Univerzita Karlova v Prahe, Prírodovedecká fakulta,
Ústav geochémie, mineralógie a nerastných zdrojov

Depozícia a mobilita Pb v nive rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví

Deposition and mobility of Pb in floodplain of Morava River in Strážnice area

Diplomová práca

Bc. Veronika Gemeinerová

Vedúci diplomovej práce: RNDr. Tomáš Matys Grygar, CSc.

Praha 2010

Abstrakt

Diplomová práca sa zamerala na výskum jemného povodňového sedimentu rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví s využitým geochemických metód na jeho litologicko-faciálny popis a na zistenie hĺbkových profilov koncentrácie olova v šiestich vybraných profiloch odobraných naprieč nivou a posúdenie prípadnej mobility olova v týchto profiloch. Cieľom prace bolo overiť stabilitu koncentračných profilov olova v horných vrstvách sedimentov. Pri tom sa nečakane preukázalo, že v spodnej časti sedimentárnej výplne pravdepodobne dochádza k migrácii olova. Ku zlepšeniu popisu facií sa veľmi dobre použili nasledovné veľmi dobre proxy analýzy: katiónová výmenná kapacita, elementárna analýza pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie a stanovenie obsahu magnetických častíc pomocou magnetickej susceptibility. Ďalej sa využili konvenčné geochemické metódy - BCR sekvenčná extrakcia, stanovenie celkovej koncentrácie prvkov i izotopické zloženie olova metódou ICP a granulometrická analýza.

Summary

This work was focused on geochemical methods and analyses which were used for lithologic and facial description of floodplain sedimentary records and also for determination of depth dependence of Pb concentration and evaluation of possible mobility of Pb in six profiles, which were taken across the floodplain in two locations in the southern part of Morava River in study area called Strážnické Pomoraví. The aim was to confirm the stability of concentration of Pb in upper parts of all six profiles. Performing these analyses, a possible migration of Pb in lower parts of some profiles has unexpectedly been revealed. For better facial description of the profiles in floodplain fines, proxy methods such as cation exchange capacity (CEC), elementary analysis using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF) and also determination of content of magnetic particles using magnetic susceptibility in depth profiles were used. The results of these proxy methods were confirmed by conventionally used geochemical methods - BCR sequential extraction, elementary analysis with determination of Pb isotope ratios using ICP MS, and granulometric analysis.

PREHLÁSENIE

Prehlasujem, že som diplomovú prácu vypracovala sama pod vedením školiteľa RNDr. Tomáša Matysa Grygara, CSc. a konzultanta Doc. RNDr. Ladislava Strnada, Ph.D. a všetky použité pramene sú riadne citované v zozname literatúry.

V Prahe 24. 8. 2010

....……

Veronika Gemeinerová

OBSAH

1. ÚVOD……..... 1

2. Zhrnutie doterajšej práce v okolí rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví…..... **3**

2.1 Ciel práce……..... 3

2.2 Všeobecná charakteristika územia v okolí Moravy……..... 5

2.2.1 Geografická charakteristika študovaného územia……..... 5

2.2.2 Geológia a geomorfológia študovaného územia……..... 7

2.2.3 Pôdny pokryv…….....8

2.2.4 Klimatické pomery……..... 8

2.2.5 Hydrologické pomery……..... 8

2.2.6 Biotické pomery…….. 9

2.3 Ťažké kovy…… 11

2.3.1 Olovo…….. 11

2.4 Historické zmeny vo vývoji oblasti Strážnického Pomoraví……..... 13

3. METODIKA PRÁCE A EXPERIMENTÁLNA ČASŤ……..... 17

3.1 Odoberanie vzoriek…….. 17

3.2 Laboratórne spracovanie vzoriek……..... 17

3.2.1 Elementárna analýza pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrií (EDXRF)……..... 18

3.2.2 Zrnitostné analýzy……..... 18

3.2.3 Kvantitatívna analýza expandabilných ílových minerálov (CEC)…….. 18

3.2.4 Stanovenie koncentrácie prvkov v sedimentoch (Weis a kol. 1983)…….. 19

3.2.5 BCR sekvenčná extrakcia podľa Sutherlanda a Tacka (2002)……. 19

3.2.6 Stanovenie izotopického zloženia olova…….. 21

3.2.7 Meranie magnetickej susceptibility……..... 21

4. VÝSLEDKY……..... 22

4.1 Elementárna analýza pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie (EDXRF)….. 22

4.2 Výsledky stanovenia katiónovej výmennej kapacity……..... 26

4.3 Stanovene celkovej koncentrácie prvkov……..... 27

4.4 BCR sekvenčná extrakcia……..... 29

4.5 Stanovenie izotopických pomerov olova…….....32

4.6 Výsledky merania magnetickej susceptibility…….....33

5. DISKUSIA……..... 35

5.1 Litologická a chemostratigrafická korelácia lokality Muchárov…….. 37

5.1.1 Profil M404…….. 37

5.1.2 Profil M408…….. 42

5.1.3 Profil M405…….. 46

5.1.4 Porovnávajúci profil M215…….. 47

5.2 Litologická a chemostratigrafická korelácia lokality Klokov……..... 50

5.2.1 Profil M452……..... 50

5.2.2 Profil M446…….. 51

5.2.3 Profil M445……..... 53

5.3 Porovnanie litologie všetkých profilov z lokality Muchárov a z lokality Klokov……..... 55

5.3.1 Lokalita Muchárov……... 55

4.3.2 Lokalita Klokov……..... 56

5.4 Znečistenie nivy rieky Moravy magnetickými časticami a olovom…….. 58

5.4.1 Kontaminácia sedimentárnej výplne magnetickými časticami……..... 58

5.4.2 Priemyselné znečistenie povrchovej vrstvy sedimentárnej výplne olovom..... 61

5.4.3 Kontaminácia migrujúcim olovom v hlbšej časti sedimentárnej výplne ……... 63

6. ZÁVER..... 64

7. ZOZNAM POUŽITÉJ LITERATÚRY..... 65

ZOZNAM OBRÁZKOV

Obr. 1 Mapa záujmovej oblasti Strážnické Pomoraví.

Obr. 2. Mapa rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví z roku 1692 od Coronelliho (Lang 2007).

Obr. 3. Mapy historického vývoja rieky Moravy (T. Grygar a kol. 2010).

Obr. 4. Korelacia Rb a Zr z profilov M404, M408, M127 so zrnitostnými frakciami.

Obr. 5. Zmena obsahu Zr a Rb s hĺbkou v profile M445.

Obr. 6. Zmena obsahu Zr a Rb s hĺbkou v profile M452.

Obr. 7. Grafy závislosti zmeny pomeru Pb/Al c.p.s/c.p.s. s hĺbkou v profile M445 a M446 v lokalite Klokov.

Obr. 8. Grafy závislosti zmeny pomeru Pb/Al c.p.s/c.p.s s hĺbkou v profile M404 a M408 v lokalite Muchárov.

Obr. 9. Grafy zmien katiónovej výmennej kapacity s hĺbkou v profile M445 a M452 z lokality Klokov.

Obr. 10. Grafy zmeny celkovej koncentrácie olova s hĺbkou porovnávajúce nárazový breh M215 (Nováková 2009) s profilom M404 v nive za protipovodňovým valom najďalej od rieky.

Obr. 11. Korelačný graf výsledkov z analýz prístrojov EXDRF a ICP MS.

Obr. 12. Graf s výsledkami BCR zatupenie jednotlivých frakcií.

Obr. 13. Graf s výsledkami BCR porovnaný s celkovými koncentráciami Pb.

Obr. 14. Grafy zmien izotopických pomerov $^{206}Pb/^{207}Pb$ a porovnanie profilov M404, M408 z profilom M215 (Nováková. 2009) z nárazového brehu v lokalite Muchárov.

Obr. 15. Grafy zmeny magnetickej susceptibility s hĺbkou v profile M404 a v profile M215 (Nováková 2009) z lokality Muchárov.

Obr. 16. Porovnanie CEC a Zr, Rb signálu z EDXRF v profile M404.

Obr. 17. Porovnanie výsledkov CEC so zrnitostnými analýzami v profile M404.

Obr. 18. Porovnanie priebehu MS, pomeru signálov Pb/Al z EDXRF, ICPMS a izotopických pomerov Pb s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M404.

Obr. 19. Grafy zmien izotopických pomerov Pb v profile M404.

Obr. 20. Porovnanie CEC a Zr, Rb signálu z EDXRF v profile 408.

Obr. 21. Porovnanie priebehu MS, pomeru signálu Pb/Al z EDXRF, ICP MS a izotopických pomerov Pb s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M408.

Obr. 22. Grafy zmien izotopických pomerov Pb v profile M408.

Obr. 23. Porovnanie priebehu CEC, Zr Rb signálu z EDXRF, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M405.

Obr. 24. Porovnanie CEC a Zr, Rb signálu z EDXRF v profile M215.

Obr. 25. Porovnanie zmien pomeru Pb/Al s hĺbkou v profile M215 (Novákova 2009).

Obr. 26 Porovnanie priebehu CEC, Zr Rb signálu, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie olovom v profile M452.

Obr. 27 Porovnanie priebehu CEC, Zr, Rb signálu z EDXRF, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie olovom v profile M446.

Obr. 28. Porovnanie priebehu CEC, Zr Rb signálu z EDXRF, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M445.

Obr. 29 Porovnanie zmien hodnôt CEC s hĺbkou v lokalite Mucháchov.

Obr. 30. Porovnanie zmien hodnôt CEC s hĺbkou v lokalite Klokov.

Obr. 31. Porovnanie zmien hodnôt MS z hĺbkou v profiloch z lokality Muchárov s vyznačením prítomnosti zvýšeného obsahu magnetických častíc.

Obr. 32. Porovnanie zmien hodnôt MS z hĺbkou v profiloch z lokality Klokov s vyznačením prítomnosti zvýšeného obsahu magnetických častíc.

Obr. 33. Porovnanie priebehu zmien pomeru Pb/Al z EDXRF, ICP MS a izotopických pomerov Pb v lokalite Muchárov s vyznačením "spodnej" (svetlošedé obdĺžniky) a "vrchnej" (tmavošedé plochy) kontaminácie.

Obr. 34. Porovnanie priebehu zmien pomeru Pb/Al z EDXRF z lokality Klokov s vyznačením "spodnej" (svetlošedý obdĺžniky) a "vrchnej" (tmavošedé plochy) kontaminácie.

ZOZNAM TABUĽIEK

Tab. 1. Prehľad spracovaných profilov a prevedených analýz.

Tab. 2. Prehľad postupných krokov BCR sekvenčnej extrakčnej analýzy.

Tab. 3. Faciálny popis povodňových hlín podľa proxy parametrov ich litologie.

Poďakovanie

V prvom rade by som svoje poďakovanie venovala mojim rodičom, ktorým vďačím zato, že som sa vôbec do školy prihlásila, hlavne za ich veľkú dôveru, ktorú do mňa vkladali a morálnu a finančnú podporu. Z rodinných príslušníkom ďalej ďakujem mojej sestre Maťke za strechu nad hlavou v Prahe, jej každodenné optimistické povzbudzovanie a môjmu priateľovi Ivanovi, ktorý mi bol tiež veľkou oporou.

Veľká vďaka patri aj mojim spolužiačkam, s ktorými som sa zoznámila na chodbe v septembri v roku 2008 po prestupe z vysokej školy v Bratislave. Ujali sa ma, všetko mi poukazovali, zasvätili do chodu nasej školy a získala som nové kamarátky z Čiech. Hlavne Terke Novákovej musím poďakovať z celého srdca zato, že mi navrhla spoluprácu v laboratóriu v Řeži a za jej veľkú ochotu všetko mi dopodrobna vysvetliť.

Za podrobne vysvetlenie ako profesionálne obsluhovať prístroje musím poďakovať kolektívu v laboratóriu ÚACH v Řeži, ktorý sa skladá z paní Dörflovej, Petra Vorma a Zuzky Hájkovej. Vždy mi z ochotou poradili pri mojich otázkach , ktorých nebolo vôbec málo. Ďalej patrí moje poďakovanie Leone Koptíkové z Geologického Ústavu AV ČR za to, že mi umožnila meranie magnetickej susceptibility v Geologickom Ústave AV ČR. Pánovi Doc. RNDr. Mihaljevičovi, CSc. a môjmu konzultantovi Doc. RNDr. Strnadovi, Ph.D. ďakujem za ich veľkú ochotu zmerať moje vzorky na prístroji ICP MS v laboratóriu Prf UK .

Najväčšie poďakovanie patrí predovšetkým môjmu školiteľovi Tomášovi Matysovi Grygarovi, ktorý si ma zobral do svojho týmu v novembri 2009 a umožnil mi podieľať sa na spracovaní vzoriek, ktoré som neodoberala ja a poskytol mi veľkú časť z nich k môjmu spracovaniu v rámci tejto diplomovej práci. Ja som sa zase podieľala na odoberaní iných vzoriek, ktoré sú určené na ďalšie meranie a skúmanie. Pod vedením Tomáša Matysa Grygara sa mi pracovalo veľmi dobre. Vždy mi všetko veľmi ochotne vysvetlil. Ďakujem mu predovšetkým za jeho odborné rady, usmernenie, za jeho neskutočnú trpezlivosť a každodennú dobru náladu.

1. ÚVOD

Riečna niva je časť dna riečneho údolia, ktorá lemuje vodný tok a počas povodní je zaplavovaná vodou. Sediment, ktorý sa tam počas toho hromadí, môžeme nazvať povodňovými hlinami. Za normálnych vodných stavov sa piesky a štrky ukladajú v koryte rieky a jeho tesnej blízkosti a jemnejší sediment, ktorý predstavuje prach a íl, sa pri povodniach ukladá ďalej od koryta. Sedimenty riečnej nivy nám umožňujú poskytnúť informácie nielen o samotnom vývoji údolnej nivy, ale tiež zmeny postihujúce cele povodie (Křížek 2005).

V poslednej dobe sa začínajú využívať riečne sedimenty ako geochemické archívy. Geochemické sedimentárne archívy sa používajú hlavne k zisteniu historického využitia a vývoja danej oblasti a historického vývoja kontaminácie ťažkými kovmi (hlavne Pb) pochádzajúcich z ľudskej činnosti. Ako archív je dobré použiť rieku, ktorá je dostatočne veľká, aby sa spriemerovali možné lokálne vplyvy a aby boli zachované dostatočné spojité a podrobné sedimentárne záznamy. Pretože každá rieka sa v čase vyvíjala inak, nie je možné presne stanoviť univerzálnu metodiku a preto je nutné brať dôraz na lokálne vplyvy. Pri zachovaní stability sedimentárneho archívu je možné podľa zmien obsahu kontaminácie s hĺbkou odhadnúť, kedy k uloženiu kontaminovaného sedimentu došlo.

Sedimenty z oblasti Strážnické Pomoraví, ktoré sa ukladali na prelome 19. a 20. storočia, alebo v 1. polovici 20. storočia boli postihnuté najväčšími zmenami charakteru a dynamickosti toku. Dôležitou zmenou pre sedimenty bola aj zmena morfológie riečnej nivy. Povodie rieky Moravy prešlo veľkými zmenami, hlavne zmenou geomorfológie okolia a zmenou využitia krajiny. Na začiatku minulého storočia bola ovplyvnená reguláciou koryta, jeho skracovaním a následným budovaním protipovodňových hrádzi. Zmeny na rieke Morava mali za následok ovplyvnenie rýchlosti sedimentácie a množstva privádzaného materiálu počas povodne (Pilařová 2008).

Človek už niekoľko storočí značnou mierou prispieva k znečisteniu krajiny, čo sa začalo prejavovať hlavne v posledných desaťročiach minulého storočia nárastom nežiaducich látok v ovzduší a následne v pôde, ale v posledných rokoch v EÚ kontaminácie nežiaducich látok klesajú. Taktiež došlo vo veľkej miere k ovplyvneniu prirodzeného biogeochemického cyklu olova (Komárek a kol. 2008; Mihaljevič a kol. 2006).

Olovo je významným antropogénnym kontaminantom, v minulosti pochádzal z ťažby a metalurgie Ag, Hg a Pb, ďalej hlavne zo spaľovania uhlia, významným antropogénnym zdrojom v okolí diaľnic v 40. až 80. rokoch minulého storočia bol benzín upravovaný tetraethylom (Newland a Daum 1982; Weiss a kol. 1999). Po preukázaní jeho toxicity bolo využívanie takto upraveného benzínu obmedzené, napriek tomu ho stále v životnom prostredí veľa zostáva (Komárek a kol. 2008). Jeden z najvýznamnejších zdrojov znečistenia olova v prostredí je v dnešnej dobe hlavne ťažba, spracovanie a využívanie olova napríklad k výrobe elektrických akumulátorov (Cibulka a kol. 1991).

Dnes je to hlavne z odpadových vôd spracovaním rúd a sklárskeho priemyslu a spaľovacie procesy (Komárek a kol. 2008). Do pôdnych sedimentov sa môže dostávať zo spadnutých zrážok, následným vsiaknutím vody do pôdy a migráciou v nive a hlavne sedimentáciou olovom znečistenej hliny.

2. Zhrnutie doterajšej práce v okolí rieky Moravy v oblasti Stražnického Pomoraví

Diplomová práca bola čiastočne riešená v rámci grantového projektu Akademie věd České republiky č. IAAX00130801 na tému „Vztahy mezi klimatem, antropogenní činností a erozí krajiny zaznamenané v přírodních archívech Strážnického Pomoraví (ČR)", (zodpovedný riešiteľ: RNDr. Jaroslav Kadlec, Ph.D., Geologický ústav AV ČR, V.v.i, Praha).

Na základe výsledkov výskumu prebiehajúceho v tejto lokalite sú od roku 2005 známe korelovatelné profily, v ktorých sú v recentnom období značne viditeľné zmeny v dôsledku nárastu antropogénneho znečistenia. Metóda radiouhlíkového datovania je veľmi vhodná pre určenie korelácie starších sedimentov do 17. storočia. Zo záznamov z 16. storočia môžeme zistiť, že v danom čase došlo v niektorých častiach riečnej nivy k výraznej zmene ílovitosti sedimentov (Kadlec a kol. 2009). Pre koreláciu sedimentu do 17. storočia, je možné využiť napríklad metódu datovania pomocou ^{14}C. Táto metóda sa ale nedá použiť na mladšie sedimenty uložené za posledných niekoľko storočí - k datovaniu týchto sedimentov je možné využiť napríklad datovanie pomocou ^{137}Cs či ^{210}Pb.

Z doterajších výskumov (Grygar a kol. 2010, Kadlec a kol. 2009, Nováková 2009) vyplýva, že geochemické metódy sú veľmi dobre využiteľné pre popis a datovanie nivných sedimentov z nárazových brehov v oblasti Strážnického Pomoraví, tiež pre popis historického vývoja a charakteru toku a pre popis litologie a uložených sedimentárnych fácií a taktiež na stanovenie odhadu sedimentačnej rýchlosti, alebo povodie rieky Morava prešlo počas minulého storočia rôznymi významnými zmenami ako sú regulácie koryta, protipovodňové valy, ktoré mali za následok zmenu jej sedimentačného režimu.

2.1 Cieľ diplomovej práce

Táto diplomová práca je zameraná na geochémiu sedimentu, hlavne na využitie geochemických metód pre zistenie mobility olova v nivnom sedimente rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví a odhadnutie počiatku antropogénneho znečistenia nivy olovom. Z tohto dôvodu boli pre potreby diplomovej práce spracované vzorky nielen z nárazového brehu, ale zameriava sa hlavne na geochemické spracovanie profilov odobraných naprieč nivou rieky Moravy.

Pre potreby diplomovej práce boli spracované vzorky z dvoch rozdielnych lokalít - Muchárov a Klokov, ktoré sú vyznačené na obr. 1. Lokality sú od seba vzdialené približne štyri kilometre vzdušnou čiarou. Vzorky boli v jednotlivých lokalitách odoberané z rôznych miest - z nárazového brehu a pred a za protipovodňovým valom, zároveň sa použili pre porovnanie výsledky s profilu M215 (Nováková 2009) z nárazového brehu.

Podstatnou časťou celej práce je zistiť, či v nivných sedimentoch migruje olovo a či v nive nedochádza k migrácií kontaminantov, overením ich možnej mobility, čo je dôležité pre vylúčenie chýb pri následnej interpretácii. Ďalej k rozoznaniu prirodzenej koncentrácie olova v nive a

antropogénneho znečistenia.

Dopomôcť by nám mali v tomto prípade analýzy vzoriek pomocou proxy metód katiónovej výmennej kapacity (CEC), elementárna prvková analýza pomocou röntgenovej florescenčnej spektrometrie (EDXRF) a stanovenie obsahu magnetických častíc pomocou magnetickej susceptibility (MS), následne overených pomocou konvenčne používaných metód, ako sú analýzy zrnitosti či stanovenie celkového obsahu prvkov pomocou prístroja ICP MS. Výhody využívania proxy metód zahrňujú hlavne krátky čas merania, spracovanie veľkého množstva vzoriek. Umožňujú tiež koreláciu jednotlivých profilov a litologický popis odberových miest rôznych častí nív.

2.2 Všeobecná charakteristika územia v okolí rieky Moravy

2.2.1 Geografická charakteristika záujmového územia

Študované územie sa nachádza v juhovýchodnej časti Českej republiky, patrí do Juhomoravského kraja a z geografického hľadiska je situované v Dolnomoravskom úvalu, severovýchodne od mesta Hodonín (viď. Obr. 1.).

V sledovanom území sa nachádza prírodná pamiatka Osypané brehy. Prírodná pamiatka Osypané brehy je jeden z posledných úsekov, kde rieka meandruje s troma vyvinutými meandrami. Časť územia je pokrytá viatymi pieskami. Nachádza sa v nadmorskej výške 165 m a má celkovú rozlohu 75,9 ha. Meandre rieky Moravy sú v tejto lokalite veľmi cennou oblasťou z hľadiska ochrany prírody a krajiny. Unikátnym geomorfologickým útvarom je piesočnatá stena, ktorá prevyšuje údolnú nivu o 13 m a tvorí nárazový breh meandru rieky Moravy. Kúsok ďalej za ústím Veličky nájdeme ďalšiu chránenú územnú prírodnú rezerváciu Oskovec I. Jej zvláštnosťou je výskyt najväčších kolónií hniezd volaviek popolavých na Morave. Vtáčia oblasť má rozlohu 11 725 ha a je celá zahrnutá vo vymedzenom území. Je súčasťou sústavy NATURA 2000 (Lang 2007).

V študovanej oblasti sa vyskytujú zaujímavé druhy živočíchov, ako sú vtáky. Ich útočiskom sú zachované lužné lesy. Väčšinu lesov v tejto oblasti v okolí rieky Morava tvoria prevažne jelše *(Alnus glutinosa*), jasene *(Fraxinus sp.)* duby *(Quercus robur)* a vŕby *(Salix sp.)* (Bezděčka 2002; Grygar a kol. 2009).

Obr. 1. Mapa záujmovej oblasti Strážnického Pomoraví.

2.2.2 Geológia a geomorfológia študovaného územia

Z hľadiska geomorfologického členenia Českej republiky patrí vybrané územie do alpsko – himalájskeho systému, ktorý zahrňuje subsystém Panónskej panvy a provincie Západopanónskej panvy, do ktorej patrí subprovincia Viedenská panva. Zaujímavé územie leží v oblasti Juhomoravskej panvy v celku Dolnomoravského úvalu a pod celku Dyjsko-moravská niva (Demek 1987).

Dolnomoravský úval je zníženina s plochým reliéfom mäkkých tvarov na neogénných a kvarterových horninách. V študovanom území odvodňovanie riekou Morava a jej nivy zaujíma najnižšiu časť terénu (Demek 1987). Geologický podklad je tvorený mezozoickými horninami a terciérnymi horninami tzv. Flyšovými Karpatmi (Chlupáč a kol. 2002).

Karpatská sústava ako celok je geologicky omnoho mladšia ako jednotky Českého masívu. Táto bola sformovaná až počas horotvorných procesov alpínskeho vrásnenia, predovšetkým v priebehu posledných sto miliónov rokov trvajúcich od vrchnej kriedy po terciér. Najväčšiu rolu zohrala kolízia Európskych litosferických dosiek s južne ležiacou africkou doskou. Priebeh pohorí vznikajúcich pri alpínskom vrásnení môžeme pozorovať naprieč Európou od Pyrenejí cez Alpy a Karpaty až k Himalájam (Chlupáč a kol. 2002).

Územie Viedenskej panvy je pomerne rozsiahla oblasť, ktorá sa rozkladá medzi Východnými Alpami a Západnými Karpatmi a na území ČR zasahuje z Rakúska a Slovenska iba svojím najsevernejším výbežkom do oblasti okolo Břeclavi až k Uhorskému Hradišti. Podložie tvoria predovšetkým príkrovové jednotky Severných vápencovitých Álp a Vnútorných Západných Karpát. V podloží vnútro - horskej panvy sú uložené mezozoické a terciérne príkrovy flyšového pásma. Terciérne príkrovy flyšového pásma boli na okraj Českého masívu nasunuté počas mladších treťohôr – miocénu – približne pred 15 – 25 miliónmi rokov, tie sú charakterizované príkrovovou stavbou a rytmickým striedaním pieskovitých a ílovitých sedimentov (Chlupáč a kol. 2002). V období mladších treťohôr bola Viedenská panva vyplnená neogénnymi morskými a sladkovodnými sedimentmi.

K ukladaniu morských sedimentov vo viedenskej panve dochádzalo predovšetkým v nížinách pozdĺž rieky Moravy, tam kde zasahovalo more po saskej orogenéze na rozhraní paleogénu a neogénu. Ukladané boli predovšetkým pieskovité a ílovité sedimenty. Vo viedenskej panve potom pokračovala brakická sedimentácia pri ktorej boli ukladané tiež prevažne íly a piesky až do vrchného miocénu – do pannonského stupňa (Chlupáč a kol. 2002).

Kvartérne obdobie je charakterizované striedaním dôb glaciálnych a interglaciálnych, v ktorých dochádzalo predovšetkým k intenzívnej eolickej činnosti a usadzovaniu spraše, pieskov a sprašových hlín. Pri ukladaní pieskovitých štrkov v údoliach v nich dochádzalo činnosťou vodných tokov k vzniku riečnych terás (Ložek 1973).

V pliocénu sa úvaly rieky Moravy a Dyje zaplnili riečnymi sedimentmi, na ktoré sa vo štvrtohorách uložili sedimenty kvartérne a to prevažne hliny a spraše v údolnej nive a viate piesky (Chlupáč a kol. 2002).

Súčasná údolná niva rieky Moravy je vyplnená pieskovitými štrkmi s mocnosťou 6-9 m. Pieskovité štrky tu boli uložené počas poslednej doby ľadovej a pravdepodobne následne bol pravý breh rieky zanášaný viatymi pieskami s mocnosťou 10-20 m. Viate piesky predstavujú jemnozrnné kremenné piesky, ktoré pochádzajú pravdepodobne z akumulácie starších riečnych terás väčších riek a zo zvetraných pieskovcových hornín z oblasti Viedenskej panvy (Lang 2007).

Najvrchnejšou súčasťou podložia sledovaného územia sú povodňové hliny uložené okolo koryta rieky Moravy. Povodňové hliny zarovnávajú povrch riečnej nivy a sú prinášané pravidelne každý rok pri povodňových udalostiach (Kadlec a kol. 2009; Pilařová 2008).

2.2.3 Pôdny pokryv

V súčasnej dobe je pôdny pokryv v okolí rieky Moravy tvorený nivnými sedimentmi. Z hľadiska morfogenetickej klasifikácie systému pôd sa jedná o pôdny typ fluvizeme, charakteristické výskytom v nivách riek a potokov. Pôdy ktoré sa ďalej vyskytujú v tejto oblasti sú kambizeme, tieto sa najčastejšie vyvíjajú vedľa nespevnených sedimentoch a majú vyvinutý špeciálny braunifikovaný horizont. V okolí rieky sa vyskytujú dva ďalšie pôdne typy - černice a černozeme.

Černice obsahujú viac humusu ako černozeme, vznikajú na karbonátových sedimentoch, alebo sorpčne nasýtených substrátov a majú tzv. redoximorfné znaky v humusovom horizonte. Černozeme sa vyvíjajú predovšetkým na sprašových sedimentoch. Obidva typy pôd sú vysoko cenné a poľnohospodársky využívané pre vysoký obsah humusu (MKPS 1985).

2.2.4 Klimatické pomery

V rámci klimatického členenia Českej republiky je skúmané územie viazané na Dolnomoravský úval. Táto skúmaná oblasť sa označuje ako T4. Ide o najteplejšiu oblasť na území Českej republiky. Všeobecne je uvedená oblasť charakteristická teplou jarou, pretože sa sem dostavajú teplé jarné vetry z juhu a veľmi dlhým, veľmi teplým a suchým letom, s krátkym prechodným obdobím. Jeseň je krátka, teplá a zima je miernejšia s krátkou snehovou pokrývkou. Oblasť T4 je obklopená oblasťou T2, ktorá je typická svojím kratším, chladnejším a vlhším letom (Quitt 1971).

2.2.5 Hydrologické pomery

Povrchové vody

Z hľadiska hydrologického členenia Českej republiky má rieka Morava (č. h. p. 4–10– 01-001) celkovú dĺžku 354 km a celkovú plochu povodia 26 579, 7 km^2 , z toho na území Českej republiky má dĺžku 269,9 km a rozlohu povodia 20 692,4 km^2. Je to ľavostranný prítok Dunaja a pramení

v nadmorskej výške 1385 m na južnom svahu Králického Sněžníka, preteká a odvodňuje skoro celé územie Moravy od severu k juhu. Tok smeruje od svojho prameňa dole k juhu. Iba medzi úsekom Horní Hedčí a Hinčicemi tok smeruje na východ (Kotrnec, 1976b). Českú republiku tok opúšťa v nadmorskej výške 151 m a leží tam sútok s najvýznamnejším pravým prítokom Dyje. Na území Slovenska ústí do Moravy zľava rieka Myjava. Morava končí u dedinky Devín ako ľavostranný prítok Dunaja. Patrí do úmoria Čierneho mora (Čarvaš 2009).

Skúmané územie zasahuje do hydrogeologického povodia IV. rádu (4-13-02-0350 až 4-13-02-0523) a je ohraničené sútokom Moravy s jej ľavostranným prítokom – riekou Veličkou (č. h. p. 4 – 11 – 02 – 037). Velička pramení na severných svahoch Velké Javořiny v nadmorskej výške 780 m. Dĺžka toku je 42 km, plocha povodia 187,3 km^2 a priemerný prietok u ústia dosahuje 0,91 m^3/s. Jedná sa o významný tok s pstruhovou vodou po celom toku (Vlček 1984).

V období 1930–1940 bolo na rieke Morava vybudované odľahčovacie rameno Nová Morava. Odľahčovacie rameno malo za úlohu odvádzať veľké množstvo vody, ktorú nestačilo zachytiť hlavné koryto. Rieka Morava je zvláštna aj tým, že priamo na jej toku neleží žiadna priehrada a z tohto hľadiska je rieka neregulovaný koridor (Čarvaš 2009). Dôležitým polo - prirodzeným vodným fenoménom sú po regulácii vzniknuté odstavené ramená okolo rieky Morava. Na území z hľadiska hydrologickej bilancie prevažuje výrazne výpar nad odtokom. Strážnické Pomoraví je súčasťou chránenej oblasti prirodzenej akumulácie vôd Kvartér rieky Moravy (Lang 2007).

Podzemná voda

V študovanom území sa podzemná voda vyskytuje predovšetkým v súvrství usadených štrkopieskov, ktoré majú prelínanú priepustnosť. Pre flyšové sedimenty rieky Moravy je typická puklinová priepustnosť. Hladina podzemnej vody je závislá na kolísaní hladiny rieky v koryte. V suchých obdobiach odteká podzemná voda smerom do koryta a v období zvýšenia hladiny rieky je spodná voda doplňovaná vodou z koryta. Smer prúdenia podzemnej vody je šikmo ku korytu rieky, alebo takmer rovnobežne s korytom. Priemerná výška hladiny spodnej vody je dva až tri metre pod povrchom nivy (Bezděčka a kol. 2002).

2.2.6 Biotické pomery

Podľa vymedzenia (Culek 1996) sa takmer celé skúmané územie nachádza v Západokarpatskej provincii. Pre Západokarpatskú provinciu sú typické pomerne veľké prevýšenia, ktoré umožňujú skoro plynulé doznievanie teplotnej flóry vysoko do pohoria a tiež naopak zostup horských druhov do inverzných polôh. Dyjsko - moravský bioregión zaberá nivy Dolnomoravského úvalu, ktoré patria väčšinou do 1. vegetačného stupňa. Z potenciálnej vegetácie prevládajú lužné lesy. Územie riečnych meandrov a slepých ramien vytvorilo dobré životné podmienky vlhkomilným rastlinným druhom (Pilařová 2008).

V súčasnej dobre sú v oblasti vyvinuté prirodzené lúčne porasty. Z flóry je tu zastúpený jaseň štíhly (*Fraxinus excelsior*), topoľ čierny (*Populus nigra*) a dub letný (*Quercus robur*). Z fauny sa na území vyskytujú významné druhy cicavcov ako sú ježko východný (*Erinaceus concolor*) a bobor európsky (*Castor fiber*) atď. Z vtákov sa tu vyskytujú volavka biela (*Casmerodius alba*), kormorán veľký (*Phalacrocorax carba*) a čajka chocholatá (*Vanellus vanellus*). Zloženie fauny je výrazne ovplyvnené teplým klimatom. V plavebnom kanály môžeme nájsť veľké množstvo skokanov zelených (*Rana esculenty*) (Lang 2007).

2.3 Ťažké kovy

2.3.1 Olovo

Olovo je chalkofilný prvok, ktorý patrí do IV. A skupiny v periodickej sústave prvkov. Je to veľmi mäkký kov s vysokou hustotou a nízkou teplotou topenia. Vďaka dobrej dostupnosti ho využívali už starí Egypťania a Rimania. Obsah olova je v zemskej kôre väčší ako by sa pozdávalo z jeho umiestnenia v periodickej tabuľke prvkov. Spôsobuje to fakt, že izotopy olova sú konečným produktom rádioaktívnych rozpadových rad uránu a thória.

Ďalšie izotopy olova neustále vznikajú pri rozpade ostatných transurovaných prvkov – obsah olova sa preto v zemskej kôre postupne zvyšuje. V zlúčeninách sa vyskytujú hlavne vo forme Pb^{2+}. Ďalšia forma výskytu je Pb^{4+}, ktorá je pre väčšinu látok oxidačným činidlom (Newland a Daum 1982). Olovo je považované za pomerne málo mobilný prvok. V prírode sa vyskytuje viazaný najmä na karbonáty, ílové minerály, oxidy a hydroxidy železa a mangánu a tiež na organickú hmotu. V pôdach ovplyvnených poľnohospodárskou činnosťou sa môže viazať napríklad na fosfáty (Fernandez a kol. 2008). V kyslých pôdach sa olovo môže vyskytovať taktiež viazané na sulfidy (Salomons a Förstner 1984). Vzhľadom k svojím chemickým a fyzikálnym vlastnostiam môže v ílových mineráloch nahradzovať K, Ba, Sr a Ca. V alkalických pôdach sa môže vyskytovať predovšetkým vo forme $PbCO_3$ (Fergusson 1991).

Do prostredia sa olovo môže dostávať prirodzeným procesom pri zvetrávaní minerálov s obsahom olova, hlavne zvetrávaním galenitu PbS. Olovo sa vyskytuje i v mineráloch anglesitu ($PbSO_4$), cerusitu ($PbCO_3$) a krokoitu ($PbCrO_4$) a taktiež ich rozpúšťaním sa dostáva do prostredia. Prirodzený obsah olova sa pohybuje medzi 2 – 300 ppm. Najväčšie obsahy Pb sa vyskytujú v pôdach vznikajúcich na ortorulových svoroch, alebo nevápenatých nivných sedimentov. V pôdach tvorených na vyvretých horninách, granitolitoch a sprašoch sa nachádzajú najnižšie hodnoty olova (Kozák a kol. 1988). V profile býva mobilita olova ovplyvnená mechanickým prepadom s časticami, na ktoré sa olovo viaže. Pohyb olova v profile je ovplyvnený bioturbáciou a menej vplýva pôdna fauna (Fernandez a kol. 2008). V novoutvorených povlakoch vo väčších hĺbkach sa objavilo olovo s Fe koloidmi, čo poukazuje nato, že olovo môže po profile migrovať s Fe. V pôde sa môže olovo následne uvoľňovať chemickou alteráciou prachových častíc a môže dôjsť k jeho následnej redistribúcii (Kretzschmar a Voegelin 2001; Salomons a Förstner 1984).

Predpokladá sa, že olovo je málo mobilné a jeho obsah smerom do väčšej hĺbky klesá (Ettler a kol. 2002). Vyšší obsah olova v hĺbke môže byt spôsobený historickou kontamináciou a aplikáciou pesticídov do pôdy (Cibulka a kol. 1991; Kozák a kol. 1988).

Jeden z najvýznamnejších zdrojov znečistenia olova v prostredí je v dnešnej dobe hlavne ťažba, spracovanie a využívanie olova napríklad k výrobe elektrických akumulátorov (Cibulka a kol. 1991; Ettler a kol. 2004; Fergusson 1991; Weiss a kol. 1999). Prirodzený biogeochemický cyklus

olova v prostredí ovplyvňuje veľkou mierou človek (Komárek a kol. 2008; Mihaljevič a kol. 2006). Ďalšími antropogénnymi zdrojmi olova v prírode sú odpadové vody zo spracovania rúd, odpady z farebnej metalurgie, sklársky priemysel (Komárek a kol. 2008) a spaľovacie procesy. Odhaduje sa, že v atmosfére olovo prevyšujú prirodzené zdroje o 1 až 2 rady (Komárek a kol. 2008; Mihaljevič a kol. 2006).

Významným antropogénnym zdrojom v okolí diaľnic v 40. až 80. rokoch minulého storočia bol benzín upravovaný tetraethylom (Newland a Daum 1982; Weiss a kol. 1999). V Českej republike najväčšie množstvo emisií pochádza z dopravy a zvetrávania (Novák a kol. 2003). V súčasnej dobe sa obmedzuje využívanie olova a jeho zlúčenín na základe jeho negatívnych účinkov na ľudský organizmus.

2.4 Historické zmeny vo vývoji oblasti Strážnického Pomoraví

Vývoj rieky Moravy úzko súvisí s vývojom územia a krajiny. Oblasť Strážnického Pomoraví s dochovanými meandrami rieky Moravy je jednou z posledných menej regulovaných častí toku. V študovanom území doposiaľ iba koryto Moravy má prirodzenú dynamiku korytotvorných procesov. Jej koryto je laterálne veľmi aktívne a medziročný posun brehovej línie môže dosahovať v extrémnych prípadoch až niekoľko metrov. Oblasť je silno ovplyvnená antopogénnymi zásahmi vo vývoji koryta rieky v oblastiach situovaných proti prúdu nad študovanou oblasťou.

Prvé mapy územia rieky Moravy pochádzajú ešte spred 17. storočia. Staré mapy do začiatku 18. storočia nám nevedia podať taký presný pohľad na vývoj rieky Moravy a jej okolia ako súčasné mapy. Hlavným dôvodom bola malá mierka máp a ich značná nepresnosť. Na starých mapách (viď. Obr. 2) je vidieť, že rieka Morava nemala len jedno koryto, ale meandrujúci multikorytový systém (anabranching style) (Brázdil a kol. odoslané). Vetvenie a prelínanie koryta rieky Moravy je vidieť na mape zo 17. storočia, na dnešných mapách už neexistuje. Súčasné a historické mapy po 18. storočí nám podávajú veľmi dobrý prehľad o zmenách, ktoré sa udiali na rieke Morave za posledné storočia.

Pri pohľade na historické mapy z 19. až 20. storočia (viď. Obr. 3.) je zrejmé, že koryto rieky Moravy prešlo rôznymi zmenami. Mapy z druhého rakúskeho vojenského mapovania na prvej mape ukazujú prítoky a paralelné ramená Moravy. Mapy zaznamenali oblasť Strážnické Pomoraví ešte pred začiatkom hydrologického merania v roku 1876. Z prvej mapky z 19. storočia na Obr. 3., je evidentné, že rieka Morava mala odlišný charakter toku, bola riekou tečúcou cez krajinu bez veľkých technických zásahov do jej koryta. Polomer meandrov bol na rieke Morava menší ako na druhej mape z tretieho rakúskeho vojenského mapovania z 20. storočia. V 19. storočí popri toku rieky Moravy zo severu tiekla riečka Veška (Vešky), ktorá sa do nej v hornom úseku vlievala. Smerom k juhu je vidieť, že bola pravdepodobne odstavená a môžeme predpokladať, že už nemala silný prietok. Ďalej zo severu smerom do Strážnice tieklo aj rameno nazývané Morávka, do ktorého sa na kraji Strážnice vlievala riečka Velička. Na rieke Morave sa v tom čase striedali úseky, kde dochádzalo k akumulácií a k bočnej erózií, ktorá mala za následok posúvanie meandrového pásu a dochádzalo k zaškrcovaniu meandrov. Na mapách z 19. storočia je vidieť už odstavené nepriebežné korytá, ktoré pravdepodobne tiekli pozdĺž hlavného koryta Moravy. Pravdepodobne išlo o pozostatky starších korýt pôvodného anastomózneho riečneho systému.

Na konci 19. storočia sa na rieke Morava začalo s meraním vodných stavov a meranie pokračuje aj v súčasnosti. Hydrologická stanica v Strážnici je v tejto dobe umiestnená na svahu pravého brehu Moravy kúsok od diaľničného mosta Strážnice – Bzenec (Brázdil a kol. odoslané).
Dvadsiate storočie bolo obdobie s dramatickými antropogénnymi zásahmi do usporiadania riečnej siete a hydrologického režimu moravskej nivy. K najväčším zmenám došlo hlavne v 30. rokoch minulého storočia. Pomocou archívnych mapových podkladov môžeme zrekonštruovať zmeny v usporiadaní riečnej sieti v priebehu posledných 200 rokov.

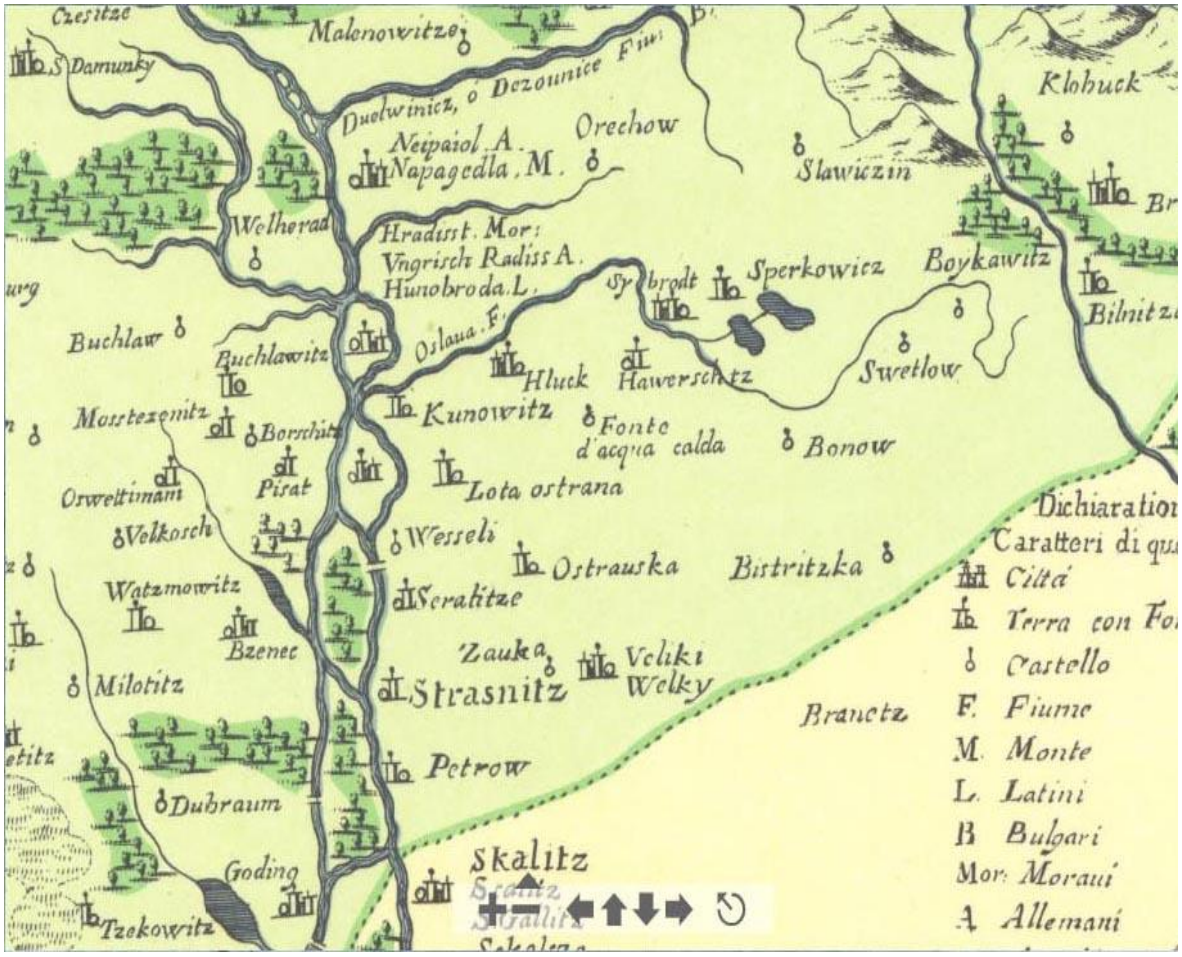
Vďaka zachovaným mapám môžeme povedať, že došlo k rýchlemu vývoju riečiska - povodia (Máčka a Kirchner 2001). Ďalej sa začalo s veľkou výstavbou vodných diel. V 30. rokoch minulého storočia sa v okolí nivy rieky Morava vybudovali protipovodňové hrádze. To malo za následok zmenšenie plochy pre rozliatie rieky pri povodniach (Grygar a kol. 2010). U riečky Vešky došlo k skráteniu jej toku a v hornej časti sa vlieva do rieky Moravy. Taktiež Velička už nepreteká cez Strážnicu, ale v hornej časti sa napája na riečku Vešku. V tejto dobe sa definitívne prerušilo spojenie medzi Veškou a Morávkou.

V rokoch 1934 – 1938 sa na rieke Morava začalo s výstavbou Baťovho kanálu, ktorý spojoval Otrokovice s Rohatcem. Najväčšia zaznamenaná zmena pri výstavbe tohto kanálu je úplný zánik riečky Morávky, ktorá sa použila pre stavbu Baťovho kanála, ktorý viedol priamym korytom zarovno s trasou starej Morávky. Baťov kanál bol a aj v súčasnej dobe je regulovaný. Do Baťovho kanála sa dneska vlieva riečka Radějovka a Sudoměřický potok.

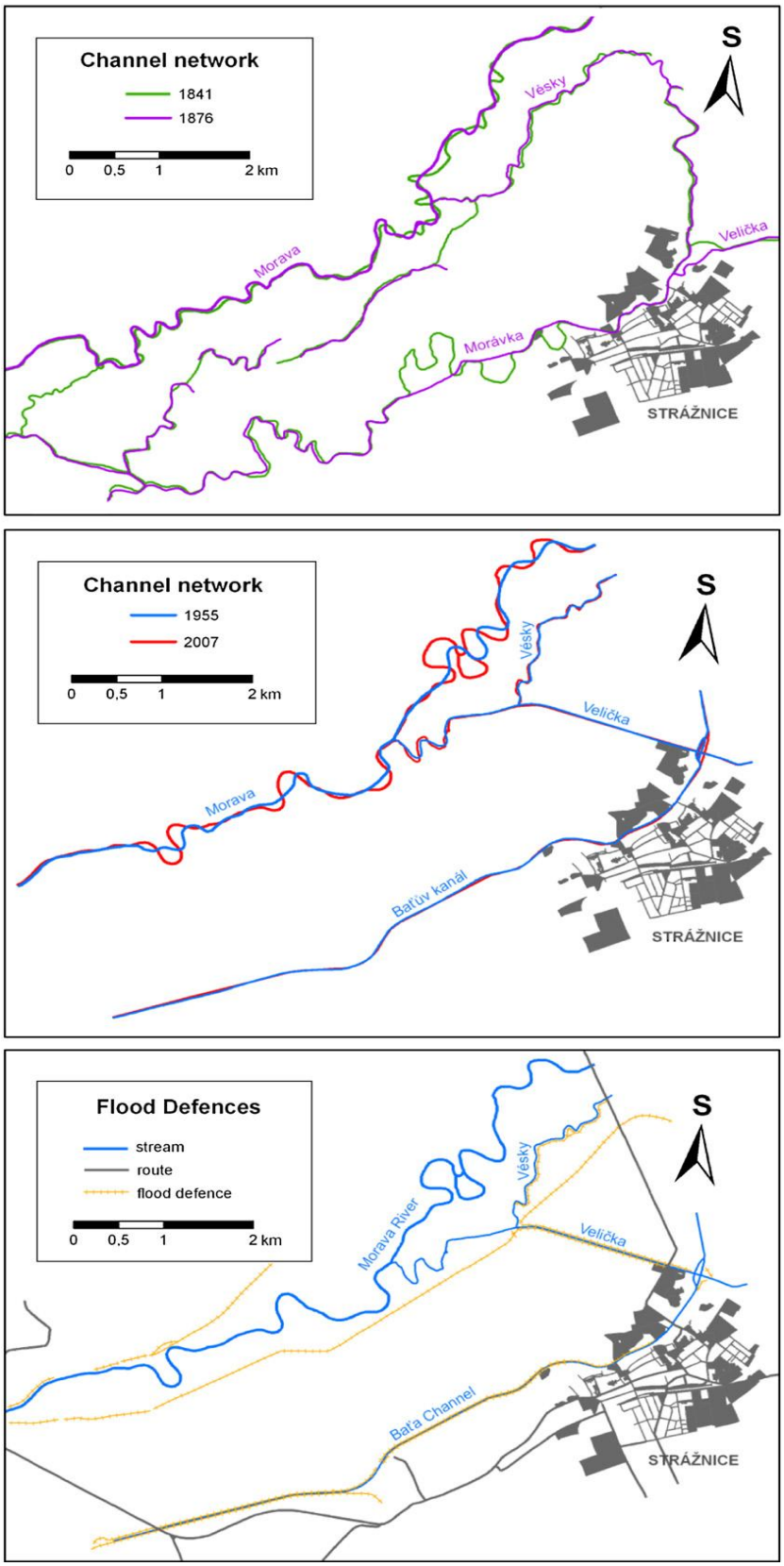
Vojenské topografické mapy z rokov 1953–1955 (viď. Obr. 3.) zachycujú premenu koryta Morávky v plavebný kanál i prevedené úpravy hlavného toku Moravy.

Rieka Morava prešla veľkými vývojovými zmenami aj po 50 rokov minulého storočia, kedy sa zvýšila laterálna erózia v študovanom území. Na druhej mape na Obr. 3. je vidieť už len jeden riečny kanál, ktorý je regulovaný aj v súčasnosti. Polomer meandrov sa na rieke Morave zvýšil a zvýšila sa aj rýchlosť laterálnej erózie s výskytom týchto meandrov. V súčasnosti sa do Moravy v oblasti okolo Strážnice vlieva Velička a Ratiškovický potok.

Zo zmenou vo využívaní krajiny (land use) majú na odtokové procesy najväčší vplyv odlesnenie, intenzívne poľnohospodárstvo, urbanizácia a industrializácia (Langhammer 2005). Malá zmena bola zaznamenaná pri zväčšovaní siete melioračných kanálov. ZahĺBenie pôvodného koryta rieky o 3 m pod úroveň okolitej nivy spôsobila hĺbkovou eróziou (Máčka a Kirchner 2001). Následkom rôznych regulácií toku vznikali štrkové lavice a migrovali po prúde. Došlo tiež k intenzívnej bočnej erózií, ktorá sa prejavila rýchlym vývojom meandrov v úsekoch pôvodne priamych. Celá študovaná oblasť je aj v súčasnosti niekoľkokrát do roka vystavená lokálnym povodniam, ktoré tiež prispievajú k pretváraniu okolia územia. Koryto rieky je veľmi aktívne a medziročné posuny brehových línií môžu dosahovať niekoľko metrov. Jednou z výrazných zmien vzhľadu koryta je aj pretrhnutie šije meandru v mieste Osypané brehy na jar v roku 2006 (Brázdil a kol. odoslané).



Obr. 2. Mapa rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví z roku 1692 od Coronelliho (Lang 2007).



Obr. 3. Mapy historického vývoja rieky Moravy (Grygar a kol. 2010).

3. METODIKA PRÁCE A EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Odoberanie vzoriek

Pri terénnych prácach boli v dňoch 8. – 9.7. 2009 a v dňoch 17. – 21. 9. 2009 odobrané vzorky z lokalít Muchárov a Klokov. Pre diplomovú prácu (viď. Tab. 1) boli vybrané na porovnanie tri sedimentárne profily z každej lokality. V rámci výskumu tejto oblasti boli použité z lokality Muchárov profily M404, M408, M405 a z lokality Klokov profily M445, M446 a M452.

Tab. 1. Prehľad spracovaných profilov a prevedených analýz.

Profil Klokov	**Prevedené analýzy**	**GPS súradnice**	**Profil Muchárov**	**Prevedené analýzy**	**GPS súradnice**
M 404	EDXRF, CEC, MS, ICP-MS, Pb izotopy, BCR extrakcia	N 48°55,093′ E 017°18,302′	M 445	EDXRF, CEC, MS	N 48°54,151′ E 017°16,074′
M 405	EDXRF, CEC, MS	N 48°55’190′ E 017°17,924′	M446	EDXRF, CEC, MS	N 48°54,027′ E 017°16,138′
M 408	EDXRF, CEC, MS, ICP-MS, Pb izotopy, BCR extrakcia	N 48°55,507′ E 017°17,764′	M 452	EDXRF, CEC, MS	N 48°55,237′ E 017°16,482′

3.2 Laboratórne spracovanie vzoriek

Po odobratí boli vzorky prinesené do ÚACH v Řeži a následne pozvoľna vysušované na vzduchu. Po vysušení sa vzorky analyzovali nasledujúcimi metódami EDXRF, CEC, AAS v laboratóriu v Řeži a ostatné v laboratóriu Prírodovedeckej fakulty UK v Prahe: totálne rozklady, BCR sekvenčné extrakcie, ICP MS a následne stanovenie izotopického zloženia olova. Meranie magnetickej susceptibility vzoriek sa prevádzalo v laboratóriu Geologického Ústavu AVČR, V. v. i. na Suchdole.

3.2.1 Elementárna analýza pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie (EDXRF)

Pri tejto analýze boli z každého vzorku odobrané cca 2 – 3 g a homogenizované v achátovej trecej miske. Utrené vzorky boli nasypané do meracích kyvetiek s presným označením a merané na prístroji MiniPal 4 s ED detektorom (PANanalytical, Holandsko). Takto boli merané obsahy Al, Si, P, K, Ti, V, Cr, K, Ca, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn, Zr, Sr, Rb, Y a Pb.

3.2.2 Zrnitostné analýzy

Zrnitostné analýzy potrebné pre túto diplomovú pracú vypracoval David S. Wray, Greenwichská univerzita v Medway, UK a Aleš Bajer na Mendelovej poľnohospodárskej a lesníckej univerzite v Brne (Grygar a kol., 2010, experimentálna časť 2,7; 2,8.).

3.2.3 Kvantitatívna analýza expandabilných ílových minerálov (CEC)

Analýza expandabilných ílových minerálov je využívaná pre stanovenie katiónovej výmennej kapacity ílových minerálov (Grygar a kol. 2009; Meier a Kahr 1999). Pri metóde katiónovej výmennej kapacity (ďalej len CEC) sa využíva pre kvantitatívne stanovenie ílových minerálov v sedimentoch interakcia s roztokom $[Cu(trien)]^{2+}$. Roztok $[Cu(trien)]^{2+}$ predstavuje komplex pozostávajúci z $CuSO_4$ a triethylentetraminu v pomere 1:1 (Grygar a kol. 2009; Meier a Kahr 1999).

Vzorky použité pre túto metódu boli vopred zmerané analýzou EDXRF a takto boli získané pomery signálov Si/Al, čo umožnilo odhadnúť vhodnú navážku na analýzu CEC. Po navážení sa do kadičky so vzorkou sedimentu pridalo 5 ml destilovanej vody a 5 ml roztoku $[Cu(trien)]^{2+}$. Zmes bola miešaná na magnetickej platničke 5 minút. Na zlepšenie miešania sa do jednotlivých kadičiek so zmesou pridali tyčinky. Po uplynutí 5 minút bola suspenzia prefiltrovaná cez filtračný papier do vopred označených 50 ml odmerných baniek. Takto spracované vzorky boli následné analyzované pomocou atómového absorpčného spektrometru AAS 3 Carl Zeiss, Jena, s plameňom acetylen-vzduch. Pomocou AAS boli stanovené obsahy Cu, Mg a Ca. Katiónová výmenná kapacita je vyjadrená ako spotreba $[Cu(trien)]^{2+}$ v mmol komplexu na 1 g vzorku a v grafoch bude ďalej značené ako ΔCu.

3.2.4 Stanovenie koncentrácie prvkov v sedimentoch (Weiss a kol. 1983)

Z profilu boli na základe vyhodnotenia výsledkov EDXRF na stanovenie koncentrácie vybrané reprezentatívne vzorky. Po utrení a homogenizovaní vzoriek v achátovej trecej miske boli navážené približne 2 g vzorky do platinových misiek. Všetky vzorky boli následne žíhané v peci po dobu 15 hodín s postupným nárastom teploty až na konečnú teplotu 450 °C. Po skončení žíhania boli misky so vzorkami znovu zvážené a pomocou váhového úbytku bola stanovená strata organickej hmoty.

Pre úplný rozklad vyžíhanej vzorky bolo pridané 0,5 ml 70 % $HClO_4$ a 10 ml 40 % HF. Takto pripravená zmes bola na varnej doske v digestoru odparovaná cca 2 hodiny pri teplote 175 °C. Po skončení odparovania sa ďalej do vzoriek pridalo 0,5 ml 70 % $HClO_4$ a 5 ml 40 % HF a znova sa to nechalo odparovať cca 1 hodinu. Teplota sa nemení.

Po uplynutí doby odparovania sa do vzoriek pridalo 15 ml destilovanej vody a 2 ml koncentrovanej 65 % HNO_3, teplota sa znížila na 50 °C a vzorky sa pri tejto teplote nechali cca 30 minút. Po tejto dobe boli vzorky preliate cez lievik do 100 ml odmerných bánk, doplnené destilovanou vodou a premiešané. Po premiešaní boli vzorky preliate do 100 ml polyetylénových PE fľaštičiek.

Pre analýzu koncentrácie prvkov bolo potrebné vzorky 10x nariediť. Do 10 ml ampuliek bol odpipetovaný 1 ml vzorku, doplnený 9 ml 2 % HNO_3 a premiešaný. Po nariedení boli vzorky analyzované na hmotnostnom spektrometre s indukčne viazanou plazmou ICP MS (X Series 2 Thermo Scientific, Nemecko). Správnosť merania bola overená pomocou použitia štandardného referenčného materiálu SRM 2709 San Joaquin Soil (NIST, USA).

Zhodnotenie správnosti analýz bolo urobené porovnávaním s hodnotami štandardného referenčného materiálu NIST SRM 2709.

3.2.5 BCR sekvenčná extrakcia podľa Sutherlanda a Tacka (2002)

Sekvenčná extrakčná analýza (SEA) patrí medzi zložitejšie metódy extrakcie je založená na princípe postupného použitia niekoľkých extrakčných činidiel s rastúcou extrakčnou silou. Rozklad sa robí postupne v niekoľkých krokoch a pri každom kroku je použité silnejšie činidlo. Prehľad jednotlivých použitých činidiel je uvedený v Tab. 2.

Kontrola správnosti analýzy bola prevedená použitím štandardných referenčných materiálov BCR 483 (*sewage sludge amended soil*) a BCR 701 (*lake sediment*).

Tab. 2. Prehľad postupných krokov BCR sekvenčnej extrakčnej analýzy.

Krok	Extrakčný roztok	Frakcia	Fáza
I	0,11 M kyselina octová	Vymeniteľná frakcia, frakcia rozpúšťaná vodou a kyselinou	Vymeniteľné a rozpustné katióny, katióny viazané na karbonáty
II	0,5 M hydroxylamín hydrochlorid	Redukovateľná frakcia	Oxidy a hydroxidy Fe a Mn
III	peroxid vodíka, acetát amónny	Oxidovateľná frakcia	Organická hmota a sulfidy
IV	6 M kyselina chlorovodíková, 14 M kyselina dusičná	Reziduálna frakcia	Väčšinou silikátové minerály

Krok I

Do sklenenej lodičky bol navážený cca 1 g vzorky z vybraných hĺbok. Navážená vzorka bola potom presypaná do PE plastovej fľaštičky a hneď nato bolo do vzorky priliate 40 ml 0,11 M kyseliny octovej a trepane približne 16 hodín pri teplote 22 ± 5°C. Po 16 hodinách bol pevný zvyšok vo fľaštičkách odseparovaný centrifugáciou (3000 g) po dobu 20 minút.

Odstredený roztok s obsahom látok vylúčených za použitia kyseliny octovej bol potom preliaty do PE fľaštičiek, zatvorený a ponechaný k neskoršiemu spracovaniu. K odstredenému pevnému zvyšku na dne fľaštičiek sa prilialo 20 ml destilovanej vody a vzorky boli trepane po dobu 15 minút. Potom sa vzorky zase odstredili centrifugáciou (3000 g) počas 15 minút a následne bola destilovaná voda zliata a pridané extrakčné činidlo z kroku II.

Krok II

K opláchnutému rezíduu na dne bolo pridané 40 ml 0,5 M roztoku hydroxylamín hydrochloridu ($NH_2OH \cdot HCl$). Potom boli fľaštičky so vzorkami zaviečkované a trepane po dobu 16 hodín pri teplote 22 ± 5 °C. Po 16 hodinách bol roztok oddelený rovnakým postupom ako v kroku I.

Krok III

K zvyšku z kroku II bolo postupne po malých častiach pridané 10 ml H_2O_2 a vzniknutá zmes bola ponechaná pri laboratórnej teplote cca 1 hodinu. Potom boli fľaštičky so zmesou zahrievané 1 hodinu pri teplote 85 ± 2 °C a obsah bol odparený na cca 3 ml. Potom bolo pridaných ďalších 10 ml H_2O_2 a zmes bola zahrievaná 1 hodinu pri teplote 85± 2 °C a obsah bol odparovaný na cca 1 ml. K takto

odparenému vzorku bolo pridané 50 ml NH_4OAc a trepane 16 hodín pri teplote 22± 5 °C. Po 16 hodinách bol roztok od rezídua oddelený rovnakým postupom ako v kroku I.

Krok IV

Zvyšok z kroku III bol pomocou 3 ml deionizovanej vody prevedený z plastovej nádobky do varnej banky o objeme 50 ml. Potom bolo pridané 7,5 ml 6 M HCl a 2,5 ml 14 M HNO_3 a zanechané cez noc pri laboratórnej teplote. Následne bola zmes varená pod chladičom 2 hodiny, vzorka bola potom preliata do odmernej banky o objeme 50 ml a doplnená po rysku deionizovanou vodou. Takto pripravené vzorky boli cez noc v laboratórnej teplote a na druhý deň preliate do plastových fľaštičiek a uchované.

Roztoky boli následne analyzované prístrojom ICP MS (X Series 2, ThermoScientific, Nemecko), kvôli zisteniu celkového obsahu katiónov kovu predovšetkým Pb, Cd, Cr, Cu, Mn, Ni, Sb a Zn, pričom boli nutné kroky I a II a nariediť 20x do ampuliek o objeme 10 ml bolo odpipetované 0,5 vzorku a doplnené 9,5 ml 2 % HNO_3 a kroky III a IV boli riedené 50x do 10 ml ampuliek bolo odpipetované 0,2 ml vzorky a doplnené 9,8 ml 2 % HNO_3.

3.2.6 Stanovenie izotopického zloženia olova

Roztoky vyrobené postupom celkovej mineralizácie vzorky (totálneho rozkladu) boli využité tiež k analýze izotopického zloženia olova. K tejto analýze bolo nutné vzorky nariediť 2x do 10 ml ampuliek bolo odmerané 5 ml vzorky a doplnené 5 ml % HNO_3. Nariedené roztoky boli následne analyzované pomocou hmotnostného spektrometra s indukčne viazanou plazmou - ICP MS (X Series 2, ThermoScientific, Nemecko). K overeniu správnosti analýzy bol použitý štandard NIST SRM 981 (common lead isotopic standard).

Pri stanovení izotopického pomeru olova boli odchýlky nameraných hodnôt od hodnôt použitého štandardu NIST SRM 981 zanedbateľné.

3.2.7 Meranie magnetickej susceptibility

Z celej hĺbky profilu bolo s krokom 10 cm odobrané približne 20 g neupraveného vzorku do rovnakých PE sáčkov pre lepšiu presnosť merania. Prístroj sa musel pred meraním nakalibrovať pomocou prázdneho identického sáčku. Analýza obsahu magnetických častíc bola robená pomocou prístroja Kappabridge KLY – 2 (AGICO Brno).

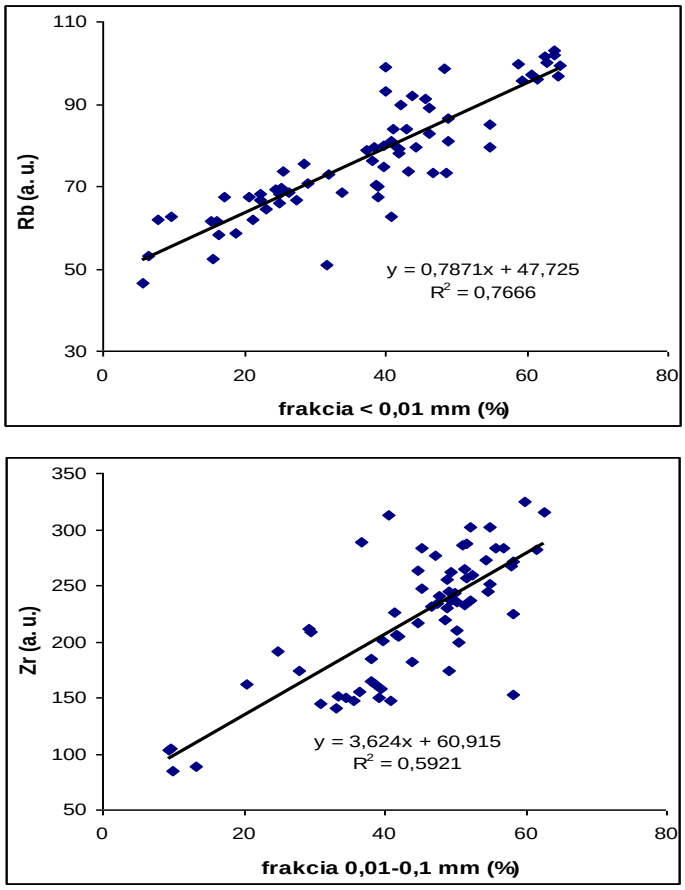
Pri meraní bola použitá intenzita magnetického poľa o veľkosti 300 Am, frekvencia 920 Hz a vzorky boli merané s citlivosťou $4 \cdot 10^{-8}$ SI (citlivosť je prevažne v rozsahu ± 0,1 %). Jednotlivé vzorky pôdy v PE sáčkoch boli najprv postupne merané a následne postupne zvážené.

4. VÝSLEDKY

4.1 Elementárna analýza pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie (EDXRF)

Na rýchlu polokvantitatívnu elementárnu prvkovú analýzu bola použitá röntgenová fluorescenčná analýza. Výhodou elementárnej analýzy EDXRF je schopnosť analyzovať naraz aj niekoľko prvkov. Pre odhad litologie profilu je dobré používať pomery Al/Si pre pomer ílovej a prachovej frakcie k SiO_2 a pomer Ti/Al pre obsah prachovej zložky (Grygar a kol. 2010).

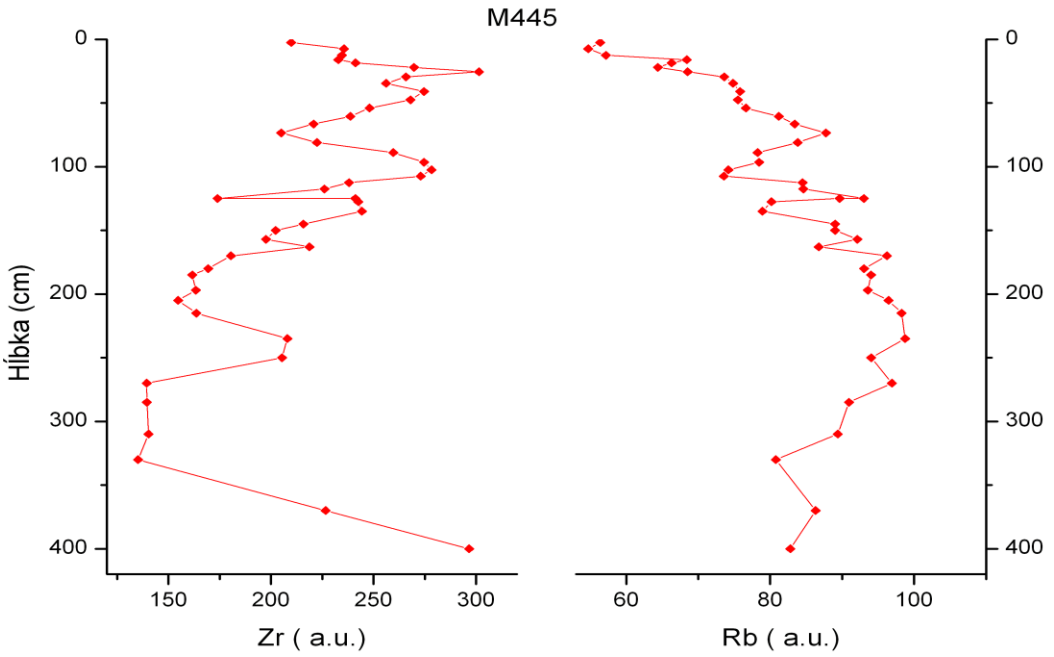
Pre túto diplomovú prácu boli použité pre zhodnotenie litologie obsahy Zr a Rb, pričom obsah Zr je úmerný obsahu frakcie 0,01 – 0,1 mm a obsah Rb je úmerný obsahu frakcie < 0,01 mm. Na Obr. 4. vidíme koreláciu obsahov Rb a Zr z profilov M404, M408 (a pre porovnanie tiež z profilu M127 študovaného v predchádzajúcej práci Grygara a kol. (2010) s jednotlivými zrnitostnými frakciami). Na Obr. 5 je vidieť, že Rb štatisticky významne (r = 0,88) koreluje s frakciou < 0,01 mm (%) a Zr štatisticky významne (r = 0,77) koreluje s frakciou 0,01 – 0,1 mm (%). Z tohto dôvodu boli pre litologický popis využité hĺbkové závislosti obsahu Rb a Zr. Tieto výsledky sú nové a doteraz nepublikované, z predchádzajúcej práce boli použité iba vzorky M217 a ich zrnitostné krivky.



Obr. 4. Korelacia Rb a Zr z profilov M404, M408, M127 so zrnitostnými frakciami a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

Na porovnanie litologie boli pre túto metódu vybraté dva profily z dvoch rozdielnych lokalít: M445 predstavuje nárazový breh a M452 lokalitu za valom. Na Obr. 5. z profilu M 445 sú vynesené v ľavom grafe namerané hodnoty EDXRF signálu zirkónia a na pravom grafe rubídia. Na oboch grafoch môžeme vidieť, že hĺbkové profily koncentrácií idú proti sebe.

Na ľavej krivke vidíme, že najvyšší obsah Zr je v spodnej časti profilu zároveň s nim stúpa obsah v tejto hĺbke aj obsah Rb, prevažuje tam teda frakcia 0,01 - 0,1 mm nad frakciou < 0,01 mm. Od 370 cm obsah Zr klesá, naopak obsah Rb stále stúpa, mení sa pomer frakcií a začína tam prevažovať najjemnejšia frakcia < 0,01 mm. Približne od 200 cm hore vidieť opätovné stúpanie obsahu Zr a následné klesanie Rb. Na základe zrnitostnej krivky môžeme predpokladať, že v tejto hĺbke prevažuje hrubšia frakcia nad jemnejšou frakciou. Od 25 cm obsah Zr súbežne s obsahom Rb klesá a môže to byt spôsobené pravé prítomnosťou najhrubšej frakcie > 0,01 mm..

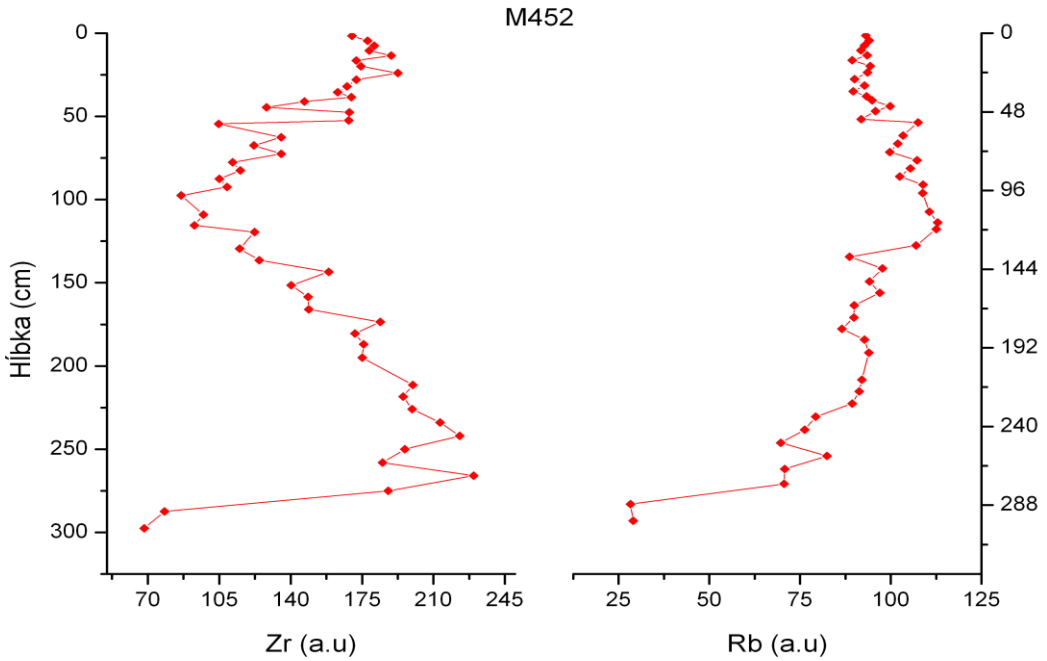


Obr. 5. Zmena obsahu Zr a Rb s hĺbkou v profile M445 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

Na Obr. 6. sú tiež vynesené grafy s hodnotami obsahov Zr a Rb v profile M452 meniace sa s hĺbkou. Aj na týchto grafoch môžeme vidieť, že obsahy prvkov idú proti sebe, tým ako sa mení veľkostné zastúpenie frakcií < 0,01 mm a 0,01 - 0,1 mm.

Pri oboch krivkách dosahujú prvky svoje najnižšie obsahy okolo 300 cm, to znamená, že je tam najviac zastúpená frakcia piesku > 0,1 mm. Obsah Zr sa pohybuje v tejto hĺbke < 100 c.p.s. a obsah Rb < 60 c.p.s. Obsah Zr od 275 cm narastá súvislé s nim narastá aj obsah Rb, čo znamená, že smerom hore sa podľa vizuálného opisu litologie profil zjemňuje. Medzi 245 až 95 cm dochádza v grafe k poklesu obsahu Zr a k ešte väčšiemu nárastu obsahu Rb do 125 cm. V tejto hĺbke prevažuje

najjemnejšia frakcia. Na ľavej krivke je vo vrchnej časti od 92 cm vidieť, že obsah Zr opäť narastá až k povrchu profilu. Na pravej krivke od 120 cm zase vidieť postupný pokles obsahu Rb smerom k povrchu. V tejto vrstve môžeme predpokladať smerom nahor prevahu prachovitej frakcie, ktorá je úmerná Zr nad jemnejšou frakciou. Predpokladaný nárast obsahu piesku je v súlade so zápiskami z terénnych prác.



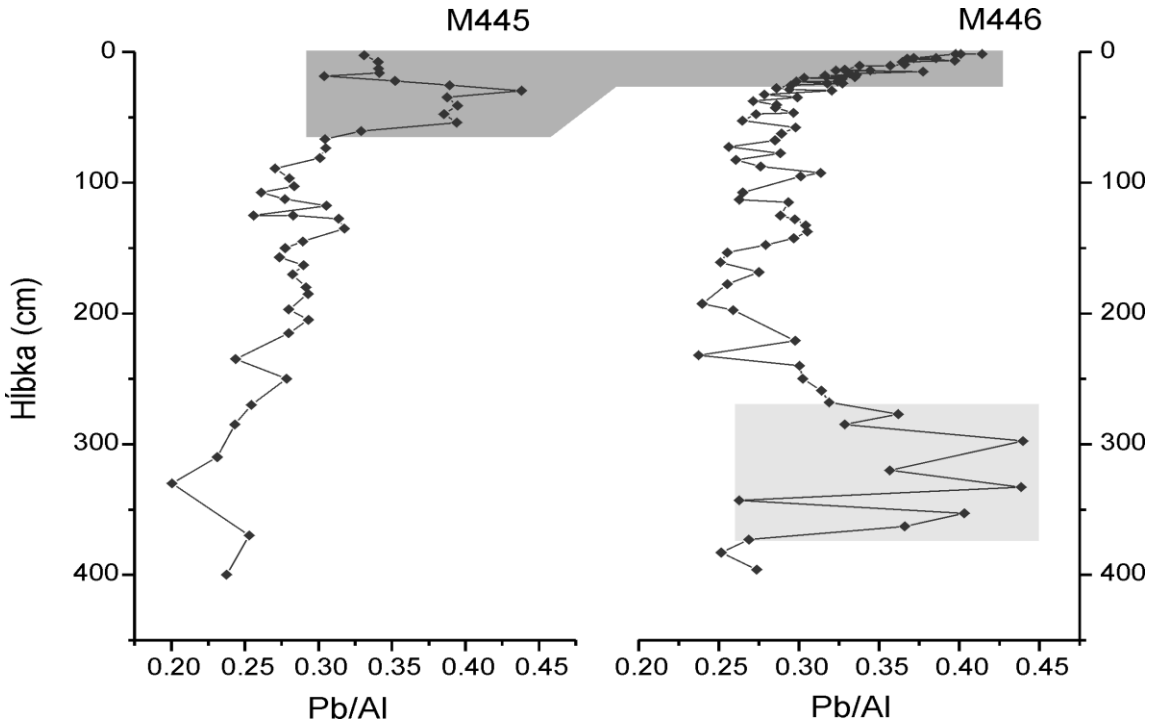
Obr. 6. Zmena obsahu Rb a Zr s hĺbkou v profile M452 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

Na grafické porovnanie hĺbkových profilov koncentrácie olova boli vybrané 2 grafy z lokality Muchárov a 2 grafy z lokality Klokov. Na všetkých grafoch sú vynesené hodnoty pomeru Pb/Al získané EDXRF.

Prvé dva grafy na Obr. 7. M445 a M446 predstavujú korelačné profily z lokality Muchárov, kde profil M445 je breh rieky Moravy a profil M446 niva rieky Moravy 1 km od súčasného koryta. Priebeh hodnôt je u oboch výrazne rozdielny. Na profile M445 môžeme vidieť od hĺbky 400 do 210 cm menšie výkyvy hodnôt nameraného pomeru Pb/Al. Naproti tomu na grafe M446 vidíme výrazné výkyvy a nárasty v obsahu olova v tejto hĺbke. Od 360 do 290 cm sú na grafe M446 najvyššie namerané hodnoty pomeru Pb/Al > 0,35 c.p.s/c.p.s.. U oboch korelovateľných profiloch v hĺbke cca 210 cm hodnoty pomeru Pb/Al smerom k povrchu mierne rastú.

V profile M445 došlo k rýchlemu zvýšeniu pomeru Pb/Al > 0,3 c.p.s/c.p.s. okolo 60 cm, ale od 20 cm je opäť vidieť pokles nameraných hodnôt. V profile M446, ktorý je ďalej od rieky za protipovodňovým valom, od 30 cm smerom hore je priebeh nárastu hodnôt pomeru Pb/Al plynulý.

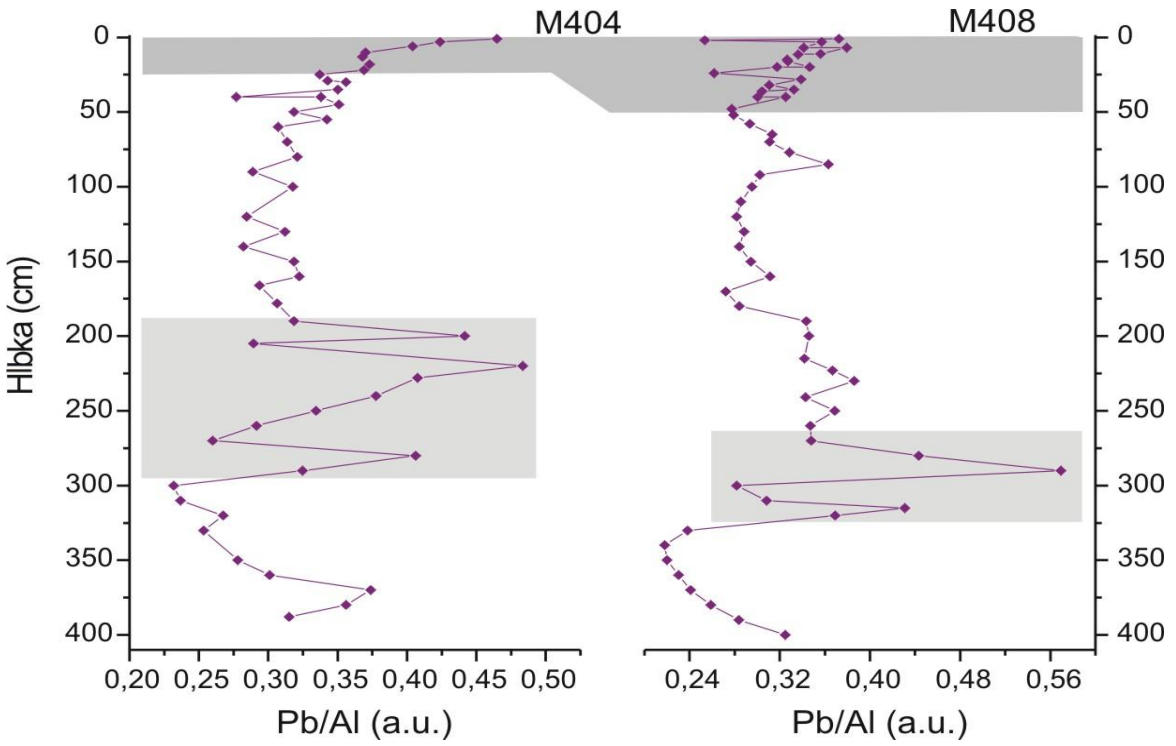
Hodnoty sa pohybujú nad 0,35 c.p.s./c.p.s. (svetlý obdĺžnik v Obr. 7.). Tmavý pás vo vrchnej časti oboch profilov predstavuje korelačnú vrstvu priemyselnej kontaminácie sedimentu.



Obr. 7. Grafy závislosti zmeny pomeru Pb/Al c.p.s/c.p.s. s hĺbkou v profile M445 a M446 v lokalite Klokov a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

Na ďalších dvoch grafoch na Obr. 8. sú ukázané korelovateľné profily M404 a M408 z lokality Muchárov odobrané pred a za protipovodňovým valom. U oboch profiloch vidíme v spodnej časti cca 400 cm postupný nárast obsahu olova. V profile M404 v hĺbke 300 cm hodnoty pomeru Pb/Al postupne klesajú pod 0,3 c.p.s./c.p.s. Od 50 cm k povrchu hodnoty pomeru Pb/Al opäť stúpajú nad 0,35 c.p.s./c.p.s. a teda môžeme zvýšené koncentrácie olova pravdepodobne pripísať antropogénnemu znečisteniu. Podobný priebeh je vidieť aj na profile M408. Najvyššie koncentrácie sú v spodnej a vrchnej časti, pričom najvyššia hodnota 0,58 bola nameraná v hĺbke 280 cm.

V profile M404 je v hĺbke od 290 do 170 cm a v profile M408 v hĺbke od 320 do 215 cm na Obr. 8 svetlo šedým pásom označená oblasť kontaminácie olovom, ktoré sa sem dostali pravdepodobne iným transportným mechanizmom ako sedimentáciou. Vo vrchnej časti oboch kriviek je v profile M404 od 25 cm a v profile M408 od 50 cm vyznačená pravdepodobná oblasť kontaminácie olova uloženého priamou sedimentáciou.



Obr. 8. Grafy závislosti zmeny pomeru Pb/Al c.p.s./c.p.s. s hĺbkou v profile M404 a M408 v lokalite Muchárov a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

4.2 Výsledky stanovenia katiónovej výmennej kapacity

Na analýzu vzoriek pôdy bola použitá proxy metóda s využitím komplexu $[Cu(trien)]^{2+}$. Touto metódou sme schopní stanoviť katiónovú výmennú kapacitu – CEC, ktoré nám udáva množstvo a pomer vymeniteľných katiónov vo vzorke (Grygar a kol. 2010, Nováková 2009).

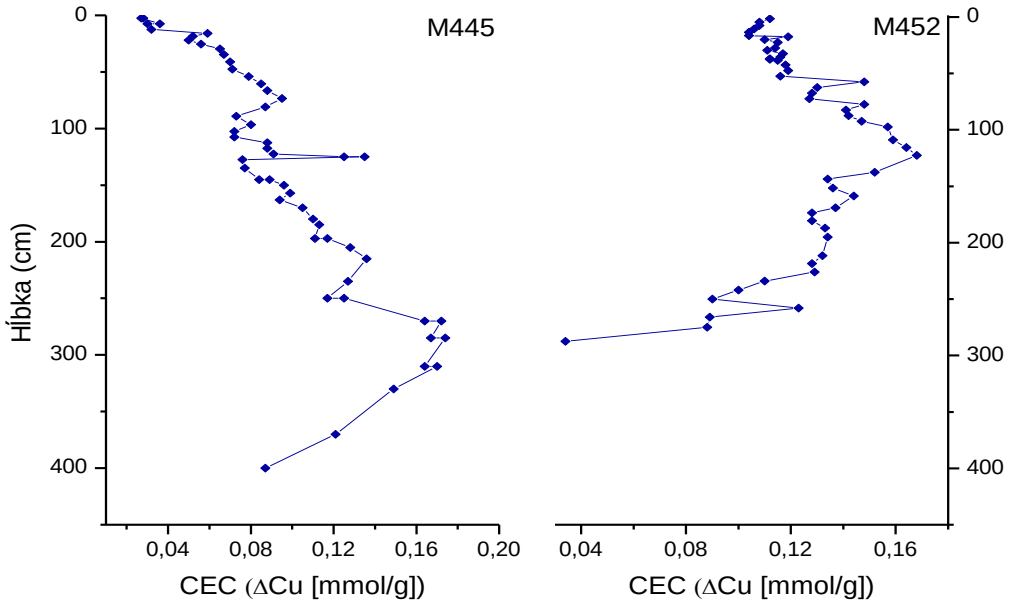
Nováková (2009) a Grygar a kol. (2010) ukázali, že je priamy vzťah medzi katiónovou výmennou kapacitou a obsahom ílovej frakcie na povodňových hlinách v Strážnickom Pomoraví. Na porovnanie dvoch rozdielnych priebehov hodnôt vymeniteľnej katiónovej kapacity, zobrazujúce odlišný litologický charakter, boli vybraté dva grafy z dvoch rôznych odberových miest v lokalite Muchárov - nárazového brehu a vrtu v nive (M445 a M452).

Grafy závislosti zmien katiónovej výmennej kapacity s hĺbkou sú znázornené na Obr. 9. Na prvom grafe sú vynesené hodnoty z merania vzoriek z profilu M445. Tento profil predstavuje nárazový breh s agradačným valom.

Od bazy profilu do 380 cm sa hodnoty CEC pohybujú medzi 0,08 a 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g. Najvyššie hodnoty obsahu ílovej frakce (0.12 - 0,18 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) pozorujeme v hĺbke od 370 do 260 cm. Smerom nahor sediment postupne hrubne, hodnoty CEC klesajú, toto potvrdzujú aj obsahy Zr a Rb namerané v týchto hĺbkach na Obr. 5. V hĺbke od 200 do 100 cm môžeme pozorovať pokles hodnôt CEC opäť < 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, prevažuje prach nad ílovou frakciou. Od 40 cm sa

smerom hore výrazne mení pomer frakcií. Vo vrchnej časti od 25 cm boli namerané najnižšie hodnoty (<0,05 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), tie svedčia o nízkom obsahu ílovej frakcie a prevahe hrubšej frakcie, najmä piesku a súčasne s týmto nárastom hrubšej frakcie je vidieť na Obr. 5 z EDXRF, že klesajú aj obsahy Zr a Rb.

Druhý graf s profilom M452 predstavuje vrt v nive za protipovodňovým valom. V tomto profile pozorujeme najnižšie hodnoty CEC (< 0,05 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) v hĺbke 290 cm, čo odpovedá prevahe piesčitej frakcie nad prachovou frakciou. V hĺbke od 270 do 150 cm hodnota CEC začína stúpať na 0,09 - 0,13 mmol $Cu(trien)^{2+}$/g, od 130 do 80 cm sú vrstvy s najvyššími hodnotami CEC (>0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), tie odpovedajú prevahe ílovej frakcie nad prachom a pieskom, čo je v súlade s maximálnym obsahom Rb a minimálnym obsahom Zr (vid. Obr. 6). V hĺbke 70 cm až k vrchnej časti profilu hodnoty pozvoľne klesajú (< 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g). U oboch grafoch môžeme zhodne pozorovať nízke hodnoty CEC v hĺbke. Podrobnejšej charakteristiky litologie jednotlivých profilov budú rozoberané neskôr v diskusii.



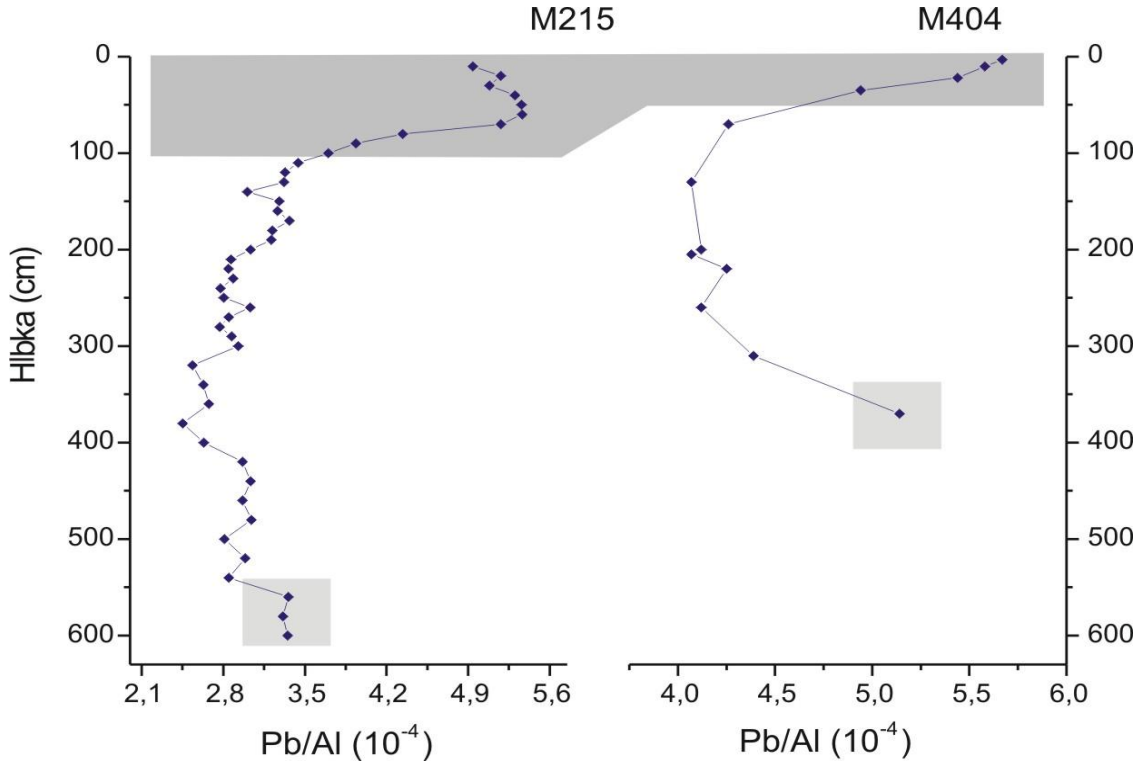
Obr. 9. Grafy zmien katiónovej výmennej kapacity s hĺbkou v profile M445 a M452 z lokality Klokov.

4.3 Stanovenie celkovej koncentrácie prvkov

Stanovenie celkovej koncentrácie prvkov pomocou ICP MS bolo pre diplomovú prácu prevedené v profile M404 a k tomu pre porovnanie bol použitý profil M215 (Nováková 2009). Prístroj ICP MS dokáže stanoviť koncentrácie veľkého množstva prvkov, pričom pre potreby diplomovej práce boli využité koncentrácie Pb a Al. Normalizácia celkovej koncentrácie prvkov pomocou hliníka je bežne

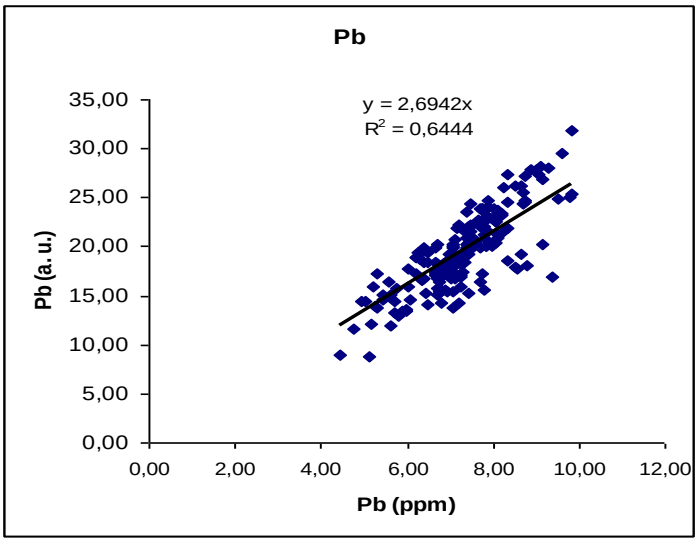
využívaná pre odlíšenie geologického pozadia a antropogénne vstupujúcich kontaminantov (Vasile a kol. 2008).

Z grafov na Obr. 10. sú vidieť zvýšené hodnoty olova v spodnej a vrchnej časti profilov. V profile M215 sú hodnoty koncentrácie obsahu Pb/Al v hĺbke od 600 do 560 cm zvýšené (> $3 \cdot 10^{-4}$). Od 540 do 110 cm došlo k zníženiu hodnôt obsahu Pb/Al, ktoré sa pohybujú v rozmedzí 2,4 – $3{,}36 \cdot 10^{-4}$ a od 100 cm k povrchu profilu došlo k opätovnému narastaniu hodnôt (3,7 – $5{,}3 \cdot 10^{-4}$). Podobný priebeh môžeme pozorovať aj v profile M404, v hĺbke 370 cm sú zvýšené hodnoty Pb/Al ($5{,}4 \cdot 10^{-4}$). Od 310 do 70 cm vidieť znížené hodnoty Pb/Al (4,07 – $4{,}26 \cdot 10^{-4}$). Od 70 cm k povrchu je viditeľný vysoký obsah Pb/Al ($5.6 \cdot 10^{-4}$). Týmto meraním sa potvrdzuje pozorovanie zvýšených pomerov Pb/Al získané EDXRF. Tmavošedý pás vyznačuje vo vrchnej časti oboch profilov oblasť obohatenú o olovo. U profilu M215 sa kontaminácia olovom objavuje už od 100 cm a v profile M404 až od 50 cm. Svetlé šedé štvorce v spodnej časti profilov nám ukazujú taktiež kontamináciu spôsobenú pravdepodobne asi transportom olova a nie priamou sedimentáciou. Vo vrchnej časti oboch profilov je tmavým šedým pásom vyznačená vrstva olovom kontaminovaného sedimentu. Pričom sa v časti nivy v profile M404 už od 30 rokov minulého storočia neodohrávajú žiadne významne pravidelné ukladania povodňových hlín.



Obr. 10. Grafy zmeny celkovej koncentrácie olova s hĺbkou porovnávajúce nárazový breh M215 (Nováková. 2009) s profilom M404 v nive za protipovodňovým valom najďalej od rieky.

Výsledky stanovenia celkovej koncentrácie prvkov boli použité na kalibráciu výsledkov analýz získaných pomocou metódy EDXRF. Na Obr. 11. sú vynesené namerané hodnoty Pb c.p.s. z EDXRF proti hodnotám Pb (ppm) nameraných na ICP MS. Z tejto kalibračnej krivky (R = 0,802745) vyplýva, že metóda EDXRF je využiteľná ako proxy pre zistenie zvýšených obsahov olova.



Obr. 11. Korelačný graf výsledkov z analýz prístrojov EDXRF a ICP MS a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

4.4 BCR sekvenčná extrakcia

Patrí medzi zložitejšie metódy analýzy s náročnosťou na prevedenie a na čas. Na prevedenie analýzy sa použili vzorky z profilu M404. Na Obr. 12.,13. sú vynesené grafy z profilu M404, na ktorých sú v jednotlivých stĺpčekoch vidieť zastúpenia olova v jednotlivých frakciách po vylúhovaní.

V prvom kroku sa po pridaní 0,11 M kyseliny octovej (predstavuje mierne kyslé prostredie) do roztoku uvoľňujú najmä frakcie viazané na karbonáty. Karbonáty môžu vo svojej štruktúre obsahovať stopové množstvá ťažkých kovov. Uvoľňuje sa tiež tzv. vymeniteľná frakcia, ktorá je voľne adsorbovaná na pôdny sorpčný komplex. Na Obr. 12. je vidieť, že z tejto frakcie sa v profile M404 vylúhovalo 1 - 8 % Pb z celkovej sumy Pb a maximálna koncentrácia Pb je 35,5 mg/kg. Tieto frakcie sú dostupné najmä pre živé organizmy a najlepšie sa z nich do prostredia uvoľňujú prípadne naviazané ťažké kovy.

V grafe profilu M404 môžeme pozorovať, že od 0 po 200 cm sa z tzv. vymeniteľnej frakcie nevylúhoval žiadny podiel Pb. Smerom dolu profilom je vidieť uvoľnenie vymeniteľnej frakcie až od 260 cm s vylúhovaním malého množstva približne 1 % Pb. Až v hĺbke 370 cm prekvapivo pozorujeme nárast až na 8 % Pb. Môžeme s určitosťou povedať, že ide o preukázanie mobility olova v spodnej časti profilu.

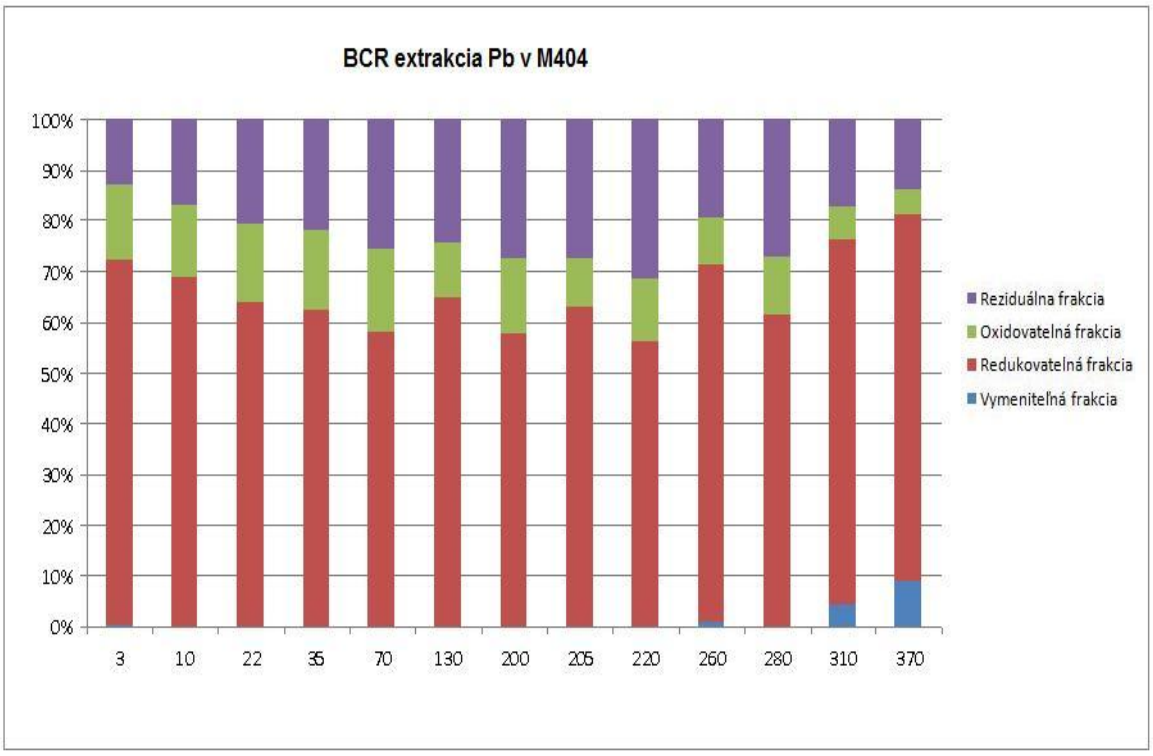
V druhom kroku sa po aplikácii 0,5 M hydroxylamín hydrochloridu uvoľňuje pevnejšie viazaná a menej dostupná redukovateľná frakcia. Redukovateľná frakcia zahrňuje kovy uvoľňujúce sa do prostredia v redukčných podmienkach. V redukčných podmienkach sú najčastejšie rozpúšťané oxidy a hydroxidy Fe a Mn a dochádza k uvoľneniu kovov viazaných na ne. V profile M404 sa Pb v tejto frakcii vylúhovalo medzi 55 a 83 % z celkovej sumy frakcie a maximálna koncentrácia uvoľňovaného Pb je 3 – 17 mg/kg .

V treťom kroku po priliatí peroxidu vodíka a octanu amónneho došlo k rozpúšťaniu v silne oxidačných podmienkach. V pôdach a sedimentoch dochádza k rozkladu organickej hmoty a sulfidovej frakcie. Z tejto oxidovateľnej frakcie bolo z profilu M404 vylúhovaných 58 - 89% Pb a i maximálna koncentrácia Pb v profile M404 je 0,5 – 4 mg/kg .

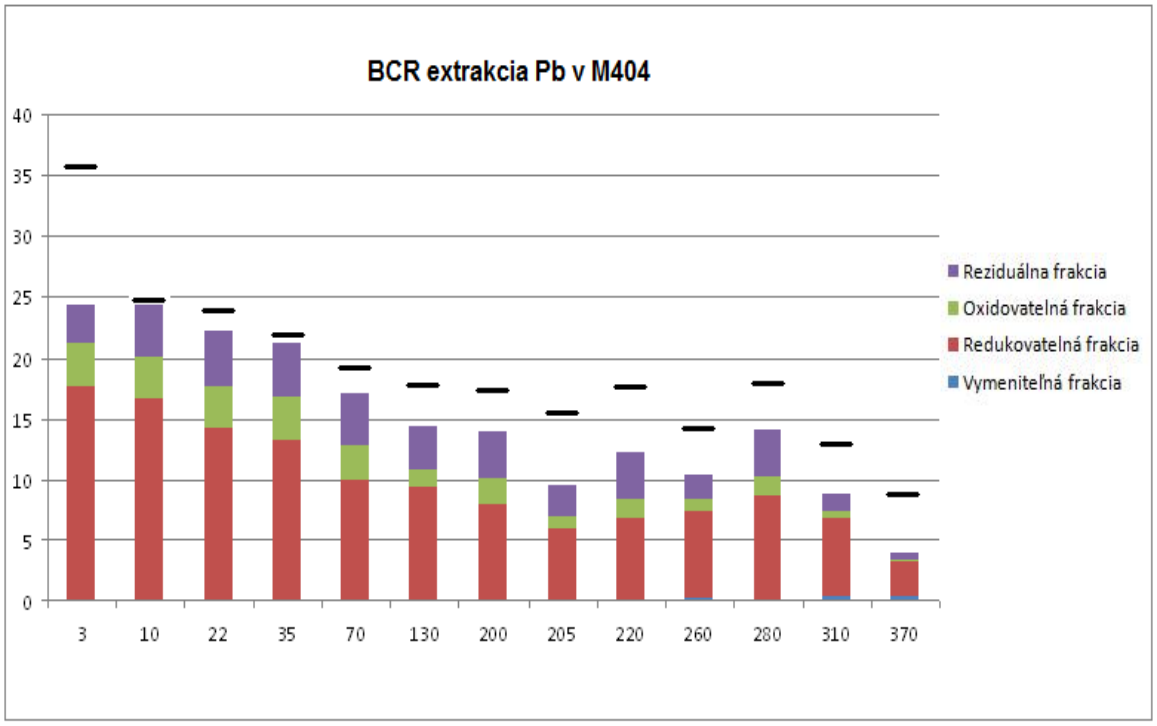
V poslednom kroku bola aplikovaná lúčavka kráľovská pre dobré rozpustenie reaktívnejšej časti reziduálnej frakcie. Táto frakcia predstavuje v profile M404 13 – 32 % Pb, maximálna koncentrácia uvoľneného Pb je 1- 5 mg/kg.

Súčet koncentrácii všetkých frakcií sa porovnával s koncentráciami získanými z analýzy pomocou prístroja ICP MS po úplnom rozklade a kompletnom rozpúšťaní silikátov. Na Obr. 13. môžeme vidieť akú časť z celkovej koncentrácie jednotlivých kovov môžeme vylúhovať v jednotlivých krokoch BCR extrakcie. Celkové koncentrácie dané súčtom vylúhovaných frakcií po BCR sekvenčnej extrakcie znázorňujú na grafe stĺpčeky a čierne línie nad nimi nám ukazujú koncentrácie, ktoré sme získali po úplnom rozklade.

Posledný krok BCR extrakčnej analýzy je tzv. pseudototálny rozklad lúčavkou kráľovskou, ale po tomto kroku zostáva časť silikátovej frakcie nerozložená a výsledky analýz vyjdú podhodnotené. V skutočnosti by mali sumy celkovej koncentrácie z výluhu odpovedať celkovej koncentrácii stanovenej po úplnom rozklade vzorku. Teda v grafe by mali siahať hodnoty BCR analýzy po čierne línie.



Obr. 12. Graf s výsledkami BCR zatupenie jednotlivých frakcií.



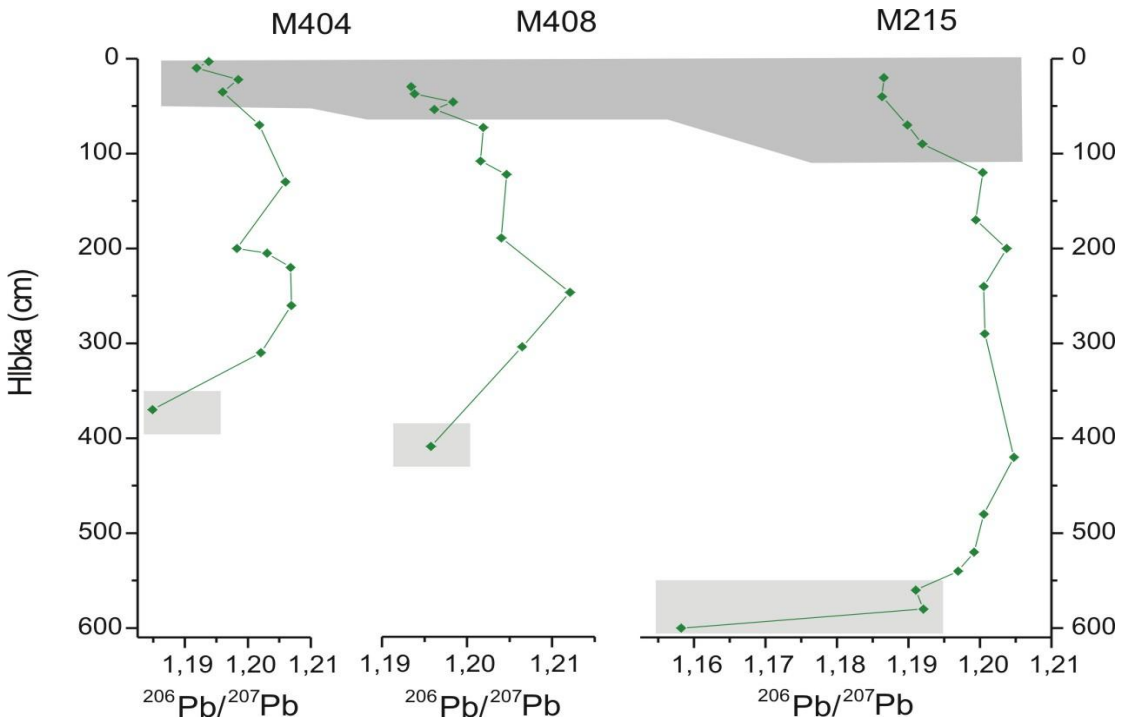
Obr. 13. Graf s výsledkami BCR porovnaný s celkovými koncentráciami Pb.

4.5 Stanovenie izotopických pomerov olova

Pre túto analýzu boli použité vzorky dvoch profilov z lokality Muchárov na určenie zdroja kontaminácie nivy olovom a na porovnanie profilu z iného miesta študovanej oblasti. Na Obr. 14. sú znázornené grafy profilov M404, M408 a M215 na porovnanie (Nováková 2009). Pre ďalšiu diskusiu bol vybraný izotopový pomer $^{206}Pb/^{207}Pb$.

Na krivke v profile M404 sú v hĺbke od 310 do 70 cm hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb > 1,2$, také isté hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ sú pozorované aj na krivke v profile M408 a M215, kde v profile M408 boli tieto hodnoty namerané od 290 do 48 cm a v profile M215 od 520 do 120 cm. Grygar (ústne oznámenie) vypočítal, pričom použil 45 hodnôt, hodnoty z 3 nárazových brehov: M215, M219, M249 a hodnoty z 2 vrtov v nive: M404 a M408, že priemerné hodnoty izotopickej signatúry $^{206}Pb/^{207}Pb$ pre litogenné pozadie sú 1,2023, čomu odpovedajú pravé namerané hodnoty vo všetkých troch profiloch. Takéto hodnoty sú taktiež v súlade s hodnotami, ktoré stanovili Novák a kol. 2003 pre české litogénné pozadie. Nápadne je, že sa pozoruje zníženie hodnôt pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ v spodnej časti vo všetkých troch profiloch, čo vyznačujú svetlo šedé štvorce na krivkách.

V profile M404 boli namerané hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ 1,184, tie odpovedajú podľa Nováka a kol. 2003 hodnotám pre české uhlie zmiešaného s českým olovnatým benzínom, v profile M408 sú najnižšie hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ 1,195.V profile M215 pozorovaný najväčší pokles hodnôt pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ pod 1,18, tieto hodnoty podľa Nováka a kol. 2003 a Grygara (ústne oznámenie 2010) zodpovedajú hodnotám vymedzených pre český olovnatý benzín. Vo vrchnej časti vyznačenej tmavo šedým pásom hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ všetkých troch profilov opäť klesajú. V profile M404 a M408 sú hodnoty v rozmedzí 1,19 - 1,2 a tie sa zhodujú s hodnotami pre české uhlie podľa Nováka a kol. 2003. Tmavo šedý pás so zníženými hodnotami pomeru$^{206}Pb/^{207}Pb$ predstavuje oblasť zmeny izotopickej signatúry ovplyvnenej sedimentáciou povodňových hlín kontaminovaných olovom. Predstavujú korelačné vrstvy zmeny koncentrácie aj izotopických pomerov olova spôsobené antropogénnym znečistením. Na krivkách je dobre vidieť, ako postupne narastá kontaminácia v jednotlivých profiloch. V profile M404 sa kontaminácia prejavuje od 50 cm, profil M408 vykazuje zmenu o niečo skôr v hĺbke od 60 cm a u M215 už v hĺbke od 100 cm. U profilu M215 môžeme predpokladať, že pravdepodobne dochádza k horizontálnej kontaminácii spodnej časti nivného sedimentu olovom prinášaným podzemnou vodou.



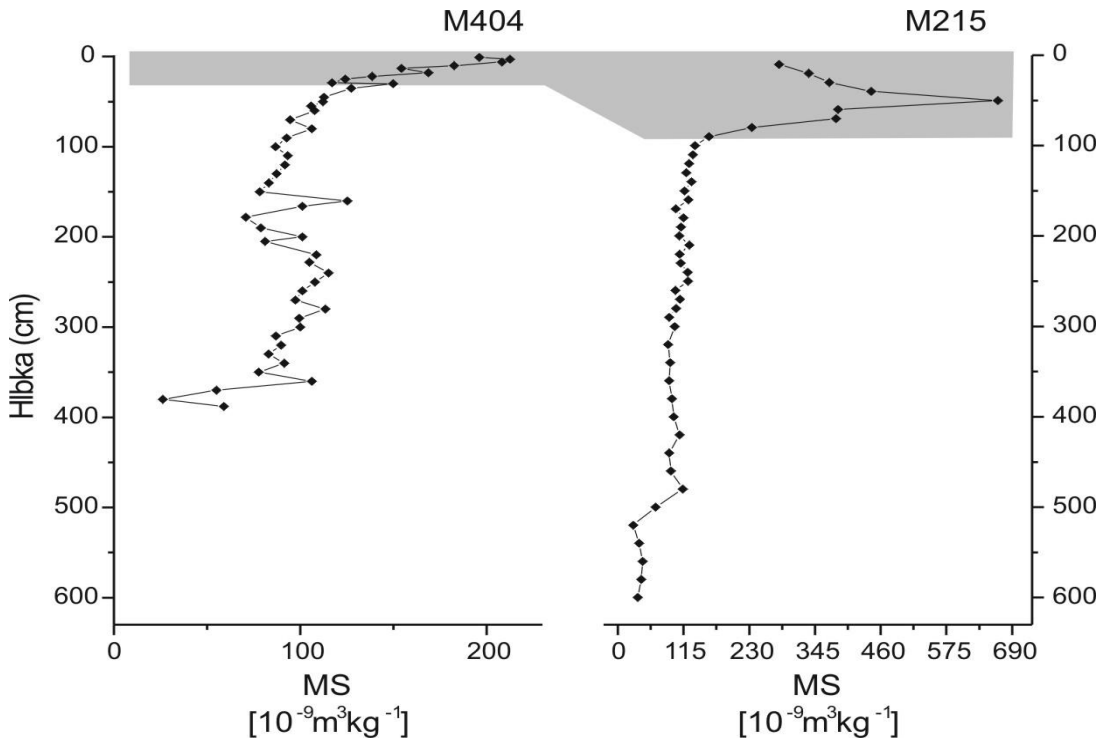
Obr. 14. Grafy zmien izotopických pomerov $^{206}Pb/^{207}Pb$ a porovnanie profilov M404, M408 z profilom 215 (Nováková. 2009) z nárazového brehu v lokalite Muchárov.

4.6 Výsledky merania magnetickej susceptibility

Merania magnetickej susceptibility pomáhajú zistiť prítomnosť magnetických častíc. Z doterajších prác Kadlec a kol. (2009) a Nováková (2009) sa zistilo, že ťažké kovy často sprevádzajú magnetické častice a teda táto metóda bola v minulých rokoch využiteľná ako proxy metóda k predbežnému zisteniu obsahu ťažkých kovov najmä v antropogénnych pôdach. Na Obr. 15. môžeme vidieť na porovnanie dva grafy: prvý z profilu M404 a druhý z profilu M215 (Nováková 2009) z lokality Muchárov.

Na krivke profilu M404 vľavo od bazy až do 360 cm sú hodnoty MS nízke, v rozmedzí 30 - $110 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. V hĺbke od 350 cm do 45 cm boli namerané hodnoty magnetickej susceptibility v rozmedzí 70 - $125 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, čo môžeme považovať za prirodzené hodnoty (litogénne). Výrazný nárast hodnoty MS nad $125 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg je vidieť v hĺbke od 40 cm smerom k povrchu. Tieto hodnoty sa môžu považovať za kontamináciu magnetickými časticami.

Na druhom grafe s vynesenými hodnotami MS z profilu M215 môžeme vidieť podobný priebeh vo vrchnej časti profilu. Od bazy až do 520 cm je hodnota MS približne rovnaká medzi 25 až $65 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. V hĺbke od 500 cm do 90 cm sa hodnoty MS postupne zvyšujú smerom k vrchnej časti profilu v rozmedzí 60 – $160 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Najvyššie namerané hodnoty od $230 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg vidieť od 80 cm až k povrchu profilu. Hodnoty MS v tomto profile sú vo vrchnej časti výrazne vyššie ako v profile M404.



Obr. 15. Grafy zmeny magnetickej susceptibility s hĺbkou v profile M404 a v profile M215 (Nováková, 2009) z lokality Muchárov.

5. DISKUSIA

Grygar a kol. (2010) v profile nivných sedimentov rieky Moravy na Strážnici využili zmeny hodnôt katiónovej výmennej kapacity (CEC) pre zjednodušenie popisu jednotlivých fácií.

V tejto diplomovej práci sa po prvýkrát použili vedľa CEC aj obsahy Zr a Rb na popis zrnitostného zloženia nivného sedimentu v oblasti Strážnického Pomoraví. Zo zrnitostných kriviek (viď. Obr. 17) vieme, že tieto proxy parametre dobre korelujú s jednotlivými fáciami. Popri hodnôt katiónovej výmennej kapacity nám aj obsahy Zr a Rb podávajú veľmi dobrý pohľad o litologickom zložení nivného sedimentu. Z porovnania výsledkov katiónovej výmennej kapacity a zrnitostných kriviek je preto možné využiť stanovenie katiónovej výmennej kapacity hlavne pre jej rýchle, jednoduché a časovo nenáročné spracovanie a meranie vzoriek miesto relatívne finančne a časovo náročného spracovania zrnitostnej analýzy.

Grygar a kol. (2010) zistili, že v študovanej oblasti sa hodnoty CEC pohybujú okolo 0,13 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) pre sedimenty distálnej nivy, občas až okolo 0,16 pre veľmi jemné sedimenty. Hodnoty CEC pre sedimenty proximálnej nivy sa pohybujú medzi 0,08 a 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g. Nízke hodnoty CEC (< 0,07 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) zodpovedajú vrstve sedimentu s vyšším obsahom hrubej frakcie (piesok a prach). Sedimenty agradačného valu v okolí nárazových brehov majú hodnoty CEC ≤ 0,05 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g). Hodnoty CEC (0,04 - 0,07) mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) odpovedajú jesepovým sedimentom a hodnoty < 0,02 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g majú piesčité výplne koryta, napriek tomu sa jesepové a korytové sedimenty pomocou CEC nedajú nikdy s istotou rozlíšiť, pokiaľ nie je pozorovaná prítomnosť sedimentárnych štruktúr charakteristických pre jesepy, čo je vďaka bioturbácií zriedkavé. Tieto hodnoty CEC boli použité pri popisoch jednotlivých litologických vo všetkých profiloch

Ďalej sme k faciálnemu popisu využili aj obsahy Zr a Rb, zistené EDXRF, ktoré tiež majú vzťah k zrnitosti sedimentu a je možné ich využiť k proxy analýze jemnej frakcie a strednej frakcie (viď. Tab. 3.).

Tab. 3. Faciálny popis povodňových hlín podľa proxy parametrov ich litologie.

Sedimentárna facia	CEC (mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) Grygar kol. 2010	Rb (c.p.s.) Táto práca	Zr (c.p.s.) Táto práca
Piesčité výplne korýt	< 0,02	nízke	nízke
Agradačný val	≤ 0,05	50-60	300
Jesepové sedimenty	0,04 - 0,07	40-60	variabilné
Sedimenty proximálnej nivy	0,08 - 0,12	60-90	180-300
Sedimenty distálnej nivy	~0,13, niekedy až ~0,16	90-100	150-200

Proxy parametre sedimentov s vysokým obsahom hrubého prachu a piesku, napríklad jesepových sedimentov, korytových pieskov a sedimentov agradačných valov, ktoré majú hodnoty CEC < 0,05 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), majú obsah Rb veľmi nízky medzi 40 až 60 c.p.s. a veľmi kolísavý obsah Zr od 50 do 430 c.p.s, preto to nestačí k ich facialnému popisu. V tomto prípade je pre popis takejto fácie nutný vizuálny popis charakteru sedimentu. Triedené korytové sedimenty sú piesčité, prachová frakcia chýba a preto sú obsahy Zr veľmi nízke. Takéto sedimenty sú na bázy v skoro každom profile, ktorý sme odobrali.

Druhým typom je sediment s nízkym CEC a nízkym obsahom Rb, ale vysokým obsahom Zr. Pri vizuálnom pohľade na jeho charakter tam žiadne zrniečka piesku nie sú pozorované, takže prevládajú frakcie hrubého prachu a jemného piesku. Domnievame sa, že ide na báze sedimentárnej výplne opustených korýt o sediment agradačných valov a o niektoré jesepové sedimenty.

5.1 Litologická a chemostratigrafická korelácia lokality Muchárov.

Lokalita Muchárov je situovaná bližšie k mestu Strážnice, približne 2 km od rieky Moravy. Pre potreby diplomovej práce boli použité vzorky z profilov M404, M405 a M408 a M215, pre porovnanie reprezentujúci profil M215 odobraný z nárazového brehu rieky Moravy (Nováková 2009).

Profily boli odobrané medzi riekou a protipovodňovým valom z 30 rokov a za protipovodňovým valom ďalej od súčasnej rieky (viď. mapa na Obr. 1.), tak aby tvorili líniu naprieč nivou. Tento spôsob odberu bol zvolený za účelom overenia zmien chovania kontaminácie v danom mieste.

5.1.1 Profil M404

Profil M404 sa nachádza kúsok od južného okraja lesa Muchárov. Bol odobraný pri terénnych prácach v lete 2009 a následne spracovaný v laboratóriu ÚACH v Řeži. Profil je vzdialený od rieky Moravy asi jeden kilometer. V hĺbke 390 cm sa objavuje šedý netriedený piesok, ktorý sa smerom hore zjemňuje a dosahuje do hĺbky 355 cm. Od 355 do 300 cm dochádza k prechodu do vrstvy šedého plastického prachovitého ílu, ktorý od 300 cm prechádza do anoxického šedého prachovitého ílu. Ten sa mení v hĺbke 250 do 200 cm na hrdzavý prachovitý íl. Nad touto vrstvou je uložená v 200 cm vrstva glejového ílu, ktorý zasahuje až po 100 cm smerom hore k povrchu.

Litologický popis profilu M404

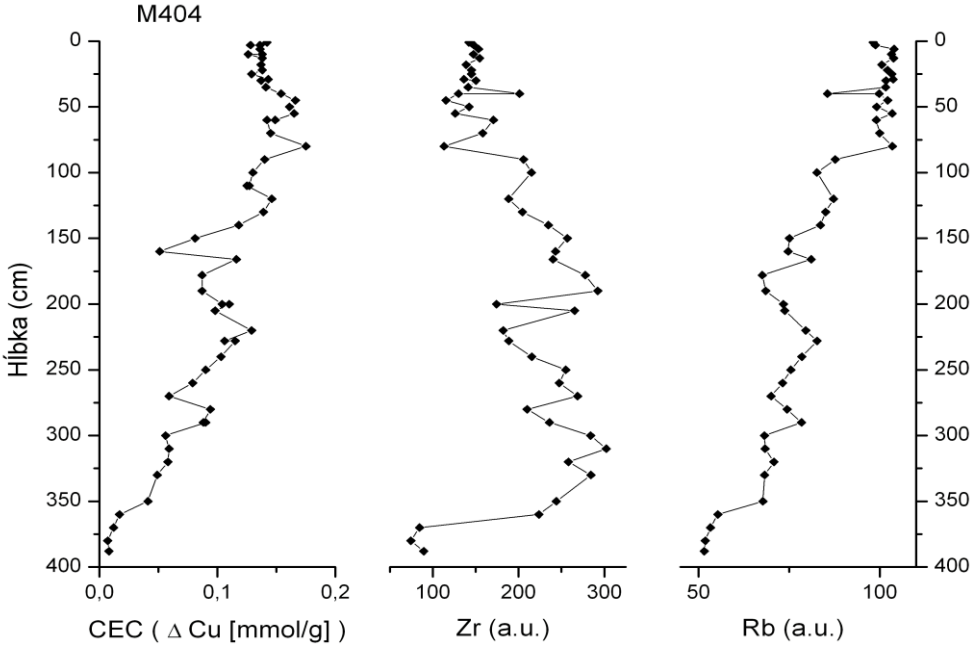
Popisy profilov z terénnych prác odpovedajú aj krivkám na Obr. 16, kde sú vedľa seba vynesené grafy katiónovej výmennej kapacity a obsahy Zr a Rb. V grafe katiónovej vymenenej kapacity je priebeh krivky podobný popisu v teréne. Od bázy profilu do 355 cm v piesočnatej vrstve sú namerané najnižšie hodnoty CEC (< 0,04 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), čo by podľa Grygara a kol. (2010) odpovedalo korytovým pieskom. Od 350 cm sú hodnoty CEC zvýšené nad 0,04 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, čo charakterom odpovedá jesepovým sedimentom. Od 300 cm do 140 cm sú vrstvy prachovitého ílu, ktoré odpovedajú hodnotám CEC v rozmedzí 0,08 až 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, pričom tieto hodnoty odpovedajú sedimentom proximálnej nivy. Hodnoty CEC sa od 130 cm pohybujú okolo 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) a charakterovo ide o sediment distálnej nivy.

Pri porovnaní priebehu kriviek Zr a Rb odpovedajú ich obsahy krivke katiónovej výmennej kapacity. V spodnej časti grafov sú nízke obsahy oboch prvkov. Znížene obsahy oboch prvkov odpovedajú nameraným hodnotám CEC v tejto hĺbke, ktoré všetky odpovedajú hlavnému podielu kremenného piesku v sedimente. V tomto profile boli tieto závery potvrdené zrnitostnou analýzou prevedenou na vybraných vzorkách (viď. Obr. 17.), na ktorom sú vybrané zrnitostne krivky z tohto profilu. Na zrnitostnej krivke v hĺbke 370 cm je vidieť maximálny obsah pieskovitej frakcie

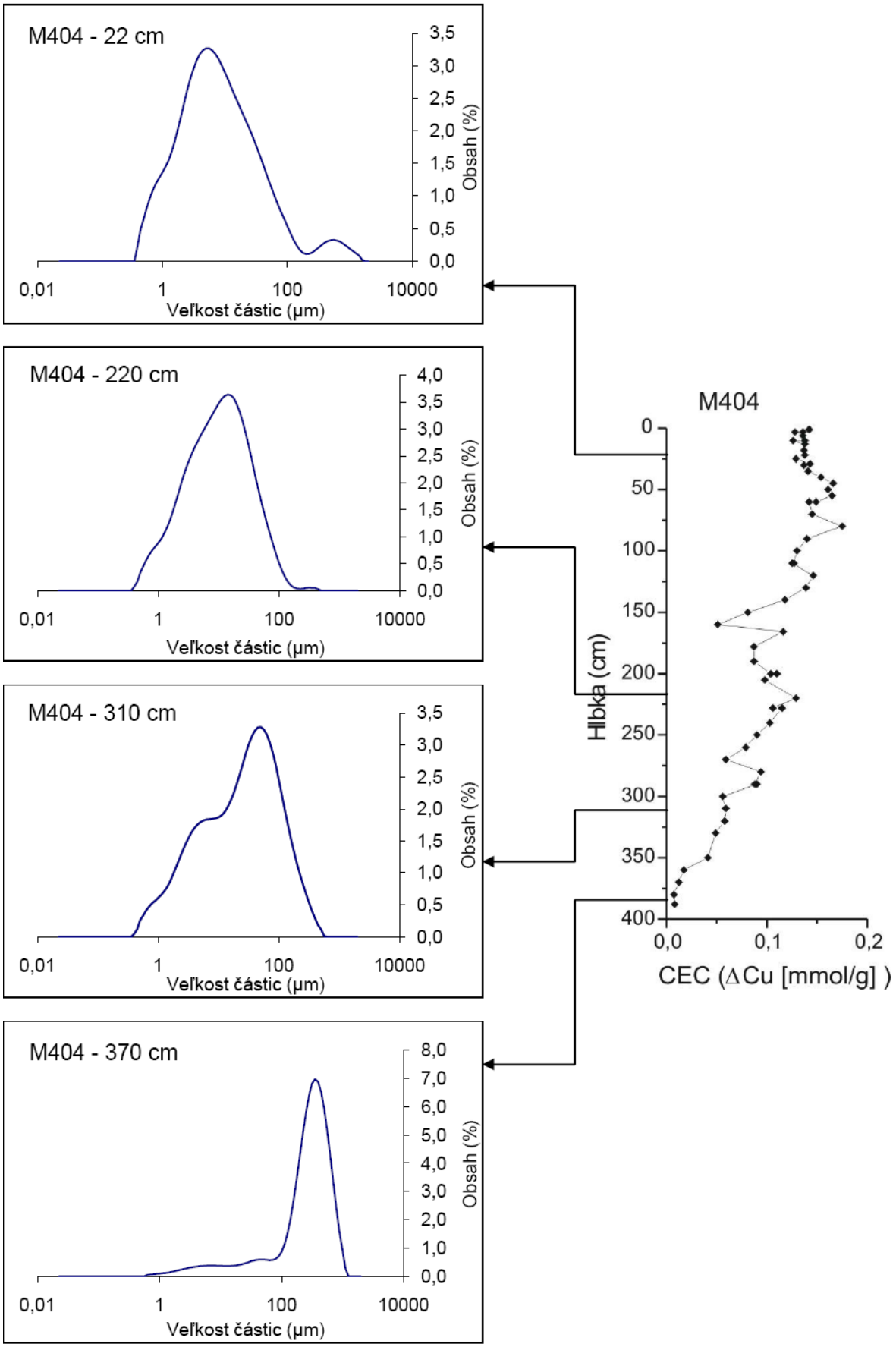
zastúpeného pomerne dobrým triedeným pieskom. Medzi 360 cm a 90 cm sú obsahy Zr najvyššie, pohybujú sa v rozmedzí 170 až 300 c.p.s. a obsahy Rb smerom nahor stúpajú od 60 do 90 c.p.s.

Obsahy Zr a Rb odpovedajú nameraným hodnotám CEC s charakterom sedimentu proximálnej nivy. Zo zrnitostnej krivky je v hĺbke 310 cm vidieť maximálne zastúpenie dvoch jemnejších frakcii, pričom prevláda prachovitá (jemný piesok), ale je tu pozorovateľný tiež obsah frakcie < 0,01 mm s veľmi malým obsahom piesku. Pri porovnaní s obsahom Zr a Rb môžeme povedať, že sa jedná o sediment proximálnej nivy. Od 80 cm obsah Zr smerom k vrchnej časti klesá v rozmedzí 100 - 150 c.p.s. a naopak obsah Rb v tejto hĺbke výrazné narastá > 90 c.p.s. Tieto obsahy oboch prvkov nasvedčujú o prítomnosti sedimentu distálnej nivy. Smerom k vrchnej časti je od hĺbky 220 cm zastúpený pomerne dobre triedený jemnejší sediment maximálnym obsahom častíc na rozhraní ílovej a prachovej frakcie.

Na zrnitostnej krivke je v najvrchnejšej časti profilu vidieť v hĺbke 22 cm maximálne zastúpenie najjemnejšej frakcie < 0,01 s viditeľným malým zastúpením hrubšieho sedimentu. Obsah Zr a Rb v tejto hĺbke narastá až k povrchu a krivka katiónovej výmennej kapacity klesá, čo môžeme pripísať práve nárastu malého zastúpenia pieskovitého sedimentu. Rovnako ako v grafe katiónovej výmennej kapacity aj obsahy Zr a Rb zhodne potvrdili litologické zmeny pozorované v profile M404. Závery získané pomocou týchto proxy metód boli taktiež spoľahlivo overené pomocou konvenčne urobenej metódy analýzy zrnitosti



Obr. 16. Porovnanie CEC a Zr, Rb signálu z EDXRF v profile M404 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).



Obr. 17. Porovnanie výsledkov CEC so zrnitostnými analýzami v profile M404.

Grygar a kol. (2010) a Nováková (2009) overili využiteľnosť geochemických metód pre chemostratigrafickú koreláciu nivných sedimentov hlavne pre vrchné sedimentárne vrstvy uložené počas posledných 100 - 200 rokov.

Pomocou MS, EDXRF a stanovení celkovej koncentrácie Pb môžeme sledovať zmeny obsahu magnetických častíc s obsahom ťažkých kovov, v tomto prípade zmeny Pb s hĺbkou. Pre porovnanie chemostratigrafických korelácií boli vo všetkých profiloch vedľa seba vynesené krivky MS, pomer Pb/Al z EDXRF a u vybraných profilov pomer Pb/Al z ICP MS.

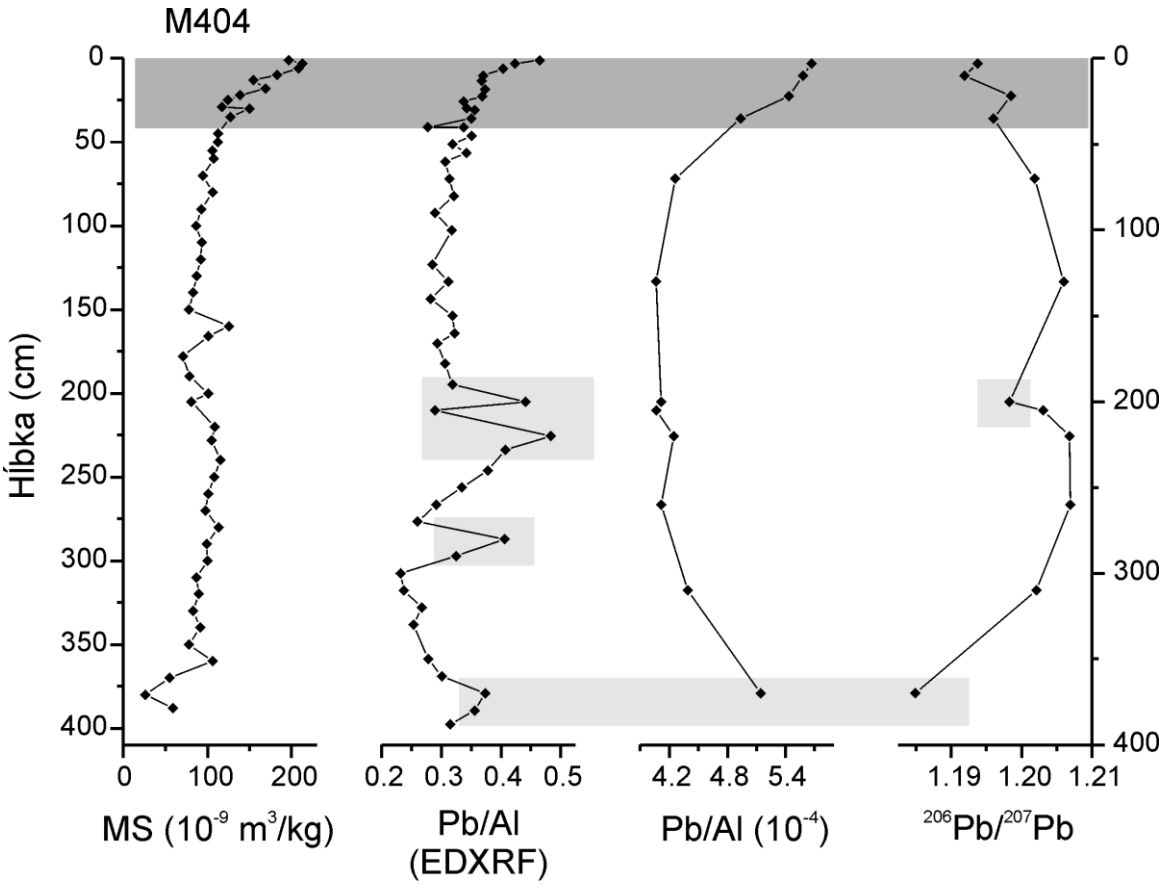
Chemostratigrafická korelácia profilu M404

Na Obr. 18. sú vedľa seba zobrazené zmeny hodnôt MS, pomer signálov Pb/Al z EDXRF a pomer Pb/Al z ICP MS a zmeny izotopovej signatúry Pb. Na krivke MS je vidieť, že najnižšie hodnoty MS < 100. 10^{-9} m^3/kg sú v hĺbke medzi 390 a 360 cm. Takto nízke hodnoty môžu znamenať, že v spodnej časti došlo k vymytiu magnetických častíc a olovo sa nemalo načo viazať a pravdepodobne preto dochádza v tejto časti nivy k jeho migrácii profilom. Medzi 360 až 45 cm sa hodnoty MS výrazne nemenia. Najvyššie hodnoty nad $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg sú namerané od 40 cm až k povrchu profilu. Na druhej krivke sú vynesené pomery Pb/Al meniace sa s hĺbkou. Od bázy profilu stúpa pomer Pb/Al nad 0,3 do 360 cm. Následne od 350 do 300 cm hodnota pomeru Pb/Al opäť klesá pod 0,3. Medzi 290 a 200 cm sú namerané najvyššie hodnoty pomeru Pb/Al okolo 0,4. Od 190 cm pomer Pb/Al viditeľne klesá pod 0,3 do 90 cm a následne od 80 cm po povrch profilu sa hodnoty pomeru Pb/Al pohybujú okolo 0,4. Značné kolísanie pomeru signálu Pb/Al z EDXRF neodpovedá prudkým zmenám celkovej analyzickej koncentrácie, ako je vidieť z výsledkov analýzy ICP MS. Vo vrchnej časti hodnoty pomeru Pb/Al nesporne narastajú smerom k povrchu.

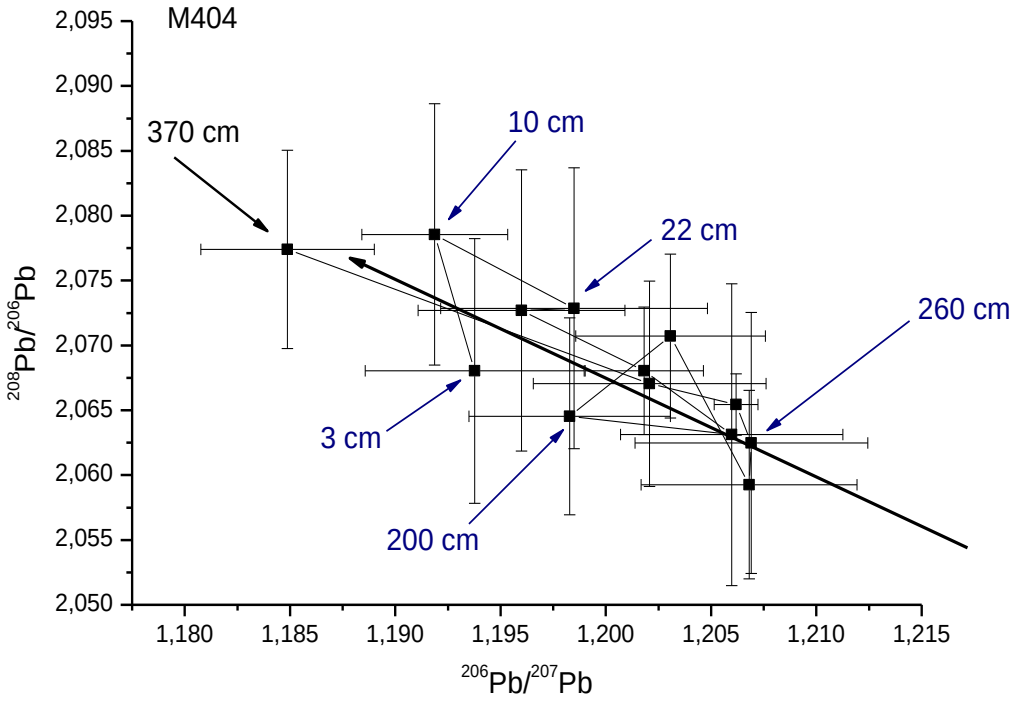
Vybrané vzorky z tohto profilu boli podrobené aj stanoveniu celkovej koncentrácie metódou totálneho rozkladu a následného merania na prístroji ICP MS. Na krivke ICP MS je vidieť od bázy profilu do 260 cm postupné klesanie pomeru Pb/Al pod $5 \cdot 10^{-4}$. Tieto hodnoty pomeru Pb/Al pretrvávajú až do hĺbky 65 cm. Vo vrchnej časti sa opäť pozoruje zvýšenie hodnoty pomeru Pb/Al nad $5 \cdot 10^{-4}$. Na poslednej krivke na Obr. 18. sú najnižšie pomery izotopov $^{208}Pb/^{207}Pb$ < 1,188 v spodnej časti profilu. Medzi 310 až 70 cm sú hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ > 1,2. Vo vrchnej časti opäť pomer $^{206}Pb/^{207}Pb$ klesá k hodnotám < 1,19. Tato krivka potvrdzuje, že v spodnej časti pravdepodobne došlo k prínosu olova odpovedajúcemu pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ modernej kontaminácie. Na baze profilu je taktiež zvýšený pomer Pb/Al, čo potvrdzuje výsledky BCR sekvenčnej analýzy, v ktorej bolo v spodnej časti profilu prítomne vymeniteľné olovo a mohlo dochádzať k migrácii olova.

Na Obr. 19. sú vynesené zmeny izotopických signatúr olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ proti $^{208}Pb/^{206}Pb$ vynesené z chybou merania. Izotopické pomery odpovedajú jednotlivým zdrojom olova. Novák a kol. 2003 uvádzajú pre oblasť Českej republiky izotopické pomery $^{206}Pb/^{207}Pb \geq 1,2$, ktoré odpovedajú pomeru olova litogénného, alebo pochádzajúceho zo sedimentu pred industriálneho obdobia. Nižšie

hodnoty izotopického pomeru než 1,19 sú spôsobené používaním olovnatého benzínu a pre izotopické signatúry pochádzajúce zo spaľovania uhlia sú stanovené hodnoty izotopického pomeru medzi 1,17 až 1,19. Čiernou šípkou je naznačený vývoj zmeny izotopických pomerov smerom k nižším hodnotám. Pomocou tohto vývoja zmien izotopického zlozenia by malo byť možné odlíšiť vek sedimentu. V pravej časti obrázku je vidieť skupina hodnôt odpovedajúcich staršiemu sedimentu s olovom litogénného pôvodu zo spodnej časti profilu. Jedinú výnimku tvorí bod pochádzajúci z hĺbky 370 cm, ktorý ma nižšiu izotopickú signatúru ako sú hodnoty vo vrchnej časti profilu. Znamená to pravdepodobne, že tento bod patriaci do spodnej časti profilu, v ktorej je zvýšený výskyt poréznych pieskov, bol kontaminovaný antropogénnym olovom skrz znečistenú spodnú vodu.



Obr. 18. Porovnanie priebehu MS, pomeru signálov Pb/Al z EDXRF, ICP MS a izotopických pomerov Pb s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M404.



Obr. 19. Grafy zmien izotopických pomerov Pb v profile M404.

5.1.2 Profil M408

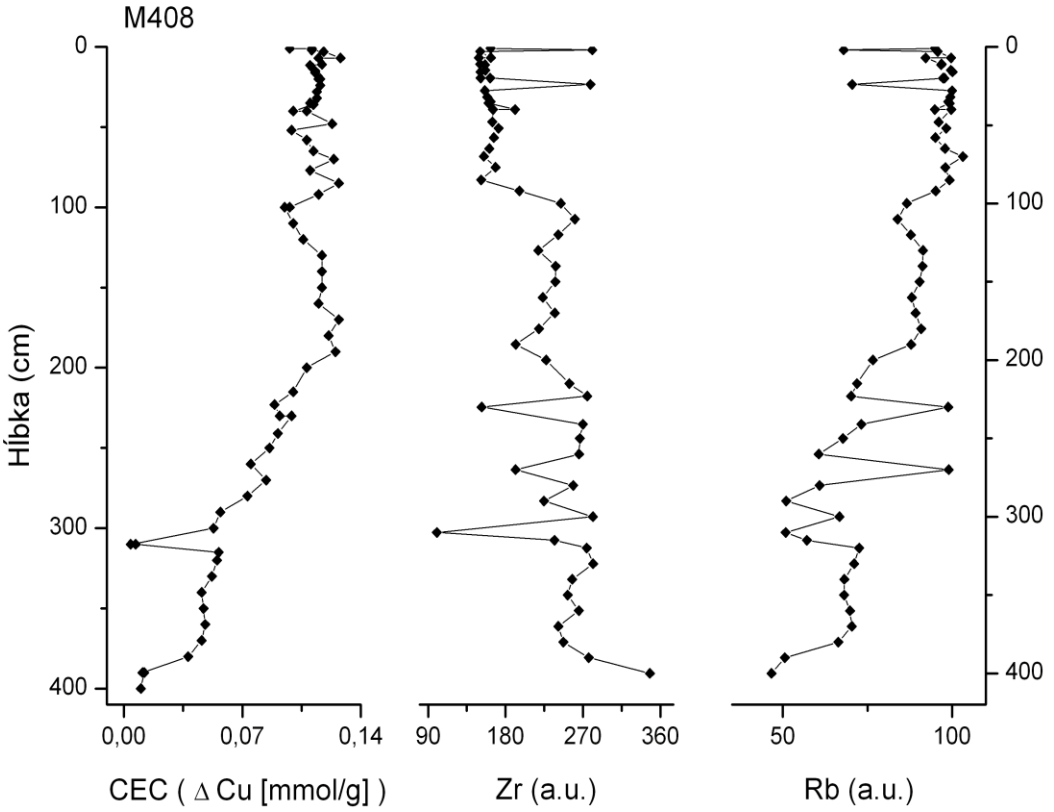
Profil sa nachádza medzi povodňovým valom a riečkou Veškou. Pri terénnych prácach bol pozorovaný v hĺbke 400 cm anoxický stredne vytriedený piesok, ktorý od 385 cm prechádza do šedého plastického sedimentu. Ten sa v hĺbke 320 cm mení na hrdzavý plastický sediment. Nad nim sa v hĺbke od 200 do 100 cm vyskytuje stále rovnaký oglejený ílovitý plastický sediment. Smerom hore k povrchu sa vyskytuje prachovitý sediment.

Litologický popis profilu M408

V profile M408 ako ukazuje Obr. 20. môžeme pozorovať podobný priebeh krivky katiónovej výmennej kapacity ako v profile M404. Od bázy profilu do 290 cm je vidieť pieskovitá vrstva s hodnotami CEC < 0,02 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g. Tieto hodnoty odpovedajú korytovému piesku. Medzi 280 až 200 cm má pieskovitá vrstva postupne zjemňujúci charakter, čomu odpovedajú aj stúpajúce hodnoty CEC medzi 0,07 a 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g; taktiež charakterom môžeme túto vrstvu priradiť k proximálnej nive. Sú to sedimenty, v ktorých prevláda prachovitá vrstva a obsahujú malé množstvo piesku. Smerom nahor sa hodnoty CEC zvyšujú a pohybujú sa okolo 0,12 mmol

$[Cu(trien)]^{2+}$/g, čomu odpovedá prevaha jemnejšej frakcie a blíži sa svojim charakterom sedimentu distálnej nivy. Priebeh krivky CEC je v súlade s popisom profilu podľa pozorovania v teréne.

Pri porovnávaní kriviek obsahov Zr a Rb s krivkou katiónovej výmennej kapacity sú v spodnej časti pozorované podobné výsledky. V prípade CEC nám namerané hodnoty v spodnej časti udávajú, že sediment odpovedá korytovému piesku, čo bolo pozorované aj pri terénnych prácach. Obsahy Zr s Rb toto tvrdenie potvrdzujú. Od bázy profilu do 380 cm sú obsahy Zr najvyššie (nad 250 c.p.s.), naproti tomu obsahy Rb sú v tejto hĺbke najnižšie (pod 60 c.p.s.). Od 380 do 100 cm postupne obsah Zr klesá do rozmedzí 270 – 200 c.p.s. a obsah Rb stúpa a pohybuje sa medzi 60 a 90 c.p.s., obsahy týchto prvkov odpovedajú hodnotám CEC s charakterom sedimentu proximálnej nivy. Obsahy Zr a Rb odpovedajú sedimentu s prevahou hrubšej frakcie. Od 100 cm sú namerané najvyššie obsahy Rb nad 90 c.p.s. a nižšie obsahy Zr, ktoré sa až k povrchu výrazne nemenia. Tieto obsahy odpovedajú hodnotám CEC z predchádzajúcej krivky a potvrdzujú, že sa vo vrchnej časti profilu naozaj nachádzajú sedimenty distálnej nivy.



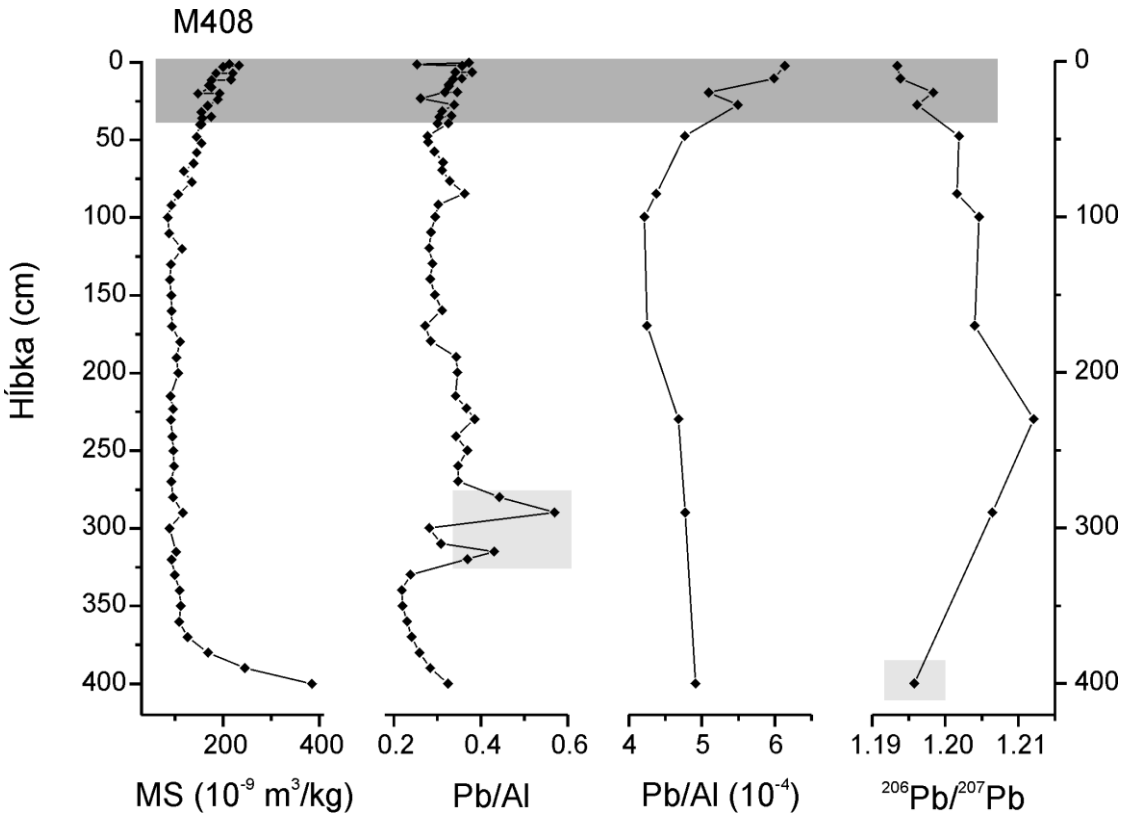
Obr. 20. Porovnanie CEC a Zr, Rb signálu z EDXRF v profile M408 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

Chemostratigrafická korelácia profilu M408

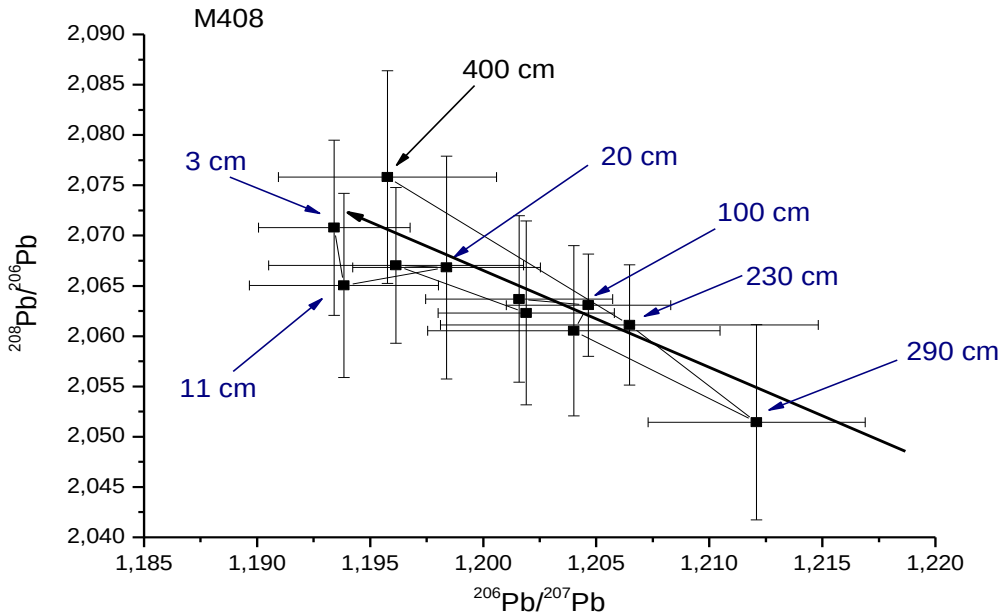
Krivky MS a pomer Pb/Al (Obr. 21.) potvrdzujú závery z litologického popisu. Na krivke MS je maximum nad 300. 10^{-9} m^3/kg na báze profilu, takéto zvýšenie hodnoty môže znamenať kontamináciu sedimentu. Hodnoty MS sa smerom hore znižujú. Medzi 370 až 65 cm je krivka skoro plochá a hodnoty MS sa pohybujú pod $120 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, tieto hodnoty môžeme pripísať litogénnemu pozadiu nivy. V 60 cm došlo opäť k zvýšeniu hodnôt nad $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, ktoré až k povrch ďalej narastajú. Takýto nárast môžeme pripísať náznaku kontaminácie vo vrchnej časti.

Krivka pomeru Pb/Al z EDXRF ma podobný priebeh. V spodnej časti profilu sú namerané zvýšené hodnoty pomeru Pb/Al, ktoré smerom hore postupne klesajú pod 0,3. do 330 cm. Od 320 do 50 cm hodnoty pomeru Pb/Al veľmi kolíšu medzi 0,3 až 0,6. Vo vrchnej časti v 40 cm k povrchu hodnoty pomeru Pb/Al opäť stúpajú. Aj v tomto profile boli vybraté vzorky následne spracované a merané na prístroji ICP MS. Na tretej krivke sú vynesené hodnoty pomeru Pb/Al získané z pristroja ICP MS. V spodnej časti je vidieť mierne zvýšenie hodnôt pomeru Pb/Al nad $4{,}8 \cdot 10^{-4}$. Medzi 155 a 50 cm dochádza k miernemu poklesu hodnôt pomeru Pb/Al pod $4{,}8 \cdot 10^{-4}$. Od 50 cm opäť hodnoty pomeru Pb/Al narastajú až k povrchu profilu. Pri pohľade na prvé tri krivky na Obr. 21. je vidieť, že majú podobný priebeh. Na poslednej krivke sú vynesené izotopové signatúry olova. V spodnej časti profilu sú namerané hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ pod 1,19. Hodnoty pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ od 290 do 48 cm stúpajú nad 1,2, čo odpovedá litogénnemu pozadiu. Od 28 cm vidieť pokles hodnôt pomeru $^{206}Pb/^{207}Pb$ pod 1,2 a tento trend poklesu sa zachoval až k povrchu.

Na Obr. 22. sú vynesené zmeny izotopických signatúr olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ proti $^{208}Pb/^{206}Pb$ z profilu M408. Rovnako ako v profile M404, čiernou šípkou je naznačený vývoj zmeny izotopických pomerov smerom k nižším hodnotám. Staršie sedimenty majú izotopickú signatúru olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ > 1,2, odpovedajúcu litogénnemu pozadiu, mladšie sedimenty by mali mať nižšie hodnoty izotopických pomerov < 1,196 (Novák a kol. 2003). Hĺbkové zmeny sú rovnaké ako u profilu M404. V pravej časti obrázku je vidieť skupinu hodnôt odpovedajúcu staršiemu sedimentu litogénného pôvodu zo spodnej časti profilu. Jedinú výnimku tvorí bod pochádzajúci z hĺbky 400 cm, ktorý ma podobnú izotopickú signatúru 1,19 ako je hodnota vzorku vo vrchnej časti profilu, zahrňujúce najmladší antropogénny kontaminovaný sediment. Tento bod taktiež pochádza zo spodnej časti profilu, v ktorej je zvýšený výskyt poréznych pieskov a pravdepodobne bol tiež kontaminovaný rovnakým spôsobom ako sediment z hĺbky 370 cm z profilu M404.



Obr. 21. Porovnanie priebehu MS, pomeru signálu Pb/Al z EDXRF, ICP MS a izotopických pomerov Pb s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M408 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).



Obr. 22. Grafy zmien izotopických pomerov Pb v profile M408.

5.1.3 Profil M405

Profil je odoberaný približne pol kilometra od profilu M404 smerom k rieke. Od bázy profilu bol pozorovaný triedený piesok do 270 cm. V 267 cm bola pozorovaná centimetrová vrstvička plastického sedimentu. Od 265 do 180 cm sa objavuje hrdzavý piesok, ktorý v 180 cm prechádza do tmavého oglejového pieskovitého sedimentu až do čiernej farby, na ktorý sa od 130 cm ukladá vrstva hrdzavého oglejového netriedeného sedimentu obsahujúceho piesok viditeľného do 80 cm. Vo vrchnej časti profilu sú tiež známky bioturbácie.

Litologický popis profilu M405

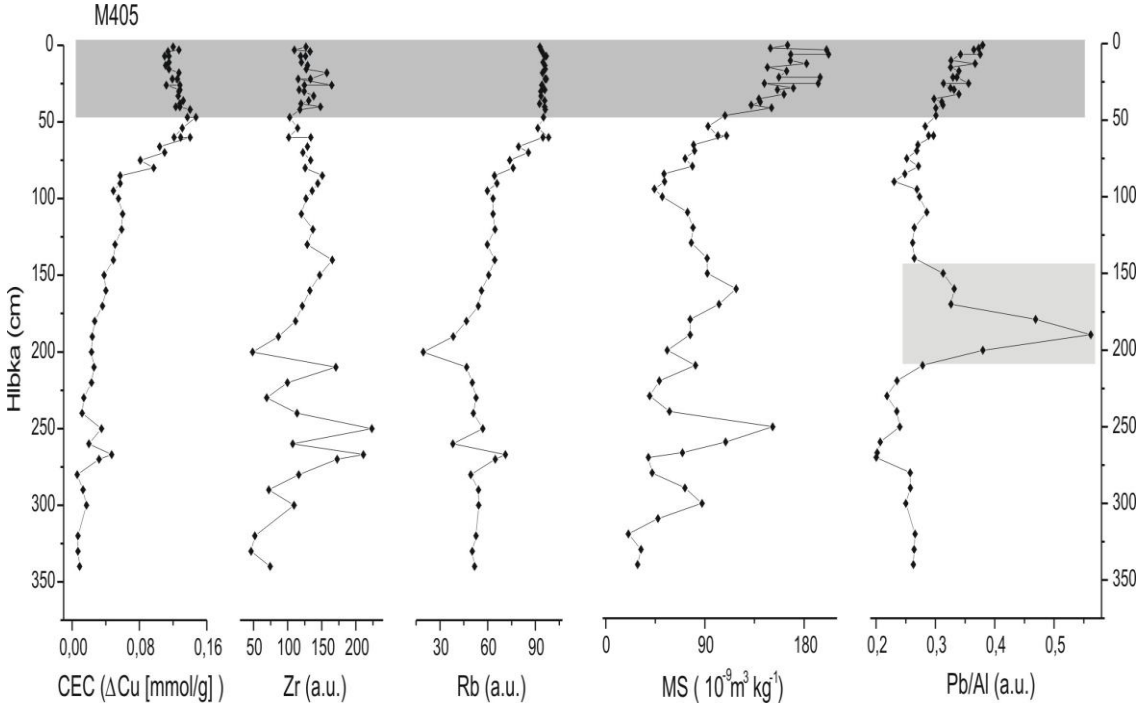
Na Obr. 23. v grafe katiónovej výmennej kapacity namerané hodnoty CEC 0,01 – 0,03 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) v hĺbke od 350 do 275 cm odpovedajú podľa Grygara a kol. (2010) prevahe pieskovitej frakcie a môžeme teda povedať, že do 275 cm má sediment charakter korytovej výplne. Od 265 do 80 cm hodnoty CEC klesajú a stúpajú v rozmedzí 0,02 – 0,07 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, čo môžeme pripísať charakteru striedaniu prevahy piesočnatej a prachovej frakcie. Smerom od 75 cm k vrchnej časti profilu hodnoty CEC stúpajú do rozmedzia 0,08 – 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g. Tieto hodnoty CEC môžeme pripísať prítomnosti sedimentu proximálnej nivy. Vo vrchnej časti profilu 65 cm smerom hore litologický popis chýba, ale hodnoty CEC > 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g namerané v týchto hĺbkach odpovedajú sedimentu distálnej nivy.

Priebeh kriviek s obsahom Zr a Rb opäť odpovedajú interpretácií krivke katiónové výmennej kapacity. Najnižšie obsahy Zr a Rb majú rovnaký priebeh ako hodnoty CEC nameraných v príslušnej hĺbke. Obsah Zr od 300 do 90 cm kolíše medzi 70 až 220 c.p.s. a obsah Rb sa pohybuje medzi 50 a 70 c.p.s., tieto hodnoty potvrdzujú pravdepodobnú prítomnosť jesepových sedimentov. V tejto hĺbke nivy prevládajú sedimenty s vyšším obsahom pieskovitej frakcie. Vo vrchnej časti profilu od 60 cm došlo k viditeľnému zvýšeniu Rb nad 90 c.p.s., pričom obsah Zr sa pohybuje okolo 150 c.p.s. Obsahy Zr a Rb v tejto vrstve len potvrdzujú výsledky z krivky katiónovej výmennej kapacity, že vo vrchnej časti prevažuje najjemnejšia frakcia. Charakter sedimentu odpovedá distálnej nive.

Chemostratigrafická korelácia profilu M405

Na krivke MS v Obr. 23. hodnoty smerom k povrchu nivy narastajú tak, ako to je pozorované už v predchádzajúcom profile M408. Od bázy profilu do 320 cm boli namerané najnižšie hodnoty MS pod $30 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg a krivka sa posúva do ľavej strany k nižším hodnotám. Medzi 315 a 60 cm hodnoty MS kolíšu medzi 50 a $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg do 90 cm, tieto hodnoty môžu predstavovať litologické pozadie profilu. Od 50 cm hodnoty MS už len stúpajú nad $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Na krivke EDXRF Pb/Al je v spodnej časti pozorovateľný od hĺbky 350 cm zvýšený obsah olova, ktorý ale od 275 cm postupne

klesá pod 0,3 do 220 cm. Medzi 210 a 145 cm sú na Obr. 23. vyznačené najvyššie hodnoty pomeru Pb/Al. Tieto hodnoty pri porovnaním s hodnotami CEC v tejto hĺbke len potvrdzujú prítomnosť pieskovitej frakcie. Od 140 cm dochádza opäť k poklesu pomeru Pb/Al, ktorý ale smerom k povrchu od 50 cm zase narastá, čo môžeme pripísať ukladaniu sedimentu kontaminovaného antropogénnym olovom. Tmavošedý pás vo vrchnej časti všetkých kriviek na Obr. 23. nám vyznačuje nárast kontaminácie a pri porovnaní s krivkou MS, môžeme povedať, že obe potvrdzujú to isté.



Obr. 23. Porovnanie priebehu CEC, Zr Rb signálu z EDXRF, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M405 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

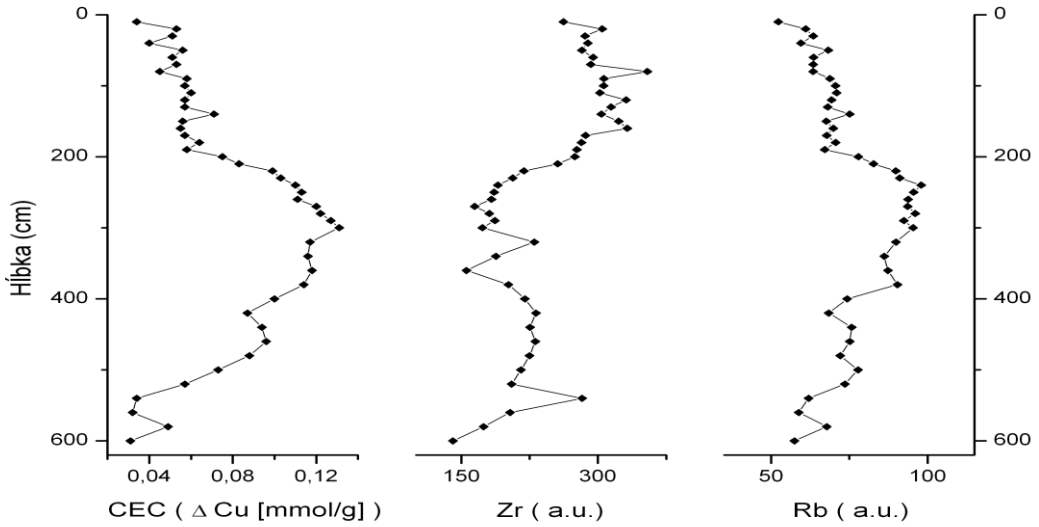
5.1.4 Porovnávajúci profil M215

Profil bol odobraný v blízkosti mostu do Bzenca pod mladým asi 30 rokov starým lesom. Bol popísaný Novákovou (2009) a Grygarom a kol. (2010) a v tejto diplomovej prací sú použité jeho výsledky pre porovnanie s dvoma ďalšími lokalitami v Muchárove. Profil bol odobraný priamo z nárazového brehu .

Pri terénnom odbere vzoriek sa od bázy profilu do 600 cm objavil čierne zafarbený horizont s vysokým obsahom organickej hmoty. Nad ním sa od 600 cm nachádzala vrstva anoxického, šedo modrého ílu s hrdzavými škvrnami do 520 cm. Medzi 520 až 490 cm bola viditeľná tenká pieskovitá vrstva, ktorá sa postupne smerom nahor od 490 cm zjemňovala na prachovito – ílové sedimenty až do 270 cm. Tá opäť od 270 cm postupne hrubla do hĺbky 200 cm. Približne od 170 cm sa objavili drobné bročky tmavohnedej až čiernej farby. Od 90 cm sa začínal sediment hrubnúci až k povrchu profilu.

Na Obr. 24. sú vynesené grafy katiónovej výmennej kapacity a obsahy Zr a Rb. Obe spodné vrstvy z terénneho popisu od bázy do 520 cm majú veľmi nízke hodnoty CEC < 0,05 mmol Cu(trien)$^{2+}$/g, čo odpovedá charakterom jemným pieskovitým korytovým sedimentom. Od 520 cm sa hodnoty CEC postupne zvyšujú v rozmedzí 0,08 až 0,12 mmol Cu(trien)$^{2+}$/g, čo môžeme podľa Grygara a kol., 2010 priradiť charakterom k sedimentu proximálnej nivy. Od hĺbky 300 do 270 cm boli namerané najvyššie hodnoty CEC > 0,012 mmol Cu(trien)$^{2+}$/g, čo odpovedá popisu profilu o prítomnosti najjemnejšej frakcie. Táto vrstva sedimentu sa charakterom podobá sedimentu distálnej nivy. Nad ňou od 270 do 200 cm nasadá vrstva hrubnúceho prachovitého ílu s hodnotami CEC 0,08 až 0,12 mmol Cu(trien)$^{2+}$/g, ktoré opäť nasvedčujú prítomnosti sedimentu proximálnej nivy. Od 200 do 90 cm hodnoty CEC postupne klesajú pod 0,07 mmol Cu(trien)$^{2+}$/g. Na krivke sa od 90 cm po povrch profilu pohybujú hodnoty CEC okolo 0,05 mmol Cu(trien)$^{2+}$/g, čo odpovedá sedimentu agradačného valu. Na ďalších dvoch krivkách je vidieť, že v spodnej časti profilu sú obsahy oboch prvkov nízke, čo je v súlade s hodnotami CEC nameraných v tej istej hĺbke.

Nízke obsahy Zr a Rb odpovedajú charakterom sedimentu korytového piesku. Obsah Zr v spodnej časti profilu do 400 cm postupne stúpa a spolu s nim stúpa aj obsah Rb, čo len potvrdzuje prítomnosť jemnejšej frakcie s hodnotami CEC nameraných v tejto hĺbke. Od 390 do 230 cm obsah Zr opäť klesá pod 250 c.p.s., naopak obsah Rb smerom hore výrazne stúpa nad 80 (c.p.s.). Tieto obsahy opäť odpovedajú hodnotám CEC s charakterom sedimentu distálnej nivy. Od 230 cm obsah Rb opäť klesá pod 80 c.p.s. a už sa nemení až po povrch profilu. Obsah Zr v tejto hĺbke výrazne stúpa nad 250 c.p.s. do 90 cm. Táto vrstva svojim obsahom prvkov odpovedá sedimentu agradačného valu.

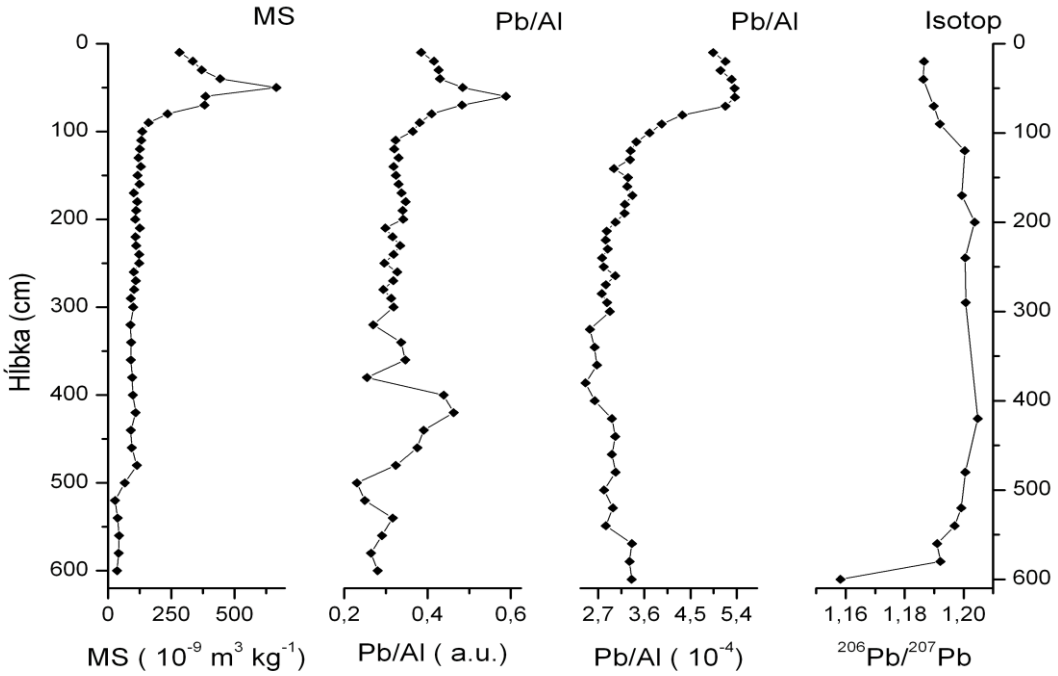


Obr. 24. Porovnanie CEC a Zr, Rb signálu z EDXRF v profile M215 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

Chemostratigrafická korelácia profilu M215

V profile boli tiež využité metódy MS, meranie Pb/Al z EDXRF a ICP MS a stanovenie Pb izotopických pomerov (Nováková 2009). Z Obr. 25. je zrejmé, že v spodnej časti profilu došlo vo vrstve podľa CEC, Zr a Rb litologicky priradené ku korytovým pieskom, k poklesu hodnôt MS a k nárastu obsahu Pb/Al podľa ICP MS. Tento nárast Pb/Al podľa zmeny izotopických pomerov v tejto hĺbke odpovedá antropogénnemu pôvodu olova. Na krivke MS sú najnižšie hodnoty MS < $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg namerané od bázy profilu do 500 cm. Hodnoty MS smerom nahor postupne narastajú. Medzi 480 až 90 cm sa hodnoty MS pohybujú v rozmedzí 80 – $160 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Od 80 cm sa hodnoty výrazne zvýšili nad $230 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. V 50 cm bola nameraná najvyššia hodnota MS $665 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Priebeh krivky sa vo vrchnej časti viac menej zhoduje s priebehom krivky pomeru Pb/Al z EDXRF a pomeru Pb/Al z ICP MS.

Na krivke pomeru Pb/Al z EDXRF vidíme najnižšie hodnoty pomeru Pb/Al od bázy profilu do 490 cm. Následne od 480 cm pomer Pb/Al stúpa nad 0,4 c.p.s. do 400 cm. Od 380 cm dochádza opäť k poklesu hodnoty pomeru Pb/Al pod 0,4 c.p.s., ktorý pretrváva do 100 cm. Vo vrchnej časti hodnoty pomeru Pb/Al narastajú znova nad 0,4 c.p.s.. Vo vrchnej časti profilu vidíme nárast MS, ktorý koreluje s nárastom Pb/Al z EDXRF i z ICPMS a je opäť potvrdený pokles izotopickej signatúry olova vo vrchnej časti profilu, čo môže byť práve spôsobené zvýšením kontaminácie sedimentu.



Obr. 25. Porovnanie zmien pomeru Pb/Al s hĺbkou v profile M215 (Nováková 2009) a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s).

5.2 Litologická a chemostratigrafická korelácia lokality Klokov

Lokalita Klokov je situovaná približne 4 km ďaleko po prúde od lokality Muchárov. Pre diplomovú pracú boli využité vzorky z profilov M445, M446 a M452. Profil M445 bol odobraný z nárazového brehu a zvyšné dva profily za protipovodňovými valmi (viď. Mapa na Obr. 1).

5.2.1 Profil M452

Litologický popis profilu M452

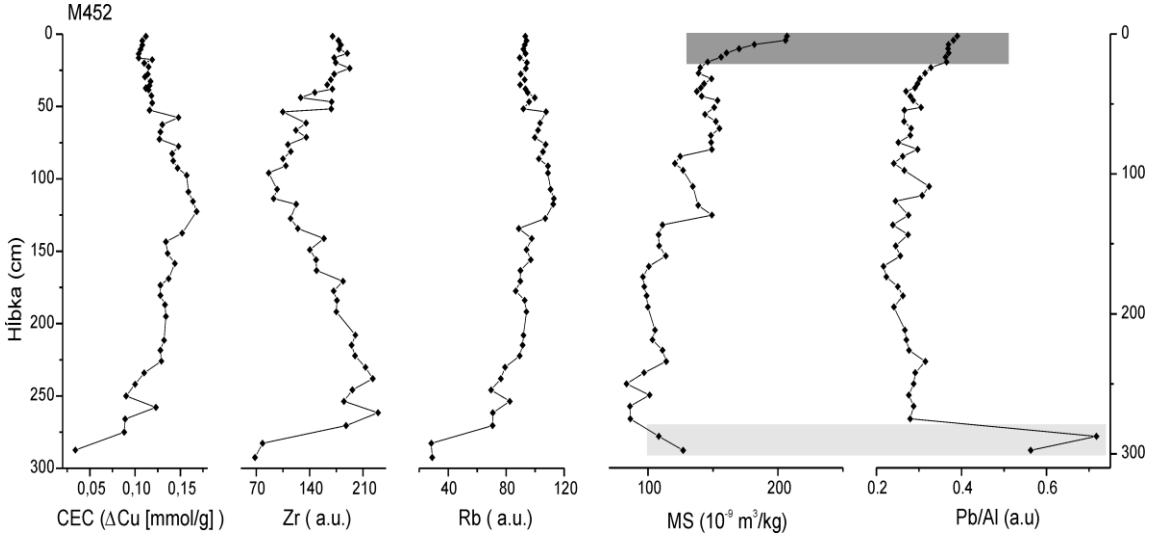
Nachádza sa za protipovodňovým valom ďalej od profilu M446. Profil M452 sa svojou litológiou podobá profilu M446. Ako je vidieť na Obr. 26. v hĺbke 287,5 cm je najnižšia nameraná hodnota CEC (< 0,05 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), hodnota sa podobá charakteru jesepových sedimentov. Od 275 cm nastupuje nad túto vrstvu sediment s hodnotami CEC 0,08 – 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, kde prevažuje prachovitá frakcia s malým obsahom piesku. Ide o proximálnu nivu. Nad touto vrstvou od 226 do 57,5 cm sú namerané najvyššie hodnoty CEC (> 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), ktoré odpovedajú sedimentu distálnej nivy, prevažuje v nej najjemnejšia prachovitá frakcia s ílovou frakciou. Tá od 52,5 cm naberá hrubší charakter a hodnoty CEC sa až k povrchu opäť pohybujú medzi 0,08 a 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g.

Hodnoty CEC nasvedčujú sedimentom proximálnej nivy a tak môžeme predpokladať, že k tomuto miestu sa priblížilo koryto rieky. Aj v tomto prípade sa krivky katiónovej výmennej kapacity zhodujú s krivkami z ďalších dvoch grafov Zr a Rb na Obr. 26, kde od bázy profilu sú najnižšie obsahy Zr ~ 70 c.p.s. a Rb ~ 30 c.p.s, čo potvrdzuje prítomnosť pieskovitej frakcie. Nad ňou od 275 do 173,5 cm nastupuje prachovitá frakcia, čomu zodpovedá aj najvyšší obsah Zr v rozmedzí 170 – 230 c.p.s a zvyšuje sa aj obsah Rb < 70 c.p.s v tejto hĺbke. Obsahy Zr a Rb medzi 166 a 54,5 cm potvrdzujú hodnotenie zmien z katiónovej výmennej kapacity. Stúpa obsah Rb a klesá obsah Zr. Tieto obsahy od 52, 5 cm naberajú opačný trend, Zr stúpa a Rb klesá, čo sa zhoduje aj s krivkou katiónovej výmennej kapacity vo vrchnej časti s hodnotami CEC (0,08 a 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) tj. s hrubnutím sedimentom a so zvýšením obsahu piesku > 0,1 mm. Vo všetkých profiloch sa potvrdilo, že krivky katiónovej výmennej kapacity a krivky obsahov Zr a Rb nám podávajú podobné informácie o litologickom zložení vybraných profilov.

Chemostratigrafická korelácia profilu M452

Hodnoty MS z prvého grafu na Obr. 26. odpovedajú pomeru Pb/Al z EDXRF. Priebeh kriviek je podobný, len v spodnej časti je nečakane nárast hodnôt pomeru Pb/Al vyznačený svetlo šedým obdĺžnikom. Na krivke MS hodnoty od bázy do 245 cm klesajú pod $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Následné hodnoty

MS od 234 cm stúpajú nad $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Od 129,5 cm smerom hore hodnoty MS stúpli nad $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Podobne ako u krivky MS aj u druhej krivky hodnoty pomeru EDXRF signálov Pb/Al sú od bázy profilu vysoké nad 0,7, ale od 275 cm je pozorovaný prudký pokles hodnôt pomeru signálov Pb/Al pod 0,30.Medzi 270 cm až 40 cm sa tohto hodnoty pomeru Pb pohybujú okolo 0,3, čo odpovedá litogénnemu pozadiu. Vo vrchnej časti od 32 cm vidieť výrazné zvýšenie hodnoty pomeru Pb/Al nad 0,30 vyznačené tmavošedým obdĺžnikom.



Obr. 26. Porovnanie priebehu CEC, Zr, Rb signálu z EDXRF, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie olovom v profile M452 a. u. znamená signál Pb merania EDXRF (v texte značené c.p.s.).

5.2.2 Profil M446

Nachádza sa 170 m od protipovodňového valu smerom k Strážnici v mladom približne 30 ročnom lese tvorenom jaseňmi, jelšami a čiernymi orechmi. Litologický charakter vzhľadom na polohu by mal byť podľa očakávania podobný profilu M445, ale krivky katiónovej výmennej kapacity aj obsahov Zr a Rb tomu nenasvedčujú.

Litologický popis profilu M446

Sedimentárne záznamy ukázali v Obr. 27. najnižšie hodnoty CEC (< 0,02 mmol $[Cu(trien)]^{2+}/g$) od bázy profilu, takto nízke hodnoty svedčia o tom, že v spodnej časti profilu sa nachádza sediment korytového piesku. Ten sa v hĺbke 383 až 353 cm postupne zjemňuje, hodnoty CEC stúpajú (0,04 - 0,07 mmol $[Cu(trien)]^{2+}/g$). Táto vrstva sedimentu ma podľa hodnôt CEC charakter sedimentu koryta, alebo jesepu, prevláda v nej prach a jemný piesok. Od 343 do 320 cm pokračuje zjemňujúci charakter sedimentu s hodnotami CEC (0,08 – 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}/g$), odpovedajúce sedimentu proximálnej

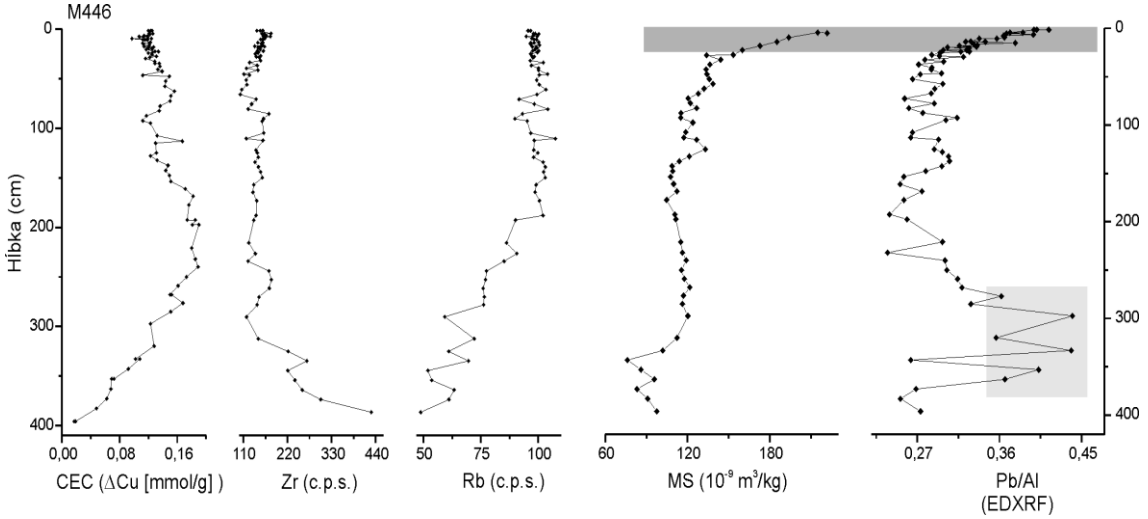
nivy. Od 320 cm sú hodnoty CEC > 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g a až k povrchu si udržujú tieto hodnoty, čo svedčí o tom, že profil je viditeľne smerom k povrchu tvorený najjemnejšími frakciami. Hodnoty svojím charakterom zodpovedajú sedimentu distálnej nivy. To nám potvrdzuje, že profil je v súčasnej dobe vzdialený od aktívneho koryta.

Pri porovnaní tejto krivky s krivkou s obsahom Zr a Rb môžeme potvrdiť ten istý záver. V spodnej časti od 396 do 353 cm sú obsahy Zr a Rb v súlade s hodnotami CEC v tej istej hĺbke a potvrdzujú, že sa jedná o korytový piesok, prevažuje pieskovitá frakcia nad prachovitou frakciou. V hĺbke od 343 dochádza k pokles obsahu Zr pod 200 c.p.s. a postupný nárast obsahu Rb v rozmedzí 90 – 100 c.p.s., čo svedčí o zjemňujúcom sa charaktere profilu smerom nahor a hodnoty odpovedajú sedimentu proximálnej nivy. Obsahy Zr a Rb od 240 cm smerom k povrchu odpovedajú hodnotám katiónovej výmennej kapacity vo vrchnej časti a teda platí, že ide o sediment distálnej nivy.

Chemostratigrafická korelácia profilu M446

Z Obr. 27. je vidieť, že grafy MS a pomer Pb/Al z EDXRF majú podobný priebeh kriviek vo vrchnej časti profilu. Na krivke MS sú najnižšie hodnoty MS (< $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg) namerané v najväčšej hĺbke a smerom nahor narastajú. Medzi 333 až 70 cm sa hodnoty pochybujú medzi 100 až $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, tieto hodnoty môžeme považovať za litologické pozadie. Od 32,5 cm sú namerané najvyššie hodnoty MS nad $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, vyznačené tmavošedým pasom vo vrchnej časti.

U krivky EDXRF hodnoty pomeru Pb/Al od bázy profilu klesajú, ale od 380 cm opäť stúpajú, čo je v krivke označené tmavošedým pasom, tieto hodnoty opäť potvrdzujú závery z litologického popisu. Pri zvýšenom množstve pieskovitej frakcie narastajú aj hodnoty pomeru Pb/Al. Medzi 270 až 40 cm hodnoty pomeru Pb/Al klesajú pod 0,3 c.p.s. Od 30 cm hodnoty pomeru Pb/Al postupne narastajú až k povrchu nad 0,36 c.p.s.



Obr. 27. Porovnanie priebehu CEC, Zr Rb signálu, MS a pomeru signálu Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie olovom v profile M446.

5.2.3 Profil M445

Profil bol odoberaný z nárazového brehu. Vzorky odobrané z profilu boli v laboratóriu podrobené analýze katiónovej výmennej kapacity, EDXRF a MS.

Jeho najvrchnejšia časť sa vyznačuje vysokým množstvom piesku a prachu. Pri terénnych prácach bol na báze profilu pozorovaný prachovitý sediment. Od 180 cm hore profilom bol sediment tmavší. V hĺbke od 115 do 110 cm smerom nahor sa začala objavovať veľmi tuhá hnedá hlina, nad ktorou bola v 105 cm uložená tenká pieskovitá vrstvička s odlišnou štruktúrou. A nad ňou zasa prevládala hnedá hlina s drobovitou štruktúrou. K povrchu profilu v 26 až 25 cm je viditeľná pieskovitá vrstva silná 1 – 2 cm. Pri porovnaní kriviek z predchádzajúcich profilov a kriviek z profilu M445 je vidieť jeden dôležitý rozdiel. Hodnoty CEC sa smerom do hĺbky zväčšujú, pričom na predchádzajúcich profiloch z lokality Muchárov bol efekt opačný, smerom k báze sa hodnoty CEC zmenšovali.

Litologický popis profilu M445

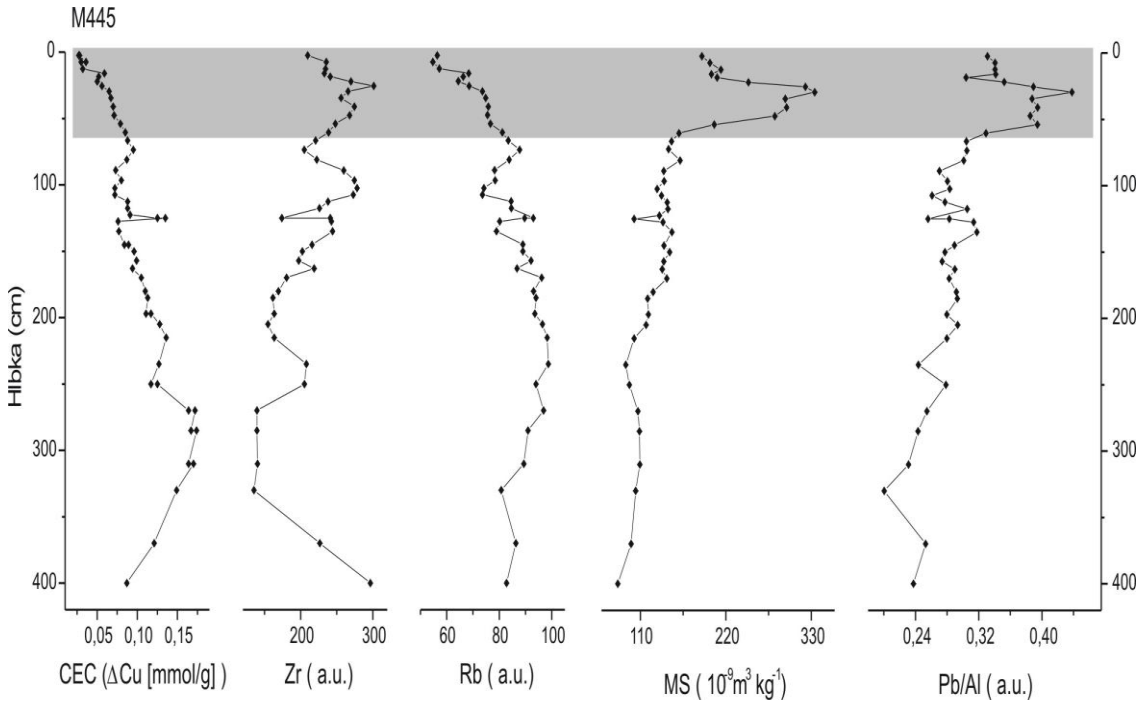
Na Obr. 28. v profile M445 sa v sedimentárnom zázname od bázy profilu do 360 cm vyskytuje vrstva prachovitého sedimentu s hodnotami CEC 0,08 až 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, čo je proximálna niva, ktorá sa smerom nahor k 205 cm zjemňuje s hodnotami CEC (> 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), čo môžeme charakterovo pripísať sedimentu distálnej nivy. Od 200 do 60,5 cm postupne hodnoty CEC opäť klesajú v rozmedzí 0,08 až 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g a podľa týchto hodnôt môžeme túto vrstvu zaradiť k sedimentu proximálnej nivy. Od 54 cm k povrchu profilu sediment postupne hrubne a je tam viditeľná vrstva piesku s hodnotami CEC (0,04 – 0,07 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g). Tieto hodnoty CEC podľa Grygara a kol. (2010) odpovedajú sedimentu agradačného valu.

Priebeh kriviek z grafu s obsahmi Zr, Rb odpovedá krivke katiónovej výmennej kapacity. V spodnej časti profilu má Zr zvýšené hodnoty nad 200 c.p.s, ktoré smerom nahor klesajú a Rb dosahuje v tejto hĺbke najvyššie hodnoty nad 80 c.p.s. Tieto obsahy sú v súlade s vysokými hodnotami CEC v tejto istej hĺbke a teda sedimentom proximálnej nivy. Od 330 cm do 157 cm sa udržuje obsah Zr v rozmedzí 130 - 210 c.p.s. a obsah Rb v rozmedzí 90 – 100 c.p.s., tieto hodnoty odpovedajú sedimentu distálne nivy. Medzi 157 až 60,5 cm hodnoty Zr a Rb odpovedajú sedimentu proximálnej nivy. V hĺbke 54 cm smerom nahor klesá obsah Rb a obsah Zr sa udržuje v rozmedzí 200- 300 c.p.s., čo potvrdzuje, že vo vrchnej časti prevláda frakcia 0,01 – 0,1 mm a spolu s hodnotami CEC potvrdzujú, že ide o sedimentu agradačnému valu.

Chemostratigrafická korelácia M445

Krivky na dvoch grafoch vpravo majú rovnaký priebeh. Na krivke vpravo sú vynesené hodnoty MS s hĺbkou. Priebeh krivky ma stúpajúci charakter od bázy profilu až po jeho povrch. Najnižšie hodnoty MS (<$100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg) sú v spodnej časti profilu. Smerom hore sa hodnoty MS až do 60 cm pomaly zvyšujú a udržujú nad $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Výrazné zvýšenie hodnôt MS > $200 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg je pozorované od 50 do 20 cm. Od 20 cm k povrchu opäť hodnoty MS klesajú pod $200 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Druhá krivka s pomerom Pb/Al má totožný priebeh ako krivka MS, najnižšie hodnoty pomeru Pb/Al < 0,3 c.p.s. sú namerané v spodnej časti. Smerom hore hodnoty pomeru Pb/Al stúpajú a najvyššie hodnoty vidieť vo vrchnej časti profilu. ¨

U oboch krivkách dochádza približne v 20 cm k opätovnému poklesu oboch nameraných hodnôt. V tomto profile nie je viditeľná kontaminácia olova vo väčších hĺbkach tak, ako to už bolo pozorované v predchádzajúcich profiloch. Domnievame sa, že by to mohlo byť spôsobené tým, že úplne dole sa nenachádzajú hrubšie sedimenty - korytové piesky.



Obr. 28. Porovnanie priebehu CEC, Zr Rb signálu z EDXRF, MS a pomeru Pb/Al z EDXRF s vyznačením zvýšenej kontaminácie v profile M445. a. u. znamená pomeru signálov z merania EDXRF.

5.3 Porovnanie litologie všetkých profilov z lokality Muchárov a z lokality Klokov

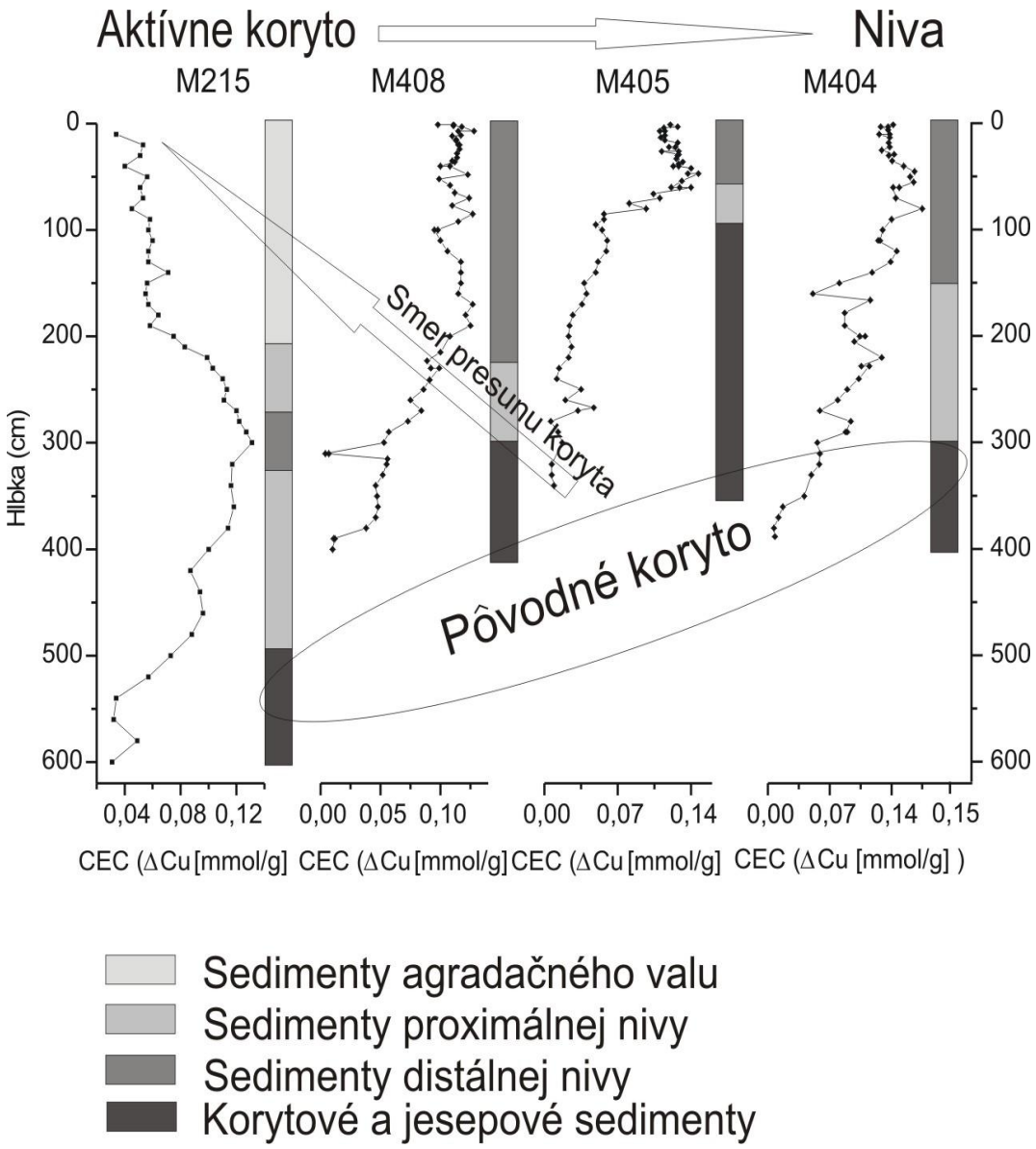
Z hľadiska historického vývoja riečneho systému je nielen z historických, ale aj zo súčasných máp (viď. mapa Obr. 1) viditeľné, že v týchto lokalitách existovalo viac súbežných korýt (Brázdil a kol. odoslané). Prítomnosť takéhoto multikanálového systému zásadne sťažuje následnú faciálnu interpretáciu sedimentov uložených v týchto podmienkach. Toto sa týka predovšetkým profilu M405, pretože priamo v tomto mieste bolo pravdepodobne nejaké koryto.

5.3.1 Lokalita Muchárov

Na Obr. 29. sú vedľa seba vynesené krivky katiónovej výmennej kapacity vybraných profilov z lokality Muchárov, tak ako sa jednotlivé profily vzďaľujú od súčasného koryta rieky Moravy. V spodnej časti profilu M215 odobraného z nárazového brehu súčasného koryta, sú pozorované veľmi nízke hodnoty CEC (< 0,04 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), čo môžeme sledovať aj vo všetkých ďalších profiloch. Ako sa už preukázalo z litologického popisu jednotlivých profilov, jedná sa o sediment s hrubšou frakciou, teda v tejto časti profilu môžeme predpokladať, kedy sa koryto rieky priblížilo k tomuto miestu. Vo všetkých profiloch sa hodnoty CEC smerom hore zvyšujú, čo naznačuje nárast jemnejšieho sedimentu a teda koryto rieky sa naopak vzďaľovalo od tohto miesta.
V profiloch M215 a M445 je vidieť, že hodnoty CEC od 200 cm smerom k povrchu opäť klesajú pod 0,05 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, čo podľa Grygara a kol. (2010) odpovedá sedimentu agradačného valu. V týchto profiloch môžeme povedať, že koryto rieky sa v historickej minulosti priblížilo k súčasnému korytu a preteká popri ňom dodnes. K priblíženiu došlo zhruba v 17. storočí. Naopak v profile M408 sa pozoruje od 200 cm k povrchu zvýšenie hodnôt CEC z 0,08 na 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g, čo odpovedá sedimentu proximálnej nivy, tento trend sa nemení až k povrchu. Tieto hodnoty CEC majú charakter proximálnej nivy vo vrchnej časti profilu, čo len potvrdzuje, že sa profil nachádzal neďaleko od súčasných korýt. Výnimkou je vrstvička sedimentu v hĺbke od 190 do 170 cm s hodnotami CEC > 0,12 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), ktoré charakterom odpovedajú sedimentu distálnej nivy.

Profil M405 je typicky príklad, kde sú v dolnej časti najnižšie hodnoty CEC < 0,02 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g) typické pre korytové piesky. Smerom nahor sa hodnoty CEC zvyšujú, sediment sa zjemňuje a na základe toho môžeme predpokladať, že sa koryto postupne vzdialilo od tohto miesta. Dnes vrchnú časť profilu tvoria sedimenty distálnej nivy, tj. sedimentu ukladanému najďalej od koryta rieky. Podobný vývoj litologie má aj profil M404: v spodnej časti sú korytové sedimenty a smerom nahor, ako ukazuje litologické zloženie nivneho sedimentu (viď. Obr. 29.), sa postupne koryto od tohto miesta opäť vzdialilo. V obidvoch prípadoch môžeme povedať, že v okolí miesta, kde sa profily odobrali, nebolo hlavné koryto približne niekoľko storočí, čo vyplýva z hĺbky v 1 m nivného sedimentu a priemernej sedimentačnej rýchlosti 0,2 – 0,6 cm/rok (Grygar a kol. 2010). Samozrejme

tam dochádzalo až do roku 1930 k lokálnym povodniam, kedy sa aj táto oblasť dostala pod vodu a ukladali sa tam jemné prevažne ílové sedimenty.



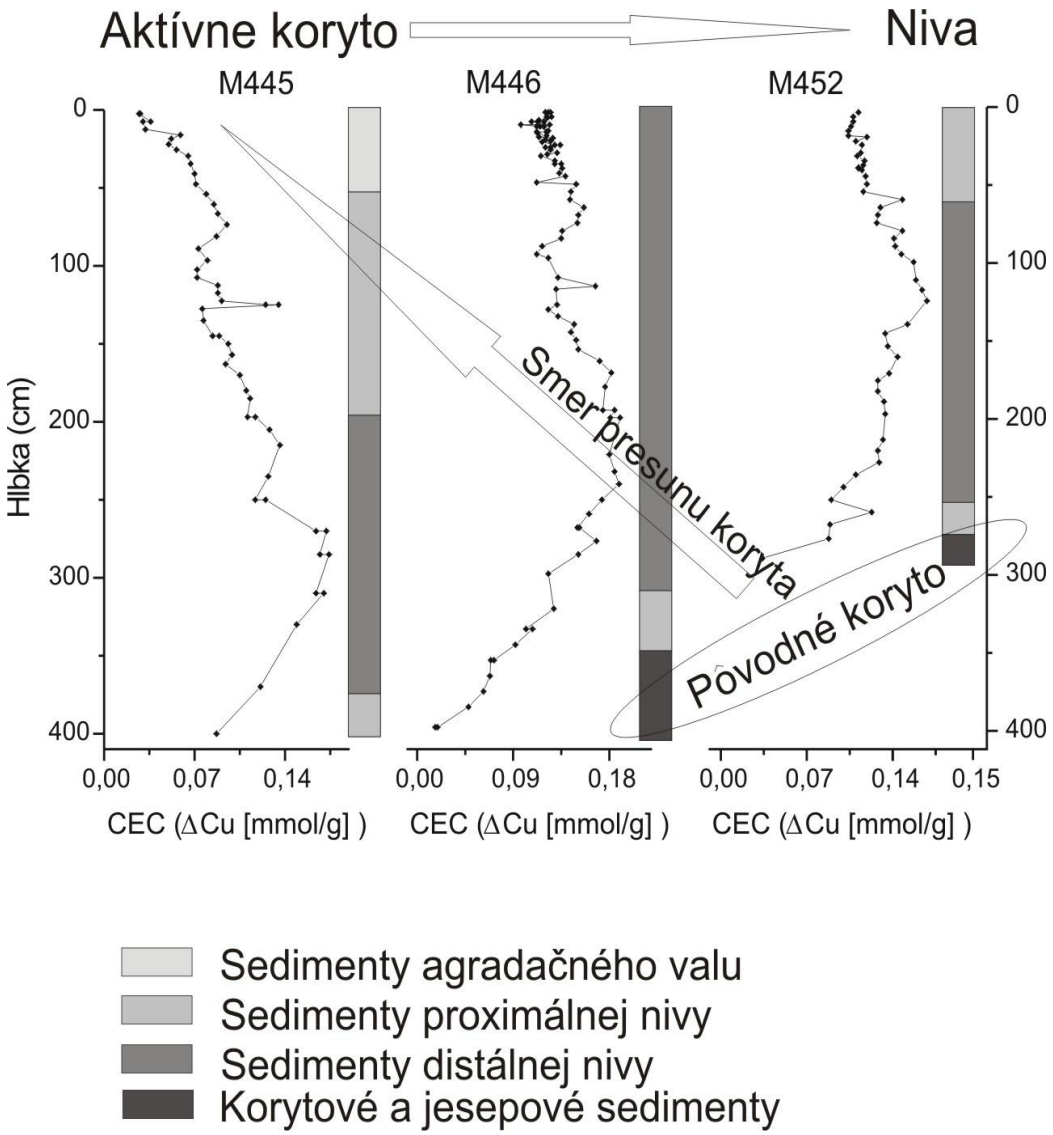
Obr. 29. Porovnanie zmien hodnôt CEC s hĺbkou v lokalite Mucháchov.

5.3.2 Lokalita Klokov

Na Obr. 30. sú vynesené hodnoty CEC z vybraných profilov lokality Klokov, pričom vedľa kriviek je znázornený posun pôvodného koryta smerom doľava ku korytu súčasnému. Na krivke profilu M445 odobraného priamo z nárazového brehu sú hodnoty CEC v spodnej časti > 0,07 mmol $[Cu(trien)]^{2+}$/g), čo odpovedá sedimentu proximálnej nivy. Tento charakter sedimentu môžeme pripísať postupnému vzdialeniu sa koryta od tohto miesta. Smerom nahor sa hodnoty ešte zvyšujú nad 0,12 mmol

$[Cu(trien)]^{2+}$/g, čo odpovedá prevahe najjemnejšej frakcie a môžeme potvrdiť, že v tejto časti nivy bolo koryto najviac vzdialene od tohto miesta. Viditeľný postupný pokles hodnoty CEC až k povrchu profilu nasvedčuje, že sa koryto postupne približovalo k tomuto miestu. Profily M446 a M452 majú podobný priebeh kriviek. V spodnej časti sú namerané najnižšie hodnoty CEC charakterovo odpovedajúce korytovým pieskom, čo vedie k záveru, že tu bolo pôvodné koryto.

Hodnoty CEC postupne u oboch profilov narastajú, koryto sa opäť vzdialilo z týchto miest. Vo vrchnej časti došlo k poklesu hodnôt, čo potvrdzuje, že sa koryto priblížilo. Hodnoty odpovedajú charakterovo sedimentu proximálnej nivy. Katiónová výmenná kapacita je jedna z veľmi dobrých proxy metód. Je veľmi dobre využiteľná na litologické hodnotenie povodňových hlín skúmaného územia. Podáva nám dobrý pohľad na vývoj nivy v oblasti Strážnického Pomoraví.



Obr. 30. Porovnanie zmien hodnôt CEC s hĺbkou v lokalite Klokov.

5.4 Znečistenie nivy rieky Moravy magnetickými časticami a olovom

5.4.1 Kontaminácia sedimentárnej výplne magnetickými časticami

Na Obr. 31. sú vynesené hodnoty MS z lokality Muchárov. V spodnej časti profilov M215, M405 a M404 majú krivky podobný priebeh a hodnoty sa pohybujú okolo $130 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. V týchto hĺbkach je tiež znížená koncentrácia olova. Predpokladáme, že ide o prirodzené predindustriálne obsahy magnetických častíc aj olova. Smerom nahor sa hodnoty MS dostavajú v týchto profiloch nad $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Tieto hodnoty dokazujú postupné zvýšenie obsahu magnetických častíc.

Pri porovnaní vrchnej časti profilov M405 a M404 vidíme výrazné zvýšenie hodnôt MS nad $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg v oboch prípadoch. V profile M215 je trend zvýšenia hodnôt MS najprv podobný, ale od 50 cm hodnoty MS opäť klesajú. Podľa litologického zloženia ide u všetkých profilov o sediment so zníženým obsahom jemnejšej frakcie. Môžeme teda predpokladať, že k zvýšeniu obsahu ťažkých kovov aj magnetických nosičov dochádza v jemnejších frakciách.

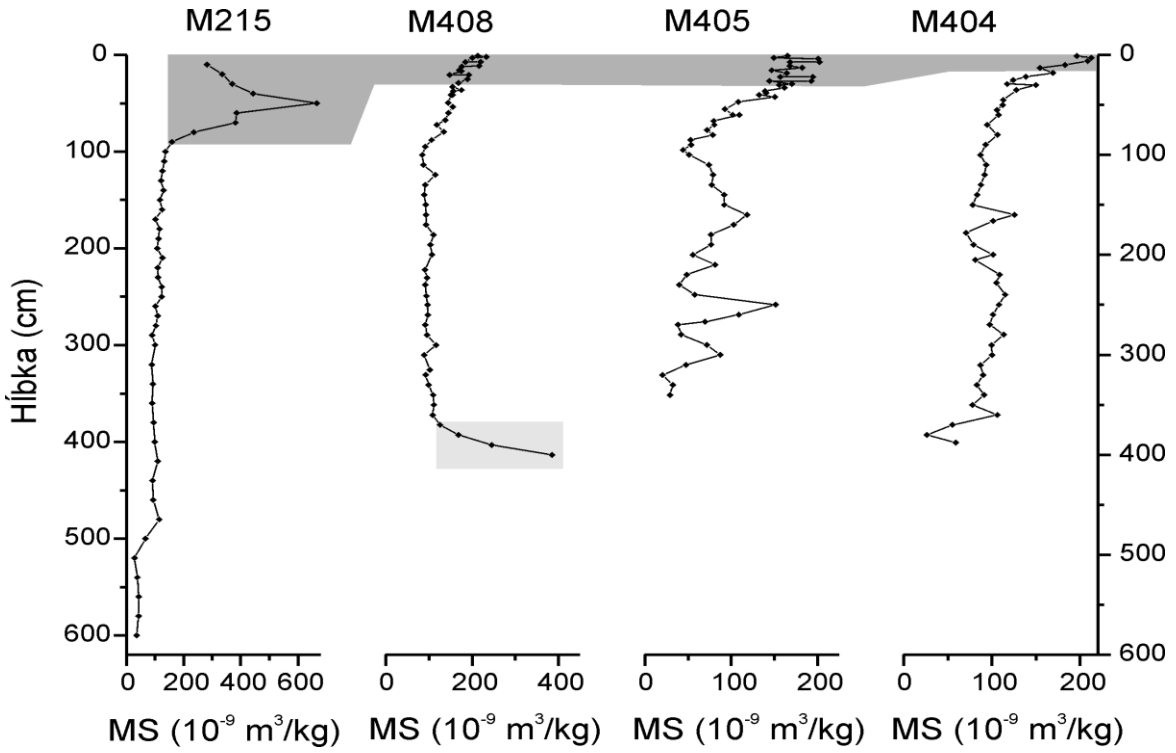
Na spodnej časti krivky z profilu M408 je vidieť odlišnosť. V spodnej časti sú namerané navýšené hodnoty MS nad $200 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, toto zvýšenie je sprevádzané zvýšením obsahu olova. Od 380 cm hodnoty MS poklesli do prirodzeného (predindustriálneho) rozmedzia 80 – $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Vo vrchnej časti má krivka rovnaký priebeh ako v ostatných profiloch, hodnoty MS narastajú až k povrchu. Na krivkách na Obr. 31. je tmavošedým pásom vyznačený nárast hodnôt MS smerom k povrchu nivy vo vrchnej časti. Ako môžeme pozorovať smerom ďalej od súčasného koryta, pás vyznačujúci industrálny sediment sa stenčuje. V profile M215 začína narastať magnetická kontaminácia už v 90 cm. U ostatných profilov sa pozoruje nárast s približovaním sa k povrchu profilu. U profilu M408 sa pozoruje nárast kontaminácie v 40 až 50 cm, v profile M405 je vidieť nárast kontaminácie v 42 cm a v profile M404 dochádza k nárastu kontaminácie až v 35 cm. Môžeme povedať, že smerom ďalej od koryta sa stenčuje vrstvička kontaminácie vo vrchnej časti nivy.

V Obr. 32. sú hodnoty MS z lokality Klokov. Krivky týchto profilov majú podobný trend ako v lokalite Muchárov. V profiloch M445 a M446 sú hodnoty MS najnižšie v spodnej časti profilov. Smerom k povrchu hodnoty MS postupne narastajú nad $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, tj. nad typické litogénne hodnoty. V profile M445 vo vrchnej časti dochádza k poklesu hodnôt MS. To isté bolo pozorované aj v profile M215. Obidva profily sa nachádzajú na brehu rieky a preto by tento pokles mohol byt zapríčinený riedením sedimentu hrubším pieskom agradačného valu, ktorý neobsahuje Pb, alebo poklesom úrovne kontaminácie po roku 1989, kedy sa začalo pomaly so znižovaním emisií a tiež poklesom priemyselnej výroby. V profile M452 sa hodnoty od bázy profilu znižujú pod $100 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg. Hodnoty nižšie ako litogénne pozadie od 230 cm hodnoty rastú nad $125 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, čo môžeme brať ako litogénné pozadie. K výraznému nárastu nad túto hodnotu došlo vo vrchnej časti profilu, kde sa hodnoty MS pohybujú nad $150 \cdot 10^{-9}$ m^3/kg, čo môžeme pokladať už za kontaminovaný sediment. Priebeh krivky sa zhoduje s profilom M408. Pričom profil M408 sa nachádza medzi riekou a

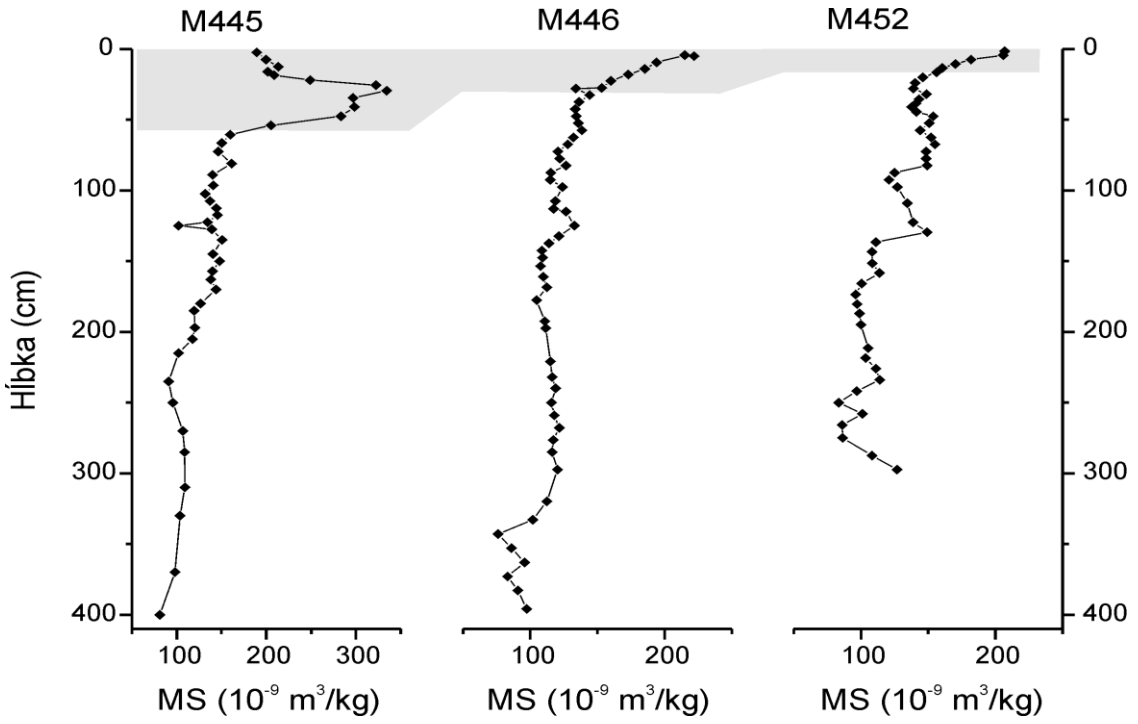
protipovodňovým valom a M452 za protipovodňovým valom. Z výsledkov nameraných hodnôt je evidentné zvýšenie MS aj v profiloch nachádzajúcich sa ďalej od koryta. Z Obr. 32. je jasné, že ku kontaminácii sedimentu magnetickými časticami dochádzalo aj za protipovodňovými valmi a teda v miestach, kde už dnes nedochádza k výraznej pravidelnej sedimentácii povodňových hlín.

Podobne ako v lokalite Muchárov aj tu nám šedý pas vo vrchnej časti na Obr. 32. ukazuje postupné stenčovanie vrstvy kontaminovaného sedimentu smerom ďalej od koryta rieky. V profile M445, ktorý sa nachádza na brehu súčasného koryta, sa kontaminácia prejavuje už v 54 cm vo vrchnej časti, naproti tomu v M446 je to až v 27,5 cm a v profile M452 v 16,5 cm. Hodnoty MS sa v profiloch ďalej od rieky menia podobne.

V obidvoch lokalitách sa ukázalo, že najvyššie hodnoty MS boli namerané vo vrchných častiach všetkých profilov a môžeme tieto hodnoty pokladať za dôkaz, že ide o znečistený sediment so zvýšenými koncentráciami magnetických častíc a olova, pričom sa zistilo, že vôbec nezáleží na litológií sedimentov. Toto znamená, že ku kontaminácií muselo v tejto časti nivnej výplne dochádzať syn sedimentárne, alebo pred sedimentáciou. Vylúčiť môžeme kontamináciu migrovaním olova.



Obr. 31. Porovnanie zmien hodnôt MS z hĺbkou v profiloch z lokality Muchárov s vyznačením zvýšeného obsahu magnetických častíc.



Obr. 32. Porovnanie zmien hodnôt MS z hĺbkou v profiloch z lokality Klokov s vyznačením zvýšeného obsahu magnetických častí.

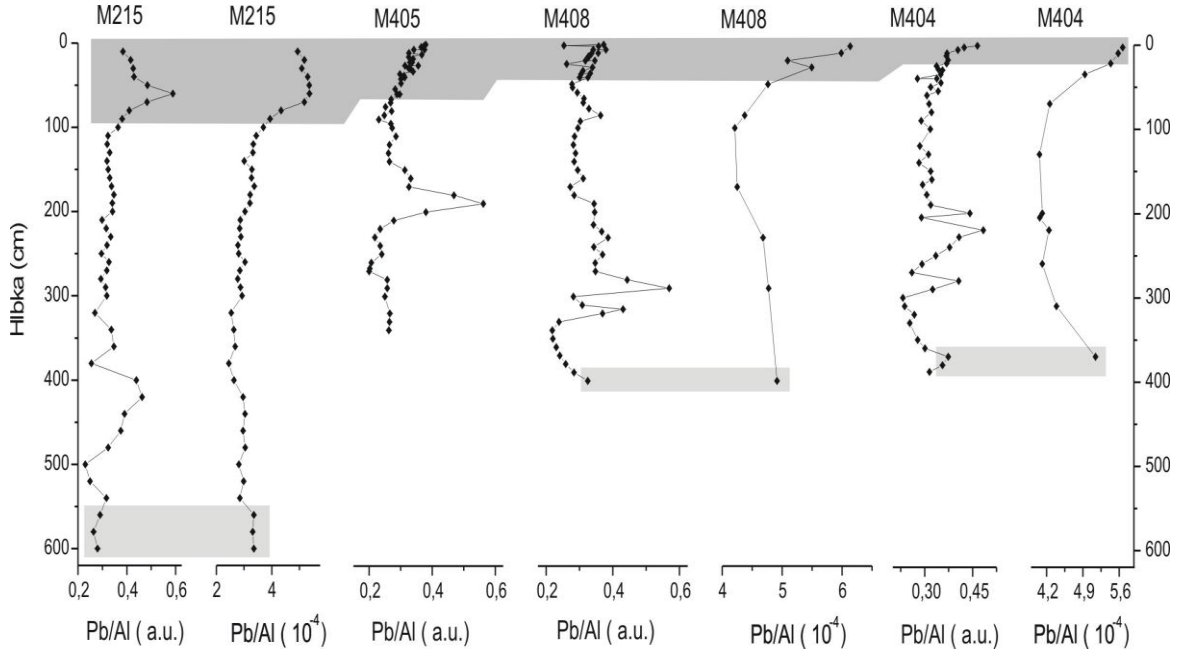
5.4.2 Priemyselné znečistenie povrchovej vrstvy sedimentárnej výplne olovom

Stanovenie celkovej koncentrácie olova a pomer Pb/Al z EDXRF a ICP MS ukazujú podobné zmeny, ako pri meraní magnetickej susceptibility vo vrchnej časti profilov z lokalít Muchárov a Klokov (viď. Obr. 33. a 34). Z litologie vieme (viď. Obr. 29. a Obr. 30.), že v tejto časti sa skoro vo všetkých profiloch smerom hore sediment hlavne pod povrchom nivy zjemňuje, okrem nárazových brehov, kde hrubne. Na obidvoch obrázkoch naznačuje tmavošedý pás vo vrchnej časti profilov korelovateľnú hrúbku so zvýšeným obsahom olova. Dôležitý fakt je, že zvýšené obsahy olova sú vo vrchných častiach všetkých profilov bez ohľadu na ich litológiu.

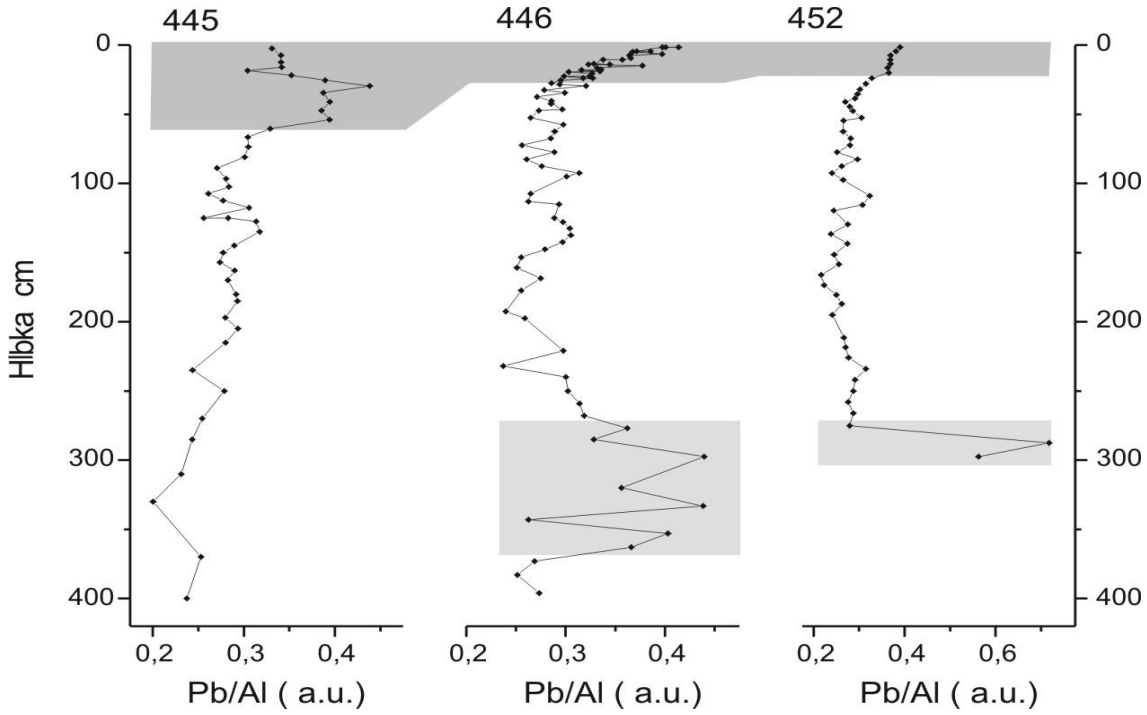
V profiloch M404 a M215 boli urobené aj merania izotopických signatúr $^{206}Pb/^{207}Pb$ (viď. Obr. 14), kde sú vo vrchnej časti namerané izotopickej signatúry významné posunuté vzhľadom k litologickému pozadiu, v profile M404 hodnota 1,191 a v profile M215 1,186. Takéto hodnoty môžeme považovať za signál, že je tam prítomné iné olovo než iba litogénne. V profiloch M215 a M445, ktoré sú v súčasných nárazových brehoch, narastá kontaminácia k povrchu už vo väčších hĺbkach ako v ostatných profiloch. Je evidentné, že kontaminácia vrchnej sedimentárnej výplne je za protipovodňovými valmi nižšia ako pri brehu rieky Moravy.

Priebeh všetkých hodnôt potvrdzujú aj výsledky MS (viď. Obr.31. a 32.), kde vidieť na všetkých krivkách vo vrchnej sedimentárnej výplne zvýšené koncentrácie magnetických častíc, bez ohľadu na litologické zloženie profilov. Sediment bol pravdepodobne kontaminovaný olovom priamo pri sedimentácii, alebo už pred sedimentáciou. Potvrdilo sa, že ide o vrstvu stabilnú a nedochádza ku kontaminácii migrujúcim olovom.

Z výsledkov BCR (viď. Obr. 12.), je vidieť, že v tejto svrchnej vrstve nie je väčšie množstvo olova vo vymeniteľnej frakcií. Ďalej sa pri porovnaný kriviek pomeru Pb/Al z EDXRF s krivkami MS ukázalo, že v hornej vrstve vyznačenej tmavo šedým pásom na Obr. 31 - 34 dochádza vo všetkých profiloch k zvýšeniu koncentrácie olova a magnetických častíc v tej istej hĺbke.



Obr. 33. Porovnanie priebehu zmien pomeru Pb/Al z EDXRF, ICP MS a izotopických pomerov Pb v lokalite Muchárov s vyznačením "spodnej" (svetlošedé obdĺžniky) a "vrchnej" (tmavošedé plochy) kontaminácie a. u. znamená pomer signálov Pb a Al podľa merania EDXRF.



Obr. 34. Porovnanie priebehu zmien pomeru Pb/Al z EDXRF z lokality Klokov s vyznačením "spodnej" (svetlošedý obdĺžniky) a "vrchnej" (tmavošedé plochy) kontaminácie a. u. znamená pomer signálov Pb a Al podľa merania EDXRF.

5.4.3 Kontaminácia migrujúcim olovom v hlbšej časti sedimentárnej výplne

V lokalite Muchárov (viď. Obr. 33.) sú vo všetkých profiloch v spodnej časti vyznačené svetlým šedým pásom zvýšené koncentrácie olova z EDXRF a ICP MS v tejto hĺbke, omnoho väčšej hĺbke, ako tá do ktorej zasahuje vrchný industriálne kontaminovaný sediment (viď. časť 5.4.2).

Na krivkách EDXRF z profilov M215, M404, M405 a M408 je vidieť smerom hore pokles hodnôt pomeru signálov Pb/Al v rozmedzí 0.2 - 0,4. V lokalite Klokov (viď. Obr. 34.) sú vedľa seba pomery Pb/Al z EDXRF. V spodnej časti sa hodnoty pomeru Pb/Al v profile M446 a M452 zvyšujú tak, že dosahujú svoje maxima. Následne smerom hore dochádza k poklesu pomeru Pb/Al a tieto znížené hodnoty môžeme považovať za litogénné pozadie, naopak v profile M445 sú v spodnej časti nízke hodnoty pomeru Pb/Al.

V profile M404, M408 a M215 boli vyhodnotené aj merania izotopickej signatúry $^{206}Pb/^{207}Pb$, kde sa ukázalo (viď. Obr. 14), že tam, kde stúpajú hodnoty pomeru Pb/Al, väčšinou býva pomer $^{206}Pb/^{207}Pb$ štatisticky významne menší, než sú hodnoty litogénného pozadia. Profil M215 je jeden z prípadov, kde je nameraná najnižšia izotopická signatúra v celom našom súbore údajov, prakticky rovná izotopickej signatúre $^{206}Pb/^{207}Pb$ olovnatého benzínu.

Zvýšené obsahy olova v spodnej časti nivy budia pozornosť taktiež preto, že sa lokalita Muchárov profil M404 nachádza za protipovodňovým valom, M408 medzi riekou a valom, M215 na brehu rieky a v lokalite Klokov sa profil M445 nachádza na brehu rieky a profil M446, M452 za protipovodňovým valom. To by mohlo znamenať, že k väčšiemu znečisteniu sedimentov došlo v blízkosti rieky.

V profiloch M215 a M404 sa zistila merateľná koncentrácia olova vo vymeniteľnej frakcií, čo vyplýva z výsledkov BCR extrakcie (viď. Obr. 12.), kde je v profile M404 od hĺbky 370 cm prekvapivo pozorované jej výrazné zvýšenie. Toto zvýšenie sa preukázalo aj pri meraní pomeru Pb/Al z EDXRF a ICP MS, kde na Obr. 33. je svetlým šedým pásom toto zvýšenie vyznačené. V profile M408 je len mierne zvýšenie vymeniteľnej frakcie olova a potvrdzujú to aj krivky na Obr. 33., kde je tiež šedým pásom vyznačená oblasť zvýšeného množstva olova. K zvýšeniu obsahu olova v tejto časti mohlo dochádzať vsakovaním riečnej vody do nivnej výplne. Táto vrstva je na rozdiel od vrchnej vrstvy industriálneho sedimentu viazaná len na istú litológiu. Ku všetkým zvýšeniam olova v spodnej časti dochádza iba v profiloch, kde sa nachádza piesčitý sediment starých korýt (viď. Obr. 29.). Tie zjavne prebiehajú naprieč nivou v súlade s pôvodnou prirodzenou anastomóznou štruktúrou riečnej siete Moravy, ako to môžeme vidieť na starých mapách (viď. Obr. 2.). Zavodnené piesky starých korýt sú v spodnej, jeden až niekoľko metrov hlbokej časti nivnej výplne, veľmi vhodnou transportnou dráhou pre pohyb najmobilnejšieho olova Pb^{2+}.

6. ZÁVER

V diplomovej práci bola overená využiteľnosť nasledovných proxy metód litologicko - faciálneho popisu: katiónovej výmennej kapacity a röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie na troch profiloch z lokality Muchárov a troch profiloch z lokality Klokov, ktoré sa odobrali naprieč nivou rieky Moravy v blízkosti Strážnice. Katiónová výmenná kapacita sa opäť ukázala ako veľmi vhodná proxy metóda na litologicko – faciálny popis nivného sedimentu. Prvýkrát sa použili pre lepší popis litologie obsahy Zr a Rb z EDXRF, ktoré dosahujú veľmi dobre výsledky pri porovnaní s katiónovou výmennou kapacitou. Hlavným významným zistením je, že obsah Zr štatisticky koreluje s percentom frakcie 0,01 – 0,1 mm, čomu približne odpovedá veľkostná frakcia prachu. Tiež sa ukázalo, že obsah Rb je úmerný najjemnejšej frakcii < 0,01 mm, čo približne odpovedá frakcii ílu.

Pomocou röntgenovej fluorescenčnej spektrometrie, ICP MS a magnetickej susceptibility sa podarilo veľmi dobre identifikovať zvýšené množstvo olova a magnetických častíc vo vrchných decimetroch sedimentárnej výplne. Ide o sedimenty kontaminované priemyselnou činnosťou v okolí a povodí rieky Moravy v priebehu dvadsiateho storočia. Ku zvýšeniu koncentrácie magnetických častíc a olova vo vrchnej časti sedimentárnej výplne dochádza vo všetkých študovaných profiloch, bez ohľadu na ich litologické zloženie. Kontamináciu sme preukázali aj za protipovodňovými valmi z tridsiatych rokoch minulého storočia, čo podporuje hypotézu, že kontaminácia sa začala prejavovať od začiatku priemyselnej revolúcie na prelomu 19. a 20 storočia.

Úplné novým zistením v tejto diplomovej práci bola kontaminácia sedimentárnej výplne v hĺbke pod 2 metre, ktorá nepochádza z priameho ukladania priemyselne kontaminovaného sedimentu. Zistili sme, že ku zvýšeniu koncentrácie olova dochádza len v profiloch s piesčitým sedimentom. Pravdepodobne ide o úplne iný proces uloženia olova ako vo vrchnej časti sedimentárnej výplne. Výsledky nám naznačili, že v spodnej časti nivy pravdepodobne dochádza k neskoršej laterálnej migrácii olova, pretože jeho izotopická signatúra sa najviacej podobá olovnatému benzínu.

7. ZOZNAM POUŽITÉJ LITERATÚRY

Bezděčka P., Hauserová Š., Jongepier J. W., Kučera Z., Paličková M., 2002. *Chráněná území okresu Hodonín.* OÚ Hodonín, Hodonín, 64 str.

Brázdil R., Máčka Z., Řezníčková L., Soukalová E., Dobrovolný P., Grygar T., odoslané. Floods and floodplain changes of the River Morava (south-eastern Czech Republic) over the past 130 years, odoslané 2010.

Cibulka J. a kol., 1991. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. Academia, Praha, 432 str.

Culek M. a kol. 1996: *Biogeografické členění České republiky*. Enigma, Praha, 348s.

Čarvaš M., 2009. *Hydrometeorologická analýza povodí na řece Moravě se zřetelem na Strážnické Pomoraví*. Bakalárska práca, Masaryková univerzita, Prírodovedecká fakulta Brno, geologický ústav 57 str.

Demek J., Balatka B., Buček A. a kol., 1987. *Zeměpisný lexikon České socialistické republiky: Hory a nížiny*, 1. vydánie, ČSAV, Praha, 584 str.

Ettler V., Mihaljevič M., Komárek M., 2004. ICP-MS measurements of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal. Bioanalytical. Chem.,* 378: 311-317.

Fergusson J. E., 1991. *The heavy elements: Chemistry, environmental impact and health effects*. Pergamon Press Inc., New York, 614 str.

Fernandez C., Monna F., Labanowski J., Loubet M., van Oort F., 2008. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions, *Environmental Pollution,* 156: 1083-1091.

Grygar T., Kadlec J., Žigová A., Mihaljevič M., Nekutová T., Lojka R., Světlík I., 2009. Chemostratigraphic correlation of sediments containing expandable clay minerals based on ion exchange with Cu(II) triethylenetetramine, *Clays Clay Miner.,* 57: 168–182.

Grygar T., Světlík I., Lisá L., Koptíková L., Bajer A., Wray D. S., Ettler V., Mihaljevič M., Nováková T., Koubová M., Novák J., Máčka Z., Smetana M., 2010: Geochemical tools for the stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Strážnické Pomoraví, Czech Republic from the last millenium, Catena 80 (2010) 106–121

Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2002. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.

Kadlec J., Grygar T., Světlík I., Ettler V., Mihaljevič M., Diehl J. F., Beske-Diehl S., Svitavská-Svobodová H., 2009. Morava River floodplain development during the last millennium, Strážnické Pomoraví, Czech Republic. *Holocene*, 19: 499–509.

Komárek M., Ettler V., Chrastný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences : A review. *Environ. Int.*, 34: 562 – 577.

Kotrnec J., (1976b): *Hodnocení velkých vod na řece Moravě.* In Sborník materiálů ze semináže Vývoj vodních poměrů v povodí Moravy a Odry, Technické muzeum v Brne, 111 – 136 str.

Kozák J., Pavel L., Jehlička J., 1988. Zdroje těžkých kovů a jejich chování v půdách. In: *Těžké kovy v životním prostředí*, Krajská rada ČSVTS 1988, České Budějovice, január 20. – 22 str.

Kretzschmar R., Voegelin A., 2001. Modeling competitive sorption and release of heavy metals in soils. In: Selim H. M., Sparks D. L. (ed.) *Heavy metals release in soil, 1st* ed. Boca Raton: Lewis Publishers, str. 55 - 89.

Křížek M., (2005): *Údolní niva jako geomorfologický fenomén.* In Vliv změn přírodního prostředí povodí a údolní nivy na povodňové riziko, Univerzita Karlova v Prahe, str.53 – 59. [on-line]. Dostupný na http://floodserv.natur.cuni.cz/floodweb/vysledky.php

Lang M., 2007: *Historický vývoj využití země oblasti Strážnického Pomoraví*, bakalárska práca, geografický ústav PrF Brno, 55str.

Langhammer J., 2005: *Vliv antropogenních změn v krajině na povodňové riziko.* In Vliv změn přírodního prostředí povodí a údolní nivy na povodňové riziko, Univerzita Karlova v Praze, s.22 – 32. [on-line]. Dostupný na: http://floodserv.natur.cuni.cz/floodweb/vysledky.php

Lipský Z., 2000: *Sledování změn v kulturní krajině: učební text pro cvičení z předmětu Krajinná ekologie.* Lesnická práca, Kostelec nad Černými lesy, 71str.

Ložek V., 1973. *Příroda ve čtvrtohorách*. Academia, Praha, 372 str.

Máčka Z., Kirchner K., 2001. Recentní dynamika anastomózního říčního vzoru řeky Moravy v Hornomoravském úvalu (Česká rep.). *Geomorphologia Slovaca*, 1: 69 – 73.

Meier L. P., Kahr P., 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetranine and tetraethylenepentamine. *Clays and Clay Minerals*, 47: 386-388.

Mihaljevič M., Zuna M., Ettler V., Šebek O., Strnad L., Goliáš V., 2006. Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Sci. Total Environ.*, 372: 334-344.

Newland L. W., Daum K. A., 1982. Lead. In: Hutziger O. (ed.) *The handbook of Environmental Chemistry*. 1st ed., Volume 3, Part B, Anthropogenic compounds. Springer, Berlin, str. 1-24.

Novák M., Emmanuel S., Vile M. A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder R. K., Vaněček M., Štěpánová M., Břízová E., Hovorka J., 2003. Origin of lead in eight Central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology* 37: 437 - 445.

Nováková T., 2009. *Geochemické a izotopové datování recentních povodňových sedimentů řeky Moravy*, MS diplomová práca, katedra geochemie PrF Praha, 82 str., 13 príl.

Pilařová Z., 2008. *Historické a současné povodně na řece Moravě a jejich dopady na ukládání sedimentů v oblasti Strážnického Pomoraví,* MS diplomová práca, katedra geografie PrF MU Brno, 88 str.

Quitt E., 1971. *Klimatické oblasti Československa.* 1st ed., Studia Geographica 16, ČSAV, Brno. 73 str.

Salomons W., Förstner U., 1984. *Metals in hydrocycle*. Springer – Verlag, Berlin, 349 str.

Sutherland R. A., Tack F. M. G., 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 454: 249–257.

Vasile G. D., Nicolau M., Vladescu L., 2008. Zinc speciation in sediments from a polluted river, as an estimate of its bioaccesibility. *Environ Monit Assess, DOI 10.1007/s10661-008-0658-y*.

Weiss a kol., 1983. *Metody chemické analýzy nerostných surovin*. 1st ed., Ústredný ústav geologický, Praha, 88 str.

Weiss D., Shotyk W., Kempf O., 1999. Archives of atmospheric lead pollution. *Naturwissenschaften*, 86: 262–275.

Vlček, V. a kol., 1984. *Vodní toky a nádrže*. Zemepisný lexikón ČSR. Academia, Praha, 315 str.

www stránky

(http://klasifikace.pedologie.czu.cz/). 25.8.2010