případě Hg je toto nebezpečí zkreslení velmi malé.

Mezi nejúspěšnější studie záznamu Hg v ledovcovém profilu patří studie Schuster et al. (2002) provedená na ledovci nacházejícím se na území Skalistých hor v USA. Na odvrtaném ledovém jádru v délce 160 m byly zachyceny hlavní historické události („eventy“) spojené se značnými emisemi Hg (Schuster et al. 2002). Nejstarším zachyceným eventem ve tvaru anomálního peaku byla exploze sopky Tambora datující se do roku 1815. K dalším vulkanickým eventům rozpoznaným v záznamu patří exploze sopek Krakatau (1883) a Mount Saint Helens (1980). Zachycené eventy plynoucí z antropogenní činnosti, které pokrývají značně delší časové úseky oproti vulkanickým eventům, byly období zlaté horečky (1850-1884), období zvýšené výroby v době 2.světové války (1940-1945) a konečně období moderní industrializace (1880-současnost).

Ačkoliv je použití rašelinných depozit k rekonstrukci změn v depozici/akumulaci Hg široce diskutováno (např. Roos-Barraclough et al. 2006, Bindler 2006, Biester et al. 2007), hlavně vzhledem k nekonzistenci pre-industriálních úrovní akumulace Hg oproti záznamům z jezerních sedimentů, patří profily rašelinou k populárním geochemickým archivům

(Mihaljevič et al. 2006, Ettler et al. 2007, Klaminder et al. 2008, Mihaljevič et al. 2008, De Vleeschouwer et al. 2009, Shotyk a Krachler 2010, Bindler et al. 2011). V prostředí ČR byly změny depozice/akumulace Hg v rašelině studovány v blízkosti města Příbram, které včetně širšího okolí bylo historicky ovlivněno těžbou a zpracováním rud (Ettler et al. 2008, **publikace 2**). Koncentrace Hg v rašelině 66 - 701 $\mu g.kg^{-1}$ byly vyšší než obvyklé hodnoty Hg pro lokality vzdálené od zdroje bodového znečištění. Nejvyšší akumulace Hg byla zjištěna pro období mezi 50.tými a 60.tými léty 20.století, kdy vrcholila produkce Pb z blízkých hutí. Po roce 1969 byly emise z hutí významně snižovány až do roku 2003, čemuž také přibližně odpovídá záznam poklesu akumulace Hg. Kumulativní zásoba Hg od roku 1850 v rámci jednotlivých jader se poměrně značně lišila, což ilustruje nezbytnost odběru většího počtu jader z jedné lokality. Vypočtené akumulační rychlosti Hg byly následně s úspěchem korigovány s použitím faktoru kompakce dle Biester et al. (2003).

Další údaje popisující záznam o emisích Hg a související kontaminací v širším okolí Příbrami pocházejí z letokruhů smrků a buků (Hojdová et al. 2011, **publikace 3**). Relativně podobné koncentrace Hg nalezené v hroubí buků a smrků na třech lokalitách v širším okolí Příbrami, které kontrastují zejména s koncentrací Hg v půdě, potvrzují hypotézu, že kořenový příjem Hg do dřevin je malý.

Trendy koncentrací Hg v letokruzích smrků na lokalitě nejblíže u příbramské hutě byly u jednotlivých jader podobné – nárůst koncentrací Hg v letokruzích od 50.tých let 20.století s maximy v období 70.tých let 20.století a následně jejich postupný pokles. Záznamy o emisích Hg z Příbramských hutí neexistují, avšak maxima Hg koncentrací v 70.tých letech korelují s maximy Pb emisí, které evidovány byly. Podobné trendy byly zaznamenány také v profilech rašelinou (Ettler et al. 2008, **publikace 2**). Anomální nejvyšší zaznamenaná koncentrace Hg (15 $\mu g.kg^{-1}$) v nejstarší části letokruhů (1890) smrků z lokality Jedová Hora může souviset s historicky známou těžbou HgS, ale především se zpracováním HgS přímo na místě. Nejdelší časový záznam změn (1770 - 2000) Hg v letokruzích je z lokality Ohrazenice, která leží 9 km od Příbramské huti a asi 4 km od lokality Jedová Hora. Koncentrace Hg dosahují maximálních hodnot v letokruzích reprezentujících období konce 19.století a počátku 20.století. Ze statisticky významné korelace o produkci Pb a Ag z Příbramských hutí a koncentraci Hg v letokruzích buků z lokality Ohrazenice vyplývá, že záznam velmi pravděpodobně reflektuje činnost Příbramské huti. Záznam ze smrků na ostatních lokalitách byl příliš krátký na vyslovení rozsáhlých závěrů. V případě Jedové Hory pravděpodobně převažuje vliv lokálních podmínek tzn. těžby a zpracování, o kterých bohužel nejsou dostupné detailní informace.

6. RTUŤ V PŮDÁCH

Půdy představují poměrně značnou kapacitu k ukládání Hg v životním prostředí. Malé změny v dynamice Hg v rámci půdního prostředí mohou mít rozsáhlý dopad na celkovou funkci ekosystému. S dlouhodobého hlediska se půdy chovají jako zdroj Hg pro malé vodní toky. Přibližně 90% z celkové zásoby Hg v rámci lesního ekosystému je obvykle uloženo v půdách a nikoliv v nadzemní vegetaci, přičemž největší část Hg je obvykle soustředěna v minerální půdě (Grigal 2003). Vzhledem ke schopnosti půd zadržet deponovanou Hg lze půdy považovat také za část ekosystému zabraňující akutní kontaminaci vodních toků.

V rámci povodí či lesního ekosystému hrají půdy významnou roli s ohledem na osud a dynamiku deponované Hg. Mezi nejvýznamnější parametry v rámci malých povodí, které ovlivňují cyklus a formu výskytu Hg patří procentuální zastoupení mokřin, svažitost, tloušťka půdního profilu, vegetační typ, pH a obsah organického uhlíku v půdě (Branfireun et al. 1998). Retence Hg v různých typech lesních ekosystémů se liší zejména podle zastoupení půdních typů. Asociaci Hg s organickou hmotou v půdách lze v dnešní době považovat již za axiom (Grigal 2003), a proto jsou koncentrace v povrchových organických horizontech (např. O horizont) půd významně vyšší než v minerálních. V povrchových organických horizontech lesních půd na území Norska byla průměrná koncentrace 190 $\mu g.kg^{-1}$, ve Švédsku 250 $\mu g.kg^{-1}$ a pro území střední Evropy byl vymezen rozsah 300-900 $\mu g.kg^{-1}$ (Godbold 1994, Schwesig et al. 1999, Grigal 2003). Pro území ČR je rozsah koncentrací Hg ve svrchních organických horizontech lesních ekosystémů od 300 do 2200 $\mu g.kg^{-1}$ (Suchara a Sucharová 2000). Nejvyšší koncentrace Hg ve svrchních organických horizontech byly nalezeny v oblasti středočeského kraje (Suchara a Sucharová 2000) a jako příčina byly označeny historická metalurgie a chemický průmysl, výroba cementu, výroba chlóru a spalování odpadů.

Vysoké koncentrace Hg ve svrchní části půdy (0-5 cm) byly nalezeny v blízkosti Příbramské huti až 2300 $\mu g.kg^{-1}$ a v okolí rudního ložiska Bohutín až 1600 $\mu g.kg^{-1}$ (Rieuwerts a Farago 1996). Na dvou transektech byly nalezeny statisticky významné vztahy koncentrací Hg se vzdáleností od huti a s obsahem organického uhlíku. Studie naznačuje, že obyvatelstvo obce Lhota může být vystaveno zvýšenému příjmu Hg, pokud zahrádky v okolí vzorkovacích bodů obsahují podobné koncentrace Hg jako odebrané vzorky. Porovnáním koncentrací Hg v zemědělské půdě s půdou v lesním prostředí (tzn. neobdělávanou) se v okolí Příbrami věnovala práce Ettler te al. (2007, **publikace 4**). Ve směru převládajícího proudění vzduchu

od příbramské huti byly nalezeny vyšší koncentrace Hg v lesních půdách, ale i v půdách se zemědělským využitím. Koncentrace Hg v jednotlivých horizontech zemědělsky využívaných půd byly v případech kontaminovaných i relativně méně kontaminovaných půd zhruba o řád nižší než u půd lesních, a to zejména vzhledem k řádově nižší koncentraci organického uhlíku, kationtové výměnné kapacitě a obsahu oxyhydroxidů Fe v zemědělských půdách. Jako velmi důležitý faktor způsobující zvýšené koncentrace Hg v lesních půdách byl označen vstup Hg opadem (litterfall), ke kterému na zemědělských půdách nedochází, naopak organická hmota je ve větší míře odnášena.

Pro dynamiku Hg v půdách i v životním prostředí je nezbytné znát formu výskytu Hg na jednotlivých lokalitách, což umožňuje usuzovat o případné možnosti mobilizace Hg či o její přístupnosti pro rostliny, methylaci apod. Frekventovanou metodou pro zjištění formy prvků v půdě je sekvenční extrakce (Tessier et al. 1979), kterou je možné přizpůsobit podle typu vzorku, očekávaných forem prvků nebo s ohledem na analytické potřeby. Aplikace sekvenční extrakce se ovšem v případě Hg neosvědčila (Biester a Scholz 1996). Při sekvenční extrakci Hg docházelo k nespecifické extrakci Hg a rezidua po extrakci obsahovala značná množství neextrahované Hg. Proto se jako nejúčinnější metoda pro stanovení speciace Hg v pevných vzorcích jeví termo-desorpční analýza (TDA). Metoda TDA spočívá v postupné pyrolýze vzorku při které se v čase sledují uvolňované koncentrace Hg a závislost na teplotě (Biester a Scholz 1996). Vzhledem k tomu, že odlišné formy Hg jsou volatilizovány za různých teplot, lze při porovnání záznamu pro standardní sloučeniny a formy Hg usoudit na přítomnost či nepřítomnost daných forem Hg.

6.1. Rtuť na lokalitách znečištěných těžbou

Metoda TDA byla vyžita pro hodnocení forem Hg na dvou lokalitách zasažených důsledky historické těžby Hg v ČR – Jedová Hora a Svatá (Hojdová et al. 2008, **publikace 5**). Na obou lokalitách se jednalo o stanovení forem Hg ve výsypkách v místě těžby cinabaritu (HgS), neboť vzhledem k možné migraci Hg představují tyto materiály značné nebezpečí pro okolní prostředí, zdroje pitné vody apod. Výsypky na obou lokalitách obsahovaly zvýšené koncentrace Hg, ale zatímco na lokalitě Svatá dosahovaly koncentrace až 1200 $\mu g.kg^{-1}$, na lokalitě Jedová hora byla maximální koncentrace Hg ve výsypkovém materiálu 120000 $\mu g.kg^{-1}$. Množství 80-90% z celkové Hg ve výsypkových materiálech na obou lokalitách je vázáno ve formě HgS (Hojdová et al. 2008, **publikace 5**), zbylých 10-20% se

vyskytuje ve slabě vázaných komplexech na povrchu minerálů a oxyhydroxidů Fe. Vzhledem k relativní stabilitě HgS za oxidických podmínek nelze očekávat, že by velké množství z nalezené Hg mohlo být v blízké době methylováno na velmi toxickou formu MeHg. Méně zastoupené slabě vázané formy Hg jsou pro methylaci potenciálně přístupné, a proto bude nezbytné tyto lokality nadále průběžně sledovat.

Na lokalitě Jedová Hora byla navíc provedena studie s využitím metody TDA, která se zabývá šířením kontaminace směrem od šachty a od početných historických výsypek po svahu (Hojdová et al. 2009, **publikace 6**). Koncentrace Hg v půdách situovaných nad místem těžby byly zvýšené pouze v horizontech bohatých organickou hmotou Oa a Ah (až 6000 $\mu g.kg^{-1}$). Naopak koncentrace Hg v půdních horizontech na sondách lokalizovaných ve směru po svahu pod místem těžby a výsypkami byly vysoké nejen v organických (až 10000 $\mu g.kg^{-1}$), ale i v hlubších minerálních horizontech (až 9000 $\mu g.kg^{-1}$). Analýza TDA prokázala přítomnost dvou převažujících forem Hg: cinabarit (HgS) a slabě povrchově vázanou Hg. Avšak podobně jako v případě výsypkových materiálů i v okolních půdách je zastoupení slabě povrchově vázané Hg v celkové koncentraci Hg malé.

7. EXPORT RTUTI Z LESNÍHO EKOSYSTÉMU

Dvě hlavní cesty, kterými Hg opouští lesní ekosystémy jsou volatilizace a export povrchovými vodami. Volatilizace je obtížně kvantifikovatelná a vládnou odlišné názory na její důležitost v terestrickém geochemickém cyklu Hg.

Odtok Hg povrchovou vodou je ve většině případů hlavní cestou úbytku Hg z lesního ekosystému. Vody odebrané z většiny lesních potoků mají stále měřitelné koncentrace Hg-tot tzn. >0.1 $ng.L^{-1}$. Při základním odtoku se koncentrace Hg-tot pohybují obvykle v rozmezí od 0,5 do 2 $ng.L^{-1}$ (Hurley et al. 1995, Babiarz et al. 1998, Hurley et al. 1998, Scherbatskoy et al. 1998, Balogh et al. 2005). Téměř celá koncentrace Hg-tot v povrchové vodě je tvořena formou Hg(II) v rozpuštěné nebo partikulární podobě. V literatuře se obvykle hovořilo o koncentraci rozpuštěné Hg, která byla definovaná jako Hg procházející filtrem s danou pórovitostí obvykle v rozsahu od 0,2 do 0,7 μm. Babiarz et al. (2001) ale upozornil na to, že většina Hg ve frakci prošlé 0,2 μm filtrem je asociována a částicemi koloidů, a proto se za přesnější definici považuje filtrovaná koncentrace Hg-fil. Forma Hg^0 je v povrchové také přítomna, ale netvoří více než 1% z celkové koncentrace Hg-tot.

Za podmínek normálního odtoku z lesních ekosystémů odtéká pouze minimální množství Hg, ale při zvýšeném odtoku dochází k řádovému nárůstu koncentrací Hg-tot (Hurley et al. 1998, Scherbatskoy et al. 1998, Shanley et al. 2002, Schuster et al. 2008, Shanley et al. 2008). Zvýšení koncentrace Hg-tot při hydrologických episodách je významné zejména s ohledem na zvýšení možných toxikologických rizik a to nejen ve vlastním vodním toku, ale i v dalších napájených vodních tocích (např. rybníky).

Při hydrologických episodách dochází k mobilizaci Hg-tot z povrchových půdních horizontů vzhledem ke zvyšující se hladině půdní vody a rostoucí míře mělkého povrchového odtoku. Při episodických událostech se ale nezvyšuje jen koncentrace Hg-tot, nýbrž roste i koncentrace partikulární Hg (Hg-part), která je mobilizována erozí břehů potoků, mobilizaci dnových sedimentů nebo dokonce při erozi svrchních organických horizontů půd (Hurley et al. 1998).

Mobilita Hg má velmi silný vztah k mobilitě organické hmoty – ve vodném prostředí souvisí zejména s rozpuštěným organickým uhlíkem (DOC) a s partikulárním organickým uhlíkem (POC). Z tohoto důvodu mohou dvě povodí se stejnou úrovní depozice Hg vykazovat velmi odlišnou úroveň exportu Hg, protože ten je závislý především na koncentraci DOC. Vztah Hg-DOC byl objeven při studiu sedimentů a pórových vod v 70.tých letech 20.tého století (Lindberg a Harriss 1974). V komplexním souboru organických látek povrchových vod (DOC) nejsou všechny složky stejně důležité vzhledem k vazbě a transportu Hg. Hg totiž tvoří komplexy především s tou částí DOC, která zahrnuje S-obsahující funkční thiolové skupiny. Afinita thiolových skupin vzhledem k Hg je řádově vyšší než u anorganických aniontů a vazebných míst s thiolovými skupinami je nadto obvykle přítomno daleko více než atomů Hg (Skyllberg et al. 2003). Nejčastěji Hg asociuje s refraktorní částí DOC, která je obvykle označována jako frakce huminových sloučenin a je tvořena hlavně hydrofobními kyselinami (HPOA).

Filtrované koncentrace Hg-fil v povrchových vodách korelují s koncentrací DOC, ale ještě silnější statistický vztah vykázaly s HPOA (Shanley et al. 2008). Podobně jako odtok Hg-fil souvisí s rozpuštěnými formami organické hmoty DOC, pro odtok Hg-part jsou určující nerozpuštěné formy organické hmoty POC. Asociace Hg-part s POC vychází z půdního prostředí potažmo z vegetace a odpovídá mobilizaci (erozi) částeček půdy bohatých na organickou hmotu do vodního toku, např. lesního potoka. Forma Hg-part může být také mobilizována resuspenzí dnových sedimentů (Hurley et al. 1995) a obvykle existuje poměrně silný vztah mezi koncentrací Hg-part a celkovou koncentrací rozpuštěných částic v daném vodním toku (Shanley et al. 2008).

V prostředí ČR jsou data o koncentracích Hg v povrchových vodách lesních ekosystémů málo dostupná. Avšak v roce 2009 byly sledovány koncentrace Hg a ostatních analytů při hydrologickém eventu jarního tání na povodí Lesní potok ve středních Čechách (Navrátil et al. 2011, **publikace 7**). Během více než 40ti dnů postupného tání sněhové pokrývky, které bylo místy doprovázeno silnou srážkovou činností, vzrostl průměrný denní průtok z počátečních 0,7 $L.s^{-1}$ až na 12 $L.s^{-1}$. Tento růst průtoku byl doprovázen zvýšením koncentrace Hg-fil i DOC, a to z počátečních 14,1 $ng.L^{-1}$ a 9,9 $mg.L^{-1}$ až na maximálních 27,3 $ng.L^{-1}$ a 12,7 $mg.L^{-1}$. Během periody jarního tání odteklo 71% z celkového ročního objemu vody, což naznačuje důležitost tohoto období s ohledem na roční hydrologickou bilanci. Podobně i z pohledu odtoku Hg-fil během jarního tání, která tvořila 69% z celkového ročního odtoku. Práce Navrátil et al. (2011, **publikace 7**) také ilustruje pomocí modelových výpočtů nezbytnost zvýšení frekvence vzorkování při epizodických událostech, neboť bez započtení mimořádných vzorků odebraných během periody jarního tání do celoroční bilance vzniká chyba ve výpočtu odtoku Hg z lesního ekosystému až ve výši 10%. Malá výše rozdílu zjištěná na povodí Lesní potok totiž vychází z poměrně mimořádně dlouhé doby trvání jarního tání v roce 2009 (40 dnů). Interval 40 dnů zajišťuje totiž zahrnutí minimálně jednoho pravidelného vzorku, čímž se rozdíl ve výpočtech ročního odtoku snižuje. V roce 2009 do intervalu jarního tání byly zahrnuty dokonce dva pravidelné vzorky. Nicméně pokud by k jarnímu tání došlo např. během 14 dnů v období právě mezi pravidelnými vzorky mohla by chyba ve výpočtu ročního odtoku dosáhnout daleko podstatnější výše např. až 50%.

8. HMOTOVÁ BILANCE RTUTI V LESNÍM EKOSYSTÉMU

Kvantifikace vstupů a výstupů z vybraného lesního (i jiného) ekosystému stanovuje hraniční podmínky, ze kterých lze vyvodit úroveň akumulace nebo ztráty dané látky s ohledem na její zásoby (Likens a Bormann 1995).

Studie zabývající se bilancí vstupů a výstupů do povodí jsou obvykle zatíženy značnou nepřesností, neboť často neobsahují kvantifikaci suché depozice. Přitom důležitost suché depozice je známa od doby stanovení důležitých látkových v podkorunových srážkách a opadu (Driscoll et al. 1994). Ačkoliv suchá depozice v podobě opadu a podkorunových srážek dominuje v rámci vstupů, jen malá část prací obsahuje vlastní měření. Dalším problémem je obvyklý přístup k monitoringu odtoku látek – tzn. pravidelný interval vzorkování povrchových vod, který má tendenci podcenit odtok forem Hg, protože k němu v největší

míře dochází při epizodických hydrologických událostech (Hurley et al. 1998, Shanley et al. 2008, Navrátil et al. 2011, **publikace 7**). Rizika vyplývající z použití pravidelných intervalů vzorkování a obecné zásady pro zvýšení vzorkovací frekvence byly vyšetřeny a diskutovány na modelovém příkladu povodí Lesní potok v práci Navrátil et al. (2011, **publikace 7**). Obvykle tedy skutečná ztráta Hg z lesních ekosystémů může být několikrát vyšší než jsou vypočtené látkové toky z monitoringových studií, ale to nic nemění na obecně známém faktu, že vstupy Hg do ekosystému významně převyšují výstupy.

Na povodích Lehstenbach a Steinkreuz v Bavorsku s jednou z nejvyšších dosud publikovaných mokrých i suchých depozic Hg byla vypočtena retence 88 a 95 % (Schwesig et al. 2000). Na povodí Allequash creek v USA byla zjištěna jedna z nejvyšších retencí Hg v ekosystému vůbec, téměř 99% (Shanley et al. 2008). Výsledky výzkumu na Švédském povodí Gardsjon a na kanadském projektu METAALICUS ukázaly, že pro koncentraci Hg v odtoku tzn. pro míru exportu Hg z ekosystému není příliš důležitá úroveň depozice Hg, ale již existující zásoba Hg v povodí a procesy probíhající uvnitř, jako je např. mineralizace organické hmoty (Munthe a Hultberg 2004, Harris et al. 2007).

8.1. Projekt METAALICUS

Kanadsko-americký projekt METAALICUS (Mercury Experiment to Assess Atmospheric Loading in Canada and the United States) uvádím na tomto místě, protože zasluhuje zvýšenou pozornost, neboť se jedná o světově unikátní projekt s ohledem na biogeochemii Hg, pravděpodobně i na biogeochemii jako obor obecně. Jedná se o moderní experimentální studii využívající výhod izotopových metod, která si položila za cíl zjistit zda a jakým způsobem ovlivňuje depozice Hg vstup Hg do potravního řetězce konkrétně do ryb. Mimo stanoveného cíle se však tímto experimentem podařilo zpětně ověřit některé výsledky uvedené v předchozích kapitolách.

Projekt METAALICUS probíhá na experimentálním povodí Lake 658 v oblasti severovýchodního Ontaria (Harris et al. 2007). Celé povodí Lake 658 bylo rozděleno na 3 základní části: mokřiny, lesní ekosystém a jezero. V těchto částech byla experimentálně zvýšena existující přirozená depozice Hg zhruba 6krát po dobu několika let, ale v každém z prostředí byl umělý přídavek depozice označen jedním isotopem Hg (^{198}Hg, ^{200}Hg a ^{202}Hg), tak aby bylo možné adresně sledovat případnou transformaci Hg a výměnu Hg mezi jednotlivými rezervoáry, vstup do potravního řetězce, methylační procesy apod.

Mezi první zjištěné výsledky patřilo, že část přidané Hg na území lesního ekosystému byla zachycena vegetací a vyšší množství bylo zachyceno v půdě. Na území mokřin byla situace stejná rašelinný pokryv zachytil většinu přidané Hg, a menší část byla zachycena stromovou vegetací. Téměř polovina z koncentrace 1,73 $ng.L^{-1}$ nalezené ve vodách jezera Lake 658 byla přidaná Hg, avšak nezanedbatelná část již byla inkorporována ve dnovém sedimentu (Harris et al. 2007).

Export Hg z lesního ekosystému a z mokřiny se po přídavcích v podstatě nezměnil, takže přídavek Hg přímo do jezera představoval největší látkový vstup Hg do jezerního prostředí. V podstatě všechna Hg v rybách je $MeHg^+$ (Bloom 1992), která vzniká činností anaerobních bakterií z anorganické Hg před bioakumulací v potravním řetězci. Obecně nejvíce $MeHg^+$ vzniká v mokřinách, jezerních sedimentech a hlubokých anoxických horizontech vodního sloupce. Označená Hg deponovaná do mokřin se zatím nedostala na úroveň anoxických podmínek, a proto největším zdrojem $MeHg^+$ pro jezero byl dnový sediment. Část přidané Hg přímo do jezera se poměrně rychle dostala na methylační pozice ve dnovém sedimentu nebo do anoxické zóny vodního sloupce. $MeHg^+$ byla dokonce nalezena ve vodách anoxické zóny již 3 dny po přídavku, tzn. po deponování označené Hg na plochu Lake 658. Po uplynutí 1 měsíce byly nalezeny methylované formy přidané Hg v sedimentech, zooplanktonu a benthosu, a po 2 měsících pak již i v řadě druhů ryb. Hg přidaná do lesního ekosystému byla nalezena v nekvantifikovatelných množstvích v rybách po 3 letech a Hg přidaná do mokřin nebyla nalezena v biotě v žádném z případů. Meziroční změny v koncentracích $MeHg^+$ jsou řízeny faktory jako je teplota nebo pH, které přímo ovlivňují míru methylace. Po třech letech přídavků Hg vzrostly koncentrace $MeHg^+$ ve vodě a v biotě o 30-40%, ovšem depozice se za stejnou dobu zvýšila o 120%. Disproporce je důsledkem methylace přidané Hg, ale i původní (staré) Hg, která probíhá souběžně. Nicméně je očekáván další růst podílu přidané Hg v rámci celkové koncentrace $MeHg^+$ v jezerním prostředí (Harris et al. 2007).

Jedním z prvotních závěrů experimentu METAALICUS tedy bylo, že při vzrůstu atmosférické depozice dochází k růstu produkce a tedy i koncentrace methylovaných forem Hg ve vodním prostředí už za pouhé 3 roky. Takže lze očekávat, že zejména jezera nebo vodní plochy do kterých je hlavním vstupem Hg přímá atmosférická depozice by mohla zareagovat na změnu v úrovni depozice Hg již např. v horizontu 10ti let. U vodních děl, která jsou zásobována vodou ze zdrojů odvodňujících lesní ekosystémy či mokřady lze očekávat zvýšený přísun methylovaných forem Hg se značným zpožděním, možná i v rámci století, kterou způsobí retence Hg (Harris et al. 2007).

9. SHRNUTÍ A PERSPEKTIVY

Kontaminace životního prostředí rtutí je a pravděpodobně nadále bude velmi živé téma z oboru environmentální geochemie, které má ale i značný přesah do jiných oborů. Porozumění cyklu a dynamice rtuti v ekosystémech je důležité pro stanovení možných rizik pro životní prostředí plynoucích z potenciální mobilizace či transformace rtuti do methylovaných forem.

Emise a z nich vyplývající depozice na území ČR ve 20.století byly enormní, a proto je životní prostředí ČR a speciálně bývalé území tzv. Černého trojúhelníku potenciálním zdrojem „staré“ rtuti, která může za určitých okolností kontaminovat vodní zdroje a vstoupit do potravního řetězce. Nicméně studií zabývajících se problematikou dynamiky rtuti v životním prostředí ČR doposud nebylo mnoho. Vzhledem k toxicitě rtuti a hlavně s ohledem na řádově vyšší toxicitu methylovaných forem rtuti skýtá tato problematika široké pole působnosti. Například lesní ekosystémy v ČR skýtají jedinečnou možnost studovat „úniky“ rtuti a jejích methylovaných forem z relativně podobných prostředí, která byla ovšem vystavena různé úrovni depozice síry. Existuje totiž domněnka, že zvýšené množství síry indukuje činnost thiobakterií, které se mohou ve značné míře podílet na methylačních procesech. Proto výzkumem několika vhodně zvolených lokalit vystavených různé úrovni depozice síry by mohla tato otázka být alespoň z části zodpovězena.

Dalším aspektem mobility či dynamiky rtuti v prostředí je v současné době velmi diskutované téma o zvyšujícím se exportu rozpuštěného organického uhlíku z lesních a jiných ekosystémů. Jak již bylo uvedeno odtok rtuti je přímo závislý na odtoku organického uhlíku, a proto by tímto způsobem docházelo na některých místech ke zvýšení mobility Hg a kontaminaci např. vodních ekosystémů.

PODĚKOVÁNÍ

Moje poděkování patří kolegům z různých institucí se kterými dlouhá léta spolupracuji na tématech řešících aspekty geochemie i jiných geologických oborů. První impulsy, které mi posílily můj zájem o geochemii jsem dostal od svých školitelů Josefa Veselého a Petra Skřivana. Za cenou spolupráci a mnoho předaných zkušeností a znalostí děkuji kolegům z ČGS Pavlu Krámovi, Jakubovi Hruškovi a Filipovi Oulehle, z PřFUK pak Vojtěchovi Ettlerovi, Martinovi Mihaljevičovi, Ladislavovi Strnadovi a Ondřeji Šebkovi. Za pochopení, rozvoj a podporu geochemických oborů na GLÚ AV ČR,v.v.i. děkuji zejména vedení jmenovitě Václavu Cílkovi a Pavlu Bosákovi. Za vřelé předávání zkušeností a spolupráci vděčím také kolegům ze zahraničí Stevovi Nortonovi z University of Maine a Jamiemu Shanleymu z USGS, který mě přivedl k problematice rtuti v životním prostředí.

Konečně poděkování patří kolegům s nimiž mě spojuje každodenní spolupráce v laboratořích GLÚ AV ČR, v.v.i. a bez jejichž pomoci a usilovné práce bych se rozhodně neobešel - Janu Rohovcovi, Ireně Dobešové, Marii Hojdové a Světlaně Hubičkové.

LITERATURA

Anonym (2007) Statistická ročenka životního prostředí České republiky. MŽP, Český statistický úřad.

Babiarz CL, Bendit JM, Shafer MM, Andren AW, Hurley JP, Webb DA (1998) Seasonal influences on partitioning and transport of total and methylmercury in rivers from contrasting watersheds. Biogeochemistry 41, 237-257.

Babiarz CL, Hurley JP, Hoffmann SR, Andren AW, Shafer MM, Armstrong DE (2001) Partitioning of Total Mercury and Methylmercury to the Colloidal Phase in Freshwaters. Environmental Science and Technology 35, 4773-4782.

Balogh SJ, Nollet YH, Offerman HJ (2005) A comparison of total mercury and methylmercury export from various Minnesota watersheds. Science of The Total Environment 340, 261-270.

Biester H, Bindler R, Martinez-Cortizas A, Engstrom DR (2007) Modeling the past atmospheric deposition of mercury using natural archives. Environmental Science and Technology 41, 4851-4860.

Biester H, Martinez-Cortizas A, Birkenstock S, Kilian R (2003) Effect of peat decomposition and mass loss on historic mercury records in peat bogs from Patagonia. Environmental Science and Technology 37, 32-39.

Biester H, Scholz C (1997) Determination of mercury binding forms in contaminated soils: mercury pyrolysis versus sequential extractions. Environmental Science and Technology 31, 233-239.

Bindler R (2006) Mired in the past-looking to the future: geochemistry of peat and analysis of past environmental changes. Global and Planetary Change 53, 209-221.

Bindler R, Renberg I, Klaminder J, Emteryd O (2004) Tree rings as Pb pollution archives? A comparison of 206Pb/207Pbisotope ratios in pine and other environmental media. The Science of the Total Environment 319, 173-183.

Bindler R, Segerström U, Pettersson-Jensen I, Berg A, Hansson S, Holmström H et al. (2011) Early medieval origins of iron mining and settlement in central Sweden: multiproxy analysis of sediment and peat records from the Norbert mining distrikt. Journal of Archaeological Science 38, 291-300.

Bloom NS (1989) Determination of picogram levels of methylmercury by aqueous phase ethylation, followed by cryogenic gas chromatography with cold vapor atomic fluorescence detection. Canadian Journal of Fisheries and Aquatic Science 46, 1131-1140.

Branfireun BA, Hilbert D, Roulet NT (1998) Sinks and Sources of Methylmercury in a Boreal Catchment. Biogeochemistry 41, 277-291.

Bushey JT, Nallana AG, Montesdeoca MR, Driscoll CT (2008) Mercury dynamics of a northern hardwood canopy. Atmospheric Environment 42, 6905-6914.

Carpi A (1997) Mercury from combustion sources: a review of the chemical species emitted and their transport in the atmosphere. Water Air and Soil Pollution 98, 241-254.

Cinnirella S, Pirrone N (2006) Spatial and temporal distributions of mercury emissions from forest fires in Mediterranean region and Russian federation. Atmospheric Environment 40, 7346-7361.

De Vleeschouwer F, Fagel N, Cheburkin A, Pazdur A, Sikorski J, Mattielli N et al. (2009) Anthropogenic impacts in North Poland over the last 1300 years. Science of the Total Environment 407, 5674-5684.

Driscoll CT, Yan C, Schofield CL, Munson R, Holsapple J (1994) The mercury cycle and fish in the Adirondack lakes. Environmental Science and Technology 28, 136A-143A.

Friedli HR, RadkeLF, Lu JY, Banic CM, Leaitch WR, MacPherson JI (2003) Mercury emissions from burning of biomass from temperate North American forests: laboratory and airborne measurements. Atmospheric Environment 37, 253-26.

Godbold DL (1994) Mercury in Forest Ecosystems: Risk and Research Needs. In: Watras CJ, Huckabee J (Editors), Hg Pollution: Integration and Synthesis. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 295-303.

Graydon JA, St Louis VL, Hintelmann H, Lindberg KA, Sandilands H, Rudd JWM et al. (2009) Investigation of Uptake and Retention of Atmospheric Hg(II) by Boreal Forest Plants Using Stable Hg Isotopes. Environmental Science and Technology 43, 4960-4966.

Grigal DF (2003) Mercury Sequestration in Forests and Peatlands: A Review. Journal of Environmental Quality 32, 393-405.

Harris RC, Rudd JWM, Amyot M, Babiarz CL, Beaty KG, Blanchfield PJ, et al. (2007) Whole-ecosystem study show rapid fish-mercury response to changes in mercury deposition. Proceedings of the National Academy of Sciences 104, 16586-16591.

Hurley JP, Bendit JM, Babiarz CL, Shafer MM, Andren AW, Sullivan JR et al. (1995) Influences of watershed characteristics on mercury levels in Wisconsin rivers. Environmental Science and Technology 29, 1867-1875.

Hurley JP, Cowell SE, Shafer MM, Hughes PE (1998) Partitioning andtransport of total and methyl mercury in the Lower Fox River, Wisconsin. Environmental Science and Technology 32, 1424-1432.

Klaminder J, Bindler R, Rydberg J, Renberg I (2008) Is there a chronological record of atmospheric mercury and lead deposition preserved in the mor layer (O-horizon) of boreal forest soils? Geochimica et Cosmochimica Acta 72, 703-712.

Lamborg CH, Hoyer ME, Keeler GJ, Olmez I, Huang X (1994) Particulate-phase mercury in the atmosphere: collection/analysis method development and applications. In: Watras CJ, Huckabee JW, Mercury as a Global Pollutant - Integration and Synthesis. Lewis Publisher, 215-259.

Likens GE, Bormann H (1995) Biogeochemistry of a forested ecosystem. Springer-Verlag, New York.

Lindberg SE, Harriss RC (1974) Mercury-organic matter associations in estuarine sediments and interstitial water. Environmental Science and Technology 8, 459-462.

Lindqvist O, Rodhe H (1985) Atmospheric mercury - a review. Tellus 27B, 136-159.

Mihaljevič M, Zuna M, Ettler V, Chrastný V, Šebek O, Strnad L, Kyncl T (2008) A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. Water Air and Soil Pollution 188, 311-321.

Mihaljevič M, Zuna M, Ettler V, Šebek O, Strnad L, Goliáš V (2006) Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Pribram, Czech Republic). Science of the Total Environment 372, 334-344.

Miller EK, Vanarsdale A, Keeler GJ, Chalmers A, Poissant L, Kamman NC, Brulotte R (2005) Estimation and mapping of wet and dry mercury deposition across northeastern USA. North America Ecotoxicology 14, 53-70.

Munthe J, Hultberg H (2004) Mercury and methylmercury in runoff from a forested catchment - concentrations, fluxes, and their response to manipulations. Water Air and Soil Pollution: Focus 4, 607-618.

Munthe J, Hultberg H, Iverfeldt A (1995) Mechanisms of deposition of methylmercury and mercury to coniferous forests. Water Air and Soil Pollution 80, 363-371.

Nriagu JO (1996) A History of Global Metal Pollution. Science 272, 223-224.

Pacyna E, Pacyna J, Sundseth K, Munthe J, Kindbom K, Wilson S, Steenhuisen F, Maxson P (2010) Global emission of mercury to the atmosphere from anthropogenic sources in 2005 and projections to 2020, Atmospheric Environment 4, 2487-2499.

Pirrone N, Cinnirella S, Feng X, Finkelman RB, Friedli HR, Leaner J et al. (2010) Global mercury emissions to the atmosphere from anthropogenic and natural sources. Atmospheric Chemistry and Physics 10, 5951-5964.

Rea AW, Lindberg SE, Scherbatskoy T, Keeler GJ (2002) Mercury Accumulation in Foliage over Time in Two Northern Mixed-Hardwood Forests. Water Air and Soil Pollution 133, 49-67.

Rieuwerts JS, Farago M (1996) Mercury concentrations in a historic lead mining and smelting town in the Czech Republic: a pilot study. The Science of the Total Environment 188, 167-171.

Roos-Barraclough F, Givelet N, Shotyk W, Norton SA (2006) A tenthousand year record of mercury accumulation in peat from Caribou Bog, Maine, USA. Environmental Science and Technology 40, 3188-3194.

Scherbatskoy T, Shanley J, Keller G (1998) Factors Controlling Mercury Transport in an Upland Forested Catchment. Water Air and Soil Pollution 105, 427-438.

Schroeder WH, Yarwood G, Niki, H (1991) Transformation processes involving Hg species in atmosphere - results from a literature survey. Water Air and Soil Pollution 56, 653-666.

Schuster P, Shanley J, Marvin-DiPasquale M, Reddy M et al. (2008) Mercury and organic karbon dynamics during runoff episodes from a northeastern USA watershed. Water Air and Soil Pollution 187, 89-108.

Schuster PF, Krabbenhoft DP, Naftz DL, Cecil LD, Olson ML, Dewild JF et al. (2002) Atmospheric mercury deposition during the last 270 years: a glacial ice core record of natural and anthropogenic sources. Environmental Science and Technology 36, 2303-2310.

Schwesig D, Matzner E (2000) Pools and Fluxes of Mercury and Methylmercury in Two Forested Catchments in Germany. Science of the Total Environment 260, 213-223.

Shanley JB, Mast MA, Campbell DH, Suken GR, Krabbenhoft DP, Hunt RJ et al. (2008) Comparison of total mercury and methylmercury cycling at five sites using the small watershed approach. Environmental Pollution 154, 143-154.

Shanley JB, Schuster PF, Reddy MM, Roth DA, Tailor HE, Suken GR (2002) Mercury on the move during snowmelt in Vermont. EOS Transactions 83, 47-48.

Shotyk W, Krachler M (2010) The isotopic evolution of atmospheric Pb in central Ontario since AD 1800, and its impacts on the soils, waters, and sediments of a forested watershed, Kawagama Lake. Geochimica et Cosmochimica Acta 74, 1963-1981.

Skyllberg U, Qian J, Frech W, Xia K, Bleam WF (2003) Distribution of mercury, methyl mercury and organic sulphur species in soil, soil solution and stream of a boreal forest catchment. Biogeochemistry 64, 53-76.

Slemr F, Schuster G, Seiler W (1985) Distribution, speciation and budget of atmospheric mercury. Journal of Atmospheric Chemistry 3, 407-434.

St Louis VL, Rudd JWM, Kelly CA, Hall BD, Rolfhus KR, Scott KJ, Lindberg SE et al. (2001) Importance of the forest canopy to fluxes of methyl mercury and total mercury to boreal ecosystems. Environmental Science and Technology 35, 3089-3098.

Suchara I, Sucharová J (2000) Distribution of long-term accumulated atmospheric deposition loads of metal and sulphur compounds in the Czech Republic determined through forest floor humus analyses. Acta Průhoniciana 69, 1-178.

Tessier A, Campbell PGC, Bisson M (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. Analytical Chemistry 51, 844-851.

Wiedinmyer C, Friedli H (2007) Mercury emission estimates from fires: an initial inventory for the United States. Environmental Science and Technology 41, 8092-8098.

SEZNAM PRACÍ PŘILOŽENÝCH K HABILITAČNÍ PRÁCI

1. Navrátil, T, Hojdová, M, Rohovec, J, Penížek, V, Vařilová, Z (2009) Effect of Fire on Pools of Mercury in Forest Soil, central Europe ***Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*** 83, 269-274 (IF=0,992)
2. Ettler, V, Navrátil, T, Mihaljevič, M, Rohovec, J, Zuna, M, Šebek, O, Strnad, L, Hojdová, M (2008) Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of a lead smelter as recorded by a peat deposit ***Atmospheric Environment***, 42, 5939-6154 (IF=3,139)
3. Hojdová, M, Navrátil, T, Rohovec, J, Žák, K, Vaněk, A, Chrastný, V, Bače, R, Svoboda, M (2011) Changes in Mercury Deposition in a Mining and Smelting Region as Recorded in Tree Rings ***Water, Air and Soil Pollution*** 216, 73-82 (IF=1,676)
4. Ettler, V, Rohovec, J, Navrátil, T, Mihaljevič, M (2007) Mercury Distribution in Soil Profiles Polluted by Lead Smelting ***Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*** 78, 12-16 (IF=0,992)
5. Hojdová, M, Navrátil, T, Rohovec, J (2008) Distribution and Speciation of Mercury in Mine Waste Dumps ***Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology***, 80, 237-241 (IF=0,992)
6. Hojdová, M, Navrátil, T, Rohovec, J, Penížek, V, Grygar, T (2009) Mercury Distribution and Speciation in Soils Affected by Historic Mercury Mining ***Water, Air, and Soil Pollution*** 200, 89-99 (IF=1,676)
7. Navrátil T, Rohovec J, Hojdová M, Vach M (2011) Spring Snowmelt and Mercury Export from a Forested catchment in the Czech Republic, Central Europe ***Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*** Online First (IF=0,992)

(IF pro rok 2011 dle ISI)