

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

KATEDRA APLIKOVANÉ CHEMIE A UČITELSTVÍ CHEMIE

**Geochemická pozice thallia v lesních a
zemědělských půdách**

(magisterská diplomová práce)

Adéla Výrutová

Vedoucí práce: RNDr. Vladislav Chrastný, PhD.

Konzultant: RNDr. Aleš Vaněk, PhD.

České Budějovice 2009

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
Zemědělská fakulta
Katedra chemie
Akademický rok: 2007/2008

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Adéla VÝRUTOVÁ**
Studijní program: **M7504 Učitelství pro střední školy**
Studijní obory: **Učitelství biologie**
Učitelství chemie

Název tématu: **Geochemická pozice thallia v lesních a zemědělských půdách**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Cílem práce je provést monitoring na vytipovaných oblastech s možným zvýšeným výskytem thallia v půdách (přírodně zvýšené pozadí, antropogenní vliv). Při vypracování diplomové práce bude postupováno podle následujících zásad:

1. Vypracujte literární rešerši týkající se obsahu a forem thallia vázaného v půdách a možné zdroje kontaminace půd thalliem.
2. Seznamte se se základními postupy odběru a zpracování půdních vzorků a nastudujte metodiky stanovení základních půdních charakteristik.
3. Nastudujte vybrané jednokrokové a sekvenční extrakční schéma ve vztahu k posouzení geochemické pozice thallia vázaného v půdách.
4. Zpracujte vzorky získané v terénu dle uvedených metod.
5. Statisticky zpracujte výsledky analýz.

Rozsah grafických prací: podle potřeby
Rozsah pracovní zprávy: 40 stran
Forma zpracování diplomové práce: tištěná

Seznam odborné literatury:

- Merian, E. (Ed.), 1991. Metals and their compounds in the environment. Analysis and biological relevance, VCH Weinheim, 313-398.
- Adriano, D.C., 2001. Trace Elements in the Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability, and Risks of Metals. Springer, New York, Berlin, Heidelberg, Tokyo.
- Quevauviller, Ph., 2002. Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. Trac Trends Anal. Chem., 21, 774-785.
- Komárek, M., Chrastný, V., Ettler, V., Tlustoš, P., 2006. Evaluation of extraction/digestion techniques used to determine lead isotopic composition in forest soils. Anal. Bioanal. Chem., 385, 1109-1115.

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vladislav Chrastný, Ph.D.
Katedra chemie

Konzultant diplomové práce: RNDr. Aleš Vaněk, Ph.D.
ČZU Praha

Datum zadání diplomové práce: 30. října 2007

Termín odevzdání diplomové práce: 27. dubna 2010


doc. PhDr. Alena Hošpesová, Ph.D.
děkanka

L.S.


doc. Ing. Jiří Špička, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 30. října 2007

Prohlašuji, že jsem předloženou magisterskou diplomovou práci vypracovala samostatně, s použitím citovaných literárních pramenů.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své magisterské diplomové práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích dne 17. listopadu 2009

Adéla Výrutová

ANOTACE

Magisterská diplomová práce se zabývá geochemickou pozicí thallia litogenního a antropogenního původu v zemědělských a lesních půdách. První studovanou oblastí byla lokalita Kluky u Písku v jižních Čechách s výskytem thallia výhradně litogenního původu. Druhou studovanou oblastí byla lokalita Olkusz v jižním Polsku, kde se vyskytuje thallium především antropogenního původu. Na obou lokalitách byly v jednotlivých půdních horizontech zjištěny velké rozdíly v distribuci a mobilitě thallia. Koncentrace thallia v půdách byly stanoveny pomocí sekvenčního extrakčního postupu a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Dále bylo zjištěno, že erozivní procesy, následná depozice, stejně jako procesy bioturbace představují významné faktory mobilizace thallia litogenního původu i jeho pohybu mezi živou a neživou složkou životního prostředí. Na základě zjištěných výsledků závisí depozice thallia antropogenního původu především na směru převažujících větrů v krajině, členitosti terénu a jeho charakteru (přítomnost/nepřítomnost lesů apod.). Velkou úlohu při procesu mobilizace/imobilizace thallia antropogenního původu a následné kontaminaci půd hrají také postup zpracování těžných rud a nevhodně umístěná úložiště odpadů.

ANNOTATION

This M.Sc. thesis is focused on geochemical position of lithogenic and anthropogenic thallium in forest and agricultural soils. Two localities with different contamination source were chosen for this study. The first studied locality with occurrence of lithogenic thallium only, was an area of Kluky u Písku (South Bohemia). The second studied locality with anthropogenic thallium occurrence was the area of Olkusz (South Poland). The thallium fractionation forms in studied soils were detected by a sequential extraction procedure. The significant differences in thallium distribution and mobilization were observed at both localities. It was found that the erosive and bioturbation processes, as well as dust deposition into the soils, represent the main factors for lithogenic thallium mobilization and thallium distribution between biotic and abiotic components of the environment. Dust deposition of anthropogenic thallium depends mainly on predominant wind direction in landscape, or landform of target area (presence/absence of forest etc.). Ore processing methods and an inappropriate location of disposal sites also played an important role in the mobilization/imobilization process of anthropogenic Tl and soil contamination.

OBSAH

Anotace	3
Obsah	4
Poděkování	6
1. Úvod	7
2. Literární přehled	9
2.1. Obecné vlastnosti thallia	9
2.2. Mineralogické vlastnosti thallia	9
2.3. Fyzikální vlastnosti thallia	11
2.4. Chemické vlastnosti thallia	11
2.5. Toxicita thallia	12
2.6. Chemická reaktivita a formy thallia.....	13
2.7. Výskyt thallia	14
2.8. Vazba thallia v půdách a geochemické vlastnosti thallia	15
2.9. Zdroje znečištění thalliem	19
2.10. Dostupnost thallia pro živé organismy	21
2.11. Metody stanovení thallia	27
3. Materiál a metodika	28
3.1. Odběr a úprava půdních vzorků	28
3.1.1. Odběr a úprava půdních vzorků z lokality Kluky u Písku	28
3.1.2. Odběr a úprava půdních vzorků z lokality Olkusz	29
3.2. Stanovení základních půdních charakteristik	31
3.3. Celkové rozklady vzorků půd	32
3.4. Sekvenční extrakční postup	32
3.5. EDTA-extrakce	33
3.6. Statistické analýzy	33
4. Výsledky a diskuse	34
4.1. Koncentrace a formy thallia litogenního původu v půdách studované lokality Kluky u Písku	34
4.1.1. Základní půdní charakteristiky	34
4.1.2. Frakcionační formy thallia litogenního původu vázaného na lesní a zemědělské půdy	35

4.1.3. Biodostupná frakce thallia litogenního původu vázaného na lesní a zemědělskou půdu	39
4.2. Koncentrace a formy thallia antropogenního původu v půdách studované lokality	
Olkusz	40
4.2.1. Základní půdní charakteristiky	40
4.1.2. Frakcionační formy thallia antropogenního původu vázaného na lesní a zemědělské půdy	44
4.1.3. Biodostupná frakce thallia antropogenního původu vázaného na lesní a zemědělskou půdu	52
5. Závěr	55
6. Seznam použité literatury	56
7. Seznam použitých zkratk a symbolů	64

PODĚKOVÁNÍ

Nejprve bych ráda vyslovila díky všem lidem, kteří se jakýmkoliv způsobem podíleli na vzniku a dokončení mé diplomové práce. Velké díky patří vedoucímu diplomové práce, panu RNDr. Vladislavu Chrastnému, Ph.D., za věnovaný čas, cenné rady, připomínky, trpělivost a porozumění, s nímž mě při této práci vedl. Děkuji také konzultantu diplomové práce, panu RNDr. Aleši Vaňkovi, Ph.D., za cenné rady a připomínky. Dále děkuji všem pracovníkům katedry aplikované chemie a učitelství chemie Zemědělské fakulty Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích, kteří se podíleli na přípravě vhodných podmínek pro moji práci. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat mé rodině, zejména prarodičům, rodičům a příteli, za jejich všestrannou pomoc a podporu, kterou mi projevovali nejen při psaní diplomové práce, ale po celou dobu mého studia. Současně děkuji všem, které jsem v předchozích řádcích zapomněla zmínit.

1. ÚVOD

Geochemická pozice thallia v životním prostředí není v současnosti dosud zcela objasněna, ačkoli thallium je předmětem mnoha vědeckých studií již od padesátých let dvacátého století. Intenzivní výzkum v této oblasti, který se nyní provádí, je výsledkem zdokonalení analytických instrumentálních technik. Vysoce toxické thallium si díky svým specifickým geochemickým procesům, jimiž se významně podílí na kontaminaci životního prostředí, právem zaslouhuje naši pozornost. Thallium obsažené v půdách se rozlišuje podle svého původu na litogenní nebo antropogenní.

Thallium litogenního původu se vyskytuje především v oblastech, kde podstatnou složku geologického podloží tvoří sulfidické rudy. Během procesu zvětrávání matečných hornin a procesu pedogenese je thallium mobilizováno působením mnoha činitelů, např. působením půdní organické hmoty, jílovitých minerálů, oxyhydroxidů železa, manganu i dalších prvků.

Mezi významné faktory ovlivňující koloběh thallia v přírodě patří také některé základní půdní charakteristiky jako je např. pH, celková koncentrace thallia, kationtová výměnná kapacita či celková koncentrace organického uhlíku. Větší mobilizaci prvků obecně způsobuje nízké pH půdy, procesy oxidace, redukce či hydratace probíhající v zóně kořenového vlášení. Transport prvků z půdy do rostlin se uskutečňuje prostřednictvím symbiózy hub s kořeny vyšších rostlin. Toxické thallné ionty v půdních minerálech izoformně nahrazují ionty draselné. Tato skutečnost má negativní dopad nejen pro vlastní rostliny, které jsou svou výživou na půdě závislé, ale také pro živočichy žijící v kontaminovaném prostředí.

Thallium antropogenního původu je pro rostliny více dostupné než thallium původu litogenního. Na lokalitách s výskytem thallia antropogenního původu se ve svrchních půdních horizontech (oproti půdním horizontům spodním) objevují velmi vysoké koncentrace thallia, jenž je především v humusových horizontech snadno mobilizovatelné. Přírodní i antropogenní procesy napomáhají transportu thallia mezi biotickou a abiotickou složkou životního prostředí.

Cíle magisterské diplomové práce zvolené na základě literární rešerše jsou:

- 1) Posouzení geochemické pozice thallia v lesních a zemědělských půdách na lokalitě s výskytem thallia litogenního původu (Kluky u Písku, jižní Čechy).**
- 2) Posouzení geochemické pozice thallia v půdách na lokalitě s výskytem thallia antropogenního původu (Olkusz, jižní Polsko).**

V první studované oblasti, Kluky u Písku nacházející se v jižních Čechách, se nachází granitové ložisko z období paleozoika, které se vyznačuje přítomností minerálů obsahujících thallium. Z tohoto důvodu lze na lokalitě očekávat vysokou koncentraci thallia litogenního původu v lesních i zemědělských půdách, a to především ve spodních půdních horizontech.

Největšími zdroji thallia antropogenního původu v přírodě jsou odpady a emise z rafinerií, uhelných elektráren, hutnických či metalurgických závodů, cementáren a továren, které při výrobě spalují fosilní paliva či zpracovávají sulfidické rudy. Druhou studovanou lokalitou se proto stala oblast Olkusz v jižním Polsku, kde se již od 13. století těžilo stříbro. V současnosti se v této oblasti stále intenzivně těží a zpracovávají zinečnato – olovnaté rudy. Vzhledem k vysoké koncentraci thallia antropogenního původu v půdách v okolí Olkusze představuje tato oblast vhodnou referenční lokalitu k lokalitě s výskytem thallia výhradně litogenního původu v jižních Čechách.

Thallium je toxické pro člověka již ve stopových koncentracích. V důsledku dlouhodobé konzumace kontaminovaných potravin jsou u lidí v oblastech se zvýšeným výskytem thallia litogenního nebo antropogenního původu časté chronické otravy thalliem. Podrobnější studium geochemické pozice thallia na obou lokalitách lze proto považovat právem za velmi potřebné. Magisterská diplomová práce přispěje ke studiu geochemické pozice thallia litogenního a antropogenního původu v souvislosti s jeho mobilitou v životním prostředí.

2. LITERÁRNÍ PŘEHLED

2.1. Obecné vlastnosti thallia

Thallium bylo objeveno spolu s indiem pomocí spektroskopických metod v roce 1861 (Greenwood a Earnshaw, 1993). Nezávisle na sobě se stali jeho objeviteli W. Crookes a C. A. Lamy. Prvek pojmenovali podle typické světle zelené linie při excitaci v plameni. Hliník, gallium, indium a thallium tvoří spolu s polokovem borem 13. skupinu periodické soustavy prvků (Greenwood a Earnshaw, 1993). Přes velkou toxicitu a biodostupnost thallia je tento prvek zatím velmi málo prostudovaný.

2.2. Mineralogické vlastnosti thallia

Thallium je v přírodě zastoupeno v minerálu lorandit (TlAsS_2) (Korbel a Novák, 2004). Lorandit je průsvitný až průhledný minerál krystalizující v monoklinické soustavě. Může mít purpurovou, karmínovou či olověně šedou barvu s kovovým až diamantovým leskem. Pro tento minerál je dále charakteristický třešňově červený vryp, dokonalá štěpnost, hustota $5,5 \text{ g cm}^{-3}$ a tvrdost 2 – 2,5. Lorandit vzniká hydrotermálně (doprovázen antimonitem, realgárem, auripigmentem, pyritem či jinými nerosty), vytváří krátké sloupcovité až tabulkovité krystaly, je zrnitý a kusový. Krystalky tohoto minerálu (o velikosti až 5 cm) byly nalezeny v Allcharu v Makedonii. Dále je tento minerál známý z ložiska Džizikrut v Tádžikistánu či z dutin dolomitu v Lengenbachu (Binntal, Švýcarsko). Dalším minerálem obsahujícím Tl je rathit $[(\text{Pb},\text{Tl})_3\text{As}_5\text{S}_{10}]$, který má olověně šedou barvu, čokoládově hnědý vryp, kovový lesk a opakní průhlednost (Korbel a Novák, 2004). Jeho hustota je $5,3 \text{ g cm}^{-3}$ a tvrdost 3. Štěpnost má dokonalou a lom lasturnatý. Krystaluje v jednoklonné soustavě za vzniku sloupcovitých rýhovaných krystalů. Vzniká hydrotermálně s ostatními nerosty Pb-Tl-As-S v krystalickém dolomitu. V Lengenbachu (Binntal, Švýcarsko) byly nalezeny až 1cm velké krystalky tohoto minerálu (Korbel a Novák, 2004).

Vedle loranditu a rathitu jsou známy i další minerály obsahující thallium – např. crooksit $[(\text{Cu},\text{Al},\text{Ag})_2\text{Se}]$, hutchinsonit $[(\text{Pb},\text{Tl})_2(\text{Cu},\text{Ag})\text{As}_5\text{S}_{10}]$ nebo avicennit $[\text{Tl}_2\text{O}_2]$ a urbait $[\text{Hg}_3\text{Tl}_4\text{As}_8\text{Sb}_2\text{S}_{20}]$ (Kališ a kol., 2007). Z hlediska koncentrace Tl mohou být významné také ortoklas, muskovit a illit (Tl-K alterace) (Jović, 1999). Podrobnější přehled minerálů obsahujících Tl je uveden v Tab. 1: Přehled minerálů obsahujících thallium podle Kondela a kol. (1996).

Tab. 1: Přehled minerálů obsahujících thallium podle Kondela a kol. (1996).

Minerál	Vzorec	Soustava	Vzhled
avicennit	Tl_2O_3	kubická	tmavě šedý
bernardit	$\text{Tl As}_5\text{S}_8$	monoklinická	červenočerný
bukovit	$\text{Cu}_{3+x}\text{Tl}_2\text{Fe Se}_{4-x}$	tetragonální	hnědavý
carlinit	Tl_2S	trigonální	šedý
crookesit	$(\text{Cu Tl})_2\text{Se}$	tetragonální	olověně šedý
edenharterit	$\text{Tl Pb As}_3\text{S}_6$	rombická	červený
erniggliit	$\text{Tl}_2\text{Sn As}_2\text{S}_6$	trigonální	ocelově šedý
gillulyit	$\text{Tl}_2(\text{As Sb})_8\text{S}_{13}$	monoklinická	tmavě červený
hutchinsonit	$(\text{Pb Tl})_2\text{As}_2\text{S}_9$	rombická	třešňově červený
hatchit	$\text{Pb Tl Ag As}_2\text{S}_5$	triklinická	olověně šedý
chabourneit	$(\text{Tl Pb})_5(\text{Sb As})_{21}\text{S}_{34}$	triklinická	šedočerný
christit	Tl Hg As S_3	monoklinická	tmavě červený
chalkothallit	$\text{Tl}_2\text{Cu}_{6,3}\text{Sb S}_4$	tetragonální	ocelově šedý
imhofit	$\text{Tl}_6\text{Cu As}_{16}\text{S}_{40}$	monoklinická	měděně červený
lorandit	Tl As S_2	monoklinická	karmínově červený
parapierrotit	$\text{Tl Sb}_5\text{S}_8$	monoklinická	černý
picotpaulit	$(\text{Tl Pb})\text{Fe}_2\text{S}_3$	rombická	bronzový
ragunit	Tl Fe S_2	rombická	bronzový
rebulit	$\text{Tl}_5\text{Sb}_5\text{As}_8\text{S}_{22}$	monoklinická	tmavě šedý
rohait	$(\text{Tl Pb K})_2\text{Cu}_{8,7}\text{Sb}_2\text{S}_4$	tetragonální	šedý
routhierit	Tl Hg As S_3	tetragonální	fialově červený
sabatierit	$\text{Cu}_6\text{Tl Se}_4$	rombická	šedý
simonit	$\text{Tl Hg As}_3\text{S}_6$	monoklinická	světle červený
thalcusit	$\text{Tl}_2\text{Cu}_3\text{Fe S}_4$	tetragonální	šedý
vrbait	$\text{Tl}_4\text{Hg}_3\text{Sb}_2\text{As}_8\text{S}_{20}$	rombická	tmavě šedočerný
wallisit	$\text{Pb Tl Ag As}_2\text{S}_5$	triklinická	šedý
weissbergit	Tl Sb S_2	triklinická	ocelově šedý

2.3. Fyzikální vlastnosti thallia

Thallium je společně s Al, Ga, In nízkotající měkký kov mající velmi nízký elektrický měrný odpor. Prvek má typickou kovovou strukturu hexagonálního nejtěsnějšího uspořádání (HCP) s 12 nejbližšími atomy ve vzdálenosti 340 pm (Greenwood a Earnshaw, 1993). Další fyzikální vlastnosti thallia jsou uvedeny v Tab. 2: Fyzikální vlastnosti thallia podle Greenwooda a Earnshawa (1993).

Tab. 2: Fyzikální vlastnosti thallia podle Greenwooda a Earnshawa (1993).

Vlastnost	Tl
Teplota tání / °C	303,5
Teplota varu / °C	1 457
Hustota (20 C) / g·cm ⁻³	11,85
Tvrдость podle Mohse	1,2 – 1,3
ΔH_t / kJ·mol ⁻¹	4,31
$\Delta H_{\text{výp}}$ / kJ·mol ⁻¹	166,1
ΔH_{sl} (jednoatomový plyn) / kJ·mol ⁻¹	180,7
Elektrický odpor / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$	18
E^0 [$\text{M}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{M}(\text{s})$] / V	+ 1,26
E^0 [$\text{M}^+ + 3\text{e}^- = \text{M}(\text{s})$] / V	- 0,34
Elektronegativita χ	1,8

2.4. Chemické vlastnosti thallia

Prvek má liché atomové číslo, a proto má jen malé množství stálých izotopů. U In a Tl se projevuje efekt inertního elektronového páru. Jejich reakce jsou charakterizovány výskytem dvou oxidačních stavů (I a III) (Klikorka a kol., 1989). Klesající stálost oxidačního stavu III ve vodných roztocích je dána hodnotou standardního elektrodového potenciálu. Thallium tedy tvoří především sloučeniny v oxidačním stavu I (Greenwood a Earnshaw, 1993), který je zároveň nejčastějším oxidačním stupněm Tl v půdách a vodných roztocích. V půdních minerálech (např. v živcích) Tl^+ iont izoformě nahrazuje iont K^+ (Kališ a kol., 2007). Přehled atomových vlastností Tl je uveden v Tab. 3: Atomové vlastnosti thallia podle Greenwooda a Earnshawa (1993).

Tab. 3: Atomové vlastnosti thallia podle Greenwooda a Earnshawa (1993).

Vlastnost		Tl
Atomové číslo		81
Počet přírodních izotopů		2
Atomová hmotnost		204,383
Elektronová konfigurace		[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
Ionizační energie / kJ·mol ⁻¹	I	589,1
	II	1 970,5
	III	2 877,4
Kovový poloměr / pm		170
Iontový poloměr / pm (koordinační číslo 6)	III	88,5
	I	150

2.5. Toxicita thallia

Thallium má podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako Al, ale samotný prvek i všechny jeho sloučeniny jsou pro organismy silně jedovaté. Toxicitu Tl naznačuje i jeho poloha v periodické tabulce. Nachází se mezi dvěma jedovatými kovy, Hg a Pb (Greenwood a Earnshaw, 1993). I stopové koncentrace Tl a Ag mohou být v přírodě pro některé rostlinné a živočišné druhy velmi toxické (Jacobson a kol., 2005a, b). Těchto účinků Tl se průmyslově využívá při výrobě jedů na krysy nebo mravence. Svou toxicitou je Tl srovnatelné s kyanidy (Anderson a kol., 1999; LaCoste a kol., 1999 a 2001). Toxicitu Tl s ohledem na lidské zdraví popisují Christensen (1995), Nixon a kol. (1996), Janssen a kol. (2003) a další. Thallium je mnohem toxičtější než Cd (Tremel a kol., 1997b), Hg (LaCoste a kol., 1999), Pb a Cu (Nriagu, 1998). Akutní otrava Tl je velmi vzácná. Velmi časté jsou však chronické otravy Tl způsobené dlouhodobým příjmem kontaminovaných potravin a vody či vdechováním zplodin z továren (Sobott, 1993). Hlavní příčinu otrav lidí thalliem lze najít v konzumaci potravin kontaminovaných průmyslovým znečištěním (Richter, 1999). Ewers (1988) upozornil na možné dopady znečištění životního prostředí thalliem na lokalitách v blízkosti cementáren v Německu, neboť živé organismy jsou zde významně kontaminovány právě thalliem. Thallné ionty se podobně jako ionty draselné velmi dobře vstřebávají gastrointestinálním traktem (dokáží tyto ionty nahradit) a jsou poté distribuovány do celého těla (Ewers, 1988; Tremel a kol., 1997b). Také studie Mulkey

a Oehme (1993), Tremel a Mench (1997a), LaCoste (2001) potvrzují skutečnost, že podobnost akčního radiu Tl^+ a K^+ iontů je velmi důležitá z hlediska toxicity a dostupnosti Tl pro živé organismy. Velká část Tl vstupuje do organismu pokožkou. Vysoké koncentrace Tl se nacházejí především v ledvinách a játrech (smrtečná dávka Tl je 15 – 20 mg Tl kg^{-1}) (Kališ a kol., 2007). Thallium se váže na thioskupiny aminokyselin a inaktivuje tak některé enzymy (Feldmann a Levisohn, 1993; Mulkey a Oehme, 1993; Meggs a kol., 1994; Tremel a kol., 1997b; LaCoste, 2001). Funkční projev toxicity Tl na člověka lze podle prací Feldmann a Levisohn (1993), Mulkey a Oehme (1993), Meggs a kol. (1994) hledat ve ztrátě ochlupení těla (Tl inhibuje tvorbu keratinu) či v navozených depresích. Thallium způsobuje dále kardiovaskulární onemocnění (Wappelhorst a kol., 2000; Heim a kol., 2002).

Koncentrace Tl v zemské kůře se běžně pohybuje od 0,1 do 0,8 mg Tl kg^{-1} (Medek a kol., 2002). V zatížených oblastech dochází ke kontaminaci zemědělských plodin a Tl tak vstupuje do potravního řetězce (koncentrace Tl v nekontaminované půdě se pohybuje podle Xiao a kol. (2004) v rozmezí 0,1 – 1 mg Tl kg^{-1}). Lukaszewski a Zembruski (1992) uvádí, že za znečištěné půdy lze již považovat půdy s koncentrací thallia 0,08 – 1,5 mg Tl kg^{-1} . Toxicita Tl je srovnatelná s toxicitou Cd a Hg. Potenciální nebezpečí otravy thalliem pro člověka významně narůstá při koncentraci Tl okolo 1 mg kg^{-1} (Kemper a Bertram, 1991). Ewers (1988) popisuje hned několik případů chronických otrav lidí thalliem a to v oblastech ležících v bezprostřední blízkosti několika německých cementáren. V provincii Guizhou (Čína), kde se těžily Tl-Hg-As sulfidické rudy, bylo v 60. letech 20. století zaznamenáno dokonce 200 případů smrtelných otrav lidí thalliem (Zhang a kol., 1998; Zhou a Liu, 1985).

2.6. Chemická reaktivita a formy thallia

Thallium nelze srovnat s dalšími členy 13. skupiny, protože se běžně nachází ve vodném roztoku jako iont Tl^+ (Greenwood a Earnshaw, 1993). Kovové Tl rychle matovátí a reaguje s vodní párou nebo vlhkým vzduchem za vzniku TlOH. Ionty Tl^+ mají oproti iontům Tl^{3+} ve vodném roztoku vysokou stabilitu (sloučeniny Tl^{3+} mohou tak působit jako silná oxidační činidla). Sloučeniny Tl^+ se svou povahou velmi podobají sloučeninám alkalických kovů. Hydroxid thallný je dobře rozpustná silná zásada. Uhličitan thallný je také ve vodě rozpustný a navíc svými vlastnostmi velmi podobný analogickým sloučeninám Na a K. Sloučeniny Tl^+ jsou bezbarvé krystalizující soli odvozené od kyslíkatých kyselin. Tyto soli jsou stejně jako sloučeniny Rb a Cs se

stejným iontovým poloměrem bezvodé. Zbarvením a nerozpustností chromanu, sulfidu, arseničnanu a halogenidu (s výjimkou F) je Tl^+ iont podobný více polarizujícímu iontu Ag^+ (Greenwood a Earnshaw, 1993). Iont Tl^+ je pro tento prvek iontem s nejstálejším oxidačním stavem (Greenwood a Earnshaw, 1993; Medek a kol., 2002).

2.7. Výskyt thallia

Thallium vyskytující se v přírodě je buď litogenního, nebo antropogenního původu. Koncentrace Tl v půdách nejvíce závisí na druhu geologického podloží (Nriagu, 1998). Thallium v půdách je obvykle litogenního původu (Zbírál a kol., 2002; Pavlíčková a kol., 2006b). Thallium je společně s In a Ga (tj. s prvky ze stejné skupiny) daleko méně rozšířený prvek oproti Al (patřícímu do stejné skupiny), který se relativně běžně vyskytuje v litosféře. Litogenní Tl se vyskytuje v nižších koncentracích spíše v minerálech sulfidických než oxidických (Greenwood a Earnshaw, 1993). Významný výskyt thallia je například v provincii Allchar (Makedonie) v realgárové mineralizaci, kde významně zvyšuje koncentraci Tl v rostlinách i domácích zvířatech (LaCoste a kol., 1999, 2001). Přírodní i antropogenní procesy mohou mobilizovat Tl a způsobovat tak silné znečištění životního prostředí (Xiao a kol., 2003).

Thallium se nachází v As-Au sedimentech (Percival a Radke, 1993) a v Tl-Hg-As sulfidických rudách (Xiao a kol., 2003). Litogenní (přírodní) zdroje Tl jsou pro rostliny více dostupné než zdroje antropogenní. Thallium často provází Pb-Zn-Ag sulfidické a zlatonosné rudy. Bylo však nalezeno i v ložiskách dalších prvků jako např. Cd, As, Sb a Hg (Kališ a kol., 2007). Nejvíce Tl v zemské kůře je vázáno na pyritová zrudnění (Murao a Itoh, 1992; Kališ a kol., 2007). Vysoké koncentrace Tl (až $150 \text{ mg Tl kg}^{-1}$) byly nameřeny v říčních sedimentech v oblasti jihovýchodní části slezko-krakovského Zn-Pb zrudnění (Polsko), kde se dlouhou dobu těží a zpracovávají kovy. Koncentrace Tl na těchto lokalitách lokálně kolísají a závisí na druhu matečné horniny v podloží (v této oblasti se nachází vápenec, dolomit, jíly, jílovcové sedimenty, štěrky a písky). Hlavními minerály Zn-Pb zrudnění jsou zde sfalerit – ZnS , galenit – PbS , pyrit – FeS_2 , markazit – FeS_2 , kalcit – $CaCO_3$ a baryt – $BaSO_4$. Vysoké koncentrace Tl nacházející se ve svrchních vrstvách půd svědčí o antropogenním znečištění thalliem. Nízké koncentrace Tl pak byly nalezeny v půdách se štěrkovým a písčítým podkladem. Půdy s říčním jílovcovým, hlinitým a písčítým podkladem měly střední až nízké hodnoty koncentrace Tl. Naopak vysoké koncentrace Tl byly stanoveny v půdách na vápencovém a dolomitickém podloží vyvinutých na svahových sutích

(Lis a kol., 2003). Jakubowska a kol. (2007) naměřili během analýz říčních sedimentů a půd v okolí toků pravidelně zaplavovaných při povodních (oblast jihovýchodní části slezko-krakovského Zn-Pb zrudnění, Polsko) koncentraci thallia $7,5 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (voda z řeky obsahovala $2,07 \text{ mg Tl l}^{-1}$). Většina thallia (až 95%) byla zadržena v tzv. reziduální frakci, podobně jako v případě nekontaminované půdy z provincie Guandong (jižní Čína) obsahující až 98% Tl v této frakci (Yang a kol., 2005). Obecně pozorované nízké koncentrace Tl v povrchových vodách lze vysvětlit právě na základě výsledků prací Yanga a kol. (2005) a Jakubowské a kol. (2007), kdy horní sediment obsahuje do 50% reziduálního Tl, spodní sediment pak do 40% této frakce. Hlavním zdrojem Tl jsou v půdách Zn-Pb sulfidy. Během zvětrávání je Tl transportováno do oxyhydroxidů železa a manganu v redukovatelné frakci, a částečně ve frakci vyměnitelné (Jakubowska a kol., 2006, 2007). Vyplavování Zn-Pb rud významně zněčišťuje životní prostředí, neboť proplavené zbytky obsahují vysoké koncentrace Tl. Minerál melnikovit izolovaný z proplavených zbytků obsahoval dokonce 5000 ppm Tl (Kucha a Jedrzejczyk, 1995).

2.8. Vazba thallia v půdách a geochemické vlastnosti thallia

Forma Tl^+ není v půdě pevně vázaná na organickou hmotu, neúčatní se spolu s oxyhydroxidy a uhličitany srážecích reakcích v půdě (Kališ a kol., 2007). Pokud se ale Tl zoxiduje na formu Tl^+ , sráží se s oxyhydroxidy manganu (Voskresenskaya a Tsekhonya, 1980; Bidoglio a kol., 1993; Jakubowska a kol., 2006, 2007), s oxyhydroxidy zirkonu, hliníku a železa (Geilmann a Neeb, 1959; Jakubowska a kol., 2007). Sorpce Tl na sekundární oxyhydroxidy Mn je doprovázena oxidací Tl^+ iontů na ionty Tl^{3+} , kdy může zároveň docházet ke srážení Tl_2O_3 na povrchu oxyhydroxidů Mn (Bidoglio a kol., 1993). Thallium může nahrazovat olovo v galenitu v příslušných geochemických systémech (LaCoste a kol., 1999). Jak ale zjistili Jacobson a kol. (2005b), thallium se v půdě špatně sorbuje na koloidní hydroxid železitý (nekrytalický ferrihydrit) a současně nebyla v této práci prokázána ani přítomnost Tl^+ iontů na oxyhydroxidech manganu. Koncentrace Tl v povrchových vrstvách půd se pohybují nejčastěji od 0,1 do 2 mg Tl kg^{-1} (Sholl, 1980; Eschnauer a kol., 1984; Qi a kol., 1992; Tremel a kol., 1997a). Půdy vyvinuté na Sinemurijských vápencích ve Francii obsahují až 55 mg Tl kg^{-1} . Nižší koncentrace Tl ve svrchních horizontech mohou být způsobeny dlouhodobou alterací, rozpuštěním a kyselým loužením minerálních fází obsahujících Tl (Tremel a kol., 1997a). Nízké pH způsobuje větší mobilizaci kovů

obsažených v půdních horizontech a jejich následnou migraci hlouběji do půdního profilu (Maskall a kol., 1996, Sterckemann a kol., 2000).

Medved' a kol. (2008) studovali distribuci a mobilitu Tl ve vzorcích půd v oblasti Šobov (střední Slovensko) pomocí tříkrokové sekvenční extrakční procedury. V lokalitě probíhala těžba kvarcitu v lomech i v důlních šachtách. Oxidací pyritového zrudnění vzdušným kyslíkem vznikají siričné kyseliny, které narušují minerály v půdě a způsobují migraci nejen Tl, ale i jiných toxických kovů. V oblasti se většina toxického Tl vyskytuje v reziduální frakci. Z toho vyplývá, že Tl je zde zadržováno matečnou horninou a na životní prostředí nemá velký vliv (Medved' a kol., 2008). Yang a kol. (2005) zkoumali koncentraci Tl ve frakcích půd odebraných v blízkosti pyritového zrudnění. Horních 10 cm studovaného půdního profilu obsahovalo výrazně vyšší koncentrace Tl než spodní vrstvy. Tři nestálé frakce (vyměnná, oxidovatelná a redukovatelná) obsahovaly 55 – 81% thallia, zatímco zbylých 18 – 44% Tl bylo uloženo v reziduální frakci. Spodní vrstvy půd obsahovaly 0 – 8,8% Tl výměnného a přes 90% reziduálního Tl z matečné horniny (Yang a kol., 2005). Vzorky půd odebraných z úložišť odpadu, která jsou pravidelně vyplavována podzemní vodou, obsahovaly 17,9 mg Tl kg⁻¹, Tl rozpustného ve vodě 3,93 ± 0,25% a Tl výměnného 12,4 ± 1,1%. Většina Tl se nacházela v sulfidické frakci (Lukaszewski, 2003). Mobilizací Tl přírodními procesy se zabýval v oblasti Lanmuchang (JZ provincie Guizhou, Čína) Xiao a kol. (2003). V této oblasti byla naměřena vysoká koncentrace Tl v horninách (6 – 35 mg Tl kg⁻¹). Přirozeně se vyskytující Tl zde kontaminuje podzemní vody, povrchové vody a půdní horizonty (1,5 – 124 mg Tl kg⁻¹). Průměrný denní příjem thallia potravou představuje pro místní obyvatele asi 1,9 mg Tl na člověka (Xiao a kol., 2003).

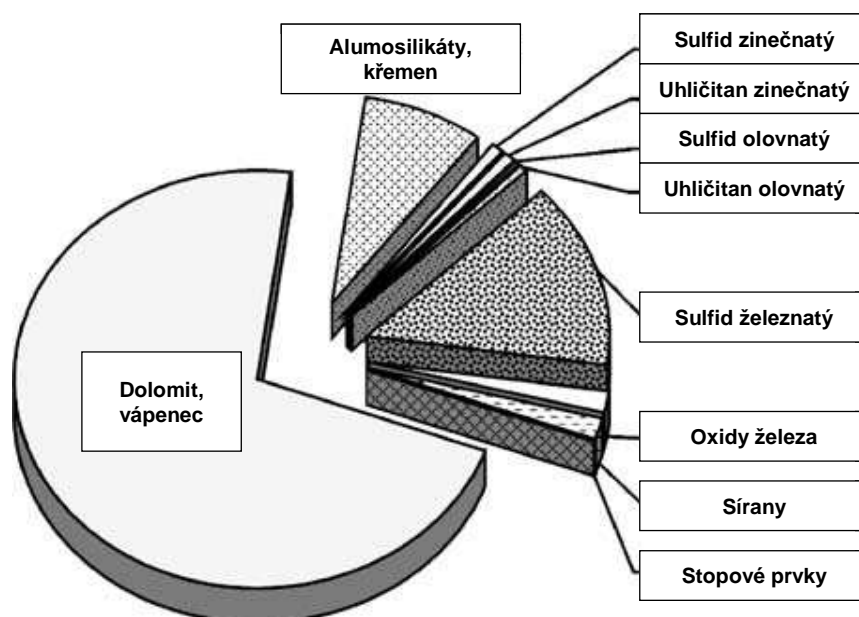
Martin a Kaplan (1998) prokázali, že dostupnost Cd, Tl a V klesá s časem jako výsledek transformace prvků v neextrahovatelných a nedostupných formách. Sledovali pohyb těchto prvků v půdním profilu v oblasti Coastal Plain (Typic Kandiodult, USA) a zkoumali také jejich dostupnost pro fazol obecný (*Phaseolus vulgaris* L.). Aplikovali rozpustné soli Tl, Cd a V do 7,5 cm hluboké svrchní vrstvy půdy zkoumané části pole. Po 30 měsících zjistili trend poklesu koncentrace prvků se zvětšující se hloubkou profilu. Nejmobilitnější prvek bylo právě Tl, kdy téměř 15% z aplikovaného Tl se transportovalo do spodní části profilu (oproti pouhým 3% z aplikovaného Cd a V).

Extrahovatelnost prvků ze svrchní vrstvy půd významně poklesla po uplynutí prvních osmnácti měsíců, stejně tak jako celkové koncentrace prvků v různých částech

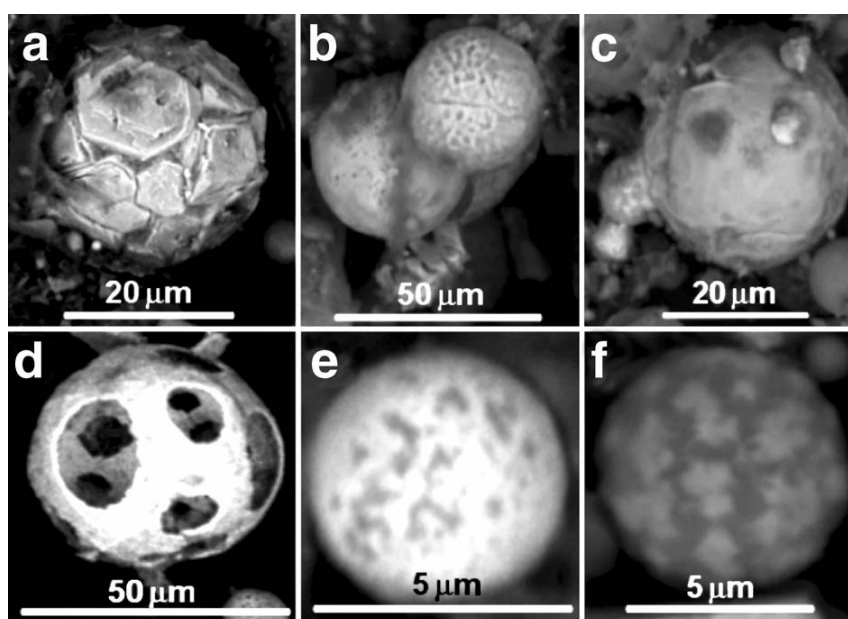
rostlin (i jejich dostupnost pro rostliny). Přítomnost oxyhydroxidů Al a Fe, organické hmoty a nízké koncentrace jílovitých minerálů ve zvětralé půdě s nízkou hodnotou kationtové výměnné kapacity odpovídala retenci prvků (Martin a Kaplan, 1998). Podobnou studii provedli Jacobson a kol. (2005b) na vzorcích půd z centrálního New Yorku. Zkoumal rychlost sorpce Tl a Ag do vzorků prachovité a písčité hlíny. Simulovanou aplikací kyselých dešťů a konkurenčních Na^+ a NH_4^+ iontů získali zajímavé výsledky. Do všech půd bylo rychleji sorbováno Ag než Tl. Půda bohatá na organický materiál zadržela stejné množství kovů jako půda písčitá. Sorpce Ag do rašelinné půdy vzrůstala s časem, zatímco sorpce Tl v čase zůstala konstantní. Kyselé deště ani přidavek konkurenčních iontů však neměly dlouhodobější vliv na sorpci obou kovů do půdy. Stanovené Tl bylo velmi nestabilní a představovalo tedy potenciální riziko pro životní prostředí (Jacobson a kol., 2005b). Litogenní původ Tl ve své studii potvrdil také Al-Najar a kol. (2005), podíl Tl vázaného na nereziiduální frakce byl v půdách mnohonásobně nižší než podíl frakce reziduální.

Cabala a Tepper (2007) studovali složení rhizosféry (tj. kořenového systému) v oblasti Olkusz (Bukowno, jižní Polsko), kde se několik desítek let těží a zpracovávají Zn-Pb rudy. Podrobnější mineralogická situace oblasti je uvedena na Obr. 1: Minerální charakteristika oblasti Zn-Pb zrudnění v Olkusz, jižní Polsko, podle Cabaly a Tepera (2007). Půdy a vegetace jsou v oblasti silně kontaminovány prvky jako je Zn, Pb, Cd, Mn, Fe, Tl a As. Zdrojem znečištění jsou společně s metalurgickými hutěmi a úložišti jejich odpadů (zdroje sekundární) i přírodní ložiska rud (zdroje primární). Prvky se dostávají do rhizosféry přímo z rudných materiálů nebo z popílku emitovaného z hutí. Ve vzorcích rhizosféry a přímo z kořenů rostlin z Bukowna dosahovala koncentrace Tl hodnot až $139 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (Cabala a Tepper, 2007). Exudáty rostlin (organické kyseliny, cheláty) mohou významně podporovat rekrystalizaci minerálního obsahu takto zatížených půd v důsledku rozpouštění Zn, Cd, Pb, As a jejich opětovného vysrážení ve formě sulfidů, oxidů, hydroxidů a uhličitanů (Cabala a kol., 2004). Shluky těchto sekundárních minerálů tvoří v rhizosféře polyminerální koule – tzv. sferuly (viz Obr. 2: Sekundární minerály (tzv. sferuly) v rhizosféře v oblasti Olkusz, jižní Polsko, podle Cabaly a Tepera, 2007). Sferuly obsahují vysoké koncentrace některých kovů jako je Zn, Pb, Fe, Cd a Tl. Přítomnost sekundárních minerálů v půdě je důkaz toho, že je rhizosféra důležitou aktivní oxidační zónou, ve které dochází k migraci kovových iontů. V rhizosféře na vzdálenější lokalitě od úložišť odpadů naměřili Cabala a Teper (2007)

koncentraci těchto kovů významně nižší. Koncentrace Tl v rhizosféře vně úložiště se pohybovala od 20 do 70 mg Tl kg⁻¹.



Obr. 1: Minerální charakteristika oblastí Zn-Pb zrudnění v Olkuszu, jižní Polsko, podle Cabaly a Tepera (2007).



Obr. 2: Sekundární minerály (tzv. sferuly) v rhizosféře v oblasti Olkusz, jižní Polsko, podle Cabaly a Tepera (2007).

(a) – krystalky oxidů železa; (b) – oxyhydroxidy železa; (c) – oxidy železa agregované s uhličitanu zinku a pokryté uhličitanu zinku a olova; (d) – alumosilikáty pokryté oxidy železa a manganu; (e) – agregáty z uhličitanů, sířných solí a oxidů zinku, olova, arzenu, kadmia, železa; (f) – oxidy železa agregované s alumosilikáty.

Relativně vyšší koncentrace kovů v organickém materiálu pravděpodobně svědčí o sekundární krystalizaci rudných minerálů na kořenech rostlin a o reakcích mezi minerálním obsahem, kořeny rostlin, hyfami hub a mikroorganismy v půdě. Tyto sekundární oxidy, uhličitany a sulfidy přítomné v půdě ukazují na významnou roli procesů oxidace, redukce a hydratace na kořenech rostlin (Cabala a Teper, 2007).

Thallium může být selektivně sorbováno nejen organickým materiálem, ale také oxidy slídnatých jílovitých minerálů (Tremel a kol., 1997a; Tremel a Mench, 1997b; Martin a Kaplan, 1998). Thallium se ale neváže tak snadno na organický materiál jako např. Ag (Jacobson a kol., 2005a, b). V geochemických systémech soutěží Tl s K. Tento fakt má velký dopad na toxicitu Tl především pro rostliny, které jsou výživou závislé právě na půdních minerálech (Mulkey a Oehme, 1993; Tremel a Mench, 1997a). Vzhledem k soutěživosti Tl^+ a K^+ iontů lze předpokládat, že Tl^+ ionty (podobně velké ionty jsou Ag^+ a ionty K^+) jsou vázány na jílovité půdy obsahující illit a vermiculit (Tremel a kol., 1997a). Kompetice obou prvků velmi ovlivňuje chemická forma a původ K, který je v kořenech rostlin přenašečem pro Tl (Tremel a kol., 1997a, b). Kationtová výměnná kapacita v jílovitých půdách ukazuje na odlišnost sorpčního chování Ag a Tl. Tuto skutečnost lze vysvětlit několika možnými způsoby. (I) Existencí různých vazebných míst v jílovitých minerálech, které mají odlišnou afinitu pro určité prvky. (II) Vyčerpáním K v rhizosféře, které má za následek zvýšenou sorpci pouze určitých prvků. Možným vysvětlením by mohla být také přítomnost NH_4^+ iontů, která může vést k mobilizaci některých jiných iontů (Kuchenbuch a Jung, 1984; Guivarch a kol., 1999; Sanchez a kol., 1999). Thallium má tendenci sorbovat se na sedimenty (Frantz a Carlson, 1987). V geochemických systémech se vyskytují Tl^+ ionty, které v křemičitanech, živcích a slídách nahrazují K^+ nebo Rb^+ ionty. Koncentrace Tl ve vyvěřelých horninách se pohybuje od 0,05 do 1,7 mg Tl kg^{-1} . Thallium se váže na pyrit, markazit a sfalerit (Nriagu, 1998). Zvětráváním těchto sulfidických minerálů spolu s oxyhydroxidy železa a manganu vede k disperzi Tl do sedimentárních hornin (Lis a kol., 2003; Jakubowska a kol., 2007).

2.9. Zdroje znečištění thalliem

Thallium se získává podobně jako In z popílků emitovaných při tavení Zn-Pb rud a při sulfidickém pražení, které slouží k výrobě kyseliny sírové (Greenwood a Earnshaw, 1993). Na lokalitách v okolí několika cementáren v Německu byly prokázány mnohonásobně vyšší koncentrace Tl v celém biotopu, především pak

v půdách (Sholl, 1980; Ewers, 1988; Zhou a Liu, 1985). Koncentrace Tl v půdách dosahovala až 73 mg Tl kg^{-1} (Sholl, 1980). Největšími zdroji antropogenního Tl jsou odpady a emise vypouštěné z ocelářských závodů, cementáren a továren spalujících uhlí a sulfidické rudy. Při výrobě vápna se přidávají k mletému vápenci pražené složky pyritového zrudnění. Sloučeniny Tl jsou za vysokých teplot velmi těkavé a filtry je nezachytí. Frakce těkavých sloučenin Tl v ovzduší je relativně velká a po ochlazení kondenzuje ve vzduchu na malých prachových částicích (Ewers, 1988). Dalším zdrojem znečištění životního prostředí Tl je také spalování fosilních paliv, pražení sulfidických rud Pb a Zn (Lis a kol., 2003; Kališ a kol., 2007). V popelu vzniklém při pražení rud se nachází až 5 g Tl kg^{-1} . Významným zdrojem znečištění jsou rafinerie, uhelné elektrárny, hutnické a metalurgické závody, těžební činnost a cementárny (Kemper a Bertram, 1991). Medek a kol. (2002) studoval vzorky kontaminované thalliem litogenního a antropogenního původu Tl v oblastech jižních Čech a na Českomoravské vysočině. Ve vzorcích řepky olejky zjistil koncentraci Tl vyšší než $2,5 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ a ve vzorcích půd byla koncentrace Tl $2,8 \text{ mg Tl kg}^{-1}$. Zjištěné koncentrace Tl přesahovaly dvakrát koncentrace Pb a sloučenin Cd. Protože toxicita Tl je velmi vysoká (viz kapitola 2.5.), lze výsledky Medka a kol. (2002) považovat za velmi důležité.

Pedochemické procesy mohou významně způsobovat znečištění životního prostředí thalliem. Velkým zdrojem Tl jsou ve znečištěných oblastech sulfidy Zn, Pb, Sb, Ba a Tl obsažené ve vápencích a jílech. V zemědělských půdách v Číně byla většina vzorků s vápencovým a jílovitým podložím kontaminována Tl v koncentracích $0,29 - 1,17 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (Wenqi a kol., 1992). Sulfidické rudy v oblasti provincie Lanmuchang (Čína) dosahují nezvykle velkých hodnot koncentrace thallia (cca $4400 \text{ mg Tl kg}^{-1}$). Půdy v oblasti jejich těžby a blízkého okolí pak vykazují samozřejmě také velmi vysokou koncentraci Tl (63 mg Tl kg^{-1}) (Xiao a kol., 2003). V půdách ležících na As-Au-Hg zrudnění může dosahovat koncentrace thallia nadprůměrných hodnot $40 - 124 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (Xiao a kol., 2004), v půdách na pyritovém zrudnění $5 - 15 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (Yang a kol., 2005) a v půdách na Pb-Zn zrudnění hodnot $8,8 - 27,8 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (Lis a kol., 2003). Jakubowska a kol. (2007) studovali vliv Zn-Pb zrudnění na znečištění půd v pravidelně zaplavovaných oblastech jihovýchodní části slezko-krakovského oblasti (Polsko). Došli k zajímavému závěru, když ani během delšího období nebyl zaznamenán transport thallia ze sedimentů dna říčních koryt do půd v záplavových oblastech.

2.10. Dostupnost thallia pro živé organismy

Toxicitu a biodostupnost Tl pro živé organismy ovlivňuje přítomnost dvou možných oxidačních stavů tohoto prvku (Medek a kol., 2002). Nejvíce poznatků o dostupnosti, příjmu a kumulaci thallia pochází z prací zaměřených na autotrofní suchozemské organismy (rostliny). Příjem Tl rostlinami a jeho přenos jednotlivými rostlinnými částmi závisí na mnoha faktorech, především pak na druhu matečné horniny v podloží (včetně pedogeneze) (Tremel a kol., 1997a, b), dále na fyzikálně-chemických vlastnostech půdy (nejprozkoumanější je problematika pH a koncentrace organického materiálu v půdách) (Robinson a kol., 1998; Sager, 1998; LaCoste a kol., 1999; Pavlíčková a kol., 2006b), na formě a celkové koncentraci Tl v půdě (Sagger, 1998; LaCoste a kol., 1999 a 2001; Pavlíčková a kol., 2005 a 2006b), na druhu rostliny či na typu rostlinného orgánu (Kemper a Bertram, 1991; Tremel a kol., 1997a, b; Martin a Kaplan, 1998; Sager, 1998; Anderson a kol., 1999; LaCoste a kol., 1999, 2001; Al-Najar a kol., 2005). Vedle rostlin je thallium aktivně přijímáno také bakteriemi, které tento prvek využívají k tvorbě dimethylthallia (Schedlbauer a Heumann, 1999).

Z hlediska původu, je antropogenní thallium pro rostliny více dostupné než litogenní thallium (přesto může být frakce Tl litogenního původu velice mobilní). Největší mobility dosahuje thallium v rhizosféře rostlin (Makridis a Amberger, 1989). Na příkladu buku lesního (*Fagus sylvatica* L.) prokázal Tyler (2004) na lokalitách nezatížených antropogenním thalliem (listnaté lesy jižního Švédska) retenci thallia v půdě a následnou kumulaci tohoto prvku rostlinami, jenž se projevuje zvýšenou koncentrací Tl především v kořenovém systému. Stupeň retence prvků v půdním profilu a kumulace v rostlinách závisí na iontových charakteristikách těchto prvků (např. na atomové hmotnosti či elektronegativitě). Přenos prvků z humusového horizontu do rostlin je možný především prostřednictvím mykorhizní symbiózy hub a vyšších rostlin.

Jak zjistil Sager (1998) na příkladu řepky olejky (*Brassica napus* L. subsp. *napus*), pšenice (*Triticum* L.) a fazole (*Phaseolus* L.), kumulace Tl v rostlinách závisí na pH půdy a druhu rostliny. Dostupnost Tl pro tyto druhy rostlin byla prokazatelně vyšší (až o 50%) při pH 5,6 ve srovnání se situací při pH 6,2. Podobný závěr u řepky olejky poskytuje i práce Pavlíčkové a kol. (2006), protože se ukázalo, že thallium je mnohem dostupnější pro rostliny z kyselé půdy s nízkou koncentrací organického materiálu (než pro rostliny pěstované na neutrálních půdách s vyšší koncentrací organického materiálu). Avšak obecně rozšířený názor o vlivu půdních vlastností (především pak pH a koncentrace organického materiálu) na koncentraci Tl v rostlinách

popírá práce Tremela a kol. (1997b) provedená na řepce olejce (prokazatelný vliv na koncentraci Tl v rostlině měla pouze koncentrace Tl ve svrchních horizontech půdy).

Koncentrace thallia je také významnou měrou ovlivněna druhovou příslušností rostliny k určité taxonomické skupině. Mezi nejvýznamnější rostlinné taxony (z hlediska hospodářského využití člověkem) patří brukvovité rostliny (čeleď Brassicaceae), u nichž se thallium vyskytuje ve velmi vysokých koncentracích (Makridis a Amberger, 1989; Kurz a kol., 1997, 1999; Tremel a kol., 1997a, b; Richter, 1999; LaCoste a kol., 2001; Xiao a kol., 2003; Al-Najar a kol., 2005; Pavlíčková a kol., 2006a, b). V oblastech průmyslového znečištění se tyto hodnoty ještě navyšují, jak zjistil Richter (1999) u brokolice (*Brassica oleracea* L. var. *italica* Plenck) či brukve zelné (*Brassica oleracea* L.) (měřitelná koncentrace Tl byla nalezena také v bramborách, houbách, kávě, čaji, kakau a koření). V oblasti sulfidického zrudnění v provincii Langmuchang (Čína) se podařilo prokázat, že zelenina kontaminovaná thalliem (pocházejícím z půdy) představuje velké riziko ve smyslu akutní i chronické otravy obyvatel. Brukev zelná (*Brassica oleracea* L.) pěstovaná na těchto půdách obsahovala v průměru až osmdesátkrát více thallia (průměrně 120 mg Tl kg⁻¹) než ostatní studované zemědělské plodiny (chilli, rýže, obilí) (Xiao a kol., 2003). Naopak velmi nízké koncentrace thallia (0,004 – 0,006 mg Tl kg⁻¹) v brukvi zelné, stejně jako v póru zahradním (*Allium porrum* L.), naměřili Tremel a kol. (1997a, b). Příčinu této diskrepance oproti obecnému trendu (vysoké kumulace thallia brukví) je možno hledat v odlišné genetickém původu rostlin či v relativně nízké kontaminaci půdy thalliem na lokalitách výskytu těchto rostlin.

U dalších rostlinných taxonů (nezařazených do čeledi Brassicaceae), tj. u fazolu (*Phaseolus* sp. L.) (čeleď Fabaceae – bobovité), mrkve (*Daucus* sp. L.) (čeleď Apiaceae – miříkovité) (Sager, 1998), pšenice seté (*Triticum aestivum* L.) a kukuřice seté (*Zea mays* L.) (čeleď Poaceae – lipnicovité) (Tremel a kol., 1997a, b) byla zjištěna koncentrace kumulovaného thallia nepoměrně nižší než je tomu obecně u zástupců brukvovitých rostlin (Sager, 1998). Koncentrace kumulovaného thallia kolísá významně nejen v závislosti druhu rostliny, ale také mezi jednotlivými rostlinnými orgány v rámci jedné rostliny. Tento fenomén je opět nejvíce prostudován v rámci brukvovitých rostlin, konkrétně u řepky olejky (*Brassica napus* L. subsp. *napus*), brukve zelné (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) a iberky prostřední (*Iberis intermedia* L.).

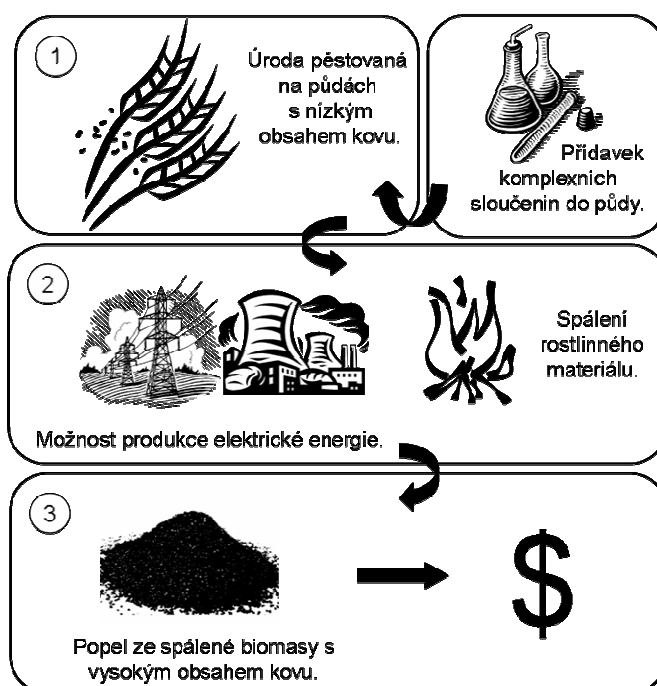
Zelené části rostlin obecně kumulují nejvíce thallia, ale u řepky olejky dochází podle prací Makridise a Ambergera (1989) a Pavlíčkové a kol. (2005 a 2006b)

ke kumulaci Tl ve výrazně vyšších koncentracích (oproti ostatním rostlinným orgánům) naopak v kořenech. Tremel a kol. (1997a, b) dochází k podobným výsledkům (koncentrace thallia v kořenech se pohybovala kolem 20 mg Tl kg⁻¹), ale také ke zjištění, že nejvíce thallia (až 33 mg Tl kg⁻¹) se může po uzrání plodů kumulovat v semenech. Thallium má v prýtech i semenech řepky olejky dokonce mnohem větší schopnost kumulace než olovo či kadmium (Tremel a kol., 1997a, b). Proto je nezbytné sledovat dostupnost thallia pro rostliny a zabránit tak možné kontaminaci potravních řetězců (toxické Tl představuje významné riziko pro všechny heterotrofní organismy) (Ewers, 1988; Leblanc a kol., 1999; Xiao a kol., 2003; Pavlíčková a kol., 2006a, b). Nejvíce pak potravní řetězce ohrožují thalliem kontaminovaná semena a kořeny řepky, která jsou spásána přežvýkavci (především skotem) (Tremel a kol., 1997a, b). Na základě práce Pavlíčkové a kol. (2006a), jejímž cílem bylo sledování přenosu thallia na experimentálně kontaminovaných půdách (kontaminace pomocí Tl₂SO₄ v koncentracích: 0; 0,52; 2,10; 4,20; 5,88 mg Tl kg⁻¹) do stonků a listů brukve zelné po dobu tří let, bylo zjištěno, že thallium neovlivnilo u brukve zelné její úrodnost, růst či tvar rostliny. Během prvního roku trvání pokusu však byla nalezena vysoká koncentrace Tl v listech (v sušině až 326 mg Tl kg⁻¹). Biologický akumulací faktor (dále BAF; Komárek a kol. (2007) – koeficient vyjadřující podíl koncentrace Tl v biomase a koncentrace EDTA-extrahovatelného podílu Tl nabývali během prvního roku pokusu pro listy hodnot více než 80, pro stonek však pouze hodnot 2 až 6. Počáteční velký rozdíl hodnot koeficientu BAF pro listy a stonek (koncentrace thallia v listech brukve byla první rok až 18 krát větší než ve stonku) klesl v průběhu trvání pokusu na poloviční hodnoty (koncentrace kumulovaného thallia v listech byla třetí rok jen 7 až 10 krát větší než ve stonku). Práce Pavlíčkové a kol. (2006a) dospěla k podobným výsledkům jako studie Leblanc a kol. (1999) u iberky prostřední (*Iberis intermedia* L.), kdy koncentrace thallia byla u iberky výrazně vyšší právě v listech (Leblanc a kol., 1999).

V rámci lipnicovitých rostlin (čeled' Poaceae), zvýšené hodnoty koncentrace thallia (v průměru 0,343 mg Tl kg⁻¹) naměřili Tremel a kol. (1997a, b) v lodyhách kukuřice (*Zea mays* L.), která se běžně používá v zemědělství na silážování jako krmivo pro domácí zvířata (thallium se však pravděpodobně během fermentačních procesů ztrácí). Naopak pouze stopová koncentrace thallia (méně než 0,004 mg Tl kg⁻¹) byla naměřena v zrnech této rostliny, podobně jako v zrnech pšenice seté

(*Triticum aestivum* L.) (větší koncentrace thallia byla zjištěna pouze v otrubách pšenice – podobně jako v případě koncentrace Cd) (Tremel a kol., 1997a, b).

Schopnost některých rostlinných druhů kumulovat Tl je studována také z hlediska možnosti tzv. fytořemediace (z angl. *phytoremediation* = přirozená schopnost zelených rostlin transformace nebo vyvázání kontaminantů z životního prostředí) či tzv. fytotěžby (z angl. *phytomining* = průmyslově využívaná technologie získání kovu z půdy pomocí rostlin) (Kurz a kol., 1997, 1999; Anderson a kol., 1999; LaCoste a kol., 1999, 2001; Leblanc a kol., 1999; Al-Najar a kol., 2005). Technika fytotěžby spočívá v pěstování rostlin, které nadměrně kumulují kovy (viz Obr. 3: Schéma procesu fytotěžby podle Andersona a kol., 1999). Sklizená rostlinná biomasa se pak spálí na popílek, který obsahuje vysoké koncentrace daného kovu. Fytořemediací se získá tzv. bio-ruda a dekontaminovaná zemědělská půda (Anderson a kol., 1999). Rostliny vhodné pro fytořemediaci musí splňovat tři základní kritéria. Musí mít: (I) vysokou produkci biomasy, (II) schopnost vázat kov a (III) produkční schopnost (LaCoste a kol., 1999).



Obr. 3: Schéma procesu fytotěžby podle Andersona a kol. (1999).

Obecně ve zvýšené míře kumulují thallium přirozeným způsobem právě brukvovité rostliny (Sager, 1998; Anderson a kol., 1999; LaCoste a kol., 1999; Richter, 1999; Xiao a kol., 2003; Pavlíčková a kol., 2005, 2006b). V těžební oblasti Les Malines se Zn-Pb zrudněním (40 km severně od Montpellier, Francie), kde je půda

kontaminovaná vysokými koncentracemi thallia, byla Leblancem a kol. (1999) zjištěna velmi vysoká schopnost kumulovat Tl u dvou brukvovitých rostlin, iberky prostřední a dvojštitku hladkoplodého (*Biscutella laevigata* L.). Iberka je považována dokonce za tzv. hyperakumulátor thallia, který kumuluje thallium minimálně 100 krát účinněji než ostatní rostliny (označení rostlinného druhu jako hyperakumulátor kovu zavedl poprvé Brooks a kol. (1977) a to pro nikl). Iberka je schopná v oblastech zatížených thalliem kumulovat tento kov mnohem účinněji (podle Leblanca a kol., 1999 v koncentraci 3080 mg Tl kg⁻¹) než dvojštitku hladkoplodý (Leblanc a kol., 1999 uvádí maximální hodnotu 495 mg Tl kg⁻¹; Anderson a kol., 1999 pak hodnotu 425 mg Tl kg⁻¹). Dvojštitka má navíc také menší výtěžek biomasy. Proto není na rozdíl od iberky prostřední vhodný ani k fytořemediaci, ani k fytotěžbě (Anderson a kol., 1999; Leblanc a kol., 1999). Schopnost kumulace thallia ve dvojštitku (v oblasti Rocca San Silvestro, Toskánsko, Itálie) a v iberce (referenční lokalita St. Laurentle Minier, jižní Francie) studovali také LaCoste a kol. (1999). Hrozící riziko kontaminace rostlin thalliem v těchto zemědělsky významných oblastech (vlivem zjištěného vysokého podílu extrahovatelného Tl, kdy příjem Tl rostlinami je významně ovlivněn právě koncentrací extrahovatelného Tl v půdě) lze potlačit možností využití fytořemediace. Hlavní problém během fytořemediace a fytotěžby představuje komplikace při udržení stálého příjmu extrahovatelné frakce thallia rostlinami v takové míře, aby koncentrace kovu půdě vytrvale klesala. Nebyl však prokázán žádný významný vztah mezi příjmem Pb kořenovým systémem a koncentrací Tl v rostlinách (LaCoste a kol., 1999).

LaCoste a kol. (2001) sledovali kumulaci Tl ve dvanácti vybraných druzích rostlin (fazol obecný (*Phaseolus vulgaris* L.), řepa obecná (*Beta vulgaris* L.), brukev zelná (*Brassica oleracea* L.), salát hlávkový (*Lactuca sativa* L.), cibule kuchyňská (*Allium cepa* L.), hrášek setý (*Pisum sativum* L.), ředkvička setá (*Raphanus sativus* L.), špenát setý (*Spinacea oleraceae* L.), rajče jedlé (*Lycopersicon esculentum* L.), brukev řepák (*Brassica rapa* L.), potočnice lékařská (*Nasturtium officinale*, L.) a v iberce prostřední (*Iberis intermedia* L.)). Stejně jako v předcházející studii autorů LaCoste a kol. (1999) kumulovala iberka prostřední opět thallium ze všech rostlin nejúčinněji (LaCoste a kol., 2001). Rostliny byly pěstovány na prachovité hlinité půdě s uměle přidaným Tl₂SO₄ (v koncentracích od 1 do 5 mg Tl₂SO₄ kg⁻¹). Cílem studie bylo zjistit zdravotní riziko konzumace kontaminované zeleniny a využitelnost některých rostlinných druhů k fytořemediaci nebo fytotěžbě thallia. Koncentrace Tl se pohybovala v půdě od 0,7 do 3,7 mg Tl kg⁻¹. Vysoká koncentrace Tl byla zjištěna u čtyřech druhů

zeleniny z čeledi brukvovitých (v iberce bylo zjištěna koncentrace $400 \text{ mg Tl kg}^{-1}$) a dále pak ve špenátu (čeleď merlíkovité – Chenopodiaceae). Naopak ve fazolu obecném byla naměřena koncentrace thallia pouze 1 mg Tl kg^{-1} . Při koncentraci thallia v půdě $0,7 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ byla prokázána zdravotní nezávadnost fazolu, rajčete, cibule, hrášku a hlávkového salátu. Při koncentraci thallia v půdě $3,7 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ byla zdravotně nezávadná konzumace pouze rajčete a fazolu.

Fytoremediace thallia pomocí brukvovitých rostlin byla navržena mnoha autory (Kurz a kol., 1997, 1999; Anderson a kol., 1999; LaCoste a kol., 1999, 2001; Leblanc a kol., 1999). Koncentrace thallia v rostlinách (tj. vyvázaná koncentrace thallia z půdy) významně závisí také na způsobu pěstování těchto rostlin. U rostlin pěstovaných v plastových kontejnerech se vyvíjí hustější kořenový systém (a také se kumuluje až třikrát více thallia) než u rostlin pěstovaných na poli, jak zjistili ve svých studiích Kurz a kol. (1999) nebo LaCoste a kol. (2001). Iberka prostřední je schopna podle LaCoste a kol. (2001) zredukovat koncentraci Tl v půdě během pěti sklizní na jednu desetinu původních naměřených hodnot (redukce z 1 mg Tl kg^{-1} na $0,1 \text{ mg Tl kg}^{-1}$), podle Leblanc a kol. (1999) je schopna dokonce zcela vyvázat Tl z půdy již během třech sklizní (při koncentraci Tl v sušině $2810 \text{ mg Tl kg}^{-1}$). U řepky olejky by ke stejnému fytoremediačnímu efektu, jaký popisují LaCoste a kol. (2001) u iberky, došlo zhruba za devět a u brukve zelné dokonce až za třicet let. U brukve zelné však dochází k signifikantnímu poklesu koncentrace thallia v půdě (z 50 na 20 mg Tl kg^{-1}) již během prvního roku (Kurz a kol., 1997). Úroda řepky olejky a brukve zelné vyváže thallium (6 až 8% thallia) z horních 30 cm půdy (Kurz a kol., 1997). Pro úspěšnou fytoremediaci thallia jsou proto nejvhodnější iberka prostřední nebo řepka olejka, neboť oba dva druhy kumulují thallium v půdě již při koncentraci 1 mg Tl kg^{-1} (LaCoste a kol., 2001).

Fytoremediací pomocí iberky je dokonce možné dekontaminovat thalliem zatíženou půdu tak, aby se opět stala vhodná pro pěstování zemědělských plodin. Náklady spojené s fytoremediací se částečně pokryjí pomocí výnosů při fytotěžbě. Tento proces je však rentabilní pouze za podmínek dosažení celkového výnosu přesahujícího dvojnásobný zisk z pěstování pšenice na dané lokalitě, jenž je podmíněn provedením na lokalitě s relativně vysokou koncentrací thallia (koncentrace Tl alespoň 10 mg Tl kg^{-1}) (Leblanc a kol., 1999). K dosažení ekonomického výtěžku je však nutné získat alespoň 10 tun biomasy iberky (s průměrnou koncentrací 0,08% Tl v sušině) na 1 ha půdy. Hranice rentability se tak nachází kolem 0,017% (tj. $170 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ v sušině). Fytotěžba je ekonomicky přínosná jen v případě pěstování rostlin na velkých půdních

plochách (Anderson a kol., 1999; Leblanc a kol., 1999). Fytotěžba se tak na rozdíl od fytořemediace vyznačuje finanční návratností (cena za jeden kilogram thallia se v současnosti pohybuje kolem 300 USD). V oblastech s bohatým litogenním výskytem thallia (jako je např. provincie Allchar v Makedonii) může fytotěžba představovat významný ekonomický zisk (z jednoho hektaru půdy s koncentrací thallia 10 mg Tl kg^{-1} je možné pomocí iberky vytěžit až 8 kg Tl). Cena thallia je v současnosti relativně vysoká (fytořezba je tak vysoce ekonomicky přínosná). Pokud se však bude fytotěžba i nadále využívat ve stále větším měřítku, může vést tento trend až k významnému poklesu ceny thallia na světových trzích a to až za hranici rentability vlastního procesu fytotěžby (LaCoste a kol., 2001). Proces fytotěžby je finančně výhodný pouze při splnění několika podmínek a těmi jsou: (I) dosažení velké produkce biomasy, (II) vysoké koncentrace kovu v rostlinách, (III) vysoké produkční schopnosti a (III) výhodného prodeje energie ze spálené biomasy nebo samotného kovu (další podmínkou jsou dobré klimatické podmínky). Ke zvýšení finančního zisku lze také použít geneticky modifikované rostliny a přidavku speciálních činidel do půdy, které zajistí větší kumulaci kovu v biomase (LaCoste a kol., 1999).

2.11. Metody stanovení thallia

Pro stanovení thallia ve vzorcích půd a v biologických vzorcích bylo různými autory použito několik odlišných metod. Mezi nejvýznamnější patří:

- 1) Pulsní anodická voltametrie (DPASV) – Lis a kol. (2003), Lukaszewski a kol. (2003), Jacobson a kol. (2005), Jakubowska a kol. (2007);
- 2) Elektrotermická a plamenová atomová absorpční spektrometrie (ETAAS; FAAS) – Tremel a kol. (1997a, b), Aghnihotri a kol. (1998), Ensafi a Rezaei (1998), Anderson a kol. (1999), LaCoste a kol. (1999), Leblanc a kol. (1999), Lin a Nriagu (1999), Zhu a Xu (2000), Adriano (2001), LaCoste a kol. (2001), Cvetkovic a kol. (2002), Jacobson a kol. (2005b), Cabala a Teper (2007), Kališ a kol. (2007), Medved' a kol. (2008);
- 3) Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou (GF-AAS) – Anderson a kol. (1999), LaCoste a kol. (2001);
- 4) Atomová emisní – Tremel a kol. (1997a, b), Leblanc a kol. (1999), Mossop a Davidson (2003), Kališ a kol. (2007);
- 5) Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) – Tremel a kol. (1997a, b), Tremel a Mench (1998), Karlsson a kol. (2003), Xiao a kol. (2003), Tyler (2004), Pavlíčková a kol. (2005), Tyler (2005).

3. MATERIÁL A METODIKA

3.1. Odběr a úprava půdních vzorků

Vzorky půd, humusového materiálu a rostlin byly odebírány ve dvou studovaných lokalitách – Kluky u Písku (jižní Čechy) a Olkusz (jižní Polsko). Klasifikace půd byla provedena podle mezinárodní metodiky Organizace OSN pro výživu a zemědělství (Zpráva FAO - World Soil Resources Reports Nr. 103, 2006).

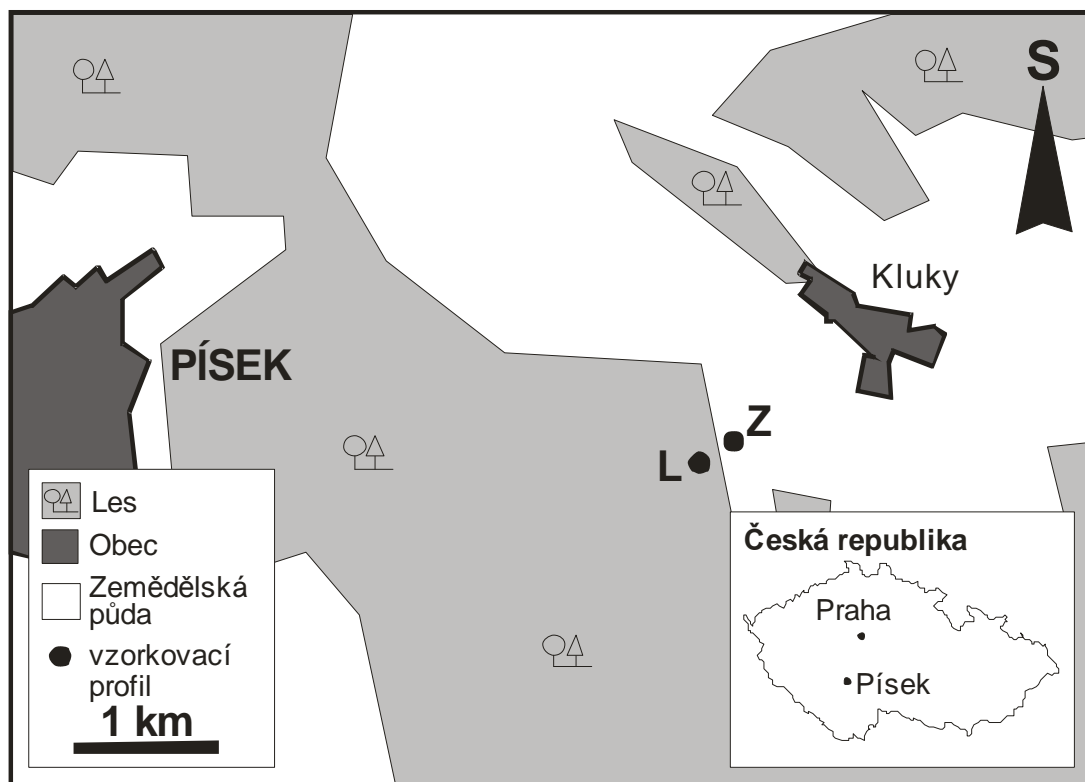
3.1.1. Odběr a úprava půdních vzorků z lokality Kluky u Písku

První lokalita byla vybrána na základě dostupných informací o geologickém podloží, u kterého bylo možné očekávat vysoké pozadí přirozeně se vyskytujícího Tl (viz kapitoly: 2.2. Mineralogické vlastnosti thallia, 2.8. Vazba thallia v půdách a geochemické vlastnosti thallia). Ve studované lokalitě se nachází granitové ložisko z období paleozoika s vysokou koncentrací Tl. Vzorky půd byly odebrány ze dvou půdních profilů. Půda byla klasifikována jako kambizem modální. Vzorky lesní půdy byly odebrány z okraje lesa (GPS souřadnice: S 49°18,297'; V 14°13,837') a vzorky zemědělské půdy z pole v místě vzdáleného cca 50 m od místa odběru vzorků lesní půdy (GPS souřadnice: S 49°18,323'; V 14°13,967') – viz Obr. 4: Topografické znázornění odběrových míst na lokalitě Kluky u Písku.

V oblasti byly poslední desetiletí pěstovány traviny a píce jako např. jetel luční (*Trifolium pratense* L.), bojínek luční (*Phleum pratense* L.), lipnice obecná (*Poa trivialis* L.). Dříve se zde pěstovala kukuřice setá (*Zea mays* L.) a pšenice setá (*Triticum aestivum* L.). V zalesněném území byl častým porostem smrk ztepilý (*Picea abies* L.) a buk lesní (*Fagus sylvatica* L.).

Oba zkoumané profily (lesní i zemědělské půdy) se nacházely na stejné matečné hornině, tj. na amfibolit-biotitové žule. Půdní vzorky byly odebrány z jam o rozměrech 1 × 1 m směrem od svrchního horizontu k půdotvornému substrátu (horizont C). Horní vrstva rostlinného opadu byla odstraněna. U obou půdních profilů byl z každého horizontu odebrán do PE sáčků přibližně 1 kg půdy. Kromě půd byly v lese odebrány vzorky čerstvě napadaného jehličí smrku ztepilého (*Picea abies* L.), na poli pak vzorky jetele lučního (*Trifolium pratense* L.) a bojínku lučního (*Phleum pratense* L.). Vzorky byly následně vysušeny do konstantní hmotnosti za laboratorní teploty, prosety přes síto s průměrem ok 2 × 2 mm a zhomogenizovány na laboratorním mlýnu Grindomix GM 200. Půda získaná kvartací (20g) byla rozemleta na vibračním kulovém mlýnu

s achátovou miskou pro stanovení celkové koncentrace Tl, C a S. Všechny rostlinné vzorky byly promyty deionizovanou vodou a následně pak vysušeny při teplotě 105°C.



Obr.4: Topografické znázornění odběrových míst na lokalitě Kluky u Písku.

(L) – profil v lese; (Z) – profil na zemědělské půdě; (S) - sever.

3.1.2. Odběr a úprava půdních vzorků z lokality Olkusz

Druhou studovanou lokalitou byla slezsko-krakovská oblast Olkusz ležící v jižním Polsku a nacházející se ve vzdálenosti cca 35 km severozápadně od Krakova. Na této lokalitě se těžilo stříbro již od 13. století. V současnosti se zde stále těží a zpracovávají Zn-Pb rudy. Půda svou kontaminací a následně pak i fauna i flóra svou přítomností v dané oblasti jsou vystaveny negativním účinkům některých prvků. Mezi nejvýznamnější prvky patří Tl, Ag, Cd, dále pak Ge, Ga, Sb, Cu, Ni, Mo, Co, Se, In, Zn, Pb, Mn, Fe a As. Rudní minerály jsou zde zastoupeny především sulfidy (galenit, sfalerit, wurtzit, markazit, pyrit, melnikovit, greenockit, jordanit, gratonit, chalkopyrit, bornit, covellin a argentit). Ložiskovou jalovinu tvoří dolomit, vápenec a čistý kalcit. Z oxidačních zón jsou známy minerály cerusit, smithsonit, hydrozinkit, limonit, oxidy Mn a sírany Fe, Zn, Ca, Mg, Ba. Nejvýznamnější prvky, které se zde těžbou a následnou úpravou rud získávají, představují stříbro (obsažené v galenitu do 0,15%),

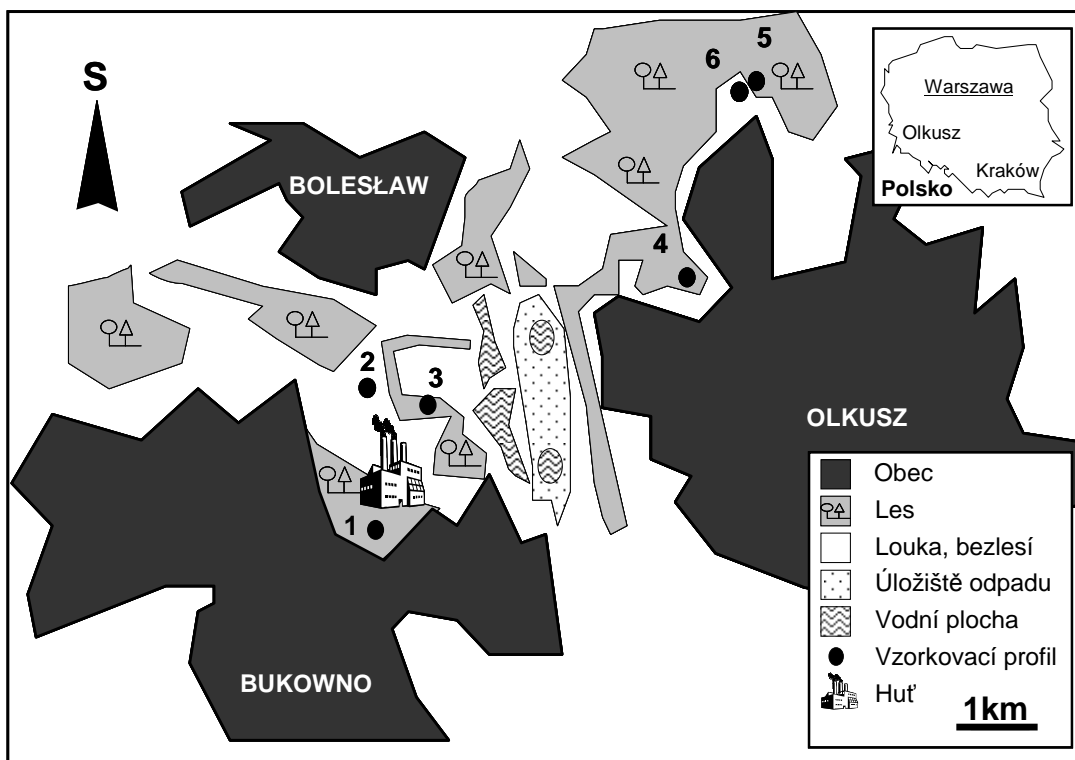
kadmium (obsažené ve sfaleritu a wurtzitu od 0,1 do 0,5%) a thallium (obsažené v sulfidech Zn, Pb, Fe do cca 0,05%). Podrobnější mineralogická situace těžební oblasti Olkusz je popsána v kapitole 2.8.: Vazba thallia v půdách a geochemické vlastnosti thallia.

Nejstarší horniny jsou tvořeny prekambrikými a staropaleozoickými (kambrium-silur) metamorfity s intruzemi ryolitů a granodioritů. Mladopaleozoické patro je reprezentováno devonem, karbonem a permem. Pokud je toto patro reprezentováno karbonátickými horninami, vyskytuje se v nich často Pb-Zn-Fe zrudnění. Největší zrudnění spadá do triasu, který je uložen na mladopaleozoickém patře. Vzorky půd byly odebrány ze šesti půdních profilů. U profilu P1 byla půda klasifikována jako regozem modální a arenická, u profilu P2 jako rendzina, u profilů P3 a P4 jako regozem dystrická, u profilu P5 jako podzol modální a u profilu P6 regozem dystrická. Vzorky lesních půd byly odebrány z profilů P1 (GPS souřadnice: S 50°16,314'; V 19°28,379'), P3 (GPS souřadnice: S 50°16,910'; V 19°29,109'), P4 (GPS souřadnice: S 50°17,650'; V 19°32,290') a P5 (GPS souřadnice: S 50°18,887'; V 19°33,192') na okrajích lesů. Vzorky luční půdy byly odebrány z profilů vzájemně od sebe vzdálených 6 km – profil P2 (GPS souřadnice: S 50°17,063'; V 19°28,386') a profil P6 (GPS souřadnice: S 50°18,824'; V 19°33,074'). Přesné znázornění odběrových míst je uvedeno na Obr. 5: Topografické znázornění odběrových míst na lokalitě Olkusz.

Vzhledem k vysoké kontaminaci půdy kovy nerostla na profilech P1 až P3 žádná vegetace. V zalesněném území (profil P4 a P5) byla častým porostem borovice lesní (*Pinus sylvestris* L.). Na profilu P6 byla zemědělci pěstována brukev zelná (*Brassica oleracea* L.). Vzorky byly odebrány z půdních sond o rozměrech 1 × 1 m směrem od svrchního horizontu k půdotvornému substrátu (horizont C). Horní vrstva rostlinného opadu byla odstraněna. U všech půdních profilů (P1 – P6) byl do PE sáčků z každého horizontu odebrán přibližně 1 kg půdy. Odebrané vzorky byly následně vysušeny do konstantní hmotnosti za laboratorní teploty, prosety přes síto s průměrem ok 2 × 2 mm a zhomogenizovány na laboratorním achátovém kulovém mlýnu. Půda získaná kvartací (20g) byla rozemleta na vibračním kulovém mlýnu s achátovou miskou pro stanovení celkové koncentrace Tl, C a S.

3.2. Stanovení základních půdních charakteristik

Půdní pH bylo měřeno v roztoku deionizované vody / 1 M roztoku KCl při poměru 1 : 5 (navážka půdy : objem vody / roztoku) po 30 minutové extrakci pomocí laboratorního pH-metru (inoLab 1). Koncentrace organického uhlíku (TOC) a celková koncentrace síry (S_{tot}) byly stanoveny katalytickou oxidací (při teplotě 1350°C) pomocí zařízení ELTRA Metalyt CS 500 a 530. Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla stanovena v půdní suspenzi stanovením uvolněných Mg^{2+} iontů po nasycení Ba^{2+} ionty (0,1 M $BaCl_2$). Koncentrace oxalátově extrahovatelné frakce (0,2 M šťavelan amonný) byla stanovena podle práce Pansu a Gautheyrou (2006). Koncentrace Mg, Fe, Mn a Al byly stanoveny pomocí atomové absorpční spektrometrie (Varian SpectrAA 200HT).



Obr. 5: Topografické znázornění odběrových míst na lokalitě Olkusz.

(1 až 6) – označení jednotlivých vzorkovacích profilů; (S) - sever.

Zrnitostní charakteristika byla provedena hydrometrickou metodou podle Gee a Baudera (1986). Mineralogická analýza byla provedena pomocí rentgenového difrakčního analyzátoru (PANanalytical X Pert Pro difraktometr) na pracovišti Geologického ústavu AV ČR v Praze Suchdole. Koncentrace Tl v rostlinných vzorcích byla stanovena po kyselé mineralizaci v mikrovlnném zařízení (Mars 5, HNO_3 suprapure - 68%) za řízené teploty a tlaku podle standardizovaného programu.

Pro mineralizaci byly rostlinné vzorky nejprve lyofilizovány a následně homogenizovány v laboratorním mlýnu. Koncentrace Tl (celková koncentrace, EDTA-extrakce, sekvenční extrakční postup, biomasa) byla stanovena pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, PQ ExCell, ThermoElemental, Velká Británie).

3.3. Celkové rozklady vzorků půd

Během rozkladu vzorků byly rozloženy organické a anorganické složky zkoumaného půdního materiálu. Půdní vzorky byly rozemlety na vibračním kulovém mlýnu s achátovou miskou. Do platinových kelímků bylo naváženo $0,5000 \pm 0,0005$ g vzorků půd a následně byla přidána směs těchto kyselin: 3ml HF p.a.-60%, 3ml HClO₄ suprapure-58% (Merk, Německo), 3ml HNO₃ suprapure-68% (Merk, Německo). Na topné desce byly vyžihány kelímky se směsí kyselin a půd. K odparce po mineralizaci byly přidány 3ml 58% HNO₃ p.a. Vzorek byl následně kvantitativně převeden do 50ml odměrné baňky a přefiltrován přes filtrační materiál (velikost pórů 0,45μm).

3.4. Sekvenční extrakční postup

Metoda sekvenční extrakce definuje koncentraci frakcionačních forem některých kovů (např. Cd, Cr, Ni, Pb, Zn, Tl). Toxicita a mobilita některých těžkých kovů v půdách závisí na jejich specifických formách a jejich vazbě na půdní složky. Jednotlivé formy kovů se tedy extrahují různými extrakčními činidly s odlišným charakterem extrakce (operačně definované frakce). Extrakční protokol vypracoval, následně zrevidoval a pro EU standardizoval Quevauviller (1998a, b a 2002) na základě postupů, které v 80. letech 20. století navrhli Salomons a Förstner (1988).

Použití lučavky královské v extrakčním postupu je hodnoceno jako spolehlivější a přesnější pro kovy, které jsou schopné se vázat s oxyhydroxidy železa a manganu. Tento postup může být užitečný především pro stanovování Tl pomocí ICP-MS (Pavličková a kol., 2003).

Sekvenční extrakční postup byl proveden podle následujícího postupu:

– **Frakce A:** K navážce homogenizovaného půdního vzorku (cca 1g) bylo přidáno 40ml 0,11M CH₃COOH (roztok A). Směs byla 16 hodin ponechána na třepačce. Po centrifugaci byl získán roztok frakce A.

- **Frakce B:** K takto promytému a připravenému sedimentu bylo přidáno 40ml 0,25M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ pH = 2 (roztok B). Směs byla 16 hodin třepána na horizontální laboratorní třepače a následně centrifugována.
- **Frakce C:** Ke vzorku předchozího kroku bylo přidáno 10ml 8,8M H_2O_2 ; pH = 3 (roztok C). Suspenze byla ponechána v otevřeném autoklávu po dobu cca 1 hodiny. Následně byla zahřívána v uzavřené nádobě po dobu 1 hodiny při 85°C. K vychladlému vlhkému sedimentu (po zredukování objemu na cca několik ml) bylo přidáno 50ml extračního roztoku D. Směs byla protřepávána po dobu 16 hod. Stejnými kroky byl zpracován i slepý vzorek (vzorek bez půdy, pouze s extrakčními činidly).
- **Frakce D:** Zbytek po třetím kroku sekvenčního extrakčního postupu byl převeden deionizovanou vodou do platinového kelímku a následně rozložen směsí kyselin $\text{HF}/\text{HNO}_3/\text{HClO}_4$ (celkový rozklad). Mezi jednotlivými kroky byl vždy vzorek půdy promyt od předcházejícího činidla 20ml deionizované vody. Proplach byl pak oddělen centrifugací. Prodleva mezi přidávkem extrakčních činidel a začátkem třepání byla vždy minimální. Laboratorní nádoby použité při extrakcích byly čištěny pomocí 10% HNO_3 (v čistotě p.p., Analytika, Praha).

3.5. EDTA-extrakce

Biodostupná frakce vázaného Tl je často definována jako extrakce 0,05M EDTA (Quevauviller, 2002). Nízká koncentrace Tl v EDTA-extrahovatelné frakci souvisí s vysokou stabilitou fází litogenně vázaného Tl a zároveň s nízkou konstantou stability příslušného EDTA-komplexu (Martell a kol., 1998). EDTA-extrakce byla provedena podle protokolu Quevauvillera (1998a, b). K naváženým 5g vzorků půd bylo přidáno 50ml 0,05M EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová). Suspenze vzorku byla vložena na třepačku (1 hodina, 30 rpm) při laboratorní teplotě. Následně byly vzorky přefiltrovány přes membránový filtr (0,45 μm).

3.6. Statistické analýzy

Data získaná z celkového rozkladu sekvenčního extrakčního postupu byla hodnocena metodou analýzy rozptylu (ANOVA) s následným Duncanovým testem na 5% hladině významnosti. Afinita Tl k amorfním a slabě krystalickým oxyhydroxidům Fe a Mn byla posuzována na základě Pearsonovy korelace na 5% hladině významnosti. Všechny statistické testy byly provedeny programem Statistica 6.0 (StatSoft, USA).

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1. Koncentrace a formy litogenního thallia v půdách studované lokality Kluky u Písku

4.1.1. Základní půdní charakteristiky

Základní půdní charakteristiky zjištěné ve vzorcích lesních a zemědělských půd na lokalitě s výskytem Tl výhradně litogenního původu jsou uvedeny v Tab. 4: Základní půdní charakteristiky na sledované lokalitě Kluky u Písku. Lesní půda vykazovala relativně nízké pH (3,5 – 4,6), vyšší hodnoty pH byly naopak zjištěny u zemědělské půdy. Tato skutečnost koreluje u obou typů půd s celkovou koncentrací organického uhlíku (TOC). Koncentrace jílových minerálů byla u všech horizontů umístěných hlouběji v půdním profilu (horizonty A, Bw1, Bw2, C) relativně konstantní. Koncentrace oxalátové frakce Fe, Mn a Al byla také relativně konstantní u obou typů půd s výjimkou půdotvorného substrátu (horizont C) zemědělské půdy. Celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) v lesní i zemědělské půdě vzrůstala s hloubkou půdního profilu. U lesní půdy byla stanovena koncentrace thallia ve fermentačním horizontu opadu (horizont F) jen $0,56 \text{ mg Tl kg}^{-1}$, zatímco v půdotvorném substrátu (horizont C) dosahovala koncentrace $1,6 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ (viz Tab. 4). U zemědělské půdy byla situace podobná, v organominerálním horizontu (horizont A) byla koncentrace thallia $1,11 \text{ mg Tl kg}^{-1}$, v půdotvorném substrátu (horizont C) pak $2,06 \text{ mg Tl kg}^{-1}$. Tato skutečnost je zřejmým důkazem Tl litogenního původu na studované lokalitě Kluky u Písku. Vzhledem k pravidelnému obdělávání zemědělské půdy byla na studované lokalitě celková koncentrace Tl v prvních třech svrchních horizontech (horizonty A, Bw1, Bw2) rozdělena relativně rovnoměrně (viz Tab. 4). Na obou profilech byla stanovena relativně nízká koncentrace „dostupného Tl“ (definovaného jako EDTA-extrahovatelné Tl). Ke stejnému zjištění dospěli ve svých studiích také Lukaszewski a kol. (2003), Yang a kol. (2005), Jakubowska a kol. (2006, 2007) či Medved' a kol. (2008).

Celková koncentrace organického uhlíku (viz Tab. 4) byla v prvních dvou svrchních horizontech lesních půd poměrně vysoká. Tomu odpovídala vysoká hodnota kationtové výměnné kapacity (CEC). Celková koncentrace Tl však byla v těchto svrchních horizontech nejnižší. Na základě tohoto zjištění lze usuzovat na nízkou afinitu Tl k organické hmotě lesních půd, přesněji k příslušným koncovým funkčním

skupinám. Nízká koncentrace Tl je v těchto horizontech dána dlouhodobým procesem alterace a rozpouštění minerálních fází obsahujících Tl a jejich následného kyselého loužení, jak potvrzuje např. Tremel a kol. (1997a). Nízké pH půd obecně způsobuje větší mobilizaci kovů v půdních horizontech, která je spojena s jejich následnou migrací hlouběji do půdního profilu (Maskall a kol., 1996; Sterckemann a kol., 2000). Opačným směrem působí příjem Tl rostlinnou biomasou z hlubších půdních horizontů, jejíž opad je součástí svrchních horizontů (horizonty F a H). Antagonistické působení výše popsanych procesů ustává až po ustanovení vzájemné rovnováhy. Vyšší hodnota celkové koncentrace Tl v organominerálním horizontu (horizont A) lesní půdy oproti fermentačnímu horizontu opadu (horizont F) může být dána rozkladnou činností půdní fauny a flóry (bezobratlí, půdní mikroflóra, houbová mycelia atd.). Naopak vysoká koncentrace Tl v redukovatelné frakci (frakce B) minerálního horizontu zemědělské půdy ukazuje na značnou afinitu Tl k oxyhydroxidům Mn (viz Obr. 6: Zastoupení jednotlivých frakcí Tl získaných sekvenčním extrakčním postupem půdních horizontů lesní a zemědělské půdy ze studované lokality Kluky u Písku), jejichž koncentrace byla v příslušném horizontu velmi vysoká (viz Tab. 4).

4.1.2. Frakcionační formy thallia litogenního původu vázaného na lesní a zemědělské půdy

Výsledky sekvenčního extrakčního postupu, tzv. operačně definované chemické frakce, jsou uvedeny na Obr. 6. Tyto výsledky byly podrobeny statistické analýze rozptylu (ANOVA, Duncan post-hoc test, $p < 0,05$). U nereziduálních chemických frakcionačních forem Tl (frakce A, B, C) nebyl nalezen statisticky významný rozdíl a to jak u půdy zemědělské, tak i u půdy lesní (oba profily byly testovány zvlášť). Statisticky významný rozdíl byl nalezen pouze u frakce B půdotvorného substrátu (horizont C) zemědělské půdy. Tuto anomálii lze vysvětlit již zmíněnou vysokou koncentrací oxyhydroxidů Mn v tomto horizontu (viz Tab. 4) a zároveň silnou afinitou Tl k této fázi. Podíl Tl vázaného na nereziduální frakce (frakce A, B, C) byl u obou půdních profilů (lesní a zemědělská půda) mnohonásobně nižší než podíl Tl vázaného na reziduální frakci (frakci D). Toto zjištění je dalším důkazem Tl litogenního původu ve studovaných půdách na lokalitě Kluky u Písku. Námi zjištěná data jsou ve shodě s výsledky publikovanými Al-Najarem a kol. (2005). Vzhledem k vysokému podílu Tl vázaného v reziduální frakci (frakce D) byla prokazatelnost rozdílů mezi podíly Tl vázaného v jednotlivých nereziduálních frakcích potlačena (vychází z principu použité

metody statistické analýzy). Přesto lze i v rámci nereziduálních frakcí nalézt zajímavé odlišnosti.

Nízká koncentrace Tl (do 1%) byla přítomna ve frakci A, která představuje snadno mobilizovatelný podíl Tl téměř u všech půdních horizontů. Vyjimku tvořil fermentační horizont opadu (horizont F) lesní půdy. Nejvyšší koncentrace Tl (okolo 5%) z celkové koncentrace byla zjištěna u nadložního organického horizontu O (fyzicky se jedná o horizonty F a H) lesní půdy. Thallium vázané v reziduálním podílu (frakce D) se ve formě např. prachových částic dostává spadem do fermentačního horizontu opadu (horizont F) a následně pak do humusového horizontu opadu (horizont H). V něm pak dochází k interakci mezi fázemi Tl a celou řadou organických kyselin, které mohou fungovat jako komplexační činidla. V nadložním organickém horizontu O (horizonty F a H) mohou nastávat procesy zvětrávání, které mobilizují část reziduálního podílu Tl v přítomnosti organických kyselin a za nižšího pH prostředí.

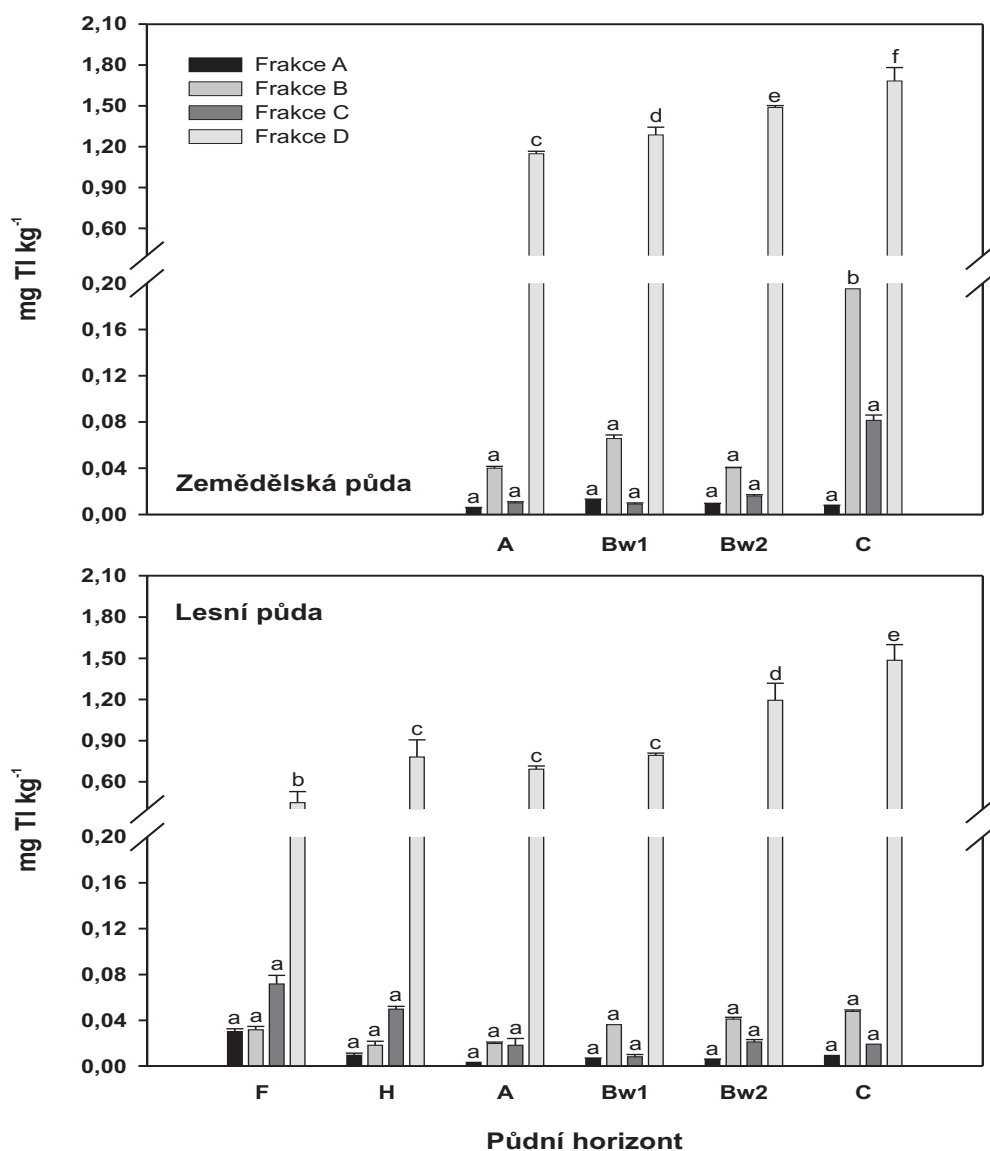
Podle Jacobsona a kol. (2005b) může docházet rovněž k elektrostatickým interakcím Tl na povrchu půdní organické hmoty. Koncentrace Tl vázaného na redukovatelnou frakci (frakce B), kromě již zmíněného půdotvorného substrátu (horizont C) zemědělské půdy, nevykazovala žádný statistický rozdíl a byla téměř konstantní. Statisticky významná korelace ($r = 0,951$, $p < 0,001$) byla nalezena mezi koncentrací Tl a oxalátovou frakcí Mn (viz Tab. 4). V souladu s výsledky zjištěnými Jacobsonem a kol. (2005b) lze konstatovat silnou afinitu Tl k sekundárním oxyhydroxidům Mn ve studovaných půdách. Podle hypotézy Bidoglia a kol. (1993) je sorpce Tl na tyto fáze doprovázena oxidací Tl^+ iontů na ionty Tl^{3+} , kdy může zároveň docházet také ke srážení Tl_2O_3 na povrchu oxyhydroxidů Mn.

Vysoký podíl Tl vázaného na oxidovatelnou frakci (frakce C) (až 12%) byl zjištěn u nadložního organického horizontu O (fyzicky se jedná o horizonty F a H). Toto zjištění odpovídá vysoké koncentraci organického uhlíku v horizontech F a H (fermentační a humusové horizonty opadu) (viz Tab. 4), i když podle práce Jacobsona a kol. (2005b) je afinita Tl k půdní organické hmotě poměrně malá. U Tl vázaného na oxidovatelnou frakci (frakce C) v nadložním organickém horizontu O (fyzicky se jedná o horizonty F a H) existují dvě možné hypotézy objasňující jeho původ. Vysvětlení toho jevu (I) může souviset s vytvářením slabých povrchových komplexů Tl s půdní organickou hmotou, kdy lze předpokládat vyšší afinitu Tl k thiolovým povrchovým funkčním skupinám.

Tab. 4: Základní půdní charakteristiky na sledované lokalitě Kluky u Písku.

Profil GPS souřadnice	Půdní typ	Horizont (hloubka, cm)	Tl _{tot} ^a (mg kg ⁻¹)	Tl _{EDTA} (mg kg ⁻¹)	Jílová frakce (%)	pH (H ₂ O/KCl)	CEC (cmol kg ⁻¹)	TOC (%)	S _{tot} (%)	Oxalátová frakce (g kg ⁻¹)		
										Fe	Mn	Al
Lesní půda S 49° 18,297' V 14° 13,837'	Kambizem modální	F (1 – 3)	0,56 ± 0,09	0,03	n.d.	4,5/3,8	68,5	22,7	0,22	3,15	0,69	1,51
		H (3 – 7)	0,91 ± 0,03	0,02	n.d.	3,7/3,1	40,0	20,5	0,12	3,85	0,12	1,81
		A (7 – 16)	1,06 ± 0,10	0,01	6,7	3,5/2,9	23,0	4,2	0,04	5,25	0,16	1,99
		Bw1 (16 – 52)	1,11 ± 0,11	0,02	8,4	4,0/3,0	11,5	0,5	0,01	2,88	0,13	0,84
		Bw2 (52 – 103)	1,57 ± 0,08	0,02	16,2	4,4/3,1	15,5	0,3	0,02	3,88	0,19	1,01
C (103+)	1,65 ± 0,15	0,03	12,7	4,6/3,3	17,0	0,5	0,02	6,09	0,24	1,06		
Zemědělská půda S 49° 18,323' V 14° 13,967'	Kambizem modální	A (1 – 5)	1,11 ± 0,04	0,01	4,1	5,5/4,5	21,5	3,1	0,05	4,53	0,38	1,36
		Bw1 (5 – 20)	1,40 ± 0,08	0,01	4,3	5,1/4,2	18,5	2,1	0,04	4,07	0,26	1,39
		Bw2 (20 – 64)	1,79 ± 0,07	0,02	5,6	5,1/3,8	15,5	0,6	0,02	4,44	0,41	1,23
		C (64+)	2,06 ± 0,19	0,05	10,8	5,7/4,0	23,5	0,1	0,01	4,14	2,90	1,31

(Tl_{tot}) – celková koncentrace Tl; (Tl_{EDTA}) – EDTA-extrahovatelná frakce Tl; (S_{tot}) – celková koncentrace síry; (CEC) – kationtová výměnná kapacita; (TOC) – celková koncentrace organického uhlíku; (n.d.) – frakce nebyla detekována; (F) – fermentační horizont opadu; (H) – humusový horizont opadu; (A) – organominerální horizont; (Bw1) a (Bw2) – iluviální horizonty s odlišnou barvou, strukturou, obsahem jílu; (C) půdotvorný substrát (rozložená matečná hornina); ^a výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr ± SD (n = 3).



Obr. 6: Zastoupení jednotlivých frakcí TI získaných sekvenčním extrakčním postupem půdních horizontů lesní a zemědělské půdy ze studované lokality Kluky u Písku. Výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr \pm SD ($n = 3$).

(F) – fermentační horizont opadu; (H) – humusový horizont opadu; (A) – organominerální horizont; (Bw1) a (Bw2) – iluviální horizonty s odlišnou barvou, strukturou, obsahem jílu; (C) – půdotvorný substrát; (frakce A) – výměnná frakce; (frakce B) – redukovatelná frakce; (frakce C) – oxidovatelná frakce, (frakce D) – reziduální frakce; (a, b, c, d, e, f) – sloupce se stejným malým písmenem se navzájem signifikantně neliší (na hladině $p < 0,05$; Duncan post-hoc test).

Analýzou vzorků spadných jehlic smrku ztepilého (naměřeno $0,12 \text{ mg Tl kg}^{-1}$) i oxidovatelné frakce (frakce C) výše zmíněných horizontů (horizonty F a H) (naměřeno $0,07 \text{ mg Tl kg}^{-1}$) však byla zjištěna srovnatelná koncentrace Tl. Naše výsledky tak spíše podporují druhou teorii, která považuje za primárním zdroj Tl organickou hmotu (II).

Rentgenovou difrakční analýzou (XRD) byla zjištěna v půdotvorném substrátu (horizont C) lesní i zemědělské půdy přítomnost následujících minerálů. Dominovaly živce (především ortoklas) a křemen. V menší koncentraci byl nalezen amfibol a klinochlor, ve stopové koncentraci pak muskovit a illit. Tyto minerály byly detekovány i v nadložním organickém horizontu O (fyzicky se jedná o horizonty F a H) lesní půdy. Z hlediska koncentrace Tl jsou významné zejména ortoklas, muskovit a illit (Tl-K alterace) (Jović, 1999). Z tohoto důvodu lze usuzovat na vstup thallia litogenního původu z půdotvorného substrátu (horizont C) prostřednictvím oxyhydroxidů Fe a Mn do nadložního organického horizontu (fyzicky se jedná o horizonty F a H). Pomocí voltametrické analýzy (VMP) bylo zjištěno, že dominujícím minerálem byl na lokalitě Kluky u Písku především goethit a částečně slabě krystalický ferrihydrit. V půdotvorném substrátu (horizont C) zemědělské půdy pak byla zaznamenána větší koncentrace oxyhydroxidů Mn (III a IV).

4.1.3. Biodostupná frakce thallia antropogenního původu vázaného na lesní a zemědělskou půdu

V souladu s protokolem publikovaným Quevauvillerem (1998a, b a 2002) byla biodostupná frakce definována jako extrakce 0,05M EDTA. Výsledky analýzy EDTA-výluhů jsou shrnuty v Tab. 4. Koncentrace Tl v EDTA-extrahovatelné frakci byla velice nízká a zřejmě tak souvisí s vysokou stabilitou fází litogenně vázaného Tl a zároveň s nízkou konstantou stability příslušného EDTA-komplexu ($\log K = 7,3$) (Martell a kol., 1998). Vyšší koncentrace EDTA-extrahovatelného Tl byla nalezena v nadložním organickém horizontu (horizont O – fyzicky se jedná o horizonty F a H) lesních půd (cca 5%). Druhý nejvyšší podíl EDTA-extrahovatelného Tl (cca 2,5%) byl nalezen u půdotvorného substrátu (horizont C) zemědělské půdy. Přítomnost většího podílu EDTA-extrahovatelného Tl ve výše zmíněných horizontech svědčí o nižší stabilitě frakce Tl vázaného na oxyhydroxidy Mn.

Analýzou biomasy rostlin odebraných na zemědělské půdě – jetele lučního (*Trifolium pratense* L.) a bojínku lučního (*Phleum pratense* L.) – byla zjištěna koncentrace Tl v sušině obou rostlinných druhů do $0,005 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ v nadzemních

částech a do 0,02mg Tl kg⁻¹ v kořenech. Příjem Tl litogenního původu rostlinami na zemědělské půdě na lokalitě Kluky u Písku lze označit za okrajový. Nepoměrně vyšší koncentrace Tl byla však nalezena u vzorků lesního opadu. Hodnota tzv. bioakumulačního faktoru (BAF), vyjádřeného jako podíl koncentrace Tl v jehlicích a koncentrace EDTA-extrahovatelného podílu Tl (Komárek a kol., 2007), zde dosáhla hodnoty 4. Na základě zjištěné hodnoty BAF lze tak označit smrk ztepilý jako akumulátor Tl. Mechanismus vazby Tl na primární a sekundární organickou hmotu v lesním opadu však není doposud zcela objasněn.

4.2. Koncentrace a formy thallia antropogenního původu v půdách studované lokality Olkusz

4.2.1. Základní půdní charakteristiky

Základní půdní charakteristiky zjištěné ve vzorcích půd polských profilů jsou uvedeny v Tab. 6: Základní půdní charakteristiky na sledované lokalitě Olkusz. U vzorků odebraných na profilech P1 až P3 se naměřené hodnoty pH pohybovaly v neutrální oblasti. Nejnižší pH vykazoval nadložní organický horizont (horizont O) na profilu P1 (KCl – 6,1). Nejvyšší pH naopak vykazoval půdotvorný substrát (horizont C) na profilu P2 (KCl – 8,0). Relativně nízké hodnoty pH (KCl – 3,4 až 5,8), které byly naměřeny v půdách na profilech P4 až P6, tak zřejmě souvisí s genezí těchto horizontů. Z tohoto důvodu nebyl na profilech nalezen výrazný rozdíl mezi nadložními organickými horizonty (horizonty O) a ostatními hlouběji umístěnými horizonty (horizonty M, A, E, C). Vliv půdní organické hmoty lze tedy považovat u těchto půd za zcela zanedbatelný. Zvýšená koncentrace půdní organické hmoty se projevila relativně vysokými hodnotami kationtové výměnné kapacity (CEC) naměřených ve svrchních půdních horizontech na všech studovaných profilech (profily P1 až P6). Vyjimku tvořil pouze profil P2, na kterém byla naměřena nejvyšší hodnota CEC (horizont A: 43,2cmol kg⁻¹), i když celková koncentrace organického uhlíku (TOC) dosahovala pouze 2,9%. Ostatní půdní charakteristiky (např. koncentrace oxyhydroxidů Fe a Mn) nabývaly na tomto půdním profilu spíše nižších hodnot, tzn. že pomocí nich nelze výše popsanou anomálii vysvětlit.

Vyjímečně vysoká koncentrace oxyhydroxidů Fe byla nalezena v nadložním organickém horizontu (horizont O) na profilu P3 (11,3g kg⁻¹). Druhá nejvyšší koncentrace pak byla zjištěna u stejného horizontu na profilu P4 (5,97g kg⁻¹)

(viz Tab. 6). Velmi vysoké koncentrace oxyhydroxidů Fe ve výše zmíněných horizontech mohou být pravděpodobně způsobeny sekundárním zdrojem kontaminace, tj. emisemi z blízké huti a nedalekého úložiště odpadů (viz Obr. 5), jak uvádějí také např. Cabala a Teper (2007). Protože nejvyšší hodnoty oxyhydroxidů Fe byly zaznamenány jen ve svrchních půdních horizontech, lze uvažovat o jejich antropogenním původu. Navíc vysoké koncentrace oxyhydroxidů Mn v horizontech umístěných hlouběji v půdních profilech, které by naopak ukazovaly na litogenní původ oxyhydroxidů Fe, zde nalezeny nebyly. Analogické výsledky byly zjištěny u koncentrace oxyhydroxidů Mn v profilech P1 – P3. Ve vyšších koncentracích se oxyhydroxidy Mn vyskytovaly opět pouze ve svrchních půdních horizontech. Jedinou výjimku tvořily pouze horizonty A a C na profilu P1. Na základě výsledků naší i starších studií (Cabala a Teper, 2007) se tak potvrdil na těchto profilech antropogenní původ oxyhydroxidů jak železa, tak i manganu. Koncentrace oxyhydroxidů Fe významně korelovala jak s celkovou koncentrací Tl (Tl_{tot} , $r = 0,63$), tak i s koncentrací EDTA-extrahovatelné frakce Tl (Tl_{EDTA} , $r = 0,58$). V případě oxyhydroxidů Mn však tato korelace nalezena nebyla (Pearsonova korelace, $p < 0,01$). Lze tedy usuzovat na silnou afinitu thalia k amorfním a slabě krystalickým oxyhydroxidům Fe, nikoliv však k oxyhydroxidům Mn (viz Tab. 5).

Tab. 5: Afinita Tl k amorfním a slabě krystalickým oxyhydroxidům Fe a Mn (Pearsonova korelace, $p < 0,05$).

$Tl_{tot} \times$ oxalátová frakce (Fe, Mn)			
Parametr	r	t	p
Oxalátová frakce (Fe)	0,633	3,369	0,004
Oxalátová frakce (Mn)	-0,138	-0,574	0,573
$Tl_{EDTA} \times$ oxalátová frakce (Fe, Mn)			
Parametr	r	t	p
Oxalátová frakce (Fe)	0,582	2,951	0,009
Oxalátová frakce (Mn)	0,278	1,191	0,250

(r) – regresní koeficient; (t) – testovací kritérium; (p) – hladina významnosti; (Tl_{tot}) – celková koncentrace Tl; (Tl_{EDTA}) – EDTA-extrahovatelná frakce Tl.

Celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) a koncentrace EDTA-extrahovatelného podílu Tl se mezi jednotlivými profily značně lišily a to v závislosti na jejich charakteru i vzdálenosti od zdroje kontaminace (viz Obr. 5).

Profil P1 je situován nejbližší zdroji kontaminace (leží v bezprostřední blízkosti hutě) (viz Obr. 5), avšak ne ve směru převažujících větrů. U tohoto profilu byla nejvyšší celková koncentrace Tl detekována v nadložním organickém horizontu (horizont O) (viz Tab. 6). Podíl EDTA-extrahovatelného Tl činil v tomto horizontu cca 20% celkové koncentrace Tl (Tl_{tot}). V organominerálním horizontu (horizont A) a v půdotvorném substrátu (horizont C) pak byla stanovena přibližně poloviční koncentrace Tl oproti svrchnímu organickému horizontu (horizont O). Podíl EDTA-extrahovatelného Tl dosahoval v obou půdních horizontech zhruba 8% z celkové koncentrace Tl (Tl_{tot}). Vysvětlení výše zmíněného jevu lze hledat v naměřených koncentracích půdní organické hmoty v horizontech A a C, které dosahují o řád nižších hodnot oproti hodnotám naměřeným v nadložním organickém horizontu (horizont O). Charakter lesní půdy je tak u profilu P1 zřejmě významně ovlivněn a dán zmobilizováním Tl antropogenního původu v nadložním organickém horizontu (horizont O).

U profilu P2 byla v obou odebraných půdních horizontech (horizont A a C) přibližně stejná celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) (okolo 6mg kg^{-1}), zatímco podíl EDTA-extrahovatelného Tl byl v organominerálním horizontu (horizont A) o řád vyšší. Celková koncentrace organického uhlíku (TOC) však nabývala u obou horizontů téměř shodných hodnot (viz Tab. 6). Ze studovaných základních půdních charakteristik nelze tento jev dostatečně objasnit, a proto je možné vyslovit pouze domněnku o možné imobilizaci Tl na základě vzniku sekundárních minerálních fází.

U profilu P3 je z hlediska celkové koncentrace Tl (Tl_{tot}) patrný rozdíl mezi prvními dvěma svrchními horizonty (nadložní organický horizont O, organominerální horizont A) a oběma půdotvornými substráty (horizonty C1 a C2). Z hlediska naměřených hodnot EDTA-extrahovatelného podílu Tl lze konstatovat jejich navýšení v organominerálním horizontu (horizont A) (cca 18%, viz Tab. 6). Rovněž tento jev není možný vysvětlit na základě studovaných půdních charakteristik. Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla u obou svrchních horizontů (horizont O a A) přibližně stejná. Celková koncentrace organického uhlíku (TOC) však nabývala u organominerálního horizontu (horizont A) o řád nižších hodnot oproti nadložnímu organickému horizontu (horizont O). Koncentrace oxyhydroxidů Fe pak vykazovala v horizontu A dokonce dvojnásobný pokles ve srovnání s horizontem O. Proto lze opět

uvažovat pouze o pravděpodobných geochemických pochodech vedoucích k tvorbě sekundárních půdních fází obsahujících vyšší podíl imobilizovaného Tl.

Na profilu P4 byla půda patrně kontaminována z úložišť odpadů vzniklých těžbou rud. Půda tak vykazovala zcela jiný charakter kontaminace thalliem. Celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) v nadložním organickém horizontu (horizont O) dosahovala extrémních hodnot ($123 \text{ mg Tl kg}^{-1}$), zatímco naměřené hodnoty EDTA-extrahovatelného podílu byly nízké (pouze $0,34 \text{ mg Tl kg}^{-1}$) (viz Tab. 6). Přesto byla celková koncentrace organického uhlíku (TOC) naměřena v tomto horizontu nejvyšší (TOC – 45%). V sedimentu (horizont M) byla celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) podobně jako v horizontu O velmi vysoká a EDTA-extrahovatelný podíl v tomto horizontu dosahoval hodnoty pouze cca 1% Tl_{tot} . Organominerální horizont (horizont A) obsahoval zhruba 10% celkové koncentrace Tl (Tl_{tot}) oproti sedimentu (horizontu M) a koncentrace EDTA-extrahovatelného podílu Tl v něm klesla na poloviční hodnotu. Ze zjištěných základních půdních charakteristik lze proto usuzovat, že kontaminace primárními minerály nepředstavují pro tyto půdy zvýšené riziko z hlediska mobilizovatelného Tl a to ani v případě snadno zasažitelných lesních nadložních organických horizontů. Významnou úlohu při mobilizaci Tl a následné kontaminaci půd však představuje postup zpracování těžných rud (dochází tak během tepelného procesu k převedení na sekundární minerály).

Nejvíce byly od zdroje kontaminace vzdáleny odběrové profily P5 a P6 (viz Obr. 5). Efekt velké vzdálenosti (cca 7,5 km od hutě) se v případě obou profilů projevil výrazně sníženou koncentrací Tl oproti všem předešlým profilům (P1-P4). Celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) na profilu P5 postupně klesala s hloubkou půdního horizontu a to až na hodnotu $0,16 \text{ mg Tl kg}^{-1}$ pro půdotvorný substrát (horizont C). Nejvyšších hodnot pak Tl_{tot} dosahovala v nadložním organickém horizontu (horizont O) ($2,8 \text{ mg Tl kg}^{-1}$), podobně jako EDTA-extrahovatelný podíl Tl ($0,28 \text{ mg Tl kg}^{-1}$), který tak představoval cca 10% z celkové koncentrace Tl. Profil P6 se nacházel na louce přilehlé k lesu, na jehož okraji byl situován profil P5 (viz Obr. 5). I když ležely oba profily velmi blízko sebe (ve vzdálenosti cca 100m), byla u nich nalezena výrazně odlišná celková koncentrace Tl (Tl_{tot}). Tento jev patrně souvisí s odlišným charakterem půdy (louka × les) na obou zvolených profilech. Celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) na lučním profilu P6 ($0,28 \text{ mg kg}^{-1}$) dosahovala mnohem nižších hodnot než Tl_{tot} na výše zmíněném lesním profilu P5. EDTA-extrahovatelný podíl Tl představoval na obou profilech (P5a P6) jen cca 10% z celkové koncentrace Tl. Závěrem lze tedy říci, že na základě výše

uvedených zjištění lze usuzovat na funkci lesního stromového patra jako účinného „sběrače, lapače“ polétavého aerosolu obsahujícího i Tl.

4.2.2. Frakcionační formy thallia antropogenního původu vázaného na lesní a zemědělské půdy

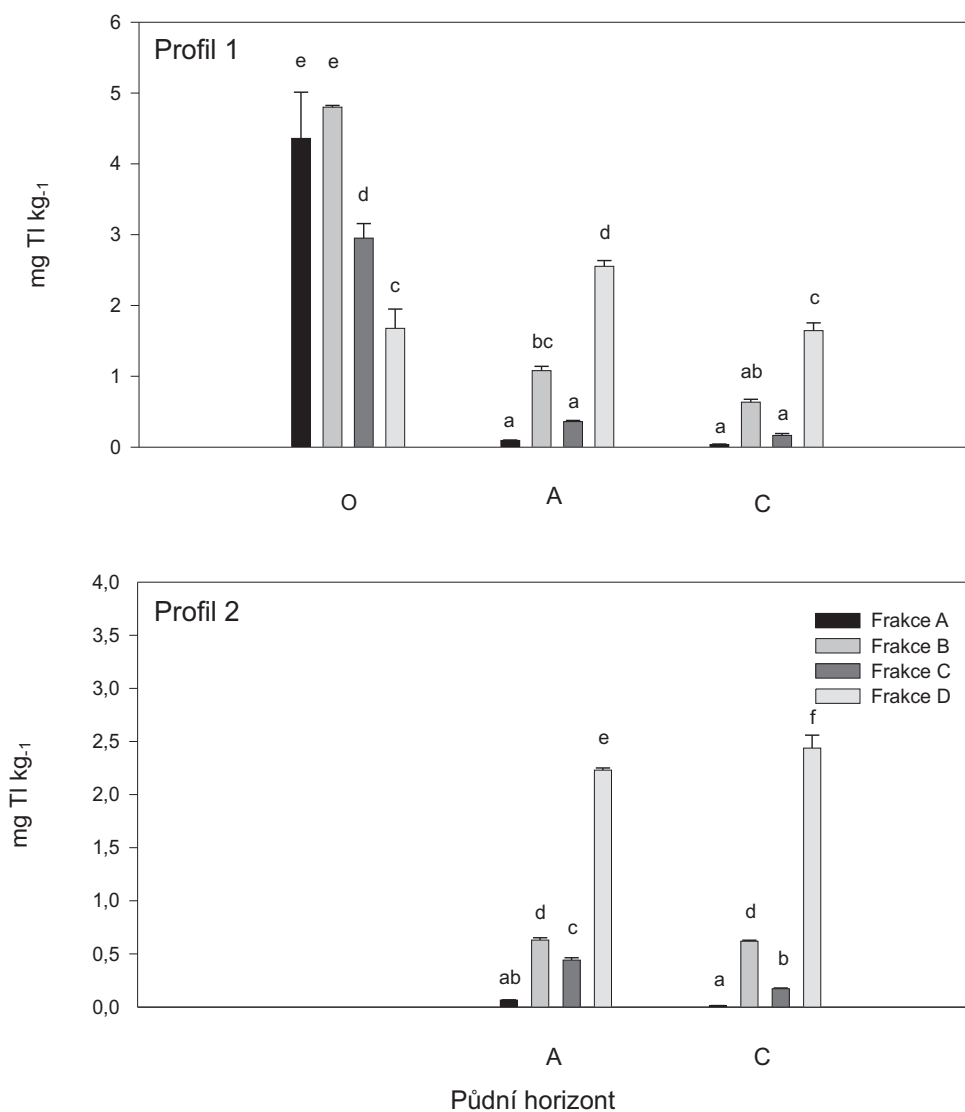
Výsledky sekvenčního extrakčního postupu, tzv. operačně definované chemické frakce, jsou graficky znázorněny na Obr. 7, 8, 9: Zastoupení jednotlivých frakcí Tl získaných sekvenčním extrakčním postupem půdních horizontů lesní a zemědělské půdy ze studované lokality Olkusz. Tyto výsledky byly následně podrobeny statistické analýze rozptylu (ANOVA, Duncan post-hoc test, $p < 0,05$). U jednotlivých půdních profilů (s výjimkou profilu P2) se celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) ve zkoumaných půdách snižovala s klesající hloubkou půdního profilu. Tento pokles vykazuje výraznou exponenciální závislost. Příčinu tohoto jevu lze najít ve větší afinitě Tl k organické hmotě, která byla ve větší míře zastoupena především v nadložním organickém horizontu (horizont O) lesních půd. Ze všech studovaných půd dosáhla celková koncentrace Tl (Tl_{tot}) nejvyšších hodnot v profilu P4 (okraj lesa). Proto lze tento profil považovat za „zónu největšího zněčištění“. Na profilu P3 byla zjištěna celková koncentrace Tl odpovídající 35% Tl_{tot} nejvíce kontaminovaného profilu P4. Celková koncentrace Tl v profilu P1 pak odpovídala jen 9%, v profilu P2 jen 5% a v profilu P5 jen 1,5% hodnoty Tl_{tot} na profilu P4. Nejnižší celková koncentrace thallia pak byla naměřena v půdě profilu P6 (0,25% celkové koncentrace Tl profilu P4). Na profilu P1 dosahoval v půdě odebrané z nadložního organického horizontu (horizont O) podíl Tl vázaného na nereziduální frakce (frakce A, B, C) téměř dvojnásobných hodnot oproti podílu Tl vázaného na frakci reziduální (frakce D) (viz Obr. 7). Toto zjištění lze považovat za zřejmý důkaz výskytu Tl antropogenního původu na profilu P1. Důvodem mobilizace Tl antropogenního původu je v tomto horizontu patrně půdní organická hmota a relativně vysoké hodnoty kationtové výměnné kapacity (CEC) (viz Tab. 6), které jsou charakteristické především pro lesní půdy.

Profil P1 se nachází v těsné blízkosti hutě (viz Obr. 5) a lze tedy předpokládat větší kontaminaci půd thalliem antropogenního původu. V půdách organominerálního horizontu (horizont A) a půdotvorného substrátu (horizont C) byl statisticky významný rozdíl mezi podílem Tl vázaného na nereziduální frakce (frakce A, B, C) a podílem thallia vázaného na frakci reziduální (frakce D) zcela opačný.

Tab. 6: Základní půdní charakteristiky na sledované lokalitě Olkusz.

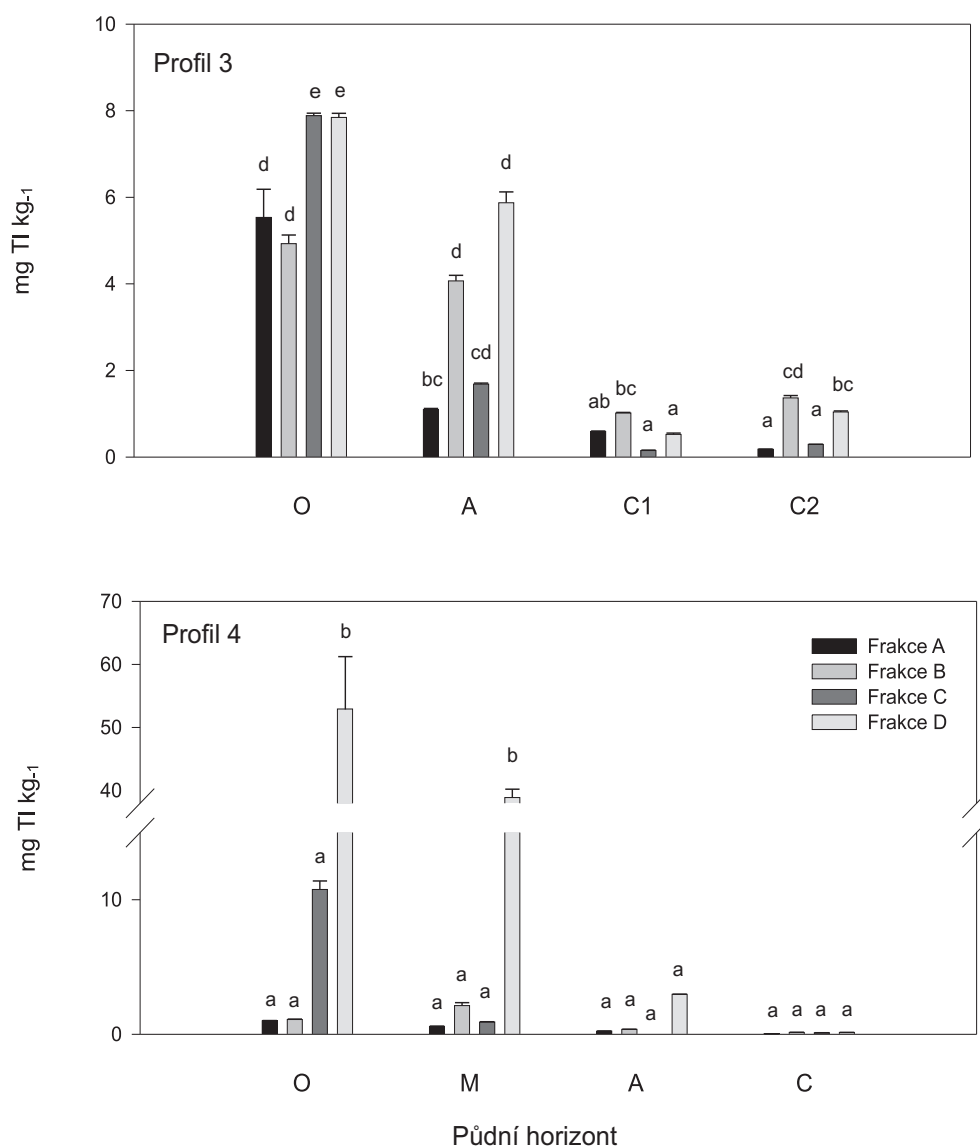
Profil GPS souřadnice	Půdní typ	Horizont (hloubka, cm)	Tl _{tot} ^a (mg kg ⁻¹)	Tl _{EDTA} (mg kg ⁻¹)	Jílová frakce (%)	pH (H ₂ O/KCl)	CEC (cmol kg ⁻¹)	TOC (%)	S _{tot} (%)	Oxalátová frakce (g kg ⁻¹)		
										Fe	Mn	Al
Lesní půda												
P1 / S 50° 16,314' V 19° 28,379'	Regozem modální, arenická	O (5 – 0)	11,6 ± 1,16	2,42	n.d.	6,5/6,1	31,7	26,3	0,63	2,83	0,78	1,31
		A (0 – 25)	5,84 ± 0,18	0,41	3,5	7,5/7,2	23,3	2,3	0,04	1,50	1,82	1,05
		C (25 – 60)	4,91 ± 0,20	0,4	5,1	7,7/7,4	13,9	1,3	0,02	1,35	1,89	0,73
Luční půda												
P2 / S 50° 17,063' V 19° 28,386'	Rendzina	A (0 – 25)	5,85 ± 0,47	0,29	6,0	7,5/7,1	43,2	2,9	0,06	1,67	1,22	1,19
		C (25 – 60)	6,08 ± 0,06	0,06	15,9	8,0/7,7	40,7	4,8	<0,01	0,69	0,75	0,74
Lesní půda												
P3 / S 50° 16,910' V 19° 29,109'	Regozem dystrická	O (2 – 0)	43,1 ± 0,69	2,08	n.d.	7,0/6,9	38,2	21,4	3,11	11,29	0,98	1,99
		A (0 – 4)	18,8 ± 0,45	3,06	7,1	7,6/7,3	27,3	2,3	0,28	4,82	0,82	1,37
		C1 (4 – 10)	3,5 ± 0,02	1,24	3,6	7,5/7,1	21,5	0,2	<0,01	0,19	0,17	0,34
		C2 (10 – 40)	5,27 ± 0,17	0,48	2,8	7,7/7,4	25,9	0,6	<0,01	0,75	0,40	0,75
Lesní půda												
P4 / S 50° 17,650' V 19° 32,290'	Regozem dystrická	O (2 – 0)	123 ± 10,3	0,34	n.d.	4,3/3,9	27,1	44,8	2,16	5,97	0,04	0,22
		M (0 – 12)	86,3 ± 1,94	0,83	3,9	3,5/3,4	10,2	0,8	5,82	4,73	0,00	0,13
		A (12 – 25)	8,93 ± 0,04	0,37	2,3	3,5/3,5	16,5	0,3	0,12	0,32	0,00	0,08
		C (25 – 60)	0,8 ± 0,03	0,10	1,3	3,6/3,6	15,3	0,1	0,03	0,44	0,00	0,02
Lesní půda												
P5 / S 50° 18,887' V 19° 33,192'	Podzol modální	O (5 – 0)	2,8 ± 0,14	0,28	n.d.	4,3/3,7	30,3	34,0	0,31	3,86	0,09	4,20
		A (0 – 2)	0,9 ± 0,04	0,09	3,3	4,1/4,1	11,7	2,1	0,02	0,74	0,03	0,72
		E (2 – 16)	0,62 ± 0,07	0,02	3,2	4,2/4,0	10,5	0,6	0,02	0,18	0,00	0,16
		C (16 – 60)	0,16 ± 0,02	n.d.	4,9	5,2/4,8	14,8	0,1	<0,01	0,10	0,02	0,38
Luční půda												
P6 / S 50° 18,824' V 19° 33,074'	Regozem dystrická	A (0 – 15)	0,28 ± 0,02	0,02	3,3	5,2/5,1	14,5	0,6	0,01	0,51	0,06	0,65
		C (15 – 40)	0,21 ± 0,08	n.d.	1,3	6,1/5,8	10,3	0,2	<0,01	0,12	0,02	0,45

(Tl_{tot}) – celková koncentrace Tl; (Tl_{EDTA}) – EDTA-extrahovatelná frakce Tl; (S_{tot}) – celková koncentrace síry; (CEC) – kationtová výměnná kapacita; (TOC) – celková koncentrace organického uhlíku; (n.d.) – frakce nebyla detekována; (O) – nadložní organický horizont; (A) – organominerální horizont; (C1 a C2) – půdotvorný substrát; (E) – eluviální horizont; (M) – sediment; ^a – výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr ± SD (n = 3).



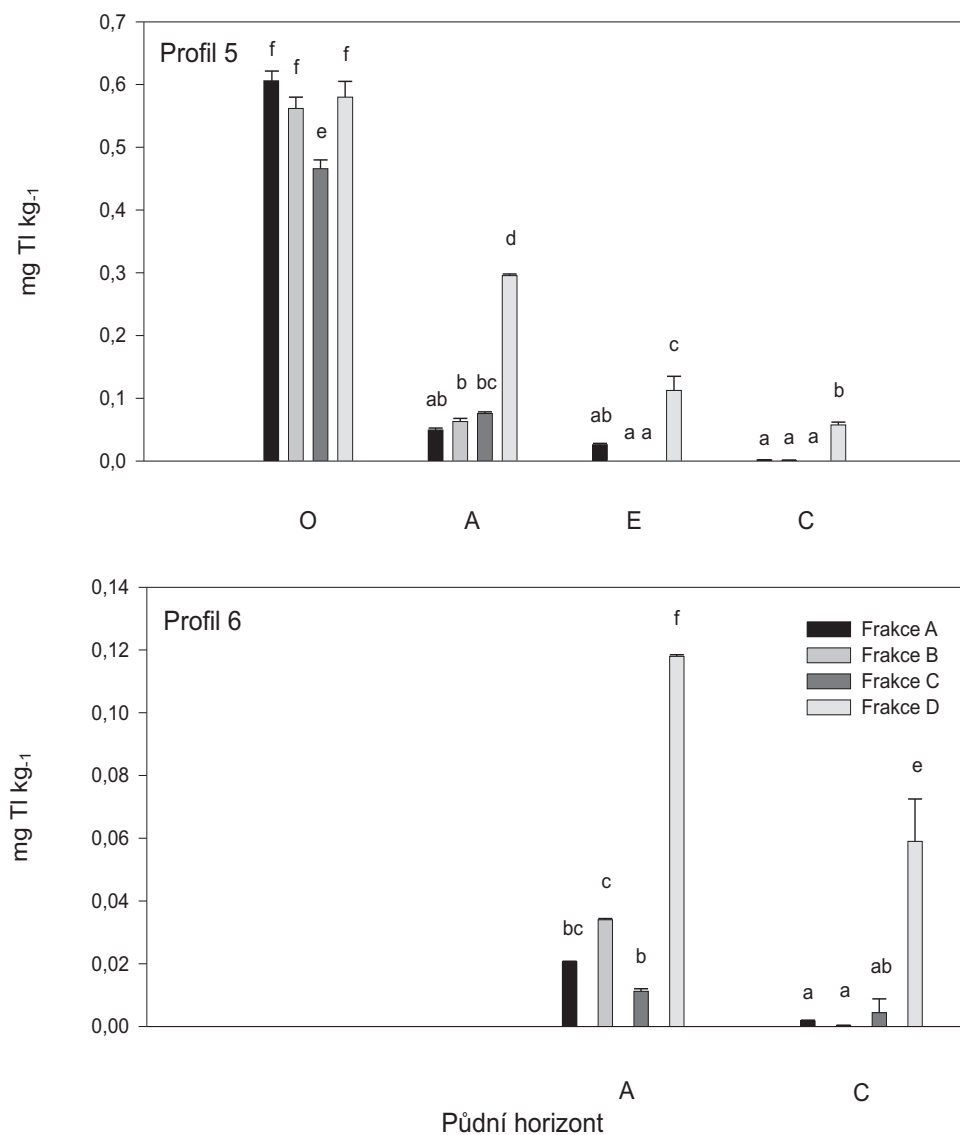
Obr. 7: Zastoupení jednotlivých frakcí Tl získaných sekvenčním extrakčním postupem půdních horizontů lesní a zemědělské půdy ze studované lokality Olkusz. Výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr \pm SD ($n = 3$).

(O) – nadložní organický horizont; (A) – organominerální horizont; (C) – půdotvorný substrát; (frakce A) – výměnná frakce; (frakce B) – redukovatelná frakce; (frakce C) – oxidovatelná frakce; (frakce D) – reziduální frakce; (a, b, c, d, e, f) – sloupce se stejným malým písmenem se signifikantně navzájem neliší (na hladině $p < 0,05$; Duncan post-hoc test).



Obr. 8: Zastoupení jednotlivých frakcí TI získaných sekvenčním extrakčním postupem půdních horizontů lesní a zemědělské půdy ze studované lokality Olkusz. Výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr \pm SD ($n = 3$).

(O) – nadložní organický horizont; (M) – sediment; (A) – organominerální horizont; (C1) a (C2) – půdotvorný substrát; (frakce A) – výměnná frakce; (frakce B) – redukovatelná frakce; (frakce C) – oxidovatelná frakce; (frakce D) – reziduální frakce; a, b, c, d, e – sloupce se stejným malým písmenem se signifikantně navzájem neliší (na hladině $p < 0,05$; Duncan post-hoc test).



Obr. 9: Zastoupení jednotlivých frakcí TI získaných sekvenčním extrakčním postupem půdních horizontů lesní a zemědělské půdy ze studované lokality Olkusz. Výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr \pm SD ($n = 3$).

(O) – nadložní organický horizont; (A) – organominerální horizont; (E) – eluviální horizont; (C) – půdotvorný substrát (rozložená matečná hornina); (frakce A) – výměnná frakce; (frakce B) – redukovatelná frakce; (frakce C) – oxidovatelná frakce; (frakce D) – reziduální frakce; (a, b, c, d, e, f) – sloupce se stejným malým písmenem se signifikantně navzájem neliší (na hladině $p < 0,05$; Duncan post-hoc test).

Více thallia bylo v obou půdních horizontech vázáno na frakci reziduální (frakce D). Tato skutečnost ukazuje na přítomnost Tl litogenního původu. Navíc zde vlivem vyšší koncentrace oxyhydroxidů Fe a Mn může docházet k imobilizaci Tl a vzniku sekundárních minerálních fází, jak publikovali také Cabala a Teper (2007), Bidoglio a kol. (1993) či Jakubowska a kol. (2007). V obou zmíněných horizontech (horizonty A a C) byl mezi nerezuálními frakcionálními formami thallia (frakce A, B, C) statisticky odlišný pouze podíl thallia vázaného na redukovatelnou frakci (frakce B).

Profil P2 se nacházel na louce v blízkosti jak huti (1km severně od huti), tak i dolu na Tl obsahující rudy (viz Obr. 5). Proto zde bylo možné opět předpokládat významnou kontaminaci půd thalliem jak antropogenního, tak i litogenního původu. Výsledky sekvenčního extrakčního postupu však potvrdily na profilu P2 přítomnost pouze thallia litogenního původu. Důvodem byla patrně nízká koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) (viz Tab. 6), která byla dána charakterem luční půdy a chybějícím nadložním organickým horizontem (horizont O). Nejvíce thallia bylo přítomno v reziduální frakci (frakce D) půdotvorného substrátu (horizont C) ($Tl_{tot} = 6,08 \text{ mg Tl kg}^{-1}$), méně pak bylo thallia ve stejné frakci organominerálního horizontu (horizont A) ($Tl_{tot} = 5,85 \text{ mg Tl kg}^{-1}$) (viz Obr. 7). Podíl Tl vázaného na redukovatelnou frakci (frakce B) se u obou horizontů statisticky nelišil a představoval tak pouze jednu čtvrtinu celkové koncentrace Tl přítomného ve frakci reziduální (frakce D). Podíl Tl vázaného ve výměnné frakci (frakce A) organominerálního horizontu (horizont A) se pak statisticky nelišil od podílu Tl přítomného ve výměnné i v oxidovatelné frakci (frakce C) půdotvorného substrátu (horizont C). Oba horizonty tak z hlediska zastoupení jednotlivých frakcí Tl vykazovaly značnou podobnost. Navíc bylo v půdotvorném substrátu (horizont C) profilu P2 přítomno největší množství jílové frakce a to nejen ve srovnání s ostatními horizonty tohoto profilu, ale také ve srovnání se všemi horizonty zbývajících profilů (P1, P3 – P6) (viz Tab. 6). Příčinu vysokého podílu Tl vázaného v reziduální frakci tak lze u profilu P2 hledat právě v přítomnosti vyšší koncentrace jílu v horizontu C. Schopnost Tl se selektivně sorbovat na oxidy slídnatých jílovitých minerálů popsali již dříve Tremel a kol. (1997a), Tremel a Mench (1997b) či Martin a Kaplan (1998).

Na základě pozice dalšího profilu, profilu P3, který se nacházel na okraji lesa v těsné blízkosti úložiště odpadu po zpracování rud (viz Obr. 5), bylo možné očekávat přítomnost vyšší koncentrace Tl antropogenního i litogenního původu na tomto profilu. Dále se nabízí hypotéza, že proplavování půd podzemní vodou zřejmě způsobuje na

tomto profilu větší znečištění než polévatý aerosol. Podle Kuchy a Jedrzejczyka (1995) nebo Lukaszewského a kol. (2003) obsahují vzorky půd odebraných z úložišť odpadu pravidelně vyplavovaných podzemní vodou vysoké koncentrace Tl v nereziduálních frakcích (frakce A, B, C). K podobnému závěru jsme došli i my na základě dat získaných sekvenčním extrakčním postupem. Nejvíce Tl bylo tak přítomno v nadložním organickém horizontu (horizont O), kde lze tuto skutečnost vysvětlit vysokými hodnotami kationtové výměnné kapacity a celkovou koncentrací organického uhlíku (viz Tab. 6). Přítomnost vyšší koncentrace půdní organické hmoty také vysvětluje skutečnost, že byla na profilu P3 naměřena druhá nejvyšší hodnota celkové koncentrace Tl (Tl_{tot}) v rámci všech studovaných půdních profilů. I když nebyl mezi oxidovatelnou frakcí (frakce C) a reziduální frakcí (frakce D) nalezen statisticky významný rozdíl (viz Obr. 8), lze celkově považovat koncentraci Tl vázaného v nereziduálních frakcionálních formách (frakce A, B, C) za větší než koncentraci Tl vázaného na frakci reziduální (frakce D). Vysoký podíl Tl vázaného na reziduální frakci (frakce D) lze v tomto horizontu opět vysvětlit možnou kontaminací thalliem litogenního původu, či imobilizací Tl a vznikem sekundárních minerálních fází. Tuto hypotézu znovu potvrzuje námi zjištěná skutečnost, kdy byla v nadložním organickém horizontu (horizont O) stanovena nejvyšší koncentrace oxyhydroxidů Fe v rámci všech půdních profilů (viz Tab. 6). Podíl Tl vázaného na výměnnou frakci (frakce A) a na frakci redukovatelnou (frakce B) také nevykazoval statisticky významný rozdíl. S klesající hloubkou půdního profilu P3 se celková koncentrace Tl snižovala. V organominerálním horizontu (horizont A) odpovídala zvýšená koncentrace Tl vyšší koncentraci organické půdní hmoty (viz hodnoty TOC a CEC v Tab. 6). Podíl Tl vázaného na redukovatelnou frakci (frakce B) se statisticky nelišil ani od podílu Tl přítomného v reziduální frakci (frakce D), ani od podílu Tl vázaného na oxidovatelnou frakci nadložního organického horizontu (horizont O). Výměnná a oxidovatelná frakce (frakce A, C) měly v organominerálním horizontu (horizont A) mnohem menší zastoupení. Tyto výsledky lze vysvětlit opět přítomností Tl litogenního původu. V půdotvorném substrátu (horizonty C1 a C2) se zastoupení jednotlivých frakcionálních forem Tl statisticky příliš nelišilo. Vysoká koncentrace Tl byla zastoupena jak v redukovatelné frakci (frakce B) v horizontech C1 a C2, tak i v reziduální frakci (frakce D) horizontu C2. Koncentrace Tl vázaného v reziduálních i nereziduálních frakcích obou horizontů půdotvorného substrátu (horizonty C1 a C2) byla mnohem nižší (statisticky významný rozdíl na hladině 5%) ve srovnání s koncentrací Tl vázaného na oba svrchní horizonty

(horizonty O i A). U profilu P3 lze tedy ve svrchním půdním horizontu (horizont O) pozorovat kontaminaci půd thalliem jak antropogenního, tak i litogenního původu. Ve spodních horizontech se pak nachází především Tl původu litogenního.

Ačkoliv profil P4 se nacházel od huti v relativně velké vzdálenosti (cca 4km – viz Obr. 5), byl tento profil thalliem nejvíce kontaminován (posouzeno na základě naměřených hodnot Tl_{tot}). Navíc byla na tomto profilu stanovena nejvyšší hodnota celkové koncentrace organického uhlíku i nejnižší hodnota pH půdy (viz Tab. 6) v rámci všech studovaných profilů. Důvod velkého znečištění profilu P3 thalliem lze hledat v jeho pozici a charakteru – jedná se opět o profil na lesní půdě. Jak již bylo dříve zmíněno, thallium má velkou afinitu k příslušným koncovým funkčním skupinám organických sloučenin, a proto lze právě u lesních půd pozorovat vyšší schopnost kumulace tohoto prvku. Nejvíce Tl bylo na profilu P4 vázáno v reziduální frakci, a to jak v nadložním organickém horizontu (horizont O), tak i v horizontu sedimentu ležícím pod ním (horizont M). Proto můžeme považovat profil P4 za profil znečištěný výhradně Tl litogenního původu. Podíly Tl vázaného v ostatních reziduálních i nereziduálních frakcích nevykazovaly statisticky významné rozdíly. Námi pozorovaný jev, kdy většina přítomného Tl je na profilu P4 vázána na reziduální frakci (frakce D), tak vylučuje možnost kontaminace půd z nedalekého úložiště odpadu po zpracování rud, a to i přes to, že právě vzorky půd odebraných z úložišť odpadu či v jejich bezprostřední blízkosti by měly naopak obsahovat Tl vázané především v nereziduálních frakcích (frakce A, B, C) (Kucha a Jedrzejczyk, 1995; Lukaszewski a kol., 2003). Další zajímavá, námi pozorovaná skutečnost byla nízká mobilizace Tl na tomto profilu (P4), a to i přesto, že námi naměřené velmi nízké hodnoty pH a naopak vysoké hodnoty CEC a TOC by měly vést k opačným závěrům, neboť právě nízké hodnoty pH půd přispívají podle Maskalla a kol. (1996) či Sterckemanna a kol. (2000) k větší mobilizaci kovů a jejich následné migraci hlouběji do půdního profilu.

Na profilech P5 a P6 byly ve srovnání s ostatními profily stanoveny velmi nízké koncentrace celkového obsahu Tl (viz Tab. 6), neboť právě tyto dvě lokality byly od zdroje kontaminace antropogenním Tl vzdáleny nejvíce (viz Obr. 5). Avšak i mezi těmito dvěma zmíněnými profily byl z hlediska koncentrace Tl zjištěn signifikantní rozdíl. Celková koncentrace Tl byla u profilu P6 až o jeden řád nižší než u profilu P5. Tento jev byl opět dán přítomností odlišných charakterů půd (profil P5: les × profil P6: louka) na obou profilech.

Lesní profil P5 tak obsahoval organickou hmotu ve vysokých koncentracích (viz hodnoty CEC a TOC v Tab. 6), jenž pak byly příčinou zvýšené koncentrace Tl. Většina Tl se na tomto profilu vyskytovala v nadložním organickém horizontu (horizont O), v níž bylo Tl vázáno především v nereziduálních frakcionačních formách (frakce A, B, C) (viz Obr. 9). V reziduální frakci (frakce D) bylo navázáno rovněž velké množství Tl. Podíl Tl vázaného v této frakci se tak statisticky nelišil od podílu Tl vázaného ve výměnné i redukovatelné frakci (frakce A a B). Proto lze opět usuzovat na antropogenní i litogenní původ Tl vázaného v organickém horizontu (horizont O). S klesající hloubkou půdního profilu se procentuální zastoupení Tl v nereziduálních frakcích postupně snižovalo. V organominerálním horizontu (horizont A) už byla většina Tl vázána v reziduální frakci (frakce D). Podíly Tl vázaného v jednotlivých nereziduálních frakcích (frakce A, B, C) se pak v tomto horizontu statisticky nelišily. Hluběji umístěný eluviální horizont (horizont E) obsahoval ještě menší množství Tl. I v tomto horizontu však byla většina thallia vázána především v reziduální frakci. K podobnému zjištění jsme došli i v případě nejspodnějšího horizontu, půdotvorného substrátu (horizont C), v němž byla zjištěna nejmenší celková koncentrace Tl v rámci celého profilu P5. Výše uvedené výsledky tak dokazují litogenní původ Tl přítomného ve spodních horizontech tohoto profilu. Avšak vzhledem ke zvýšené koncentraci oxyhydroxidů Fe (viz Tab. 6) v nadložním organickém horizontu (horizont O) je také možné, že byla část antropogenního thallia v rámci tohoto profilu imobilizována.

Luční profil P6 byl thalliem kontaminován ze všech studovaných profilů nejméně. V rámci tohoto profilu zcela chyběl nadložní organický horizont (horizont O), tj. horizont schopný dobře vázat těžké kovy. Základní půdní charakteristiky jako je TOC nebo CEC tak dosahovaly velmi nízkých hodnot (viz Tab. 6). Většina Tl přítomného v půdách na profilu P6 byla tak vázána v reziduální frakci (frakce D). Proto lze na tomto profilu uvažovat o přítomnosti thallia výhradně litogenního původu. Největší zastoupení z hlediska obsahu Tl měla reziduální frakce (frakce D) v organominerálním horizontu (horizont A). V půdotvorném substrátu (horizont C) pak frakce D dosahoval již polovičních hodnot. Zastoupení jednotlivých nereziduálních frakcionačních forem se především v půdotvorném substrátu (horizont C) navzájem statisticky příliš nelišilo.

4.2.3. Biodostupná frakce thallia

V souladu s protokolem publikovaným Quevauvillerem (1998a, b a 2002) je biodostupná frakce thallia definována jako extrakce 0,05M EDTA. Výsledky analýzy

EDTA- výluhů jsou shrnuty v Tab. 6. Koncentrace EDTA-extrahovatelného podílu Tl se u jednotlivých profilů značně lišily. U profilu P1 činila koncentrace EDTA-extrahovatelného podílu Tl v nadložním organickém horizontu (horizont O) cca 20% celkové koncentrace Tl (Tl_{tot}). Ve spodních půdních horizontech (horizonty A a C) pak tento podíl dosahoval hodnot pouze kolem 10% Tl_{tot} . Příčinou tohoto jevu je o jeden řád nižší koncentrace půdní organické hmoty u obou spodních horizontů (horizonty A a C) ve srovnání s nadložním organickým horizontem (horizont O).

U profilu P2 byl podíl EDTA-extrahovatelného Tl v organominerálním horizontu (horizont A) naopak o jeden řád vyšší než v půdotvorném substrátu (horizont C). I v tomto případě se jedná o efekt rozdílné koncentrace organické hmoty (viz Tab. 6) mezi těmito horizonty (organominerální horizont A obsahuje téměř dvojnásobnou koncentraci organické hmoty oproti půdotvornému horizontu C).

Velice vysoké koncentrace EDTA-extrahovatelné frakce Tl byly naměřeny v profilu P3 (viz Tab. 6). V horním půdotvorném substrátu (horizont C1) byla zjištěna dokonce nejvyšší hodnota této frakce v rámci všech studovaných půdních profilů (cca 35% Tl_{tot}). Podíl EDTA-extrahovatelného Tl pak dosahoval v organominerálním horizontu (horizont A) 16% Tl_{tot} , ve spodním půdotvorném substrátu (horizont C) 9% Tl_{tot} a v nadložním organickém horizontu (horizont O) pouze 5% Tl_{tot} .

Na nejvíce thalliem kontaminovaném profilu P4 tvořil EDTA-extrahovatelný podíl Tl v nadložním organickém horizontu (horizont O) pouze 0,3% Tl_{tot} , přestože celková koncentrace organického uhlíku (TOC) byla v tomto horizontu nejvyšší v rámci všech studovaných profilů (viz Tab. 6). V sedimentu (horizont M), kde celková koncentrace Tl rovněž dosahovala vysokých hodnot, nabýval EDTA-extrahovatelný podíl také relativně nízkých hodnot (cca 1% Tl_{tot}). V organominerálním horizontu (horizont A) byl podíl EDTA-extrahovatelné frakce vyšší a dosahoval tak cca 4% Tl_{tot} . Nejvyšší podíl biodostupné frakce byl pak v rámci tohoto profilu (P4) naměřen ve spodním horizontu půdotvorného substrátu (horizont C) (cca 12,5% Tl_{tot}).

Na profilu P5 představoval EDTA-extrahovatelný podíl Tl jak v nadložním organickém, tak i v organominerálním horizontu (horizonty O, A) cca 10% celkového obsahu thalia (Tl_{tot}). V eluviálním horizontu (horizont E) byl pak zjištěn podíl EDTA-extrahovatelného Tl odpovídající 3% Tl_{tot} . V půdotvorném substrátu (horizont C) nebyla pak tato frakce vůbec detekována.

U profilu P6 tvořil EDTA-extrahovatelný podíl Tl v organominerálním horizontu (horizont C) jen cca 7% Tl_{tot} . V půdotvorném substrátu (horizont C) tohoto profilu (stejně jako u předchozího profilu P5) nebyla pak tato frakce vůbec detekována.

Přítomnost většího podílu biodostupné frakce Tl (EDTA-extrahovatelný podíl Tl) v nadložním organickém horizontu (horizont O) profilu P1 a v horním půdotvorném substrátu (horizont C1) profilu P3 svědčí o nižší stabilitě frakce Tl vázaného na oxyhydroxidy Fe. Naopak nízké koncentrace EDTA-extrahovatelné frakce zjištěné u ostatních půdních profilů tak patrně souvisí, jak s vysokou stabilitou fází litogenně vázaného Tl, tak i s nízkou konstantou stability příslušného EDTA-komplexu ($\log K = 7,3$) (Martell a kol., 1998).

5. ZÁVĚR

Erozivní procesy, následná depozice, stejně jako procesy bioturbace představují významné faktory mobilizace thallia litogenního původu i jeho pohybu mezi živou a neživou složkou životního prostředí.

Půdní organická hmota a sekundární oxyhydroxidy manganu jsou důležité fáze v procesu mobilizace-imobilizace thallia vázaného na půdy. Pro další studium a pochopení chování thallia litogenního původu je proto nezbytné kombinovat metody mineralogických a chemických analýz.

Oblasti se zvýšeným výskytem sulfidických rud v podloží, kde se rudní minerály nejen těží, ale také zpracovávají, jsou tak kontaminovány thalliem jak litogenního, tak i antropogenního původu. Depozice thallia závisí na směru v krajině převažujících větrů, členitosti terénu a jeho charakteru (přítomnost/nepřítomnost lesů apod.). Stromové patro tvořené zejména jehličnany má funkci účinného „sběrače“ polétavého aerosolu. Thallium zachycené rostlinami se tak při dekompozici organické hmoty dostává do nadložních organických horizontů, ve kterých může působením mnoha činitelů (např. nízkého pH, vysoké koncentrace organické hmoty a organických kyselin, přítomnosti jílovitých minerálů) procházet procesy mobilizace-imobilizace.

Významný zdroj kontaminace životního prostředí představují také nevhodně umístěná úložiště odpadů při zpracování rud obsahujících thallium. Dlouhodobé procesy kyselého loužení hlušiny v úložištích proplavovaných podzemní vodou vedou ke značné mobilizaci thallia.

Významnou úlohu při mobilizování Tl a kontaminaci půd představuje postup zpracování těžených rud (převedení na sekundární minerály v tepelném procesu). Narozdíl od procesů alterace sekundárních minerálních fází, nepředstavují primární minerály z hlediska mobilizovatelného Tl zvýšené riziko pro jednotlivé složky životního prostředí, a to ani v případě lesních horizontů s relativně nízkými hodnotami pH půd.

Dalšími možnými cestami výzkumu geochemické pozice thallia v půdách je definice jeho biodostupnosti na základě podrobného studia příjmu a transportu thallia kořenovým systémem rostlin a jeho uložení do ostatních cílových pletiv. Další rozvoj moderních metod instrumentální techniky by tento typ studia umožňoval.

6. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

Zpráva FAO (OSN) - World Soil Resources Reports Nr. 103, 2006: World reference base for soil resources 2006: a framework for international classification, correlation and communication. FAO (OSN), Řím, 2006, 145 p. (v elektronické podobě na: www.fao.org/ag/Agl/agll/wrb/doc/wrb2006final.pdf)

Adriano D. C., 2001: Trace elements in terrestrial environments – Biochemistry, bioavailability and risk of metals. Springer-Verlag, New York, USA, 866p.

Aghnihotri P. K., Deb M. K., Mishra R. K., Thakur M., 1998: Fraktionation and spektrophotometric determination of thallium with NN-difenylbenzamidine, brilliant green and cetylpyridinium chloride. *Chemical Speciation and Bioavailability*, 10, 53 – 60.

Al-Najar H., Kaschl A., Schulz R., Romheld V., 2005: Effect of thallium fractions in the soil and pollution origins on Tl uptake by hyperaccumulator plants: A key factor for the assessment of phytoextraction. *International Journal of Phytoremediation*, 7, 55 – 67.

Anderson C. W. N., Brooks R. R., Chiarucci A., LaCoste C. J., Leblanc M., Robinson B. H., Simcock R., Stewart R. B., 1999: Phytomining for nickel, thallium and gold. *Journal of Geochemical Exploration*, 67, 407 – 415.

Bidoglio, G., Gibson P. N., Ogorman M., Roberts K. J., 1993: X-ray-absorption spectroscopy investigation of surface redox transformations of thallium and chromium on colloidal minerals oxides. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57, 2389 – 2394.

Brooks R. R., Lee J., Reeves R. D., Jaffré T., 1977: Detection of nickeliferous rocks by analysis of herbarium specimens of indicator plants. *Journal of Geochemical Exploration*, 7, 49 – 57.

Cabala J., Tepper L., 2007: Metalliferous constituents of rhizosphere soils contaminated by Zn-Pb mining in Southern Poland. *Water, Air and Soil Pollution*, 178, 351 – 362.

Cabala J., Tepper E., Tepper L., Malkowski E., Rostanski A., 2004: Mineral composition in rhizosphere of plants grown in the vicinity of a Zn-Pb ore flotation tailings pond. Preliminary study. *Acta Biologica Cracoviensia - Series Botanika*, 46, 65 – 73.

Christensen J. M., 1995: Human exposure to toxic metals: factors influencing interpretation of biomonitoring results. *Science of the Total Environment*, 166, 89 – 135.

Cvetkovic J., Arpadjan S., Karadjova I., Stafilov T., 2002: Determination of thallium in wine by electrothermal atomic absorption spectrometry after extraction preconcentration. *Spectrochimika Acta - Part B*, 57, 1101 – 1106.

Ensafi A. A., Rezaei B., 1998: Speciation of thallium by flow injection analysis with spectrofluorimetric detection. *Microchemical Journal*, 60, 75 – 83.

Eschnauer H., Gemmer-Colos V., Neeb R., 1984: Thallium in Weinspurenelement Vinogramm des Thalliums, *Zeitschrift für Lebensmittel – Untersuchung und Forschung*, 178, 453–460.

Ewers U., 1988: Enviromental exposure to thallium. *Science of the Total Environment*, 71, 285 – 292.

Feldmann J., Levisohn D. R., 1993: Acute alopecia: clue to thallium toxicity. *Pediatric Dermatology*, 10, 29 – 31.

Frantz G., Carlson R. M., 1987: Effect of rubidium, cesium and thallium on interlayer potassium release from transvaal vermiculite. *Soil Science Society of America Journal*, 51, 305 – 308.

Gee G. W., Bauder J. W., 1986: Particle-size analysis. In: Klute, A. (Ed.), *Methods of Soil Analysis. Part I: Physical and Mineralogical Methods. Agronomical Monography Nr. 9, American Society of Agronomy – Soil Science Society of America, Madison, USA, pp. 383 – 411.*

Geilmann W., Neeb K. H., 1959: Die Verwendung der Verdampfungsanalyse zur Erfassung geringster Stoffmengen. II. Der Nachweis und die Bestimmung kleinster Thalliumgehalte. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 165, 251 – 268.

Greenwood N. N., Earnshaw A., 1993: *Chemie prvků I., Informatorium, Praha, 793 p.* (z anglického originálu: Greenwood N. N., Earnshaw A., 1984: *Chemistry of elements. Pergamon Press Plc, Oxford, Anglie, přeložil: Jursík, F.*)

Guivarch A., Hinsinger P., Staunton S., 1999: Root uptake and distribution of radiocaesium from contaminated soils and the enhancement of Cs adsorption in the rhizosphere. *Plant and Soil*, 211, 131 – 138.

Heim M., Wappelhorst O., Markert B., 2002: Thallium in terrestrial environments – occurrence and effects. *Ecotoxicology*, 11, 369 – 377.

Jacobson A. R., Klitzke S., McBride M. B., Baveye P., Steenhuis T. S., 2005a: The desorption of silver and thallium from soils in the presence of a chelating resin with thiol functional groups. *Water, Air and Soil Pollution*, 160, 41 – 54.

Jacobson A. R., McBride M. B., Baveye P., Steenhuis T. S., 2005b: Environmental factors determining the trace-level sorption of silver and thallium to soils. *Science of the Total Environment* 345, 191 – 205.

Jakubowska M., Zembruski W., Lukaszewski Z., 2006: Oxidative extraction versus total decomposition of soil in the determination of thallium. *Talanta* 68, 1736 – 1739.

Jakubowska M., Pasieczna A., Zembruski W., Świt Z., Lukaszewski Z., 2007: Thallium in fractions of soil formed on floodplain terraces. *Chemosphere*, 66, 611 – 618.

Janssen C. R., Heijerick D. G., De Schamphelaere K. A. C., Allen H. E., 2003: Environmental risk assesment of metals: tools for incorporating bioavailability. *Environment International*, 28, 793 – 800.

Jović V., 1999: Thallium. In: Marschall C. P., Fairbridge, R. W. (Ed.), *Encyclopedia of Geochemistry*. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Německo, pp. 622 – 623.

Kališ M., Matúš P., Bujdoš M., Medved' J., 2007: Frakcionácia, špeciálna analýza a stanovenie tália v enviromentálnych vzorkách. *Chemical Papers*, 101, 782 – 789.

Karlsson S., Bäckström M., Lifvergren T., 2003: Distribution of thallium in a contaminated lake. *ICP Information Newsletter*, 28, 556 – 557.

Kemper F. H., Bertram H. P., 1991: Thallium. In: Merian, E. (Ed.), *Metals and their compounds in the environment: Occurence, analysis and biological relevance*. Wiley-Verlag, Weinheim, Německo, pp. 1227 – 1241.

Klikorka J., Hájek B., Votinský J., 1989: *Obecná a anorganická chemie*. SNTL, Praha, Československo, 592 p.

Komárek M., Chrastný V., Štíhová J., 2007: Metal/metalloid contamination and isotopic composition of lead in edible mushrooms and forest soils originating from a smelting area. *Environment International*, 33, 677 – 684.

Kondela J., Košutha M., Kondelová M., 1996: Tálium a jeho obsah v karbonatických horninách na lokalite Remata. *Acta Montanistica Slovaca*, 3, 220 – 230.

Korbel P., Novák M., 2004: Kompletní encyklopedie minerálů. Rebo Production CZ, Praha, Česká republika, 296 p.

Kucha H., Jedrzejczyk B., 1995: Primary minerals of mining and metallurgical Zn-Pb dumps at Bukowno, Poland, and their stability during weathering. *Mineralogica Polonica*, 26, 75 – 99.

Kuchenbuch R., Jungk A., 1984: Influence of potassium supply on the availability of potassium in the rhizosphere of rape (*Brassica napus*). *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*, 147, 435 – 448.

Kurz H., Schulz R., Römeld V., 1997: Dekontamination von mit Thallium belasteten Flächen durch Pflanzen. *VDLUFA-Schriftenreihe*, 46, 509 – 512.

Kurz H., Schulz R., Römeld V., 1999: Selection of cultivars to reduce the concentration of cadmium and thallium in food and fodder plants. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 162, 1 – 6.

LaCoste C., Robinson B., Brooks R., Chiarucci A., Leblan M., 1999: The phytoremediation potential of thallium contaminated soils – using *Iberis* and *Biscutella* species. *Journal of Phytoremediation*, 1, 327 – 338.

LaCoste C., Robinson B., Brooks R., 2001: Uptake of thallium by vegetables: its significance for human health, phytoremediation and phytomining. *Journal of Plant Nutrition*, 24, 1205 – 1215.

Leblanc M., Robinson B. H., Petit D., Deram A., Brooks R. R., 1999: The phytomining and environmental significance of hyperaccumulation of thallium by *Iberis intermedia*. *Economic Geology*, 94, 109 – 114.

Lin T. S., Nriagu J. O., 1999: Thallium speciation in river waters with Chelex – 100 resin. *Analytica Chimica Acta*, 395, 301 – 307.

Lis J., Pasieczna A., Karbowska B., Zembruski W., Lukaszewski Z., 2003: Thallium in soils and stream sediments of Zn-Pb mining and smelting area. *Environmental Science and Technology*, 37, 4569 – 4572.

Lukaszewski Z., Zembruski W., 1992: Determination of thallium in soils by flow – injection differential – pulse anodic stripping voltammetry. *Talanta*, 39, 221 – 227.

Lukaszewski Z., Karbowska B., Zembruski W., 2003: Determination of mobile thallium in soil by flow injection differential pulse anodic stripping voltammetry. *Elektroanalysis*, 15, 480 – 483.

Makridis H., Amberger A., 1989: Thallium Aufnahme aus Zementofenstäuben in Gefäßversuchen mit Grünraps, Bushbohnen, und Weidelgras. *Landwirtschaft Forschung* 42, 324 – 332.

Martell A. E., Smith R. M., Motekaitis R. J., 1998: Critically selected stability constants of metal complexes, Version 5.0., NIST. Gaithersburg, MD.

Martin H., Kaplan D., 1998: Temporal changes in cadmium, thallium and vanadium mobility in soil and phytoavailability under field conditions. *Water, Air and Soil Pollution*, 101, 399 – 410.

Maskall J., Whitehead, K., Gee, C., Thornton I., 1996: Long-term migration of metals at historical smelting sites. *Applied Geochemistry*, 11, 43 – 51.

Medek P., Pavlíčková J., Zbírál J., Cizmarová E., Kubáň V., 2002: Inductively coupled plasma mass spectrometric (ICP/MS) determination of thallium in soils and winter rapeseeds. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 81, 207 – 219.

Medved' J., Kališ M., Hagarová I., Matúš P., Bujdoš M., Kubová J., 2008: Thallium fractionation in polluted environmental samples using a modified BCR three-step sequential extraction procedure and its determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chemical Papers*, 62, 168 – 175.

Meggs W. J., Hoffman R. S., Shih R. D., Weisman R. S., Goldfrank L. R., 1994: Thallium poisoning from maliciously contaminated food. *Journal of Toxicology, Clinical Toxicology*, 32, 723 – 30.

Mossop K. F., Davidson C. M., 2003: Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments. *Analytica Chimica Acta*, 478, 111 – 118.

Mulkey J. P., Oehme F. W., 1993: A review of thallium toxicity. *Veterinary and Human Toxicology*, 35, 445 – 453.

Murao S., Itoh S., 1992: High thallium content in Kuroko-type ore. *Journal of Geochemical Exploration*, 1992, 43, 223 – 31.

Nixon D. E., Moyer T. P., 1996: Routine clinical determination of lead, arsenic, cadmium, and thallium in urine and whole blood by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochimica Acta, Part B*, 51, 13 – 25.

Nriagu J. O., 1998: Thallium in the environment. John Willey & Sons, Inc., New York, USA, 284 p.

Pansu M., Gautheyrou J., 2006: Handbook of soil analysis: mineralogical, organic and inorganic methods. Springer-Verlag, New York, USA, 991 p.

Pavličková J., Zbírál J., Čižmárová E., Kubáň V., 2003: Comparison of aqua regia and $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$ procedures for extraction of Tl and some other elements from soils. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 376, 118 – 125.

Pavličková J., Zbírál J., Smatanová M., Houserová P., Čižmárová E., Havlíková Š., Kubáň V., 2005: Uptake of thallium from artificially and naturally contaminated soils into rape (*Brassica napus* L.). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 53, 2867 – 2871.

Pavličková J., Zbírál J., Smatanová M., Habarta P., Houserová P., Kubáň V., 2006a: Uptake of thallium from artificially contaminated soils by kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*). Plant, Soil and Environmental, 12, 544 – 549.

Pavličková J., Zbírál J., Smatanová M., Habarta P., Houserová P., Kubáň V., 2006b: Uptake of thallium from naturally contaminated soils into vegetables. Food Additives and Contaminants, 23, 484 – 491.

Percival T. J., Radtke A. S., 1993: Thallium in disseminated replacement gold deposits of the Carlin-type, a preliminary report. Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen, 166, 65 – 75.

Qi W., Chen Y., Cao J., 1992: Indium and thallium background contents in soils in China. International Journal of Environmental Studies, 40, 311 – 351.

Quevauviller P., 1998a: Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis I. Standardization. Trends in Analytical Chemistry, 17, 289 – 298.

Quevauviller P., 1998b: The EC Standards, Measurements and Testing Programme in support of the quality control of waste analysis. Talanta, 46 (3), 457 – 463.

Quevauviller P., 2002: Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. Trends in Analytical Chemistry, 21, 774 – 785.

Richter U., 1999: Thallium in Food. Ernährungs-Umschau, 46, 360.

Robinson B. H., Brooks R. R., Howes A. W., Kirkman J. H., Greh P. E. H., 1998: The potential of *Thlaspi caerulescens* for phytoremediation of contaminated soils. Plant and Soil, 203, 47– 56.

Sager M., 1998: Thallium in agricultural practice. In: Nriagu, J. O. (Ed.), Thallium in the environment, Wiley-Verlag, New York, USA, pp. 59 – 87.

Salomons W., Förstner U., 1988: Chemistry and Biology of Solid Waste: Mine Tailings and Dredged Material. Springer-Verlag, New York, USA, 305 p.

Sanchez A. L., Wright S. M., Smolders E., Naylor C., Stevens P. A., Kennedy V. H., 1999: High plant uptake of radiocesium from organic soils due to Cs mobility and low soils K content. Environment Scientific Technology, 33, 2752 – 2757.

Sholl W., 1980: Bestimmung von Thallium in verschiedenen anorganischen und organischen Matrices. Ein einfaches photometrisches Routineverfahren mit Brillantgrün. Landwirtschaftliche Forschung, 37, 275 – 286.

Schedlbauer O. F., Heumann K. G., 1999: Biomethylation of thallium by bacteria and first determination of biogenic dimethylthallium in the ocean. Applied Organometallic Chemistry, 14, 330 – 340.

Sobott R. J. G., 1993: Environmental aspects of thallium. Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen, 166, 77 – 81.

Sterckemann T., Douay F., Proix N., Fourrier H., 2000: Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. Environmental Pollution, 107, 377 – 389.

Tremel A., Mench M., 1997a: Thallium in plants. Agronomie, 17, 261 – 269.

Tremel A., Mench M., 1997b: Thallium in soils and higher plants: 1. Thallium in soils. Agronomie, 17, 195 – 204.

Tremel A., Masson P., Streckeman P., Baize D., Mench M., 1997a: Thallium in French agrosystems – I. Thallium contents in arable soils. Environmental Pollution, 95, 293 – 302.

Tremel A., Masson P., Garraud H., Donard O. F. X., Baize D., Mench M., 1997b: Thallium in French agrosystems – II. Concentration of thallium in field-grown rape and some other plant species. Environmental Pollution, 97, 161 – 168.

Tyler G., 2004: Ionic charge, radius and potential control root /soil concentration ratios of fifty cationic elements in the organic horizon of a beech (*Fagus sylvatica*) forest podzol. Science of the Total Environment, 329, 231 – 239.

Tyler G., 2005: Changes in the concentrations of major, minor and rare-earth elements during leaf senescence and decomposition in a *Fagus sylvatica* forest. Forest Ecology and Management, 206, 167 – 177.

Voskresenskaya N. T., Tsekhonya T. I., 1980: Thallium in iron-magnese nodules and sediments of oxygen zone of Black Sea. Geokhimiya, 9, 1396 – 1402.

Wappelhorst G., Kühn I., Oehlmann J., Markert B., 2000: Deposition and disease: a moss monitoring project as an approach to ascertaining potential connections. *Science of the Total Environment*, 249, 243 – 256.

Wenqi Q., Yalei C., Jieshan C., 1992: Indium and thallium background contents in soils in China. *International Journal of Environmental Studies*, 40, 311 – 315.

Xiao T., Guha J., Boyle D., Liu C. Q., Zheng B., Wilson G. C., Rouleau A., Chen J., 2003: Naturally occurring thallium: a hidden geoenvironmental health hazard? *Environment International*, 30, 501 – 507.

Xiao T., Guha J., Boyle D., Liu C. Q., Chen J., 2004: Environmental concerns related to high thallium levels in soils and thallium uptake by plants in southwest Guizhou, China. *Science of the Total Environment*, 318, 223 – 244.

Yang Ch., Chen Y., Peng P., Li Ch., Chang X., Xie Ch., 2005: Distribution of natural and anthropogenic thallium in the soils in an industrial pyrite slag disposing area. *Science of the Total Environment*, 341, 159 – 179.

Zbírál J., Pavlíčková J., Havlíková Š., Čižmarová E., Němec P., Sáňka M., Kubáň V., Medek P., 2002: Comparison of several soils extractants for determination of thallium. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 33, 3303 – 3312.

Zhang Z., Zhang B., Long J., Zhang X., Chen G., 1998: Thallium pollution associated with mining of thallium deposits. *Science in China - Series D*, 41, 75 – 81.

Zhou D. X., Liu D. N., 1985: Chronic thallium poisoning in a rural area of Guizhou Province, China. *Journal of Environmental Health*, 48, 14 – 8.

Zhu D., Xu S. K., 2000: Enhancement of thallium response by flow injection hydride generation AAS using palladium and rhodamine B. *Atomic Spectroscopy*, 21, 136 – 142.

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

^a – výsledky jsou prezentovány jako aritmetický průměr \pm SD (n = 3)

BAF – bioakumulační faktor

CEC – kationtová výměnná kapacita

S_{tot} – celková koncentrace síry

S – severní zeměpisná šířka

TOC – celková koncentrace organického uhlíku

Tl_{EDTA} – EDTA-extrahovatelná frakce Tl

Tl_{tot} – celková koncentrace Tl^a

V – východní zeměpisná délka

VMP – voltametrické analýzy

XRD – rentgenová difrakční analýza