

# APARATURA BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

## Badania trwałych izotopów ołowiu – aspekty analityczne i znaczenie praktyczne

KARINA KRZCIUK

UNIWERSYTET JANA KOCHANOWSKIEGO W KIELCACH, INSTYTUT CHEMII

**Słowa kluczowe:** ołów, izotopy, stosunki izotopowe ołowiu

### STRESZCZENIE

Celem artykułu jest przedstawienie aktualnego stanu wiedzy na temat oznaczeń trwałych izotopów ołowiu oraz możliwości wykorzystania wyników badań w różnych dziedzinach nauki. Skład izotopowy ołowiu oznaczany w różnych próbkach (np. środowiskowych, medycznych, artefaktach archeologicznych) może służyć wyjaśnieniu problemów naukowych z zakresu ochrony środowiska, geologii, kryminalistyki, archeologii, ekologii, nauki o żywieniu i in. Popularność badań trwałych izotopów ołowiu wynika, między innymi, z coraz lepszego dostępu do nowoczesnych technik analitycznych pozwalających na precyzyjny pomiar stężeń izotopów (TIMS, MC-ICP-MS, LA-ICP-MS i in.). W niniejszym artykule skrótowo omówiono metodykę oznaczania trwałych izotopów ołowiu oraz podano przykłady badań stosunków izotopowych ołowiu w różnych dyscyplinach naukowych.

## The study of stable lead isotopes – analytical issues and practical importance

**Keywords:** lead, isotopes, lead isotopic ratios

### ABSTRACT

The aim of this paper is to present the current knowledge on determination of stable lead isotopes and to discuss the possibility of their application in different scientific disciplines. Lead isotope ratio determined in different kinds of samples (e.g. environmental samples, medical samples, artifacts) may be useful for elucidation of scientific problems in environmental sciences, geology, criminology, archeology, ecology, nutrition sciences etc. Growing popularity of lead isotope ratio studies results from facilitate access to modern analytical techniques that enable precise isotope measurements (TIMS, MC-ICP-MS, LA-ICP-MS etc.). This article briefly discusses the methods used in stable lead isotope determinations and gives examples of the studies carried out by researchers specializing in different scientific disciplines.

## 1. WSTĘP

Ołów należy do toksycznych metali, nie odgrywa znaczącej roli w procesach metabolicznych organizmów żywych. Cykl biogeochemiczny tego metalu został w znacznym stopniu zaburzony przez działalność człowieka, zwłaszcza poprzez górnictwo, hutnictwo, produkcję baterii, pigmentów, ceramiki, tworzyw sztucznych. Ważnymi źródłami Pb w środowisku są: spalanie paliw kopalnych, użycie nawozów mineralnych, czy wydobywanie i przetwórstwo rud tego metalu. Ze źródeł antropogenicznych najwięcej ołowiu dostaje się do atmosfery [1].

Ołów jest naturalnym składnikiem skorupy ziemskiej, który zajmuje 34 miejsce pod względem rozpowszechnienia wśród wszystkich pierwiastków. Opisujący pierwiastek występuje w ilościach śladowych w glebie, roślinach i wodach. Metaliczny Pb w przyrodzie występuje bardzo rzadko, a do najważniejszych minerałów należą: galena (PbS), anglezyt (PbSO<sub>4</sub>), cerusyt (PbCO<sub>3</sub>) i piromorfityt Pb<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>Cl. Pierwiastek ten występuje również w rudach zawierających miedź, cynk i srebro [2]. Ołów jako metal charakteryzuje się dużą kowalnością i plastycznością. Jest to jeden z siedmiu metali wykorzystywanych w starożytności, a jego eksploatacja rozpoczęła się przed epokami miedzi i brązu [2]. Najwcześniejszy znany artefakt zawierający ołów datowany jest na 6500 r. p.n.e. [2]. Tak długa historia wykorzystania tego metalu przez człowieka wpływa na to, że zanieczyszczenia ołowiem podlegały akumulacji przez długi czas i dominują nad naturalnymi zawartościami tego pierwiastka w środowisku [1].

W przyrodzie występują cztery trwałe izotopy ołowiu: <sup>208</sup>Pb (52%), <sup>206</sup>Pb (24%), <sup>207</sup>Pb (23%), <sup>204</sup>Pb (1%). Izotopy <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb są produktami radioaktywnego rozpadu kolejno: <sup>238</sup>U, <sup>235</sup>U i <sup>232</sup>Th, jedynie <sup>204</sup>Pb nie ma pochodzenia radiogenicznego. Stężenie Pb w próbce zależy zatem od pierwotnego stężenia Pb, U i Th oraz okresów połowicznego rozpadu izotopów tych pierwiastków [1]. Skład izotopowy ołowiu przedstawia się w różny sposób, najczęściej, w postaci stosunków izotopowych [1]. Wykorzystuje się stosunki wyznaczone w oparciu o kombinacje izotopów: <sup>206</sup>Pb, <sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb, <sup>204</sup>Pb (np. <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb). Uzyskane w ten sposób informacje stanowią wskaźnik charakterystyczny dla danego źródła pochodzenia ołowiu [3]. Aby wyrazić skład ołowiu, wyko-

rzystuje się następujące stosunki: <sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, <sup>206</sup>Pb/<sup>207</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>206</sup>Pb. Największą rolę w wiarygodnych oznaczeniach trwałych izotopów ołowiu odgrywają ich abundancje. Ponadto przedstawienie składu ołowiu z użyciem izotopu <sup>204</sup>Pb (<sup>206</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb, <sup>208</sup>Pb/<sup>204</sup>Pb) uwidacznia największą zmienność w badanych zbiorach. Abundancja izotopu <sup>207</sup>Pb niewiele zmieniła się w czasie w porównaniu do izotopu <sup>206</sup>Pb, ponieważ większość <sup>235</sup>U już się rozpadło, podczas gdy zasób izotopu <sup>238</sup>U jest jeszcze stosunkowo duży [1].

## 2. OZNACZANIE TRWAŁYCH IZOTOPÓW OŁOWIU

Badania nad oznaczeniami trwałych izotopów ołowiu uzależnione są od rozwoju nowoczesnych technik analitycznych. W połowie XX wieku rozwinęła się technika TIMS (spektrometria mas z jonizacją termiczną – ang. *Thermal Ionization Mass Spectrometry*) i zajmowała ona uprzywilejowane miejsce w rutynowych badaniach [4]. Najbardziej intensywny rozwój metod wykorzystywanych do oznaczania składu izotopowego przypadł na lata 80. i 90. XX wieku [5]. Dużym postępowaniem w badaniach trwałych izotopów ołowiu było wynalezienie techniki spektrometrii mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie (ICP-MS) [6]. Obecnie najczęściej wykorzystywanymi, wiarygodnymi technikami służącymi do analizy trwałych izotopów Pb są: Q-ICP-MS (kwadrupolowa spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie – ang. *Quadrupole Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), LA-ICP-MS (technika ablacji laserowej ze spektrometrią mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie – ang. *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), MC-ICP-MS (wielokolektorowa spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie – ang. *Multiple Collector Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*), ICP-TOF-MS (spektrometria mas czasu przelotu z plazmą sprzężoną indukcyjnie – ang. *Inductively Coupled Plasma Time-Of-Flight Mass Spectrometry*), ICP-SFMS (wysokorozdzielcza spektrometria mas z plazmą sprzężoną indukcyjnie – ang. *Inductively Coupled Plasma Sector Field Mass Spectrometry*) [3]. W Tabeli 1 przedstawiono najważniejsze dane dotyczące wspomnianych technik analitycznych.

Ważną rolę w oznaczeniach trwałych izotopów ołowiu odgrywa stosowanie wzorców. Wykorzystywanie wzorców o najwyższej jakości metrologicznej, prowadzi do uzyskania jak najlepszej

**Tabela 1** Opis najważniejszych technik analitycznych wykorzystywanych do badań trwałych izotopów ołowiu  
**Table 1** Description of analytical techniques used for stable lead isotope determinations

Technika	Metoda jonizacji	Detektor	Precyzja oznaczeń stosunków izotopowych (RSD)	Najczęstsze zastosowanie
TIMS	Jonizacja termiczna [3]	Puszki Faraday'a, powielacz elektronów lub kombinacja obu [3]	0,005 - 0,01% [3]	Badania próbek osadów, ścieków [3]
Q-ICP-MS	Jonizacja w ICP [3]	Powielacz elektronów [3]	0,1 - 0,5% [3]	Analiza wód i osadów, gleb, materiału biologicznego [3]
ICP-SFMS	Jonizacja w ICP [3]	Pojedynczy dyskretny dynodowy powielacz elektronów [3]	0,01 - 0,2% [3]	Badania wód i osadów morskich, śniegu, lodu, profili torfów [3]
MC-ICP-MS	Jonizacja w ICP [3]	Puszki Faraday'a [3]	0,005 - 0,02% [3]	Badania profili torfów, porostów, pyłów [3]
TOF-ICP-MS	Jonizacja w ICP [3]	Powielacz elektronów lub płytki mikrokanalikowa [3]	0,05 - 0,1% [3]	Badania aerozoli i pyłów atmosferycznych [7]
LA-ICP-MS	Jonizacja w ICP [3]	Powielacz elektronów [3]	0,005 - 0,01% [3]	Badania próbek archeologicznych, geologicznych [3]

spójności pomiarowej. W laboratorium na ogół wykorzystuje się certyfikowane materiały odniesienia, opatrzone w świadectwo, w którym każda wartość posiada przypisaną niepewność na określonym poziomie ufności. Materiały odniesienia najczęściej preparowane są przez następujące ośrodki: NIST (National Institute of Standards and Technology), NRC (National Research Council of Canada), IAEA (International Atomic Energy Agency).

### 3. PRAKTYCZNE WYKORZYSTANIE BADAŃ STOSUNKÓW TRWAŁYCH IZOTOPÓW OŁOWIU

Praktyczne wykorzystanie badań stosunków trwałych izotopów Pb jest bardzo szerokie, ze względu na różnorodność matryc możliwych do przeanalizowania, jak i dziedzin, w których badania te mogą być przydatne (Tab. 2). Analizy izotopów Pb wykorzystuje się najczęściej w celu ustalenia źródła zanieczyszczeń, ale również często w badaniach geologicznych (datowanie) i innych. Poniższy rozdział porusza najważniejsze, praktyczne aspekty tego typu analiz.

#### 3.1 Badanie źródła zanieczyszczeń

Śledzenie źródeł zanieczyszczeń ołowiem za pomocą charakterystyki stosunków trwałych izotopów Pb z powodzeniem sprawdza się podczas badań próbek aerozoli atmosferycznych (depozycja ołowiu na duże odległości) [8], złóż torfu (historyczne archiwa zanieczyszczeń ołowiem) [1], osadów jezior (odtworzenie czasu depozycji ołowiu, badanie emisji zanieczyszczeń, np. z hut) [9], osadów ze strumieni (ocena migracji metali w systemach rzecznych, wpływ powodzi na akumulację Pb w osadach) [10], osadów morskich [11], gleby (np. migracja ołowiu w głąb profili glebowych) [1]. Badania izotopów ołowiu można także prowadzić w próbkach przyrostów rocznych drzew. Metoda ta zakłada, że wzrost kolejnych pierścieni drzewa w czasie odzwierciedla stan środowiska w następujących po sobie sezonach wegetacyjnych. Badania te przysłużyły się m.in. do ustalenia wpływu rewolucji przemysłowej i stosowania paliw z dodatkiem Pb na środowisko w XIX i XX wieku [12].

**Tabela 2** Praktyczne aspekty analiz trwałych izotopów ołowiu  
**Table 2** Practical aspects of lead stable isotope determinations

Podział ze względu na rodzaj matrycy		Podział ze względu na zastosowanie w różnych dyscyplinach naukowych	
Osady	Skały	Geologia	Geochemia
Wody	Analizy stosunków izotopów ołowiu Ekologia		Kryminalistyka
Pyły			
Materiał biologiczny	Aerozole atmosferyczne	Badanie źródła zanieczyszczeń	Ochrona środowiska
Złóża torfu	Gleby	Archeometria	Medycyna

Najgroźniejszym źródłem zanieczyszczeń ołowiem jest działalność antropogeniczna (Tab. 3). Badanie stosunków izotopowych ołowiu dostarcza szczegółowej wiedzy na temat rodzaju i miejsca pochodzenia zanieczyszczeń tym metalem.

*Spalanie benzyny ołowiowej.* W latach 1940–1980 benzyna ołowiowa stanowiła jedno z najważniejszych źródeł zanieczyszczeń Pb. Rudy ołowiu stosowane były do produkcji dodatków przeciwstukowych [ $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  (TEL),  $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$  (TML)]. Skład izotopowy wzbogaconej w związki ołowiu benzyny odzwierciedlał skład izotopowy ołowiu w rudzie, którą stosowano do produkcji dodatków przeciwstukowych w danym regionie świata. Oznaczano następujące stosunki izotopowe ołowiu:  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  i  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ . Typowe zakresy wartości stosunków izotopowych Pb dla większości rud ołowiu to: 16,0 - 18,5 ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) i 1,19 - 1,25 ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ). Istnieją też wyjątki (rudzie ze złóż Broken Hill w Australii, gdzie  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ : 1,03 - 1,10, czy rudzie z Mississippi Valley w USA, gdzie  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 20$  i  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  1,31 - 1,35) [1]. Skład izotopowy benzyny ołowiowej w dużym stopniu był zależny od czynników ekonomicznych (np. Pb używany do francuskiej benzyny pochodził z Australii, Maroka i Szwecji, a udział wykorzystywanych w przemyśle rud zmieniał się w czasie).

*Spalanie węgla.* Ołów uwalniany podczas spalania węgla może być odróżniony od pochodzącego z innych źródeł przy użyciu izotopów Pb. Stosunek  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  w europejskim węglu nie zależy od wieku i wynosi 1,16 - 1,21. Spalanie węgla było dominującym źródłem Pb w atmosferze przed wprowadzeniem benzyny ołowiowej i jest nim po zaniechaniu jej stosowania. Wartości stosunków izotopowych dla węgla spalanego w Europie Środkowej niestety często jest trudno odróżnić od tła ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \approx 1,19$ ); przyczynia się do tego mieszanka „przemysłowego” ołowiu, dla którego wartość stosunku izotopowego  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  wynosi w przybliżeniu 1,15 [1].

*Działalność metalurgiczna.* Skład izotopowy ołowiu emitowanego do atmosfery podczas procesów pirometalurgicznych ściśle odzwierciedla skład przetwarzanych materiałów (rud, wtórnie przetwarzane materiały zawierające ołów np. akumulatory). Dodatkowe informacje o wpływie hut na środowisko można uzyskać z analizy składu izotopowego ołowiu w pyłach emitowanych z hut. Dominujący wpływ emisji Pb z hut w lokalnych warunkach na bilans stężeń ołowiu zarówno w atmosferze, glebie i osadach, został udowodniony licznymi badaniami [1].

**Tabela 3** Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń ołowiem  
**Table 3** Anthropogenic lead pollution sources

Antropogeniczne źródła zanieczyszczeń ołowiem			
Spalanie benzyny ołowiowej	Spalanie węgla	Działalność metalurgiczna	Spalanie odpadów
Typowe zakresy stosunków izotopów ołowiu dla danego źródła zanieczyszczeń			
$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ i $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ to: 16,0 - 18,5 i 1,19 - 1,25 [1]	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ w węglu europejskim: 1,16 - 1,21 [1]	Ściśle odzwierciedla skład izotopowy przetwarzanych materiałów [1]	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (analiza popiołów): 1,14 - 1,16 [1]

*Spalanie odpadów.* Popioły lotne pochodzące ze spalarni odpadów mogą być używane jako wskaźnik źródeł zanieczyszczeń Pb przemysłowym. Wszystkie składniki odpadów zawierających ołów są spalane razem, zatem skład izotopowy Pb nie może świadczyć o pojedynczym źródle pochodzenia. Stosunek izotopów  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  zmierzony w popiołach z Sete we Francji wynosił od 1,14 do 1,16 [1]. Podobne wyniki uzyskano w innych krajach: Japonia ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,15$ ), Niemcy ( $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,14 - 1,16$ ) [1].

### 3.2 Datowanie

Oznaczenia izotopów ołowiu znalazły szerokie zastosowanie w geologii. Aby określić wiek mineralizacji galenowej (PbS) można wykorzystać badania stosunków izotopów:  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  i  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ . Uzyskane wartości nanosi się na krzywe sporządzone w oparciu o wyniki badań różnowiekowych próbek z całego świata i odczytuje się z nich wiek. Liniowe zestawienie tych stosunków prowadzi do określenia wieku geologicznego. Warunkiem stosowalności powyższej metody jest dopilnowanie, aby próbki były jednorodne genetycznie i izolowane od środowisk powierzchniowych od czasu ich powstania [13].

### 3.3 Badanie pochodzenia niezidentyfikowanych zwłok

Oznaczenia trwałych izotopów ołowiu mogą być także wykorzystane do określenia miejsca pochodzenia zwłok. W literaturze opisano przypadek zwłok mężczyzny zakopanych niedaleko autostrady w Niemczech [3]. Typowe metody kryminalistyczne okazały się bezskuteczne w ustaleniu tożsamości niezidentyfikowanej ofiary, zastosowano więc analizę izotopową. Pobrano próbki ciała mężczyzny: włosy, zęby, kości kończyn, kości czaszki oraz próbki gleb z miejsca oględzin. Badania wykazały, że stosunki izotopowe Pb z kości czaszki i zębów były podobne do tych zawartych w siarczkach ołowiu wydobywanych w Rumunii. Na tej podstawie oraz po analizie raportów o osobach zaginionych w Rumunii udało się ustalić tożsamość niezidentyfikowanego denata [3].

### 3.4 Monitoring zagrożonych gatunków zwierząt

Niektóre gatunki zwierząt, ze względu na swoje rzadkie występowanie, są szczegółowo monitorowane. Przykładem zastosowań badań trwałych izotopów Pb w tej dziedzinie, mogą być badania

monitoringowe gatunku kondora kalifornijskiego *Gymnogyps californianus*. Wstępne analizy wykazały podwyższoną zawartość ołowiu we krwi ptaków. Jak się okazało, przyczyną tej anomalii było przypadkowe spożycie amunicji znajdującej się w tkankach zwierząt łownych (łośie, dziki, sarny). Stosunki izotopów ołowiu zawarte we krwi ptaków odpowiadały stosunkom izotopów ołowiu w amunicji [3].

### 3.5 Potwierdzanie autentyczności

Kolejnym ważnym aspektem analiz izotopowych ołowiu są badania nad autentycznością przedmiotów wartościowych.

*Statuetki ze stopów miedzi.* Statuetki i posągi miedziane często mają dużą wartość historyczną, jednak stosunkowo łatwo mogą być fałszowane. W literaturze zostały opisane analizy 26 statuetek przedstawiających starożytnych rzymskich bogów [3]. Oznaczano w nich następujące stosunki izotopowe ołowiu:  $^{204}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Na podstawie przeprowadzonych badań wykreślono liniowe zależności i wskazano miejsce pochodzenia elementów stopów statuetek (Wyspy Brytyjskie, południowa Europa: Grecja, Włochy oraz Cypr) [3].

*Wina.* Wina z dobrego szczepu i rocznika są bardzo drogie. Handlowcy często próbują nielegalnych metod podrabiania szlachetnych trunków. Badanie stosunków izotopów ołowiu w winach ujawnia oszustwa handlowe, dając wiadomości o miejscu pochodzenia win i dokładnej dacie ich produkcji [3].

*Obrazy.* Badania autentyczności obrazów opierają się na analizie stosunków izotopów ołowiu zawartych w pigmentach tzw. bieli ołowianej – komponencie używanym w farbach malarskich w XVII wieku. Stworzenie bazy danych z izotopami ołowiu może stanowić dobre narzędzie w ocenianiu autentyczności obrazów. W tym celu opracowano metodykę badań izotopów Pb i określono zakres rozkładu izotopów dla poszczególnych źródeł surowców używanych w pigmentach malarskich [3].

*Monety.* Monety pochodzące ze starożytności są bardzo wartościowe, stąd konieczność potwierdzenia ich autentyczności. Charakterystyczną cechą starożytnych monet jest ich powierzchniowe pokrycie srebrem. Najczęstsze badania polegają na analizach profilowych z użyciem techniki wykorzystującej ablację laserową (LA-ICP-MS). Tech-

nika ta pozwala na przeprowadzenie analiz bez konieczności zniszczenia cennej monety. Wyznaczone w ten sposób stosunki izotopów Pb określają skład stopu materiału, który nie został zanieczyszczony srebrem z powierzchni monety [14].

### 3.6 Analityka medyczna

Ołów jest pierwiastkiem toksycznym, a analiza jego stężeń we krwi pomaga przewidzieć negatywne skutki zdrowotne. Poziom Pb we krwi na ogół uważa się za odzwierciedlenie narażenia na ten metal w środowisku. Ołów ulega jednak akumulacji przez wiele lat, głównie w kościach. Naturalne, jak i patologiczne procesy fizjologiczne prowadzą do uwalniania ołowiu z akumulujących tkanek do krwi. Dzięki badaniom trwałych izotopów ołowiu we krwi istnieje możliwość zróznicowania miejsca pochodzenia osoby poddanej analizie, a także wskazania udziału uwolnionego z tkanek Pb w ogólnym jego stężeniu we krwi. Wykazano, że w próbkach krwi kobiet żyjących w Australii stosunki izotopów  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  nie przekraczają 17, natomiast we krwi kobiet z Europy Wschodniej wyżej wymieniony stosunek wynosi więcej niż 17,5 [15].

Istnieje też dużo więcej innych możliwości zastosowań badań trwałych izotopów ołowiu, jak na przykład badania zanieczyszczeń powietrza arktycznego [16], badania mobilności ołowiu w ciele ciężarnych małp [17]. Praktycznie ograniczenia

w tym zakresie stają się coraz mniejsze, a wykorzystanie powyższej techniki coraz bardziej popularne.

## 4. ZAKOŃCZENIE

Osiągnięcia nowoczesnej chemii analitycznej umożliwiają prowadzenie badań, których celem jest precyzyjne oznaczanie izotopów danego pierwiastka w różnych próbkach. Jak wykazano w niniejszym artykule, znajomość składu izotopowego ołowiu umożliwia charakterystykę źródła pochodzenia tego metalu, co może mieć duże znaczenie w badaniach prowadzonych na potrzeby kryminalistyki, ochrony środowiska, czy geochemii. Niekiedy, skład izotopowy ołowiu może być wykorzystany w geologii i archeologii do datowania minerałów lub artefaktów. W programach studiów na kierunku chemia w polskich uczelniach tematyka trwałych izotopów ołowiu jest niestety pomijana lub traktowana marginalnie, niewiele ośrodków naukowych zajmuje się w naszym kraju oznaczaniem trwałych izotopów ołowiu. Powinno się zatem dążyć do poszerzania programów nauczania o nowe treści z zakresu chemii izotopów i do tworzenia nowych specjalizacji. Dzięki temu możliwe byłoby kształcenie ekspertów, którzy mogliby wykorzystywać w pełni możliwości, jakie dają badania składu izotopowego ołowiu na potrzeby wielu dziedzin wiedzy.

## LITERATURA

- [1] Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljević M. - Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environ. Inter.*, 34: 562–577, (2008).
- [2] Cheng H., Hu Y. - Lead (Pb) isotopic fingerprinting and its applications in lead pollution studies in China: A review. *Environ. Pollut.*, 158: 1134–1146, (2010).
- [3] Yip Y., Lam J.Ch., Tong W. - Applications of lead isotope ratio measurements. *Trends Anal. Chem.*, 27 (5): 460–480, (2008).
- [4] Becker J.S., Dietze H.J. - Precise and accurate isotope ratio measurements by ICP-MS. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 368: 23–30, (2000).
- [5] Heumann K.G., Gallus S.M., Rädlinger J., Vogl J. - Precision and accuracy in isotope ratio measurements by plasma source mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 13: 1001–1008, (1998).
- [6] Hill S.J., i in. - *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Oxford. Blackwell Publishing, (2007).
- [7] Wang W., Liu X., Zhao L., Guo D., Tian X., Adams F. - Effectiveness of leaded petrol phase-out in Tianjin, China based on the aerosol lead concentration and isotope abundance ratio. *Sci. Total Environ.*, 364 (1-3): 175–187, (2006).

- [8] Erel Y., Axelrod T., Veron A., Mahrer Y., Katsafados P., Dayan U. - Transboundary atmospheric lead pollution. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3230–3233, (2002).
- [9] Gallon C., Tessier A., Gobeil C., Carignan R. - Historical perspective of industrial lead emissions to the atmosphere from a Canadian smelter. *Environ. Sci. Technol.*, 40 (3): 741–747, (2006).
- [10] Monna F., Hamer K., Lévêque J. Sauer M. - Lead isotopes as reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *J. Geochem. Explor.*, 68: 201–210, (2000).
- [11] Hinrichs J., Dellwig O., Brumsack H.-J. - Lead in sediments and suspended particulate matter of the German Bight: natural versus anthropogenic origin. *Appl. Geochem.*, 17: 621–632, (2002).
- [12] Bellis D.J., McLeod C. W., Satake K. - Pb and  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  isotopic analysis of a tree bark pocket near Sheffield, UK recording historical change in airborne pollution during the 20th Century. *Sci. Total Environ.*, 289: 169–176, (2002).
- [13] Galarza M.A., Macambria M.J., Villas R.N. - Dating and isotopic characteristics (Pb and S) of the Fe oxide–Cu–Au–U–REE Igarapé Bahia ore deposit, Carajás mineral province, Pará state, Brazil. *J. S. Am. Earth Sci.*, 25: 377–397, (2008).
- [14] Guillaume S., Gratuze B., Jean-Noël B. - Application of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for the investigation of ancient silver coins. *J. Anal. At. Spectrom.*, 22: 1163–1167, (2007).
- [15] Gulson B., Mahaffey K., Mizon K. J., Korsh M. J., Cameron M. A., Vimpani G. - Contribution of tissue lead to blood lead in adult female subjects based on stable lead isotope methods. *J. Lab. Clin. Med.*, 125 (6): 703–712, (1995).
- [16] Sturges W.T., Barrie L.A. - Stable lead isotope ratios in arctic aerosols: evidence for the origin of arctic air pollution. *Atmos. Environ.*, 23 (11): 2513–2519, (1989).
- [17] Franklin C.A., Inskip M.J., Bacchanale C.L., Edwards C.M., Manton W.I., Edwards E., O’Flaherty E.J. - Use of sequentially administered stable lead isotopes to investigate changes in blood lead during pregnancy in a nonhuman primate (*Macaca fascicularis*). *Toxicol. Sci.*, 39 (2): 109–119, (1997).