

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

Biogeochemický cyklus prvků vzácných zemin v povodí Lesního potoka

Dizertační práce

Jitka Dubrová



Vedoucí dizertační práce: Martin Mihaljevič, Petr Skřivan

Praha 2009

Poděkování

Děkuji svým školitelům Petru Skřivanovi a Martinu Mihaljevičovi za vedení dizertační práce. Martinu Mihaljevičovi děkuji též za provedení chemických analýz prvků vzácných zemin.

Tato práce vznikla jako součást výzkumu prováděného v povodí Lesního potoka, na němž se podílí zaměstnanci laboratoře environmentální geochemie Geologického ústavu AV ČR, kterým bych chtěla poděkovat za pomoc a v neposlední řadě i za přátelskou atmosféru, kterou jsem v jejich kolektivu zažívala. Zvláště bych ještě chtěla poděkovat za provedení chemických analýz Janu Rohovcovi, za odborné konzultace Tomáši Navrátilovi, Marii Hojdové, Marku Vachovi, Petru Drahotovi a Lud'ku Minaříkovi, za spolupráci při odběru vzorků Ireně Dobešové a Petře Kubínové. Dále děkuji Daně Fottové z České geologické služby za poskytnutí dat o koncentracích aniontů v povrchové vodě v povodí Lesního potoka.

Svým blízkým děkuji za pomoc, podporu a trpělivost.

Práce byla hrazena z výzkumného plánu Geologického ústavu AV ČR (č. AV0Z30130516) a z finanční podpory Ministerstva školství ČR (projekt MSM 0021620855).

Prohlášení

Tato dizertační práce neobsahuje žádný materiál dříve publikovaný jinou osobou, aniž by byl řádně citován.

Prohlašuji, že jsem nepředložila tuto dizertační práci ani její podstatnou část k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jitka Dubrová

Obsah

Úvod.....	10
1. FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ VLASTNOSTI PRVKŮ VZÁCNÝCH ZEMIN A PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY.....	13
1.1 <i>Elektronová struktura, fyzikální a chemické vlastnosti</i>	13
1.2 <i>Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin</i>	15
1.2.1 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin v horninovém a půdním prostředí.....	16
1.2.2 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin ve vodním prostředí	17
1.2.3 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin v atmosféře.....	19
1.2.4 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin ve vegetaci	19
1.2.5 Antropogenní ovlivnění geochemických charakteristik prvků vzácných zemin	21
2. POUŽITÉ METODY	23
2.1 <i>Základní environmentální charakteristiky území</i>	23
2.1.1 Geografická pozice a geomorfologická charakteristika	23
2.1.2 Geologická a pedologická charakteristika	24
2.1.3 Klimatologická a hydrometeorologická charakteristika.....	28
2.1.4 Biogeografická charakteristika.....	29
2.2 <i>Odběr vzorků a laboratorní zpracování</i>	30
2.2.1 Půda.....	30
2.2.2 Povrchová voda	32
2.2.3 Podzemní voda	32
Srážky na volné ploše a podkorunové srážky	32
2.2.4 Vegetace	36
2.3 <i>Analytické metody</i>	36
2.4 <i>Statistické zpracování dat</i>	38
2.5 <i>Normalizované distribuční křivky REE</i>	38
2.6 <i>Modelování speciace REE v povrchové a podzemní vodě</i>	39
2.7 <i>Výpočet faktorů obohacení</i>	39
2.8 <i>Výpočet látkových hmotnostních bilancí</i>	40
3. VÝSLEDKY A DISKUZE.....	46
3.1 <i>Půda a potoční sediment</i>	46
3.1.1 Sekvenční extrakce	56
3.1.2 Normalizované distribuční křivky REE v půdě.....	59
3.2 <i>Povrchová voda</i>	61
3.2.1 Ionově výměnná chromatografie a membránová dialýza povrchové vody.....	70
3.2.2 Speciace REE v povrchové vodě.....	73
3.2.3 Normalizované distribuční křivky REE v povrchové vodě	76
3.3 <i>Podzemní voda</i>	78
3.3.1 Speciace REE v podzemní vodě.....	81
3.3.2 Normalizované distribuční křivky REE v podzemní vodě	83
3.4 <i>Atmosférická depozice</i>	84
3.4.1 Normalizované distribuční křivky REE v depozici na volné ploše a podkorunových srážkách	87
3.5 <i>Vegetace</i>	89
3.5.1 Normalizované distribuční křivky REE ve vegetaci.....	95
3.5.2 Faktory obohacení	98
3.6 <i>Látkové hmotnostní bilance</i>	101
Závěr	105
Souhrn.....	108
Summary	110
Přehled použité literatury	112
Příloha	130
Životopis a seznam publikací	176

Seznam obrázků

Obr. 1.	Geografická pozice povodí Lesního potoka	24
Obr. 2.	Geologická situace v oblasti povodí Lesního potoka a jeho širším okolí.....	25
Obr. 3.	Klimatologické a hydrometeorologické údaje pro hydrologické roky 2000 – 2006	29
Obr. 4.	Odběrná zařízení použitá k odběru deponice na volné ploše a podkorunových srážek.....	33
Obr. 5.	Podrobná geografická mapa a rozmístění jednotlivých lokalit v povodí i v jeho blízkém okolí.....	35
Obr. 6.	Krabicové grafy popisující charakter sumárních koncentrací REE v půdě a půdních výluzích na jednotlivých lokalitách v povodí Lesního potoka.	49
Obr. 7.	Celkové koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdě v závislosti na hloubce v půdním profilu na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38.....	51
Obr. 8.	Celkové koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdě v závislosti na hloubce v půdním profilu na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38 - pokračování.....	52
Obr. 9.	Koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdních výluzích 0,1M HNO ₃ na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38 v závislosti na hloubce v půdním profilu	53
Obr. 10.	Koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdních výluzích 0,1M HNO ₃ na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38 v závislosti na hloubce v půdním profilu - pokračování.	54
Obr. 11.	Normalizované distribuční křivky REE v půdě odebrané na lokalitách LP 33, LP35, LP36, LP37 a LP38 a potočního sedimentu	60
Obr. 12.	Normalizované distribuční křivky REE ve výluzích 0,1M HNO ₃ vzorků půdy odebrané na lokalitách LP 33, LP35 a LP36.....	61
Obr. 13.	Časový vývoj sumárních koncentrací REE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ve vztahu k teplotě ($^{\circ}\text{C}$).....	66
Obr. 14.	Časový vývoj sumárních koncentrací REE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μm ve vztahu ke koncentraci celkového organického uhlíku (mg.L^{-1}).	67
Obr. 15.	Průměrné procentuální zastoupení nejčtenějších forem REE v povrchové vodě	74
Obr. 16.	Normalizované distribuční křivky REE v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μm a 0,01 μm	77
Obr. 17.	Průměrné procentuální zastoupení nejčtenějších forem REE v podzemní vodě	82
Obr. 18.	Normalizované distribuční křivky REE v podzemní vodě.....	83
Obr. 19.	Normalizované distribuční křivky REE v deponici na volné ploše na lokalitách Tr a Arb a v podkorunových srážkách na lokalitách LP6 a LP7	88
Obr. 20.	Normalizované distribuční křivky REE v asimilačních orgánech, dřevní hmotě a kůře buku a smrku a lišejnících	96

Seznam tabulek

Tab. 1.	Koncentrace prvků vzácných zemin v podložních horninách povodí Lesního potoka.	27
Tab. 2.	Schéma sekvenční extrakce REE ve vybraných půdních horizontech.	31
Tab. 3.	Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky koncentrací REE a hlavních prvků v půdě v povodí Lesního potoka.	47
Tab. 4.	Průměrné hodnoty koncentrací REE a hlavních prvků v půdě na jednotlivých lokalitách v povodí Lesního potoka.	48
Tab. 5.	Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků v potočném sedimentu Lesního potoka.	50
Tab. 6.	Tab.: Průměrné koncentrace REE a dalších studovaných prvků v jednotlivých frakcích získaných sekvenční extrakcí v potočném sedimentu (a), organickém horizontu (b) a minerálním horizontu (c).	57
Tab. 7.	Procentuelní obsah lanthanoidů a hlavních prvků v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce vztážený k celkovým koncentracím prvků v potočném sedimentu (a), organickém horizontu (b) a minerálním horizontu (c).	58
Tab. 8.	Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků a fyzikální a chemické vlastnosti povrchové vody v povodí Lesního potoka, filtrované filtrem o velikosti 0,45 μ m jednak celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku.	62
Tab. 9.	Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků a fyzikální a chemické vlastnosti povrchové vody v povodí Lesního potoka filtrované filtrem o velikosti pórů 0,01 μ m celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku.	63
Tab. 10.	Koncentrace hlavních iontů v povrchové vodě v povodí Lesního potoka celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku.	64
Tab. 11.	Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných látek v letním a zimním období v povrchové vodě filtrované filtry o velikosti pórů 0,45 μ m a 0,01 μ m.	68
Tab. 12.	Výsledky iontové výměnné chromatografie vyjádřené jako procentuální množství nenabitých částic v povrchové vodě v povodí Lesního potoka při nízkém a vysokém průtoku.	72
Tab. 13.	Výsledky membránové dialýzy vyjádřené jako množství částic větších než 1 kDa v povrchové vodě v povodí Lesního potoka při nízkém a vysokém průtoku.	73
Tab. 14.	Koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v podzemní vodě v povodí Lesního potoka filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μ m celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku povrchové vody.	79
Tab. 15.	Koncentrace hlavních iontů v podzemní vodě v povodí Lesního potoka, celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku povrchové vody.	80
Tab. 16.	Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků v depozici na volné ploše (lokality Truba a Arboretum) a podkorunových srážkách odebíraných v bukovém porostu (lokality LP6) a smrkovém porostu (lokality LP7)	85
Tab. 17.	Průměr koncentrací REE a ostatních studovaných prvků v letním a zimním období v depozici na volné ploše na lokalitách Tr a Arb a v podkorunových srážkách na lokalitách LP6 a LP7.	87
Tab. 18.	Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v asimilačních orgánech buku a smrku v povodí Lesního potoka.	90
Tab. 19.	Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v dřevní hmotě buku a smrku pro celé povodí Lesního potoka.	91
Tab. 20.	Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v kůře buku a smrku v povodí Lesního potoka.	92
Tab. 21.	Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků v lišejníku <i>Hypogymnia Physodes</i> odebraném v oblasti povodí Lesního potoka.	94

Tab. 22.	Průměrné faktory obohacení v podkorunových srážkách v bukovém a smrkovém porostu na lokalitách LP6 a LP7, asimilačních orgánech a kůře buku a smrku a v lišejnících.....	100
Tab. 23.	Bilance látkových toků REE v roce 2005..	103
Tab. 24.	Bilance látkových toků REE v roce 2006..	104

Seznam příloh

Příloha 1.	Půdní morfologické a fyzikálně-chemické charakteristiky půdních profilů na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37, LP38	130
Příloha 2.	Detekční limity REE v jednotlivých typech vzorků.....	133
Příloha 3.	Koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdních profilech na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37, LP38 a potočném sedimentu	134
Příloha 4.	Výsledky sekvenční extrakce půd	139
Příloha 5.	Fyzikálně-chemické vlastnosti a koncentrace REE a dalších studovaných prvků a sloučenin v povrchové vodě	142
Příloha 6.	Výsledky iontově výměnné chromatografie a membránové dialýzy.....	154
Příloha 7.	Fyzikálně-chemické vlastnosti a koncentrace REE a dalších studovaných prvků v podzemní vodě.	157
Příloha 8.	Koncentrace REE a dalších studovaných prvků a sloučenin v atmosférické depozici	162
Příloha 9.	Koncentrace REE a dalších studovaných prvků ve vegetaci	168
Příloha 10.	Koncentrace Ti v půdních profilech na lokalitách LP37 a LP38 a podložním granitu	175

Seznam použitých zkratk

Arb	- lokalita Arboretum
DOC	- rozpuštěný organický uhlík
FO	- faktory obohacení
HREE	- těžké prvky vzácných zemin (Gd–Lu)
ICP MS	- hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
ICP OES	- emisní optická spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
LP	- Lesní potok
LREE	- lehké prvky vzácných zemin (La–Sm)
MREE	- střední prvky vzácných zemin (Sm–Tb)
n.s.	- prvek nebyl ve vzorku stanoven
PAAS	- Postarchaické australské břidlice
REE	- prvky vzácných zemin: prvky skupiny lanthanoidů (kromě Eu) a yttrium
TOC	- celkový organický uhlík
Tr	- lokalita Truba

Úvod

Do skupiny prvků vzácných zemin jsou konvenčně řazeny yttrium, skandium, lanthan a 14 prvků následujících za ním v periodické tabulce. Prvky vzácných zemin jsou díky elektronové struktuře a vlastnostem, které z ní plynou, v periodickém systému ojedinelé. Lanthanoidy mají společnou elektronovou konfiguraci $6s^2$ a elektrony doplňují do sféry 4f nalézající se pod sférami 5s, 5p a 6s. S rostoucím atomovým číslem jsou elektrony více přitahovány jádrem, což vede k plynulému poklesu poloměrů prvků směrem od La k Lu. Tento jev označovaný jako „lanthanoidová kontrakce“ zapříčiňuje malé rozdíly ve vlastnostech lanthanoidů a také podobné vlastnosti lanthanoidů a yttria projevující se shodnými oxidačními stupni, téměř stejnými hodnotami elektronegativit a blízkými iontovými poloměry těchto prvků.

V době objevu periodického zákona vlastností chemických prvků patřilo zařazení prvků vzácných zemin do periodického systému k nejsložitějším problémům chemie. Také proto je ve srovnání s jinými chemickými prvky historie prvků vzácných zemin poměrně krátká. Teprve v roce 1788 objevil švédský chemik a mineralog Carl Axel Arhenius v odlehlém lomu poblíž švédské vsi Ytterby minerál černé barvy, který podle naleziště nazval ytterbit. Z tohoto minerálu byly v průběhu devatenáctého a začátkem dvacátého století postupně izolovány jednotlivé prvky vzácných zemin. Nejpozději bylo objeveno promethium, které nemá žádný stabilní izotop. Ačkoliv jeho existenci předpovídal již roku 1902 Bohuslav Brauner, poprvé jej získali až v roce 1945 na základě analýzy a separace štěpných produktů uranu členové projektu Manhattan.

Praktický význam prvků vzácných zemin výrazně stoupl až v druhé polovině dvacátého století s rozvojem průmyslově využitelných separačních metod. Prvky vzácných zemin mají své uplatnění v metalurgii, v jaderné energetice, ve sklářském a elektrotechnickém průmyslu, jsou součástí průmyslově vyráběných hnojiv. I tak krátká doba však stačila k tomu, aby došlo k narušení vzájemných poměrů jednotlivých prvků vzácných zemin v některých součástech přírodního prostředí.

Zdokonalení analytických metod koncem dvacátého století umožnilo stanovit stopové koncentrace prvků vzácných zemin v některých geologických a biologických vzorcích a rozšířilo i uplatnění prvků vzácných zemin v geochemii. Zásadními charakteristikami prvků vzácných zemin jsou celkově velmi podobné chemické vlastnosti zodpovídající za jejich koherentní geochemické chování a současně jemné rozdíly v těchto vlastnostech s rostoucím

atomovým číslem umožňující indikovat i méně výrazné geochemické děje. Unikátní kombinace zmíněných charakteristik činí prvky vzácných zemin praktickými nástroji při studiu přírodních procesů. Těmi jsou například krystalizace minerálů, zvětrávání hornin, procesy ovlivňující chemické složení povrchových a podzemních vod, transport částic v atmosféře nebo příjem živin vegetací.

Hlavním cílem této dizertační práce je komplexní pohled na biogeochemický cyklus prvků vzácných zemin odkrývající vzájemnou provázanost hlavních faktorů ovlivňujících koncentrace a distribuci prvků vzácných zemin v přírodním prostředí. Biogeochemický cyklus prvků vzácných zemin je studován v malém povodí Lesního potoka a jeho širším okolí. Jsou sledovány jednotlivé složky přírodního ekosystému, kterými jsou půda, povrchová a podzemní voda, vegetace a atmosférická depozice ve formě podkorunových srážek i depozice na volné ploše. Největší pozornost je věnována otázce „*Co ovlivňuje koncentrace prvků vzácných zemin v jednotlivých zkoumaných složkách ekosystému?*“. Odpověď na tuto otázku je hledána především zkoumáním jejich vztahu s dalšími chemickými prvky a sloučeninami, kterými jsou Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, F, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ a HCO₃⁻ a organický uhlík.

Nakonec jsou specifikovány vstupy prvků vzácných zemin atmosférickou depozicí a zvětráváním, výstupy v podobě odtoku povrchovou a podzemní vodou, množství prvků vzácných zemin v půdním rezervoáru a jejich cyklus uvnitř ekosystému, což umožnilo sestavení látkových hmotnostních bilancí těchto prvků.

Práce je rozdělena do tří hlavních kapitol. První kapitola informuje o obecných fyzikálních a chemických vlastnostech prvků vzácných zemin, předkládá jejich základní geochemické charakteristiky a současný stav řešené problematiky se zaměřením na geochemické chování prvků vzácných zemin v horninovém prostředí, ve vodním prostředí, v atmosféře, ve vegetaci a míru antropogenního ovlivnění koncentrací a distribuce těchto prvků.

Druhá kapitola pojednává o metodice práce. Nejprve jsou shrnuty základní environmentální charakteristiky zájmového území, jako jsou geografická pozice a geomorfologická, geologická, klimatologická, hydrometeorologická a biogeografická charakteristika. Následně je popsán odběr vzorků, jejich laboratorní zpracování a použité analytické metody. Dále je pozornost věnována statistickému zpracování dat a použitým výpočtům a modelům.

Třetí kapitola předkládá výsledky a jejich diskuzi. Je rozdělena do šesti podkapitol. Prvních pět podkapitol odpovídá pěti zkoumaným složkám ekosystému povodí Lesního potoka, kterými jsou půda, povrchová voda, podzemní voda, atmosférická depozice a vegetace. Šestá podkapitola shrnuje látkové hmotnostní bilance prvků vzácných zemin. Výsledky a diskuze jsou prezentovány zároveň, aby bylo dosaženo větší stručnosti a přehlednosti. Struktura prvních pěti podkapitol je formována tak, že nejprve jsou předloženy výsledky v podobě tabulek průměrných hodnot a směrodatných odchylek koncentrací studovaných prvků stanovovaných v dané složce ekosystému, následuje diskuze hlavních vlivů utvářejících charakter distribuce prvků vzácných zemin, po té je případně pozornost věnována některým doplňujícím experimentům a nakonec je podán rozbor normalizovaných distribučních křivek prvků vzácných zemin v příslušném typu vzorků.

1. Fyzikální a chemické vlastnosti prvků vzácných zemin a přehled současného stavu řešené problematiky

Pod názvem prvky vzácných zemin bývají tradičně zahrnuty kromě skupiny lanthanoidů také prvky 3. skupiny periodické tabulky yttrium a skandium. V této práci není skandium zahrnuto, z technických důvodů (viz níže) bylo rovněž vyřazeno Eu - označením prvky vzácných zemin a zkratkou REE používanými dále v textu jsou tedy míněny pouze prvky skupiny lanthanoidů (kromě Eu) a yttrium.

1.1 Elektronová struktura, fyzikální a chemické vlastnosti

Elektronová struktura prvků vzácných zemin má přímý vliv na jejich fyzikální a chemické vlastnosti. Jejich přehled je shrnut v této podkapitole. Uvedené informace jsou čerpány z následujících pramenů: Wedepohl (1978), Krauskopf (1979), Henderson (1984).

Lanthanoidy mají společnou elektronovou konfiguraci $6s^2$ a proměnlivě zaplněnou sféru 4f. Protože lanthanoidy doplňují elektrony 4f, jejichž sféra leží pod sférami 5s, 5p a 6s, které mají tyto atomy rovněž k dispozici, bývají také označovány jako vnitřně přechodné prvky. Přestože sféra 4f obsahuje různý počet elektronů, jsou si prvky chemicky velmi podobné. Lanthan sám nemá v základním stavu elektron f (jeho elektronová konfigurace je $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$), přesto se však natolik podobá prvkům, které po něm v periodické tabulce následují, že je do této skupiny čtrnácti prvků také zahrnován. Elektronová konfigurace yttria, dalšího prvku s podobnými chemickými vlastnostmi je $[\text{Kr}] 4d^1 5s^2$.

Malé rozdíly ve vlastnostech lanthanoidů plynou z tzv. „lanthanoidové kontrakce“ a jsou způsobené nedostatečným stíněním elektronů od jádra. S rostoucím atomovým číslem stoupá náboj jádra a přibývající elektron zaplňuje sféru 4f, která je však difúzní, takže nestíní stejně účinně jádro jako vnitřní vrstvy. S rostoucím atomovým číslem proto roste přitahování elektronů jádrem, což vede k plynulému poklesu poloměrů prvků směrem od La k Lu. Závislost poloměru na atomovém čísle má lineární charakter, od kterého se odchyľují pouze prvky s výraznou tendencí k tvorbě dvojmocných iontů - Eu a Yb. Tyto dva prvky mají také menší hustotu, nižší bod tání a sublimační energii než ostatní prvky. Největší kontrakce se vyskytuje mezi La a Ce a kontrakce od La do Gd je větší než od Gd k Lu. Zajímavým důsledkem lanthanoidové kontrakce je podobnost chování lanthanoidů a yttria, jehož iontový

poloměr je 0.89 Å a zapadá tak do řady lanthanoidů, které mají iontové poloměry od 1.06 Å (La³⁺) do 0.85 Å (Lu³⁺). Tento prvek s malým atomovým číslem (Z=39) má podobný iontový poloměr jako Ho (Z=67).

Co se týče přírodních izotopů, pouze jeden stabilní izotop je znám u prvků Y, Pr, Tb, Ho a Tm, zatímco dva až sedm izotopů bylo objeveno u La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er, Yb a Lu. Promethium není v přírodních materiálech detekováno kvůli nestabilitě svých izotopů. Čtyři přírodně se vyskytující nestabilní izotopy ¹³⁸La, ¹⁴⁴Nd, ¹⁴⁷Sm a ¹⁷⁶Lu se rozpadají s poločasy od 10⁻¹⁵ do 10⁻¹⁰ roku.

Prvky vzácných zemin mají stříbrobílou barvu, jsou měkké, kujné a tažné. S výjimkou Yb jsou silně paramagnetické, Gd může být dokonce feromagnetické.

Prvky vzácných zemin krystalují nejčastěji v nejtěsnějším hexagonálním a/nebo kubickém uspořádání, s výjimkou Eu, které krystaluje s tělesně centrovanou mřížkou. Hustota lanthanoidů vzrůstá se stoupajícím atomovým číslem směrem od La (6,17 g.cm⁻³) k Lu (9,84 g.cm⁻³). Výjimkami jsou Eu (5,26 g.cm⁻³) a Yb (6,98 g.cm⁻³), jejichž malá hustota plyne z většího atomového objemu. Yttrium má hustotu 4,47 g.cm⁻³.

První ionizační energie lanthanoidů má hodnotu přibližně 600 kJ mol⁻¹ a druhá se pohybuje okolo 1,2 MJ mol⁻¹; jsou tedy srovnatelné s hodnotami vápníku. U yttria tyto hodnoty činí 616 kJ mol⁻¹ a 1,18 MJ mol⁻¹.

Standardní elektrodové potenciály prvků vzácných zemin se pohybují v rozmezí od -2,5 V pro pár La³⁺/La do -2,25 V pro Lu³⁺/Lu.

Chemické vlastnosti prvků vzácných zemin jsou výrazně jednotvárnější než u kterékoliv jiné skupiny příbuzných prvků v periodickém systému. Podobnost je způsobena shodnými oxidačními stupni, téměř stejnými hodnotami elektronegativit a blízkými kovovými i iontovými poloměry těchto prvků.

Prvky vzácných zemin jsou silně elektropozitivní, proto v jejich sloučeninách převažuje iontová vazba. Všechny prvky vzácných zemin tvoří kationy Ln³⁺, kromě nich mohou ve vodném roztoku existovat i kationy Sm²⁺, Eu²⁺, Yb²⁺ a Ce⁴⁺ - z nich se však pouze Eu²⁺ a Ce⁴⁺ vyskytují v přírodních systémech při odpovídajících oxidačně-redukčních podmínkách. Obecně prvky vzácných zemin tvoří málo stabilní komplexy a ve vodných roztocích podléhají disociaci nebo rychlé výměně ligandů.

1.2 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin

Přestože by se podle jejich názvu mohlo zdát, že jsou prvky vzácných zemin v přírodě zastoupeny řídko, z hlediska obsahu v zemské kůře tomu tak vcelku není (s výjimkou Pm, které nemá žádný stabilní izotop a bylo nalezeno v produktech štěpení uranu). Výskyt prvků vzácných zemin v přírodě klesá s rostoucím atomovým číslem a prvky s lichými atomovými čísly jsou vzácnější než ty se sudými. Y, La, Ce a Nd jsou dokonce rozšířenější než olovo a zastoupení Tm odpovídá iodu. Hlavními surovinami používanými k jejich výrobě jsou minerály monazit, gadolinit a xenotim. Přičemž monazit obsahuje zejména lehké prvky vzácných zemin, zatímco druhé dva slouží k získávání těžkých prvků vzácných zemin a Y.

Lanthanoidy jsou nejčastěji členěny na lehké (zkratka LREE) od La po Sm a těžké (HREE) od Eu po Lu (v této práci jsou zkratkou HREE míněny prvky od Gd po Lu z důvodu vynechání Eu). Yttrium se svými vlastnostmi podobá HREE. Někdy bývá také vymezena skupina středních lanthanoidů (MREE), která obsahuje prvky od Sm po Tb.

Distribuce prvků vzácných zemin v přírodních materiálech a jejich variace způsobené geochemickými procesy mohou být znázorněny vynesáním jejich relativního množství proti atomovému číslu prvků. Aby byly eliminovány rozdíly v množství prvků s lichým a sudým číslem a za účelem zjištění možné frakcionace, jsou hodnoty většinou normalizovány, tedy vyděleny příslušnými koncentracemi REE v referenčním materiálu. Častými referenčními vzorky jsou chondritické meteority (Masuda et al. 1973; Nakamura 1974; Anders & Grevesse 1989). Průměrné koncentrace REE a jejich distribuci ve svrchní kontinentální kůře reprezentují koncentrace REE v postarchaických australských břidlicích (PAAS) (Taylor a McLennan 1985) nebo nověji v australských aluviálních sedimentech (Kamber et al. 2005).

Koherentní chování prvků vzácných zemin v kombinaci s jejich citlivostí na změny pH, redoxních podmínek, adsorpční a desorbční reakce z nich dělá zvláště užitečné pomocníky při studiu přírodních procesů. Patří sem geologické procesy v plášti a kůře (Taylor a McLennan 1985), krystalizace minerálů a vznik hornin (např. Irber 1999), metamorfóza (např. Rolland et al. 2003), zvětrávání vyvěřelých hornin, jako jsou bazalty (např. Patino et al. 2003) či granity (např. Takahashi et al. 2000; Compton et al. 2003; Harlavan a Erel 2002), sedimentárních hornin, jako je till (Öhlander et al. 1996) nebo karbonáty (Ji et al. 2004) a dokonce i meteoritů (Croaz a Wadhwa 2001), vznik a diagenese sedimentárních hornin (např. Chandrajith et al. 2000), geochemické procesy v povrchové, podzemní i mořské vodě (např. Sholkowitz 1995;

Bau 1999; Johannesson et al. 1997; Amakawa et al. 2000; Dia et al. 2000), transport částic v atmosféře (Weiss et al. 2002; Smith et al. 2003; Yokoo et al. 2004).

Jiným důvodem zájmu o geochemické chování prvků vzácných zemin je jejich chemická podobnost s prvky ze skupiny aktinoidů (Am^{3+} , Cm^{3+} , Cf^{3+}) (Krauskopf 1986; Choppin 1989; Wood 1993), jež jsou součástí radioaktivních odpadů. Kromě toho mezi prvky vzácných zemin patří některé radioaktivní nuklidy vznikající během štěpení uranu v jaderných reaktorech (Rard 1988). Porozumění chování prvků vzácných zemin v přírodním prostředí může mít tedy svůj význam i v problematice ukládání radioaktivního odpadu.

Geochemický cyklus prvků vzácných zemin zahrnuje řadu komplexních, vzájemně působících procesů. Do tohoto dynamického systému je třeba začlenit zejména geologickou aktivitu, zvětrávání, hydrologický cyklus, atmosférické jevy ale i příspěvek lidské činnosti (Hedrick 1995).

1.2.1 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin v horninovém a půdním prostředí

Díky svému vyššímu oxidačnímu číslu a velkému iontovému poloměru jsou prvky vzácných zemin považovány za tzv. „inkompatibilní prvky“, což znamená, že během raných stádií krystalizace vyvřelých hornin se koncentrovaly ve zbytkové tavenině. Proto jsou v běžných horninotvorných minerálech obsaženy pouze v nízkých koncentracích.

V přirozeně se vyskytujících sloučeninách prvků vzácných zemin vede podobnost jejich chemických vlastností ke společnému výskytu více prvků vzácných zemin v jednom minerálu. Žádný známý minerál neobsahuje pouze jeden prvek vzácných zemin jako hlavní složku. Proto lze minerály prvků vzácných zemin dělit do několika skupin (Henderson 1984). První skupinu tvoří běžné horninotvorné minerály, které obsahují nízké koncentrace REE. V nejběžnějších minerálech dochází k substituci trojmocných REE za velké dvojmocné ionty, jako je Ca a Sr nebo Pb. Druhá skupina zahrnuje minerály, ve kterých REE tvoří minoritní složku. Mnoho minerálů obsahujících Ca, např. apatit, obsahuje také menší množství prvků vzácných zemin. Do třetí skupiny náleží minerály obsahující prvky vzácných zemin ve větším množství jakožto hlavní složku. Jedná se většinou o minerály pegmatitické a magmatické (tj. monazit obsahující zejména LREE nebo xenotim obsahující Y a HREE) Dalšími minerály této skupiny jsou euxenit a gadolinit s rovnoměrným zastoupením všech prvků vzácných zemin.

Zvýšené koncentrace prvků vzácných zemin v určitých horninách jsou přičítány právě přítomnosti akcesorických minerálů, jako jsou zirkon, sfén (titanit), monazit, allanit, apatit a epidot (Sawka a Chappell 1988; Chandrajith et al. 2000; Yang et al. 2002).

Svrchní kontinentální kůra je charakterizována vyššími celkovými koncentracemi prvků vzácných zemin (ΣREE okolo 170 mg.kg^{-1}) v porovnání s chondrity, jejichž koncentrace se pohybují od 2,7 do $9,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ (Wedepohl 1978).

Karbonátové horniny, sedimenty a sedimentární horniny, vzniklé zvětráváním vyvřelých hornin, mají výrazně nižší koncentrace prvků vzácných zemin než jejich zdrojový materiál (Hedrick 1995).

Mobilita prvků vzácných zemin během zvětrávání závisí na pH (Nesbitt 1979), je ovlivňována klimatickými podmínkami zvětrávání, stabilitou primárních minerálů obsahujících REE (Aubert et al. 2001) a mikrobiální aktivitou (Taunton et al. 2000a,b). Na adsorpční a desorpční charakteristiky prvků vzácných zemin během zvětrávání působí také fyzikálně-chemické vlastnosti půdy jako je kationtová výměnná kapacita, (Shan et al. 2002), iontová síla (Coppin et al. 2002), obsah organické hmoty (Viers et al. 1997; Aubert et al. 2004) a oxidů Fe, Mn a Al (Négrel et al. 2000; Protano a Ricobono 2002; Compton et al. 2003; Neaman et al. 2004).

1.2.2 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin ve vodním prostředí

Relativní koncentrace prvků vzácných zemin v přírodních vodách zhruba odrážejí jejich koncentrace v horninách zvodně (Smedley 1991; Gosselin et al. 1992; Ojiambo et al. 2003), přičemž s rostoucím pH koncentrace prvků vzácných zemin ve vodách klesá (Goldstein a Jacobsen 1988; Elderfield et al. 1990; Verplanck et al. 2004). Avšak interpretaci geochemického chování prvků vzácných zemin v přírodním vodním prostředí komplikují některé procesy, kterými jsou například vznik komplexních sloučenin (Johanesson et al. 1997; Yan et al. 2001), transport koloidů (Elderfield et al. 1990; Nelson et al. 2003), iontová výměna a adsorpce (Gosselin et al. 1992; Sholkovitz 1995), ke kterým dochází zvláště na minerálních povrchích tvořených oxidy Mn a Fe (De Carlo & Green 2002; Verplanck et al. 2004). Tyto procesy mohou způsobovat frakcionaci prvků vzácných zemin ve vodním prostředí ve srovnání s prostředím horninovým.

K frakcionaci dochází zejména díky rozdílnému sklonu trojmocných iontů prvků vzácných zemin k adsorpci a komplexaci s ligandy v roztoku. Tento rozdíl je dán systematickým poklesem iontového poloměru v řadě od lanthanu k luteciu vedoucímu k větší stabilitě HREE ve vodních roztocích a k preferenční adsorpci LREE na pevnou fázi suspendovanou ve vodách (Johannesson et al. 2000; Biddau et al. 2002).

Modely hydrochemického chování prvků vzácných zemin ukázaly význam jejich speciace (zastoupení určitých forem prvků) ovlivňující koncentrace těchto prvků v roztoku (Millero 1992; Gimeno-Serrano et al. 2000).

Alkalické a neutrální vody mívají relativně vyšší koncentrace HREE ve srovnání s LREE. Toto obohacení o HREE je důsledkem převahy bikarbonátových komplexů, jejichž konstanty stability narůstají s rostoucím atomovým číslem, což vede k větší stabilitě HREE v alkalických vodách (Sholkowitz 1995; Pokrovsky a Schott 2002; Verplanck et al. 2004). Naopak v kyselých vodách převládají volné ionty a síranové komplexy (Elbaz-Poulichet and Dupuy 1999; Gimeno-Serrano et al. 2000; Worrall and Pearson 2001). Konstanty stability síranových komplexů se s rostoucím atomovým číslem nemění a k frakcionaci prvků vzácných zemin v kyselých vodách tedy tyto komplexy nepřispívají (Millero 1992). Nicméně v některých případech se v kyselých vodách objevuje obohacení o MREE, jeho původ bývá přičítán zvětrávání amorfních fází a minerálů obohacených o MREE (např. Johannesson a Zhou 1999; Leybourne et al. 2000), nemá však jednoznačné vysvětlení (Olías et al. 2005). Komplexy prvků vzácných zemin s ostatními anionty nemají tak velký význam, jak shrnuje Wood (1990). Chloridové komplexy nevážou významnou část prvků vzácných zemin ani v relativně salinních vodách a ve většině povrchových i podzemních vod jsou zanedbatelné. Dusičnanové komplexy jsou rovněž zanedbatelné a to dokonce i v prostředí, kde jsou vysoké koncentrace dusičnanů způsobené znečištěním. Fosfátové a fluoridové komplexy mohou nabývat na významu v případě anomální koncentrace těchto ligandů (o dva až čtyři řády vyšší než v modelové podzemní vodě). Gimeno-Serrano et al. (2000) popsali efekt kompetitivní speciace: v přítomnosti iontů Al^{3+} vytváří fluoridové ligandy komplexy s hliníkem a mají malý vliv na speciaci prvků vzácných zemin. Fluoridové komplexy však nabývají významu v případě hydrotermálních roztoků, neboť jejich stabilita při vyšších teplotách vzrůstá (Haas et al. 1995). Studium komplexace prvků vzácných zemin s organickými ligandy ukázalo, že nad anorganickými ligandy mohou v přírodních vodách převládat huminové sloučeniny. Jejich význam ovlivňuje pH, iontová síla a koncentrace rozpuštěné organické hmoty (Tang a

Johannesson 2003). Filtrační studie ukazují, že roztok, koloidní a suspendovaná frakce povrchové vody se mohou významně lišit v koncentracích a distribuci REE (Keasler a Loveland 1982; Goldstein a Jacobsen 1988; Viers et al. 1997; Dupré et al. 1999; Ingri et al. 2000; Nelson et al. 2003), přičemž koloidní částice, na které se REE běžně sorbují, jsou tvořeny zejména organickou hmotou a oxidy Fe a Mn (Dia et al. 2000; Davranche et al. 2005, 2008; Pokrovsky et al. 2006).

1.2.3 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin v atmosféře

V některých specifických případech mohou atmosférické vstupy v podobě suché a mokré depozice významně přispívat k látkovým tokům prvků vzácných zemin. Například v případě oceánů jsou tyto vstupy dokonce významnější než vstupy povrchovou vodou (Greaves et al. 1999; Tachikawa et al. 1999).

Zdroje prvků vzácných zemin v atmosféře jsou litogenní (Freydier et al. 1998; Greaves et al. 1999; Shotyk et al. 2001) nebo antropogenní (Wang et al. 2001; Aubert et al. 2002).

Sholkovitz et al. (1993) měřili koncentrace prvků vzácných zemin v rozpuštěné a pevné fázi dešťové vody a zjistili rozsáhlou frakcionaci prvků vzácných zemin mezi kontinenty, oceány a atmosférou. Tyto frakcionace podávají informace o reakcích mezi aerosolem a srážkami a o zdrojích prachových částic.

Variace koncentrací prvků vzácných zemin v dešťových vodách zapříčiňuje řada faktorů. Patří k nim zejména zdrojová oblast, pH srážkové vody, speciace prvků vzácných zemin v částicích a interakce mezi částicemi a srážkovou vodou (Zhang a Liu 2004). Dešťové vody vznikající nad kontinentálními oblastmi mají vysoké koncentrace LREE, které jsou typické pro antropogenní zdroje (Olmez & Gordon 1985; Zhang a Liu 2004). Emise vyprodukované v uhelných elektrárnách se vyznačují distribucí prvků vzácných zemin obdobnou zemské kůře, neboť odrážejí obsahy prvků vzácných zemin v uhlí. Prachové částice pocházející z ropných rafinérií a elektráren spalujících ropu se však svou distribucí prvků vzácných zemin od zemské kůry odlišují a projevují výrazné obohacení o LREE (Olmez a Gordon 1985).

1.2.4 Geochemické charakteristiky prvků vzácných zemin ve vegetaci

Prvky vzácných zemin vstupují do biogeochemických cyklů stejně jako esenciální prvky a další stopové prvky. Akumulace prvků vzácných zemin v biomase byla studována zejména z důvodu narůstajícího používání hnojiv obsahujících tyto prvky. Například akumulace La,

Ce, Pr a Nd v obilí se mění s množstvím aplikovaného hnojiva. Konkrétně při nízké míře hnojení narůstá akumulace s narůstající koncentrací prvků vzácných zemin v hnojivu, při střední míře hnojení je konstantní a při vysoké míře hnojení koncentrace prvků vzácných zemin v obilí klesá s jejich rostoucím množstvím v hnojivu (Zhang a Shan 2001). Bioakumulace prvků vzácných zemin v biomase byla dále zkoumána v případě vodního hyacintu - *Eichhornia crassipes* (Chua 1998), cukrové třtiny - *Saccharum officinarum* (Chua et al. 1998), vojtěšky seté - *Medicago sativa* (Cao et al. 2000), rýže *Oryza sativa* (Yuan et al. 2001), pšenice - *Triticum aestivum* (Zhang a Shan 2001; Zhimang et al. 2001). Byly dokonce také prezentovány návrhy použití biomasy při remediaci znečištění prvky vzácných zemin (Parsons et al. 2005).

Koncentrace prvků vzácných zemin a jejich distribuce byly dokumentovány i pro přírodní ekosystémy a jejich vegetaci: smrk ztepilý - *Picea abies* (Wytttenbach et al. 1994), mořské řasy (Fu et al. 2000), lišejníky - *Cladonia stellaris* (Chiarenzelli et al. 2001), kapradí - *Dicranopteris linearis* (Zhenggui 2001), rašeliník - *Sphagnum* sp. a ostřice - *Carex* sp. (Akagi et al. 2002) a mořské korály - *Goniastrea pectinata*, *Oulastrea crispata*, *Porites lutea* cf., and *Stylophora pistillata* (Akagi et al. 2004; Wyndham et al. 2004).

Při srovnání různých částí rostlin byla nejvyšší akumulace prvků vzácných zemin pozorována v kořenech (Yuan et al. 2001; Zhang & Shan 2001; Zhenggui 2001; Zhimang et al. 2001). Prvky vzácných zemin však mohou vstupovat do rostlin také skrz listy, které byly vystaveny atmosférickým kontaminantům (Chua et al. 1998).

Tyler (2005) zaznamenal nárůst koncentrací prvků vzácných zemin v sušině během stárnutí (a rozkladu) listů. Podobně byl zaznamenán nárůst koncentrace prvků vzácných zemin i v jehličí smrku ztepilého, přičemž tento nárůst se zvětšuje se stářím jehličí přibližně lineárně (Schleppi et al. 2000; Wytttenbach et al. 1994).

Akumulační chování prvků vzácných zemin ve smrku ztepilém je stejné jako u křemíku, což naznačuje, že prvky vzácných zemin prodělávají stejné procesy příjmu a ukládání jako křemík (Wytttenbach et al. 1994). To bylo potvrzeno studii distribuce prvků vzácných zemin v kapradí - *Matteucia* sp. (Fu et al. 1998) a dalších rostlin pěstovaných v půdě - *Sasa nipponica*, *Vicia villosa*, *Taxodium japonicum* a *Thea sinensis* (Fu et al. 2001).

Biologickou dostupnost prvků vzácných zemin ovlivňuje pH půdy, obsah organické hmoty a kationtová výměnná kapacita (Wang et al. 2004). Důležitou roli hrají dále organické kyseliny,

fulvokyseliny, huminové kyseliny a výměšky rostlinných kořenů v půdě (Zhimang et al. 2001).

1.2.5 Antropogenní ovlivnění geochemických charakteristik prvků vzácných zemin

V posledních desetiletích výrazně vzrostlo využití prvků vzácných zemin v průmyslu a zemědělství. Prvky vzácných zemin jsou zejména používány v automobilových katalyzátorech, jako barvicí příměsi do skla a keramiky, v permanentních magnetech, jako katalyzátory při rafinaci ropy, metalurgická aditiva a slitiny, jako součást luminoforů v zářivkách, televizích, počítačových monitorech, radarech a rentgenových luminiscenčních filmech. V důsledku současného používání organických komplexů Gd (soli Gd-DTPA) při magnetické resonanci používané v nemocnicích byla pozorována pozitivní Gd anomálie v řekách protékajících hustěji osídlenými oblastmi v průmyslových zemích (Bau a Dulski 1996; Nozaki et al. 2000; Möller et al. 2002; Hennebruder et al. 2004; Knappe et al. 2005). Za účelem zvýšení zemědělské produktivity jsou ročně celosvětově spotřebovány miliony tun hnojiv obsahujících prvky vzácných zemin (Lu et al. 2003). Pozitivní dopad na zemědělskou produkci byl prokázán zejména v případech, kdy půda obsahuje nízké koncentrace těchto prvků (Wahid et al. 2000). Objevují se však předpovědi, že používání hnojiv obsahujících prvky vzácných zemin může v několika následujících desetiletích přivodit vážné problémy v životním prostředí (Volokh et al. 1990).

Kromě toho jsou prvky vzácných zemin uvolňovány do životního prostředí v podobě emisí z elektráren spalujících uhlí či ropu a ropných rafinerií (Olmez a Gordon 1985).

Obsah prvků vzácných zemin byl dokumentován v popelu ze spalování různých druhů odpadu, včetně popela z potravinových, zvířecích a zahradních odpadů, popela ze splaškových kalů a popela ze spaloven (Zhang et al. 2001) a také v odpadních produktech z tepelných elektráren (Vassilev 1994).

Uvedený přehled ukazuje, že problematika prvků vzácných zemin je v současné době aktuální a studium prvků vzácných zemin má význam ve všech základních složkách životního prostředí jako je litosféra, hydrosféra, biosféra a atmosféra. Až na několik málo výjimek (Aubert et al. 2002; Stille et al. 2006a,b) se však citované studie zaměřují spíše na specifické problémy geochemického chování prvků vzácných zemin v jednotlivých typech přírodního

prostředí. Cílem této dizertační práce je naopak komplexní studium biogeochemického cyklu prvků vzácných zemin na území zalesněného povodí Lesního potoka.

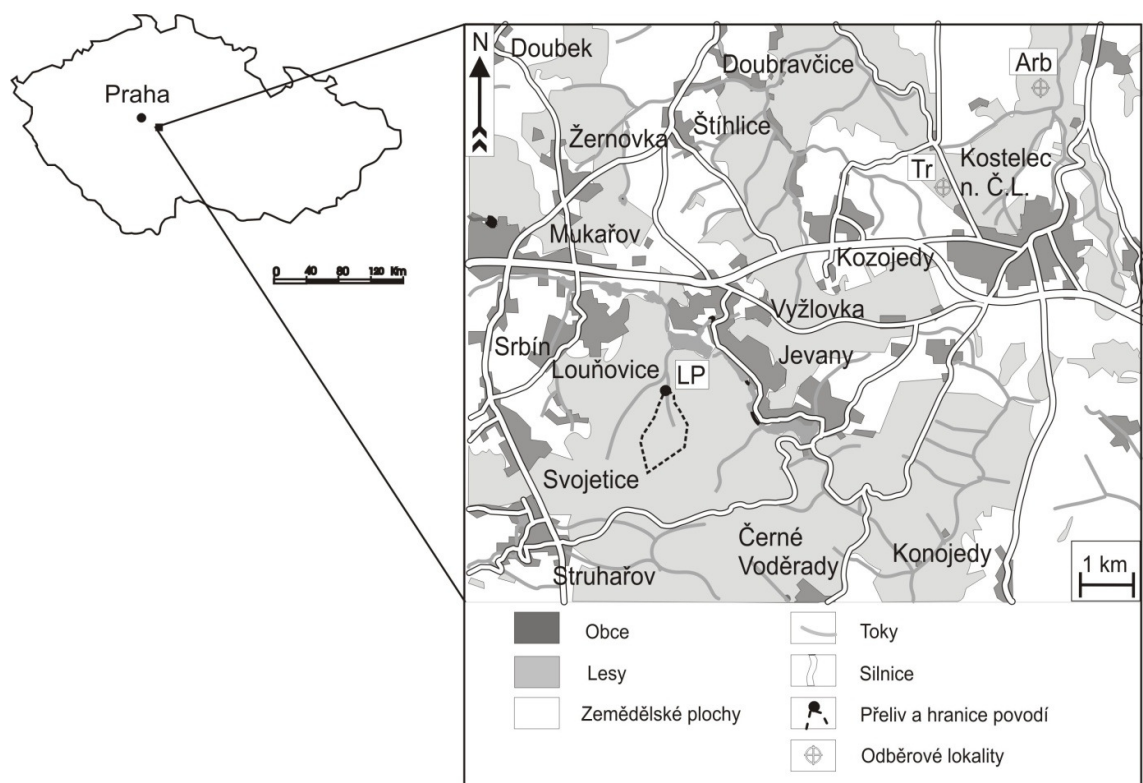
2. Použité metody

2.1 Základní environmentální charakteristiky území

2.1.1 Geografická pozice a geomorfologická charakteristika

Povodí Lesního potoka se nachází zhruba 30 km JV od Prahy v národní přírodní rezervaci Voděradské bučiny na hranici okresu Praha – východ a okresu Kolín, v katastru obce Louňovice. Jeho polohu na území České republiky ukazuje Obr. 1. Nejbližší větší aglomerací je Kostelec nad Černými Lesy (asi 5 km SV). Nejbližšími obcemi jsou Vyžlovka, Jevany a Louňovice. Celé povodí leží v mírném táhlém svahu směrem k Vyžlovskému rybníku a pokrývá plochu 0,765 km². Nejvyšší bod dosahuje nadmořské výšky 500 m. Thomsonův přeliv je umístěn ve výšce 406 m n.m. Jeho geografické koordináty jsou 49° 58' 35" s.š., 14° 46' 40" v.d. Sklon svahu většinou nepřesahuje 5%. Lesní potok se vlévá přímo do Vyžlovského rybníka. Ten je součástí rybničního systému, který je odvodňován Jevanským potokem do Sázavy.

Podle geomorfologického členění České republiky (Czudek et al. 1972; Boháč a Kolář 1996) je zájmové území řazeno do Středočeské pahorkatiny (I2A), celku I2A-1 Benešovská pahorkatina. Tento celek se nachází v povodí Vltavy, Sázavy a Otavy. Pahorkatinu rozděluje hluboké údolí řeky Vltavy, přičemž větší část se táhne po levém břehu jihovýchodně od Brd, kolem Příbrami až za Březnici. Nejvyšším bodem Benešovské pahorkatiny je Stráž se 638 m.



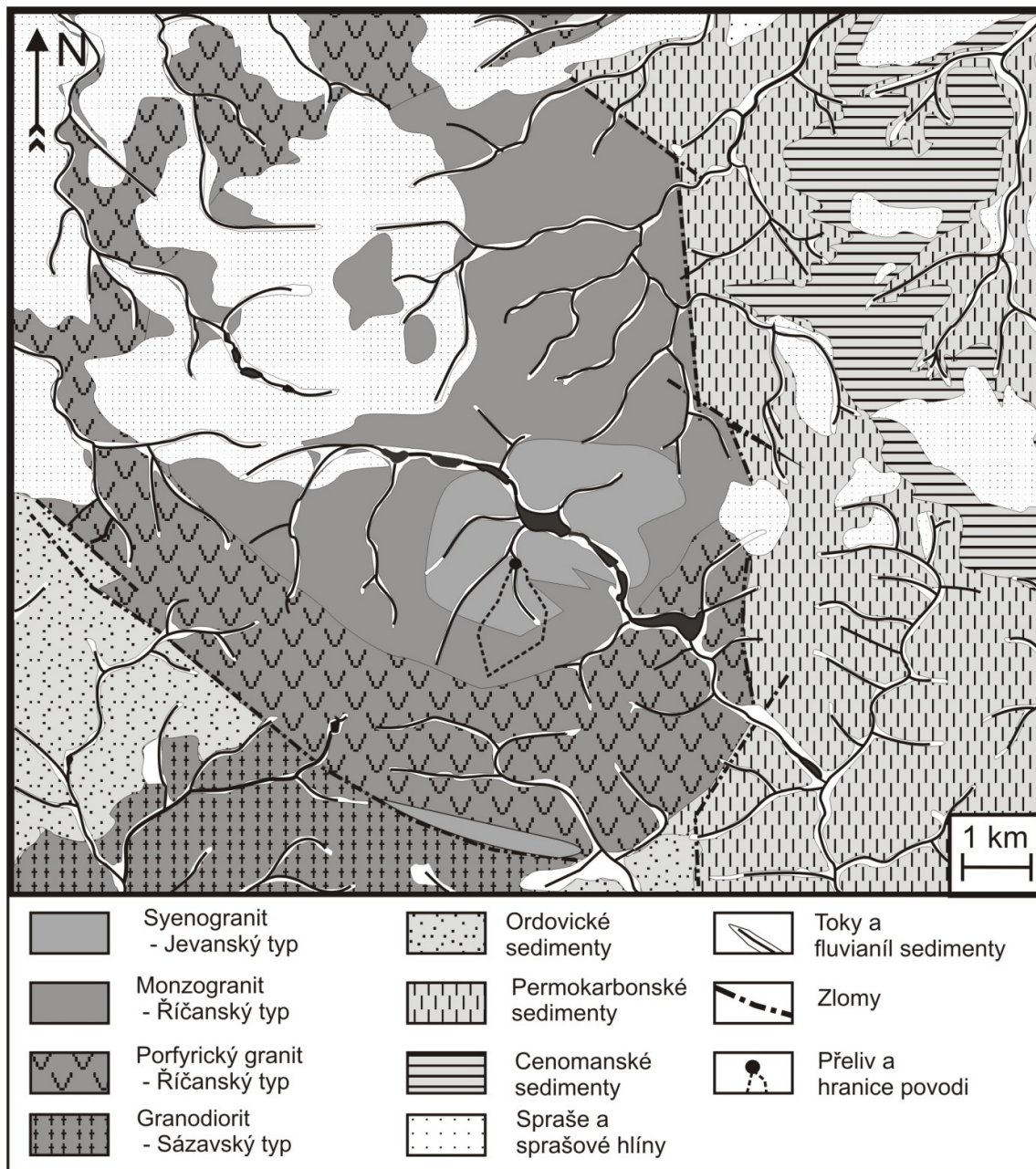
Obr. 1. Geografická pozice povodí Lesního potoka.

2.1.2 Geologická a pedologická charakteristika

Geologické podloží sledované oblasti náleží k říčanskému masívu, který je nejmladší součástí středočeského plutonu, rozsáhlého magmatického tělesa o rozloze přibližně 3200 km² (Mísař et al. 1983), jehož variabilní škála složení sahá od gaber a dioritů přes granodiority až ke granitům, syenitům a durbachitům.

Říčanský masiv je předmětem řady studií (např. Němec 1978; Palivcová et al. 1992; Janoušek et al. 1997; Minařík et al. 1998).

V severovýchodní části středočeského plutonu vytváří říčanský masiv intruzi přibližně kruhového tvaru o rozloze zhruba 80 km², která je na východním okraji zakryta permkými sedimenty.



Obr. 2. Geologická situace v oblasti povodí Lesního potoka a jeho širším okolí.

Mineralogické složení říčanského masivu je monotónní, ale jeho struktura je proměnlivá. Vyznačuje se koncentrickým zónováním, přičemž zrnitost narůstá od středu k okrajům.

Vnější část říčanského masivu (tzv. porfyrická facie) obsahuje četné fenokrysty draselného živce, zatímco ve vnitřní části jsou fenokrysty ojedinělé (ne-porfyrická facie).

Fenokrysty dosahují velikosti až 4 cm a jsou silně pertitizované, obsahují inkluze biotitu, křemene, oligoklasu a akcesorických minerálů, zejména apatit a Fe-Ti oxidy (Janoušek et al., 1997).

Obě části masivu mají však podobné modální složení: 26 (objemových) % křemene, 31% draselného živce, 36% plagioklasu (16% An), 6% biotitu obsahuje středová část a 29% křemene, 27% draselného živce, 35% plagioklasu (16% An), 7% biotitu obsahuje okrajová část (Němec 1978). Převážnou část říčanského masivu lze klasifikovat jako metaaluminický až peraluminický monzogranit, tzv. granit říčanského typu.

Západní okraj masivu v oblasti mezi obcemi Černé Voděrady a Jevany je protkán pegmatitovými a aplitovými žilami jejichž průměrné modální složení je 37 (objemových) % křemene, 27% draselného živce, 31% plagioklasu (9% An), v proměnlivém množství obsahují muskovit, biotit a turmalín (Minařík et al. 1998).

V centrální části říčanského masivu se vyskytuje menší těleso dvojslídneho syenogranitu, tzv. granit jevanského typu. Ve srovnání s granitem říčanského typu je jemnozrnnější, má nižší obsah mafických minerálů a více albitický plagioklas (An 10 – 12 objemových %). Obsahuje fluorit, ale na rozdíl od aplitových žil neobsahuje turmalín (Minařík et al. 1998).

Jihojihozápadní kontakt říčanského masivu je lemován leukogranitem (tzv. marginální aplit), jehož původ souvisí s aplitovými žilami ve středu tělesa a je interpretován jako průnik tekavých látek z granitového magmatu do okolních hornin (Němec 1978).

Typickým znakem říčanského masivu je i velké množství mafických mikrogranulárních enkláv. Přítomnost některých znaků (ocelární textury) je interpretována některými autory jako doklad subvulkanického původu (Palivcová et al., 1992) tohoto tělesa. Jiné interpretace (Janoušek et al., 1997) předpokládají dvoufázovou intruzi méně diferencovaného materiálu do materiálu geochemicky vyzrálejšího.

Syenogranit i monzogranit byly studovány i z hlediska geochemie prvků vzácných zemin (Tab. 1). Variabilita zjištěných koncentrací je důsledkem geochemických vlastností lanthanoidů, jejichž koncentrace jsou (s výjimkou Eu) v říčanském granitu dány obsahem akcesorických minerálů.

Obecně je říčanský granit charakterizován mírně negativní Eu anomálií (provedena normalizace chondrity) a převahou lehkých lanthanoidů nad těžkými, přičemž obohacení

lehkými lanthanoidy je největší ve srovnání s granitoidy středočeského plutonu (Janoušek et al. 1997; Minařík et al. 1998).

Tab. 1. Koncentrace prvků vzácných zemin v podložních horninách povodí Lesního potoka (^a – průměr ze 12 vzorků, ^b - průměr ze 2 vzorků).

	Minařík et al. (1998)		Janoušek et al. (1997)		Minařík a Kvídová (1986)	
	monzogranit	syenogranit	monzogranit	syenogranit	Monzogranit ^a	Syenogranit ^b
	mg.kg ⁻¹					
Y	4,67	8,56	5	7	42,3	43,3
La	19,18	4,39	18,1	11,3	31,79	34,9
Ce	33,86	9,13	40,1	24,3	72,3	88,5
Pr	2,66	0,96	4,9	3	-	-
Nd	8,55	3,49	16,4	9,5	34	36,9
Sm	1,72	0,87	3,4	2	4,9	5,3
Eu	0,49	0,08	0,9	0,7	0,7	0,9
Gd	1,22	0,78	2,5	1,4	-	-
Tb	0,14	0,15	0,3	-	0,4	0,7
Dy	0,74	1,04	1,4	0,8	-	-
Ho	0,14	0,22	0,2	0,1	-	-
Er	0,43	0,64	0,7	0,4	-	-
Tm	0,06	0,1	0,1	0,1	-	-
Yb	0,4	0,67	0,6	0,4	1,3	1,7
Lu	0,07	0,1	0,1	0,1	0,2	0,3

Během zvětrávání dochází ke kaolinizaci granitu a snížení koncentrace lanthanoidů, přičemž těžké lanthanoidy jsou do roztoku uvolňovány přednostně, neboť vytvářejí pevnější komplexy s ligandy v roztoku (Minařík et al. 1998).

Charakteristikou půdních profilů v povodí Lesního potoka se zabývali Navrátil (2003) a Minařík et al. (1998) – druhá práce pojednává přímo o mobilizaci lanthanoidů během zvětrávání na lokalitě LP33.

Převládajícím půdním typem v oblasti povodí Lesního potoka jsou kambizemě s podtypy kyselých a glejových kambizemí a litozemí. Minerální složení půd zahrnuje křemen, kaolinit, illit, draselný živec, plagioklas a smektit (s klesajícím množstvím v uvedeném pořadí). Převážná část půdní hmoty je amorfní. Elektronová mikroskopie a mikrosonda prokázaly přítomnost oxidů-hydroxidů Fe v povrchové vrstvě některých minerálů, zejména živců. Spodní půdní horizonty často obsahují úlomky podložní horniny. V oblastech s nízkým sklonem terénu a vysokou hladinou podzemní vody dochází k procesu oglejení.

Průměrná tloušťka půdního pokryvu je 0,5m, přičemž v oblastech s vyšší nadmořskou výškou a ve svazích je tato tloušťka nižší. A naopak v severní části povodí v blízkosti Thomsonova přelivu je 4 až 5 m mocná vrstva aluviálních sedimentů.

V oblasti povodí bylo vyhotoveno 5 kopaných sond, rozmístěných do částí povodí s odlišnými topografickými charakteristikami terénu a geologickým podložím.

Půdní profil LP33 se nachází v blízkosti Thomsonova přelivu na podloží Jevanského granitu a mocné vrstvy aluviálních sedimentů, půdním typem je glejová kambizem, a člení se na 4 horizonty: Ah, ABv, Bv a Gr. Poslední z horizontů se dále člení na 4 subhorizonty: Gr1, Gr2, Gr3, Gr4. Profil se nalézá v bukovém porostu.

Půdní profil LP35 je situován ve svahu přibližně 100 m JV od Thomsonova přelivu. Podložní horninou je granit Jevanského typu. Profil se nalézá v bukovém porostu. Půdním typem je dystrická kambizem. Profil je členěn na 5 horizontů: Hh, Ah, ABv, Bv a BC.

Půdní profil LP36 je umístěn ve vyšší (jižní) části povodí. Od předchozích profilů jej odlišuje geologické podloží, které je tvořeno granitem říčanského typu. Profil se nalézá ve smrkovém porostu. Půdním typem je dystrická kambizem. Profil se skládá ze 4 horizontů: A, Bv1, Bv2 a BvC.

Půdní profily LP37 a LP38 jsou položeny také ve vyšší části povodí.

Profil LP37 se nachází ve smrkovém porostu na podloží tvořeném granitem Říčanského typu. Půdním typem je kambizem modální a profil se člení na 4 horizonty: O, Ah, Bv a C.

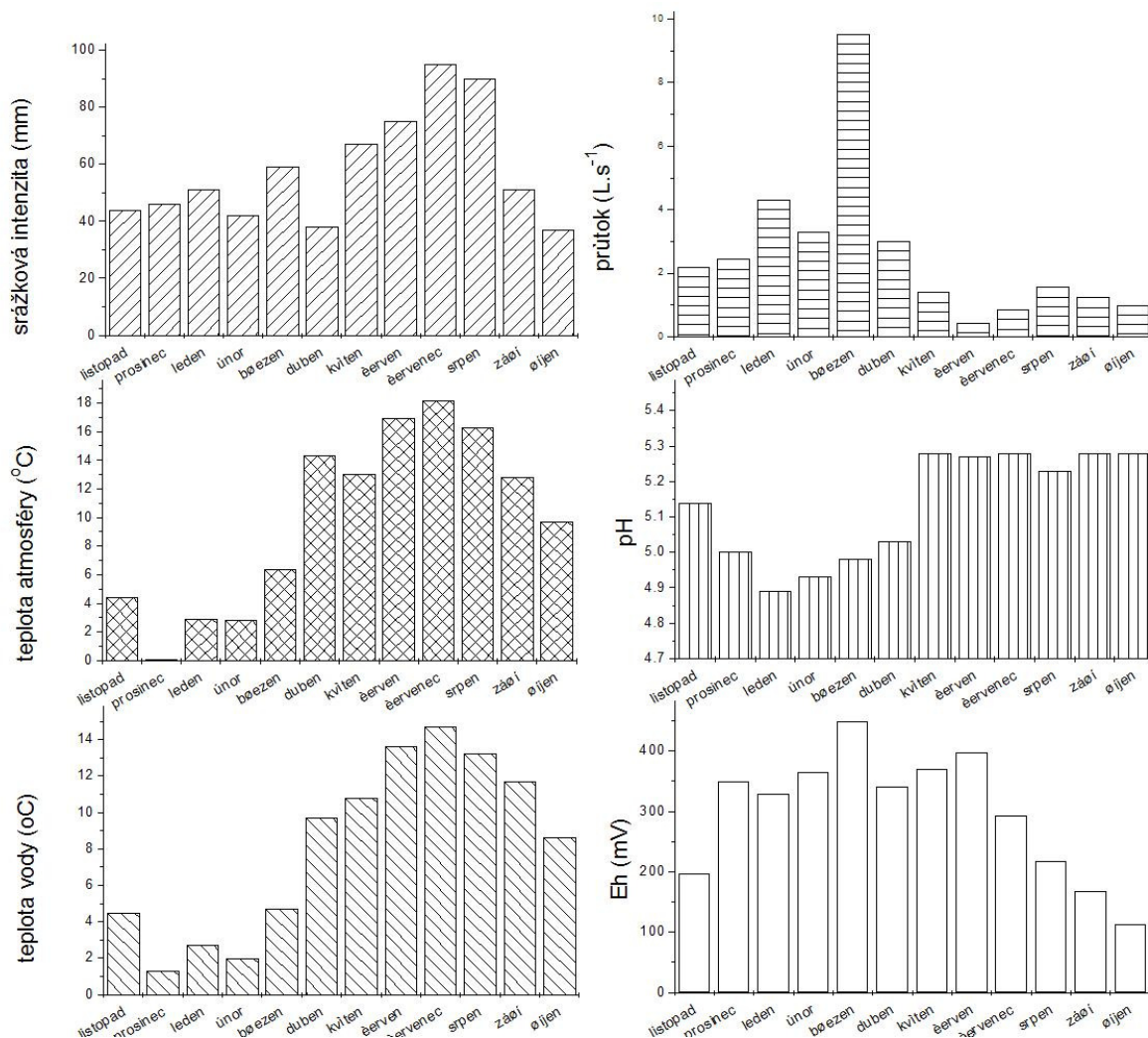
Profil LP38 se nalézá také ve smrkovém porostu a od profilu LP37 se odlišuje podložím tvořeným granitem Jevanského typu. Půdním typem je kambizem dystrická, podzolovaná a profil se skládá ze 6 horizontů: O, Ah, Ep, Bhs, Bs, C. Půdní morfologické charakteristiky a základní fyzikální a chemické vlastnosti všech studovaných profilů jsou uvedeny v příloze.

2.1.3 Klimatologická a hydrometeorologická charakteristika

Na podkladě klimatické regionalizace (Quitt 1971) se studovaná oblast nalézá v mírně teplé oblasti (MT9) charakterizované dlouhým, teplým, suchým až mírně suchým létem. Přejídné období je zde krátké s mírným až mírně teplým jarem a mírně teplým podzimem. Zima je krátká, mírná, suchá, s krátkým trváním sněhové pokrývky.

Základní data z dlouhodobého monitoringu zpracovaná pro období 2000-2006 jsou znázorněna na Obr. 2. Nejvyšší průměrné srážkové úhrny byly zaznamenány v letním období v měsících červnu, červenci a srpnu. V tomto období je však také v průměru nejvyšší teplota atmosféry a potažmo i teplota povrchové vody. Vzhledem k tomu, že povodí Lesního potoka je převážně zalesněné, roste s teplotou míra evapotranspirace, což se projevuje klesajícím

průtokem navzdory rostoucím srážkovým úhrnům. Vysoká míra evapotranspirace způsobuje zvýšené koncentrace rozpuštěných látek v povrchové vodě.



Obr. 3. Klimatologické a hydrometeorologické údaje pro hydrologické roky 2000 – 2006 (výjimkou je měření Eh, které probíhalo pouze v letech 2005 a 2006).

2.1.4 Biogeografická charakteristika

Z širšího biogeografického hlediska je sledovaná oblast podle novějšího členění (Culek et al. 1996) součástí bioregionu posázavského (1.22), který spadá do Hercynské podprovincie, jež je součástí provincie střeoevropských listnatých lesů. Typická část bioregionu je tvořena pahorkatinou až vrchovinou s acidofilními doubravami a ostrovy květnatých bučin na kyselém podloží s občasnými ostrůvky reliktních borů silikátových a hadcových podkladů. Zaříznutá říční údolí v těchto pahorkatinách jsou pokryta dubohabrovými háji a květnatými

bučinami. Z hlediska přirozeného rozšíření dřevin převažuje bukový lesní vegetační stupeň 91,2% plochy, zbývající část plochy, 8,8%, pokrývá lesní vegetační stupeň dubobukový.

V roce 1998 byla provedena revize taxačních a přírodních poměrů zaměřená konkrétně na modelové povodí Lesního potoka (Sequens 1998):

Na ploše celého povodí mají mírnou převahu listnaté dřeviny 52,98% (tj. 40,53 ha) nad jehličnatými 45,43% (tj. 34,75 ha). Zbytek plochy, 1,59% (tj. 1,2 ha), tvoří nezalesněná holina.

Převažujícími dřevinami jsou smrk ztepilý – *Picea abies* (43,40%) a buk lesní – *Fagus sylvatica* (36,61%). Dále se zde vyskytují modřín opadavý – *Larix decidua* (6,29%), dub letní – *Quercus robur* (4,65%), habr obecný – *Carpinus betulus* (2,62%), borovice lesní – *Pinus sylvestris* (2,26%), jedle bělokorá – *Abies alba* (1,04%), olše lepkavá – *Alnus glutinosa* (0,79%), dub červený – *Quercus rubra* (0,48%) a bříza bělokorá – *Betula pendula* (0,27%).

Průměrný plochou vážený věk převažujících dřevin je 84 let u smrku a 80 let u buku.

Celková zásoba v stromovém objemu u smrku je 22377 m³ bez kůry a 24412 m³ s kůrou a u buku 12371 m³ bez kůry a 13496 m³ s kůrou. Objem běžného přírůstu hroubí u smrku činí 308,6 m³.rok⁻¹ bez kůry a 336,3 m³. rok⁻¹ s kůrou a u buku 210,9 m³. rok⁻¹ bez kůry a 229,9 m³. rok⁻¹ s kůrou.

2.2 Odběr vzorků a laboratorní zpracování

2.2.1 Půda

V disertační práci jsou zpracována starší data o koncentracích lanthanoidů a Y v půdním profilu na lokalitě LP33 (Minařík et al. 1998) a lokalitách LP35 a LP36 (Navrátil nepublikovaná data). Tento soubor byl při zachování původní metodiky odběru doplněn o novější data o koncentracích lanthanoidů a Y v půdních profilech na lokalitách LP37 a LP38 (Obr. 5).

Lokality byly rozmístěny na ploše celého povodí, tak aby reprezentovaly různé typy podloží, výšku hladiny podzemní vody a stromovou vegetaci. Odběr byl proveden pomocí kopaných sond o rozměru 1x1m. Vzorky byly sušeny na vzduchu při běžné laboratorní teplotě, přesítovány sítím o velikosti ok 2mm (5 mm v případě organických horizontů), rozemlety v achátovém kulovém mlýnu (Fritsch) a homogenizovány.

Zpracované vzorky o hmotnosti 0,250 g byly rozloženy ve směsi 2 ml HF a 10 ml HNO₃ (obojí Suprapur, Merck) pomocí mikrovlnného rozkládacího zařízení (Milestone, MLS 1200 mega), při výkonu 200 W po dobu 20 min a při výkonu 250 W následujících 20 min v teflonových kelímcích. Po té bylo ke vzorku přidáno 2 x 5 ml HF a kyselý roztok byl zahřát na teplotu 150 °C, aby se HF odpařila. Následně byl ke vzorku postupně přidán 2 x 1 ml HClO₄, která byla odpařena při teplotě 220 °C. Rozložený vzorek byl vyjmut a doplněn na výsledný objem 50 ml 1% HNO₃ (Merck, Suprapur).

Půdní výluhy jednotlivých horizontů byly získány extrakcí 0.1 M HNO₃ (Merck, Suprapur) po dobu 24 hodin při pokojové teplotě tak, aby byl zachován poměr objemu/hmotnosti vzorku V/m=200.

Vybrané organické a minerální půdní horizonty studovaných profilů byly zpracovány sekvenční extrakcí. Použitý extrakční proces je často používán ve studiích pojednávajících o lanthanoidech a Y (např. Quevauviller et al. 1993; Li et al. 1998; Zhang a Shan 2001). Detaily extrakčního procesu jsou uvedeny v Tab.2.

Tab. 2. Schéma sekvenční extrakce REE ve vybraných půdních horizontech.

<i>Krok</i>	<i>Fáze</i>	<i>Postup</i>
1.	E1: vodou rozpustné, výměnné a vázané na karbonáty	0.1M CH ₃ COOH, 20 ml, pokojová teplota, 16 h na třepačce
2.	E2: vázané na oxidy Fe a Mn	0.1M NH ₂ OH.HCl (pH 2 with HNO ₃), 20 ml, pokojová teplota, 16 h na třepačce
3.	E3: vázané na organickou hmotu a sulfidy	30% H ₂ O ₂ , 5ml, pokojová teplota, 1 h, zahřáto na 85 °C, občasné protřepání; přidáno 5 ml 30% H ₂ O ₂ , 85 °C, 1h; přidáno 25 ml 1M NH ₄ OAc (pH 2 s HNO ₃), pokojová teplota, 16 h na třepačce

Extrakce byla provedena s 0,500 g vzorku umístěnými v teflonových vzorkovnicích. Po každém extrakčním kroku byla směs filtrována (Sartorius, 0,45 μm) za účelem oddělení supernatantu a rezidua. Reziduum bylo propláchnuto deionizovanou vodou, která byla následně přefiltrována a přidána k supernatantu. Reziduum a použité filtry s ulpívajícími částicemi rezidua byly předmětem dalšího extrakčního kroku. Extrakce byla provedena ve třech krocích, ve kterých byly odděleny jednotlivé frakce: prvky výměnné a vázané na karbonáty (E1), vázané na oxidy Fe a Mn (E2) a vázané na organickou hmotu a sulfidy (E3). Určení celkové koncentrace prvků vzácných zemin bylo provedeno nezávisle podle postupu uvedeného výše.

2.2.2 Povrchová voda

Povrchová voda byla odebírána v měsíčním intervalu na lokalitě LP6 (Obr. 5) z Thomsonova přelivu. Vzorke určené k analýze stopových prvků byly bezprostředně zfiltrány membránovým filtračním zařízením Sartorius, SM 165 10 kombinovaným s manuální vakuovou pumpou. Filtrát byl stabilizován HNO₃ a použit k analýze prvků vzácných zemin a hlavních prvků. Současně byly odebrány nefiltrované a nestabilizované vzorky sloužící k analýze aniontů a celkového a rozpuštěného organického uhlíku a měření pH a vodivosti. Měření pH bylo provedeno pomocí pH metru WTW91.

Nefiltrované a neokyselené vzorky povrchové vody odebrané ve vybraných měsících charakterizovaných nízkým anebo naopak vysokým průtokem byly použity k iontové výměnné chromatografii (ionex Na DOW 50 WX8 Na⁺ cyklus) a membránové dialýze (Specta/Por 7 membrane, MWCO 1000 Da). V obou případech pak byly srovnávány koncentrace prvků změřené ve vzorku před provedením iontové výměnné chromatografie nebo membránové dialýzy a po provedení. Doba ponechání vzorku povrchové vody v dialyzační membráně byla 48 hodin. Z analytických důvodů musely být z tohoto experimentu zcela nebo částečně vyřazeny Na, P, SO₄²⁻ a Si a to z důvodu kontaminace vzorků Na při aktivaci ionexu, kontaminace vzorků Si při provádění membránové dialýzy ve skleněné nádobě, a zkreslení způsobeným častým výskytem koncentrací P za vysokého průtoku v blízkosti meze detekce. Údaje o koncentracích SO₄²⁻ nejsou uvedeny, protože při iontové výměnné chromatografii nedochází k zachycení aniontů na použitém ionexu.

2.2.3 Podzemní voda

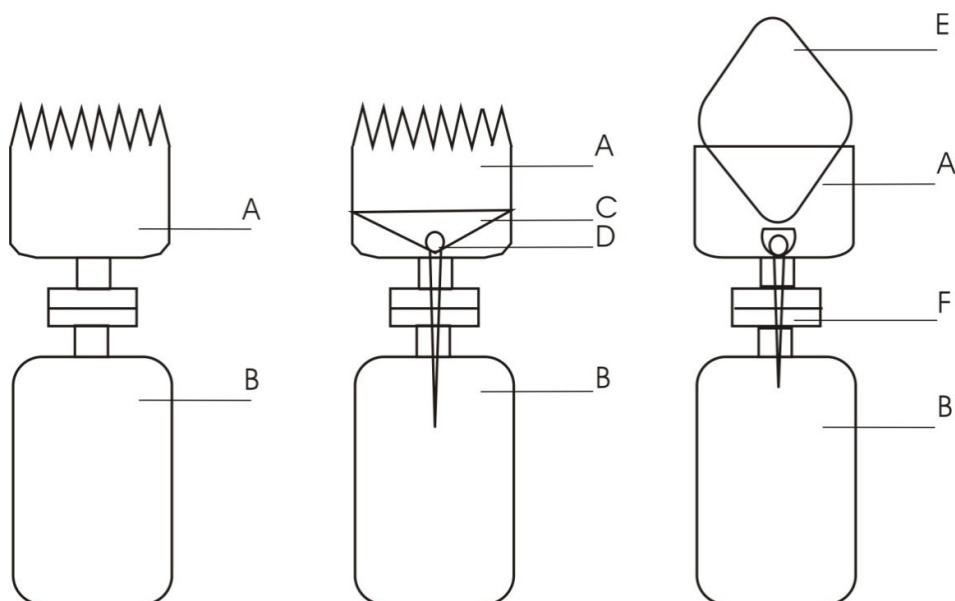
Podzemní voda byla čerpána z vrtu na lokalitě LP6 v blízkém okolí Thomsonova přelivu (Obr. 5). Hloubka vrtu je 5,2 m. Vrt je pažený inertním materiálem (PVC). Čerstvě nateklá voda byla čerpána cca 20 cm nad dnem vrtu, zhruba 3 hodiny poté, co byl veškerý obsah stojaté vody vyčerpán. Hladina podzemní vody ve vrtu byla měřena před vyčerpáním. Způsob odběru a zpracování vzorků (filtrace, stabilizace) je stejný jako v případě povrchové vody.

Srážky na volné ploše a podkorunové srážky

Kumulativní vzorky depozice na volné ploše byly odebírány (vzhledem k absenci vhodné plochy přímo v povodí) na lokalitách Truba (Tr) a Arboretum (Ar) (Obr. 1.). Podkorunové

srážky byly odebírány na lokalitách LP6 v bukovém porostu a LP7 ve smrkovém porostu (Obr.5).

K odběru vzorků atmosférické depozice bylo použito celkem tří typů kolektorů (Obr. 4).



Obr. 4. Odběrná zařízení použitá k odběru depozice na volné ploše a podkorunových srážek. A-záchytná nálevka, B-sběrná láhev, C-skleněná nálevka, D-skleněná kulička, E-skleněné věteno, F-skleněná nálevka s kuličkou.

Kolektor typu VOSS (obr. 4. – vlevo) se skládá se sběrné polyethylenové láhve o objemu 1L, k níž je připojena polyethylenová záchytná láhev v podobě nálevky s okrajem seříznutým do tvaru zubů zabraňujícím ptačtvu usadat na kolektoru. V místě přechodu nálevky do sběrné láhve je umístěno nylonové sítko chránící vzorek před kontaminací listím, jehličím či jinými nečistotami. Tento typ kolektoru byl použit pouze k odběru vzorků určených ke stanovení k měření pH a vodivosti.

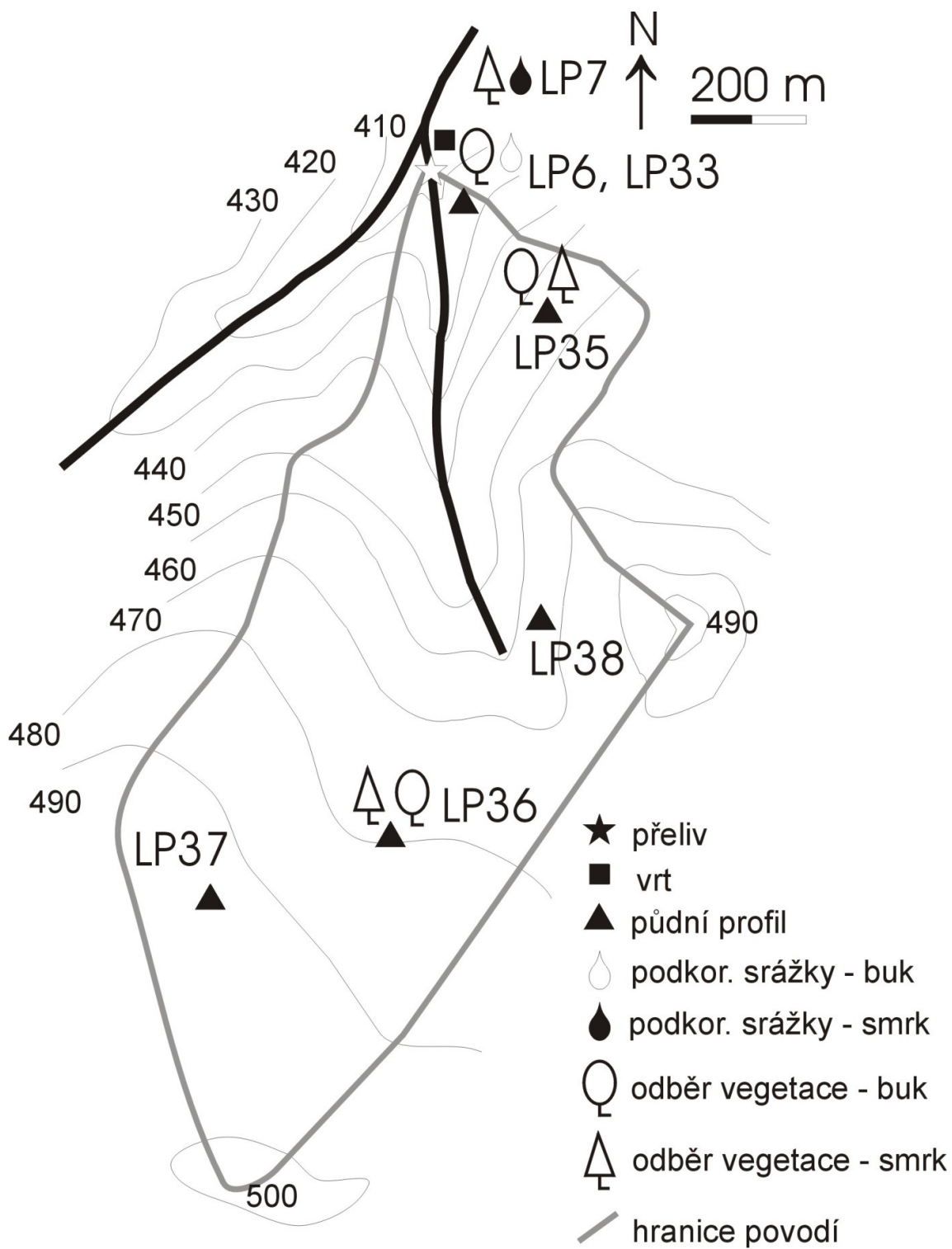
Pro odběr vzorků depozice na volné ploše určených k analýzám stopových prvků byla používána úprava kolektoru typu VOSS (označení VOSS/sk, obr. 4. – uprostřed). Na rozdíl od kolektoru typu VOSS je uvnitř vrchní záchytné nálevky navíc umístěn skleněný trychtýř, ve kterém spočívá dutá skleněná kulička. Během srážkové události je kulička nadnášena přitékající vodou, po skončení srážky kulička klesá a uzavírá tak vstupní otvor do sběrné láhve. Skleněný trychtýř svým hydrofilním povrchem zabraňuje ulpívání tuhé depozice, usazený aerosol je následující srážkou uvolněn a dostává se s ní do spodní sběrné láhve.

Pro odběr podkorunových srážek je používán typ kolektoru GCTC (obr. 4. – vpravo). Ke spodní sběrné láhvi je připevněna stejně jako u typu VOSS záchytná nálevka, jejíž horní okraj je opatřen 6 - 8 výstupky ohnutými dovnitř nálevky. Uvnitř nálevky se nachází skleněné vřeteno, které spočívá na výstupcích nálevky na jejím horním okraji. Toto uspořádání umožňuje stok kapek podkorunové srážky po vřetenu přes malou skleněnou nálevku do sběrné láhve. Současně je zabráněno vniku jehličí, listí a dalších tuhých částic do záchytné láhve, protože tento materiál sklouzne po povrchu vřetene a padá dále mimo sběrnou nálevku. Zároveň je díky vřetenu eliminován kontakt polyetylenového povrchu záchytné láhve s deponovanou srážkou. Všechny skleněné součásti kolektorů jsou zhotoveny z chemického skla SIMAX. Experimentálně bylo ověřeno, že v průběhu expozice nedochází k vyluhování sledovaných prvků ze skleněné hmoty v měřitelných koncentracích (Skřivan et al. 2000). Všechny typy kolektorů jsou umístěny v novodurové rouře s plechovým dnem připevněné na železné tyči ve výšce 1,5 m nad terénem.

Depozice na volné ploše i podkorunové srážky byly odebírány v měsíčním intervalu a jejich poměrné části byly každé 3 měsíce zahuštěny. Vzorky odebírané v měsíčním intervalu byly nefiltrované a nestabilizované použity k měření pH a vodivosti. Měření pH bylo provedeno pomocí pH metru WTW91.

Zahuštěné vzorky byly určené pro analýzy lanthanoidů, Y a dalších stopových prvků. Tyto vzorky byly předem okyseleny HNO_3 (Merck, suprapur, zředěná v poměru 1:3 deionizovanou vodou - Elga, $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) v množství 1 ml zředěné HNO_3 na 100 ml vzorku, aby bylo zabráněno ztrátám způsobeným absorpcí, a filtrovány filtračním zařízením Sartorius, SM 165 10, pomocí nitrocelulózových membránových filtrů Sartorius o velikosti pórů $< 0,45\mu\text{m}$.

Zahuštění na desetinu až patnáctinu původního objemu vzorku bylo provedeno ve 2L baňce z křemenného skla pomocí vakuové rotační odparky (Büchi, Rotavapor). Všechny použité laboratorní nádoby byly louženy v HNO_3 (1:3) a vypláchnuty deionizovanou vodou (Elga, $>18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$). Zpracované vzorky byly až do provedení analýz skladovány v lednici při teplotě $+4 \text{ }^\circ\text{C}$.



Obr. 5. Podrobná geografická mapa a rozmístění jednotlivých lokalit v povodí i v jeho blízkém okolí.

2.2.4 Vegetace

Asimilační orgány, kůra a dřevní hmota byly odebírány ve vegetačním období 2005 a 2006 ze dvou převládajících zástupců dřevin, kterými jsou smrk ztepilý (*Picea abies*) a buk lesní (*Fagus sylvatica*) na lokalitách LP6, LP35 a LP36 (Obr. 5).

Dřevní hmota byla odebírána pomocí ocelového vrtáku s teflonovým povlakem (Haglöf, délka 40 cm, průměr jádra 0.5 cm), který byl před použitím vypláchnut ethanolem, zředěnou HNO_3 a destilovanou vodou.

Vzorek 1 cm^2 kůry byl odebírán ze stromového kmene vždy ve výšce 1,5 m. Aby nedošlo ke zkreslení způsobenému odlišnou kontaminací kůry větrem z různých směrů, byla kůra odebrána ve všech čtyřech světových stranách. Vzorky příslušné jednomu stromu byly následně homogenizovány a zpracovávány jako jeden vzorek.

Vzorky asimilačních orgánů stromů (listů, jehličí) byly odebírány z různých částí koruny pomocí plastických rukavic do polyethylenových sáčků.

Vzorky lišejníků druhu terčovka bublinatá (*Hypogymnia physodes*) byly odebrány během vegetační sezóny 2004. Přibližně 10 g lišejníku bylo odebráno pomocí plastických rukavic ve výšce 0,5-1,5 m z kmene různých hostitelských stromů na ploše celého povodí. Vzorky lišejníků byly následně umístěny do papírových sáčků složených z filtračního papíru, které kromě ochrany před kontaminací umožnily vysušení odebraného materiálu. Úlomky kůry ulpívající na stélkách lišejníku byly v laboratoři manuálně odstraněny s pomocí plastické pinzety pod binokulární lupou.

Odebrané vzorky dřevní hmoty, kůry, asimilačních orgánů a lišejníků byly v laboratoři ve flow boxu vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě max. 60°C (nebo na vzduchu při běžné laboratorní teplotě v případě lišejníků) a rozkládány a analyzovány bez předchozího omývání, aby nedošlo ke ztrátám rozpustné části studovaných prvků ze tkání.

Rozklad 0,5 g vzorků vegetace byl proveden ve směsi 4 ml HF a 10 ml HNO_3 (obojí Suprapur, Merck) v mikrovlnném rozkládacím zařízení (Milestone, MLS 1200 mega) v teflonových kelímcích.

2.3 Analytické metody

Koncentrace REE byly zjišťovány metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP MS) s využitím hmotnostního spektrometru s indukčně vázanou plazmou PQ3,

VG Elemental. Přístroj byl vyladěn na optimální poměr signálu a pozadí s využitím interních standardů In a Rh o koncentraci $20 \mu\text{g.L}^{-1}$. Kalibrace byla provedena pomocí standardních směsných roztoků lanthanoidů a Y (Astasol, Analytica Praha). Stanovovanými izotopy, vybranými s ohledem na hojnost a omezení interference, byly: ^{89}Y , ^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{146}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb a ^{175}Lu .

Tvorba oxidů (MeO^+/Me^+) byla sledována s využitím roztoku Ce ($10 \mu\text{g.L}^{-1}$ ve 2% HNO_3) (Strnad et al. 2005). Vzorky byly vždy analyzovány trojmo. Detekční limity byly spočteny metodou 3σ ze směrodatné odchylky 10 slepých vzorků a jsou uvedeny v příloze.

Data o Eu nejsou v této práci použita, kvůli jejich zkreslení způsobenému interferencemi ^{151}Eu a ^{135}BaO .

Koncentrace Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S a Si byly stanoveny metodou emisní optické spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES) pomocí optického spektrometru IRIS Intrepid II XPS s využitím podélného zobrazení plazmy a zmlžovače cyklonového typu. Měření probíhalo za standardních operačních podmínek (výkon plazmy 1150 W, tlak zmlžovače 25,0 psi, průtok plynu $1,0 \text{ L.min}^{-1}$, čerpání vzorku $2,40 \text{ ml.min}^{-1}$). Kalibrační křivky byly zkonstruovány pomocí čtyř bodů (blank a multielementární kalibrační standardy v 1% kyselině dusičné – Suprapur, Merck) tak, že pokryly plný rozsah měřených koncentrací. Použité vlnové délky a detekční limity byly následující (nm; $\mu\text{g.L}^{-1}$): Al (328,1; 0,4); Ca (393,4; 0,05); Fe (259,9; 0,6); K (766,5; 10,0); Mg (280,3; 0,1); Mn (259,3; 0,6); Na (589,0; 1,0); P (213,6; 10,0); S (182,0; 2,0); Si (251,5; 1,0). Každý vzorek byl analyzován dvakrát. Kontrola kvality byla zajištěna měřením kontrolních vzorků vždy po každých deseti neznámých vzorcích.

Koncentrace aniontů F^- , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} a celkového a rozpuštěného organického uhlíku byly analyzovány v laboratořích České Geologické služby. Koncentrace F^- byla analyzována pomocí iontově selektivní elektrody s detekčním limitem $0,02 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Koncentrace Cl^- , NO_3^- a SO_4^{2-} byly stanoveny metodou vysokotlaké kapalinové chromatografie za použití kapalinového chromatografu Shimadzu LC-6A s následujícími detekčními limity: Cl^- ($0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$), NO_3^- ($0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$) a SO_4^{2-} ($1 \mu\text{g.L}^{-1}$). Koncentrace HCO_3^- byly stanoveny titrací s mezí detekce $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$. Celkový a rozpuštěný organický uhlík byl stanoven přístrojem Tekmar-Dohrmann Apollo 9000 s mezí detekce $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

Oxidovatelný uhlík v půdních vzorcích byl stanoven metodou oxidace chromsírovou směsí v laboratořích Výzkumného ústavu meliorací a ochrany půdy.

2.4 Statistické zpracování dat

V kapitole Výsledky a diskuze jsou za účelem zestručnění uvedeny průměrné hodnoty a směrodatná odchylka rozdělení měřených veličin, která je mírou variability daného souboru dat. Výchozí data, ze kterých byly ty hodnoty vypočteny, jsou uvedena v příloze.

Korelační analýza je založena na výpočtu Spearmannova korelačního koeficientu, který není ovlivněn odlehlými hodnotami a nevyžaduje normální rozdělení datového souboru.

Pro srovnání dvou a více skupin byla použita Kruskal-Wallisova analýza variance, která rovněž nevyžaduje normální rozdělení datového souboru.

2.5 Normalizované distribuční křivky REE

Překlad v angličtině používaného pojmu „REE distribution patterns“ není kvůli malému počtu prací na toto téma v českém jazyce dosud ustálen. V této práci je pojem „REE distribution patterns“ překládán výrazem „normalizované distribuční křivky“.

K normalizaci byly použity koncentrace REE ve svrchní kontinentální kůře (Kamber et al. 2005). Přestože z hlediska svých chemických vlastností vykazují REE koherentní a předpověditelné chování dané jejich shodným nábojem a systematickým poklesem iontového poloměru s rostoucím atomovým číslem, určité geochemické procesy mohou způsobovat selektivní nebohacení nebo ochuzení části nebo jednotlivých REE.

Z těchto důvodů jsou při vzájemném porovnání normalizovaných distribučních křivek REE v jednotlivých typech odebraných vzorků patrné tři charakteristiky, které se mohou lišit. První je sklon normalizovaných distribučních křivek REE daný rozdíly v koncentracích LREE a HREE. Vztahy mezi LREE a HREE je možné kvantifikovat jako poměr normalizovaných koncentrací La a Yb $(La/Yb)_N$. Jeho hodnoty vyšší než 1 indikují obohacení LREE, zatímco hodnoty nižší než 1 dokládají obohacení HREE.

Druhou charakteristikou je absence nebo přítomnost Ce anomálie (Ce/Ce^*) , jejíž velikost je možné vyjádřit podle vzorce:

$$Ce/Ce^* = \frac{2Ce_N}{La_N + Pr_N} \quad (1),$$

kde Ce_N , La_N , Pr_N jsou normalizované koncentrace příslušných prvků. Hodnoty vyšší než 1 odpovídají kladné Ce anomálii a hodnoty nižší jedna značí negativní Ce anomálii.

Třetí charakteristikou je poměr mezi koncentracemi Y a Ho. Z důvodu lepšího srovnání s publikovanými hodnotami není uveden jako poměr normalizovaných koncentrací Y a Ho, ale přímo jako poměr měřených koncentrací těchto prvků ve vzorku.

Tyto tři výše uvedené charakteristiky byly sledovány v normalizovaných distribučních křivkách REE ve všech typech vzorku. Pouze normalizované distribuční křivky REE některých vzorků vegetace vykazovaly pozitivní Gd anomálii. Ta byla vyčíslena podle vzorce:

$$Gd/Gd^* = \frac{Gd_N}{0,33Tb_N + 0,67Dy_N} \quad (2),$$

kde Gd_N , Tb_N , Dy_N jsou normalizované koncentrace příslušných prvků. Hodnoty vyšší než 1 odpovídají kladné Gd anomálii a hodnoty nižší jedna značí negativní Gd anomálii.

2.6 Modelování speciace REE v povrchové a podzemní vodě

Výpočet speciací REE a ostatních stanovených prvků v povrchové a podzemní vodě byl proveden s využitím programu Visual Minteq (Gustafsson 2009).

V případě povrchové vody bylo potřeba do výpočtu zahrnout komplexaci REE huminovými sloučeninami, k čemuž byl využit Stockholm humic model, který je součástí programu Visual Minteq. Tento model pracuje s koncentracemi rozpuštěného organického uhlíku (DOC), avšak v povrchové vodě v povodí Lesního potoka byly stanoveny koncentrace celkového organického uhlíku (TOC). Koncentrace DOC byly analyzovány pouze ve vzorcích povrchové vody odebíraných od května 2006 do října 2006.

2.7 Výpočet faktorů obohacení

Za účelem odstranění vlivu odlišné intenzity atmosférické depozice při porovnávání koncentrací studovaných prvků ve vegetaci a zkoumání, zda v podkorunových srážkách může docházet k loužení REE z vegetace, byly vypočteny faktory obohacení.

Depozice na volné ploše na lokalitě Truba byla použita jako referenční základ pro srovnání reprezentující atmosférické vstupy studovaných prvků a jednotlivé koncentrace byly normalizovány koncentrací Na. Nutriční spotřeba Na stromovou vegetací je malá (Kramer & Kozlowski 1979) a jeho koncentrace ve stromové vegetaci jsou velmi nízké. Proto může být Na považován za konzervativní prvek vykazující malé nebo žádné interakce se stromovou korunou (Draaiers et al. 1997). Změny v jeho koncentracích jsou pouze výsledkem různé míry vymývání částic aerosolu zachycených na povrchu stromové vegetace.

Faktory obohacení (FO) byly vypočteny podle vzorce:

$$FO = \frac{\left(\frac{X}{Na}\right)_{\text{vzorek}}}{\left(\frac{X}{Na}\right)_{\text{depozice na vol.ploše Tr}}} \quad (3),$$

kde X v čitateli je koncentrace zkoumaného prvku ve vzorku, X ve jmenovateli je koncentrace téhož prvku v depozici na volné ploše na lokalitě Tr, a Na značí koncentraci sodíku v příslušném vzorku, případně v depozici na volné ploše na lokalitě Tr. Pro výpočet FO v podkorunových srážkách byly použity koncentrace příslušných prvků v atmosférické depozici během celého sledovaného období. V případě vegetace byla použita průměrná hodnota.

2.8 Výpočet látkových hmotnostních bilancí

Výpočet látkových hmotnostních bilancí REE byl proveden pomocí níže uvedené rovnice pro výpočet látkových hmotnostních bilancí REE, která zahrnuje údaje o vstupech a výstupech, zdrojích a propadech těchto prvků v povodí Lesního potoka:

$$A_i = Q_{i,AD} - Q_{i,PO} - Q_{i,PPO} - Q_{i,BF} + Q_{i,Z} \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (4),$$

kde A_i je akumulace nebo vyčerpání prvku i v povodí, $Q_{i,AD}$ je vstup prvku do povodí atmosférickou depozicí, $Q_{i,PO}$ je odtok povrchovou vodou, $Q_{i,PPO}$ je podpovrchový odtok, $Q_{i,BF}$ je biologická fixace prvku $Q_{i,Z}$ je vstup prvku do povodí zvětráváním. Tato rovnice neobsahuje výstup v důsledku antropogenní aktivity, kterou bývá v případě zalesněných povodí těžba dřeva, protože povodí Lesního potoka je situováno v národní přírodní rezervaci, kde se vyjma výchovných zásahů těžba dřeva neprovádí.

Vstup prvků atmosférickou depozicí $Q_{i,AD}$ je vypočten jako průměr z hodnot ročních látkových toků prvků v depozici na volné ploše na lokalitách Tr a Arb.

Roční látkové toky T_r jsou pak vypočteny jako součin denních látkových toků a počtu dnů v příslušném čtvrtletí přepočtený na 365 dní:

$$T_r = (T_{d,1}n_1 + T_{d,2}n_2 + T_{d,3}n_3) \cdot \frac{365}{n_1 + n_2 + n_3} \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (5),$$

kde $T_{d,1-3}$ jsou denní látkové toky a n_{1-3} jsou počty dnů v příslušném čtvrtletí.

Denní látkový tok $T_{d,1-3}$ je vyjádřen podle vztahu:

$$T_d = \frac{cD}{1000} \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}] \quad (6),$$

kde c je koncentrace prvku [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$] a D je deponiční intenzita [$\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}$], ta je vypočtena podle vzorce:

$$D = \frac{Vk}{n} \quad [\text{ml} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}] \quad (7),$$

kde V je měsíční objem vzorků jednotlivých typů atmosférické depozice [ml], k je plocha exponované části odběrných zařízení [cm^2] a n je počet dní expozice odběrných zařízení.

Povrchový odtok prvku $Q_{i,PO}$ je součtem denních povrchových odtoků z povodí opraveným na 365 dní v roce:

Denní povrchové odtoky $Q_{i,PO}^d$ jsou vyjádřeny vztahem:

$$Q_{i,PO}^d = O_{PO}c \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}] \quad (8),$$

kde c je koncentrace prvku [$\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$] a O_{PO} je povrchový odtok vody vypočtený z velikosti středního průtoku jako

$$O_{PO} = \frac{nQ \cdot 86400}{s} \quad [\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{den}^{-1}] \quad (9),$$

kde n je počet dní ve sledovaném období (měsíce), Q je střední průtok v daném období [$\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$], konstanta 86400 vyjadřuje počet sekund za den a s značí velikost plochy povodí, což je 765000 m^2 .

Podpovrchový odtok $Q_{i,PP0}$ je vypočten jako korigovaný roční podpovrchový odtok prvku z měsíčních podpovrchových odtoků. Měsíční podpovrchový odtok prvku $Q_{i,PP0}^d$ je vypočten podle rovnice:

$$Q_{i,PP0}^d = c O_{PP0}^d \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{měříc}^{-1}] \quad (10),$$

kde c je koncentrace prvku $[\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}]$ a O_{PP0}^d je měsíční odtok vody z povodí. Ten je vypočten podle vztahu:

$$O_{PP0}^d = n \cdot 0,0412876 \quad [\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{měříc}^{-1}] \quad (11),$$

kde n je počet dní ve sledovaném období (měsíci) a konstanta $0.0412876 \text{ l} \cdot \text{m}^{-2}$ odpovídá dennímu odtoku vypočtenému z bilance Cl (Navrátil et al. 2007).

Roční podpovrchový odtok prvku $Q_{i,PP0}^r$ je součtem měsíčních povrchových odtoků z povodí $Q_{i,PP0}^d$ opraveným na 365 dní v roce:

$$Q_{i,PP0}^r = \sum Q_{i,PP0}^d \cdot \frac{365}{\sum n} \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (12).$$

Korigovaný roční podpovrchový odtok prvku je korigovaný na základě podpovrchového odtoku vody jako:

$$Q_{i,PP0} = \frac{Q_{i,PP0}^r O_{PP0}^k}{O_{PP0}^r} \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (13),$$

kde O_{PP0}^r je vypočtený roční podpovrchový odtok vody a O_{PP0}^k je korigovaný roční podpovrchový odtok vody. Roční podpovrchový odtok vody je vypočtený jako součet denních podpovrchových odtoků vody O_{PP0}^d opravený na 365 dní v roce podle vzorce:

$$O_{PP0}^r = \sum O_{PP0}^d \cdot \frac{365}{\sum n} \quad [\text{l} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{rok}^{-1}] \quad (14).$$

Korigovaný roční podpovrchový odtok vody O_{PP0}^k je korigovaný na základě úvahy, že roční podpovrchový odtok vody je vždy úměrný velikosti povrchového odtoku vody v příslušném roce:

$$O_{PP0}^k = \frac{O_{PP0}^{97} O_{PO}}{O_{PO}^{97}} \quad [\text{l} \cdot \text{m}^{-2}] \quad (15),$$

kde O_{PO} je povrchový odtok vody v daném roce, O_{PPO}^{97} je podpovrchový odtok vody vypočtený z bilance Cl pro rok 1997, jehož hodnota činí $15,07 \text{ l.m}^{-2}$, kterému odpovídal povrchový odtok vody O_{PO}^{97} $97,52 \text{ l.m}^{-2}$ (Navrátil et al. 2007).

Biologická fixace $Q_{i,BF}$ byla vypočtena jako celková biologická fixace, což je součet biologické fixace vypočtené pro smrk a buk na základě průměrných koncentrací prvků ve dřevní hmotě smrku a buku.

$$Q_{i,BF} = cp \quad [\mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}] \quad (16),$$

kde c je koncentrace průměrná prvku v dřevní hmotě smrku a buku $[\mu\text{g.kg}^{-1}]$ a p je běžný přírůst dřevní hmoty smrku a buku $[\text{kg.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}]$ podle Sequense (1998).

Vnitřní látkové toky prvků jsou vyjádřeny údaji o čistých podkorunových srážkách a ročních látkových tocích prvků v opadu listů a jehličí.

Čisté podkorunové srážky jsou vypočteny jako rozdíl látkových toků prvků v podkorunových srážkách h a v depozici na volné ploše (průměr z lokalit Tr a Arb).

Velikost látkových toků prvků v opadu O_i je vypočtena z čerstvé hmotnosti asimilačních orgánů buku a smrku m podle Sequense (1998) přepočtené na hmotnost sušiny w (sušina listů $40,04\%$ čerstvé hmotnosti a sušina jehličí $44,33\%$ čerstvé hmotnosti), plošného zastoupení smrkového a bukového porostu v povodí LP $s_{b,s}$ a koncentrací prvků v asimilačních orgánech c následujícím postupem:

$$O_i = \frac{mwc}{s_{b,s}} \quad [\mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}] \quad (17).$$

U smrku je navíc tato hodnota vydělena čtyřmi, neboť se předpokládá, že jehličí na stromě setrvává v průměru čtyři roky.

Roční míra zvětrávání ($Q_{i,z}$) byla odhadnuta metodou, kterou uvádí Bain et al. (1993), a která byla mírně upravena. Použitá metoda spočívá v porovnání koncentrací zkoumaných prvků v jednotlivých půdních horizontech a nevětralé hornině za použití referenčního prvku. Rozdíl oproti citovanému zdroji je v tom, že data shromážděná na povodí Lesního potoka umožňují porovnávat všechny půdní horizonty přímo s nevětralou horninou, zatímco autoři Bain et al.

porovnávají horizont C a ostatní půdní horizonty, přičemž horizont C má v jejich případě reprezentovat původní horninotvorný substrát.

Referenční prvek musí být dostatečně stabilní a během zvětrávání nemobilní. Pro tyto účely byl použit Ti.

Je-li známa koncentrace prvku v určitém půdním horizontu (x_w), pak množství tohoto prvku korigované o ztrátu zvětráváním (X_w) lze určit pomocí rovnice:

$$X_w = x_w \left(\frac{Ti_r}{Ti_w} \right) \quad (18),$$

kde Ti_r a Ti_w jsou koncentrace Ti v nezávětralé hornině a daném půdním horizontu. x_w je koncentrace prvku v daném půdním horizontu zadaná však jako hmotnostní poměr [$\text{kg} \cdot \text{kg}^{-1}$]. Množství prvku, které bylo odstraněno zvětráváním z daného půdního horizontu lze spočítat podle rovnice:

$$W = t_w d_w (X_w - X_r) \quad [\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-1}] \quad (19),$$

$$W = t_w d_w (X_w - X_r),$$

kde t_w a d_w jsou mocnost a hustota půdního horizontu a X_r je koncentrace prvku v nezávětralé hornině. Protože se prvek X během zvětrávání z půdního horizontu ztrácí, je X_w menší než X_r a W je negativní.

Pro celý profil je celková ztráta zvětráváním rovna součtu ztrát zvětráváním jednotlivých horizontů.

Rychlost zvětrávání za rok lze pak určit z celkové ztráty prvku W vydělením stářím půdního profilu. Přesné datování stáří půdního profilu radiokarbonovou metodou nebylo provedeno. Stáří půdního profilu lze však odhadnout na základě následujícího zobecnění. Odpovídajícím půdním typem je kambizem, jejíž vývoj je v rozpětí 1000 až 10 000 let (Němeček et al. 1990). V tomto případě při výpočtu použítá hodnota 10 ka dává maximální možnou rychlost zvětrávání. Vzhledem k tomuto zobecnění, však nelze tuto metodu považovat za přesný výpočet rychlosti zvětrávání REE, ale pouze za odhad. V praxi podobný postup použili Bain et al. (2001) při stanovení rychlosti zvětrávání bazických kationů v acidifikovaném povodí.

Důležitým předpokladem této metody je, že půdní profil je vyvinut na uniformní mateřské hornině a během jeho vývoje nedošlo k přesunu materiálu. Z tohoto důvodu byly pro odhad zvětrávání použity půdní profily na lokalitách LP37 a LP38, které nejlépe reprezentují situaci

celého povodí, neboť jsou lokalizovány na obou typech podložního granitu a nedošlo zde ke gravitačnímu přemístění půdního materiálu, k jakému došlo na lokalitě LP33. Výsledná hodnota rychlosti zvětrávání je průměrem rychlostí vypočtených pro obě lokality.

3. Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou shrnuty a diskutovány zjištěné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků půdě, povrchové a podzemní vodě, atmosférické depozici a vegetaci. Uvedené pořadí bylo zvoleno na základě souvislostí při interpretaci výsledků. Pro zjednodušení jsou v tabulkách uvedeny vesměs pouze průměrné hodnoty a směrodatná odchyly. Výjimkou je pouze přehled koncentrací zkoumaných látek v půdních profilech, kde jsou z důvodu výrazných odlišností mezi jednotlivými půdními horizonty na jednotlivých lokalitách uvedeny průměry vážené mocností horizontů. Výchozí hodnoty, ze kterých byly všechny údaje vypočteny, a počet vzorků lze nalézt v příloze.

3.1 Půda a potoční sediment

Průměrné hodnoty a směrodatné odchyly celkových koncentrací studovaných prvků v půdě a v půdním výluhu 0,1M HNO₃ jsou uvedeny v Tab. 3.

Pro srovnání lze uvést, že publikované celkové koncentrace vybraných REE v půdě se pohybují v rozmezích 3,8–20,1 mg.kg⁻¹ pro La a 0,2–0,9 mg.kg⁻¹ pro Yb (Aubert et al. 2001; Stille et al. 2009). Toto srovnání bylo omezeno na studie provedené v podobném prostředí, tj. zalesněné povodí s granitickým podložím situované ve venkovské oblasti v mírném klimatickém pásmu.

Tab. 3. Průměrné hodnoty a směrodatné odchylky koncentrací REE a hlavních prvků v půdě (průměr vážený mocností horizontů) v povodí Lesního potoka.

půda	<i>celkový rozklad</i>		<i>půdní výluh</i>	
	průměr	σ	průměr	σ
	mg.kg ⁻¹			
Y	5	6	0,71	0,9
La	9,7	20	1,5	2
Ce	19	30	2,4	3
Pr	2,1	3	0,32	0,4
Nd	6,9	9	1,1	1
Sm	1,5	2	0,22	0,3
Gd	1,2	2	0,15	0,2
Tb	0,19	0,2	0,026	0,03
Dy	1	1	0,14	0,2
Ho	0,21	0,2	0,025	0,03
Er	0,65	1	0,062	0,08
Tm	0,095	0,1	0,0075	0,009
Yb	0,69	1	0,042	0,05
Lu	0,11	0,1	0,0051	0,006
Σ REE	48	70	6,8	8
	mg.kg ⁻¹			
Al	39000	40000	1500	900
Ca	2100	2000	230	300
Fe	7700	8000	550	300
K	26000	30000	96	80
Mg	1300	2000	93	50
Mn	220	300	35	60
Na	24000	60000	29	30
P	180	200	n.s.	n.s.
S	160	70	n.s.	n.s.

Distribuce REE v půdě byla sledována na pěti lokalitách rozmístěných na ploše povodí Lesního potoka. Přehled o průměrných koncentracích studovaných prvků v půdě a v půdních výluzích 0,1 M HNO₃ na jednotlivých lokalitách podává Tab. 4.

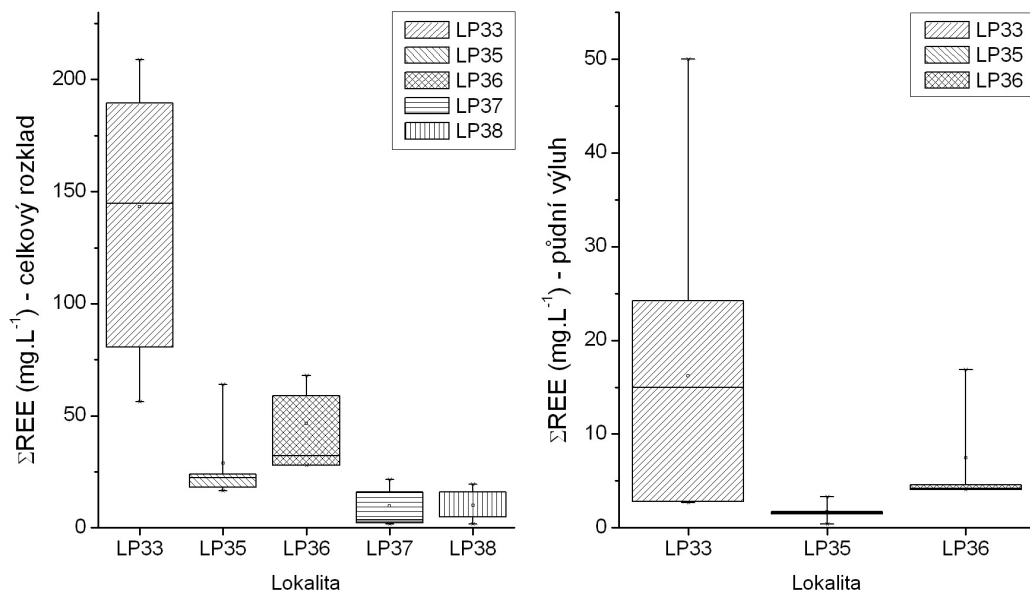
Srovnávání jednotlivých lokalit rozmístěných s ohledem na typ podložního granitu nepotvrdilo statisticky významné rozdíly v koncentracích REE a dalších studovaných prvků. Výjimkami jsou celkové koncentrace Ca a Mn v půdě a koncentrace Mn v půdních výluzích 0,1 M. HNO₃. Ve všech těchto případech jsou vyšší koncentrace těchto prvků v půdních profilech na lokalitách s geologickým podložím tvořeným monzogranitem.

Tab. 4. Průměrné hodnoty koncentrací REE a hlavních prvků v půdě (průměr vážený mocností horizontů, a – totální rozklad, b – půdní výluh) na jednotlivých lokalitách v povodí Lesního potoka.

půda	<i>a - celkový rozklad, b - půdní výluh</i>							
	LP33		LP35		LP36		LP37	LP38
	a	b	a	b	a	b	a	a
	mg.kg ⁻¹							
Y	13	1,5	4,2	0,18	5,9	0,54	1,1	0,83
La	34	3	4,9	0,34	6,8	1,5	1,2	0,86
Ce	64	4,4	8,9	0,54	15	3,1	2,7	1,8
Pr	6,4	0,65	1,2	0,057	1,9	0,32	0,38	0,27
Nd	21	2,2	4,1	0,19	7	1,2	1,5	1
Sm	4,5	0,45	0,9	0,037	1,6	0,23	0,34	0,23
Gd	3,8	0,3	0,6	0,031	1	0,15	0,25	0,17
Tb	0,53	0,055	0,12	0,0056	0,2	0,023	0,047	0,033
Dy	2,6	0,29	0,81	0,033	1,3	0,12	0,3	0,22
Ho	0,49	0,05	0,17	0,0062	0,26	0,021	0,064	0,049
Er	1,5	0,13	0,56	0,016	0,82	0,052	0,22	0,17
Tm	0,19	0,015	0,091	0,0022	0,13	0,0067	0,036	0,03
Yb	1,3	0,081	0,66	0,012	0,95	0,04	0,27	0,24
Lu	0,2	0,0094	0,1	0,0017	0,14	0,0051	0,043	0,039
ΣREE	150	13	27	1,4	43	7,3	8,4	6
	mg.kg ⁻¹							
Al	74000	1700	20000	1200	28000	1700	51000	26000
Ca	2100	110	1000	280	1700	340	3300	2500
Fe	12000	680	3300	390	7100	690	7600	9200
K	26000	88	21000	99	21000	100	36000	26000
Mg	3000	100	300	69	1100	130	1400	790
Mn	140	10	49	7	350	130	540	140
Na	12000	18	11000	39	17000	25	70000	16000
P	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	320	130
S	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	180	220

Při dalším srovnání jednotlivých zkoumaných půdních profilů se nejvýraznějším znakem, projevujícím se zvýšenými koncentracemi REE, ukazuje být odlišnost lokality LP33 od ostatních lokalit. Statistické testování rozdílů v koncentracích v půdních horizontech na jednotlivých lokalitách potvrdilo významné rozdíly mezi celkovými koncentracemi REE v půdě i koncentracemi REE v půdních výluzech na této lokalitě a ostatních lokalitách. Z dalších prvků byly rozdíly mezi lokalitou LP33 a ostatními lokalitami shledány ještě u celkových koncentrací Al, Fe a Mg. Krabicové grafy popisující charakter sumárních koncentrací REE v půdních profilech na jednotlivých lokalitách znázorňuje Obr. 6.

V souhrnu jsou celkové koncentrace REE v půdě mírně nižší nebo přibližné srovnatelné s koncentracemi REE v podložním granitu. Výjimkou je pouze lokalita LP33, kde koncentrace REE v půdě výrazně převyšují koncentrace REE v podložním monzogranitu, a to jak ve zvětralé hornině (Minařík et al. 1998) tak v hornině čerstvé (Janoušek et al. 1997).



Obr. 6. Krabicové grafy popisující charakter sumárních koncentrací REE v půdě a půdních výluzích na jednotlivých lokalitách v povodí Lesního potoka.

Lokalitu LP33 tvoří aluviální profil, který vznikl přemístěním materiálu z vyšších částí povodí, neboť v sedimentech byly nalezeny úlomky kasiteritu, který se vyskytuje pouze v granitu říčanského typu tvořícím podloží ve vyšších částech povodí (Hons et al. 1990).

Geochemické chování REE na této lokalitě popisují Minařík et al. (1998). Během zvětrávání a vzniku půdní vrstvy dochází k mobilizaci REE, ale nikoliv k jejich frakcionaci. Velká část REE je během zvětrávání inkorporována do sekundárních minerálních fází, kterými jsou zejména jílové minerály kaolinit a illit. Druhá, mobilní, část je transportována ze svrchních horizontů do spodnějších částí profilu a podzemní vodou se dostává i do povrchového toku (Minařík et al. 1998). Vyšší koncentrace REE na této lokalitě se objevují v horizontech s vyšším obsahem jílové frakce. Obsah REE rozpustných v 0,1 M HNO₃ roste s hloubkou v půdním profilu. Tato pozorování jsou platná i pro další zkoumané lokality.

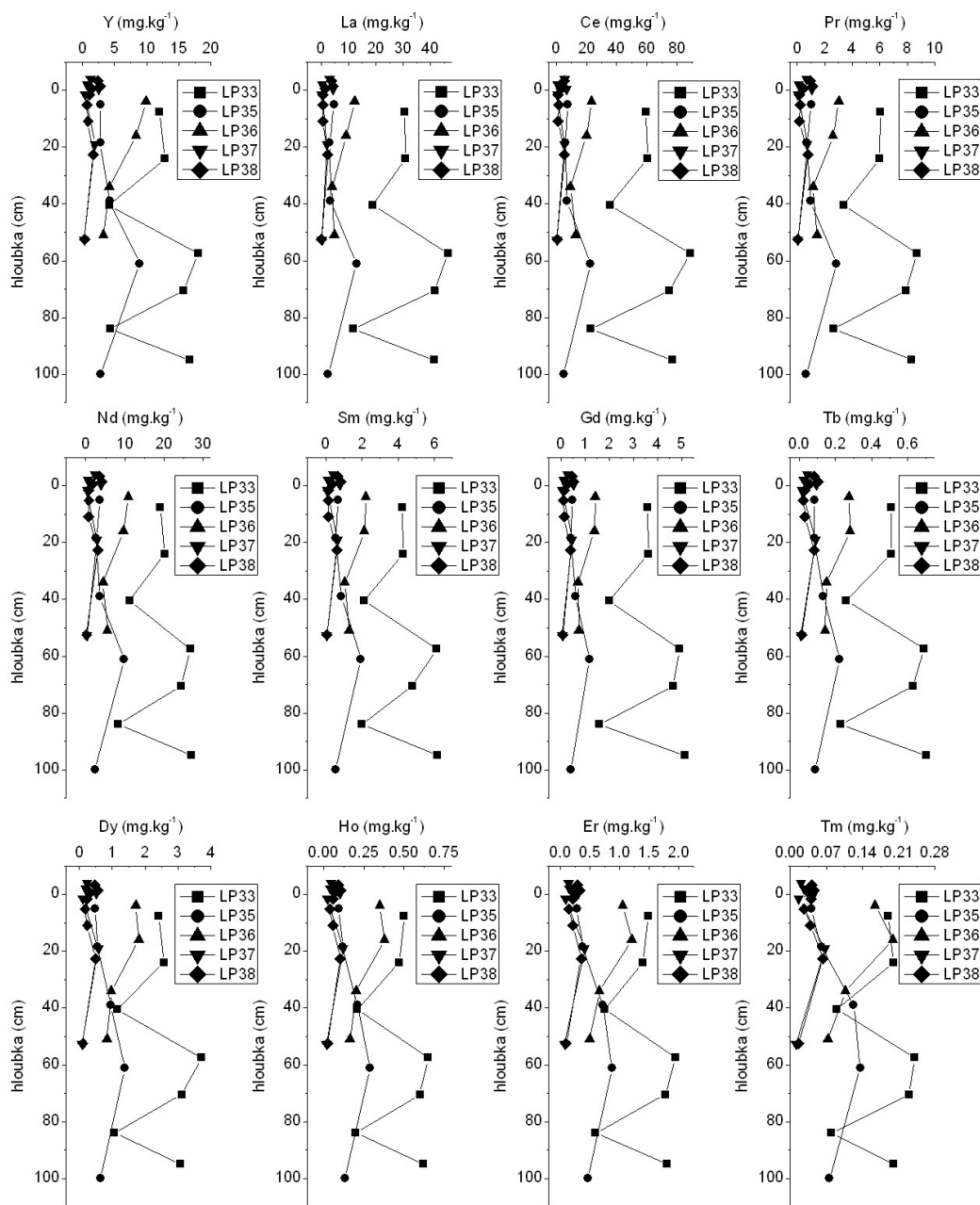
Průměrné hodnoty koncentrací studovaných prvků v sedimentu Lesního potoka odebraném na lokalitě LP6 jsou uvedeny v Tab. 5.

Tab. 5. Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků v potočném sedimentu Lesního potoka.

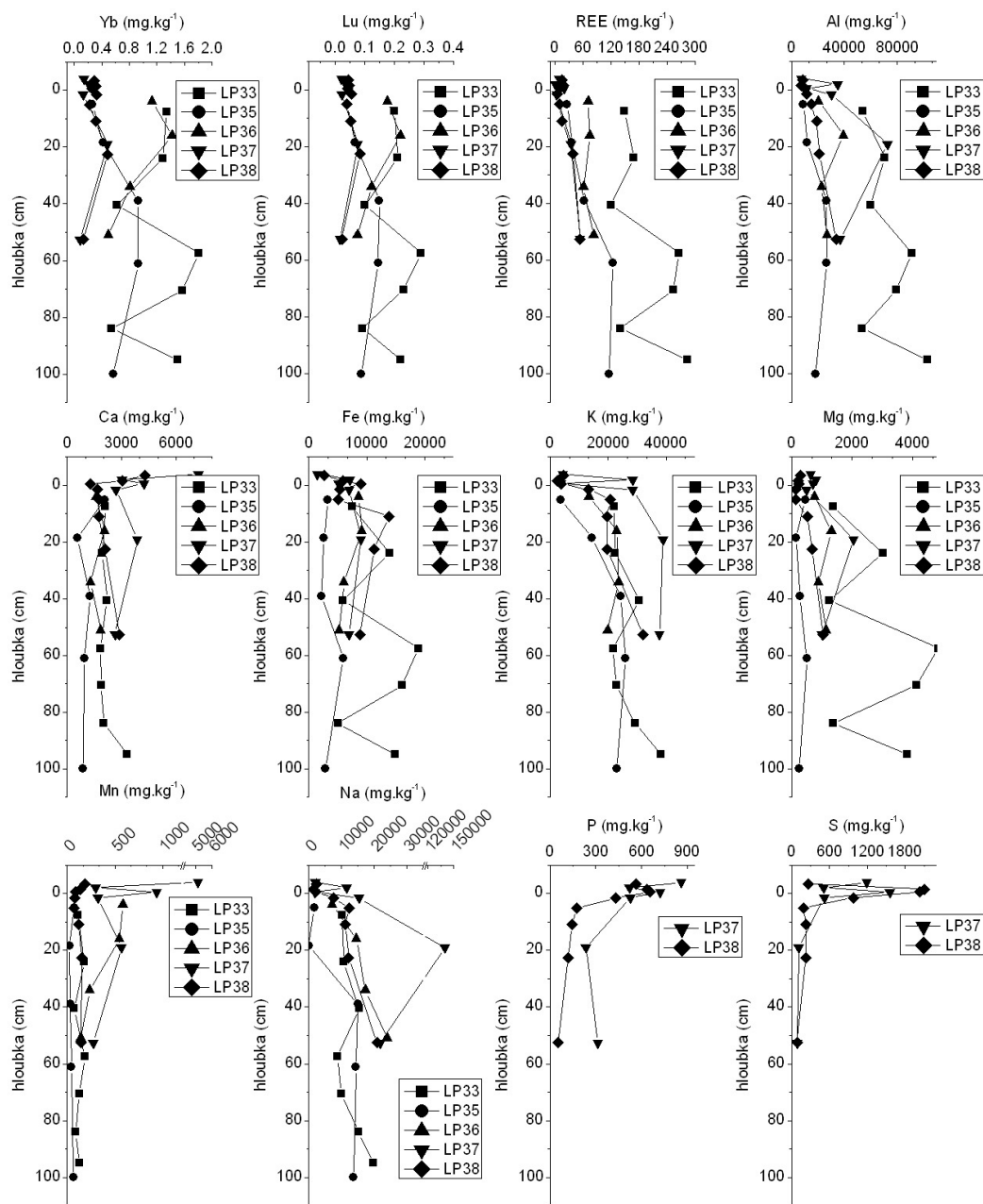
potoční sediment		
	průměr	σ
	mg.kg ⁻¹	
Y	20	6
La	37	0,6
Ce	82	4
Pr	9,2	0,4
Nd	34	2
Sm	6,9	1
Gd	6,1	1
Tb	0,84	0,2
Dy	4,4	1
Ho	0,8	0,2
Er	2,1	0,6
Tm	0,29	0,08
Yb	1,9	0,5
Lu	0,27	0,07
Σ REE+Y	210	20
	mg.kg ⁻¹	
Al	39000	2000
Ca	5400	200
Fe	15000	6000
K	19000	6000
Mg	1900	500
Mn	1300	800
Na	11000	4000
P	560	200
S	1400	500

Publikované koncentrace pro vybrané REE v potočném sedimentu povrchových toků protékajících oblastmi s granitickým podložím se pohybují v širokém rozmezí 8,4–1007 mg.kg⁻¹ pro La a 0,3–5,65 mg.kg⁻¹ pro Yb (Lee et al. 2008).

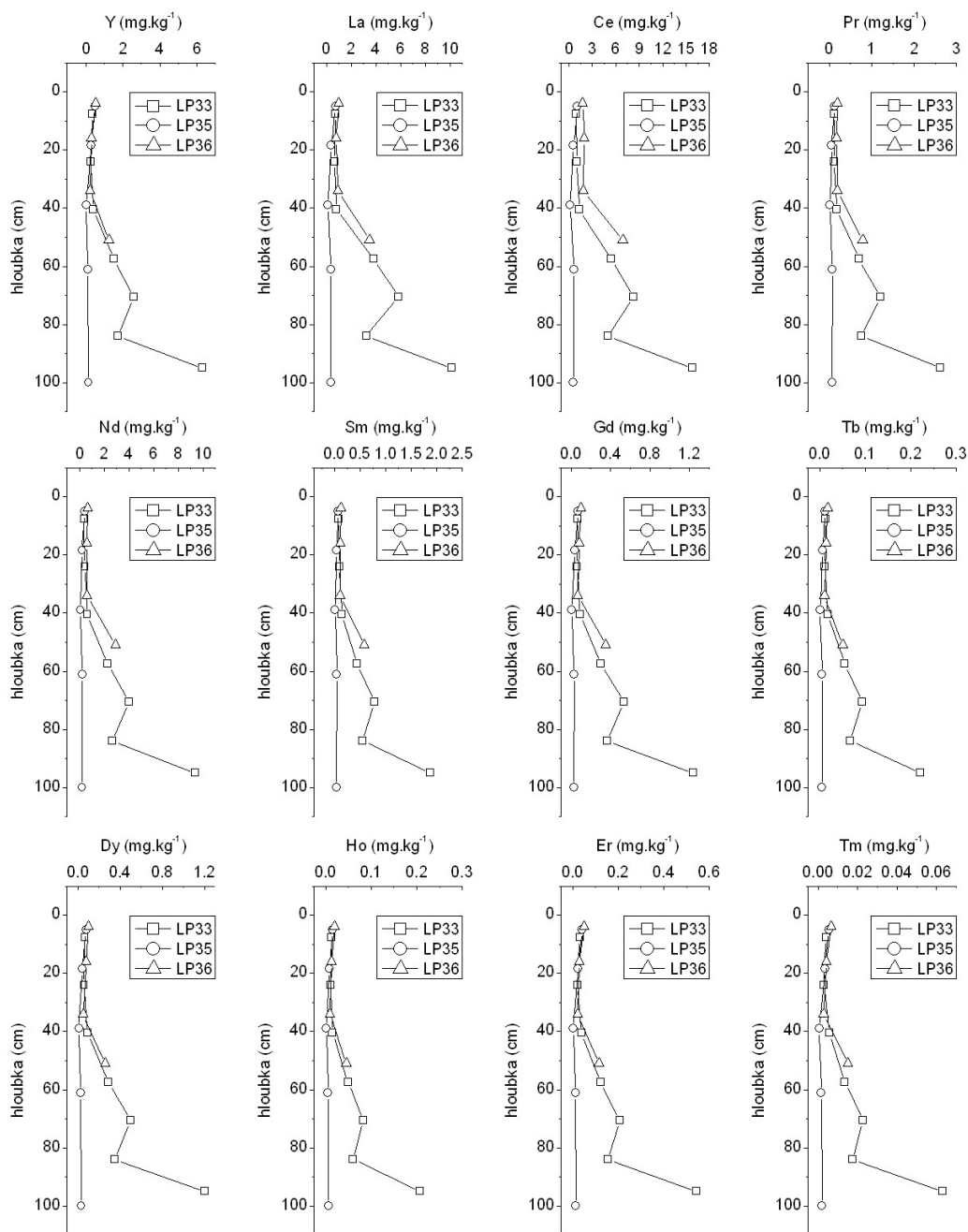
Vývoj celkových koncentrací REE v závislosti na hloubce v půdním profilu je znázorněn na Obr. 7. a 8. Na Obr. 9 a 10. je tato závislost vykreslena pro koncentrace REE v půdních vyluzích 0,1M HNO₃.



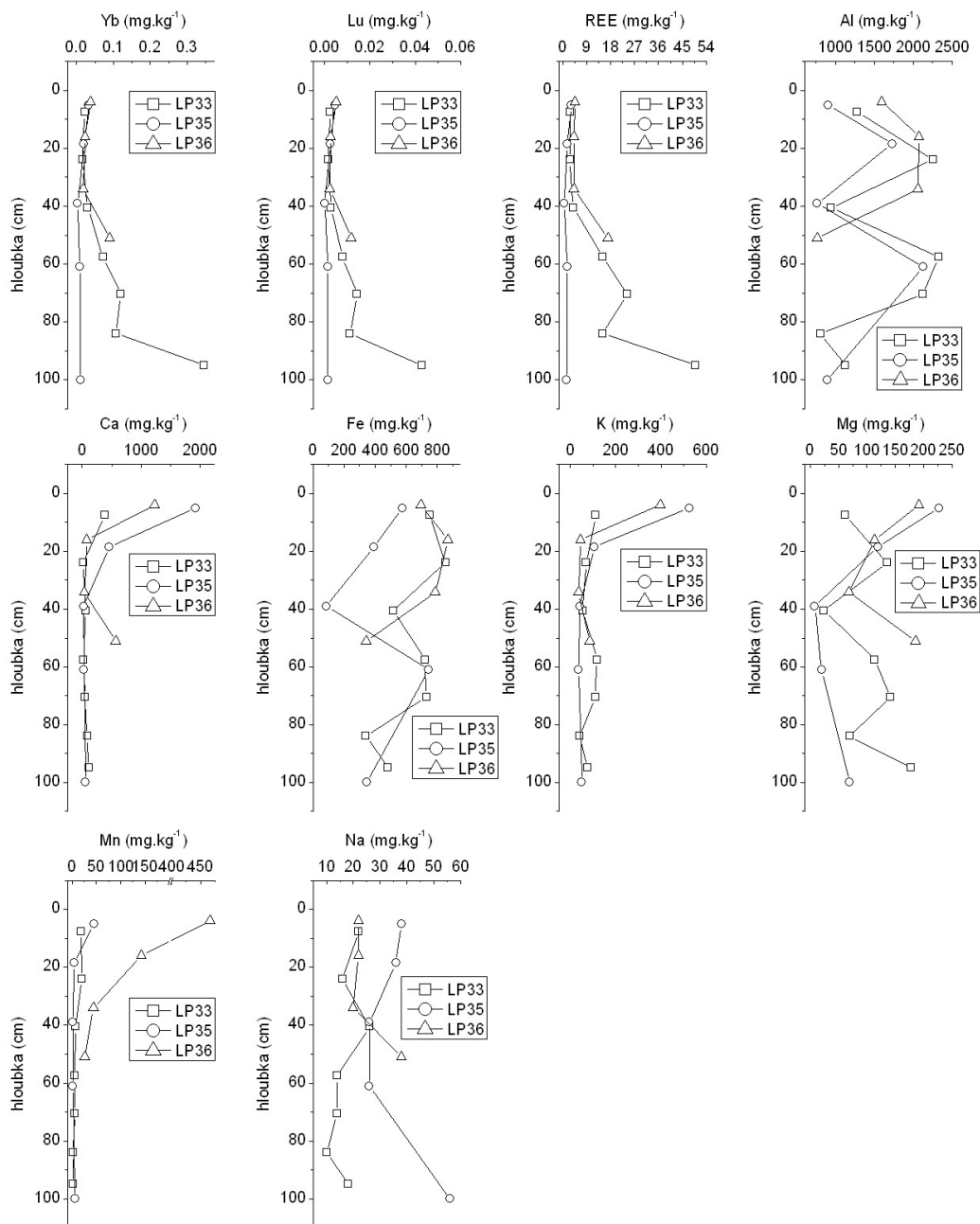
Obr. 7. Celkové koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdě v závislosti na hloubce v půdním profilu na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38.



Obr. 8. Celkové koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdě v závislosti na hloubce v půdním profilu na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38 - pokračování.



Obr. 9. Koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdních vyluzích 0,1M HNO₃ na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38 v závislosti na hloubce v půdním profilu.



Obr. 10. Koncentrace REE a dalších studovaných prvků v půdních vyluzích 0,1M HNO₃ na lokalitách LP33, LP35, LP36, LP37 a LP38 v závislosti na hloubce v půdním profilu - pokračování.

Srovnání jednotlivých půdních horizontů v rámci půdních profilů ukazuje, že hlavními faktory, které ovlivňují celkové koncentrace REE, jsou hloubka, obsah jílové frakce (< 0,001mm) a půdní pH. Obsah REE je nižší ve svrchních eluviálních horizontech, zatímco

v iluviálních horizontech se koncentrace REE zvyšují. Podobný průběh související s půdotvorným procesem je typický pro řadu dalších prvků, např. Al, Fe, K, Mg a Na.

Byla zjištěna kladná korelace koncentrací REE v celkových rozkladech s narůstající hloubkou ($K_{\Sigma\text{REE, hloubka}} = 0,41$, $p < 0,05$). Akumulaci REE ve spodních horizontech a ochuzení ve svrchních dokumentuje řada studií (např. Öhlander et al. 1996; Aubert et al. 2004; Viers a Wasserburg 2004; Stille et al. 2009).

Dominantním faktorem ovlivňujícím obsah REE v půdních horizontech je zrnitost, konkrétně obsah zrnitostní frakce $< 0,001\text{mm}$ označované jako jííl ($K_{\Sigma\text{REE, z.f.} < 0,001\text{mm}} = 0,55$; $p < 0,01$). S rostoucím pH půdy se zvyšuje i koncentrace REE, tato korelace je však těsně pod hladinou statistické významnosti ($K_{\Sigma\text{REE, H}^+} = -0,34$, $p < 0,1$ – protože veličina pH má logaritmický charakter byla tato veličina pro výpočet korelačního koeficientu přepočtena na koncentraci H^+ , záporná hodnota korelačního koeficientu značí, že zatímco koncentrace H^+ klesá, roste koncentrace REE).

Koncentrace jednotlivých REE vzájemně korelují ($K_{\text{REE, REE}} = 0,89 - 0,99$; $p < 0,01$), což odpovídá jejich velmi blízkým chemickým vlastnostem a koherentnímu chování.

Z ostatních stanovených prvků REE korelují s Al a Mg ($K_{\Sigma\text{REE, Al}} = 0,46$, $p < 0,05$; $K_{\Sigma\text{REE, Mg}} = 0,57$, $p < 0,01$). Navrátil (2003) popisuje korelaci Mg s obsahem jíílové frakce a za možné vysvětlení považuje vznik sekundárního chloritu zvětráváním podložního granitu s vysokým obsahem biotitu. Zmíněné korelace REE nasvědčují tomu, že ve spodních iluviálních horizontech dochází k sorpci REE na jíílové minerály vyvolané patrně i nárůstem pH ve srovnání se svrchními horizonty a že mezi tyto jíílové minerály patří pravděpodobně zejména chlorit.

Koncentrace REE v půdních výluzích $0,1\text{ M HNO}_3$ podléhají do větší míry závislosti na půdním pH než celkové koncentrace REE v půdě ($K_{\Sigma\text{REE, H}^+} = -0,62$, $p < 0,05$). Sorpce na jíílové minerály tedy pravděpodobně ovlivňuje jak celkové koncentrace REE v půdě, tak obsahy loužitelných REE. Také v jejich případě byla pozorována korelace s obsahem jíílové frakce, Al a Mg ($K_{\Sigma\text{REE, z.f.} < 0,001\text{mm}} = 0,71$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE, Al}} = 0,46$, $p < 0,05$; $K_{\Sigma\text{REE, Mg}} = 0,56$, $p < 0,05$).

Studie zkoumající zákonitosti vývoje koncentrací REE v půdě často uvádějí obsah organické hmoty jako hlavní půdní složku určující obsah REE (např. Aubert et al. 2004). V půdních profilech z povodí Lesního potoka však byla zjištěna záporná korelace s celkovými koncentracemi REE v půdě ($K_{\text{Gd-Lu, Cox}} = -0,37 - 0,44$, $p < 0,05$; v případě LREE je korelace

těsně za hladinou statistické významnosti $K_{La-Sm \text{ a } Y, Cox} = -0,27-0,35$, $p < 0,09$) i v půdních výluzech ($K_{\Sigma REE, Cox} = -0,61$, $p < 0,05$). Stanovení celkového organického uhlíku ukazují, že obsah organické hmoty je nejvyšší ve svrchních organických horizontech, zde může mimo jiné přispívat k nižšímu pH ($K_{H+, Cox} = 0,77$, $p < 0,01$). S rostoucí hloubkou obsah organické hmoty výrazně klesá zatímco pH roste ($K_{hloubka, Cox} = -0,89$, $p < 0,01$; $K_{hloubka, H+} = -0,61$, $p < 0,01$).

Koncentrace všech studovaných prvků v potočním sedimentu, se nejvíce blíží hodnotám zjištěným v půdním profilu na lokalitě LP33, která je situována v těsné blízkosti lokality LP6 (kde byl potoční sediment odebrán), avšak koncentrace prvků v potočním sedimentu i tyto hodnoty mírně převyšují.

3.1.1 Sekvenční extrakce

Sekvenční extrakce provedená se vzorky vybraných organických a minerálních půdních horizontů studovaných profilů a potočního sedimentu formy, ve kterých jsou REE a další studované prvky vázané. Extrakce byla provedena ve třech krocích, ve kterých byly odděleny jednotlivé frakce: prvky výměnné a vázané na karbonáty (E1), vázané na oxidy Fe a Mn (E2) a vázané na organickou hmotu a sulfidy (E3). Průměrné koncentrace prvků v jednotlivých frakcích ukazuje Tab. 6. Relativní obsah prvků vyjádřený v procentech a vztahený k celkovým koncentracím prvků v příslušných půdních horizontech a potočním sedimentu udává Tab. 7.

Největší část REE byla zjištěna ve frakci E3 obsahující REE mobilizované při loužení silnými oxidanty (HNO_3 , H_2O_2), což může znamenat vazbu na organickou hmotu a sulfidy, ale i rozpouštění fází, které se nerozpustily v předchozích krocích. Menší množství REE bylo zjištěno ve frakci E2 obsahující REE vázané na oxidy-hydroxidy Fe a Mn. Procento výměnných REE a vázaných na karbonáty je téměř zanedbatelné.

Hliník a Fe jsou podobně jako REE nejvíce obsaženy ve frakci E3 zahrnující prvky vázané na organickou hmotu. V menším množství jsou také ve frakci E2 prvků vázaných na oxidy Fe a Mn. Jejich procentuelní obsah je však ve všech frakcích nižší než procentuelní obsah REE. Zejména v případě Al je tento rozdíl velmi výrazný a naznačuje, že jeho hlavním zdrojem jsou minerály přítomné v reziduální fázi (minerální hmotě) půdy, která nebyla sekvenční extrakcí narušena. Vápník a Mg se vyskytují převážně ve formě výměnné a vázané na

karbonáty. Mangan se rovněž vyskytuje ve vyšším podílu ve formě výměnné a vázané na karbonáty, jen o málo nižší podíl však byl zjištěn i ve frakci prvků vázaných na oxidy Fe a Mn. Koncentrace K a Na byly ve všech frakcích oproti celkovému obsahu velmi nízké, což nasvědčuje tomu, že tyto prvky jsou přítomny zejména v minerálech v reziduální fázi půdy. Z analytických důvodů nebyly stanoveny P a S.

Tab. 6. Průměrné koncentrace REE a dalších studovaných prvků v jednotlivých frakcích získaných sekvenční extrakcí (E1 - prvky výměnné a vázané na karbonáty, E2 - vázané na oxidy Fe a Mn, E3 - vázané na organickou hmotu a sulfidy) v potočném sedimentu (a), organickém horizontu (b) a minerálním horizontu (c).

<i>sekvenční extrakce</i>									
	E1			E2			E3		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	mg.kg ⁻¹								
Y	0,56	0,02	0,067	5,7	0,12	0,13	14	1,2	0,26
La	0,59	0,017	0,16	7,3	0,18	0,36	20	2,1	0,59
Ce	1,2	0,037	0,31	13	0,25	0,64	56	4,4	2
Pr	0,13	0,0049	0,032	1,2	0,022	0,052	6,6	0,5	0,16
Nd	0,5	0,025	0,13	4,2	0,071	0,18	26	1,9	0,58
Sm	0,11	0,014	0,014	0,79	0,014	0,039	5,9	0,37	0,096
Gd	0,11	0,011	0,017	0,86	0,014	0,032	5	0,35	0,1
Tb	0,018	0,00074	0,0028	0,15	0,00074	0,0049	0,71	0,049	0,0099
Dy	0,06	0,0015	0,0074	0,82	0,017	0,02	3,7	0,25	0,077
Ho	0,018	0,00074	0,0028	0,16	0,0028	0,0049	0,61	0,047	0,015
Er	0,048	0,0074	0,0074	0,38	0,0099	0,015	1,6	0,12	0,032
Tm	0,0088	0,00074	0,00074	0,048	0,00074	0,00074	0,2	0,017	0,0028
Yb	0,025	0,0022	0,0036	0,24	0,015	0,0099	1,2	0,099	0,03
Lu	0,0056	0,00074	0,00074	0,031	0,00074	0,00074	0,15	0,015	0,0049
ΣREE+Y	3,3	0,14	0,75	35	0,71	1,5	140	11	3,9
	mg.kg ⁻¹								
Al	970	22000	660	2800	38000	290	6400	120	1500
Ca	1500	2700	3600	500	5600	1700	2600	360	400
Fe	1200	6500	42	7400	21000	190	3500	48	2100
K	93	13000	130	91	13000	180	2100	210	59
Mg	240	910	550	210	2400	140	410	95	50
Mn	270	280	1400	530	2200	450	570	13	13
Na	33	7700	65	34	7400	16	970	27	12

Srovnání organických a minerálních horizontů ukazuje, že zatímco v organickém horizontu je ve frakci E3 vázáno okolo 30% REE, v minerálním horizontu je to pouze okolo 3%. Procentuelní obsah REE vázaných ve frakci E3 převažuje nad obsahem REE vázaných ve frakci E2 zhruba desetkrát v organickém horizontu, ale pouze zhruba dvakrát v minerálním horizontu. REE ve výměnné formě a vázané na karbonáty jsou zastoupeny v minimálním množství. S ohledem na mocnost půdních horizontů a koncentrace REE tedy hraje v půdě

v konečném důsledku větší roli sorpce REE na jílové minerály v minerálních horizontech než vazba REE na organickou hmotu v organických horizontech.

Tab. 7. Procentuelní obsah lanthanoidů a hlavních prvků v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce (E1 - prvky výměnné a vázané na karbonáty, E2 - vázané na oxidy Fe a Mn, E3 - vázané na organickou hmotu a sulfidy) vztažený k celkovým koncentracím prvků v potočném sedimentu (a), organickém horizontu (b) a minerálním horizontu (c).

<i>sekvenční extrakce</i>									
	E1			E2			E3		
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
	%								
Y	2,8	0,6	0,9	29,0	3,2	1,7	70,0	33,0	3,6
La	1,6	0,2	0,8	20,0	2,6	1,9	55,0	30,0	3,1
Ce	1,4	0,3	0,8	16,0	2,0	1,7	68,0	36,0	5,1
Pr	1,4	0,3	0,7	13,0	1,5	1,2	71,0	33,0	3,6
Nd	1,5	0,5	0,8	12,0	1,3	1,1	76,0	34,0	3,7
Sm	1,6	1,2	0,5	12,0	1,2	1,4	85,0	35,0	3,5
Gd	1,9	0,8	0,7	14,0	0,9	1,3	82,0	24,0	4,2
Tb	2,1	0,6	1,0	18,0	0,6	1,7	84,0	42,0	3,4
Dy	1,4	0,2	0,5	19,0	2,9	1,3	83,0	42,0	5,1
Ho	2,2	0,5	1,0	20,0	2,0	1,8	76,0	33,0	5,3
Er	2,2	1,7	0,8	18,0	2,3	1,7	75,0	27,0	3,6
Tm	3,0	1,1	0,5	16,0	1,1	0,5	69,0	26,0	1,9
Yb	1,4	0,6	0,4	13,0	4,2	1,0	64,0	28,0	2,9
Lu	2,1	1,6	0,5	12,0	1,6	0,5	56,0	32,0	3,1
ΣREE+Y	1,6	0,4	0,8	17,0	2,1	1,6	69,0	33,0	4,2
	%								
Al	1,5	1,3	2,3	4,6	8,8	2,9	8,3	16,0	7,5
Ca	57,0	30,0	1,3	12,0	45,0	0,5	2,9	17,0	1,4
Fe	0,2	0,6	0,8	28,0	10,0	6,7	43,0	40,0	26,0
K	0,7	7,6	0,4	0,2	1,8	0,2	0,7	2,0	0,4
Mg	25,0	25,0	2,4	2,5	13,0	2,4	19,0	12,0	22,0
Mn	67,0	49,0	15,0	36,0	36,0	48,0	9,8	14,0	9,0
Na	0,5	1,4	0,3	0,2	0,6	0,1	0,4	1,6	0,4

Koncentrace REE v jednotlivých frakcích sekvenční extrakce vzorků potočního sedimentu převyšují tyto hodnoty organických a minerálních horizontů jak relativně, tak v absolutní míře. Potoční sediment se vyznačuje vysokými koncentracemi REE, které převyšují koncentrace REE v půdě. Důvodem může být vysoký obsah organické hmoty, na kterou se REE sorbují (Dia et al., 2000; Ingri et al., 2000; Johannesson et al. 2004; Pourret et al., 2007a,b). Podle výsledků sekvenční extrakce je okolo 70% REE v potočném sedimentu vázáno ve frakci E3. Ve srovnání s organickými a minerálními horizonty půd je však v sedimentu obsaženo i větší relativní množství REE v ostatních frakcích, tedy ve formě výměnné a vázané na karbonáty a ve formě oxidů Fe a Mn.

Speciace REE loužícími metodami by si však ještě zasloužila další studium, neboť vzhledem k exponenciálnímu nárůstu REE při postupném loužení nelze vyloučit „kinetické“ rozpouštění stabilních minerálů REE (silikátů) jako příčinu nárůstu ve frakcích E1 až E3, což může znamenat, že ve skutečnosti nehraje roli sorpce na jednotlivé minerály či organickou hmotu, ale od začátku loužení dochází k uvolňování REE z jiných forem a nárůstu jejich množství ve výluzích.

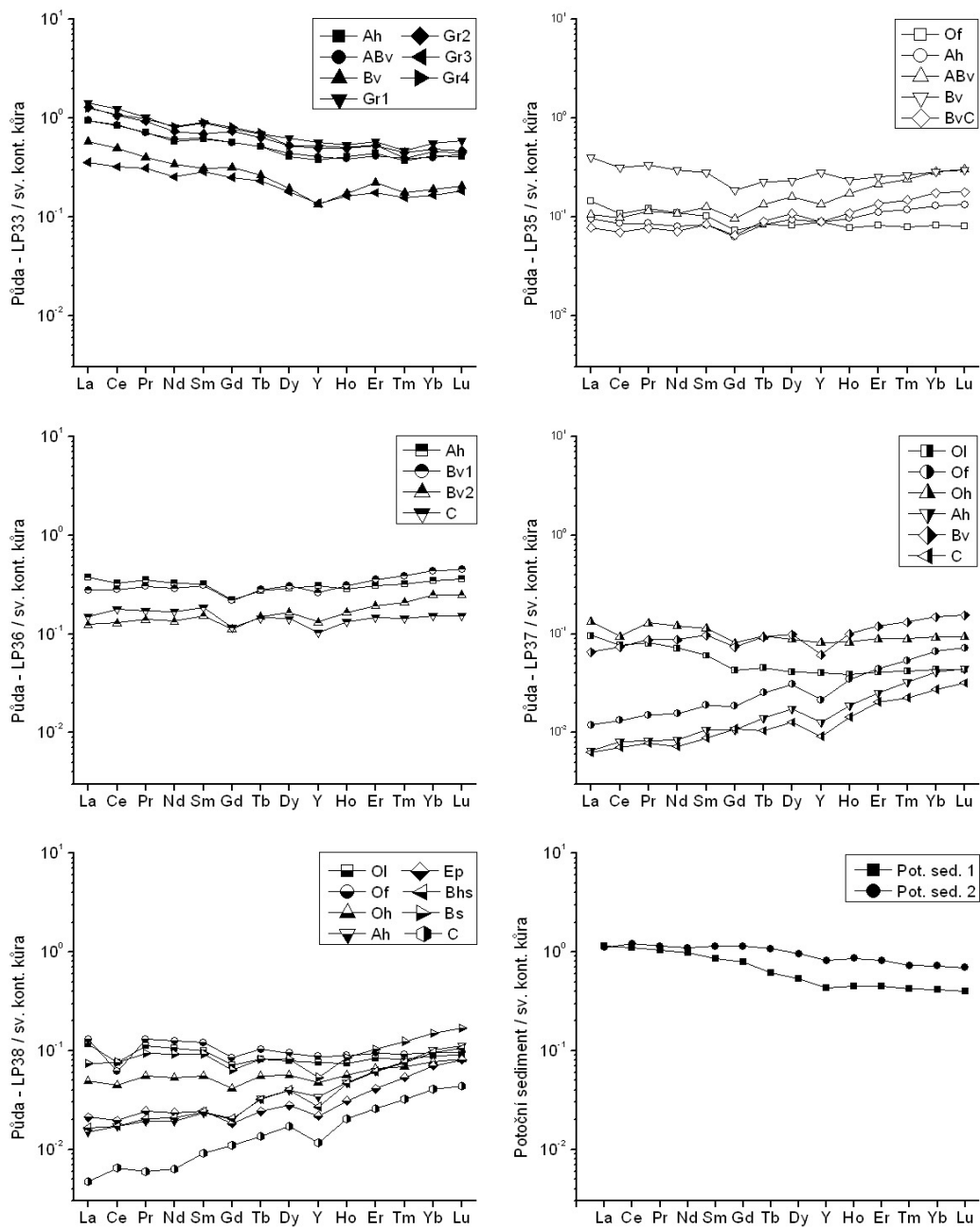
3.1.2 Normalizované distribuční křivky REE v půdě

Normalizované distribuční křivky REE v půdě a v půdních výluzích 0,1M HNO₃ na lokalitách v povodí Lesního potoka jsou zakresleny na Obr. 11. a 12.

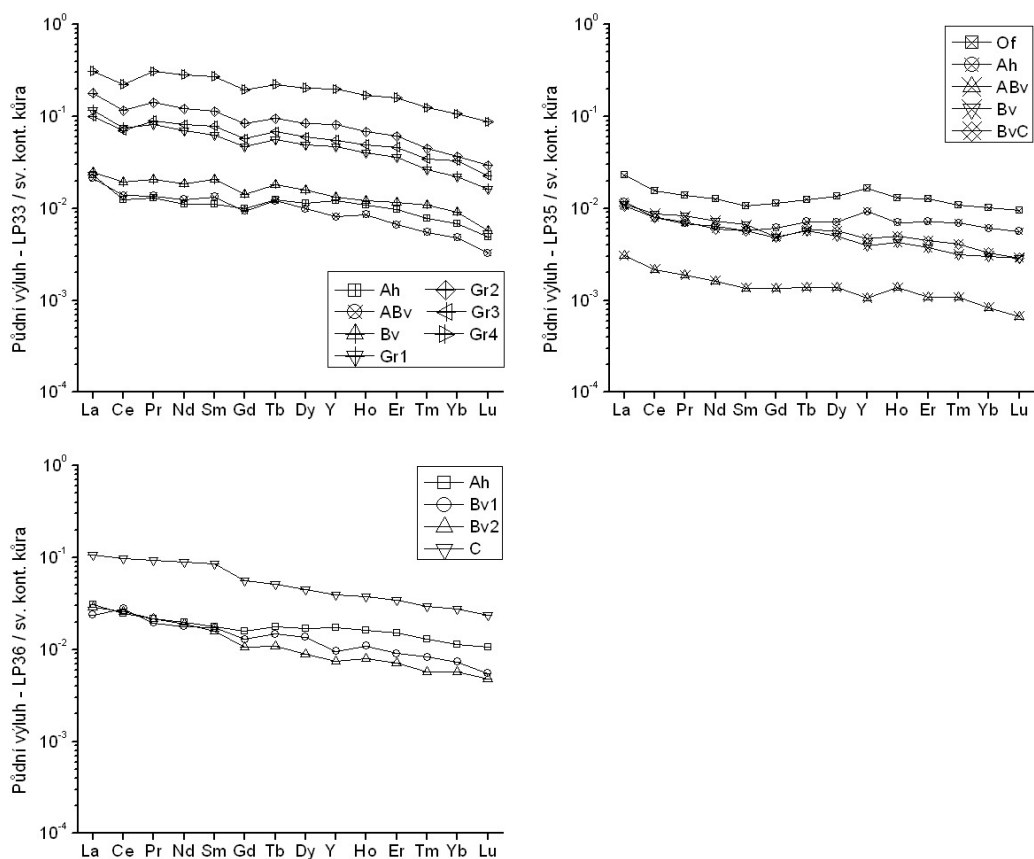
Normalizované distribuční křivky REE v půdě jsou ploché. Poměr (La/Yb)_N s průměrnou hodnotou 1,0±0,1 nenaznačuje ochuzení LREE ani HREE. Mírné ochuzení HREE je znatelné u normalizovaných distribučních křivek REE v půdních výluzích, kde průměrný poměr (La/Yb)_N činí 3,6±0,9, a v potočném sedimentu, kde je průměrná hodnota poměru (La/Yb)_N 2,1 ±0,6. Pravděpodobnou příčinou tohoto ochuzení je menší mobilita HREE. Díky svému menšímu iontovému poloměru jsou LREE ve srovnání s HREE považovány za méně kompatibilní prvky v mřížkách krystalických silikátů (Taylor a McLennan 1985). Studie mobility REE v půdních profilech ukazují, že LREE jsou mobilizovány přednostně (např. Nesbitt 1979). LREE jsou také slaběji sorbovány na minerální povrchy. Coppin et al. (2002) ukázali, že na povrchy illitu a smektitu jsou silněji sorbovány HREE a pH absorpční hrany klesá s rostoucím atomovým číslem. Navíc v kyselém prostředí jsou HREE přednostně sorbovány na oxidy-hydroxidy Fe (Bau 1999; Gammons et al. 2003, 2005; Verplanck et al. 2004).

V některých půdních horizontech z povodí Lesního potoka se objevuje mírně negativní ceriová anomálie, avšak průměrný poměr Ce/Ce* v půdě dosahuje hodnoty 1,0±0,5, v potočném sedimentu 1,05±0,04 a v půdních výluzích 1,1±0,2.

K frakcionaci Y a Ho v půdě ani potočném sedimentu nedochází neboť poměr Y/Ho je velmi blízký hodnotě svrchní kontinentální kůry 26,1 (Kamber et al. 2005). Jeho průměrné hodnoty v půdě jsou 21,1±4,6, v potočném sedimentu 25,0±0,2 a v půdních výluzích 26,7±3,7.



Obr. 11. Normalizované distribuční křivky REE v půdě odebrané na lokalitách LP 33, LP35, LP36, LP37 a LP38 a potočního sedimentu (Y je vloženo mezi Dy a Ho).



Obr. 12. Normalizované distribuční křivky REE ve vylúžích 0,1M HNO₃ vzorků půdy odebrané na lokalitách LP 33, LP35 a LP36 (Y je vloženo mezi Dy a Ho).

3.2 Povrchová voda

Koncentrace REE a dalších studovaných prvků v povrchové vodě filtrované membránovým filtrem o velikosti pórů 0,45 μ m jsou uvedeny v Tab. 8., dále jsou zde doplněny vybrané fyzikální a chemické vlastnosti povrchové vody v době odběru zpracovávaných vzorků. Při dalším vyhodnocení byla data rozdělena do třech skupin na základě aktuálního průtoku v době odběru vzorku povrchové vody. Do první skupiny byly zařazeny vzorky odebrané za průtoku povrchové vody nižšího než je hodnota 1. kvartilu (<25%), do druhé skupiny vzorky odebrané za průtoku, jehož velikost spadala mezi hodnoty 1. a 3. kvartilu (25-50%), a do třetí skupiny pak náležely vzorky odebrané za průtoku vyššího než je hodnota 3. kvartilu (>75%). Mediány koncentrací prvků a dalších parametrů příslušných skupin povrchové vody rozlišených na základě různé velikosti průtoku jsou rovněž uvedeny v Tab. 8.

Tab. 8. Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků a fyzikální a chemické vlastnosti povrchové vody v povodí Lesního potoka, filtrované filtrem o velikosti 0,45 μ m jednak celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku.

povrch.voda					
(filtr. 0.45 um)	průměr	δ	průtok <25%	průtok 25-50%	průtok >75%
teplota vody (oC)	7,8	5	9,2	8,9	4,6
průtok (L.s-1)	2,28	3	0,03	1,16	6,29
vodivost (uS.cm)	155	27	170	150	150
pH	5,09	0,4	5,37	5,11	4,90
Eh (mV)	255	187	106	324	264
$\mu\text{g.L}^{-1}$					
Y	1,2	0,4	1,2	1,3	1,1
La	0,96	0,4	0,88	1,1	0,85
Ce	2	0,7	1,9	2,2	1,8
Pr	0,32	0,1	0,29	0,35	0,28
Nd	1,3	0,5	1,2	1,4	1,1
Sm	0,3	0,1	0,28	0,33	0,26
Gd	0,22	0,07	0,21	0,24	0,19
Tb	0,038	0,01	0,037	0,042	0,033
Dy	0,21	0,08	0,21	0,23	0,19
Ho	0,042	0,01	0,042	0,045	0,036
Er	0,12	0,04	0,12	0,13	0,1
Tm	0,017	0,005	0,017	0,018	0,015
Yb	0,11	0,03	0,11	0,11	0,095
Lu	0,015	0,004	0,015	0,016	0,013
$\Sigma\text{REE+Y}$	6,9	2	6,5	7,5	6,1
mg.L^{-1}					
Al	0,6	0,3	0,51	0,65	0,73
Ca	16	3	18	15	15
Fe	0,3	0,6	0,68	0,25	0,1
K	1,1	0,4	1,3	1	1,2
Mg	6,5	1	6,5	6,3	6,7
Mn	0,2	0,2	0,41	0,14	0,13
Na	8,6	1	10	8,4	7,7
P	0,04	0,03	0,077	0,023	0,041
Si	13	2	15	13	11

Publikované koncentrace vybraných REE v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μ m se pohybují v rozmezí 0,008–0,38 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pro La a 0,001–0,033 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pro Yb (Tricca et al. 1999; Aubert et al. 2001; Stille et al. 2006b). Stejně jako v případě půdy je toto srovnání zaměřeno pouze na studie provedené v zalesněném povodí s granitickým podložím, situovaném ve venkovské oblasti v mírném klimatickém pásmu.

Určité stopové prvky, díky svým chemickým vlastnostem, bývají v přírodních vodách sorbovány na koloidní částice různých velikostí. Za účelem prozkoumání možné sorpce byly vzorky povrchové vody filtrovány nejen standardně používaným filtrem o velikosti pórů 0,45

µm, ale také filtrem o velikosti pórů 0,01 µm. Tab. 9. udává přehled koncentrací studovaných prvků v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,01 µm a výčet vybraných fyzikálních a chemických vlastností povrchové vody v době odběru zpracovávaných vzorků a stejně jako Tab. 8. také přehled zkoumaných veličin v závislosti na průtoku. Odlišné hodnoty základních fyzikálních a chemických vlastností povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů 0,01 µm oproti hodnotám uvedeným v Tab. 8. výsledků týkajících se povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 µm jsou způsobeny kratším obdobím systematického odběru vzorků.

Tab. 9. Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků a fyzikální a chemické vlastnosti povrchové vody v povodí Lesního potoka filtrované filtrem o velikosti pórů 0,01µm celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku.

povrch.voda					
(filtr. 0,01 um)	průměr (n=20)	δ	průtok <25% (n=5)	průtok 25- 50% (n=10)	průtok >75% (n=5)
teplota vody (oC)	8,9	5	7	10,4	7,8
průtok (L.s-1)	2,11	4	0,01	0,65	7,15
vodivost (uS.cm)	141	22	154	141	129
pH	5,26	0,5	5,15	5,41	4,96
Eh (mV)	222	184	106	301	226
µg.L-1					
Y	1,2	0,4	1,3	1,2	1
La	0,9	0,3	0,98	0,93	0,77
Ce	2	0,7	2,1	2,1	1,6
Pr	0,32	0,1	0,34	0,33	0,27
Nd	1,3	0,4	1,4	1,4	1,1
Sm	0,31	0,1	0,34	0,32	0,27
Gd	0,24	0,07	0,26	0,24	0,21
Tb	0,039	0,01	0,044	0,04	0,033
Dy	0,23	0,08	0,26	0,23	0,18
Ho	0,044	0,01	0,049	0,044	0,037
Er	0,12	0,04	0,14	0,13	0,099
Tm	0,018	0,005	0,02	0,018	0,015
Yb	0,11	0,04	0,13	0,12	0,095
Lu	0,017	0,005	0,019	0,017	0,014
ΣREE+Y	6,8	2	7,3	7,1	5,7
mg.L-1					
Al	0,47	0,2	0,33	0,47	0,62
Ca	13	2	15	11	13
Fe	0,62	1	1,7	0,36	0,1
K	1,1	0,5	1,5	0,87	0,98
Mg	4,9	0,9	4,9	4,6	5,4
Mn	0,22	0,2	0,46	0,17	0,096
Na	7,4	1	8,7	7	6,7
P	0,051	0,04	0,081	0,034	0,054
Si	12	2	14	12	10
SO4-	60	10	60	56	66

Koncentrace aniontů a celkového organického uhlíku v povrchové vodě byly stanoveny ve vzorcích nefiltrované vody (Tab. 10.).

Tab. 10. Koncentrace hlavních iontů v povrchové vodě v povodí Lesního potoka celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku (*hodnoty vyznačené kurzívou byly vypočteny z hodnot pod mezí detekce*).

povrch.voda					
(nefiltr.)	průměr	δ	průtok <25%	průtok 25- 50%	průtok >75%
mg.L ⁻¹					
F-	0,72	0,1	0,74	0,71	0,73
Cl-	4,7	0,7	5,4	4,7	4,1
SO4-	68	10	68	67	71
NO3-	2,3	3	0,77	2,7	3,2
NH4+	0,019	0,02	0,029	0,014	0,016
TOC	9,9	3	11	9,5	10

Nebyl prokázán statisticky významný rozdíl mezi koncentracemi REE v povrchové vodě filtrované filtry o velikosti pórů 0,45 μm a 0,01 μm . Průkazný rozdíl byl shledán pouze u koncentrací Si, který je znám tvorbou koloidů.

Přestože průměrné koncentrace REE jsou mírně vyšší ve vzorcích odebraných za nízkého průtoku, statisticky významný rozdíl nebyl prokázán. Tento rozdíl byl prokázán naopak u koncentrací Al, Fe, Mn, Na, Si, v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μm i 0,01 μm , a u Cl⁻ a NO₃⁻ v nefiltrované povrchové vodě.

Z toho pouze u Al a NO₃⁻ byly vyšší koncentrace zjištěny u vzorků odebraných za vysokého průtoku, zatímco u Fe, Mn, Na, Si a Cl⁻ byly vyšší koncentrace zjištěny u vzorků odebraných za nízkého průtoku.

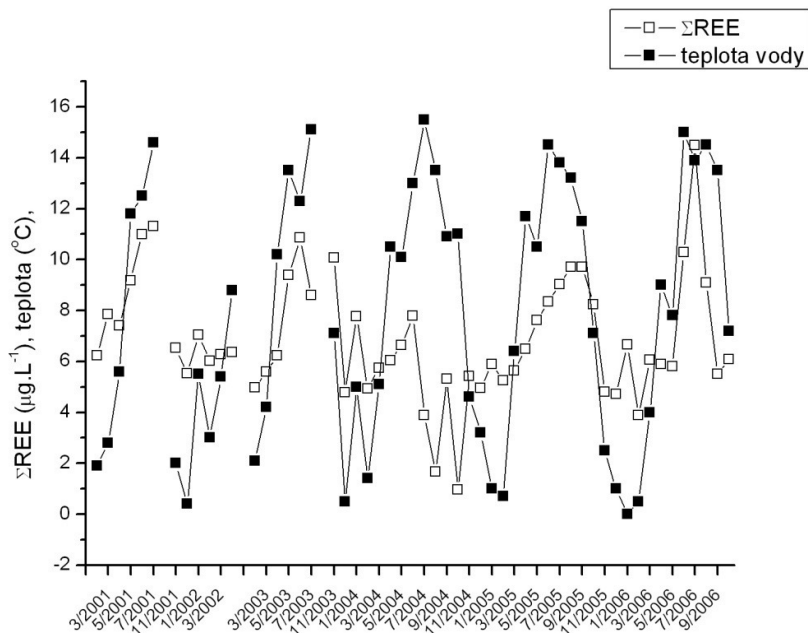
Za určující faktory, které mají nejvýznamnější vliv na koncentrace REE v povrchových tocích, bývá považováno geologické podloží (Keasler a Loveland 1982; Hall et al. 1995; Tricca et al. 1999). Někteří autoři však dominantní vliv spatřují v chemických vlastnostech vodního prostředí, zejména pH a Eh povrchové vody (Goldstein and Jacobsen 1988; Smedley 1991; Sholkovitz 1992,1995). Ze souvisejících pozorování plyne, že koncentrace REE ve vodách klesají s rostoucím pH (Bau 1999; Verplanck et al. 2004; Bozau et al. 2004). Tento jev je přičítán adsorpci REE na srážející se oxihydroxidy Fe a Al, ke které dochází při pH vyšším než 6, zatímco při pH nižším než 5 REE zůstávají v roztoku i za přítomnosti koloidů Fe a Za rostoucích hodnot pH pohybujících se v intervalu 5,1 až 6,6 jsou REE z roztoku

odstraňovány částečně. Tímto způsobem dochází k jejich frakcionaci, neboť v daném rozmezí pH jsou HREE sorbovány ve větší míře než LREE (De Carlo et al. 2000).

Citované studie však většinou porovnávají různé typy povrchové vody z oblastí s rozdílným geologickým podložím. Chemické a fyzikální vlastnosti těchto vod jsou díky tomu velmi různorodé. V případě Lesního potoka se jedná však pouze o jednu oblast a její vývoj v čase. Z toho důvodu zde zůstává řada faktorů působících na koncentrace REE konstantní a jiné, například pH, se pohybují v relativně úzkém rozmezí hodnot. Korelace mezi koncentrací H^+ a koncentracemi REE v povrchové vodě v povodí LP nebyla zjištěna. Koncentrace H^+ statisticky významně koreluje s velikostí průtoku ($K_{H^+, \text{průtok}} = 0,7, p < 0,01$) a tedy s rostoucím průtokem povrchové vody klesá pH. Nejvyšší hodnoty pH byly naměřeny v období sucha při nulovém průtoku. Tato souvislost průtoku a pH má zásadní vliv na koncentrace některých prvků v povrchové vodě. Ze studovaných prvků se jedná o Al ($K_{Al, H^+} = 0,72, p < 0,01$; $K_{Al, \text{průtok}} = 0,54, p < 0,01$), Fe ($K_{Fe, H^+} = -0,71, p < 0,01$; $K_{Fe, \text{průtok}} = -0,60, p < 0,01$), Mn ($K_{Mn, H^+} = -0,55, p < 0,01$; $K_{Mn, \text{průtok}} = 0,50, p < 0,01$), Na ($K_{Na, H^+} = -0,28, p < 0,01$; $K_{Na, \text{průtok}} = -0,72, p < 0,05$), Si ($K_{Si, H^+} = -0,71, p < 0,01$; $K_{Si, \text{průtok}} = -0,88, p < 0,01$),

Cl ($K_{Cl, H^+} = -0,28, p < 0,01$; $K_{Cl, \text{průtok}} = -0,63, p < 0,05$), NO_3^- ($K_{NO_3^-, H^+} = 0,61, p < 0,01$; $K_{NO_3^-, \text{průtok}} = 0,55, p < 0,01$) a NH_4^+ ($K_{NH_4^+, H^+} = -0,30, p < 0,05$; $K_{NH_4^+, \text{průtok}} = -0,30, p < 0,05$). Mezi nimi se pouze koncentrace Al a NO_3^- zvyšují při rostoucím průtoku a rostoucí koncentraci H^+ (klesajícím pH), koncentrace ostatních prvků či sloučenin podléhají opačnému trendu, což značí záporná hodnota korelačního koeficientu.

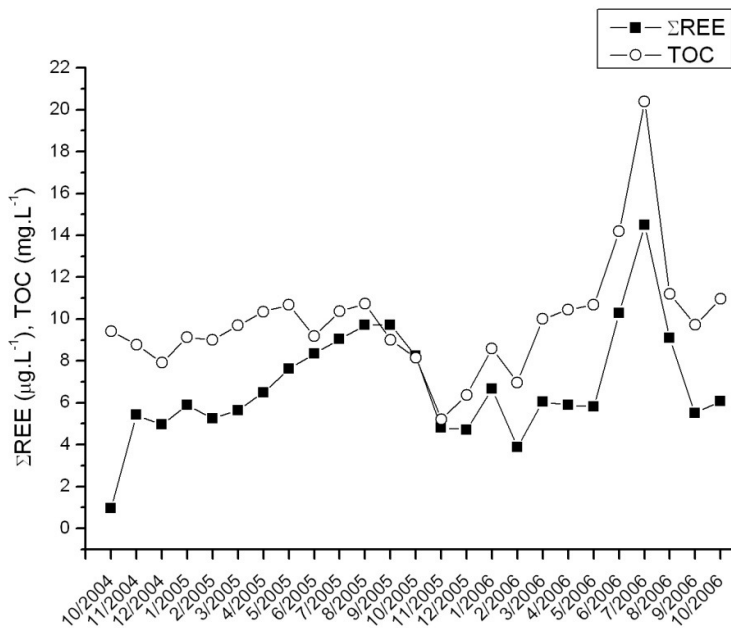
Absence korelací REE s koncentrací H^+ či velikostí průtoku povrchové vody dokládá, že REE do této skupiny prvků, jejichž koncentrace citlivě reagují na změny pH potažmo průtoku, nespádají. Výpočet korelačních koeficientů ukazuje na odlišné činitele bezprostředněji ovlivňující jejich geochemické chování v povrchové vodě. Kromě toho, že koncentrace REE v povrchové vodě jsou v důsledku blízkých chemických vlastností velmi silně korelovány vzájemně ($K_{REE} = 0,86 - 0,99$ a $p < 0,01$), koncentrace všech REE statisticky významně korelují s koncentracemi Fe, celkového organického uhlíku a teplotou atmosféry a vody ($K_{\Sigma REE, Fe} = 0,33, p < 0,05$; $K_{\Sigma REE, TOC} = 0,63, p < 0,01$; $K_{\Sigma REE, t_{atm}} = 0,47, p < 0,01$; $K_{\Sigma REE, t_{vody}} = 0,51, p < 0,01$). Změny koncentrací REE v závislosti na teplotě povrchové vody ukazuje Obr. 13. Vztah sumární koncentrace REE a obsahu celkového organického uhlíku (TOC) je znázorněn na Obr. 14. Analýzy TOC pokrývají kratší období studia koncentrací REE v povrchové vodě než měření teploty.



Obr. 13. Časový vývoj sumárních koncentrací REE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) ve vztahu k teplotě ($^{\circ}\text{C}$).

Výsledky korelační analýzy aplikované na data o koncentracích zkoumaných prvků v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01\mu\text{m}$ jsou podobného charakteru jako výsledky týkající se povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45\mu\text{m}$.

Ani v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01\mu\text{m}$ nedochází ke korelaci REE a koncentrace H^+ či průtoku povrchové vody. Do skupiny prvků, u nichž naopak korelace s koncentrací H^+ a průtokem povrchové vody byla prokázána, patří v povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01\mu\text{m}$ Al ($K_{\text{Al}, \text{H}^+} = 0,80$, $p < 0,01$; $K_{\text{Al}, \text{průtok}} = 0,70$, $p < 0,01$), Fe ($K_{\text{Fe}, \text{H}^+} = -0,83$, $p < 0,01$; $K_{\text{Fe}, \text{průtok}} = -0,67$, $p < 0,01$), Mn ($K_{\text{Mn}, \text{H}^+} = -0,75$, $p < 0,01$; $K_{\text{Mn}, \text{průtok}} = -0,67$, $p < 0,01$) a Si ($K_{\text{Si}, \text{H}^+} = -0,61$, $p < 0,01$; $K_{\text{Si}, \text{průtok}} = -0,74$, $p < 0,01$). U sodíku dochází také ke korelaci s koncentrací H^+ , korelace s průtokem však není statisticky průkazná na hladině významnosti 0.5 ($K_{\text{Na}, \text{H}^+} = -0,66$, $p < 0,01$; $K_{\text{Na}, \text{průtok}} = -0,41$, $p < 0,08$). Až na absenci korelace koncentrace Na s průtokem se jedná prvky, u kterých dochází ke korelaci jejich koncentrací s koncentrací H^+ a průtokem i v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45\mu\text{m}$.



Obr. 14. Časový vývoj sumárních koncentrací REE ($\mu\text{g.L}^{-1}$) v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$ ve vztahu ke koncentraci celkového organického uhlíku (mg.L^{-1}).

Stejně jako v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$ koncentrace REE korelují s koncentracemi Fe, celkového organického uhlíku a teplotou ($K_{\Sigma\text{REE}, \text{Fe}} = 0,72$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{TOC}} = 0,66$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, t_{\text{atm}}} = 0,67$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, t_{\text{vody}}} = 0,83$, $p < 0,01$). Navíc se v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01 \mu\text{m}$ objevuje korelace koncentrace REE s koncentrací Mn ($K_{\Sigma\text{REE}, \text{Mn}} = 0,50$, $p < 0,05$) na rozdíl od povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$, kde je tato korelace těsně nad stanovenou hladinou statistické významnosti.

Popsané souvislosti koncentrací studovaných prvků s veličinami jako je teplota a průtok povrchové vody, které jsou na prvním místě podřízeny změnám ročního období, naznačují, že koncentrace REE případně dalších analyzovaných prvků v povrchové vodě budou podléhat sezónní variabilitě. Vzorky povrchové a podzemní vody byly proto rozděleny podle doby odběru na zimní a letní, přičemž jako zimní sezóna je chápáno období od listopadu do dubna a jako letní sezóna období od května do října. V Tab. 11. jsou uvedeny průměrné koncentrace v letním a zimním období. Obě skupiny pak byly porovnány pomocí analýzy variance.

Tab. 11. Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných látek v letním a zimním období v povrchové vodě filtrované filtry o velikosti pórů 0,45 µm a 0,01 µm (*hodnoty vyznačené kurzívou byly vypočteny z hodnot pod mezí detekce*).

povrch.voda	(filtr. 0,45 µm)		(filtr. 0,01 µm)	
	Zima	Léto	Zima	Léto
	µg.L ⁻¹			
Y	1,1	1,5	0,98	1,4
La	0,83	1,2	0,72	1
Ce	1,7	2,5	1,5	2,4
Pr	0,27	0,4	0,25	0,36
Nd	1,1	1,6	1	1,5
Sm	0,26	0,37	0,25	0,35
Gd	0,19	0,28	0,19	0,25
Tb	0,032	0,05	0,029	0,043
Dy	0,18	0,26	0,16	0,25
Ho	0,035	0,052	0,033	0,048
Er	0,1	0,15	0,089	0,14
Tm	0,015	0,02	0,014	0,02
Yb	0,092	0,13	0,084	0,13
Lu	0,013	0,018	0,013	0,019
ΣREE+Y	6	8,5	5,4	7,8
	mg.L ⁻¹			
Al	0,72	0,56	0,59	0,46
Ca	15	14	14	13
Fe	0,11	0,33	0,12	0,37
K	1,1	1	0,94	0,91
Mg	6,8	5,9	5,4	4,5
Mn	0,12	0,21	0,11	0,19
Na	8,3	8,5	7,4	7,5
P	0,023	0,044	0,068	0,044
Si	12	14	11	12
SO ₄ ⁻			68	56
povrch.voda (nefiltr.)				
	Zima	Léto		
	mg.L ⁻¹			
F ⁻	0,73	0,72		
Cl ⁻	4,4	4,9		
SO ₄ ⁻	71	65		
NO ₃ ⁻	2,6	0,15		
NH ₄ ⁺	0,01	0,01		
TOC	8,9	11		

V souladu se zkoumanou hypotézou byly statisticky významné rozdíly shledány v průtoku, který je větší v zimě, a teplotě a pH povrchové vody, jejichž hodnoty jsou vyšší v létě.

Dále v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45µm byly statisticky významné rozdíly prokázány u REE, Fe, Mn, Si a celkového organického uhlíku, jejichž koncentrace

jsou vyšší v létě, a také u Al, Mg, SO_4^{2-} a NO_3^- , kde byly naopak změřeny vyšší koncentrace v zimě.

V povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01\mu\text{m}$ se statisticky významné rozdíly také projeví u koncentrací REE a Fe, které jsou vyšší v létě, a dále u koncentrace SO_4^- , která je vyšší v zimě.

Podobná sezónní variabilita v koncentracích stopových prvků včetně La, popřípadě celé skupiny REE, a souvislost s teplotou a koncentrací organického uhlíku byla zaznamenána v povrchovém toku, který je součástí mokřinného povodí Kervidy-Coët Dan ve francouzské Bretani (Olivie-Lauquet et al. 2001) a v podzemní vodě mokřinného povodí Petit Hermitage (Gruau et al. 2004).

V obou případech byl vzestup koncentrací stopových prvků v povrchovém toku spojen s nárůstem koncentrací DOC, Fe a Mn a poklesem Eh a nárůstem teploty v mokřinách.

Tyto změny jsou vysvětlovány mikrobiální činností, kdy mikroorganismy využívající půdní Fe a Mn jako elektronové akceptory vyvolávají změnu v redoxních podmínkách a současně způsobují nárůst DOC. Mikrobiální aktivita pak také zvyšuje míru chemického zvětrávání vedoucí k uvolňování stopových prvků, včetně REE, do roztoku.

Různé varianty možného průběhu podává Gruau et al. (2004):

V zavodněném prostředí je omezen přísun kyslíku, proto musí mikrobiální populace během rozkladu organické hmoty využívat jiné elektronové akceptory. Těmi jsou oxidy-hydroxidy Fe a Mn, které mají schopnost silně adsorbovat REE (Bau, 1999; Ohta and Kawabe 2001 in Gruau). Tím je vysvětlen nárůst koncentrací REE společně s koncentracemi Fe a Mn. Nárůst koncentrací organického uhlíku může být výsledkem současného loužení a fragmentace půdní organické hmoty bakteriemi (Harrison a Mann 1975) nebo zvýšené exsudace rozpuštěných organických sloučenin vegetací spojené s nárůstem teploty (Briggs et al. 1993). Tyto organické sloučeniny mohou v komplexech vázat REE uvolněné z oxidů-hydroxidů Fe a Mn (Tang a Johannesson 2003).

Alternativní hypotézou, je, že REE nejsou v zamokřených půdách sorbovány na oxidy-hydroxidy Fe a Mn, ale přímo na organickou hmotu a k nárůstu koncentrací REE může docházet pomocí výše zmíněné fragmentace půdní organické hmoty, přičemž současný nárůst

koncentrace Fe a Mn je vysvětlován stejně jako v předcházejícím případě rozpouštěním oxidů-hydroxidů Fe a Mn v redukčním půdním prostředí. Případně může docházet k redukční desorpci REE vázaných na organickou hmotu, která je sorbovaná na povrch oxidů-hydroxidů Fe a Mn.

Uvedené možnosti lze považovat také za pravděpodobné vysvětlení pro nárůst koncentrací REE spojený s nárůstem teploty a koncentrace celkového organického uhlíku v povodí Lesního potoka. Přestože povodí Lesního potoka není tvořené mokřinami, hraje zde patrně velkou roli zamokřená příbřežní zóna potoka. Větší korelace koncentrací REE s TOC než s Fe v povodí Lesního potoka svědčí více pro druhou výše uvedenou alternativu, a to, že REE jsou sorbovány přímo na organickou hmotu. A dále větší korelace koncentrací REE a Fe oproti Mn nasvědčuje většímu významu oxidů-hydroxidů Fe ve srovnání s oxidy-hydroxidy Mn. Absence korelace koncentrací REE a Eh je patrně způsobena tím, že v případě Lesního potoka bylo Eh měřeno v proudící a tedy lépe okysličené vodě na rozdíl od citovaných studií, kde bylo měření Eh prováděno přímo v mokřinách.

Zcela odlišnou závislost koncentrací REE v povrchové vodě na teplotě uvádí Gammons et al. (2005): v povrchovém toku odvodňujícím bývalou důlní oblast byly během dne pozorovány vyšší koncentrace rozpuštěných REE za chladnějších teplot v nočních hodinách a nižší koncentrace za vyšších teplot v odpoledních hodinách. Tento jev autoři vysvětlují jako výsledek sorpce REE na suspendované částice oxidů-hydroxidů Fe a Al, která probíhá ve větší míře za vyšších teplot. Toto vysvětlení nelze aplikovat v případě změn koncentrací REE v povrchové vodě v povodí Lesního potoka. Kromě odlišných chemických vlastností obou povrchových toků, je hlavním rozdílem opačný charakter teplotní závislosti, kdy na rozdíl od citované studie na Lesním potoce s teplotou koncentrace REE v povrchové vodě stoupá.

3.2.1 Iontově výměnná chromatografie a membránová dialýza povrchové vody

Pokles koncentrací REE při postupné filtraci vzorků skrze membránu s klesajícím rozměrem pórů naznačuje, že významné množství REE v přírodních vodách, původně považovaných za součást roztoku, je vázáno na koloidní částice (Sholkovitz 1995; Viers et al. 1997; Dia et al. 2000; Ingrid et al. 2000; Gruau et al. 2004; Johannesson et al. 2004; Pourret et al. 2007c)

To je přičítáno výskytu REE ve vodním prostředí v podobě iontu Ln^{3+} , který se vyznačuje velkým poměrem náboje ku iontovému poloměru, což napomáhá sorpci na suspendovaný koloidní materiál, kterým mohou být oxihydroxidy Fe, Al či Mn nebo organická hmota. REE se také mohou vyskytovat v podobě ternárních povrchových komplexů, které obecně představují strukturu povrch - ligand - kov a v konkrétních případech to může být huminová sloučenina, oxihydroxid a REE (Pourret 2007c). Anorganické i organické koloidy jsou v přírodních vodách velmi hojné. Jsou to mikroskopické částice o velikosti v rozsahu 1 μm až 1 nm. Pro svůj malý rozměr nevypadávají ze suspenze a v roztoku jsou unášeny Brownovým pohybem (Stumm a Morgan 1996).

Také ultrafiltrační studie vody mokřinného povodí Kervidy-Coët Dan, zmíněného v souvislosti s podobnou korelací teploty a organického uhlíku s koncentracemi REE, jaká se vyskytuje v povodí Lesního potoka, prokázaly, že 65% celkové koncentrace REE je vázáno na organickou hmotu, která se zde vyskytuje v koloidální formě (Dia et al. 2000).

Vliv koloidních částic na mobilitu REE v povrchové vodě z povodí Lesního potoka potvrzuje iontově výměnná chromatografie a membránová dialýza, jejíž výsledky shrnují Tab. 12. a 13. Oba experimenty byly prováděny v obdobích s nízkým a vysokým průtokem ($<0,2 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$ a $>2 \text{ L}\cdot\text{s}^{-1}$)

V případě povodí Lesního potoka se v průměru $60 \pm 21\%$ z celkové sumy REE v povrchové vodě vyskytuje jako součást nenabitých částic, ovšem toto procento se liší v závislosti na průtoku. Při malém průtoku je to $77 \pm 7\%$, při vysokém průtoku toto procento klesá na $32 \pm 1\%$.

Výsledky provedené dialýzy mají velmi podobný ráz. V průměru $49 \pm 17\%$ z celkové sumy REE v povrchové vodě vyskytuje v podobě částic větších než 1 kDa, tedy nikoliv v rozpuštěné formě. Toto procento se rovněž liší v závislosti na průtoku. Při malém průtoku je to $60 \pm 17\%$, při velkém průtoku $33 \pm 1\%$.

Z ostatních prvků má podobný charakter Fe, které se celkově se vyskytuje v průměru z $64 \pm 26\%$ v podobě nenabitých částic a ze $71 \pm 22\%$ ve formě částic větších než 1 kDa, při malém průtoku je to $85 \pm 9\%$ a $84 \pm 23\%$, zatímco za velkého průtoku pouze $32 \pm 15\%$ a $50 \pm 3\%$.

Tab. 12. Výsledky iontové výměnné chromatografie vyjádřené jako procentuální množství nenabitých částic v povrchové vodě v povodí Lesního potoka při nízkém a vysokém průtoku. Procenta jsou vztažena ke koncentracím příslušných prvků v původním nefiltrovaném a neokyseleném vzorku.

povrch.voda	% nenabitých č.		průtok <0.2		průtok >2	
	průměr	σ	L.s ⁻¹	σ	L.s ⁻¹	σ
Y	56	30	81	8	12	4
La	68	10	69	8	73	8
Ce	65	10	75	7	52	5
Pr	56	20	75	7	24	0,2
Nd	54	30	79	6	12	2
Sm	55	30	79	6	8	4
Gd	55	30	81	7	10	3
Tb	56	40	84	9	8	3
Dy	56	30	83	10	10	3
Ho	60	40	87	10	11	3
Er	58	30	85	8	11	5
Tm	56	30	83	5	11	5
Yb	60	30	84	5	14	8
Lu	62	40	88	4	11	5
Σ REE	60	20	77	7	32	1
Al	34	30	58	20	10	4
Ca	4	3	6	2	0,2	0,1
Fe	64	30	85	9	32	20
K	14	3	12	2	18	0,3
Mg	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1
Mn	0,5	0,3	0,5	0,3	1	0,3
Si	98	1	97	0,5	99	1

Velmi rozdílné výsledky byly zjištěny u Mn. V průměru $0,5 \pm 0,3\%$ je v podobě nenabitých částic a $20 \pm 7\%$ má velikost větší než 1kDa. Výše zmíněné hodnoty svědčí pro možnost, že REE jsou sorbovány na oxidy-hydroxidy Fe spíše než na oxidy-hydroxidy Mn. Ca, K a Mg jsou podobně jako Mn převážně součástí roztoku a množství, v jakém se vyskytují jakožto nenabitě částice, se v jejich případě v závislosti na průtoku příliš nemění.

Hliník lze zařadit zhruba na rozhraní dvou pomyslných skupin prvků převážně rozpuštěných a prvků převážně v koloidní formě. $34 \pm 27\%$ tohoto prvku se vyskytuje v podobě nenabitých částic a $40 \pm 24\%$ ve formě částic větších než 1kDa. Z analytických důvodů musely být z tohoto experimentu zcela nebo částečně vyřazeny Na, P, SO_4^{2-} a Si.

Tab. 13. Výsledky membránové dialýzy vyjádřené jako množství částic větších než 1 kDa v povrchové vodě v povodí Lesního potoka při nízkém a vysokém průtoku. Procenta jsou vztažena ke koncentracím příslušných prvků v původním nefiltrovaném a neokyseleném vzorku.

	povrch.voda % >1 kDa		průtok <0.2 L.s ⁻¹		průtok >2 L.s ⁻¹	
	průměr	σ		σ		σ
Y	43	20	53	20	27	2
La	51	20	60	20	37	1
Ce	51	20	62	20	36	1
Pr	53	20	65	20	35	0,1
Nd	53	20	64	20	35	3
Sm	49	20	60	20	32	0,1
Gd	51	20	66	10	28	0,2
Tb	45	20	57	20	27	1
Dy	48	20	61	20	29	1
Ho	44	20	57	20	27	1
Er	44	20	54	20	28	1
Tm	41	20	52	20	21	1
Yb	42	20	51	20	26	1
Lu	40	20	49	10	22	3
ΣREE+Y	49	20	60	20	33	1
Al	40	20	59	20	17	2
Ca	20	6	17	3	18	2
Fe	71	20	84	20	50	3
K	35	10	33	20	38	3
Mg	20	6	17	3	18	2
Mn	20	7	19	4	17	4
Na	31	40	12	2	69	60
SO4-	20	5	17	2	19	3

3.2.2 Speciace REE v povrchové vodě

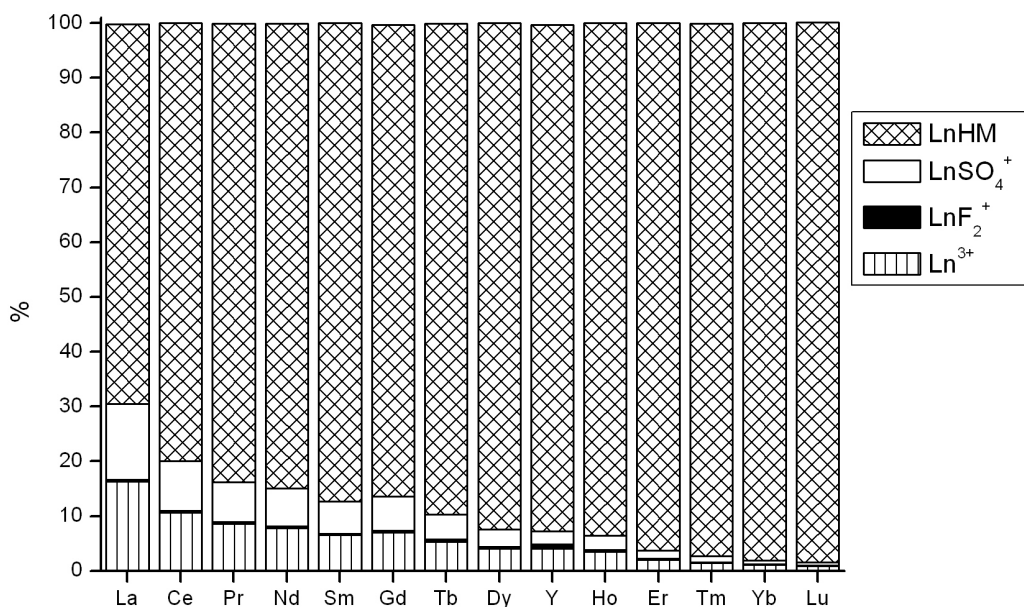
Výpočet speciace REE a ostatních stanovených prvků byl proveden s využitím programu Minteq (Gustafsson 2009).

Použitý model ukazuje, že v průměru okolo 90% z celkové koncentrace jsou REE vázané na organickou hmotu. Pouze okolo 5% REE se vyskytuje ve formě Ln³⁺ a zhruba dalších 5% připadá na komplexy Ln(SO₄)⁺. Méně než 1% je tvořeno komplexy LnF₂⁺. Průměrné procentuelní zastoupení nejčtenějších forem pro jednotlivé REE v povrchové vodě je znázorněno v grafu na Obr. 15. Z dalších analyzovaných prvků je ve větším množství v asociaci s organickou hmotou pouze Al, který se jinak vyskytuje ve formě fluorokomplexů AlF²⁺ a AlF₂⁺. Poměrné zastoupení jednotlivých forem je velmi variabilní v závislosti na pH. Množství Al vázaného na organickou hmotu se pohybuje od 7 do 93%. Ostatní stanovené prvky a sloučeniny se vyskytují z 90 – 99% jako volné ionty, konkrétně Fe²⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺,

Mn^{2+} , Ca^{2+} , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} , $H_2PO_4^-$. Výjimkou je pouze F tvořící výše zmíněné komplexy s Al.

Uvedené výsledky jsou v souladu s častým pozorováním, že REE se v povrchových vodách vyskytují v podobě organických komplexů (Wood 1993; Sholkovitz 1995; Viers et al. 1997; Dupré et al. 1999; Takahashi et al. 1999; Dia et al. 2000; Ingri et al. 2000; Tang a Johannesson 2003; Johannesson et al. 2004; Pourret 2007a,b,c).

Vzhledem k omezenému počtu analýz DOC mohl být výpočet speciací REE proveden pouze pro povrchovou vodu odebíranou v období od května do října 2006. Koncentrace organického uhlíku a pH však silně podléhají sezónním variacím. Předkládané výsledky tedy nemohou reprezentovat průměrné speciace REE za celý rok, ale odráží pouze situaci, ke které v povrchové vodě dochází během letního období s nízkým průtokem a vysokým pH. Také koncentrace organické hmoty je v letním období vyšší než v zimním (Tab. 11.).



Obr. 15. Průměrné procentuální zastoupení nejčtenějších forem REE v povrchové vodě (Y vloženo mezi Dy a Ho).

Zatímco tvorba komplexů REE s anorganickými ligandy je relativně lépe prozkoumána, o komplexaci REE organickými, běžně se v přírodě vyskytujícími ligandy, je toho málo známo.

Dobře charakterizované syntetické ligandy se dramaticky odlišují od složitých přírodních organických sloučenin. Rozpuštěná přírodní organická hmota běžně zahrnuje huminové kyseliny, fulvokyseliny, aminokyseliny, bílkoviny, jednoduché organické kyseliny vzniklé mikrobiální degradací organické hmoty a řadu dalších dosud neidentifikovaných organických ligandů (Tang a Johannesson 2003).

Tang a Johannesson (2003) modelovali speciaci REE v tzv. průměrné světové povrchové vodě a do použitého modelu zahrnuli přírodní organické ligandy. Podle této modelové predikce role, kterou huminové sloučeniny hrají při komplexaci REE závisí na pH, iontové síle roztoku, koncentraci kompetitivních kationtů a koncentraci rozpuštěné organické hmoty. Výpočty ukazují, že narůstající iontová síla může oslabit vzájemné interakce REE a huminových sloučenin a nárůst koncentrace konkurenčních kationtů jako jsou Fe a Al, způsobuje pokles množství REE vázaných na rozpuštěnou organickou hmotu. Avšak nejvýraznější vliv má pH, na druhém místě je koncentrace organických sloučenin. Při nízkém pH budou organické komplexy převládat pouze ve vodách s extrémně vysokou koncentrací DOC. V ostatních případech budou roztoku dominovat ionty Ln^{3+} a síranové komplexy. Ve vodách, jejichž pH se blíží neutrální hodnotě, budou REE převládat v podobě organických komplexů. Hodnota pH povrchové vody je tedy naprosto zásadním parametrem ovlivňujícím množství REE tvořících komplexy s přírodními organickými ligandy za předpokladu konstantního chemického složení, včetně obsahu rozpuštěného organického uhlíku. LREE v roztoku převažují ve formě organických komplexů (LnHM) při pH 5,4-7,9. Výskyt HREE v této podobě převládá při pH 4,8-6,7.

Modelové výpočty dále předpověděly, že komplexy REE s karbonáty a fulvokyselinami nabývají na významu s rostoucím atomovým číslem v lanthanoidové řadě. A tedy HREE budou s větší pravděpodobností skutečně přítomny v roztoku, zatímco LREE budou silněji asociovány s koloidy.

Rozmezí hodnot pH povrchové vody v povodí Lesního potoka je 4,8-6,6, průměr činí 5,2. Dle studie autorů Tang a Johannesson (2003) tvoří organické komplexy v průměrné povrchové vodě přibližně 20% La (jakožto zástupce LREE) a 40% Lu (zástupce HREE) při pH 4,8; 45% La a 40% Lu při pH 5,2 a 80% La a 55% Lu při pH 6,6. Tyto hodnoty lze považovat za zhruba odpovídající i pro povrchovou vodu z povodí Lesního potoka. Vysoké zastoupení organických komplexů REE při pH okolo 6 je ve shodě s výsledky modelování speciací REE pomocí programu Minteq. Průměrné pH během období, pro které byly speciace vypočteny,

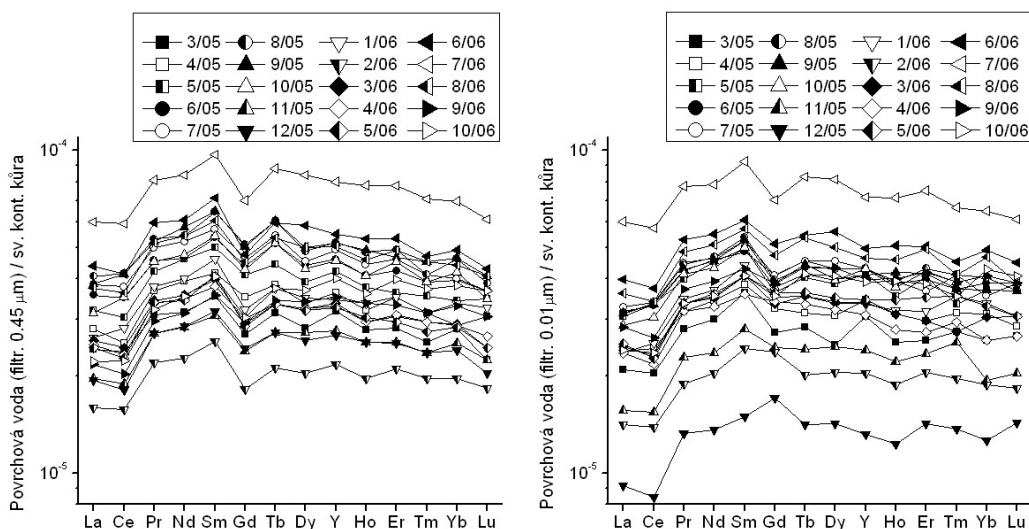
bylo 5,8. Průměrná koncentrace DOC však byla 11 mg.L^{-1} , což je zhruba dvojnásobek koncentrace DOC v průměrné světové povrchové vodě, která činí 5 mg.L^{-1} . Patrně proto je zastoupení organických komplexů REE v daném období v povrchové vodě v povodí Lesního potoka o něco vyšší (až 90%).

Zajímavou paralelu k úvaze o speciaci REE poskytují výsledky iontově výměnné chromatografie a membránové dialýzy. Bylo zjištěno, že za vysokého průtoku (a nízkého pH) se vyskytuje zhruba 30% z celkové koncentrace REE v podobě nenabitých částic a částic o velikosti větší než 1 kDa a při nízkém průtoku (a odpovídajícím vysokém pH) je to okolo 80% REE v podobě nenabitých částic a 60% REE větších než 1 kDa. Tyto hodnoty velmi dobře odpovídají 20-40% REE v podobě organických komplexů při nízkém pH a 60-80% při vyšším pH, což je odhad speciace REE v povrchové vodě povodí Lesního potoka na základě modelu speciací REE v tzv. průměrné světové povrchové vodě (Tang a Johannesson 2003).

3.2.3 Normalizované distribuční křivky REE v povrchové vodě

Normalizované distribuční křivky REE v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$ a $0,01 \mu\text{m}$ jsou znázorněny na Obr. 16. Normalizované distribuční křivky REE v povrchové vodě se vyznačují mírným obohacením MREE. Poměr $(\text{La}/\text{Yb})_N$ dosahuje hodnot $0,9 \pm 0,2$ v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$ a $0,8 \pm 0,1$ v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01 \mu\text{m}$.

Poměr $(\text{La}/\text{Yb})_N$ však nevyjadřuje obohacení MREE. To lépe popisují poměry $(\text{La}/\text{Sm})_N$ a $(\text{Sm}/\text{Yb})_N$, vyjadřující obohacení MREE v případě, že hodnota prvního poměru je nižší než jedna a současně hodnota druhého poměru je vyšší než jedna. Tak je tomu v případě povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$, kde jsou příslušné hodnoty $0,7 \pm 0,1$ a $1,3 \pm 0,1$ i povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01 \mu\text{m}$, kde jsou tytéž hodnoty $0,6 \pm 0,03$ a $1,3 \pm 0,1$.



Obr. 16. Normalizované distribuční křivky REE v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μm a 0,01 μm (Y je vloženo mezi Dy a Ho, z důvodu velkého množství vzorků jsou u povrchové vody filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μm zobrazeny pouze hodnoty pro období 2005 – 2006, aby bylo umožněno srovnání s povrchovou vodou filtrovanou filtrem o velikosti pórů 0,01 μm).

Tento typ frakcionace naznačuje, že REE se vyskytují v podobě organických komplexů, neboť obohacení MREE v přírodních vodách je typickým projevem komplexace REE huminovými kyselinami (Pourret et al. 2007b).

Dále se normalizované distribuční křivky REE vyznačují mírně negativní ceriovou anomálií. Poměr Ce/Ce^* činí $0,8 \pm 0,1$ v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,45 μm , $0,84 \pm 0,05$ v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů 0,01 μm .

Podobný průběh normalizovaných distribučních křivek REE včetně obohacení MREE se objevuje v řadě studií povrchových a podzemních vod s vysokou koncentrací organické hmoty, kde byl zároveň vliv organických sloučenin pro komplexaci REE doložen pomocí ultrafiltračních technik (Sholkovitz 1995; Viers et al. 1997; Dupré et al. 1999; Dia et al. 2000; Deberdt et al. 2002; Pourret et al. 2007c). Vznik Ce anomálie je připisován tomu, že čtyřmocný Ce je silněji sorbován na oxihydroxidy Fe a Mn než ostatní trojmocné REE (De Carlo et al. 1997; Bau 1999; Ohta a Kawabe 2001). Avšak výskyt organických ligandů v roztoku může vzniku negativní Ce anomálie zabránit, protože se REE nemohou chovat

nezávisle na sobě, díky tomu, že jsou hromadně vázány na jedné molekule humátu (Dia et al. 2000; Davranche 2005, 2008; Pourret et al. 2008)

Dále bylo zjištěno, že v povrchové vodě v povodí Lesního potoka nedochází k frakcionaci Y a Ho. Průměrné hodnoty poměru Y/Ho jsou $29,5 \pm 2,4$ v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,45 \mu\text{m}$, $27,9 \pm 1,7$ v povrchové vodě filtrované filtrem o velikosti pórů $0,01 \mu\text{m}$.

3.3 Podzemní voda

Průměr a směrodatná odchylka koncentrací studovaných prvků v podzemní vodě povodí Lesního potoka, související fyzikální a chemické vlastnosti podzemní vody a průtok povrchové vody jsou shrnuty v Tab. 14. S ohledem na přímou souvislost hladiny podzemní vody a průtoku povrchové vody byly vzorky rovněž rozděleny do tří skupin podle velikosti aktuálního průtoku povrchové vody. Koncentrace aniontů byly stanoveny v nefiltrovaných vzorcích (Tab. 15.).

Pro podzemní vodu je na rozdíl od povrchové typické vyšší pH a redukční prostředí s nižšími hodnotami Eh, což se projevuje rozdíly v koncentracích některých prvků. Koncentrace REE v podzemní vodě jsou zhruba o polovinu nižší než koncentrace v povrchové vodě. Nižší jsou v podzemní vodě dále koncentrace Al, F a NO_3^- . Naopak zvýšené koncentrace v podzemní vodě byly shledány u Ca, Fe, Mn, Na, P a NH_4^+ . Koncentrace K, Si, Cl^- a SO_4^{2-} jsou srovnatelné.

Statisticky významné rozdíly v koncentracích prvků při nízkém a vysokém průtoku byly prokázány u všech REE a dále u Ca, Fe, K, Mn, Na, P a Si. Co se týče fyzikálních a chemických vlastností, byl statisticky významný rozdíl pozorován v hodnotách pH, přičemž při vysokém průtoku se pH snižuje a zároveň se zvyšují koncentrace REE, avšak snižují koncentrace Ca, Fe, K, Mn, Na, P a Si.

Publikované koncentrace vybraných REE v podzemní vodě v povodích s granitickým podložím se pohybují v rozmezí $0,014\text{--}55 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ pro La a $0,006\text{--}0,036$ pro Yb (Aubert et al. 2001; Frei et al. 2000; Biddau et al. 2002).

Tab. 14. Koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v podzemní vodě v povodí Lesního potoka filtrované filtrem o velikosti pórů 0.45 μ m celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku povrchové vody (*hodnoty vyznačené kurzívou byly vypočteny z hodnot pod mezí detekce*).

podz.voda					
(filtr. 0.45 um)	průměr	δ	průtok <25%	průtok 25-50%	průtok >75%
teplota vrtu (oC)	8,3	2,1	8,6	9,2	5,8
průtok LP (L.s-1)	2,11	4,40	0,01	0,65	7,15
hladina vrtu (cm)	-193,5	20,7	-206,6	-199,4	-155,7
vodivost (uS.cm)	193,3	35,2	205,2	205,6	147,5
pH	6,35	0,15	6,48	6,40	6,20
Eh (mV)	129,8	97,5	106,4	145,3	131,6
ug.L ⁻¹					
Y	0,64	0,3	0,4	0,56	1,1
La	0,27	0,2	0,14	0,23	0,47
Ce	0,54	0,5	0,28	0,46	0,96
Pr	0,099	0,07	0,051	0,082	0,18
Nd	0,47	0,3	0,25	0,4	0,82
Sm	0,12	0,08	0,065	0,1	0,22
Gd	0,097	0,06	0,06	0,08	0,17
Tb	0,015	0,01	0,0082	0,012	0,028
Dy	0,087	0,06	0,046	0,071	0,16
Ho	0,019	0,01	0,011	0,017	0,033
Er	0,056	0,03	0,03	0,049	0,098
Tm	0,0076	0,004	0,0046	0,0063	0,013
Yb	0,051	0,03	0,03	0,044	0,087
Lu	0,0089	0,005	0,0048	0,0078	0,015
Σ REE+Y	2,5	2	1,4	2,1	4,3
mg.L ⁻¹					
Al	0,0091	0,01	0,0071	0,006	0,017
Ca	22	5	25	24	16
Fe	5	2	6,6	5,6	2,3
K	0,96	0,2	1	1	0,74
Mg	4,8	0,7	4,7	5,2	4,2
Mn	0,74	0,2	0,86	0,82	0,44
Na	13	2	14	14	10
P	0,16	0,08	0,24	0,15	0,083
Si	14	2	15	15	11

Výsledky korelační analýzy koncentrací studovaných prvků a dalších zjišťovaných fyzikálně-chemických parametrů podzemní vody ukázaly, že základním faktorem ovlivňujícím velikost koncentrací většiny zkoumaných prvků je výška hladiny vrtu, a tedy velikost průtoku podzemní vody půdním profilem.

Výška hladiny vrtu pozitivně koreluje s průtokem povrchové vody ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, průtok}} = 0,65, p < 0,01$), což odpovídá skutečnosti, že v období vyšších srážkových úhrnů se zvyšuje množství vody protékající povodím. V takových situacích dochází k ředění podzemní vody,

pro niž je ve srovnání s vodou povrchovou charakteristické vyšší pH, redukční prostředí a v průměru o něco vyšší a méně kolísající teplota.

Tab. 15. Koncentrace hlavních iontů v podzemní vodě v povodí Lesního potoka, celkově a při nízkém (<25%), středním (25-50%) a vysokém (>75%) průtoku povrchové vody (*hodnoty vyznačené kurzívou byly vypočteny z hodnot pod mezí detekce*).

podz.voda					
(nefiltr.)	průměr	δ	průtok <25%	průtok 25- 50%	průtok >75%
mg.L ⁻¹					
F-	0,31	0,04	0,34	0,29	0,31
Cl-	4,6	0,8	4,7	4,4	4,9
SO4-	49	10	56	46	48
NO3-	<i>0,21</i>	<i>0,3</i>	<i>0,15</i>	<i>0,28</i>	<i>0,15</i>
NH4+	<i>0,31</i>	<i>1</i>	<i>0,12</i>	<i>0,54</i>	<i>0,028</i>
HCO3-	69	20	75	73	57

Výška hladiny vrtu záporně koreluje s teplotou podzemní vody ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, teplota}} = -0,77$, $p < 0,01$), což dokládá, že zvýšení hladiny v důsledku ředění podzemní vody chladnější vodou povrchovou je provázeno jejím ochlazením. Dále výška hladiny vrtu záporně koreluje s vodivostí podzemní vody ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, vodivost}} = -0,52$, $p < 0,05$), neboli v období vysoké hladiny dochází v důsledku zředění k nižší celkové mineralizaci podzemní vody. Tomu odpovídá také záporná korelace výšky hladiny vrtu s koncentracemi Ca ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, Ca}} = -0,56$, $p < 0,05$), Fe ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, Fe}} = -0,69$, $p < 0,01$), K ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, K}} = -0,56$, $p < 0,05$), Mn ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, Mn}} = -0,55$, $p < 0,05$), P ($K_{\text{výška hlad.podz.vody, P}} = -0,59$, $p < 0,05$). Jedná se vesměs o prvky, jejichž koncentrace v podzemní vodě jsou díky vyššímu pH a redukčnímu prostředí vyšší než v povrchové, výjimkou je pouze K, jehož koncentrace jsou v obou typech vody srovnatelné.

Naopak REE jsou výjimkou oproti jmenovaným prvkům, neboť jejich koncentrace korelují s výškou hladiny vrtu kladně ($K_{\Sigma\text{REE, výška hladiny}} = 0,58$, $p < 0,05$). Kladná korelace existuje i u koncentrací REE v podzemní vodě a průtoku povrchové vody ($K_{\Sigma\text{REE, průtok}} = 0,84$, $p < 0,01$). Odlišnosti podzemní vody oproti vodě povrchové, zejména její vyšší pH a nižší Eh se projevují velmi nízkými koncentracemi REE. Zvýšení hladiny ve vrtu způsobené prosakováním vody vstupující do povodí srážkami je doprovázeno snížením pH podzemní vody. Byla zjištěna korelace koncentrací REE a koncentrace H^+ ($K_{\Sigma\text{REE, } H^+} = 0,57$, $p < 0,01$), se snižujícím se pH se do roztoku dostávají REE sorbované původně v půdě na minerálních částicích či organické hmotě. Dominantní vliv ředění podzemní vody prosakující vodou dotvrzuje dále záporná korelace koncentrace REE s vodivostí podzemní vody ($K_{\Sigma\text{REE, vodivost}} =$

-0,57, $p < 0,05$) a prvky Ca, Fe, K, Mn, Na, P a Si ($K_{\Sigma\text{REE}, \text{Ca}} = -0,75$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{Fe}} = -0,79$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{K}} = -0,70$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{Mn}} = -0,84$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{Na}} = -0,54$, $p < 0,05$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{P}} = -0,54$, $p < 0,01$ a $K_{\Sigma\text{REE}, \text{Si}} = -0,67$, $p < 0,01$).

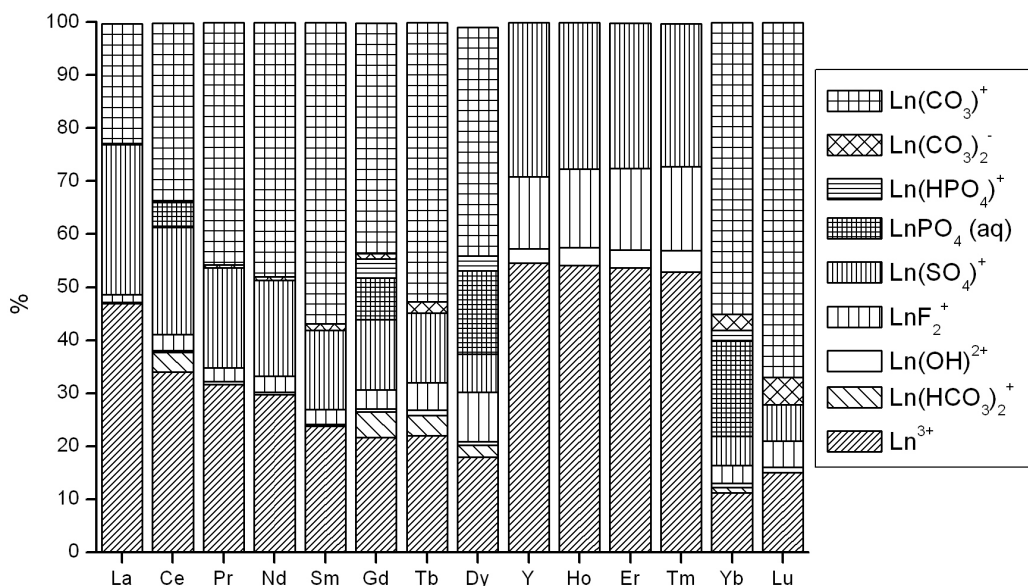
Stejně jako v povrchové vodě existuje i v podzemní vodě velmi silná vzájemná korelace mezi jednotlivými REE ($K_{\text{REE}, \text{REE}} = 0,82-0,99$, $p < 0,01$) vypovídající o jejich velmi podobných chemických vlastnostech a koherentnímu chování.

Podzemní voda nevykazuje v koncentracích REE statisticky významné rozdíly mezi zimním a letním obdobím. Malý rozdíl v koncentracích REE je patrně dán tím, že hlavním faktorem ovlivňujícím velikost koncentrací REE v podzemní vodě je pH, u něhož statisticky významné rozdíly mezi zimním a letním obdobím prokázány nebyly. Průměrné pH v zimním období je 6,28, v letním období je tento ukazatel pouze mírně vyšší a dosahuje hodnoty 6,41.

3.3.1 Speciace REE v podzemní vodě

Výpočet speciace REE a ostatních stanovených prvků provedený s využitím programu Minteq (Gustafsson 2009) naznačuje, že v podzemní vodě jsou REE nejčastěji ve formě Ln^{3+} , LnF^{+2} , $\text{Ln}(\text{SO}_4)^+$, $\text{LnPO}_4(\text{aq})$, LnHPO_4^+ , LnCO_3^+ , LnHCO_3^{+2} , $\text{Ln}(\text{CO}_3)^{2-}$ a $\text{Ln}(\text{OH})^{+2}$. Průměrné procentuelní zastoupení nejčtenějších forem pro jednotlivé REE v podzemní vodě je znázorněno v grafu na Obr. 17. Absence komplexů LnCO_3^+ a $\text{Ln}(\text{CO}_3)^{2-}$ u prvků Y, Ho, Er a Tm pravděpodobně neodpovídá realitě a je pouze důsledkem nepřesnosti v termodynamické databázi programu Minteq, neboť konstanty stability krabonátových komplexů REE plynule narůstají s rostoucím atomovým číslem (Wood 1990; Millero 1992).

Al se vyskytuje převážně jako AlF^{+2} a AlF_2^+ . Okolo 90 až 99% ostatních stanovených prvků je zastoupeno ve formě volných iontů (jako Fe^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ , Mn^{2+} , Ca^{2+} , F^- , NO_3^- , Cl^- , SO_4^{2-} a H_2PO_4^-), pouze anorganický uhlík je vázán jako HCO_3^- a $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ - obou sloučenin je okolo 50%.



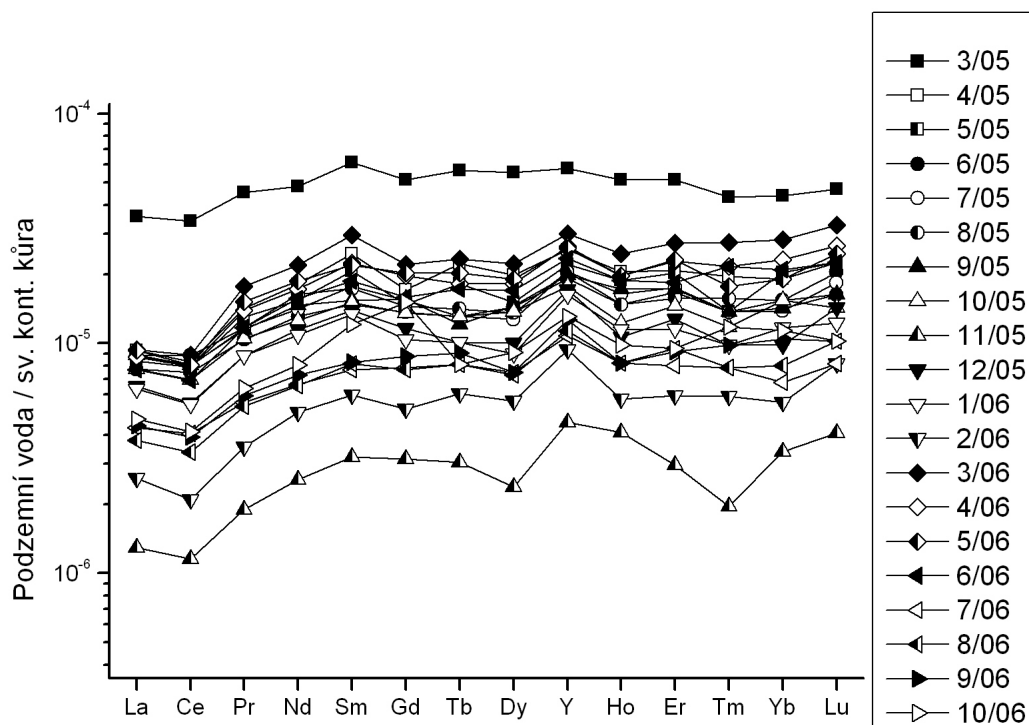
Obr. 17. Průměrné procentuelní zastoupení nejčtenějších forem REE v podzemní vodě (Y vloženo mezi Dy a Ho).

Koncentrace organického uhlíku nebyly do výpočtu zahrnuty. Na rozdíl od povrchové vody totiž není třeba v případě podzemní vody očekávat tak zásadní vliv organických sloučenin na komplexaci REE. Vypočtené hodnoty speciace REE v modelové podzemní vodě předpokládají podstatně menší zastoupení komplexů REE s organickými sloučeninami, což je dáno obecně nízkým obsahem organického uhlíku v podzemních vodách (Tang a Johannesson 2003). Hodnota pH podzemní vody z povodí Lesního potoka se pohybuje v relativně úzkém rozmezí hodnot od 6,0 do 6,6 s průměrem 6,4. Těto hodnotě odpovídá pouze 15% La a 5% Lu vázaných na organické komplexy, 40% La a 15% Lu ve formě volného iontu 10% La a 0% Lu jakožto síranové komplexy a 35% La a 80% Lu jakožto uhličitánové komplexy (Tang a Johannesson 2003).

Celkově ve srovnání s koncentracemi REE v povrchové vodě koncentrace REE v podzemní vodě reagují mnohem bezprostředněji na změny v hydrologickém režimu a z něj vyplývající změny pH a Eh, přičemž zásadní význam právě těchto parametrů společně s geologickým podložím pro obsah REE v podzemní vodě potvrzuje řada studií (např. Smedley 1991; Frei et al. 2000; Johannesson et al. 2000; Biddau et al. 2002; Janssen a Verweij 2003; Bozau et al. 2004; Moller et al. 2004; Tang a Johannesson 2006).

3.3.2 Normalizované distribuční křivky REE v podzemní vodě

Normalizované distribuční křivky REE v podzemní vodě (Obr. 18.) se vyznačují ochuzením o LREE. Příslušné poměry $(La/Yb)_N$ dosahují průměrné hodnoty $0,5 \pm 0,1$.



Obr. 18. Normalizované distribuční křivky REE v podzemní vodě (Y je vloženo mezi Dy a Ho).

To je v souladu s pozorováními, že ve vodách, jejichž pH je vyšší než 6 HREE tvoří stabilnější komplexy s karbonáty a zůstávají tak v roztoku, zatímco LREE vystupují z roztoku a dochází k jejich sorpci na minerální částice (Sholkowitz 1995; Pokrovsky a Schott 2002; Verplanck et al. 2004)

Dále, na rozdíl od povrchové vody, normalizované distribuční křivky REE v podzemní vodě projevují výraznější negativní Ce anomálii. Průměrný poměr Ce/Ce^* činí $0,6 \pm 0,1$, což je nejnižší hodnota i ve srovnání s půdou, atmosférickou depozicí a vegetací. Není možné, aby v redukčním prostředí podzemní vody docházelo ke vzniku nerozpustného CeO_2 , který je považován za jednu z příčin vzniku negativní Ce anomálie. Je však možné, že ke vzniku negativní Ce anomálie mohlo dojít až během filtrace bezprostředně po odběru vzorku, kdy byly vzorky podzemní vody vystaveny přístupu atmosférického kyslíku a docházelo ke

srážení oxihydroxidů Fe a Mn – během srážení MnO_2 je na jeho povrchu Ce^{3+} katalyticky oxidován na nerozpustný CeO_2 (Ohta a Kawabe 2001).

K výrazné frakcionaci Y a Ho nedochází ani v podzemní vodě. Průměrné hodnoty poměru Y/Ho jsou $34,6 \pm 4$.

3.4 Atmosférická depozice

Průměrné koncentrace REE a dalších studovaných prvků v depozici na volné ploše odebírané na lokalitách Truba a Arboretum a v podkorunových srážkách odebíraných na lokalitách LP6 a LP7 jsou uvedeny v Tab. 16. Průměry koncentrací studovaných prvků v depozici na volné ploše jsou systematicky mírně vyšší na lokalitě Arboretum oproti lokalitě Truba, což je dáno zřejmě mírně odlišným charakterem lokality (zejména snad mírou prašnosti), tento rozdíl však není statisticky významný u žádného ze sledovaných prvků.

Koncentrace většiny sledovaných prvků jsou vyšší v podkorunových srážkách oproti depozici na volné ploše. Toto navýšení je nejvíce patrné při srovnávání lokalit Truba a LP7.

Tento jev je způsoben procesy, ke kterým dochází, když srážky prochází stromovou korunou. Složení podkorunových srážek je určováno 1) původními koncentracemi prvků ve srážkách, 2) vymýváním prvků, které se v koruně ukládají prostřednictvím suché depozice, 3) obohacením o prvky transportované metabolickými procesy vegetace, které jsou srážkami louženy ze stromové koruny a 4) zahuštěním procházející srážky způsobeným evapotranspirací ve stromové koruně (Lindberg et al. 1990). Zvýšené koncentrace většiny prvků v podkorunových srážkách odebíraných ve smrkovém porostu oproti srážkám odebíraným v bukovém porostu lze vysvětlit vyšší hustotou koruny smrku a také opadáváním listů buku v zimním období, kdy je složení podkorunových srážek odebíraných v bukovém porostu bližší depozici na volné ploše.

Tab. 16. Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků v depozici na volné ploše (lokality Truba a Arboretum) a podkorunových srážkách odebíraných v bukovém porostu (lokality LP6) a smrkovém porostu (lokality LP7).

atmosférická depozice	Tr průměr	δ	Arb průměr	δ	LP6 průměr	δ	LP7 průměr	δ
$\mu\text{g.L}^{-1}$								
Y	0,04	0,02	0,052	0,02	0,075	0,03	0,092	0,04
La	0,056	0,02	0,072	0,03	0,1	0,04	0,13	0,04
Ce	0,1	0,04	0,14	0,06	0,19	0,08	0,24	0,09
Pr	0,013	0,006	0,017	0,007	0,024	0,01	0,029	0,01
Nd	0,051	0,02	0,067	0,03	0,091	0,04	0,11	0,05
Sm	0,011	0,005	0,015	0,007	0,019	0,008	0,023	0,009
Gd	0,01	0,004	0,014	0,005	0,017	0,008	0,022	0,008
Tb	0,0015	0,0007	0,002	0,0008	0,0025	0,001	0,0032	0,001
Dy	0,0078	0,004	0,01	0,005	0,013	0,006	0,017	0,007
Ho	0,0014	0,0007	0,002	0,0008	0,0025	0,001	0,0032	0,001
Er	0,0039	0,002	0,005	0,002	0,0066	0,003	0,0087	0,004
Tm	0,00047	0,0002	0,001	0,0003	0,00084	0,0004	0,0011	0,0005
Yb	0,0029	0,001	0,004	0,002	0,0051	0,002	0,0065	0,003
Lu	0,00038	0,0002	0,001	0,0002	0,0007	0,0003	0,00093	0,0004
$\Sigma\text{REE+Y}$	0,31	0,1	0,4	0,2	0,55	0,2	0,68	0,3
mg.L^{-1}								
Al	30	20	35	20	39	20	76	40
Ca	280	100	360	200	1100	300	1600	1000
Fe	28	10	39	20	42	10	62	20
K	116	100	130	60	1300	200	2100	800
Mg	55	20	61	10	290	200	440	300
Mn	12	7	20	10	99	30	330	300
Na	120	80	140	100	240	200	390	300
P	21	20	23	10	75	40	110	40
S	532	90	580	100	1200	300	2800	2000
Si	27	20	30	20	88	60	85	20

Publikované koncentrace vybraných REE v depozici na volné ploše se pohybují v rozmezích $0,002\text{--}0,077 \mu\text{g.L}^{-1}$ pro La a $0,0001\text{--}0,0050 \mu\text{g.L}^{-1}$ pro Yb (Aubert et al. 2002; Zhang a Liu 2004; Ryu et al. 2007). V podkorunových srážkách odebíraných v jehličnatém porostu bylo zjištěno $0,021 \mu\text{g.L}^{-1}$ La a $0,0003 \mu\text{g.L}^{-1}$ Yb (Aubert et al. 2002).

Informace o potenciálních zdrojích REE poskytují výsledky korelační analýzy. Koncentrace REE jsou vzájemně významně korelovány ve všech typech atmosférické depozice. ($K_{\text{REE, REE}} = 0,81 - 1$, $p < 0,01$), což odpovídá jejich podobným chemickým vlastnostem.

Na lokalitě Truba se objevuje korelace mezi REE a prvky Al, Ca, Fe, Mg, Na, P a Si ($K_{\Sigma\text{REE, Al}} = 0,63$ a $p < 0,05$; $K_{\Sigma\text{REE, Ca}} = 0,86$ a $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE, Fe}} = 0,75$ a $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE, Mg}} = 0,90$ a $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE, P}} = 0,79$ a $p < 0,05$; $K_{\Sigma\text{REE, Si}} = 0,88$ a $p < 0,01$). Jedná se o skupinu prvků, jejímž společným znakem je litogenní původ. Křemík, Al a Fe jsou hlavními složkami běžných horninotvorných minerálů a půd. Vápník a Mg se společně vyskytují zejména v horninách

vápencového typu. Fosfor je součástí některých akcesorických minerálů, jako je apatit nebo monazit, vyznačujících se mj. relativně vysokými obsahy REE.

Na lokalitě Arboretum se korelace mezi REE a prvky litogenního původu zužuje na Al, P a Si ($K_{\Sigma\text{REE, Al}} = 0,77$ a $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE, P}} = 0,71$ a $p < 0,05$; $K_{\text{Ce-Lu, Si}} = 0,71-0,76$ a $p < 0,05$).

Srovnání dvou lokalit odběrů depozice na volné ploše umožňuje oddělení místních vlivů od jevů obecnějšího charakteru. Z korelace REE a litogenních prvků, která je do určité míry společná oběma lokalitám lze tedy usuzovat, že i zdrojem REE je loužení vymytého atmosférického prachu tvořeného částicemi hornin a minerálů.

V případě podkorunových srážek na lokalitách LP6 a LP7 v bukovém a smrkovém porostu jsou patrně vlivy možných společných zdrojů REE a ostatních sledovaných prvků překryty vlivy procesů, k nimž dochází v korunách stromů při kontaktu s atmosférickou depozicí. Neobjevuje se zde korelace s litogenními prvky, jakými jsou typicky Si a Al. V podkorunových srážkách odebíraných v bukovém porostu REE korelují pouze s Ca a Fe ($K_{\Sigma\text{REE, Ca}} = 0,86$ a $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE, Fe}} = 0,75$ a $p < 0,01$). Přestože Ca i Fe mohou mít v atmosféře litogenní původ, v souvislosti s podkorunovými srážkami je vhodnější považovat je za biogenní prvky.

Koncentrace REE a některých dalších prvků a sloučenin ve srážkách mohou podléhat sezónním variacím (např. Lindberg 1982; Freydier et al. 1998; Schmeling 2003; Melaku et al. 2008; Sase et al. 2008). Vzorke srážek byly rozděleny podle doby odběru na zimní a letní, přičemž jako zimní sezóna je chápáno období od listopadu do dubna a jako letní sezóna období od května do října. V Tab. 17. jsou uvedeny průměrné koncentrace v příslušném období.

Ačkoliv z Tab. 16. je patrné, že koncentrace REE a některých dalších sledovaných prvků jsou vyšší v letním období, což může souviset s vyšší prašností v této sezóně, porovnáním obou skupin vzorků příslušejícímu letnímu a zimnímu období pomocí analýzy variance však statisticky významné rozdíly v koncentracích REE prokázány nebyly. Na všech lokalitách byla prokázána pouze významně vyšší koncentrace Na v zimním období. Ta je důsledkem vyššího vstupu Na marinního původu (Vach et al. 2004) nebo snad i posypu silnic, který je součástí zimní údržby komunikací. Nejpoužívanějším posypovým rozmrazovacím materiálem je NaCl, přičemž v důsledku rozprašování aerosolů z tavných vod z udržovaných silnic se část posypového materiálu může dostat do nižších vrstev atmosféry.

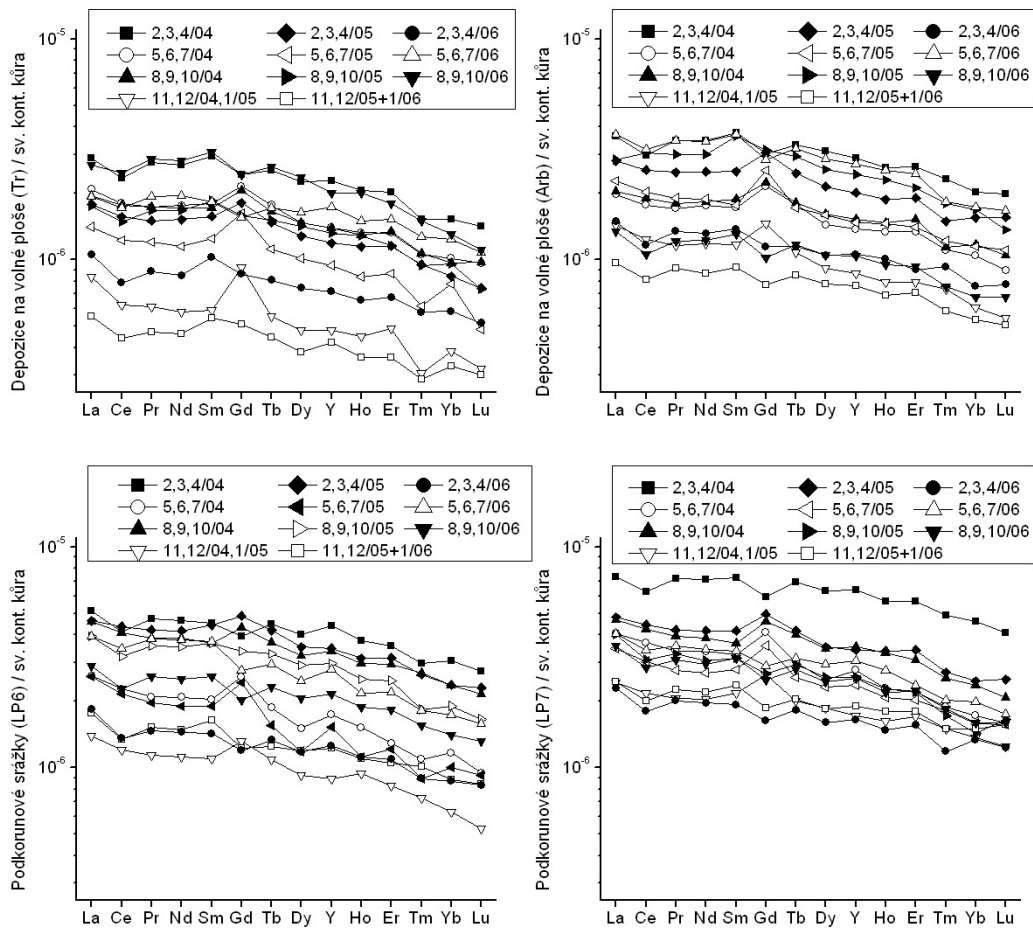
Tab. 17. Průměr koncentrací REE a ostatních studovaných prvků v letním a zimním období v depozici na volné ploše na lokalitách Tr a Arb a v podkorunových srážkách na lokalitách LP6 a LP7.

	Tr		Arb		LP6		LP7	
	Zima	Léto	Zima	Léto	Zima	Léto	Zima	Léto
	ug.L ⁻¹							
Y	0,046	0,064	0,067	0,077	0,096	0,11	0,13	0,13
La	0,082	0,12	0,12	0,15	0,18	0,21	0,24	0,24
Ce	0,011	0,016	0,016	0,018	0,022	0,025	0,03	0,028
Pr	0,04	0,061	0,061	0,072	0,085	0,097	0,11	0,11
Nd	0,0092	0,013	0,013	0,016	0,018	0,02	0,025	0,022
Sm	0,0083	0,012	0,012	0,015	0,016	0,019	0,022	0,022
Gd	0,0012	0,0017	0,0018	0,0021	0,0024	0,0026	0,0034	0,003
Tb	0,0061	0,0092	0,0094	0,011	0,013	0,013	0,018	0,016
Dy	0,032	0,047	0,048	0,056	0,071	0,077	0,096	0,089
Ho	0,0011	0,0017	0,0017	0,002	0,0025	0,0025	0,0034	0,003
Er	0,0032	0,0045	0,0047	0,0055	0,0065	0,0067	0,0095	0,0079
Tm	0,00037	0,00055	0,00062	0,00067	0,00084	0,00084	0,0012	0,001
Yb	0,0024	0,0034	0,0036	0,004	0,0051	0,0052	0,0073	0,0058
Lu	0,00032	0,00044	0,00053	0,00055	0,00071	0,0007	0,001	0,00084
ΣREE+Y	0,24	0,36	0,36	0,43	0,51	0,59	0,69	0,67
	mg.L ⁻¹							
Al	20	38	29	39	37	41	97	58
Ca	190	370	340	380	970	1100	2400	740
Fe	24	32	37	41	40	43	68	56
K	57	170	87	170	1200	1400	2400	1900
Mg	42	67	61	60	190	400	690	200
Mn	15	9,4	27	14	79	120	580	130
Na	190	48	230	47	380	97	640	130
P	8,8	33	14	32	58	92	92	120
S	510	550	590	560	1300	1000	4300	1400
Si	13	42	24	37	49	130	81	88

3.4.1 Normalizované distribuční křivky REE v depozici na volné ploše a podkorunových srážkách

Normalizované distribuční křivky REE jsou znázorněny na Obr. 19. K normalizaci byly použity koncentrace REE ve svrchní kontinentální kůře (Kamber et al. 2005).

Normalizované distribuční křivky REE v depozici na volné ploše i podkorunových srážkách mají velmi podobný tvar vyznačující se ochuzením o HREE. Poměr $(La/Yb)_N$ se pohybuje okolo 2. Jeho průměrné hodnoty jsou $1,9 \pm 0,2$ v depozici na volné ploše na lokalitách Tr a Arb, v podkorunových srážkách $2,1 \pm 0,2$ na lokalitě LP6 a $2,0 \pm 0,3$ na lokalitě LP7.



Obr. 19. Normalizované distribuční křivky REE v depozici na volné ploše na lokalitách Tr a Arb a v podkorunových srážkách na lokalitách LP6 a LP7 (Y je vloženo mezi Dy a Ho).

Dále se normalizované distribuční křivky REE v atmosférické depozici vyznačují absencí ceriové anomálie. Průměrný poměr Ce/Ce^* je na všech lokalitách $1,0 \pm 0,1$.

V normalizovaných distribučních křivkách REE není patrná ani výraznější frakcionace Y a Ho. Průměrné hodnoty poměru Y/Ho: $28,3 \pm 1,3$ na lokalitě Tr, $27,8 \pm 0,8$ na lokalitě Arb, $30,2 \pm 2,7$ na lokalitě LP6, $28,9 \pm 1,4$ na lokalitě LP7 se blíží hodnotě typické pro svrchní kontinentální kůru 26,1 (Kamber et al. 2005).

Normalizované distribuční křivky REE v depozici na volné ploše a podkorunových srážkách mohou přispět k identifikaci zdrojů REE v atmosférické depozici. Jsou-li zdrojem REE prachové částice tvořené částicemi hornin a minerálů jsou normalizované distribuční křivky víceméně ploché, neboť složení prachových částic se obvykle blíží složení svrchní

kontinentální kůry (Sholkowitz et al. 1993; Greaves et al. 1999). Pro některé antropogenní zdroje atmosférických emisí REE jsou však typické normalizované distribuční křivky REE s výraznou frakcionací LREE nebo HREE. Ropné rafinerie a tepelné elektrárny spalující ropu se vyznačují emisemi REE s výrazným obohacením LREE. Příznačné jsou pro ně poměry $(La/Yb)_N$ pohybující se v řádu desítek až stovek (Olmez a Gordon 1985; Kulkarni et al. 2006). Poměry $(La/Yb)_N$ v řádu desítek se vyznačují také emise REE z oceláren (Lahd Geagea et al. 2006). Tyto antropogenní zdroje REE v atmosférické depozici z povodí Lesního potoka lze na základě posouzení normalizovaných distribučních křivek REE vyloučit, neboť depozice na volné ploše a podkorunové srážky se vyznačují mírným ochuzením o HREE, které lze kvantifikovat poměrem $(La/Yb)_N$ blízkým 2. Jiné antropogenní zdroje REE v atmosférické depozici však pouze na základě posouzení normalizovaných distribučních křivek vyloučit nelze, neboť obsahy REE jsou zde velmi podobné obsahům REE ve svrchní kontinentální kůře. Do skupiny těchto antropogenních zdrojů patří hnojiva, ve kterých jsou zdrojem REE fosfátové minerály (Volokh et al. 1990; Hu et al. 1998; Aubert et al. 2002). Také nelze odlišit REE, které se dostávají do atmosféry jako součást antropogenních emisí vznikajících při spalování uhlí, kde převažují REE obsažené v podobě minerálních příměsí (Lyons et al. 1989) ačkoliv jsou součástí uhlí také REE obsažené ve zdrojové organické hmotě (Fu et al. 2004).

Mírné ochuzení atmosférické depozice o HREE lze nejpravděpodobněji vysvětlit, pokud budou za hlavní zdroje REE považovány prachové částice dostávající se do atmosféry z lokálního podloží. Ochuzení o HREE je typické pro normalizované distribuční křivky REE v půdních výluzích 0,1M HNO₃. Přičemž podstata půdních výluhů patrně nejvíce odpovídá procesům, ke kterým dochází v atmosféře, když kyselá srážková voda louží půdní či minerální částice, které se větrnou činností stávají součástí atmosférického aerosolu. Hodnota poměru $(La/Yb)_N$ v atmosférické depozici se pohybuje v rámci rozsahu těchto poměrů u zvětralých lokálních hornin, kterými jsou Jevanský a Říčanský granit s příslušnými hodnotami $(La/Yb)_N$ 0,7 a 4,8 (Minařík et al. 1998).

3.5 Vegetace

Tab. 18. ukazuje koncentrace REE a dalších studovaných prvků v asimilačních orgánech buku lesního (*Fagus sylvatica*) a smrku ztepilého (*Picea Abies*).

Tab. 18. Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v asimilačních orgánech buku a smrku v povodí Lesního potoka (*hodnoty vyznačené kurzívou byly vypočteny z hodnot pod mezí detekce*).

asim.orgány	buk		smrk	
	průměr	δ	průměr	δ
	$\mu\text{g.kg}^{-1}$			
Y	110	100	14	7
La	180	200	20	8
Ce	260	200	34	10
Pr	39	40	4,2	2
Nd	140	200	16	6
Sm	28	30	3,1	2
Gd	23	20	2,6	1
Tb	3,5	4	0,41	0,2
Dy	19	20	1,9	0,9
Ho	3,5	4	0,4	0,2
Er	9,6	8	1,3	0,7
Tm	1,4	1	0,23	0,07
Yb	7,4	4	1,2	0,5
Lu	0,96	0,6	0,15	0,07
$\Sigma\text{REE+Y}$	840	800	99	40
	mg.kg^{-1}			
Al	170	40	62	10
Ca	7500	3000	2800	700
Fe	150	30	36	5
K	9500	3000	11000	2000
Mg	1600	500	960	100
Mn	1100	800	1300	700
Na	53	10	4,5	4
P	1300	400	1700	500
S	1400	300	990	100

Publikované koncentrace vybraných REE v asimilačních orgánech buku se pohybují v rozmezích 44–265 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro La a 2–9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro Yb (Tyler et al. 2005; Stille et al. 2006b). V asimilačních orgánech smrku jsou rozmezí publikovaných koncentrací 22,8–28,9 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro La a 1,6–1,8 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro Yb (Wytttenbach et al. 1994).

V povodí LP jsou koncentrace většiny sledovaných prvků (včetně REE) statisticky významně vyšší v asimilačních orgánech buku oproti smrku. Výjimkami jsou prvky K, Mn a P, kde nebyl shledán statisticky významný rozdíl mezi oběma druhy vegetace. Nebyly prokázány ani statisticky významné odlišnosti v koncentracích sledovaných prvků mezi jednotlivými roky, ve kterých byla vegetace odebírána.

V asimilačních orgánech stromové vegetace se podobně jako u atmosférické depozice objevuje vzájemná korelace REE ($K_{\text{REE-buk}} = 0,72\text{--}0,99$, $p < 0,05$; $K_{\text{REE-smrk}} = 0,73\text{--}0,97$, $p < 0,05$), pouze u asimilačních orgánů smrku se z této vzájemné korelace vymykají některé

HREE, konkrétně Er, Tm, Yb a Lu, které zde se častěji vyskytovaly pod mezí detekce. Dále u asimilačních orgánů buku dochází ke korelaci Gd, Tb, Er s Mg ($K_{Gd, Mg} = 0,65$, $p < 0,05$; $K_{Tb, Mg} = 0,65$, $p < 0,05$; $K_{Er, Mg} = 0,68$, $p < 0,05$) a u asimilačních orgánů smrku ke korelaci La, Ce, Pr, Nd, Tb s Na ($K_{La, Na} = 0,64$, $p < 0,05$; $K_{Ce, Na} = 0,65$, $p < 0,05$; $K_{Pr, Na} = 0,67$, $p < 0,05$; $K_{Nd, Na} = 0,65$, $p < 0,05$; $K_{Tb, Na} = 0,62$, $p < 0,05$; $K_{\Sigma REE, Na} = 0,65$, $p < 0,05$). Vzhledem k tomu, že se tyto korelace neobjevují u všech REE, nelze jim přisuzovat dostatečnou váhu ve výpovědi o možných zdrojích REE a jejich akumulacích mechanizmech ve stromové vegetaci.

Tab. 19. srovnává koncentrace studovaných prvků v dřevní hmotě buku a smrku.

Tab. 19. Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v dřevní hmotě buku a smrku pro celé povodí Lesního potoka (*hodnoty vyznačené kurzívou byly vypočteny z hodnot pod mezí detekce*).

dřev.hmoty	buk průměr	δ	smrk průměr	δ
$\mu\text{g.kg}^{-1}$				
Y	2,8	2	1,8	2
La	9,7	7	12	10
Ce	12	8	15	10
Pr	1,2	1	1,3	2
Nd	3,8	3	3,5	5
Sm	0,84	0,7	0,67	0,8
Gd	1,5	0,6	1,1	0,7
Tb	0,12	0,09	0,11	0,1
Dy	0,5	0,4	0,41	0,4
Ho	0,077	0,05	0,076	0,02
Er	0,11	0,1	0,081	0,07
Tm	0,039	0,01	0,052	0,01
Yb	0,075	0,03	0,11	0,01
Lu	0,039	0,01	0,046	0,006
$\Sigma REE+Y$	32	20	36	30
mg.kg^{-1}				
Al	2	2	0,051	0,07
Ca	650	100	750	90
Fe	63	30	50	30
K	1000	200	220	30
Mg	220	80	110	20
Mn	89	60	180	100
Na	1,4	2	0,046	0,006
P	51	20	9,2	5
S	86	10	29	7

Publikované koncentrace vybraných REE ve dřevní hmotě buku se pohybují v rozmezí 28–71 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro La a 1–7 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro Yb (Stille et al. 2006b). Údaje o koncentracích REE ve dřevní hmotě smrku nejsou k dispozici.

Koncentrace sledovaných prvků jsou ve dřevní hmotě výrazně nižší než v asimilačních orgánech a kůře a v případě REE se velmi často pohybují pod mezí detekce. To je podmíněno i tím, že na rozdíl od kůry a asimilačních orgánů je jediným zdrojem zkoumaných prvků ve dřevní hmotě vstup kořenovým systémem rostliny. Patrně vzhledem k nízkým koncentracím nebyl prokázán statisticky významný rozdíl mezi koncentracemi REE v dřevní hmotě buku a smrku. Tento rozdíl byl prokázán pouze u prvků K, P a S. Koncentrace těchto esenciálních prvků jsou vyšší ve dřevní hmotě buku.

V případě dřevní hmoty stromové vegetace je z důvodu častého výskytu hodnot pod mezí detekce výpovědní síla korelační analýzy značně omezená, proto nebyla získaná data k tomuto typu statistického zpracování použita.

Tab. 20. shrnuje průměrné koncentrace studovaných prvků v kůře buku a smrku.

Tab. 20. Průměrné koncentrace REE a dalších analyzovaných prvků v kůře buku a smrku v povodí Lesního potoka.

kůra	buk		smrk	
	průměr	δ	průměr	δ
$\mu\text{g.kg}^{-1}$				
Y	65	50	92	80
La	170	200	220	200
Ce	200	200	340	300
Pr	26	20	39	30
Nd	89	80	130	100
Sm	18	10	22	20
Gd	23	10	27	8
Tb	2	2	2,7	2
Dy	10	8	13	10
Ho	2	2	2,6	2
Er	4,8	4	6,7	5
Tm	0,6	0,5	0,8	0,5
Yb	4	2	5,4	4
Lu	0,6	0,4	0,8	0,6
$\Sigma\text{REE+Y}$	610	500	900	800
mg.kg^{-1}				
Al	72	40	180	40
Ca	20000	900	9700	600
Fe	58	30	86	40
K	1300	700	4400	600
Mg	380	50	960	90
Mn	580	60	1200	600
Na	130	200	31	3
P	340	50	800	100
S	580	80	660	30

Publikované koncentrace vybraných REE v kůře buku se pohybují v rozmezí 26-404 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro La a 1–22 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ pro Yb (Stille et al. 2006b). Na kolik je nám známo údaje o koncentracích REE v kůře smrku nebyly publikovány.

Ve stromové kůře podobně jako v asimilačních orgánech jsou dvěma hlavními zdroji studovaných prvků vstup kořenovým systémem a atmosférická depozice, která probíhá především formou suché depozice a stoku po kmeni v případě kůry (Lövestam et al. 1990). Na rozdíl od asimilačních orgánů stromu je však kůra vlivům atmosférické depozice vystavena po celou dobu růstu stromu, což se však neprojevuje výrazně vyššími koncentracemi REE v kůře ve srovnání s těmito koncentracemi v asimilačních orgánech. Lze tedy usuzovat, že vstup kořenovým systémem má větší vliv na koncentrace REE v kůře než atmosférická depozice REE na povrchu kůry.

Statisticky významné rozdíly mezi koncentracemi REE v kůře buku a smrku prokázány nebyly. Průkazné rozdíly byly shledány pouze u některých dalších prvků (Al, Ca, K a P) jejichž koncentrace jsou vyšší v kůře smrku. Z důvodu malého počtu vzorků nebyla data zpracována korelační analýzou.

Koncentrace studovaných prvků v lišejníku druhu *Hypogymnia Physodes* jsou shrnuty v Tab. 21. Ačkoliv jsou lišejníky, na rozdíl od buku a smrku, z pohledu převládajícího typu vegetace v povodí LP zcela nevýznamné, některé jejich druhy mohou posloužit jako vynikající bioindikátory atmosférické depozice.

Epifytické lišejníky nemají kořeny, esenciální prvky stejně jako mnoho neesenciálních případně škodlivých prvků a sloučenin absorbují pouze formou mokré či suché atmosférické depozice. Na rozdíl od cévnatých rostlin, mezi které patří buk i smrk, lišejníky nemají epidermis, průduchy ani voskovou kutikulu a mohou akumulovat stopové prvky ve formě částic či prostřednictvím iontové výměny přímo do mezibuněčných prostor své stélky. Druh *Hypogymnia Physodes* je jedním z nejčastěji zkoumaných lišejníků při studiu atmosférické depozice stopových prvků (Mikhailova & Sheidegger 2001; Jeran et al. 2002, 2007; Gombert et al. 2003; Williamson et al. 2004; Purvis et al. 2006; Bergamaschi et al. 2007; Mrak et al. 2008). Není nám však známa žádná studie pojednávající přímo o koncentracích REE v lišejníku druhu *Hypogymnia Physodes*, pro srovnání lze však uvést koncentrace vybraných REE v lišejnících jiných druhů: v lišejníku druhu *Usnea fillipendula* se koncentrace La se pohybují v rozmezí 433–506 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a koncentrace Yb v rozmezí 33–37 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Aubert et al. 2006), v lišejníku druhu *Evernia prunastri* byly zjištěny koncentrace La v rozmezí 1810–2583

$\mu\text{g.kg}^{-1}$ a koncentrace Yb v rozmezí 137–177 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Aubert et al. 2006), v lišejníku druhu *Cladonia stellaris* se koncentrace La se pohybují v rozmezí 90–980 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ a koncentrace Yb v rozmezí 6–2 $\mu\text{g.kg}^{-1}$ (Chiarenzelli et al. 2001).

Tab. 21. Koncentrace lanthanoidů a hlavních prvků v lišejníku *Hypogymnia Physodes* odebraném v oblasti povodí Lesního potoka.

lišejník	<i>Hypogymnia Physodes</i>	
	průměr	δ
	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	
Y	380	100
La	570	200
Ce	1000	300
Pr	130	40
Nd	490	200
Sm	98	30
Gd	69	20
Tb	12	4
Dy	68	20
Ho	13	4
Er	37	10
Tm	5,3	2
Yb	34	10
Lu	5,1	2
$\Sigma\text{REE+Y}$	2900	1000
	mg.kg^{-1}	
Al	660	200
Ca	7000	7000
Fe	500	100
K	4200	500
Mg	520	70
Mn	410	200
Na	100	60
P	1200	400
S	1300	100

REE i ostatní sledované prvky se v lišejnících na rozdíl od stromové vegetace vyskytují ve vysokých koncentracích, což je i důsledkem toho, že k akumulaci chemických prvků v lišejnících dochází během dlouhé doby. Lišejníky jsou dlouhověké trvalky (dožívají se několika desítek až stovek let), které navíc rostou velmi pomalu a díky tomu, prodělávají jen malé morfologické změny. Tím se výrazně odlišují od opadavých cévnatých rostlin. Dále na rozdíl od jehličí a listů nemají vnější voskovou kutikulu, což také může přispívat k záchytu aerosolu (Zschau et al. 2003).

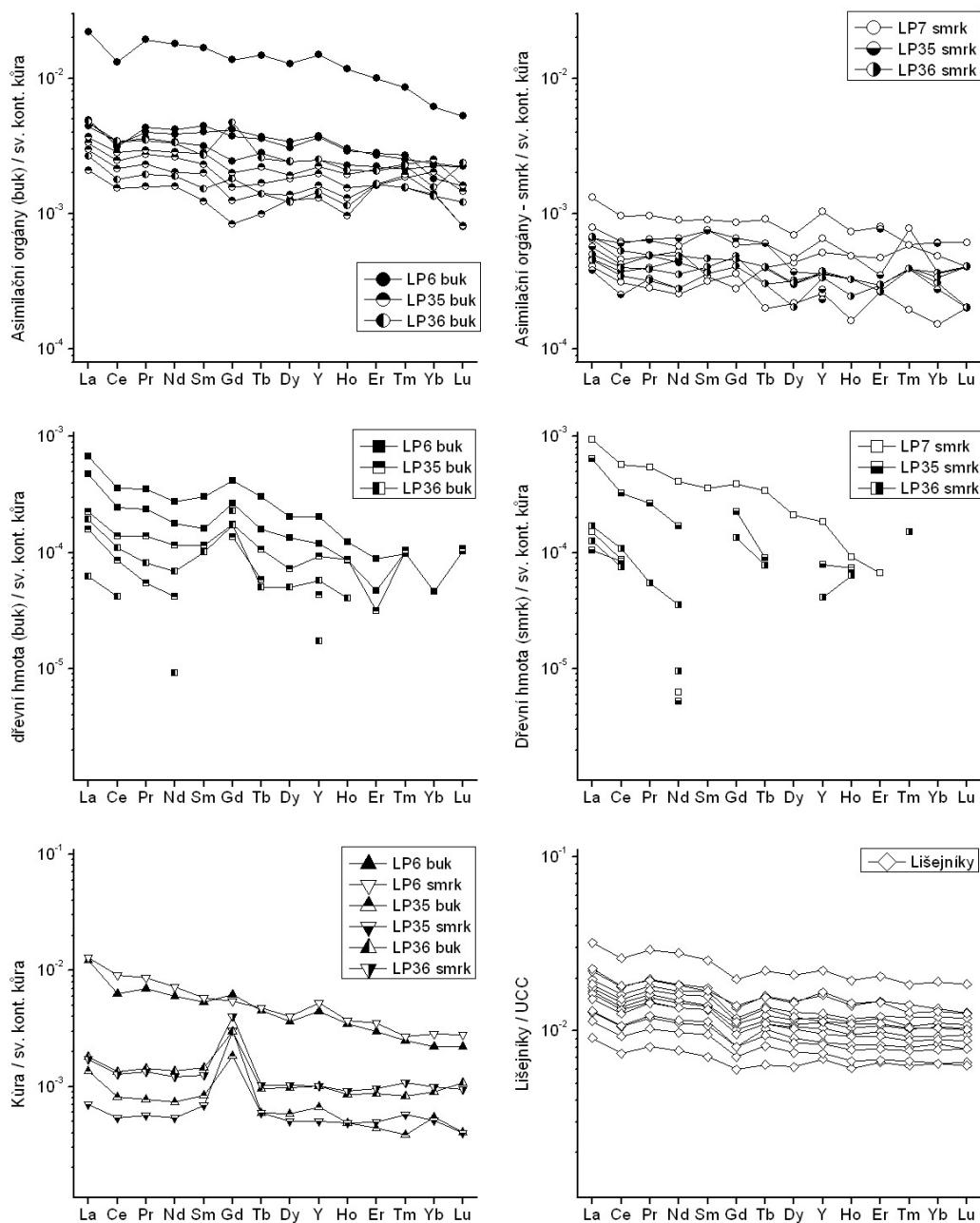
Tyto skutečnosti v kombinaci s dostatečným počtem analýz dodávají výsledkům korelační analýzy větší váhu. V lišejnících kromě vzájemné korelace REE ($K_{\text{REE}} = 0,97-0,99$ a $p < 0,01$) dochází ke korelaci REE s Al, Fe, Mn a S ($K_{\Sigma\text{REE}, \text{Al}} = 0,75$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{Fe}} = 0,76$, $p < 0,01$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{Mn}} = 0,65$, $p < 0,05$; $K_{\Sigma\text{REE}, \text{S}} = 0,65$, $p < 0,05$). Y, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb a Lu vykazují také ještě korelaci s Mg ($K_{\text{Mg}, \text{Y, Pr, Nd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu}} = 0,57-0,65$ a $p < 0,05$). Z větší části se jedná o prvky pro lišejníky esenciální (Fe, Mn, Mg a S) (Bennet a Wetmore 1997).

Z celkového srovnání analyzovaných vzorků vegetace, je zřejmé, že koncentrace REE a dalších stopových prvků jako je Al a Fe jsou nejvyšší v lišejnících, zatímco koncentrace esenciálních prvků jsou naopak vyšší u buku a smrku. Z těchto prvků jsou nejvíce zastoupeny Ca a K, téměř o řád nižší jsou koncentrace Mg, Mn, P a S. Nejnižší koncentrace byly naměřeny u Na, jehož nutriční spotřeba vegetací je velmi nízká (Kramer a Kozłowski, 1979).

Různá míra depozice pak může být důvodem obtížného srovnání obou druhů stromové vegetace. V případě buku jsou mírně vyšší koncentrace všech prvků s výjimkou Na v asimilačních orgánech při srovnání s kůrou. Naopak u smrku jsou vyšší koncentrace zjištěny ve většině případů v kůře (výjimkami jsou pouze K a Mg). Celkově tedy nelze jednoznačně stanovit, který ze zkoumaných druhů stromové vegetace dosahuje vyšších koncentrací REE a dalších prvků.

3.5.1 Normalizované distribuční křivky REE ve vegetaci

Normalizované distribuční křivky REE v lišejnících, asimilačních orgánech, dřevní hmotě a kůře smrku a buku jsou znázorněny na Obr. 20. Tyto křivky jsou si do velké míry podobné.



Obr. 20. Normalizované distribuční křivky REE v asimilačních orgánech, dřevní hmotě a kůře buku a smrku a lišejnících (Y je vloženo mezi Dy a Ho, hodnoty pod mezí detekce nejsou zobrazeny).

Společnými znaky jsou ochuzení o HREE projevující se hodnotami poměru $(La/Yb)_N$ blízkými 2, mírně negativní nebo žádná ceriová anomálie a nevýrazná frakcionace Y a Ho. Poměr $(La/Yb)_N$ dosahuje průměrných hodnot $2,2 \pm 0,7$ v listí buku, $1,8 \pm 0,5$ ve smrkovém jehličí, $3,4 \pm 1,6$ v kůře buku, $2,6 \pm 1,4$ v kůře smrku a $1,7 \pm 0,1$ v lišejnících. Pro dřevní hmotu

nebyl tento poměr z důvodu častého výskytu hodnot pod mezí detekce vypočten. Frakcionaci REE stromovou vegetací dokládají Stille et al. (2006a,b) (v daném případě ve vegetační skladbě převládá buk). Tito autoři ukazují, že k frakcionaci REE dochází až v rostlině a nikoliv na rozhraní kořenů a půdy, neboť poměr La/Yb se zvyšuje v řadě kořen > kmen > listy. Stejná sekvence v souvislosti s klesajícím poměrem La/Yb v různých částech vegetace byla prokázána i pro další rostliny (Fu et al. 1998, 2001). V případě lišejníků může být ochuzení o HREE dáno vstupem již ochuzených REE atmosférickou depozicí.

Průměrné hodnoty poměru Ce/Ce* jsou $0,8 \pm 0,1$ v listí buku, $0,9 \pm 0,1$ ve smrkovém jehličí, $0,7 \pm 0,05$ ve dřevní hmotě buku, $0,8 \pm 0,1$ ve dřevní hmotě smrku, $0,7 \pm 0,1$ v bukové kůře, $0,8 \pm 0,01$ ve smrkové kůře a $0,85 \pm 0,004$ v lišejnících. U vegetace je negativní Ce anomálie častým znakem normalizovaných distribučních křivek REE: rostliny rostoucí na půdě i mořské řasy vykazují různou velikost negativní Ce anomálie (Fu et al. 1998, 2000, 2001). Výjimkou jsou pouze vegetace rašelinišť neprojevující žádnou Ce anomálii (Akagi et al. 2002) a mangrovníky s pozitivní Ce anomálií (Yu et al. 2007). V obou případech jsou tyto výjimky zapříčiněné rozdílným pH a oxidačně redukčním potenciálem prostředí.

Průměr poměru Y/Ho ve vegetaci se hodnotami $32,2 \pm 1,7$ pro bukové listí, $33,0 \pm 4,6$ pro smrkové jehličí, $34,0 \pm 6,4$ pro dřevní hmotu buku, $22,4 \pm 5,5$ pro dřevní hmotu smrku, $31,0 \pm 4,3$ pro bukovou kůru a $33,3 \pm 2,0$ pro smrkovou kůru výrazně neliší od hodnoty tohoto poměru ve svrchní kontinentální kůře, která činí 26,1 (Kamber et al. 2005). Oproti stromové vegetaci jsou lišejníky s průměrem poměru Y/Ho $28,5 \pm 1,1$ hodnotě poměru Y/Ho ve svrchní kontinentální kůře ještě bližší. Yu et al. (2007) poukázali na možnost, že zvýšené poměry Y/Ho v rostlinných vzorcích jsou způsobeny odlišným transportem Y a REE v průběhu metabolického procesu. Mírně zvýšené poměry $(Y/Ho)_N$ ve stromové vegetaci povodí LP tuto teorii nemohou vyvrátit ani podpořit. Nelze však též vyloučit, že poměry $(Y/Ho)_N$ jsou pouze odrazem těchto hodnot u lokálního geologického podloží. Zvětralý podložní monzogranit má poměr $(Y/Ho)_N$ 33, syenogranit 39 (Minařík et al. 1998).

Některé normalizované distribuční křivky REE ve stromové kůře se vyznačují pozitivní Gd anomálií, jejíž původ je nejasný. Pozitivní Gd anomálie se často objevuje v normalizovaných distribučních křivkách REE v povrchových a podzemních vodách v městských oblastech, neboť některé organické sloučeniny Gd jsou využívány jako kontrastní médium při nemocničních vyšetřeních pacientů metodou magnetické rezonance. Po vyloučení z lidského těla vstupují organické komplexy Gd odpadním systémem do povrchové vody a později díky

jejich velké stabilitě může docházet i k infiltraci do podzemní vody (Bau a Dulski 1996; Möller et al. 2000, 2003; Knappe et al. 2005). To však není případ povodí Lesního potoka, v povrchové ani podzemní vodě se zde pozitivní Gd anomálie neobjevuje. Průměrný poměr Gd/Gd^* je $0,9 \pm 0,1$ v povrchové vodě a $1,0 \pm 0,2$ v podzemní vodě. Nelze tedy předpokládat, že by příčinou Gd anomálie v rostlinách byla příjem kontaminované podzemní vody kořenovým systémem. Stejně tak nebyla shledána pozitivní Gd anomálie v půdě. Průměrné hodnoty Gd/Gd^* jsou 0,9 v celkových rozkladech a 0,8 v půdních výluzích. Pozitivní Gd anomálie antropogenního původu se může objevit i v atmosférické depozici, jsou-li zdrojem REE z částic kontaminované půdy (Shimamura et al. 2007). Průměrné hodnoty Gd/Gd^* $1,1 \pm 0,2$ v depozici na volné ploše i podkorunových srážkách této domněnce nenasvědčují. Zbývající možností je selektivní obohacení Gd v některých částech rostliny, podobně jako některé části rostliny mají typicky větší pozitivní Eu anomálii než jiné (Stille et al. 2006b). Malý počet vzorků a skutečnost, že se výrazná Gd anomálie objevuje pouze na některých lokalitách, však nedovoluje učinit jednoznačný závěr.

3.5.2 Faktory obohacení

Při porovnávání koncentrací studovaných prvků ve vegetaci a zkoumání, zda v podkorunových srážkách může docházet k loužení REE z vegetace, je třeba eliminovat vliv různé míry atmosférické depozice. Odlišnosti v intenzitě atmosférické depozice jsou způsobeny zejména odlišnou velikostí povrchu asimilačních orgánů stromové vegetace, což se může odrážet nejen v koncentracích analyzovaných prvků v bukovém listí a smrkovém jehličí, ale i v podkorunových srážkách. Za účelem odstranění vlivu odlišné intenzity atmosférické depozice byly stanoveny faktory obohacení (FO). Průměry vypočtených FO jsou shrnuty v Tab. 22.

Faktory obohacení REE v podkorunových srážkách jsou velmi blízké 1. To vypovídá o tom, že vyšší koncentrace REE v podkorunových srážkách jsou pouze výsledkem vymývání suché depozice, avšak k loužení z asimilačních orgánů nedochází.

Faktorům obohacení REE jsou blízké faktory obohacení Al a Fe v podkorunových srážkách.

Oproti tomu FO esenciálních prvků jsou několikanásobně vyšší: Mg a Ca jsou prvky se středně vysokými faktory obohacení; K, Mn a P mají FO nejvyšší. Vyšší hodnoty FO esenciálních prvků dokládají jejich loužení z asimilačních orgánů při kontaktu s procházející srážkovou vodou.

Na rozdíl od podkorunových srážek *FO* REE v asimilačních orgánech a stromové kůře dosahují hodnot až několika desítek, což nasvědčuje akumulaci REE kořenovým systémem.

Vysoké směrodatné odchylky jsou důsledkem velkých odlišností v koncentracích REE mezi jednotlivými stromy. V případě smrku poukazují na tuto variabilitu Wyttenbach et al. (1994): jednotlivé stromy na stejné lokalitě ve stejné věkové třídě dosahují výrazně odlišných koncentrací, což je způsobeno nejen odlišnou dostupností REE v závislosti na umístění jednotlivých stromů, ale také odlišnou rychlostí inkorporace REE.

Stejně jako v případě podkorunových srážek podobné výše *FO* ve vegetaci jako REE dosahují Fe, Al a S. Ve srovnání s nimi jsou však *FO* esenciálních prvků mnohonásobně vyšší. V případě asimilačních orgánů buku i smrku se prvky dají rozdělit na ty se středně vysokými *FO*: Ca a Mg a ty s nejvyššími *FO*: K, Mn a P. U bukové i smrkové kůry lze aplikovat téměř totožné rozdělení prvků, jedinou výjimkou je, že Ca se přesouvá do skupiny prvků s nejvyššími *FO*.

Lišejníky, specifické svým přísunem živin, který neprobíhá kořenovým systémem, ale pouze ve formě mokré a suché depozice, mají *FO* REE blízké hodnotám stromové kůry, ovšem s výrazně menší variabilitou. Faktory obohacení ostatních prvků přibližně odpovídají rozdělení do skupin použitého v případě asimilačních orgánů, výrazně vyšší jsou však v případě stopových prvků Al a Fe. Nejméně obohaceným prvkem je S, středního obohacení dosahují Al, Fe, Ca, Mg a nejvíce obohacenými prvky jsou K, Mn a P.

Tab. 22. Průměrné faktory obohacení v podkorunových srážkách v bukovém a smrkovém porostu na lokalitách LP6 a LP7, asimilačních orgánech a kůře buku a smrku a v lišejnících

Faktory obohacení	LP6 průměr	δ	LP7 průměr	δ	listí- buk průměr	δ	jehličí - smrk průměr	δ	kůra - buk průměr	δ	kůra - smrk průměr	δ	lišejníky průměr	δ
Y	1,0	0,4	0,8	0,3	7	8	16	14	9	10	7	8	12	3
La	1,0	0,4	0,8	0,3	8	8	17	14	18	20	12	14	13	4
Ce	1,0	0,4	0,8	0,3	6	6	14	11	11	12	10	12	13	4
Pr	1,0	0,4	0,8	0,3	7	8	14	11	11	12	9	10	13	4
Nd	1,0	0,4	0,8	0,3	7	8	13	10	10	11	8	9	13	4
Sm	1,0	0,4	0,8	0,3	6	7	11	10	9	9	6	6	12	3
Gd	0,9	0,3	0,7	0,3	5	5	11	10	12	10	9	4	9	2
Tb	1,0	0,4	0,8	0,3	6	7	12	11	8	9	6	6	11	3
Dy	0,9	0,4	0,8	0,4	6	6	10	9	7	8	5	6	12	3
Ho	0,9	0,4	0,8	0,4	6	7	13	11	8	8	6	6	12	3
Er	0,9	0,4	0,8	0,4	6	5	20	25	7	7	5	5	13	4
Tm	1,0	0,5	0,9	0,4	7	6	23	17	7	7	6	5	15	4
Yb	0,9	0,3	0,8	0,3	6	4	18	13	7	6	6	5	15	4
Lu	1,0	0,3	0,9	0,4	6	4	21	19	8	8	7	6	17	5
ΣREE+Y	1,0	0,4	0,8	0,3	7	7	15	12	12	13	9	10	13	4
Al	1	1	1	1	14	7	100	90	11	10	20	9	30	9
Ca	2	1	3	3	60	20	500	400	400	300	120	30	30	30
Fe	1	0,4	1	0	13	6	60	50	10	8	10	6	24	8
K	13	10	13	10	200	100	4000	3000	70	80	120	40	50	20
Mg	2	1	3	2	70	20	800	700	40	30	60	20	13	4
Mn	5	2	10	7	200	100	5000	6000	300	200	500	200	50	20
Na	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0	1	0
P	3	2	3	2	150	80	4000	3000	90	60	130	30	80	30
S	1	0,3	2	1	7	4	90	70	6	4	4	1	3	1
Si	2	1	1	1	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.	n.s.

3.6 Látkové hmotnostní bilance

Bilance látkových toků REE v povodí Lesního potoka pro roky 2005 a 2006 jsou shrnuty v Tab. 23 a 24. Vzhledem k tomu, že není známo přesné stáří půd v povodí Lesního potoka, má výpočet vstupu REE zvětráváním a tím i výpočet bilancí charakter odhadu, přesto porovnání jednotlivých složek bilancí látkových toků REE podává charakteristiku geochemického chování REE.

Dominantním faktorem v bilancích REE je vstup zvětráváním. Látkové toky REE, které do povodí vstupují zvětráváním, výrazně převyšují výstupy povrchovým a podpovrchovým odtokem. To platí i v případě, že do výpočtu rychlosti zvětrávání je zahrnuta maximální hodnota stáří půdy 10 000 let, a je tak vypočtena minimální možná rychlost zvětrávání. V případě, že by stáří půdy bylo nižší, byl by vypočtený vstup zvětráváním ještě významnější. Mohl by se zvýšit až desetkrát, pokud by skutečné stáří půdy bylo pouze tisíc let, což je nejnižší předpokládaná hodnota.

Látkové toky REE v povrchovém odtoku převládají nad odtokem podpovrchovým. Kromě absolutního množství odtékající vody, které je v povrchovém odtoku vyšší než v odtoku podpovrchovém, mají na mobilitu REE výrazný vliv také faktory jako je vyšší pH a redukční prostředí, způsobující nízké koncentrace REE v podzemní vodě.

Biologická fixace REE je ve srovnání s ostatními látkovými toky minoritní.

Vnitřní látkové toky REE jsou vyjádřeny údaji o čistých podkorunových srážkách a opadu. Tyto látkové toky nejsou přímo součástí bilanční rovnice, neboť se nejedná o vstupy ani výstupy z povodí, jejich hodnoty jsou však pro názornost v tabulkách bilancí vyčísleny. Látkové toky REE v čistých podkorunových srážkách jsou záporné a jejich hodnoty se velmi blíží nule. Ukazuje se tak, že nedochází k loužení REE kyselou atmosférickou depozicí z asimilačních orgánů stromů. Mírně záporné hodnoty mohou naznačovat, že se menší část REE zachycuje na povrchu asimilačních orgánů stromů a na zemský povrch se dostává až s jejich opadem. Ve srovnání s látkovými toky REE v depozici na volné ploše se však jedná o poměrně nízké hodnoty - 20 až 30% v případě buku a 10 až 20% v případě smrku. V souladu s těmito výsledky jsou i látkové toky REE v opadu vyšší u buku oproti smrku. Tomu, že se v opadu pravděpodobně jedná převážně o REE zachycené na asimilačních orgánech, nasvědčují i zvýšené koncentrace REE v asimilačních orgánech oproti velmi

nízkým koncentracím REE v dřevní hmotě, která na rozdíl od asimilačních orgánů není vystavena atmosférickým vlivům.

Celková výrazně pozitivní bilance REE ukazuje, že povodí není o tyto prvky ochuzováno a vypovídá o jejich nízké mobilitě.

O konzervativním chování REE svědčí také porovnání vstupů atmosférickou depozicí a výstupů povrchovým a podpovrchovým odtokem, které byly monitorovány v období dvou let, a kde nejsou patrné výrazné rozdíly mezi jednotlivými roky

Tab. 23. Bilance látkových toků REE v roce 2005. Rychlost zvětrávání je uvedena zvláště pro maximální možné stáří půdy 10 000 let (a) a minimální možné stáří 1000 let (b), v bilancích je zahrnuta hodnota a).

	Vstup atm.dep.			Odtok z povodí		Biologická fixace		Čisté podkor. srážky		Opad		Zvětrávání		Bilance
	Tr	Arb	Průměr	Povrch.	Podpovrch.	buk	smrk	buk	smrk	buk	smrk	a)	b)	2005
	$\mu\text{g.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$													
Y	26,7	44,4	35,5	72,3	12,0	0,78	0,35	-8,91	-0,18	14,03	3,43	536	5362	489
La	39,7	62,5	51,1	56,9	5,8	2,23	1,98	-11,67	2,12	24,51	5,49	1060	10599	1053
Ce	74,2	129,8	102,0	119,0	11,8	2,91	2,65	-28,40	-2,57	39,35	8,88	1891	18910	1868
Pr	9,0	14,9	11,9	19,2	2,0	0,30	0,11	-3,23	-0,52	5,06	1,23	150	1505	142
Nd	34,5	57,9	46,2	77,9	9,4	1,00	0,28	-12,86	-3,28	18,91	4,48	488	4884	449
Sm	7,7	12,8	10,3	18,2	2,4	0,24	0,12	-3,11	-1,06	3,52	0,76	103	1030	93
Gd	8,0	13,4	10,7	13,4	1,8	0,42	0,33	-3,51	-1,12	2,63	0,77	79	792	75
Tb	1,0	1,7	1,3	2,4	0,3	0,03	0,02	-0,40	-0,07	0,44	0,12	11	107	9
Dy	5,3	8,7	7,0	12,2	1,7	0,12	0,10	-2,40	-0,42	2,38	0,54	64	638	57
Ho	1,0	1,6	1,3	2,4	0,4	0,03	0,03	-0,43	-0,06	0,46	0,12	13	126	11
Er	2,6	4,3	3,5	7,0	1,1	0,02	0,02	-1,06	-0,09	1,31	0,30	36	358	31
Tm	0,3	0,6	0,4	1,0	0,1	0,01	0,02	-0,15	-0,001	0,21	0,06	5	50	4
Yb	2,1	3,3	2,7	6,3	1,0	0,02	0,04	-0,90	-0,31	1,17	0,35	32	318	27
Lu	0,2	0,5	0,3	0,9	0,2	0,01	0,02	-0,10	0,02	0,15	0,03	5	50	4

Tab. 24. Bilance látkových toků REE v roce 2006. Rychlost zvětrávání je uvedena zvláště pro maximální možné stáří půdy 10 000 let (a) a minimální možné stáří 1000 let (b), v bilancích je zahrnuta hodnota a).

	Vstup atm.dep.			Odtok z povodí		Biologická fixace		Čisté podkor. srážky		Opad		Zvětrávání		Bilance 2006
	Tr	Arb	Průměr	Povrch. odtok	Podpovrch. o.	buk	smrk	buk	smrk	buk	smrk	a)	b)	
	$\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{rok}^{-1}$													
Y	40,3	37,6	39,0	102,9	11,9	0,78	0,35	-10,85	-4,98	14,03	3,43	536	5362	462
La	51,2	52,0	51,6	80,2	4,2	2,23	1,98	-11,50	-4,79	24,51	5,49	1060	10599	1031
Ce	97,7	94,6	96,1	166,0	8,1	2,91	2,65	-23,28	-12,29	39,35	8,88	1891	18910	1819
Pr	13,2	12,5	12,9	28,0	1,6	0,30	0,11	-3,24	-2,17	5,06	1,23	150	1505	134
Nd	50,8	48,2	49,5	112,7	8,0	1,00	0,28	-12,66	-9,42	18,91	4,48	488	4884	418
Sm	11,1	10,8	10,9	26,5	2,1	0,24	0,12	-3,23	-2,44	3,52	0,76	103	1030	86
Gd	8,5	7,9	8,2	18,0	1,7	0,42	0,33	-2,71	-1,64	2,63	0,77	79	792	68
Tb	1,4	1,3	1,4	3,2	0,3	0,03	0,02	-0,45	-0,25	0,44	0,12	11	107	9
Dy	7,7	7,2	7,4	18,5	1,5	0,12	0,10	-2,65	-1,38	2,38	0,54	64	638	51
Ho	1,4	1,3	1,4	3,5	0,3	0,03	0,03	-0,49	-0,22	0,46	0,12	13	126	10
Er	3,8	3,6	3,7	10,0	1,0	0,02	0,02	-1,23	-0,67	1,31	0,30	36	358	28
Tm	0,5	0,4	0,5	1,4	0,1	0,01	0,02	-0,15	-0,08	0,21	0,06	5	50	4
Yb	2,9	2,6	2,7	9,1	0,9	0,02	0,04	-0,88	-0,40	1,17	0,35	32	318	25
Lu	0,4	0,4	0,4	1,2	0,2	0,01	0,02	-0,12	-0,05	0,15	0,03	5	50	4

Závěr

Studie biogeochemického cyklu prvků vzácných zemin (REE) provedená v povodí Lesního potoka byla zaměřena na sledování koncentrací REE v jednotlivých složkách prostředí, jejich vztahů s ostatními analyzovanými prvky a sloučeninami, jako jsou Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ a HCO₃⁻ a organický uhlík, a jejich odezvy na fyzikálně-chemické podmínky v jednotlivých zkoumaných složkách ekosystému.

Hlavní faktory ovlivňující koncentrace REE jsou níže shrnuty zvláště pro podloží, povrchovou a podzemní vodu, atmosférickou depozici a vegetaci. Nakonec jsou uvedeny závěry vyplývající z výpočtu látkových hmotnostních bilancí REE.

Půda a potoční sediment

Hlavní faktory ovlivňující koncentrace REE v půdním profilu jsou hloubka, půdní pH a obsah jílové frakce. Koncentrace REE jsou nižší ve svrchních eluviálních horizontech, zatímco ve spodních iluviálních horizontech se zvyšují. V hlubších půdních vrstvách se zvyšuje také pH půdy a obsah jílové frakce a dochází k sorpci REE na jílové minerály, mezi které patří pravděpodobně zejména chlorit.

Podíl REE vázaných na organickou hmotu je minoritní. Sorpce REE na organickou hmotu má velký význam pouze v organických půdních horizontech a v potočním sedimentu.

Během procesu zvětrávání v půdním profilu dochází k frakcionaci REE projevující se mírným ochuzením HREE, které je patrně způsobeno větší mobilitou lehkých prvků vzácných zemin (LREE), zatímco těžké prvky vzácných zemin (HREE) jsou přednostně sorbovány na povrchy jílových minerálů a oxihydroxidů Fe.

Povrchová voda

Koncentrace REE v povrchové vodě jsou v přímé souvislosti s koncentracemi organického uhlíku, které jsou výrazně závislé na teplotě. Z ostatních analyzovaných prvků se do určité míry podobným chováním jako REE vyznačuje pouze Fe. Pravděpodobným vysvětlením je rozklad organické hmoty mikrobiální činností spojený s rozpouštěním oxidů-hydroxidů Fe v redukčním půdním prostředí. Obojí, jak organická hmotu, tak oxidy-hydroxidy Fe mohou na sebe vázat REE, které se po rozkladu uvolňují a v podobě organických komplexů mohou přecházet do roztoku.

Výpočty speciace REE ukazují, že v teplejším ročním období, kdy je současně vyšší obsah organické hmoty v povrchové vodě, a kdy se snižujícím se průtokem klesá Eh a zvyšuje se pH povrchové vody, tvoří okolo 90% z celkového obsahu REE v povrchové vodě komplexy s huminovými sloučeninami.

Současně výsledky iontové výměnné chromatografie a membránové dialýzy dokládají, že v teplém období s nízkým průtokem převažují REE vyskytující se ve formě koloidních nenabitých částic tvořených patrně organickou hmotou. Množství REE vázaných na koloidních a nenabitých částicích závisí na průtoku. Při velkém průtoku, kdy zároveň klesá pH povrchové vody a koncentrace REE v povrchové vodě jsou nižší, je také toto množství výrazně nižší.

Z tvarů normalizovaných distribučních křivek REE je patrné, že v povrchové vodě dochází k frakcionaci REE projevující se mírným obohacením MREE spojeným pravděpodobně s vazbou REE v komplexech s huminovými sloučeninami.

Podzemní voda

Pro podzemní vodu je oproti vodě povrchové typické vyšší pH a redukční prostředí s nižšími hodnotami Eh a současně i výrazně nižšími koncentracemi REE. Dominantní vliv na velikost koncentrací REE má prosakování srážkové vody do podzemní vody, doprovázené snížením pH podzemní vody. Se snižujícím se pH se do roztoku dostávají REE sorbované původně v půdě na minerálních částicích či organické hmotě a koncentrace REE v podzemní vodě se zvyšuje.

Výpočty speciace REE naznačují, že REE jsou v podzemní vodě zastoupeny zejména v podobě uhličitanových komplexů, volných iontů a síranových komplexů.

Tvary normalizovaných distribučních křivek REE vypovídají o frakcionaci REE projevující se mírným ochuzením o LREE způsobené větší stabilitou karbonátových komplexů HREE v podzemní vodě a sorpcí LREE na minerální částice.

Atmosférická depozice

Z výsledků korelační analýzy je patrné, že hlavním zdrojem REE v atmosférické depozici je loužení deponovaného atmosférického prachu tvořeného částicemi hornin a minerálů. Tvary normalizovaných distribučních křivek REE vyznačující se ochuzením o HREE potvrzují, že se patrně jedná o prachové částice dostávající se do atmosféry z lokálního podloží.

Podkorunové srážky se oproti depozici na volné ploše vyznačují zvýšenými koncentracemi většiny sledovaných prvků včetně REE. Výpočtem faktorů obohacení bylo prokázáno, že vyšší koncentrace REE v podkorunových srážkách jsou pouze výsledkem vymývání suché depozice. K loužení REE z asimilačních orgánů dřevin nedochází, na rozdíl od esenciálních prvků, jejichž faktory obohacení jsou několikanásobně vyšší než faktory obohacení REE.

Vegetace

Z celkového srovnání zkoumaných druhů vegetace vyplývá, že koncentrace REE a dalších prvků jako je Al a Fe jsou nejvyšší v lišejnících, zatímco koncentrace esenciálních prvků jsou naopak vyšší u dřevin (buku a smrku). Stromová vegetace se vyznačuje výrazně nižšími koncentracemi REE ve dřevní hmotě než v asimilačních orgánech a kůře, kde k souhrnným koncentracím REE přispívá atmosférická depozice, která však není jediným zdrojem těchto prvků. Akumulaci REE vegetací potvrzuje výpočet faktorů obohacení. V případě esenciálních prvků Ca, K, Mg, Mn a P je však ve srovnání s REE akumulace vegetací mnohonásobně vyšší.

Normalizované distribuční křivky REE vyznačující se ochuzením o HREE umožnily identifikovat frakcionaci REE stromovou vegetací. Na rozdíl od stromové vegetace je ochuzení o HREE projevující se v normalizovaných distribučních křivkách REE v lišejnících spíše jen důsledkem toho, že lišejníky vstřebávají REE z atmosférické depozice, která se sama o sobě již vyznačuje ochuzením o HREE.

Látkové hmotnostní bilance

Výrazně pozitivní látkové hmotnostní bilance REE v povodí Lesního potoka vypovídají zejména o nízké mobilitě těchto prvků. Určujícím faktorem v bilancích REE je vstup zvětráváním, který podstatně přesahuje vstup REE atmosférickou depozicí a výstupy povrchovým a podpovrchovým odtokem.

Látkové toky REE v povrchovém odtoku převládají nad odtokem podpovrchovým, což je zapříčiněno kromě rozdílů v množství odtékající vody také nízkými koncentracemi REE v podzemní vodě. Biologická fixace REE je ve srovnání s ostatními látkovými toky minoritní.

Souhrn

Studie biogeochemického cyklu prvků vzácných zemin (REE) provedená v povodí Lesní potok (30 km JV od Prahy v národní přírodní rezervaci Voděradské bučiny) a jeho širším okolí je zaměřena na sledování koncentrací a distribuce REE v jednotlivých složkách přírodního prostředí, jejich vztahů s ostatními analyzovanými prvky a sloučeninami, jako jsou Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, F, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ a organický uhlík, a jejich odezvy na fyzikálně-chemické podmínky v jednotlivých zkoumaných složkách ekosystému.

Na ploše povodí a v jeho širším okolí byly odebrány vzorky půdy, potočního sedimentu, povrchové a podzemní vody, depozice na volné ploše a podkorunových srážek v bukovém a smrkovém porostu, vzorky asimilačních orgánů, kůry a dřevní hmoty smrku ztepilého (*Picea abies*) a buku lesního (*Fagus sylvatica*) a vzorky lišejníků druhu terčovka bublinatá (*Hypogymnia physodes*).

Kapalné vzorky byly zfiltrvány filtrem o velikosti pórů 0,45 μm a stabilizovány HNO₃. Vzorky povrchové vody odebrané ve vybraných měsících charakterizovaných nízkým anebo naopak vysokým průtokem byly použity k iontové výměnné chromatografii a membránové dialýze. Pevné vzorky byly sušeny do konstantní hmotnosti (a přesítovány a homogenizovány v případě půdy a potočního sedimentu) a rozloženy ve směsi HF a HNO₃ pomocí mikrovlnného rozkládacího zařízení. Vybrané půdní vzorky byly zpracovány metodou sekvenční extrakce.

Koncentrace REE (v této práci yttrium a prvky skupiny lanthanoidů kromě europia) byly zjišťovány metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (PQ3, VG Elemental). Koncentrace Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S a Si byly stanoveny metodou emisní optické spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (IRIS Intrepid II XPS). Koncentrace F⁻ byly analyzovány pomocí iontově selektivní elektrody. Koncentrace Cl⁻, NO₃⁻ a SO₄²⁻ byly stanoveny metodou vysokotlaké kapalinové chromatografie (Shimadzu LC-6A). Koncentrace HCO₃⁻ byly stanoveny titrací. Koncentrace celkového a rozpuštěného organického uhlíku byly stanoveny přístrojem Tekmar-Dohrmann Apollo.

Hlavní faktory ovlivňující koncentrace REE v půdním profilu jsou hloubka, půdní pH a obsah jílové frakce.

Koncentrace REE v povrchové vodě jsou v přímé souvislosti s koncentracemi organického uhlíku, které jsou výrazně závislé na teplotě. Výpočty speciace REE ukazují, že v teplejším ročním období, kdy je současně vyšší obsah organické hmoty v povrchové vodě a kdy se snižujícím se průtokem klesá Eh a zvyšuje se pH povrchové vody, tvoří okolo 90% z celkového obsahu REE v povrchové vodě komplexy s huminovými sloučeninami.

Dominantní vliv na velikost koncentrací REE v podzemní vodě má prosakování srážkové vody doprovázené snížením pH podzemní vody. Se snižujícím se pH se do roztoku dostávají REE sorbované původně v půdě na minerálních částicích či organické hmotě a koncentrace REE v podzemní vodě se zvyšuje.

Hlavním zdrojem REE v atmosférické depozici je loužení deponovaného atmosférického prachu tvořeného částicemi hornin a minerálů z lokálního podloží. Vyšší koncentrace REE v podkorunových srážkách jsou pouze výsledkem vymývání suché depozice. K loužení REE z asimilačních orgánů dřevin nedochází.

Z celkového srovnání zkoumaných druhů vegetace vyplývá, že koncentrace REE a dalších prvků např. Al a Fe jsou vyšší v lišejnících, zatímco koncentrace esenciálních prvků jsou naopak vyšší u dřevin (buku a smrku). Stromová vegetace se vyznačuje výrazně nižšími koncentracemi REE ve dřevní hmotě než v asimilačních orgánech a kůře, kde k souhrnným koncentracím REE přispívá atmosférická depozice, která však není jediným zdrojem těchto prvků. Akumulaci REE vegetací potvrzuje výpočet faktorů obohacení. V případě esenciálních prvků Ca, K, Mg, Mn a P je však ve srovnání s REE akumulace vegetací mnohonásobně vyšší.

Výrazně pozitivní látkové bilance REE v povodí Lesní potok vypovídají zejména o nízké mobilitě těchto prvků. Určujícím faktorem v bilanci REE je vstup zvětráváním, který podstatně přesahuje vstup REE atmosférickou depozicí a výstupy povrchovým a podpovrchovým odtokem. Biologická fixace REE je ve srovnání s ostatními látkovými toky minoritní.

Summary

The study of biogeochemical cycle of rare earth elements (REE) carried out in the Lesní potok catchment and its vicinity (located in the Nature State Reserve, Voděradské bučiny, 30 km SE of Prague) was focused on the monitoring of REE concentrations and distribution patterns in natural environment, their relationship with other analysed elements and compounds such as Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, Si, F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ and organic carbon, and its response to physicochemical conditions in various investigated ecosystem compartments.

The samples of soil, stream sediment, stream and ground water, rainwater and throughfall in beech and spruce forest, samples of tree assimilatory organs, bark and stem wood of Norway spruce (*Picea abies*) and European beech (*Fagus sylvatica*) and lichens (*Hypogymnia physodes*) were collected in the catchment and its vicinity.

Liquid samples were acidified with dilute nitric acid to prevent losses by adsorption, and filtered using a 0.45 µm membrane filter. Stream water samples sampled in months characterized by low and high discharge were processed by ion exchange chromatography and membrane dialyses. Solid samples were dried to constant weight (and sieved and homogenized in case of soil stream sediment samples) and decomposed in the microwave oven with a mixture of HF and HNO₃ acids. Selected soil samples were subject of sequential extraction.

The REE concentrations were determined by quadrupole-based inductively coupled plasma-mass spectrometry using the PlasmaQuad (VG Elemental). The concentrations of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, S, and Si were determined with an IRIS Intrepid II XPS inductively coupled plasma optical emission spectrometer. The F⁻ concentrations were analysed using the ion selective electrode. The Cl⁻, NO₃⁻ and SO₄²⁻ were determined by high pressure liquid chromatography (Shimadzu LC-6A). The HCO₃⁻ concentrations were analysed by titration. Total and dissolved organic carbon was determined by organic carbon analyser (Tekmar-Dohrmann Apollo).

The main factors affecting the REE concentrations in soil were the depth in the soil profile, pH of the soil and the content of clay fraction.

The REE concentrations in the stream water were correlated with organic carbon concentrations, which strongly depended on the temperature. Speciation computations

suggested that in the warm season, when the organic matter content in the stream water grows and the declining discharge cause the pH increase and Eh decrease, the REE are mainly complexed by the humic substances.

The REE concentrations in the groundwater were predominantly influenced by the infiltration of the precipitation water through the soil into the groundwater accompanied by the decrease of the ground water pH. The lowering pH resulted in the desorption of the REE associated with mineral particles and organic matter and the ground water REE concentrations increased.

The main source of REE in precipitation water was most likely the leaching or dissolution of mineral dust particles originating from the local bedrock. Higher REE concentrations in throughfall were identified to be just the result of the wash-out of dry deposition and REE were not susceptible to foliar leaching in the throughfall.

The overall comparison of investigated vegetation species showed that the highest concentrations of REEs and some other elements (Al, Fe) were found in lichens, while typical nutrients prevailed in tree vegetation. The REE concentrations in stem wood were significantly lower compared to those in tree assimilatory organs and bark, in which the REE atmospheric deposition contributed to the total REE concentrations. However atmospheric deposition was not the only source of REE in tree assimilatory organs and bark, REE were found to bioaccumulate in vegetation, although at a much smaller rate than the essential elements K, Mn, P, Mg and Ca.

Markedly positive mass balances of REE in Lesní potok catchment reflected the low mobility of these elements. The input of REE by weathering substantially exceeded the input of REE by atmospheric deposition and outputs by surface and subsurface discharge. The biological fixation of REE was minor compared to other mass fluxes.

Přehled použité literatury

Akagi T., Fu F-F., Yabuki S., 2002. Absence of Ce anomaly in the REE patterns of peat moss and peat grass in the Ozegahara peatland. *Geochem. J.*, 36(2): 113–118.

Akagi T., Hashimoto Y., Fu F-F., Tsuno H., Tao H., Nakano Y., 2004. Variation of the distribution coefficients of rare earth elements in modern coral-lattices: Species and site dependencies. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(10): 2265–2273.

Amakawa H., Sotto Alibo D., Nozaki Y., 2000. Nd isotopic composition and REE pattern in the surface waters of the eastern Indian Ocean and its adjacent seas. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(10): 1715-1727.

Anders E., Grevesse N., 1989. Abundances of the elements: Meteoritic and solar. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53(1): 197-214.

Aubert D., Le Roux G., Krachler M., Cheburkin A., Kober B., Shotyk W., Stille P., 2006. Origin and fluxes of atmospheric REE entering an ombrotrophic peat bog in Black Forest (SW Germany): Evidence from snow, lichens and mosses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(11): 2815-2826.

Aubert D., Probst A., Stille P., 2004. Distribution and origin of major and trace elements (particularly REE, U and Th) into labile and residual phases in an acid soil profile (Vosges Mountains, France). *Appl. Geochem.*, 19(6): 899–916.

Aubert D., Stille P., Probst A., 2001. REE fractionation during granite weathering and removal by waters and suspended loads: Sr and Nd isotopic evidence. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(3): 387–406.

Aubert D., Stille P., Probst A., Gauthier-Lafaye F., Pourcelot L., Del Nero M., 2002. Characterization and migration of atmospheric REE in soils and surface waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(19): 3339-3350.

Bain D. C., Roe M. J., Duthie D. M. L., Thomson C. M., 2001. The influence of mineralogy on weathering rates and processes in an acid-sensitive granitic catchment. *Appl. Geochem.*, 16(7-8): 931-937.

- Bain D.C., Mellor A., Robertson-Rintoul M.S.E., Buckland S.T., 1993. Variations in weathering processes and rates with time in a chronosequence of soils from Glen Feshie, Scotland. *Geoderma*, 57(3):275-293.
- Bau M., 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron hydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y-Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(1): 67–77.
- Bau M., Dulski P., 1996. Anthropogenic origin of positive gadolinium anomalies in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 143(1-4): 245–255.
- Bennett J.P., Wetmore C.M., 1997. Chemical element concentrations in four lichens on a transect entering Voyageurs National Park. *Environment. Experiment. Bot.*, 37(2-3): 173-185.
- Bergamaschi L., Rizzio E., Giaveri G., Loppi S., Gallorini M., 2007. Comparison between the accumulation capacity of four lichen species transplanted to a urban site. *Environ. Poll.*, 148(2): 468-476.
- Biddau R., Cidu R., Frau F., 2002. Rare earth elements in waters from the albitite-bearing granodiorites of Central Sardinia, Italy. *Chem. Geol.*, 182(1): 1-14.
- Boháč P., Kolář J., 1996. *Vyšší geomorfologické jednotky České republiky. Geografické názvoslovné seznamy OSN.* Český úřad zeměměřický a katastrální, Praha, 56 str.
- Bozau E., Leblanc M., Seidel J.L., Stärk H-J., 2004. Light rare earth elements enrichment in an acidic mine lake (Lusatia, Germany). *Appl. Geochem.*, 19(3): 261–271.
- Briggs S.V., Maher M.T., Tongway D.J., 1993. Dissolved and particulate organic carbon in two wetlands in southwestern New South Wales, Australia. *Hydrobiologia* 264(1): 13–19.
- Cao X., Xiaorong W., Guiwen Z., 2000. Assessment of the bioavailability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Chemosphere*, 40(1): 23-28.
- Chandrajith R., Dissanayake C.B., Tobschall H.J., 2000. Sources of stream sediments in the granulite terrain of the Walawe Ganga Basin, Sri Lanka, indicated by rare earth element geochemistry *Appl. Geochem.*, 15(9): 1369-1381.
- Chiarenzelli J., Aspler L., Dunn C., Cousens B., Ozarko D., Powis K., 2001. Multi-element and rare earth element composition of lichens, mosses, and vascular plants from the Central Barrenlands, Nunavut, Canada. *Appl. Geochem.*, 16(2): 245-270.

- Choppin G.R., 1989. Soluble rare earth and actinide species in seawater. *Mar. Chem.*, 28(1-3): 19–26.
- Chua H., 1998. Bio-accumulation of environmental residues of rare earth elements in aquatic flora *Eichhornia crassipes* (Mart.) Solms in Guangdong Province of China. *Sci. Tot. Environ.*, 214(1-3): 79-85.
- Chua H., Zhao Y.G., Kwang Y.H., Liu Q.Y., Liu X.H., 1998. Accumulation of environmental residues of rare earth elements in sugarcane. *Environ. Int.*, 24 (3), 287-291.
- Compton J.S., White R.A., Smith M., 2003. Rare earth element behavior in soils and salt pan sediments of a semi-arid granitic terrain in the Western Cape, South Africa. *Chem. Geol.*, 201(3-4), 239– 255.
- Coppin F., Berger G., Bauer A., Castet S., Loubet M., 2002. Sorption of lanthanides on smectite and kaolinite. *Chem. Geol.*, 182(1): 57–68.
- Crozaz G., Wadhwa M., 2001. The terrestrial alteration of Saharan Shergottites Dar al Gani 476 and 489: a case study of weathering in a hot desert environment. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(6): 971-978.
- Culek M., 1996. *Biogeografické členění České republiky*. Enigma, Praha, 347 str.
- Czudek T., 1972. *Geomorfologické členění ČSR*. Studia Geographica, 23. Geografický ústav ČSAV, Brno, 137 str.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., Jin D., Gaertner D., 2008. Competitive binding of REE to humic acid and manganese oxide: Impact of reaction kinetics on development of cerium anomaly and REE adsorption. *Chem. Geol.*, 247(1-2): 154–170.
- Davranche M., Pourret O., Gruau G., Dia A., LeCoz-Bouhnik M., 2005. Adsorption of REE(III)–humate complexes onto MnO₂: experimental evidence for cerium anomaly and lanthanide tetrad effect suppression. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(20): 4825–4835.
- De Carlo E. H., Wen X. -Y., Cowen J. P., 2000. Rare earth element fractionation in hydrogenetic Fe-Mn crusts: The influence of carbonate complexation and phosphatization on Sm/Yb ratios. In: Glenn C. R., Prevot-Lucas L., Lucas J., (eds.) *Marine Authigenesis: From Global to Microbial*. Special Volume No. 64. SEPM, Society for Sedimentary Geology, Tulsa, str. 271–285.

- De Carlo E.H., Green W.J., 2002. Rare earth elements in the water column of Lake Vanda, McMurdo Dry Valleys, Antarctica. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(8): 1323-1333.
- De Carlo E.H., Wen X.-Y., Irving M., 1997. The influence of redox reactions on the uptake of dissolved Ce by suspended Fe and Mn oxide particles. *Aquat. Geochem.*, 3(4), 357–389.
- Deberdt S., Viers J., Dupré B., 2002. New insights about the rare earth elements (REE) mobility in river waters. *Bul. Soci Géol. France*, 173(2), 147–160.
- Dia A., Gruau G., Olivie-Lauquet G., Riou C., Molénat J., Curmi P., 2000. The distribution of rare earth elements in groundwaters: assessing the role of source-rock composition, redox changes and colloidal particles. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(24), 4131–4151.
- Draaijers G. P. J., Erisman J. W., Van Leeuwen N. F. M., Römer F. G., Te Winkel B. H., Veltkamp A. C., Vermeulen A. T., Wyers G. P., 1997. The impact of canopy exchange on differences observed between atmospheric deposition and throughfall fluxes. *Atmos. Environ.*, 31(3): 387-397.
- Dupré B., Viers J., Dandurand J-L., Polvé M., Bénézech P., Vervier P.H., Braun J.-J., 1999. Major and trace elements associated with colloids in organic-rich river waters: ultrafiltration of natural and spiked solutions. *Chem. Geol.*, 160(1-2): 63–80.
- Elbaz-Poulichet F., Dupuy C., 1999. Behaviour of rare earth elements at the freshwater-seawater interface of two acid mine rivers: the Tinto and Odiel (Andalucia, Spain). *Appl. Geochem.* 14(8): 1063–1072.
- Elderfield H., Upstill-Goddard R., Sholkovitz E.R., 1990. The rare earth elements in rivers, estuaries, and coastal seas and their significance to the composition of ocean waters. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54(4): 971-991.
- Frei M., Bielert U., Heinrichs H., 2000. Effects of pH, alkalinity and bedrock chemistry on metal concentrations of springs in an acidified catchment (Ecker Dam, Harz Mountains, FRG). *Chem. Geol.*, 170(1-4): 221-242.
- Freydier R., Dupré B., Lacaux J.P., 1998. Precipitation chemistry in Intertropical Africa. *Atmos. Environ.* 32(4): 749–765.
- Fu F-F., Akagi T., Shinotsuka K., 1998. Distribution pattern of rare earth elements in fern: implication for intake of fresh silicate particles by plants. *Biol. Trace Elem. Res.* 64(1-3): 13–26.

- Fu F-F., Akagi T., Suzuki Y., Watanabe K., Yabuki S., 2004. Rare earth element distribution in the acetic acid soluble fraction of combusted coals: Its implication as a proxy for the original coal-forming plants. *Geochem.J.*, 38(4), 333-343.
- Fu F-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., 2001. The variation of REE (rare earth elements) patterns in soil-grown plants: a new proxy for the source of rare earth elements and silicon in plants. *Plant Soil*, 235(1): 53–64.
- Fu F-F., Akagi T., Yabuki S., Iwaki M., Ogura N., 2000. Distribution of rare earth elements in seaweed: implication of two different sources of rare earth elements and silicon in seaweed. *J. Phycol.* 36(1): 62–70.
- Gammons C. H., Wood S. A., Jonas J. P., Madison J. P., 2003. Geochemistry of the rare-earth elements and uranium in the acidic Berkeley Pit Lake, Butte. Montana. *Chem. Geol.* 198(3-4): 269–288.
- Gammons C. H., Wood S. A., Nimick D. A., 2005. Diel behavior of rare earth elements in a mountain stream with acidic to neutral pH. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(15): 3747–3758.
- Gimeno Serrano M.J., Auque Sanz L.F., Nordstrom D.K., 2000. REE speciation in low-temperature acidic waters and the competitive effects of aluminum. *Chem. Geol.*, 165(3-4): 167–180.
- Goldstein S.J., Jacobsen S.B., 1988. Rare earth elements in river waters. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 89(1): 35–47.
- Gombert S., Asta J., Seaward M. R. D., 2003. Correlation between the nitrogen concentration of two epiphytic lichens and the traffic density in an urban area. *Environ. Poll.*, 123(2): 281-290.
- Gosselin D.C., Smith M.R., Lepel E.A., Laul J.C., 1992. Rare earth elements in chloride-rich groundwater, Palo Duro Basin, Texas, USA. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56(4): 1495–1505.
- Greaves M.J., Elderfield H., Sholkovitz E.R., 1999. Aeolian sources of rare earth elements to the Western Pacific Ocean. *Mar. Chem.* 68(1-2): 31–37.
- Gruau G., Dia A., Olivie-Lauquet G., Davranche M., Pinay G., 2004. Controls on the distribution of rare earth elements in shallow groundwaters. *Water Res.*, 38(16): 3576–3586.
- Gustafsson J.P., 2009. Visual Minteq Version. 2.61. Web: <http://www.lwr.kth.se/English/OurSoftware/vminteq/>, 20.5.2009.

- Haas J.R., Shock E.L., Sassani D.C., 1995. Rare earth elements in hydrothermal systems: Estimates of standard partial molal thermodynamic properties of aqueous complexes of the rare earth elements at high pressures and temperatures. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59(21): 4329-4350.
- Hall G.E.M., Vaive J.E., McConnell J.W., 1995. Development and application of a sensitive and rapid analytical method to determine the rare-earth elements in surface waters. *Chem. Geol.*, 120(1-2): 91–109.
- Harlavan Y., Erel Y., 2002. The release of Pb and REE from granitoids by the dissolution of accessory phases. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(5): 837-848.
- Harrison, P.G., Mann, K.H., 1975. Detritus formation from eelgrass (*Zostera marina* L.): the relative effects of fragmentation, leaching and decay. *Limnol. Oceanograph.*, 20(6): 924–934.
- Hedrick J.B., 1995. The global rare-earth cycle. *J. Alloys Comp.*, 225(1-2): 609-618.
- Henderson, P., 1984. General geochemical properties and abundances of the rare earth elements. In: Henderson, P. (ed.) *Rare Earth Element Geochemistry*, Developments in Geochemistry. Elsevier, Amsterdam, 510 str.
- Hennebrüder K., Wennrich R., Mattusch J., Stärk H.J., Engewald W., 2004. Determination of gadolinium in river water by SPE preconcentration and ICP-MS. *Talanta* 63(2): 309–316.
- Hons R., Tipková J., Minařík L., Absolon K., 1990. Geochemický profil v oblasti Lesního potoka, Říčanský region. *Sborník Ústavu aplikované ekologie VŠZ v Praze*, 9: 85-95.
- Hu Y., Vanhaecke F., Moens L., Dams R., Del Castillo P., Japenga J., 1998. Determination of aqua regia soluble content of rare earth elements in fertilizer, animal fodder phosphate and manure samples using inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 373(1): 95–105.
- Ingri J., Widerlund A., Land M., Gustafsson O., Andersson, P., Öhlander B., 2000. Temporal variations in the fractionation of the rare earth elements in a boreal river; the role of colloidal particles. *Chem. Geol.*, 166(1-2): 23–45.
- Irber W., 1999. The lanthanide tetrad effect and its correlation with K/Rb, Eu/Eu*, Sr/Eu, Y/Ho, and Zr/Hf of evolving peraluminous granite suites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64(3/4): 489–508.

- Janoušek V., Rogers G., Bowes D.R., Vaňková V., 1997. Cryptic trace element variation as an indicator of reverse zoning in a granitic pluton: the Říčany granite, Czech Republic. *J. Geol. Soc., London*, 154(5): 807-815.
- Janssen R.P.T., Verweij W., 2003. Geochemistry of some rare earth elements in groundwater, Vierlingsbeek, *The Netherlands Water Res.*, 37(6): 1320–1350.
- Jeran Z., Jaćimović R., Batič F., Mavsar R., 2002. Lichens as integrating air pollution monitors. *Environ. Poll.*, 120(1): 107-113.
- Jeran Z., Mrak T., Jaćimović R., Batič F., Kastelec D., Mavsar R., Simončič P. 2007. Epiphytic lichens as biomonitors of atmospheric pollution in Slovenian forests. *Environ. Poll.*, 146(2): 324-331.
- Ji H., Wang S., Ouyang Z., Zhang S., Sun C., Liu X., Zhou D., 2004. Geochemistry of red residua underlying dolomites in karst terrains of Yunnan-Guizhou Plateau II. The mobility of rare earth elements during weathering. *Chem. Geol.*, 203(1-2): 29– 50.
- Johannesson K. H., Zhou X., Guo C., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., 2000. Origin of rare earth element signatures in groundwaters of circumneutral pH from southern Nevada and eastern California, USA. *Chem. Geol.*, 164(3-4): 239–257.
- Johannesson K.H., Stetzenbach K.J., Hodge V.F., 1997. Rare earth elements as geochemical tracers of regional groundwater mixing. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61(17): 3605-3618.
- Johannesson K.H., Tang J., Daniels J.M., Bounds W.J., Burdige D.J., 2004. Rare earth element concentrations and speciation in organic-rich blackwaters of the Great Dismal Swamp, Virginia, USA. *Chem. Geol.* 209(3-4): 271–294.
- Johannesson K.H., Zhou X., 1999. Origin of middle rare earth element enrichments in acid waters of a Canadian High Arctic lake. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 63(1): 153-165.
- Kamber B.S., Greig A., Collerson K.D., 2005. A new estimate for the composition of weathered young upper continental crust from alluvial sediments, Queensland, Australia. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69(4), 1041–1058.
- Keasler K.M., Loveland W.D., 1982. Rare earth elemental concentrations in some Pacific Northwest rivers. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 61(1): 68–72.
- Knappe A., Möller P., Dulski P., Pekdeger A., 2005. Positive gadolinium anomaly in surface water and ground water of the urban area Berlin, Germany. *Chemie der Erde*, 65(2): 167–189.

- Kramer P.J., Kozłowski T. T., 1979. *Physiology of Woody Plants*. Academic Press, London, 411 str.
- Krauskopf K. B., 1979. *Introduction to Geochemistry*. McGraw-Hill, New York, 647 str.
- Krauskopf K.B., 1986. Thorium and rare-earth metals as analogues for actinide elements. *Chem. Geol.* 55(3-4): 323–335.
- Kulkarni P., Chellam S., Fraser M.P., 2006. Lanthanum and lanthanides in atmospheric fine particles and their apportionment to refinery and petrochemical operations in Houston, TX. *Atmosph. Environ.*, 40(3): 508-520.
- Lahd Geagea M., Stille P., Millet M., Perrone T., 2007. REE characteristics and Pb, Sr and Nd isotopic compositions of steel plant emissions. *Sci. Tot. Environ.*, 373(1), 404–419.
- Lee S-G., Kim J-K., Yang D-Y., Kim J-Y., 2008. Rare earth element geochemistry and Nd isotope composition of stream sediments, south Han River drainage basin, Korea. *Quaternary Internat.*, 176-177:121-134.
- Leybourne M.I., Goodfellow W.D., Boyle D.R., Hall G.M., 2000. Rapid development of negative Ce anomalies in surface waters and contrasting REE patterns in groundwaters associated with Zn-Pb massive sulphide deposits. *Appl. Geochem.*, 15(5): 695-723.
- Li F., Shan X., Zhang T., Zhang S., 1998. Evaluation of plant availability of rare earth elements in soils by chemical fractionation and multiple regression analysis. *Environ. Poll.*, 102 (2-3): 269-277.
- Lindberg S. E., 1982. Factors influencing trace metal, sulfate and hydrogen ion concentrations in rain. *Atmosph. Environ.*, 16(7): 1701-1709.
- Lindberg S.E., Bredemeier M., Schaefer D. A., Qi L., 1990. Atmospheric concentrations and deposition of nitrogen and major ions in conifer forests in the United States and Federal Republic of Germany. *Atmosph. Environ.*, 24(8): 2207-2220.
- Lövestam G., Johansson E.-M., Johansson S., Pallon J., 1990. Elemental micro patterns in tree rings - a feasibility study using scanning proton microprobe analysis. *Ambio*, 19(2): 87–93.
- Lu A., Zhang S., Shan X-q., Wang S., Wang Z., 2003. Application of microwave extraction for the evaluation of bioavailability of rare earth elements in soils. *Chemosphere*, 53(9): 1067–1075.

- Lyons P. C., Palmer C. A., Bostick N. H., Fletcher J. D., Dulong F. T., Brown F. W., Brown Z. A., Krasnow M. R., Romankiw L. A., 1989. Chemistry and origin of minor and trace elements in vitrinite concentrates from a rank series from the eastern United States, England, and Australia. *Int. J. of Coal Geology* 13(1-4): 481–527.
- Masuda, A., Nakamura, N., Tanaka, T., 1973. Fine structures of mutual normalized rare-earth patterns of chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37(2): 239–248.
- Melaku S., Morris V., Raghavan D., Hosten C., 2008. Seasonal variation of heavy metals in ambient air and precipitation at a single site in Washington, DC. *Environ. Poll.*, 155 (1): 88-98.
- Mikhailova I. N., Scheidegger C., 2001. Early development of *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. in response to emissions from a copper smelter. *The Lichenologist*, 33(6): 527-538.
- Millero F.J., 1992. Stability constants for the formation of rare earth inorganic complexes as a function of ionic strength. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56(8): 3123–3132.
- Minařík L., Kvídová O., 1986. Frakcionace vzácných zemin při zvětrávání hornin. *Acta Montana ÚGG ČSAV*, 72: 63-74.
- Minařík L., Žigová A., Bendl J., Skřivan P., Št'astný M., 1998. The behaviour of rare-earth elements and Y during the rock weathering and soil formation in the Ricany granite massif, Central Bohemia. *Sci.Tot. Env.*, 215(1-2): 101-111.
- Mísař Z., 1983. *Geologie ČSSR, I. – Český masiv*. SPN, Praha, 336 str.
- Möller P., Dulski P., Baub M., Knappe A., Pekdeger A., Sommer-von Jarmersted C., 2000. Anthropogenic gadolinium as a conservative tracer in hydrology. *J. Geochem.Explor.*, 69–70: 409–414.
- Möller P., Dulski P., Morteani G., 2003. Anomalous Gadolinium, Cerium, and Yttrium Contents in the Adige and Isarco River Waters and in the Water of Their Tributaries (Provinces Trento and Bolzano/Bozen, NE Italy). *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 31(3): 225–239.
- Möller P., Dulski P., Savascin Y., Conrad M., 2004. Rare earth elements, yttrium and Pb isotope ratios in thermal spring and well waters of West Anatolia, Turkey: a hydrochemical study of their origin. *Chem. Geol.*, 206 (1-2): 97– 118.

- Möller P., Pačes T., Dulski P., Morteani G., 2002. Anthropogenic Gd in surface water, drainage system, and the water supply of the city of Prague, Czech Republic. *Environ. Sci & Technol.*, 36 (11): 2387-2394.
- Mrak T., Šlejkovec Z., Jeran Z., Jačimović R., Kastelec D., 2008. Uptake and biotransformation of arsenate in the lichen *Hypogymnia physodes* (L.) Nyl. *Environ. Poll.*, 151(2): 300-307.
- Nakamura, N., 1974. Determination of REE, Ba, Fe, Mg, Na and K in carbonaceous and ordinary chondrites. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38(5): 757–775.
- Navrátil T., 2003. *Biogeochemistry of the II.A group elements in a forested catchment*. Dizertační práce, Ústav geochemie, mineralogia nerostných zdrojů, PřF UK, Praha, 113 str.
- Navrátil T., Shanley J.B., Skřivan P., Krám P., Mihaljevič M., Drahotka P., 2007. Manganese biogeochemistry in a Central Czech Republic Catchment. *Water Air Soil Poll.*, 186(1-4): 149-165.
- Neaman A., Mouélé F., Trolard F., Bourrie G., 2004. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations. *Appl. Geochem.*, 19(6): 973–979.
- Négre P., Grosbois C., Kloppmann W., 2000. The labile fraction of suspended matter in the Loire River France: multi-element chemistry and isotopic (Rb–Sr) and (C–O) systematics. *Chem. Geol.* 166(3-4): 271–285.
- Nelson B.J., Wood S.A., Siensky J.L., 2003. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. *J. Solid State Chem.* 171(1-2): 51–56.
- Němec D., 1978. Genesis of aplite in the Říčany massif, central Bohemia. *Neues Jahrbuch für Mineralogie, Abhandlungen*, 132: 322-339.
- Němeček J., Smolíková L., Kutílek M., 1990. *Pedologie a paleopedologie*. Academia, Praha, 552 str.
- Nesbitt H. W., 1979. Mobility and fractionation of rare-earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature*, 279(5710): 206–210.
- Nozaki Y., Lerche D., Alibo D.S., Tsutsumi M., 2000. Dissolved indium and rare earth elements in three Japanese rivers and Tokyo Bay: evidence for anthropogenic Gd and In. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 64(23): 3975–3982.

- Öhlander B., Land M., Ingri J., Widerlund A., 1996. Mobility of rare earth elements during weathering of till in northern Sweden. *Appl. Geochem.*, 11(1-2): 93-99.
- Ohta A., Kawabe I., 2001. REE(III) adsorption onto Mn dioxide (δ -MnO₂) and Fe oxyhydroxide: Ce(III) oxidation by δ -MnO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 65(5): 695–703.
- Ojiambo S.B., Lyons W.B., Welch K.A., Poreda R.J., Johannesson K.H., 2003. Strontium isotopes and rare earth elements as tracers of groundwater–lake water interactions, Lake Naivasha, Kenya. *Appl. Geochem.*, 18(11): 1789-1805.
- Olías M., Cerón J.C., Fernández I., De la Rosa J., 2005. Distribution of rare earth elements in an alluvial aquifer affected by acid mine drainage: the Guadiamar aquifer (SW Spain). *Environ. Poll.*, 135(1): 53-64.
- Olivié-Lauquet G., Gruau G., Dia A., Riou C., Jaffrezic A., Hénin, O., 2001. Release of trace elements in wetlands: role of seasonal variability. *Water Res.*, 33 (4), 943–952.
- Olmez I., Gordon G.E., 1985. Rare earths: atmospheric signatures for oil-fired power plants and refineries. *Science* 229(4717), 966-968.
- Palivcová M., Waldhauserová J., Ledvinková V., Fatková J., 1992. Říčany granite (Central Bohemian pluton) and its ocelli - and ovoids-bearing mafic enclaves. *Krystalinikum*, 21, 33-66.
- Parsons J.G., Peralta-Videa J.R., Tiemann K.J., Saupe G.B., Gardea-Torresdey J.L. 2005. Use of chemical modification and spectroscopic techniques to determine the binding and coordination of gadolinium(III) and neodymium(III) ions by alfalfa biomass. *Talanta* 67(1) 34–35.
- Patino L.C., Velbel M.A., Price J.R., Wade J.A., 2003. Trace element mobility during spheroidal weathering of basalts and andesites in Hawaii and Guatemala. *Chem. Geol.*, 202(3-4): 343– 364.
- Pokrovsky O.S., Schott J., 2002. Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chem. Geol.*, 190 (1-4): 141– 179.
- Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B., 2006. Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 70(13): 3239–3260.

- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. 2007a. Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 71(11): 718–2735.
- Pourret O., Davranche M., Gruau G., Dia A. 2007b. Rare earth elements complexation with humic acid. *Chem. Geol.*, 243(1-2): 128–141.
- Pourret O., Dia A., Davranche M., Gruau G., Hénin O., Angée M., 2007c. Organo-colloidal control on major- and trace-element partitioning in shallow groundwaters: Confronting ultrafiltration and modelling. *Appl. Geochem.*, 22, 1568–1582.
- Protano G., Riccobono F., 2002. High contents of rare earth elements (REEs) in stream waters of a Cu–Pb–Zn mining area. *Environ. Poll.*, 117(8): 499–514.
- Purvis O.W., Longden J., Shaw G., Chimonides P.D.J., Jeffries T.E., Jones G.C., Mikhailova I.N., Williamson B.J., 2006. Biogeochemical signatures in the lichen *Hypogymnia physodes* in the mid Urals. *J. Environ. Radioact.*, 90(2): 151-162.
- Quevauviller P., Rauret G., Griepink B., 1993. Single and sequential extraction in sediments and soils. *Int.J. Env. Anal. Chem.*, 51(1-4): 231-235.
- Quitt E., 1971. *Klimatické oblasti Československa*. Academia, Brno, 73 str. 5 příl. 1 mapa.
- Rard J.A., 1988. Aqueous solubilities of praseodymium, europium and lutetium sulphates. *J. Solution Chem.*, 17(6): 499–517.
- Rolland Y., Cox S., Boullier A-M., Pennacchioni G., Mancktelow N., 2003. Rare earth and trace element mobility in mid-crustal shear zones: insights from the Mont Blanc Massif (Western Alps). *Earth Planet. Sci. Lett.*, 214(1-2): 203-219.
- Ryu J.S., Lee K.S., Lee S.G., Lee D., Chang H.W., 2007. Seasonal and spatial variations of rare earth elements in rainwaters, river waters and total suspended particles in air in South Korea. *J. Alloys Comp.*, 437(1-2): 344-350.
- Sase H., Takahashi A., Sato M., Kobayashi H., Nakata M., Totsuka T., 2008. Seasonal variation in the atmospheric deposition of inorganic constituents and canopy interactions in a Japanese cedar forest. *Environ. Poll.*, 152(1):1-10.
- Sawka W. N., Chappell B.W., 1988. Fractionation of uranium, thorium and rare earth elements in a vertically zoned granodiorite; implications for heat production distributions in

the Sierra Nevada Batholith, California, U.S.A. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 52(5): 1131–1143.

Schleppi P., Tobler R., Bucher J.B., Wyttenbach A., 2000. Multivariate interpretation of the foliar chemical composition of Norway spruce (*Picea abies*). *Plant Soil*, 219(1-2): 251–262.

Schmeling M., 2003. Seasonal variations in diurnal concentrations of trace elements in atmospheric aerosols in Chicago. *Anal.Chim. Acta*, 496(1-2): 315–323.

Sequens J., 1998. Revize taxačních a přírodních poměrů na modelovém povodí Lesního potoka ve SPR Voděradské bučiny. Zpráva z výzkumného projektu FRVŠ č. 0081/1998, 8 str.

Shan X-q., Lian J., Wen B., 2002. Effect of organic acids on adsorption and desorption of rare earth elements *Chemosphere*, 47(7): 701-710.

Shimamura T., Iwashita M., Iijima S., Shintani M., Takaku Y., 2007. Major to ultra trace elements in rainfall collected in suburban Tokyo. *Atmosph. Environ.*, 41(33): 6999–7010.

Sholkovitz E.R., 1992. Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 114(1): 77-84.

Sholkovitz E.R., 1995. The aquatic chemistry of rare earth elements in rivers and estuaries. *Aquat. Geochem.*, 1(1):1–34.

Sholkovitz ER, Church TM, Arimoto R (1993) Rare earth element composition of precipitation, precipitation particles, and aerosols. *J. Geophys. Res.* 98(D11), 20587–20599.

Shotyk W., Weiss D., Kramers J.D., Frei R., Cheburkin A.K., Gloor M., Reese S., 2001. Geochemistry of the peat bog at Etang de la Gruère, Jura Mountains, Switzerland, and its record of atmospheric Pb and lithogenic trace metals (Sc, Ti, Y, Zr, and REE) since 12,370 14C yr BP. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65(14): 2337–2360.

Skřivan P., Minařík L., Burian M., Martínek J., Žigová A., Kvídová O., Dobešová I., Navrátil T., Fottová D., 2000. Biogeochemistry of beryllium in an experimental forested landscape of the "Lesni potok" watershed in Central Bohemia, CR. *GeoLines*, 12: 41 – 62.

Smedley P.L., 1991. The geochemistry of rare earth elements in groundwater from the Carnmenellis area, southwest England. *Geochim. Cosmochim. Acta* 55(10): 2767–2779.

Smith J., Vance D., Kemp R.A., Archer C., Toms P., King M., Zárate M., 2003. Isotopic constraints on the source of Argentinian loess- with implications for atmospheric circulation

and the provenance of Antarctic dust during recent glacial maxima. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 212(1-2): 181-196.

Stille P., Pierret M-C., Steinmann M., Chabaux F., Boutin R., Aubert D., Pourcelot L., Morvan G., 2009. Impact of atmospheric deposition, biogeochemical cycling and water–mineral interaction on REE fractionation in acidic surface soils and soil water (the Strengbach case). *Chem. Geol.*, 264(1-4): 173–186.

Stille P., Steinmann M., Pierret M.-C., Gauthier-Lafaye F., Aubert D., Probst A., Viville D., Chabaux F., 2006a. The impact of vegetation on fractionation of rare earth elements (REE) during water–rock interaction. *J. Geochem. Explor.*, 88(1-3): 341–344.

Stille P., Steinmann M., Pierret M.C., Gauthier-Lafaye F., Chabaux F., Viville D., Pourcelot L., Matera V., Aouad G., Aubert D., 2006b. The impact of vegetation on REE fractionation in stream waters of a small forested catchment (the Strengbach case). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70(13): 3217–3230.

Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O., 2005. Laser ablation and solution ICP-MS determination of rare earth elements in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials. *Geostandards Geoanalytical Res.*, 29(3), 303-314.

Stumm W., Morgan J.J., 1996. *Aquatic chemistry*. John Wiley and Sons, New York, 1022 str.

Tachikawa K., Jeandel C., Roy-Barman M., 1999. A new approach to the Nd residence time in the ocean: the role of atmospheric inputs. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 170(4): 433–446.

Takahashi Y., Minai Y., Ambe S., Makide Y., Ambe F., 1999. Comparison of adsorption behavior of multiple inorganic ions on kaolinite and silica in the presence of humic acid using the multitracer technique. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63(6): 815–836.

Takahashi Y., Shimizu H., Kagi H., Yoshida H., Usui A., Nomura M., 2000. A new method for the determination of CeIII/CeIV ratios in geological materials; application for weathering, sedimentary and diagenetic processes. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 182(3-4): 201-207.

Tang, J., Johannesson, K.H., 2003. Speciation of rare earth elements in natural terrestrial waters: assessing the role of dissolved organic matter from the modeling approach. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 67(13): 2321–2339.

- Tang J., Johannesson, K.H., 2006. Controls on the geochemistry of rare earth elements along a groundwater flow path in the Carrizo Sand aquifer, Texas, USA. *Chem. Geol.* 225(1-2): 156–171.
- Taunton A.E., Welch S.A., Banfield J.F., 2000a. Geomicrobiological controls on light rare earth element, Y and Ba distributions during granite weathering and soil formation. *J. Alloys Comp.*, 303–304: 30–36.
- Taunton A.E., Welch S.A., Banfield J.F., 2000b. Microbial controls on phosphate and lanthanide distributions during granite weathering and soil formation. *Chem. Geol.*, 169(3-4): 371–382.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1985. *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. Blackwell, London, 312 str.
- Tricca A., Stille P., Steinmann M., Kiefel B., Samuel J., Eikenberg J., 1999. Rare earth elements and Sr and Nd isotopic compositions of dissolved and suspended loads from small river systems in the Vosges mountains (France), the river Rhine and groundwater. *Chem. Geol.* 160(1–2): 139–158.
- 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 Management* 206(1-3): 167–177.
- Vach M., Fišák J., Navrátil T., Fottová D., Špičková J., Skřivan P. (2004): The Precipitation Chemistry over Central Bohemia: Attempt to Estimate the Sources and Pathways. *Stud.Geophys. .Geodaet.*, 48(4): 791-809.
- Vassilev S.V., 1994. Trace elements in solid waste products from coal burning at some Bulgarian thermoelectric power stations. *Fuel*, 73(3): 367-374.
- Verplanck P. L., Nordstrom D. K., Taylor H. E., Kimball B. A., 2004. Rare earth element partitioning between hydrous ferric oxides and acid mine water during iron oxidation. *Appl. Geochem.*, 19(8): 1339–1354.
- Viers J., Dupré B., Polvé M., Schott J., Dandurand J-L., Braun J-J., 1997. Chemical weathering in the drainage basin of a tropical watershed (Nsimi-Zoetele site, Cameroon): comparison between organic-poor and organic-rich waters. *Chem. Geol.*, 140(3-4): 181–206.

- Viers J., Wasserburg G.J., 2004. Behavior of Sm and Nd in a lateritic soil profile. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 68(9): 2043-2054.
- Volokh A. A., Gorbunov A. V., Gundorina S. F., Revich B. A., 1990. Phosphorus fertilizer production as a source of rare-earth elements pollution of the environment. *Sci. Tot. Environ.*, 95:141– 148.
- Wahid P.A., Valiathan M.S., Kamalam N.V., Eapen J.T., Vijavalakshmi S., Krishna P.R., Mahalingam T.R., 2000. Effect of rare earth elements on growth and nutrition of coconut palm and root competition for these elements between the palm and calotropis gigantean. *J Plant Nutr.*, 23(3): 329-338.
- Wang C.X., Zhu W., Peng A., Guichreit R., 2001. Comparative studies on the concentration of rare earth elements and heavy metals in the atmospheric particulate matter in Beijing, China, and in Delft, the Netherlands. *Environ. Int.*, 26(5-6): 309-313.
- Wang X-P., Shan X-Q., Zhang S-Z., Wen B., 2004. A model for evaluation of the phytoavailability of trace elements to vegetables under the field conditions. *Chemosphere*, 55(6): 811–822.
- Wedepohl K. H., 1978. *Handbook of geochemistry*. Volume II/5. Element La(57) to U (92)
Wedepohl K. H., (ed.) Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York.
- Weiss D., Shotyk W., Rieley J., Page S., Gloor M., Reese S., Martinez-Cortizaz A., 2002. The geochemistry of major and selected trace elements in a forested peat bog, Kalimantan, SE Asia, and its implications for past atmospheric dust deposition. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66(13): 2307–2323.
- Williamson B.J., Mikhailova I., Purvis O.W., Udachin V., 2004. SEMeEDX analysis in the source apportionment of particulate matter on Hypogymnia physodes lichen transplants around the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Urals, Russia. *Sci. Tot. Env.*, 322(1-3): 139-154.
- Wood S.A., 1990. The aqueous geochemistry of the rare-earth elements and yttrium. 1. Review of the available low-temperature data for inorganic complexes and inorganic REE speciation in natural waters. *Chem. Geol.*, 82: 159–186.

- Wood S. A., 1993. The aqueous geochemistry of the rare earth elements: Critical stability constants for complexes with simple carboxylic acids at 25°C and 1 bar and their application to nuclear waste management. *Eng. Geol.*, 34(3-4): 229–259.
- Worrall F., Pearson D.G., 2001. Water-rock interaction in an acidic mine discharge as indicated by rare earth element pattern. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65(18): 3027–3040.
- Wyndham T., Mc Culloch M., Fallon S., Alibert C., 2004. High-resolution coral records of rare earth elements in coastal seawater: Biogeochemical cycling and a new environmental proxy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(9): 2067–2080.
- Wytttenbach A., Schleppe P., Bucher J., Furrer V, Tobler L., 1994. The accumulation of the rare earth elements and of scandium in successive needle age classes of Norway Spruce. *Biol. Trace Element Res.* 41(1-2): 13–29.
- Yan X-P., Kerrich R., Hendry J.M., 2001. Distribution of the rare earth elements in porewaters from a clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. *Chem. Geol.*, 176(1-4): 151-172.
- Yang S.Y., Jung H. S., Choi M. S., Li C. X., (2002).The rare earth element compositions of the Changjiang (Yangtze) and Huanghe (Yellow) river sediments. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 201(2): 407-419.
- Yokoo Y., Nakano T., Nishikawa M., Juan H., 2004. Mineralogical variation of Sr–Nd isotopic and elemental compositions in loess and desert sand from the central Loess Plateau in China as a provenance tracer of wet and dry deposition in the northwestern Pacific. *Chem. Geol.* 204(1-2): 45–62.
- Yu K.-F., Kamber B. S., Lawrence M. G., Greig A., Zhao J.-X. 2007. High-precision analysis on annual variations of heavy metals, lead isotopes and rare earth elements in mangrove tree rings by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Nuclear Instrum. Methods Physics Res. B*, 255(2): 399–408.
- Yuan D., Shan X-q., Huai Q., Wen B., Zhu X., 2001. Uptake and distribution of rare earth elements in rice seeds cultured in rice fertilizer solution of rare earth elements. *Chemosphere*, 43(3): 327-337.
- Zhang F-S., Yamasaki S., Kimura K., 2001. Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environ. Intern.* 27(5): 393–398.

Zhang J., Liu C-Q., 2004. Major and rare earth elements in rainwaters from Japan and East China Sea: Natural and anthropogenic sources. *Chem. Geol.*, 209(3-4): 315– 326.

Zhang S., Shan X-q., 2001. Speciation of rare earth elements in soil and accumulation by wheat with rare earth fertilizer application. *Environ. Poll.*, 112(3): 395-405.

Zhenggui W., Ming Y., Xun Z., Fashui H., Bing L., Ye T., Guiwen Z., Chunhua Y., 2001. Rare earth elements in naturally grown fern *Dicranopteris linearis* in relation to the variation in soils in south Jianxi region (southern China) *.Environ. Poll.*, 114(3): 345-355:.

Zhimang G., Xiaorong W., Xueyuan G., Jing C., Liansheng W., Lemei D., Yijun C., 2001. Effects of fulvic acids on the bioavailability of rare earth elements and GOT enzyme activity in wheat (*Triticum aestivum*). *Chemosphere*, 44(4):545-551.

Zschau T., Getty S., Gries C., Ameron Y., Zambrano A., Nash T.H., 2003. Historical and current atmospheric deposition to the epilithic lichen *Xanthoparmelia* in Maricopa County, Arizona. *Environ. Poll.*, 125(1): 21–30.