

Geochemické a izotopové datování povodňových sedimentů

**Geochemical and isotopic dating
of floodplain sediments**



Tereza Nováková

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

Disertační práce

Tereza Nováková



**GEOCHEMICKÉ A IZOTOPOVÉ DATOVÁNÍ POVODŇOVÝCH
SEDIMENTŮ**

*GEOCHEMICAL AND ISOTOPIC DATING OF FLOODPLAIN
SEDIMENTS*

Školitel disertační práce:
prof. RNDr., Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2014

PŘEDMLUVA

Předložená disertační práce, vedená v rámci studijního programu Aplikovaná geologie na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze, je shrnutím výsledků studia povodňových sedimentů.

Ke shrnujícímu textu jsou přiloženy následující rukopisy, které byly připravovány v průběhu studia. V rámci shrnujícího textu jsou pak citovány jako **PŘÍLOHY I-IV**.

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 stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Strážnické Pomoraví, Czech republic from the last millennium. *CATENA* 80 (2): 106 -121.

Matys Grygar T., **Nováková T.**, Mihaljevič M., Strnad L., Světlík I., Koptíková L., Lisá L., Brázdil R., Máčka Z., Stachoň Z., Svitavská-Svobodová H., Wray D. S. (2011). Surprisingly small increase of the sedimentation rate in the floodplain of Morava River in the Strážnice area, Czech Republic, in the last 1300 years. *CATENA* 86: 192-207.

Matys Grygar T., Sedláček J., Bábek O., **Nováková T.**, Strnad L., Mihaljevič M. (2012). Regional Contamination of Moravia (South-Eastern Czech Republic): Temporal Shift of Pb and Zn Loading in Fluvial Sediments. *WATER AIR SOIL POLL* 223: 739-753.

Nováková T., Matys Grygar T., Bábek O., Faměra M., Mihaljevič M., Strnad S. (2013). Distinguishing regional and local sources of pollution by trace metals and magnetic particles in fluvial sediments of the Morava River, Czech Republic. *J SOILS SEDIMENTS* 13:460–473.

PODĚKOVÁNÍ

Ráda poděkovala svému školiteli, prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc., za odborné rady a ochotu pomoci vždy, když bylo potřeba a za provádění ICP MS analýz.

Jemu i jeho kolegům z ÚGMNZ a z LGÚ bych také ráda vyjádřila dík za pohodové a motivující prostředí, které ve škole vytvářeli. Za pomoc se zpracováním a přípravou vzorků v laboratoři bych ráda poděkovala paní Marii Fayadové, a paní Ivě Kolínské děkuji za ochotu pomoci vždy, když mi občas grantový papírkrám začínal přerůstat přes hlavu.

Tomáš Matys Grygar, můj současný boss a konzultant v jedné osobě, má mé díky a uznání nejen za to, že občas přimhouřil oko a nechal mne pracovat na doktorátu (což mi často zároveň znemožňovalo práci na aktuálních vědeckých projektech v jeho laborce), ale zejména za čas, který si na mne byl vždy schopen udělat. Nicméně bez spolupráce a podpory ze strany jeho skvělého týmu z Laboratoře environmentální geochemické analýzy na Ústavu anorganické chemie v Řeži (původně Analytické laboratoře) by nebylo možné zpracovat takové množství vzorků a provést spoustu analýz – takže Zuzko, Jano, Petře a Radko – díky!

A samozřejmě bych ráda poděkovala Verče Gemeinerové a Kristýně Kotkové, jejichž tvrdá práce na jejich diplomkách vedených v rámci mých GAUKových projektů, výrazně napomohla k jejich řešení.

Dále bych ráda poděkovala mému druhému konzultantovi, Ing. Ivo Světlíkovi, PhD a jeho týmu v laboratoři Oddělení dozimetrie záření (ÚJF AV ČR) za přátelské pracovní prostředí a spolupráci při datování vzorků.

Velké díky také patří rodině a přátelům, kteří mne podporovali po celou dobu studia.

Tato disertační práce vznikla za finanční podpory projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 0021620855), Grantové agentury ČR (projekt č. č. IAAX00130801, odpovědný řešitel RNDr. J. Kadlec, Ph.D.) a Grantové Agentury Univerzity Karlovy (projekty GA UK 46210 a 545512).

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně pod vedením školitele prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc., konzultantů RDNr. Tomáše Matyse Grygara, CSc. a Ing. Ivo Světlíka, Ph.D., a že veškeré použité zdroje jsou řádně citovány v seznamu literatury.

V Praze, dne 24. 4. 2014

.....
Tereza Nováková

ABSTRAKT

V řadě evropských zemí říční systémy představují nejrozšířenější a nejdostupnější sedimentární prostředí ke studiu historického vývoje dané oblasti a hodnocení vlivu antropogenních aktivit a míry znečištění na lokální či regionální úrovni. Studium říčních sedimentů je však komplikováno jejich náchylností ke změnám morfologie koryta, dynamiky toku a k recyklaci starých sedimentárních záznamů, ať již způsobených přirozeně - povodňovými událostmi nebo vlivem člověka (změny využití krajiny, vodohospodářské stavby). Individuální přístup ke každé řece, znalost způsobu ukládání jejích sedimentů, výplně říční nivy a následná identifikace zastoupených sedimentárních těles – tzv. facií jsou ke studiu sedimentárních záznamů nezbytné. Charakter a litologické složení uložených sedimentárních facií totiž ovlivňují koncentrace zájmových rizikových prvků a jedině vhodně zvolené místo odběru vzorků, správný faciální popis a provedení stratigrafická korelace profilů jsou zárukou správné interpretace získaných dat. V řadě zemí však dosud neexistují legislativní nástroje respektující přirozenou variabilitu sedimentárních záznamů ani jednotná metodika hodnocení míry znečištění sedimentů.

Regionální kontaminace a identifikace zdrojů lokálního znečištění rizikovými prvky (Pb, Zn, Cu, ...) a magnetickými částicemi v průběhu posledních staletí byla studována v sedimentech řeky Moravy, v oblasti mezi Litovelským a Strážnickým Pomoravím, včetně oblasti soutoku řeky Moravy s řekou Dřevnicí, zahrnující průmyslovou oblast Zlína a Otrokovic. Vzorky byly pro porovnání odebírány ze tří typů sedimentárních facií - z nárazových břehů, z nivních sedimentů pomocí ručně vrtaných 2-4 m hlubokých vrtů napříč nivou a také ze břehů regulovaných koryt. Poté byla provedena prvková analýza vzorků pomocí rentgenové fluorescence (ED XRF), kalibrovaná výsledky získanými pomocí hmotnostního spektrometru (ICP MS), kde bylo také stanoveno izotopové složení olova. Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla využita pro stanovení obsahu expandabilních jílových minerálů a pomocí hmotnostní magnetické susceptibilitě byl stanoven obsah magnetických částic. K datování sedimentů byly využity aktivity ^{137}Cs a ^{210}Pb .

Výsledky z ED XRF a CEC umožnily litologický a faciální popis sedimentárních profilů. Chemostratigrafické korelace hloubkových profilů zájmových prvků pomohly k odhalení migrací prvků v propustných vrstvách sedimentů s vyšším obsahem písku a ve všech profilech v hloubkách > 1.5 m ve vrstvách obsahujících oxyhydroxidy Fe a Mn vzniklé střídáním oxidačně-redukčních podmínek při kolísání hladiny spodní vody. Ve všech profilech pak byla ve svrchních částí přítomna vrstva s antropogenně zvýšenými koncentracemi rizikových prvků a magnetických částic a pod ní se nacházela vrstva s jejich nízkými litogenními (preindustriálními) hodnotami. V těchto částech profilů byla poté provedena normalizace rizikových prvků k eliminaci vlivu rozdílné litologie sedimentů, stanoveny funkce litologenního pozadí dané oblasti a provedeno hodnocení míry znečištění pomocí výpočtu faktoru nabohacení (EF – „*enrichment factor*“).

Bylo zjištěno, že nivní sedimenty jsou vhodné pro hodnocení průměrného regionálního znečištění, jehož míra (dle hodnot EF ~1,5 – 3) odpovídá mírně znečištěné oblasti. Využití nárazových břehů bylo omezeno migrací prvků v propustných vrstvách a sedimenty odebrané z břehů regulovaných koryt jsou (pro svou chybějící stratigrafii a známky post-depoziční migrace prvků) vhodné pouze pro hodnocení aktuální kontaminace a odlišení vlivu lokálních zdrojů znečištění – v tomto případě průmyslové oblasti kolem Zlína a Otrokovic. Na základě datování pomocí ^{137}Cs a ^{210}Pb a datování pomocí koncentrací Pb a Zn byl počátek nárůstu koncentrací rizikových prvků a magnetických částic stanoven na konec 19. a počátek 20. století. Toto zjištění odpovídá historickému vývoji industrializace oblasti.

SUMMARY

River systems are the most widespread sedimentary environment in many European countries and can be hence used for study of historical development of contamination and for evaluation of the anthropogenic impact influence at the local or regional level. The study of river sediments, however, is complicated by changes of channel morphology and sedimentation dynamics and redeposition of old sediments, whether caused naturally (flood events) or by human impact (land use changes or building of water management structures), which leads to deposition of various sedimentary facies.

Identification of sedimentary facies within floodplain fill is hence necessary - character (lithology) of deposited facies influences the spatial distribution of pollutants within floodplains. Suitable sampling sites strategy and chemostratigraphic correlations of depth profiles guarantee a correct interpretation of obtained data. However, in many countries, there are still no legislative tools or universal methodology for contamination assessment respecting natural variability of sedimentary records.

Regional contamination during the last centuries and identification of local pollution sources of risk elements (Pb, Zn, Cu, ...) and magnetic particles have been studied in the sediments of the Morava River, in the area between the Litovelské and the Strážnické Pomoraví, including the confluence of the Morava and the Dřevnice rivers where the industrial area (Zlín and Otrokovice) is situated. Samples were taken from three types of sediments – from erosion banks and floodplain sediments using hand- drilled 2-4 m deep cores and for comparison also from regulated channel banks. Element analysis of the samples was done by X-ray fluorescence (ED XRF); results were further calibrated with results of selected samples analysis done by ICP MS, where also Pb isotopic composition was determined. Cation exchange capacity (CEC) was used to determine content of expandable clay minerals and mass magnetic susceptibility was used for determination of magnetic particles content. Activities of ^{137}Cs and ^{210}Pb were used for dating of sediments.

ED XRF and CEC results allowed the description of facies and lithology of sedimentary profiles. Chemostratigraphic correlations of depth profiles were used for identification of risk elements and magnetic particles migration in permeable layers with higher sand content and in layers at depths > 1.5 m where changes of concentrations of risk elements, magnetic particles and Fe and Mn oxyhydroxides occurred due to the changes of redox conditions caused by water table level fluctuations. In the upper part of all profiles were layers with anthropogenically elevated concentrations of risk elements and magnetic particles which were deposited on layers with lower lithogenic background (pre-industrial) values of risk elements. Lithogenic values were further used for risk elements normalization to eliminate the influence of different lithology and to establish lithogenic background functions. Contamination assessment was done by calculating of enrichment factors (EF).

Floodplain sediments are useful for evaluation of averaged regional pollution (EF ~1.5 - 3, which indicates minor pollution). Use of erosion banks is restricted by migration of elements in permeable layers and regulated river channel banks sediments (with signs of post - deposition migration of risk elements and without stratigraphy) are suitable for only the evaluation of actual contamination and for distinguishing the local sources of pollution influence (the industrial areas in Zlín and Otrokovice cities). Dating of sediments (based on ^{137}Cs and ^{210}Pb dating methods and also on indirect dating by changes of Pb and Zn concentrations) allowed dating of the beginning of risk elements and magnetic particles concentrations increase to the end of the 19th and beginning of the 20th century, which corresponds to the historical development of the industrialization in the area.

OBSAH

1. ÚVOD	1
1.1 CÍLE PRÁCE	2
1.2 ŘÍČNÍ SEDIMENTY	2
1.3 RIZIKOVÉ PRVKY, IZOTOPY OLOVA A MAGNETICKÉ ČÁSTICE	5
1.4 DATOVÁNÍ ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ	10
1.5 HODNOCENÍ KONTAMINACE ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ	11
2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	13
2.1 CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉHO ÚZEMÍ	13
2.2 ODBĚR VZORKŮ A VYUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	17
3. VÝSLEDKY	20
3.1 IDENTIFIKACE ZASTOUPENÝCH FACÍ	20
3.2 CHEMOSTRATIGRAFICKÁ KORELACE ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ	21
3.3 GEOCHEMICKÉ A IZOTOPOVÉ DATOVÁNÍ POMOCÍ ^{210}Pb & ^{137}Cs	30
3.4 VÝPOČET FAKTORU NABOHACENÍ (EF)	31
4. DISKUZE	34
4.1 FACIÁLNÍ POPIS SEDIMENTÁRNÍCH PROFILŮ	34
4.2 ZÁVISLOST KONTAMINANTŮ NA SEDIMENTÁRNÍCH FACÍCH	35
4.3 HISTORICKÝ VÝVOJ KONTAMINACE	38
4.4 HODNOCENÍ MÍRY KONTAMINACE	40
5. ZÁVĚR	43
6. LITERATURA	45

SEZNAM PŘÍLOH

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 stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Strážnické Pomoraví, Czech republic from the last millennium. *CATENA* 80 (2): 106 -121. (IF= 1.889)

Matys Grygar T., **Nováková T.**, Mihaljevič M., Strnad L., Světlík I., Koptíková L., Lisá L., Brázdil R., Máčka Z., Stachoň Z., Svitavská-Svobodová H., Wray D.S. (2011). Surprisingly small increase of the sedimentation rate in the floodplain of Morava River in the Strážnice area, Czech Republic, in the last 1300 years. *CATENA* 86: 192-207. (IF= 1.889).

Matys Grygar T., Sedláček J., Bábek O., **Nováková T.**, Strnad L., Mihaljevič M. (2012). Regional Contamination of Moravia (South-Eastern Czech Republic): Temporal Shift of Pb and Zn Loading in Fluvial Sediments. *WATER AIR SOIL POLL* 223: 739-753. (IF= 1.625)

Nováková T., Matys Grygar T., Bábek O., Faměra M., Mihaljevič M., Strnad S. (2013). Distinguishing regional and local sources of pollution by trace metals and magnetic particles in fluvial sediments of the Morava River, Czech Republic. *J SOILS SEDIMENTS* 13:460–473. (IF= 1.863)

1. ÚVOD

Sedimentární archívy posledních staletí a tisíciletí jsou využívány v globálním měřítku pro studium variability pozdně holocenního klimatu a globálního oteplování.

V regionálním a lokálním měřítku pak pomáhají při studiu lokálních environmentálních změn a historického vývoje menších oblastí (např. Macklin *et al.*, 2006). V moderních geovědách jsou k tomuto využívány zejména mořské (např. Covelli & Fontolan, 1997) a jezerní sedimenty (např. Farmer *et al.*, 1997), které mohou někdy splňovat podmínku podrobného a spojitého záznamu.

Ke studiu holocenní fluvialní aktivity (Macklin *et al.*, 2006) a zejména v regionálních a lokálních studiích, kde chybí jiné kontinuální sedimentární záznamy (např. jezerní), se v poslední době využívají zejména sedimenty velkých řek (např. Middelkoop, 2000). Nivní sedimenty jsou nejrozšířenějším sedimentárním prostředím v mnoha (nejen evropských) zemích, a díky jejich sedimentárním záznamům můžeme dnes monitorovat a rekonstruovat historický vývoj znečištění v regionálním a lokálním měřítku.

Fluvialní sedimenty totiž velmi dobře zaznamenávají vliv zemědělských a průmyslových aktivit. Platí to zejména v oblastech, které v minulosti zaznamenaly výrazné změny využití krajiny („*land use*“), zvýšenou průmyslovou aktivitu, či vodohospodářské regulace toku. Na tyto změny řeky reagují změnou dynamiky toku a morfologie koryta a následně změněnou mírou původně přirozeně probíhajícího odnášení dříve uložených sedimentů a jejich ukládání v jiné části povodí. Tyto jevy jsou důležité zejména při studiu možné remobilizace a redepozice ekologických zátěží, pocházejících z historické těžby či jiné komplexní průmyslové činnosti (např. Lewin & Macklin, 2003; Macklin *et al.*, 2006; Dotterweich, 2008). Využitelnost říčních sedimentů jako spolehlivého archívu je omezená - studie z posledních let ukazují, že stadium říčních sedimentů vyžaduje individuální přístup ke každé řece, zejména kvůli složitým procesům, které probíhají při utváření vzhledu a tím způsobenou variabilitu prostorové struktury říční nivy v dané oblasti (např.; Schirmer, 2005; Erkens *et al.* 2009; Hoffmann *et al.*, 2009). Vždy je nutné brát ohled na dynamiku sedimentace každé řeky, danou individuálním vývojem říčního systému v čase (např. Lewin & Macklin, 2003; Macklin *et al.*, 2006; de Moor *et al.*, 2008; Macklin & Lewin, 2008).

Pro analýzu míry kontaminace se jako nezbytný ukazuje výběr vhodného místa odběru vzorků, který je podmíněn správným provedením identifikace zastoupených sedimentárních facií (Houben, 2007). Při interpretaci sedimentárních záznamů a hodnocení míry jejich kontaminace však nelze uplatnit žádnou univerzální metodiku (Rubio *et al.*, 2000). V řadě zemí navíc chybí efektivní legislativní nástroje, umožňující posouzení míry znečištění říčních sedimentů s ohledem na možnou přirozenou variabilitu sedimentárních záznamů (Newman & Watling 2007).

Z výše uvedeného je zřejmé, že studium kontaminace nivních sedimentů, které je předmětem dalšího výzkumu, vyžaduje komplexní interdisciplinární přístup a poznatky z oboru fluvialní geomorfologie, sedimentologie, geoinformatiky, analytické chemie a geochemie.

1.1 CÍLE PRÁCE

Cílem disertační práce bylo provést geochemické a izotopové datování fluvialních sedimentů řeky Moravy a nalezení vztahů mezi koncentracemi zájmových rizikových prvků v nivních sedimentech, jejich hloubkou a polohou v nivě a procesy, které je ovlivňují. Mezi dílčí cíle patřilo zejména:

- i)* provedení faciálního popisu sedimentů pomocí „proxy“ metod
- ii)* popis chování a případné mobility zájmových rizikových prvků (Pb, Zn, Cu, Cr, Ni) a magnetických částic v sedimentárních profilech
- iii)* vyhodnocení míry kontaminace rizikovými prvky a odlišení regionálních a lokálních zdrojů znečištění v povodí řeky Moravy
- iv)* rekonstrukce historického vývoje znečištění sedimentů řeky Moravy v oblasti mezi Litovelským a Strážnickým Pomoravím v průběhu posledních 100-200 let pomocí přímých a nepřímých datovacích metod.

1.2 ŘÍČNÍ SEDIMENTY

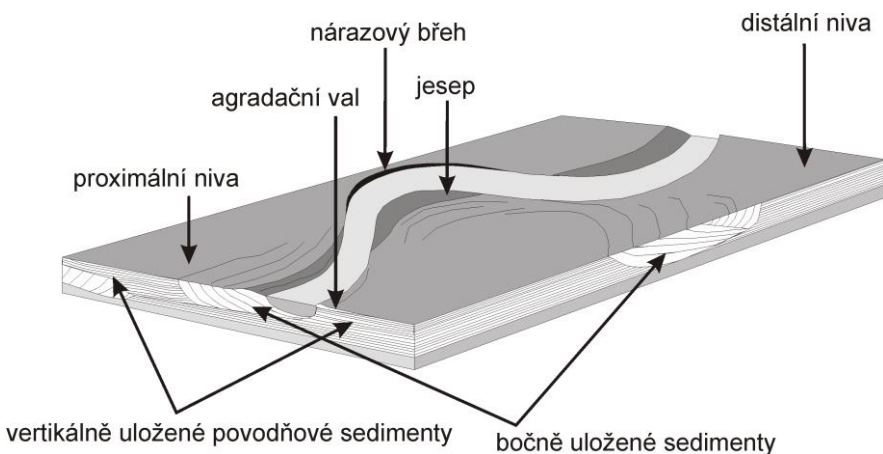
Říční systémy jsou nejrozšířenějším, ale také asi nejkomplikovanějším sedimentárním kontinentálním prostředím mírného podnebného pásu. Nezbytnou podmínkou k tomu, aby mohly být využity jako sedimentární geochemické archívy, je velká plocha povodí a vytváření spojitého a nepřerušovaného sedimentárního záznamu. Takové podmínky splňují nejčastěji povodí velkých řek (např. Middelkoop, 2000). Nevýhodou říčních sedimentů je jejich náchylnost ke změnám po povodňových událostech či regulacích toku v dané oblasti, následované změnou morfologie koryta a tím i změnou dynamiky sedimentace, projevující se recyklací uložených sedimentů a jejich opětovným ukládáním (redepozicí) v jiné části říčního systému. Nalezení neporušeného záznamu v nich bývá proto obtížné (Lewin & Macklin 2003).

Všechny tyto procesy hrají významnou roli, neboť říční pochody mohou ovlivnit výsledné koncentrace zájmových prvků v daném sedimentu. Chování a přítomnost kontaminantů v sedimentárním záznamu silně závisí především na konkrétních sedimentárních faciích. Sedimentární facie je definována jako význačný znak či soubor znaků, které mohou charakterizovat ukládané sedimentární jednotky nebo celky a které se vztahují k podmínkám nebo prostředí jejich vzniku.

Ukládání rozdílných sedimentárních facií a jejich vzájemné prostorové vztahy jsou řízeny dynamikou pohybu koryta dané řeky, ta je individuální v čase a je možno ji posoudit na základě historických map (PŘÍLOHA II). Důležitá je i hydrologie toku, sezónní extrémy průtoků a regulace toku. Prostorové uspořádání facií v nivě pak definuje tzv. architekturu výplně říční nivy a odlišení jednotlivých sedimentárních facií pak umožňuje stratigrafickou korelaci napříč nivou. K tomuto účelu je možné v terénu využít geofyzikální měření, ze kterého je patrné vnitřní uspořádání jednotlivých sedimentárních vrstev (Matys Grygar *et al.*, 2013). Vytvoření faciálního popisu však vyžaduje znalosti fluvialní geomorfologie a sedimentologie. Předběžně lze některé facie

odlišit podle rozdílné textury a zrnitosti a jejich vývoje s hloubkou už při terénním odběru, některé facie však není možné rozlišit pouhým okem a je zapotřebí využít dostupných laboratorních analýz (PŘÍLOHA I). Tento přístup ovšem vyžaduje porovnání a analýzu velkého množství vzorků a dat. Nejčastějším způsobem odběru vzorků sedimentů je „provrtání“ nivy v liniích kolmo ke směru toku ve vzdálenostech odběrových míst menších, než je šířka koryta, analýza velkého množství vzorků a následný popis prostorového uspořádání říční nivy a zastoupených sedimentárních fací (Houben, 2007; Notebaert *et al.*, 2011).

Různé sedimentární facie najdeme v různé míře zastoupené v individuálních říčních systémech. Například v nivě přirozeně meandrující řeky převládá proces tzv. agradace – tj. proces postupného zvyšování úrovně nivy postupujícím svislým ukládáním sedimentů, například po povodňových událostech a je zde možné odlišit několik jejich základních typů (Nováková, 2009, PŘÍLOHA I a II). Jednotlivé sedimentární facie a jejich prostorové vztahy v nivě agradující řeky jsou na Obr. 1, kde je znázorněn korytový (meandrový) pás a přilehlá okolní niva a ukázány prostorové vztahy mezi jednotlivými faciemi tvořícími výplň nivy.



Obr. 1. Prostorové znázornění sedimentárních fací agradující řeky s nivní výplní tvořenou svisle a bočně uloženými sedimenty (upraveno dle Nováková *et al.*, v recenzním řízení).

Podél každé řeky je možno vymezit úzký korytový (meandrový) pás, ve kterém se již delší dobu pohybuje říční koryto. Korytový pás bývá tvořen hrubším materiálem – pískem, štěrky, balvany, a bývá náchylnější na přepracování materiálu během povodňových událostí. Zde je největší podíl tzv. bočně ukládaných sedimentů, vznikajících procesem tzv. laterální akrece (dochází například ke vzniku jeseňů či agradačních valů, viz Obr. 1).

Ve vzdálenější části nivy pak převládá stabilnější prostředí - zde dochází k ukládání sedimentů pouze při povodňových událostech procesem tzv. vertikální akrece, tj. agradace, vznikají svisle uložené povodňové sedimenty („*overbank fines*“), tvořené jemnějším materiálem – prachem či jílem - např. sedimenty proximální a distální nivy (viz Obr. 1).

Ve většině říčních systémů přirozeně dochází ke změnám polohy a tvaru koryta v čase - řeky často v průběhu staletí překládají svá koryta napříč nivou, proto je v mnoha případech uspořádání nivní výplně složitější, než je znázorněno na Obr. 1 a sedimenty různých sedimentárních facií se tak navzájem překrývají (Bridge, 2003; Miall, 2006).

Řeka transportovaný materiál třídí zejména podle jeho zrnitosti - korytové sedimenty a sedimenty jesepů obsahují nejhrubší materiál a většinou tvoří spodní část většiny profilů odebraných v nivě. Jesepy jsou nejčastěji ukládány v přímé blízkosti aktivního koryta, sediment je zde nejen ukládán, ale také přepracováván, sedimentární prostředí je proto nestabilní a stratigrafie sedimentů je složitá a obtížně zjištělná. Sedimenty nárazových břehů jsou nejvíce ovlivňovány během povodňových událostí, kdy zde dochází převážně k erozi a odnosu materiálu.

Ve svrchní části nivní výplně, blízko koryta a na nárazových březích, obvykle najdeme sedimenty agradačních valů, které jsou tvořeny hrubší a charakterem spíše odpovídají sedimentům koryta, často bez přítomnosti jílové frakce, a které jsou ukládány po obou stranách koryta. Šířka jejich pásu podél toku řeky pak bývá několikanásobkem šířky koryta. Jedná se o poměrně nestabilní sedimentární prostředí – sedimentace je zde nerovnoměrná (podobně jako v případě jesepových sedimentů), ovlivněná jednotlivými povodňovými událostmi.

Směrem dále do nivy pak najdeme jemnější sedimenty proximálních nivních sedimentů. V ještě vzdálenějších částech nivy jsou ukládány nejjemnější sedimenty distální nivy. Sedimentární prostředí je zde nejstabilnější, sedimentace nejpomalejší, riziko přepracovávání sedimentů řekou nejmenší, a hlavním rušivým vlivem je bioturbace, tj. činnost žížal, krteků, divokých prasat či kořenů rostlin (PŘÍLOHA I). V typickém případě agradující řeky s bočně se pohybujícím korytem sedimenty distální nivy nahoru zjemňují (Bridge, 2003).

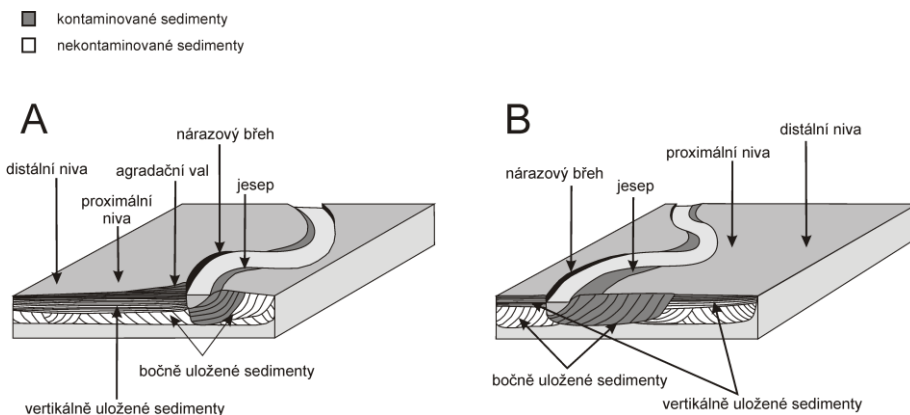
Výplně niv jednotlivých říčních systémů se liší podle poměru zastoupení bočně a svisle uložených sedimentů. Bočně a svisle uložené sedimenty mají jiné prostorové uspořádání a tím je ovlivněna také obsažená informace o historickém vývoji. Fakt, že izochrony v sedimentárním záznamu jsou buď takřka vodorovné (agradace v distální nivě), nebo silně ukloněné (v korytovém pásu, viz Obr. 2), ukazuje, jak důležitá je znalost nivní architektury (určené na základě sedimentárního záznamu), před jakýmikoli úvahami o historickém vývoji znečištění.

Obecně ale platí, že v případě agradující řeky dochází k rovnoměrnému ukládání sedimentárních vrstev skoro v celé šířce nivy (viz Obr. 2A), nejstarší vrstvy (s nejstarší kontaminací nebo neznečištěné) proto najdeme ve větších hloubkách profilů v kterékoliv části nivy (Bridge 2003).

Oproti tomu sedimenty řeky s převládajícím bočním ukládáním aktuálně transportovaného sedimentu, vzniklého přepracováním a redepozicí starého materiálu, mají jinou strukturu (viz Obr. 2B). V tomto typu sedimentárního prostředí nejmladší sedimenty, které vykazují moderní kontaminaci v celé své hloubce, najdeme uložené

nejblíže k aktivnímu korytu řeky, a nejstarší sedimenty s informací o historické kontaminaci již buď vůbec neexistují, protože byly přepracovány a redeponovány a jejich historický záznam byl resetován, nebo je možné je nalézt jen v nejvzdálenější části nivy (např. Notebaert *et al.*, 2011).

Správné určení dynamiky sedimentace a tím i chování při ukládání sedimentů je tedy nezbytnou součástí studia výplní říčních niv a jejich kontaminace (Notebaert *et al.*, 2011, Matys Grygar *et al.*, 2013).



Obr. 2. Prostorové rozložení kontaminantů pro dva odlišné typy ukládání sedimentů v nivě: 2A: niva s převládající agradací, tenké linie v sedimentárních tělesech jsou znázorněné izochronní povrchy; 2B: niva s převládajícími bočně uloženými sedimenty. (upraveno dle Nováková *et al.*, v recenzním řízení).

1.3 RIZIKOVÉ PRVKY, IZOTOPY OLOVA A MAGNETICKÉ ČÁSTICE

Spalování fosilních paliv, chemický průmysl, výroba průmyslových hnojiv a pesticidů a v neposlední řadě také spalování odpadů přispívají ke zhoršení stavu životního prostředí v mnoha oblastech (např. Martin, 1997). Zvýšení koncentrací potenciálně rizikových prvků (např. Pb, Zn, Cd,..) a dalších látek (např. PCB, DDT) v prostředí je celosvětovým problémem, neboť zde postupně dochází k jejich akumulaci, například v sedimentech, odkud se mohou dostávat dále do potravního řetězce organismů, včetně člověka.

Evropské říční sedimenty jsou ovšem znečištěné nejen v místech se zvýšenou antropogenní činností, tj. regionech s významnými lokálními zdroji znečištění, ale také v odlehlých oblastech bez výraznější průmyslové činnosti. Většinou se ovšem nejedná o znečištění ve smyslu ohrožení bezpečnosti a zdraví, ale o měřitelné zvýšení koncentrací prvků a magnetických částic.

Koncentrace rizikových prvků v říčních sedimentech se studují zejména v regionech zasažených těžebním či metalurgickým průmyslem (Borůvka *et al.*, 1996;

Middelkoop 2000; Hudson-Edwards *et al.*, 1998; Ciszewski, 2003; Ciszewski & Malik 2004; Ettler *et al.*, 2006; Žák *et al.*, 2009). Zvýšení koncentrací těžkých kovů (Swennen & Van der Sluys 2002; Novák *et al.*, 2003; Ettler *et al.*, 2004) a magnetických částic (Kapička *et al.*, 2000; Knab *et al.*, 2006; Matýsek *et al.*, 2008) pocházejících z lidské činnosti, je běžným jevem, pozorovaným v environmentálních archívech.

Magnetické částice vznikají v půdě pedogenetickými procesy, reprezentovány jsou převážně minerály magnetitem (Fe_3O_4) a maghemitem ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$). Kromě litogenních magnetických částic, přinesených spolu se sedimenty z povodí, a pedogenních magnetických částic se v sedimentu vyskytují také magnetické částice antropogenního původu – tzv. sférule. Sférule jsou tvořeny většinou alumosilikáty, oxidy Fe nebo jejich kombinací. Magnetické částice antropogenního původu se běžně dostávají do prostředí atmosférickou depozicí, jsou přítomny například v prachu vzniklém při spalování fosilních paliv (hlavně uhlí), jejich zdrojem může být také automobilová doprava a průmyslová výroba (Kapička *et al.*, 2000).

Zvýšené koncentrace Pb v prostředí bývají doprovázeny také změnou izotopické signatury Pb. Olovo má celkem čtyři izotopy, stabilní ^{204}Pb a produkty rozpadových řad ^{238}U , ^{235}U a ^{232}Th - izotopy ^{206}Pb , ^{207}Pb a ^{208}Pb . Změny izotopického složení olova v daném materiálu jsou velmi užitečným nástrojem pro zjištění přítomnosti průmyslového znečištění a také k určení zdroje olova. Běžné litogenní Pb ve Střední Evropě má například zastoupené větší množství lehčích izotopů ^{206}Pb než Pb pocházející ze spalování uhlí či používání olovnatého benzínu (např. Novák *et al.*, 2003; Ettler *et al.*, 2004).

Průměrné litogenní hodnoty přírodního Pb jsou pro poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,19-1,22 pro Střední Evropu, 1,18 – 1,20 pro Pb pocházející ze spalování evropského uhlí a 1,12-1,16 pro olovnatý benzín využívaný v Evropě (Novák *et al.*, 2003; Mihaljevič *et al.*, 2009). Průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve svrchních vrstvách půdního pokryvu v České republice pak jsou ~ 1,167 (pravděpodobně důsledek difúzního znečištění)(Sucharová *et al.*, 2014). Nicméně není jednoduché odlišit izotopy pocházející ze spalování olovnatého benzínu a ze spalování uhlí (Komárek *et al.*, 2008).

V poslední době je věnována pozornost také zemědělským oblastem bez přítomnosti větších zdrojů antropogenního znečištění (Martin, 2000; Desenfant *et al.*, 2004; de Vleeschouwer *et al.*, 2009; Kadlec *et al.*, 2009; PŘÍLOHA III; IV). Tyto studie se zabývají také „čistými“ oblastmi, které jsou od potenciálních zdrojů antropogenního znečištění velmi vzdáleny, nicméně svrchní vrstvy profilů v půdách, sedimentech či rašelinách vykazují známky zvýšených koncentrací rizikových prvků, zejména Pb. Znečištění popsané v těchto oblastech pochází převážně ze spalování uhlí (které bylo dříve hlavním energetickým zdrojem) a z pozdějšího využívání olovnatého benzínu (Desenfant *et al.*, 2004; Komárek *et al.*, 2008), je způsobeno převážně dálkovým atmosférickým transportem a odráží tak dopad celoplošného znečištění dané oblasti (např. Renberg *et al.*, 2001; Shotyk *et al.*, 2002; Novák *et al.*, 2003, 2008; Zuna *et al.*, 2011).

Dálkový atmosférický transport polutantů má za následek, že mnoho evropských řek vykazuje určitý stupeň znečištění rizikovými prvky, pocházejícími z využívání průmyslových hnojiv a pesticidů, dopravy, spalování uhlí a také z historických průmyslových aktivit v daném regionu. V případě říčních systémů jsou následky atmosférického transportu zesílené také říčním transportem polutantů

ukládání spolu se sedimenty v povodí dané řeky. Tento někdy slabý, ale široce rozšířený signál antropogenní kontaminace, zaznamenaný v sedimentech velkých řek, se dá využít jako spolehlivý chronostratigrafický „marker“ či „izochrona“ (tj. charakteristická korelovatelná vrstva sedimentu, vytvořená v reakci na významnou změnu prostředí) vyznačující období počátku a vrcholu místní průmyslové revoluce (Middelkoop 2000 a 2002; Rumsby, 2000; Ciszewski 2003; Łokas *et al.*, 2010, Notebaert *et al.*, 2011; PŘÍLOHA II a III).

Takovýto regionální signál znečištění prostředí je možno využít jako „stopovač“ kolektivního příspěvku k celoplošné globální kontaminaci, a k identifikaci tzv. období antropocénu (Zalasiewicz *et al.*, 2011), které je možno definovat jako signál počátku celoplošného znečištění prostředí antropogenní činností, vytvářené převážně difuzními zdroji. Ten je možno zaznamenat i v relativně čistých oblastech, kde se nevyskytuje žádný významný současný lokální zdroj znečištění.

Z důvodů komplikovaného stratigrafického záznamu a možné mobility kontaminantů v sedimentárních profilech, nejsou nivní sedimenty jako geochemický archív se záznamem o historické kontaminaci tak často využívané jako například jezerní sedimenty (Farmer *et al.*, 1997; Bábek *et al.*, 2008), či rašeliniště (Weiss *et al.*, 1999; Novák *et al.*, 2003; Shotyk *et al.*, 2002; de Vleeschouwer *et al.*, 2009). Nivní sedimenty jako archívy znečištění byly zatím studovány hlavně v západní Evropě (Swennen & Van der Sluys 2002; Macklin *et al.*, 2006; Meybeck, 2007; Grosbois *et al.*, 2012).

1.3.1 Vertikální migrace rizikových prvků v sedimentárních profilech

Kvůli možné migraci zájmových prvků v nivních sedimentech je nutný speciální přístup, respektující komplexnost nivní architektury a rozdílnou dynamiku sedimentace každé řeky (Lewin & Macklin 2003; Miall, 2006). Jen tak je možné odlišit změnu koncentrací zájmových prvků, danou faciálním vývojem, od jejich vertikální migrace v profilu způsobené biogeochemickými procesy (Borůvka *et al.*, 1996; Martin, 2000; Kadlec *et al.*, 2009, Matys Grygar *et al.*, 2013).

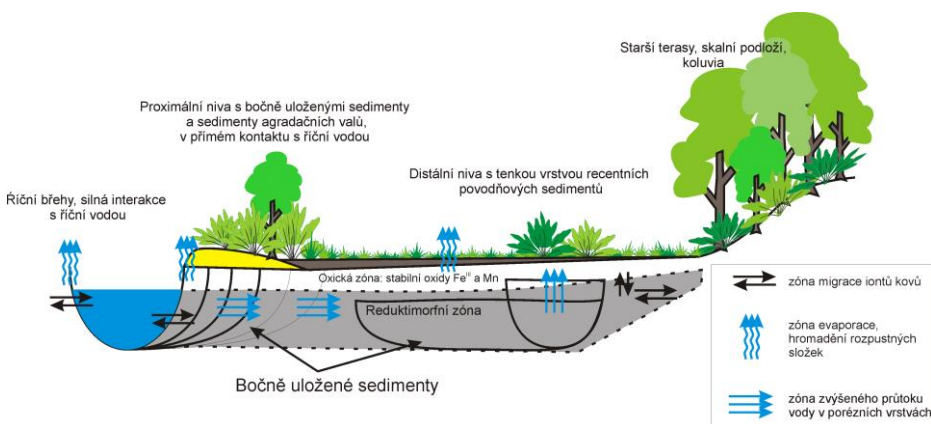
Při studiu hloubkových profilů těžkých kovů v sedimentech existují litologická a geochemická omezení, která brání jejich využití k nepřímému datování či hodnocení míry historického znečištění dané oblasti (PŘÍLOHA II). Je nutno brát v úvahu lokální geogenní anomálie a geochemickou variabilitu prostředí a také fakt, že většina prvků může podléhat migraci. Většina těžkých kovů se vyskytuje v přírodě přirozeně vázána na jílovou frakci, organickou hmotu či oxyhydroxidy železa a manganu. V případě říčních sedimentů se může jednat o migraci mechanickou (např. eroze a transport sedimentu při povodňových událostech, vliv třídění částic dle zrnitosti při sedimentaci) nebo migraci způsobenou chemickými reakcemi.

K mechanické vertikální migraci těžkých kovů, zejména těch, které jsou vázány na jílovou frakci, dochází zejména v případě profilů se zvýšeným obsahem hrubší frakce, tj. píslem či štěrkem, pozorované např. v aluviálních sedimentech řeky Odry (Ciszewski *et al.*, 2008). Také orba (Fernandez *et al.*, 2008; Matys Grygar *et al.*, 2013) či bioturbace (žížaly, krtci, kořeny rostlin) mohou narušit integritu svrchní části profilů a způsobit vertikální migraci rizikových prvků (např. Matys Grygar *et al.*, 2013).

Kromě mechanické migrace je u těžkých kovů a magnetických částic velká pravděpodobnost migrace v sedimentárním profilu chemickou cestou - například ve formě částic, roztoků či koloidů. Obsahy rizikových prvků podléhají po uložení změnám – může dojít k další mobilizaci a vertikální migraci iontů rizikových prvků. Spolehlivost hloubkových profilů rizikových prvků vystavených kontaktu s vodním prostředím je tak ovlivněna možností vertikální mobility zájmových prvků, například prvků kvůli redukční nestabilitě oxyhydroxidů železa a manganu (např. Du Laing *et al.*, 2009). Organická hmota a oxyhydroxidy Fe a Mn mohou být ovlivněny biochemickými procesy probíhajícími v sedimentárním profilu, způsobenými činností bakterií i rostlin, přičemž dochází k jejich degradaci a tím k uvolnění iontů rizikových prvků do vodního prostředí. Například ve spodních částech sedimentárních profilů je možno již při terénním odběru vzorků pozorovat vrstvy s tmavými „tečkami“. Jedná se o vysrážené konkréce černě zbarvených oxidů Mn^{III} nebo Mn^{IV} a žlutých až rezavohnědých oxidů Fe^{III} , které zde vznikly střídáním redukčních a oxidačních podmínek.

Změny redoxních podmínek jsou (zejména v sedimentech nárazových břehů) způsobeny kolísáním hladiny řeky, která ovlivňuje také kolísání hladiny podzemní vody v nivě (viz. Obr. 3). K chemické migraci rizikových prvků může dojít také zvětrávacími procesy původních sedimentárních částic s obsahem kontaminantů, jako jsou například sulfidické minerály pocházející z historické či současné těžby, při jejichž zvětrávání se snižuje pH a uvolňují se do prostředí vysoce mobilní ionty (Hudson-Edwards *et al.*, 1998).

Na Obr. 3 jsou znázorněny možné vlivy rozdílných sedimentárních prostředí (facií) na obsahy rizikových prvků v sedimentárních profilech v místech, kde dochází k migraci zájmových prvků a tím k nežádoucímu post-depozičnímu ovlivnění jejich koncentrací. Šipky znázorňují možnosti migrace zájmových prvků v závislosti na změnách hladiny podzemní vody a potenciální změnu zájmových prvků v závislosti na změně forem Mn a Fe oxidů v hloubkovém profilu.



Obr. 3. Průřez sedimentární výplně niv (upraveno dle Matys Grygar *et al.*, 2013).

1.3.2 Normalizace rizikových prvků

Při studiu koncentrací zájmových prvků v nivních sedimentech je nutno hloubkové profily prvků v nivních sedimentech posuzovat s ohledem na rozdílné sedimentační podmínky a vliv třídění materiálu při jeho ukládání (Lewin & Macklin, 2003; Miall, 2006). Vliv zrnitosti na koncentrace prvků je významným zdrojem prvkové variability v říčních sedimentech. Typickým příkladem v nivních sedimentech je „ředění“ skoro všech složek (prvků) křemenným pískem, jehož procentuální zastoupení kolísá bez přímé vazby na historii znečištění.

Tento vliv litologické variability a změn v zrnitosti sedimentů je možno odlišit a eliminovat pomocí faciálního popisu a stanovení hodnot geochemického (litogenního) pozadí rizikových prvků v dané oblasti. Ke stanovení hodnot litogenního pozadí, ke korekci či odstranění variability způsobené rozdílným tříděním sedimentu a k odhalení možných post-depozičních migrací zájmových prvků, se využívá tzv. normalizace rizikových prvků pomocí referenčního (normalizačního) prvku. Normalizace mimo jiné také umožňuje stanovit, jaké by byly koncentrace zájmových rizikových prvků v daném místě, pokud by nedošlo k jejich ovlivnění lidskou činností.

Koncentrace zvoleného normalizačního prvku by proto neměla být ovlivněna antropogenní činností (Weiss *et al.*, 1999; Ettler *et al.*, 2006; Herut & Sandler, 2006; Vijver *et al.*, 2008; Nováková, 2009; PŘÍLOHA I-IV) ani procesy probíhajícími v sedimentu po jeho uložení, jako jsou změny redoxních podmínek, absorpce a desorpce daného prvku na různé částice či pedogenetické procesy (Dung *et al.*, 2013). Zvolený normalizační prvek by také měl být přirozenou součástí ukládaného sedimentu a měl by být vázán v podobné zrnitostní frakci jako normalizovaný zájmový prvek.

Litogenní pozadí je lineární funkce (či polynomická funkce, v případě nerovnoměrné distribuce koncentrací studovaných prvků v různých zrnitostních frakcích) mezi nezávislou proměnnou (normalizačním prvkem) a závislou proměnnou (zájmovým rizikovým prvkem). Výsledné funkce litogenního pozadí pro danou oblast („*geochemical baseline*“), pomáhají popsat a vystihnout přirozenou variabilitu daného prvku v daném prostředí (půdě, sedimentu) v dané oblasti.

Zjištění geochemického pozadí zájmových prvků pomáhá k odlišení přirozených (litogenních) hodnot preindustriálního a antropogenního obsahu zájmového prvku v dané oblasti (Herut & Sandler, 2006). Litogenní (preindustriální) hodnoty požadových koncentrací zájmových prvků by proto měly být - z důvodu možnosti vzniku systematických chyb - stanovovány z podobného druhu sedimentu (ze stejné facie) jako je v antropogenně znečištěné vrstvě sedimentu (Reimann & Garrett, 2005; Sucharová *et al.*, 2012; Matys Grygar *et al.*, 2013).

Někdy je nutno použít pro různé zájmové prvky různé normalizační prvky, protože se mohou vyskytovat v různé závislosti na zrnitostních frakcích zastoupených v daném profilu (Matys Grygar *et al.*, 2013). Jako vhodné normalizátory je možno využít například Al, Ti, Rb, Fe, Zr, Sr (Covelli & Fontolan, 1997; Rubio *et al.*, 2000; Liu *et al.*, 2003; Desenfant *et al.*, 2004; Orescanin *et al.*, 2004; Ettler *et al.*, 2006; PŘÍLOHA III; Faměra *et al.*, 2013), ovšem Fe je zvoleno velmi nevhodně, protože v sedimentech nivní výplně dochází k jeho migraci (PŘÍLOHA III). V případě sedimentů řeky Jizery (Matys Grygar *et al.*, 2013) i Ploučnice (Majerová *et al.*, 2013) bylo využito rozdílných prvků pro rozdílné kontaminanty.

Ve většině studií znečištění říčních systémů ale nebylo normalizace a určení sedimentárních facií využito (např. Martin, 2000; Petrovský, 2001; Ettler *et al.*, 2004; Žák *et al.*, 2009).

1.4 DATOVÁNÍ ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ

K datování říčních sedimentárních záznamů z posledních 100-200 let nelze využít metodu datování pomocí ^{14}C . Zejména je to kvůli nejistotám radiokarbonové kalibrační křivky během posledních několika staletí, způsobené kolísáním sluneční aktivity, spalováním fosilních paliv a v neposlední řadě také vznikem nového ^{14}C v atmosféře v důsledku testování jaderných zbraní. Metoda ^{14}C je využitelná spíše k datování starších sedimentů, kde se vyskytují, zejména ve spodních částech profilů s vysokým obsahem jílové frakce, organické makrozbytky (uhlíky či kusy starých dřev). Tyto makrozbytky v anoxickém jílovém prostředí mohly zůstat zachovány a nedošlo k jejich oxidaci a tím i k jejich degradaci (PŘÍLOHA II; III). K datování recentních sedimentů se často využívá datovacích metod založených na analýze obsahu izotopů ^{137}Cs a ^{210}Pb .

^{137}Cs jako jediný radioaktivní izotop Cs ($t_{1/2} = 30.17 \pm 0,03$ let) v přírodě běžně nevzniká, do atmosféry se dostávalo jako důsledek testování jaderných zbraní v 50. - 60. letech 20. století, a poté po havárii jaderné elektrárny v Černobylu dne 26. 4. 1986. Zpět do prostředí a sedimentů se dostává atmosférickým spadem. Hloubkové profily aktivity ^{137}Cs se proto využívají ke stanovení stáří sedimentů. Maximální aktivita ^{137}Cs zpravidla odpovídá roku 1986 (Černobylská jaderná havárie) a období 50. – 60. let minulého století je někdy zaznamenáno jako nástup aktivit ^{137}Cs , pokud to umožňuje citlivost detekce a stabilita ^{137}Cs v sedimentárním profilu (PŘÍLOHA III). Izotopy ^{137}Cs se v prostředí vyskytují rozpuštěné ve formě solí a dále v sedimentu pak nasorbované na jílové frakci (hlavně na ilit) a spolu s ní jsou transportovány řekou a ukládány při povodňových událostech (Walling & He 1997; Van der Perk *et al.*, 2000). V takovém případě je ale chování a mobilita tohoto izotopu ovlivněna dynamikou sedimentace dané řeky. Navíc v sedimentech s vyšším obsahem hrubší frakce může docházet k mechanické migraci ^{137}Cs spolu s jemnější jílovou frakcí do spodních vrstev sedimentu či k jejich případnému nahromadění na jílovitější části sedimentárních profilů (Ciszewski, 2003; Ciszewski *et al.*, 2008).

Radioaktivní izotop ^{210}Pb se v přírodě vyskytuje jako přirozený člen rozpadové řady ^{238}U . Datování pomocí ^{210}Pb ($t_{1/2} = 22,3$ let) je možné pouze u vzorků starých maximálně 100-120 let. ^{210}Pb se do prostředí se dostává přirozenou cestou, vzniká jako produkt rozpadu plynného ^{226}Rn , který se uvolňuje do atmosféry z geologického podloží, v atmosféře se přeměňuje na ^{222}Ra a následně rozpadem ^{222}Ra vzniká ^{210}Pb . Takto vzniklé ^{210}Pb v atmosféře vydrží cca 10 dnů a poté se dostává atmosférickou depozicí zpět na povrch, do půdy a sedimentů. Zde se váže na organickou hmotu, oxyhydroxidy Fe a Mn či na jílovou frakci a je dále transportováno a ukládáno v závislosti na dynamice sedimentace v daném místě. Rozlišujeme dva původy ^{210}Pb v sedimentu, v závislosti na jejich původu, na tzv. původní (autochtonní, „supported“) ^{210}Pb a nepůvodní (allochtonní, „unsupported“) ^{210}Pb . Zdrojem původního („supported“) ^{210}Pb v prostředí je ^{222}Ra vznikající v daném místě z ^{226}Rn , který se přirozeně vyskytuje v daném sedimentu či půdě. Nepůvodní („unsupported“) ^{210}Pb se

pak do prostředí dostává druhotně při ukládání sedimentů při povodňových událostech, při nichž se do sedimentu dostane ^{210}Pb z atmosférického spadu.

Datování pomocí metody ^{210}Pb je pak založeno na předpokladu, že hodnota původního („supported“) ^{210}Pb v celém hloubkovém profilu zůstává stálá (odpovídá aktivitám např. ^{214}Pb a ^{214}Bi), zatímco aktivita spadového nepůvodního („unsupported“) ^{210}Pb kvůli krátkému poločasu rozpadu postupně směrem do hloubky klesá. Přítomnost nepůvodního ^{210}Pb se následně využívá k stanovení sedimentační rychlosti, která je založena na výpočtu rychlosti přibývání uložených vrstev materiálu obsahujících právě nepůvodní ^{210}Pb a následně pro vytvoření modelového stáří sedimentů (tzv. „age model“) (Appleby, 1997; Oldfield & Appleby, 1984; Appleby & Oldfield, 1998).

1.5 HODNOCENÍ KONTAMINACE ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ

Hodnocení míry kontaminace obecně zahrnuje zhodnocení vlivu lidské činnosti na prostředí, v případě říčních sedimentů pak slouží zejména k odlišení lokálních a regionálních zdrojů kontaminace v povodí (PŘÍLOHA IV). K hodnocení kontaminace sedimentů je využíváno několik metod. Statistické metody výpočtu, zahrnující například analýzu hlavních složek (PCA – „principal component analysis“), multivariační analýza či regresní analýza, umožňují zpracovat velké soubory dat, nicméně většinou neumožňují respektovat přirozenou variabilitu litogenního pozadí a zrnitosti jednotlivých vzorků a většinou se nedají využít na sedimenty s nízkou mírou kontaminace.

Vedle statistických metod se také využívá výpočet různých faktorů a indexů, vyjadřujících nárůst kontaminace oproti hodnotám litogenního pozadí v čase pomocí porovnání aktuální kontaminace v sedimentárním vzorku s litogenní (preindustriální) hodnotou daného zájmového prvku ve vzorku. Ke stanovení míry kontaminace je nejčastěji využíván výpočet tzv. geoakumulačního indexu (I_{geo}), zavedený Mullerem (1969), výpočet tzv. „metal indexu“ (I_m) (Allen & Rae, 1987), či výpočet tzv. faktoru nabohacení (EF – „enrichment factor“). Nevýhodou těchto stanovení, stejně jako ve statistických metodách, je, že k výpočtu se často využívají stanovené průměrné litogenní hodnoty tohoto prvku v zemské kůře (Turekian & Wedepohl, 1961; Taylor, 1964), namísto hodnot litogenního pozadí daného prvku. Průměrné hodnoty prvků v zemské kůře však většinou neumožní respektování přirozené variability sedimentárního záznamu a hodnocení mírně znečištěných oblastí. Proto je mnoha autory doporučováno využití lokálních hodnot litogenního pozadí (Covelli & Fonotolan, 1997; Martin, 1997; Reimann & Garret, 2005; Vijver *et al.*, 2008; Matys Grygar *et al.*, 2013). Pokud jsou totiž namísto průměrného obsahu prvku v zemské kůře při výpočtu faktoru nabohacení využity litogenní hodnoty, odpovídající lokálnímu litogennímu pozadí daného prvku v dané oblasti i způsobu třídění materiálu sedimentu před uložením, výpočet pak lépe vystihuje případné regionální odlišnosti geologického podloží konkrétní oblasti, což umožňuje spolehlivější posouzení míry znečištění i v málo znečištěných oblastech. Nalezení takového lokálního nekontaminovaného sedimentu, který by se dal využít jako referenční litogenní pozadí pro studovanou oblast, je často obtížné, nicméně není to nemožné.

V současnosti však neexistuje žádná univerzální metodika k objektivnímu hodnocení míry kontaminace, které by respektovalo přirozenou variabilitu říčních

systemů (Rubio *et al.*, 2000). Navíc pro posouzení míry kontaminace v řadě zemí (Newman & Watling, 2007), včetně České republiky (Medek *et al.*, 2011), chybí legislativní nástroje, umožňující posouzení míry znečištění říčních sedimentů s ohledem na možnou variabilitu lokálního geochemického (litogenního) pozadí – zejména v případech, kdy se úroveň znečištění blíží přirozené koncentraci geochemického pozadí a preindustriálním hodnotám. Tak je tomu i v případě mnoha evropských řek, které jsou mírně ale celoplošně znečištěny z lokálních difuzních zdrojů (Martin, 1997). Současná legislativní opatření a nařízení v České republice ve většině případů nerespektují základní znalosti o vývoji říční nivy (Nováková *et al.*, v recenzním řízení).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 CHARAKTERISTIKA STUDOVANÉHO ÚZEMÍ

Řeka Morava je největší řekou ve východní části České Republiky. Její délka od pramene k soutoku s Dunajem je 353,1 km a plocha povodí je 26 578 km². Území studované v této práci zahrnuje oblast mezi Litovelským Pomoravím a Strážnickým Pomoravím, včetně oblasti soutoku řeky Moravy s řekou Dřevnicí, zahrnující také průmyslovou oblast kolem Zlína a Otrokovic (viz Obr. 4).

Z geologického hlediska se jedná o severní výběžek Vídeňské pánve, která je vyplněna miocenními mořskými sedimenty, pleistocenními jezerními, říčními a eolickými sedimenty a holocenními říčními sedimenty. Fluviální sediment, v podobě štěrků a písků, se zde ukládal od miocénu, ale jediné dochované zbytky fluviálních sedimentů pocházejí pravděpodobně z pozdního pleistocénu, kdy řeka Morava měla charakter divočící řeky. Teprve v průběhu počátku holocénu se charakter Moravy změnil na meandrující řekou (PŘÍLOHA II). Z průběhu posledních tisíciletí se zde pak dochovaly pozdně holocenní jemnozrnné nivní sedimenty, v některých místech dosahující i 5 m mocnosti (Havlíček, 1994; PŘÍLOHA I).

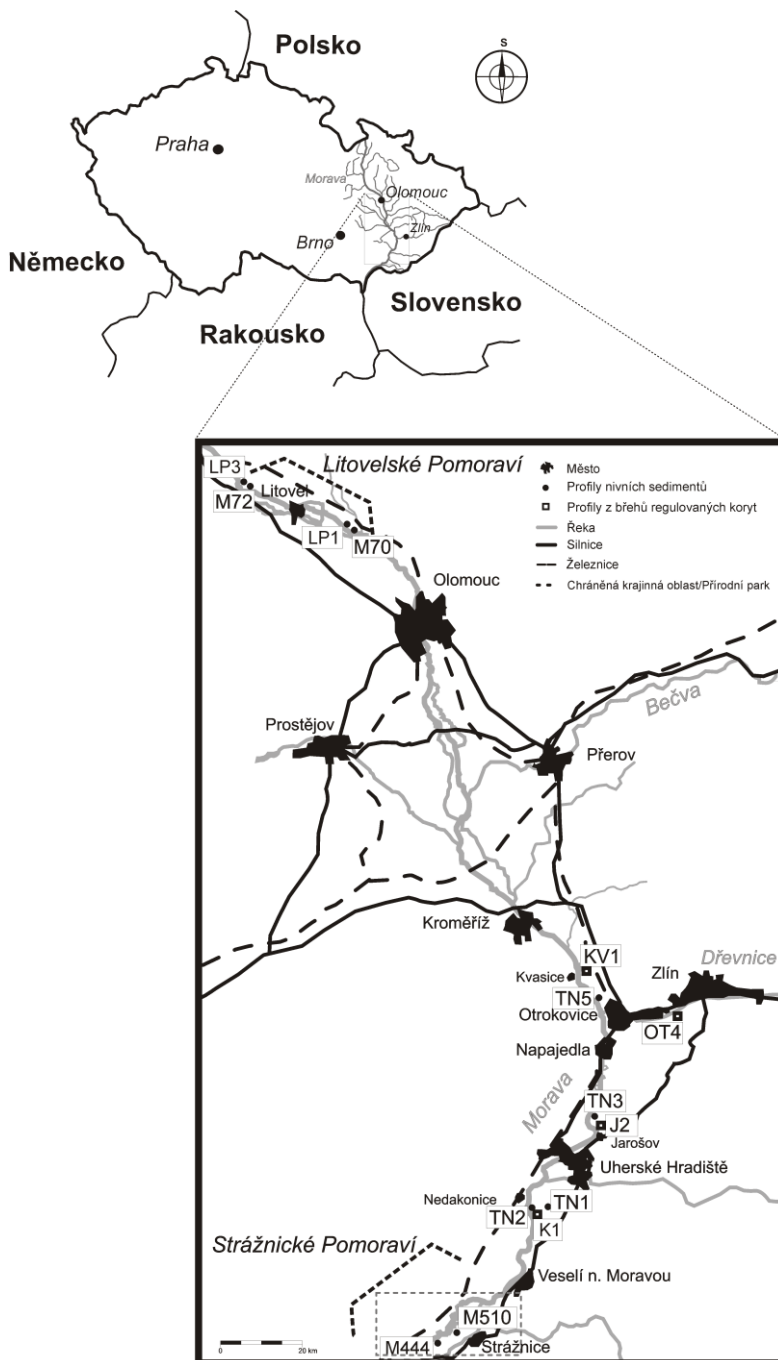
Na základě historických map bylo zjištěno, že řeka Morava, která byla v minulosti tvořena několika souběžnými koryty, a měla charakter anastomózní řeky, přičemž hlavní koryta v historii meandrovala (PŘÍLOHA I). Od počátku 20. století má pouze jedno meandrující koryto (PŘÍLOHA I). Ve studované oblasti tedy docházelo a dochází k laterální akreci (bočnímu ukládání sedimentů) a k současnému přepracovávání dříve uložených sedimentů (PŘÍLOHA II).

Vícekorýtový systém je v malém měřítku stále zachován v oblasti Litovelského Pomoraví. V oblasti Strážnického Pomoraví je v současnosti pouze jedno aktivní koryto a v průběhu minulého století byl souběžně s ním z původních paralelních paleokoryt vybudován Baťův plavební kanál a síť odvodňovacích kanálů (Nováková, 2009; PŘÍLOHA IV). Historický vývoj říční sítě a změny ve využití krajiny člověkem v oblasti Strážnického Pomoraví jsou detailně popsány v PŘÍLOZE I a II.

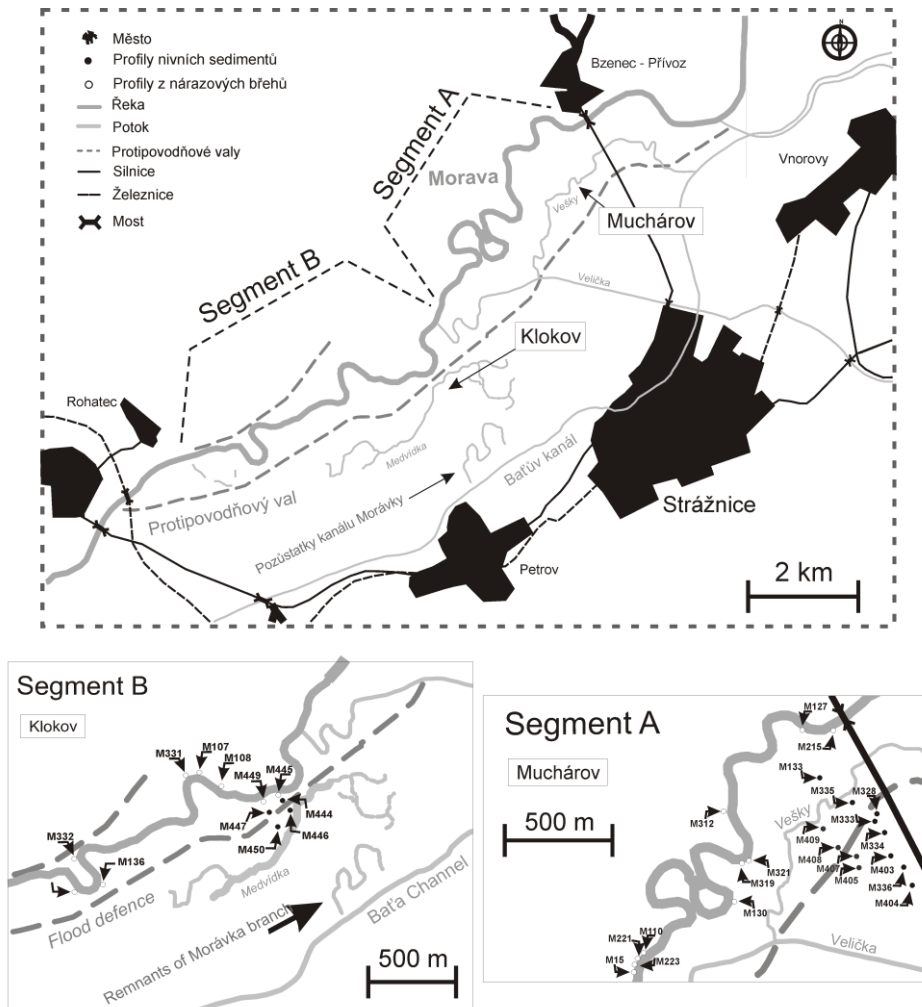
Téměř celý tok řeky Moravy byl v průběhu posledních dvou staletí značně regulován (napřimování koryta, zpevňování břehů či stavba protipovodňových valů). Chráněná krajinná oblast Litovelské Pomoraví a Přírodní park Strážnické Pomoraví (viz Obr. 4) jsou jedinými úseky na středním a dolním toku Moravy, kde řeka stále takřka přirozeně meandruje a téměř každý rok je říční niva pravidelně zaplavována a dochází tak ke vzniku spojitého sedimentárního záznamu, pokrývajícího několik tisíc let (PŘÍLOHA I a II). Ani zde ale nezůstala řeka zcela neovlivněna člověkem – regulace provedené proti proudu řeky nad studovanou oblastí se projevily také v Litovelském a Strážnickém Pomoraví a měly za následek změnu dynamiky sedimentace a tím i změnu morfologie nivy. Řeka se začala hlouběji zařezávat do aluviálních sedimentů a docházelo k destabilizaci břehů a následně k rozšíření stávajícího koryta.

V oblasti Strážnického Pomoraví bylo důležitou historickou změnou vybudování protipovodňových valů kolem r. 1930, které zúžilo oblast nivy na přibližně jednu čtvrtinu původní šířky, což vedlo ke zvýšení rychlosti sedimentace v prostoru oblasti

uvnitř protipovodňových valů, tj. v oblasti mezi povodňovými valy a řekou, což vedlo k ukládání většího množství méně tříděného sedimentu. Oproti tomu oblast vně protipovodňových valů je v dnešní době téměř nezaplavována a množství ukládaného materiálu je velmi malé (PŘÍLOHA I a II). Studovaná oblast podél řeky Moravy má převážně zemědělský charakter – plochy podél řeky jsou využívány jako pole či louky a jedinými většími potenciálními zdroji znečištění jsou průmyslové závody ve větších městech, vyznačené na Obr. 4 (zejména Olomouc a Přerov na horním toku a zejména Zlín a Otrokovice na soutoku Moravy s řekou Dřevnicí) (PŘÍLOHA IV) a také případný dálkový transport, i přesto, že studovaná oblast náleží k oblastem s menší atmosférickou depozicí Pb (Novák *et al.*, 2003).



Obr. 4. Znárodnění odběrových míst v oblasti mezi Strážnickým a Litovelským Pomoravím (upraveno dle PŘÍLOHY IV).



Obr. 5. Detailní přehled odběrových míst v lokalitě Strážnického Pomoraví v oblastech Muchárov (A) a Klokov (B) (upraveno dle PŘÍLOHY II).

2.2 ODBĚR VZORKŮ A VYUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

Vzorky nivních sedimentů byly odebírány v průběhu terénních prací v letech 2009 – 2013. Celkem bylo odebráno a zanalyzováno cca 70 sedimentárních profilů. Odběrová místa jsou vyznačena na Obr. 4 a 5. K vytipování odběrových míst bylo využito historických mapových podkladů a rekognoskace terénu (PŘÍLOHA I).

Sedimenty byly odebírány z několika různých sedimentárních facií v celé studované oblasti. Ve Strážnickém Pomoraví (oblasti Klokův a Muchárov, Obr. 4) a v Litovelském Pomoraví byly pro účely chemostratigrafické korelace podél toku řeky ve studované oblasti odebírány sedimentární profily také v přirozeně vzniklých nárazových březích, kde bylo zapotřebí nejprve ručně odstranit vnější vrstvu sedimentů, vystavenou vlivu říční vody i vysychání (PŘÍLOHA I).

Vzorkování sedimentů z nivy bylo prováděno za účelem hodnocení stratigrafické korelace výplně nivy v oblasti Strážnického Pomoraví a Litovelského Pomoraví (viz. Obr. 4 a 5; vyznačené plnými kruhy). Zde byly vzorky odebírány z 2 – 4 m hlubokých vrtů o průměru 2 nebo 3 cm, získaných pomocí ručního vrtáku (Eijkelkamp, Holandsko). Ke každému vrtu byla vykopána ještě 0,5 m hluboká sonda, která sloužila k odběrům objemnějších vzorků pro datovací účely a také ke korelaci se svrchní částí vrtného profilu. Všechny odebrané profily byly vzorkovány souvisle s krokem vzorkování 2-5 cm.

Pro porovnání a také za účelem hodnocení aktuální míry kontaminace bylo odebráno ve spolupráci s Univerzitou Palackého v Olomouci také několik profilů v sedimentu uloženém na březích regulovaného koryta řeky Moravy v oblasti nad a pod soutokem řeky Moravy s řekou Dřevnicí (viz. Obr. 4, prázdné čtverce: profily KV1, K1 a J2) a profil OT4, který byl odebrán ze sedimentů řeky Dřevnice v oblasti kolem Zlína. Zde byly odběry prováděny pomocí automatizované vrtné soupravy (Eijkelkamp, Holandsko), vybavené vrtákem o průměru 5 cm.

Vzorky byly následně usušeny ponecháním na vzduchu a podrobeny geochemickým analýzám. Na nezpracovaných vzorcích bylo nejprve provedeno měření magnetické susceptibilitě a vybrané vzorky byly podrobeny granulometrické analýze (PŘÍLOHA I). Poté byly vzorky ručně rozetřeny v achátové misce na analytickou jemnost a následně provedeny další geochemické analýzy.

2.2.1 Měření hmotnostní magnetické susceptibilitě

Magnetická susceptibilita byla stanovena na suchých, nerozetřených vzorcích, pomocí přístroje KappaBridge KLY-2 (Agico, Brno; Geol. ústav, v.v.i.), měřícím s intenzitou magnetického pole 300 A/m a frekvencí 920 Hz (Nováková, 2009; PŘÍLOHA I).

2.2.2 Elementární analýza a stanovení izotopického složení olova

Pro elementární analýzu velkého množství vzorků byla využita jednoduchá verze laboratorní metody elementární analýzy – stanovení pomocí energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektrometrie (ED XRF, MiniPal 4.0, PANalytical, Holandsko, Laboratoř Environmentální Geochemické Analýzy, Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., Řež), vybaveným rentgenovou Rh lampou (9W, max. napětí 30kV) a s Peltierem chlazeným Si detektorem. Rozetřené vzorky byly bez dalších chemických a fyzikálních úprav nasypány do měřících kyvet a zanalyzovány (PŘÍLOHA I). Tato laboratorní „proxy“ (zástupná) metoda je využitelná zejména na velké série vzorků (pro účely této práce bylo zanalyzováno cca 3000 vzorků), protože náklady na jeden vzorek jsou několikanásobně nižší než při využití konvenční metody prvkové analýzy. „Proxy“ metody jsou tedy při analýze mnoha stovek vzorků sedimentů ekonomickou nezbytností.

Získané výsledky v jednotkách c.p.s. („count per second“) z analýz na ED XRF bylo nutno kalibrovat na jednotky ppm pomocí výsledků elementární analýzy vybraných vzorků pomocí ICP MS („Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry“, X Series2, Thermoscientific; Laboratoře Geologických Ústavů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy). Příprava vzorků pro analýzu pomocí ICP MS byla popsána v předchozích pracích (např. Nováková, 2009; Gemeinerová, 2010; PŘÍLOHA I). Vzorky (0,2g) byly vyžihány přes noc v programovatelné peci (Linn, Německo) s finální teplotou 450° C, poté rozpuštěny ve směsi kyselin (HF a HClO₄), dvakrát odpařeny a poté rozpuštěny v HNO₃ a převedeny do 50 ml zásobních roztoků. Následně byl roztok 10x naředěn a stanoveny zájmové prvky. Správnost měření byla ověřena pomocí využití standardního referenčního materiálu SRM 2709 - *San Joaquin Soil* (NIST, USA). Stanovení izotopického složení Pb (²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb/²⁰⁶Pb) ve vzorcích bylo provedeno ze stejných roztoků naředěných tak, aby finální obsah Pb byl < 20 µg/L. Správnost stanovení izotopického složení Pb byla ověřena pomocí standardního referenčního materiálu SRM 981 – *Common lead isotopic standard* (NIST, USA).

2.2.3 Kationtová výměnná kapacita (CEC)

Kvantitativní analýza obsahu expandabilních jílových minerálů byla provedena pomocí stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC – „cation exchange capacity“) ve všech vzorcích. Ke stanovení kationtové výměnné kapacity bylo využito roztoku Cu-trienu ([Cu(trien)]²⁺) (Meier & Kahr, 1999; Grygar *et al.*, 2009; PŘÍLOHA I). Hlavní složkou CEC nívních sedimentů pomocí [Cu(trien)]²⁺ jsou expandabilní jílové minerály. Vliv organických látek je menší vzhledem k jisté selektivitě komplexu a ve studovaných nívních sedimentech byl navíc obsah organických látek poměrně malý (max. několik málo procent). Metoda využití výsledků kationtové výměnné kapacity a její kalibrace pomocí výsledků granulometrického stanovení vybraných vzorků, byla detailně popsána v předchozích pracích (Nováková, 2009; Grygar *et al.*, 2009; Gemeinerová, 2010; PŘÍLOHA II). Principem je, že hodnota kationtové výměnné kapacity je přímo úměrná obsahu smektitů v sedimentech; pokud je mineralogie jílu ve vzorcích stejná, pak je

hodnota CEC úměrná obsahu jílové frakce. Výhodou využití této „proxy“ metody je, že je rychlejší a levnější než konvenční granulometrie.

Poté bylo naváženo 0.1 – 0.5 g vzorku do 50 mL, zvlhčeno 5 ml destilované vody a mícháno po dobu 5 min s roztokem 0,01 M Cu-trienu. Poté byl roztok přefiltrován a převeden do 50 ml odměrných baněk a následně byly stanoveny koncentrace Cu a Mg pomocí přístroje AAS (atomový absorpční spektrometr, Carl Zeiss, Jena; ÚACH, Řež) a také obsah Ca a Na pomocí nastavení přístroje na režim AES (atomový emisní spektrometr). Množství spotřebovaných Cu kationtů bylo vyjádřeno jako $\Delta\text{Cu} - (\text{mmol} [\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}/\text{g})$ (Grygar *et al.*, 2009).

2.2.4 Geochemické izotopové datovací metody

Aktivity izotopů ^{137}Cs a ^{210}Pb v recentních sedimentech byly stanoveny ve vybraných profilech v celém zájmovém území. Pro analýzu bylo zapotřebí odebrat cca 0,5 kg sedimentu. Vzorky byly proto odebírány z kopaných sond s krokem vzorkování cca 2 cm v ploše 30x30 cm k dosažení množství vzorku potřebného k analýze. Pro všechny analýzy bylo zapotřebí vzorky nejprve usušit a poté rozemlít na analytickou jemnost. Následně byly vzorky dány do měřících nádob o objemu 500 mL, zatmeleny a ponechány po době cca 21 dnů pro ustálení radioaktivní rovnováhy ve vzorku. Poté byly vzorky zanalyzovány pomocí gama spektrometru. V oblasti Strážnického Pomoraví (např. profily M447 a M450, viz Obr. 4) byly stanovovány pouze sumární aktivity ^{137}Cs (661 keV), a to pomocí gama spektrometru s HPGe detektorem PIGC 52 (PGT, USA) s 50% účinností (ÚJF; Řež). Stanovení aktivit ^{137}Cs a zároveň také přímé stanovení aktivit ^{210}Pb ve vzorcích říčních sedimentů vyžadovalo nízkopozadový gama spektrometr. Vzorky z profilu TN1 (viz. Obr. 4) byly dány do měřících nádobek o objemu 8 mL a následně byly v těchto vzorcích stanoveny sumární aktivity ^{137}Cs (661 keV) a aktivity ^{210}Pb (46.5 keV), pomocí nízkopozadového gama spektrometru (SILAR, ÚGMNZ, PŘF UK). Vzorky z profilu M510 a LP1 (viz. Obr. 4) o objemu 500 mL byly analyzovány pomocí nízkopozadového gama spektrometru, vybaveného HPGe detektorem (Ortec, Německo) s 35% účinností a multikanálovým analyzárem InSpector (Canberra, Kanada) (Centrální laboratoře ÚJV; Řež)(PŘÍLOHA III). Měřením byly stanoveny sumární aktivity ^{137}Cs (661 keV), ^{210}Pb (46.5 keV), ^{214}Bi (609 keV) a ^{214}Pb (352keV).

Pro výpočet stáří sedimentů bylo následně třeba odlišit podíl původního a nepůvodního ^{210}Pb ze kterých se skládá změřená sumární aktivita ^{210}Pb . Aktivita původního („supported“) ^{210}Pb v daném místě je v radioaktivní rovnováze s ostatními prvky rozpadové řady ^{238}U . Aktivitu nepůvodního („unsupported“) ^{210}Pb je tedy možno stanovit odečtením průměru aktivit ^{214}Pb a ^{214}Bi od celkové změřené aktivity ^{210}Pb .

Za předpokladu konstantní rychlosti sedimentace poté byla spočtena sedimentační rychlost v jednotlivých profilech podle vzorce:

$$\ln(A_d) = \ln(A_0) - d/v \cdot T$$

kde A_d je aktivita ^{210}Pb v hloubce d , A_0 je počáteční aktivita ^{210}Pb , v je průměrná sedimentační rychlost (cm/rok), d je hloubka (cm) a τ je poločas rozpadu ^{210}Pb (~22,3 let) (PŘÍLOHA III).

3. VÝSLEDKY

3.1 IDENTIFIKACE ZASTOUPENÝCH FACIÍ

K sedimentologickému popisu říčních sedimentů řeky Moravy bylo využito, kromě klasických sedimentologických a pedologických hodnocení charakteru vzorků při jejich odběru v terénu, zejména „proxy“ (=zástupných) chemických analytických metod (viz Experimentální část). Velké množství vzorků je přitom vyvoláno složitostí nivní výplně a nutností zjišťovat hloubkové profily prvků v sedimentech s centimetrovým krokem. K faciálnímu popisu bylo využito zejména metody stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC), která umožnila, na základě stanovení obsahu expandabilních jííl ve vzorcích a jejich následné kalibraci pomocí výsledků granulometrických analýz vybraných vzorků, vyjadřovat hrubost sedimentu (PŘÍLOHA I).

Jednotlivé sedimentární facie byly určeny na základě pozorování v terénu a porovnání proxy výsledků ze sedimentárních záznamů v dané oblasti (PŘÍLOHA II). Podrobný postup výpočtu a rovnice lineární regrese mezi hodnotou CEC a procentuálním zastoupením jíílové frakce jsou uvedeny v PŘÍLOZE I (viz. Tab. 2. v PŘÍLOZE I).

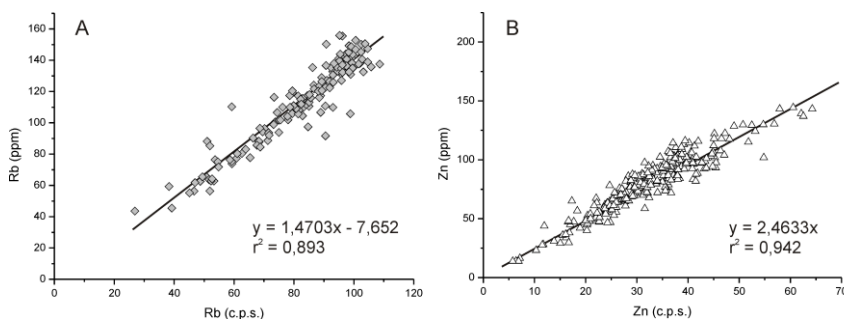
Sedimenty s největším obsahem jíílové frakce a hodnotami kationtové výměnné kapacity $> 0,13 \text{ mmol [Cu(trien)}^{2+}\text{]/g}$ odpovídají sedimentárním faciím distální nivy. Jejich hodnota CEC odpovídá obsahu cca 10-20% smektitu v sedimentu (stanoveno pomocí XRD – rentgenové difrakční analýzy, více viz PŘÍLOHA I). Sedimenty, které mají podobný poměr zastoupení jíílové frakce a jemnější prachové frakce s minimálním obsahem písku v rozmezí hodnot CEC 0,08-0,12 $\text{mmol [Cu(trien)}^{2+}\text{]/g}$ odpovídají sedimentům proximální nivy, které oproti sedimentům distální nivy obsahují 10-15% písku (PŘÍLOHA II). Sedimenty s hodnotou CEC 0,04 - 0,07 $\text{mmol [Cu(trien)}^{2+}\text{]/g}$ jsou tvořené převážně prachem či pískem odpovídají sedimentům proximální nivy. Blíže korytu se vyskytují vložky hrubších sedimentů agradačních valů s hodnotou kationtové výměnné kapacity $< 0,05 \text{ mmol [Cu(trien)}^{2+}\text{]/g}$. Korytové sedimenty se vyznačují hodnotou CEC $< 0,01 \text{ mmol [Cu(trien)}^{2+}\text{]/g}$ a smektity zde tedy prakticky chybí (PŘÍLOHA I).

Další „proxy“ metodou jsou výsledky elementární analýzy pomocí ED XRF. V případě sedimentárních facií je možno využít změnu poměru Al/Si pro vyjádření zastoupení frakce $< 2 \mu\text{m}$ (PŘÍLOHA I). K popisu zastoupení jednotlivých zrnitostních frakcí v sedimentárním profilu (jako „proxy“ granulometrické analýzy) bylo možné využít také obsahů Rb a Zr. Obsah Rb (XRF signál) dobře koreluje s frakcí $< 0,01 \text{ mm}$, obsah (XRF signál) Zr s frakcí 0,01 - 0,1 mm. Stručná charakteristika jednotlivých facií, a odpovídající hodnoty kationtové výměnné kapacity a obsahů Rb a Zr, jsou uvedeny v Tab. 3 v PŘÍLOZE II. Tato empirická kritéria platí pouze pro sedimenty ze Strážnického Pomoraví. Podobný soubor kritérií pro jiné nivní sedimenty by musel být sestaven pro každý říční systém individuálně.

3.2 CHEMOSTRATIGRAFICKÁ KORELACE ŘÍČNÍCH SEDIMENTŮ

3.2.1 Kalibrace XRF analýz

Při hodnocení hloubkových profilů těžkých kovů bylo nutno provést kalibraci hodnot z ED XRF na hodnoty v ppm pomocí výsledků z ICP MS. Ukázky kalibračních křivek pro Rb a Zn jsou znázorněny na Obr. 6. Další rovnice kalibračních křivek, jež byly dále využity k přepočtu hodnot z jednotek c.p.s. na hodnoty v jednotkách ppm, jsou uvedeny v Tab. 1.



Obr. 6. Příklad kalibračních křivek pro Rb (A) a Zn (B) pro oblast Strážnického a Litovelského Pomoraví (Nováková *et al.*, v recenzním řízení).

Tab. 1. Korelace mezi ED XRF signály pro zájmové rizikové a normalizační prvky s výsledky analýz z ICP MS pro sedimenty ve Strážnickém a Litovelském Pomoraví (upraveno dle PŘÍLOHY IV).

Proxy analýza	Kalibrační křivka	Počet vzorků	r^2
ED XRF signál Rb	$Rb \text{ (ppm)} = 1.470 \cdot Rb \text{ (c.p.s.)} - 7.652$	150	0.892
ED XRF signál Pb	$Pb \text{ (ppm)} = 3.470 \cdot Pb \text{ (c.p.s.)} - 5.353$	285	0.772
ED XRF signál Zn	$Zn \text{ (ppm)} = 2.463 \cdot Zn \text{ (c.p.s.)}$	292	0.904
ED XRF signál Cu	$Cu \text{ (ppm)} = 2.757 \cdot Cu \text{ (c.p.s.)} - 7.965$	291	0.756
ED XRF signál Cr	$Cr \text{ (ppm)} = 4.807 \cdot Cr \text{ (c.p.s.)} - 34.82$	146	0.783
ED XRF signál Ni	$Ni \text{ (ppm)} = 4.319 \cdot Ni \text{ (c.p.s.)} - 27.13$	156	0.796
ED XRF signál Fe	$Fe \text{ (ppm)} = 5.5069 \cdot Fe \text{ (c.p.s.)}$	273	0.867
ED XRF signál Mn	$Mn \text{ (ppm)} = 9.127 \cdot Mn \text{ (c.p.s.)}$	156	0.972

3.2.2 Normalizace prvků a stanovení litogenního pozadí

Pro posouzení hloubkových profilů, ke korekci litologické variability a k odlišení hodnot litogenního pozadí od hodnot antropogenní kontaminace bylo využito normalizace na vhodný litogenní prvek. Nejprve byly ve všech profilech vybrány ty části profilů, které nebyly antropogenně kontaminované a nevykazovaly změny vlivem post-depozičních procesů, tj. bez současných změn v koncentracích Fe a Mn, doprovázených změnami koncentrací rizikových prvků. Z takto stanovených hloubkových intervalů pak byly vybrány vhodné normalizační prvky ke všem rizikovým prvkům a magnetické susceptibilitě. Pomocí regrese mezi měřenými koncentracemi zájmových rizikových prvků a normalizačního prvku byly nalezeny funkce litogenního pozadí pro zájmové prvky a magnetickou susceptibilitu (viz podobný postup v dalších publikacích, např. Covelli & Fontolan, 1997; Matschullat *et al.*, 2000).

V případě sedimentů řeky Moravy bylo jako vhodného normalizačního prvku nejprve využito obsahů Al pro normalizaci prvků v sedimentech nárazových břehů (PŘÍLOHA I) a Rb pro normalizaci koncentrací zájmových rizikových prvků v dalších pracích (PŘÍLOHA II; III; IV), z důvodu lepšího stanovení Rb pomocí metody ICP MS a tedy k přesnější kalibraci výsledků z ED XRF. Ověřili jsme si, že všechny sledované rizikové prvky (Pb, Zn, Cu, Cr a Ni) a Rb nejlépe korelovaly se zrnitostní frakcí < 0,01 mm (Gemeinerová, 2010; PŘÍLOHA II). Normalizaci na Rb bylo využito pro nivní sedimenty, vykazující obsah pískové frakce < 30% (PŘÍLOHA II). Pro hodnoty magnetické susceptibility byl jako normalizátoru využito koncentrací Fe.

Na Obr. 7 je znázorněna lineární regrese mezi Pb (Obr. 7A) a Zn (Obr. 7B), normalizovaných pomocí Rb a také lineární funkce litogenního pozadí pro Pb a Zn, v profilech z oblasti Strážnického Pomoraví. Prázdné čtverce odpovídají méně znečištěným sedimentům litogenního pozadí, plné čtverce, tj. hodnoty ležící mimo interval spolehlivosti (95%), pak odpovídají sedimentům s antropogenně zvýšenými hodnotami.

Na Obr. 8 je pak znázorněna funkce litogenního pozadí pro hodnoty magnetické susceptibility normalizované pomocí obsahu Fe (šedé body), zvýšené hodnoty magnetické susceptibility v nivních sedimentech (prázdné body, ukázka z profilu M510) a jejich porovnání s několikanásobně zvýšenými hodnotami MS v sedimentech z břehů regulovaných koryt (plné čtverce) (PŘÍLOHA IV).

Nejprve byly zjištěny průměrné litogenní poměry rizikových a normalizačních prvků v jednotkách (c.p.s. /c.p.s.) pro Pb/Rb (0,0824), Zn/Rb (0,367), izotopické signatury $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,202) a MS ($134 \cdot 10^{-9} \text{m}^3 \text{kg}^{-1}$) pro oblast Strážnického Pomoraví (PŘÍLOHA III), Poté byly stanoveny průměrné litogenní hodnoty pozadí rizikových prvků také pro sedimenty z oblasti Litovelského Pomoraví (PŘÍLOHA IV).

Poté byly nalezeny funkce litogenního pozadí pro všechny zájmové prvky a magnetickou susceptibilitu v jednotlivých částech studované oblasti (viz Tab. 2). Tyto funkce byly dále využity k výpočtu předpokládaných preindustriálních (litogenních) obsahů rizikových prvků v profilech pro jednotlivé oblasti (viz. Tab. 3).

Z důvodu odlišnosti litogenního pozadí v jednotlivých částech studovaného území byly na základě výpočtu pomocí Studentova *t*-testu rozlišeny tři statisticky odlišné oblasti s odlišnými funkcemi litogenního pozadí – oblast Litovelského Pomoraví

nad soutokem řeky Moravy s řekou Dřevnicí, dále průmyslová oblast kolem soutoku těchto řek (tj. oblast kolem Zlína a Otrokovic) a oblast Strážnického Pomoraví.

Tab. 2. Regresní křivky zájmových rizikových prvků normalizovaných pomocí Rb a magnetické susceptibility normalizované pomocí Fe (PŘÍLOHA IV).

ED XRF signál	Regresní křivka	Počet vzorků	r^2
Pb/Rb	¹ Pb (ppm) = 0.160*Rb (ppm)	90	0.603
	² Pb (ppm) = 0.184*Rb (ppm)	30	0.644
Zn/Rb	¹ Zn (ppm) = 0.647*Rb (ppm)	90	0.822
	² Zn (ppm) = 0.664*Rb (ppm)	30	0.830
Cu/Rb	¹ Cu (ppm) = 0.2143*Rb (ppm)	65	0.660
	² Cu (ppm) = 0.1629*Rb (ppm)	30	0.520
	⁴ Cu (ppm) = 0.1892*Rb (ppm)	25	0.501
Cr/Rb	³ Cr (ppm) = 0.6649*Rb (ppm)	90	0.780
Ni/Rb	¹ Ni (ppm) = 0.4019*Rb (ppm)	65	0.486
	² Ni (ppm) = 0.1475*Rb (ppm) + 12.939	30	0.367
	⁴ Ni (ppm) = 0.3471*Rb (ppm)	25	0.646
MS/Fe	² MS ($10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$) = 0.0032*Fe (ppm)	16	0.813
	⁴ MS ($10^{-9} \text{m}^3/\text{kg}$) = 0.00303*Fe (ppm)	95	0.749

¹ Profily ze Strážnického Pomoraví

² Profily z Litovelského Pomoraví

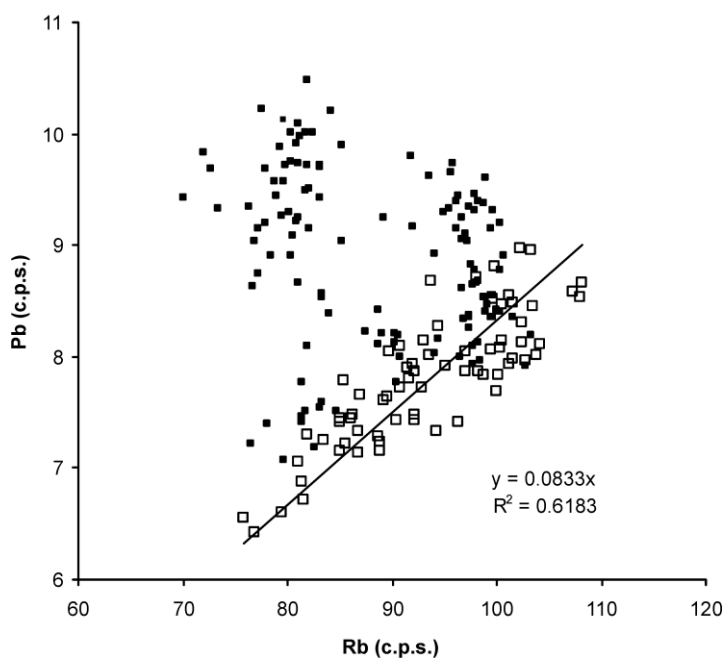
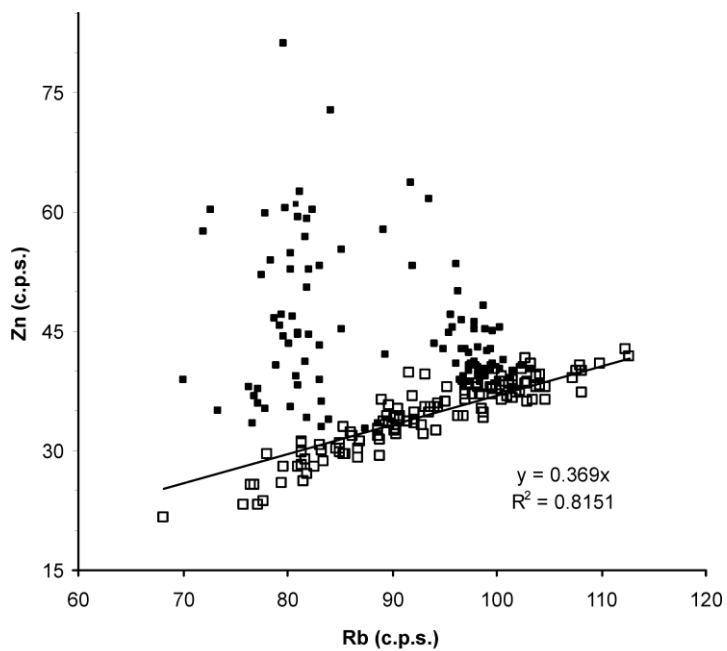
³ Profily z celé oblasti

⁴ Profily ze Strážnického Pomoraví a z oblasti Zlína a Otrokovic

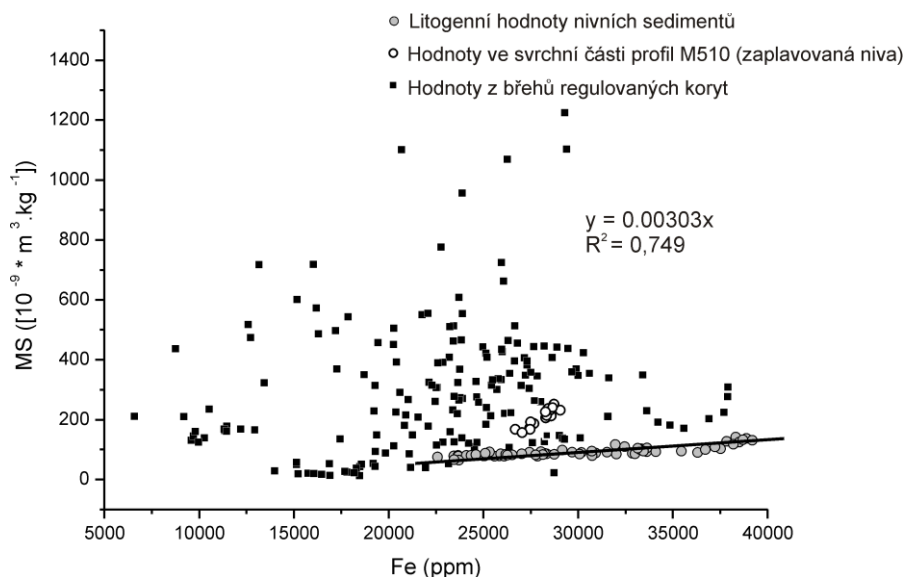
Průměrné hodnoty litogenního pozadí v jednotlivých oblastech, spočítané z rovnic normalizačních funkcí pro jednotlivé odlišné části studované oblasti po jejich kalibraci na jednotky ppm, spolu s jejich směrodatnými odchylkami, jsou uvedeny v Tab. 3 (PŘÍLOHA IV). Hodnoty litogenního pozadí (poměry Pb/Rb a Zn/Rb a MS/Fe) se odlišují pouze v oblasti Litovelského Pomoraví, jejich hodnoty v oblasti Strážnického Pomoraví a v oblasti Zlína poblíž soutoku řek jsou shodné. Hodnoty poměrů Cu/Rb a Ni/Rb se liší ve všech třech částech studované oblasti a hodnoty Cr/Rb jsou shodné pro celé zájmové území. Tato zjištění ukazují na drobné rozdíly v geochemii různých částí povodí Moravy.

Tab. 3. Průměrné hodnoty litogenního pozadí pro každou část studované lokality (hodnoty Pb, Zn, Cu, Cr a Ni, normalizované Rb, byly spočteny pomocí rovnic v Tab. 2)(PŘÍLOHA IV).

	Pb/Rb	Zn/Rb	Cu/Rb	Cr/Rb	Ni/Rb	MS/Fe
Oblast Litovelského Pomoraví						
Průměrné hodnoty	0.185	0.668	0.163		0.269	0.0032
SD	0.018	0.036	0.020		0.031	0.0002
Oblast Zlínska						
Průměrné hodnoty			0.189		0.342	
SD			0.025		0.045	
Oblast Strážnického Pomoraví						
Průměrné hodnoty			0.216		0.403	
SD			0.028		0.065	
Oblast Strážnického Pomoraví a Zlínska						
Průměrné hodnoty	0.162	0.643				0.003
SD	0.015	0.045				0.0003
Všechny studované oblasti						
Průměrné hodnoty				0.661		
SD				0.062		



Obr. 7. Příklad funkcí litogeního pozadí pro Pb a Zn, normalizovanými na Rb v profilech z oblasti Strážnického Pomoraví (upraveno dle PŘÍLOHY III).



Obr. 8. Normalizace MS na hodnoty Fe v sedimentárních profilech v oblasti Strážnického Pomoraví a oblasti Zlína a Otrokovic (upraveno dle PŘÍLOHY IV).

3.2.3 Hloubkové profily zájmových prvků v sedimentárních profilech

Hloubkové profily odebrané z nivních sedimentů vykazovaly podobné trendy ve změně koncentrací zájmových prvků s hloubkou, jako profily odebrané z nárazových břehů. Tyto profily je možno rozdělit nejprve v terénu dle vzhledu a posléze dle výsledků analytických metod na tři části. Typický příklad hloubkového průběhu normalizovaných koncentrací rizikových prvků v sedimentárním profilu z distální nivy řeky Moravy je znázorněn na Obr. 9A (profil M510).

Ve svrchní části profilu dochází k postupnému nárůstu normalizovaných koncentrací rizikových prvků (s výjimkou koncentrací Ni - v nivních sedimentech nebyly zaznamenány zvýšené poměry Ni/Rb přesahujících hodnoty litogenního pozadí), způsobených zvýšeným podílem antropogenního znečištění, ale také k nárůstu hodnot magnetické susceptibility a ke změně izotopického složení olova (např. Kadlec *et al.*, 2009; Nováková, 2009; PŘÍLOHA I; III; IV).

Pod touto vrstvou se nacházela vrstva s nižšími, preindustriálními hodnotami (litogenního) pozadí, mezi cca 60 a 120 cm. Dále pod ní (ve většině profilů v hloubce ≥ 1.5 m) navazuje zóna se známkami reduktimorfních (oxidačně-redukčních) procesů, ovlivněná výrazným kolísáním koncentrací Fe a Mn oxidů kvůli jejich rozpouštění a krystalizaci (šedé obdélníky na Obr. 9A). Tato reduktimorfní zóna je pozorovatelná již při odběru v terénu – vyznačuje se přítomností malých černých a rezavých vysrážených kongrecí oxyhydroxidů Fe a Mn. Terénní pozorování jsou potvrzena také výsledky elementární analýzy – jsou zde pozorovatelné změny hloubkových profilů Fe a Mn, které

korelují se změnami v hloubkových profilech rizikových prvků a tedy s největší pravděpodobností vyznačují post-depoziční migraci zájmových prvků v těchto částech profilů.

Podobný průběh hloubkových profilů vykazovaly také všechny profily odebrané z nárazových břehů. Post-depoziční migrace však byla v těchto profilech pozorována nejen v reduktimorfni zóně, ale také ve svrchních částech profilů, které obsahovaly hrubší sedimenty agradačních valů (Nováková, 2009; PŘÍLOHA I; II).

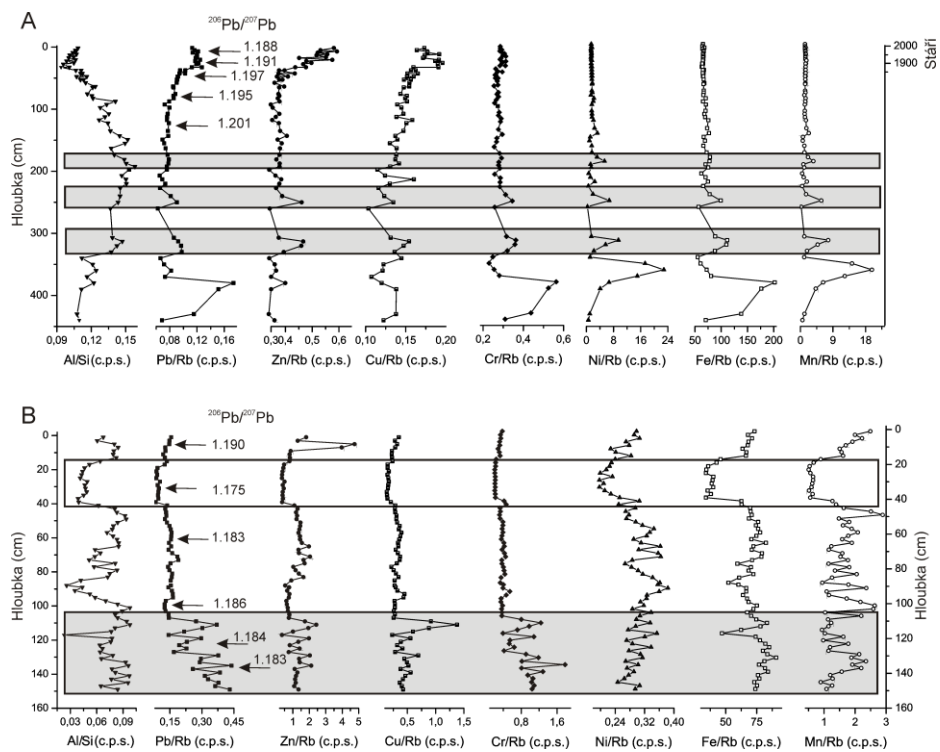
V profilech z regulovaných břehů řeky nebylo patrné žádné uspořádání, jako v profilech z nivy a z nárazových břehů. Byla však pozorována závislost změn obsahu rizikových prvků se změnami litologie a změnami koncentrací Fe a Mn. V profilu z břehu regulovaného koryta OT4 (viz Obr. 9B), odebraného z břehu řeky Dřevnice, před soutokem s Moravou v oblasti Zlína, bylo ve svrchní části profilu v hloubce ~ 20 cm možno identifikovat počátek vrstvy se zvýšenými obsahy rizikových prvků, v hloubce 0,2 – 0,4 m je pak znázorněna vrstva s vyšším obsahem písku, identifikovatelná výrazným poklesem hodnot Al/Si ($< 0,05$) a také poklesem všech zastoupených prvků (bílý obdélník na Obr. 9B), které v propustné pískové vrstvě snadno podléhají post-depoziční migraci. Ve spodní části profilu OT4 na Obr. 9B je v hloubce větší než 100 cm šedým obdélníkem znázorněna vrstva se změnami hodnot Fe/Rb a Mn/Rb, spojená se změnou obsahů rizikových prvků, které místy až několikanásobně převyšují obsahy ve svrchní vrstvě.

V případě sedimentů odebraných v nivě řeky Moravy bylo možno pozorovat také rozdílné hloubkové závislosti rizikových prvků se změnou vzdálenosti od řeky – tj. se změnami zastoupených sedimentárních facií. Na Obr. 10 jsou hloubkové průběhy Pb/Rb a Zn/Rb v profilech odebraných napříč nivou z oblasti uvnitř (Obr. 10A,B: profily M444 a M447) a vně protipovodňových valů (Obr. 10C,D: profily M446 a M450) v oblasti Muchárov ve Strážnickém Pomoraví (odběrová místa jsou vyznačena na mapě na Obr. 5). Všechny tyto profily se vyznačovaly podobným obsahem prachové a jílové frakce s minimálním obsahem pískové frakce.

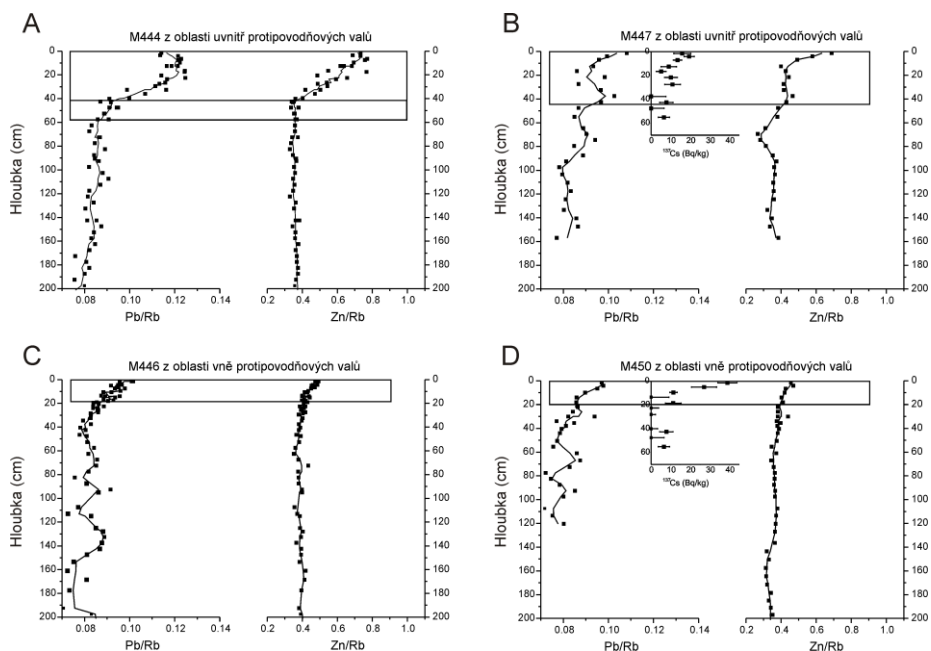
V profilech z oblasti mezi korytem řeky, tj. uvnitř protipovodňových valů je (kromě větší mocnosti průmyslově znečištěné vrstvy sedimentu než v oblasti vně protipovodňových valů) patrný také společný nástup zvýšení Pb a Zn koncentrací nad hodnoty pozadí (viz obdélníky ve svrchních částech profilů M444 a M447, Obr. 10).

V některých profilech (např. M444) také s viditelným dřívějším nárůstem koncentrací Pb a poté, co Pb dosáhne maximálních hodnot, následuje stagnace hodnot Pb a následně nepatrný, avšak viditelný pokles hodnot Pb v nejsvrchnějších vrstvách sedimentů (podobný pokles koncentrací Pb pozorovali např. Bábek *et al.*, 2008). Naproti tomu koncentrace Zn ve všech profilech narůstají kontinuálně až do maximálních hodnot v povrchových vrstvách sedimentů.

Tento trend časového posunu maxim znečištění Pb (dřívější maximum) a Zn (mladší maximum) byl později potvrzen i v sedimentech Brněnské přehrady (PŘÍLOHA III) a dále využit k nepřímému datování sedimentárních profilů v oblasti Strážnického Pomoraví (viz dále v kapitole Diskuze).



Obř. 9. A) Hlubkový profily M510 odebraný v distální nivě ve Strážnickém Pomoraví; B) profil OT4 odebraný z regulovaného břehu řeky Dřevnice (upraveno dle PŘÍLOHY IV).



Obr. 10. Grafické znázornění změn hloubkových koncentrací Pb/Rb a Zn/Rb v profilech ze Strážnického Pomoraví datovaných pomocí aktivit ^{137}Cs . A,B: Profily odebrané z oblasti vně protipovodňových valů; C,D: Profily odebrané z oblasti uvnitř protipovodňových valů (upraveno dle PŘÍLOHY III).

3.2.4 Faciální závislost změn hodnot izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$

Průmyslově kontaminované svrchní části profilů v nárazových březích a nivních sedimentech byly identifikovány podle shodného zvýšení koncentrací rizikových prvků, ale také zvýšení obsahu magnetických částic a s tím korespondující změnou izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, které se měnily spolu se změnou koncentrací Pb. Izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve všech studovaných vzorcích vykazovaly lineární závislost na izotopovém poměru $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$.

Pro celou studovanou oblast bylo možno ve všech profilech na základě změn koncentrací Pb (a také dalších rizikových prvků a magnetické susceptibility) a změn izotopických signatur $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, rozlišeny tři typy sedimentů.

Ve svrchních vrstvách profilů ve vrstvách sedimentů s průmyslově zvýšenými koncentracemi Pb, vykazujících také posun izotopických signatur, byly v nejvíce kontaminovaných sedimentech v nárazových březích (např. v profilech M215, M219 a M249 ve Strážnickém Pomoraví) průměrné hodnoty izotopových poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,188 – 1,191.

Pod touto vrstvou se nacházel druhý typ sedimentů, vykazující litogenní hodnoty koncentrací Pb a nižší průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (PŘÍLOHA I).

Lišily se také hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v profilech odebraných napříč nivou. Profily z větší vzdálenosti od řeky vykazovaly menší posun izotopických signatur ve svrchních antropogenně ovlivněných částech profilů – v oblasti Strážnického Pomoraví byly průměrné izotopové poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v profilech uvnitř protipovodňových valů ~ 1,191. Vně protipovodňových valů byly hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ~ 1,193 a litogenní hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byly ~ 1,202 (PŘÍLOHA III). V profilech v nivních sedimentech z profilů v Litovelském Pomoraví a oblasti kolem soutoku Moravy a Dřevnice byly pozorovány podobné hodnoty - průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ve svrchních částech profilů byly ~ 1,189, ve spodních částech profilů pak byly průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ~ 1,201 (PŘÍLOHA IV).

Změny izotopických poměrů, korespondující se změnami koncentrací Pb, jsou vyznačeny šipkami v profilu M510 (viz. Obr. 9A) – ve svrchní části profilů jsou izotopické signatury $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,188 – 1,195) a ve spodní části profilů s litogenními hodnotami koncentrací rizikových prvků jsou průměrné hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,195 – 1,201) (PŘÍLOHA IV).

Třetím typem sedimentů byly sedimenty z profilů z břehů regulovaných koryt (KV1, OT4 a J2), kde byly zaznamenány nízké koncentrace Pb v propustných vrstvách s vyšším obsahem pískové frakce a zároveň velmi nízké poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (1,175 – 1,190) (PŘÍLOHA IV). V profilech, odebraných ze břehů regulovaných koryt, byly nízké hodnoty poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v celém hloubkovém profilu (1,175 – 1,190) (viz. Obr. 9B). V profilu z břehu regulovaného koryta OT4 z hodnot $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ patrné, že izotopový poměr je nízký také ve spodní části profilu, kde je také hodnota koncentrací Pb a dalších rizikových prvků větší než ve svrchní části profilu.

3.3 GEOCHEMICKÉ A IZOTOPOVÉ DATOVÁNÍ POMOCÍ ^{210}Pb & ^{137}Cs

Výsledky datovacích metod ^{210}Pb (Obr. 9A, vedlejší osa Y) a ^{137}Cs (ukázka Cs datování viz např. Obr. 10B, D) pomohly potvrdit závěry získané pomocí nepřímého datování. Ve všech datovaných profilech z nivních sedimentů pak maximální aktivity ^{137}Cs (~ r. 1986) odpovídaly datovacímu modelu, získanému pomocí aktivit ^{210}Pb (PŘÍLOHA III). Datování pomocí ^{210}Pb posloužilo zejména k potvrzení konstantní rychlosti sedimentace a k potvrzení případné vertikální migrace ^{137}Cs (PŘÍLOHA IV).

Na Obr. 10D je v profilu M450 patrné maximum aktivit ^{137}Cs (39 Bq/kg) v hloubce 5 cm. Druhé maximum v tomto profilu (10 Bq/kg v hloubce 45 cm) indikuje, že zde pravděpodobně došlo k částečnému transportu částic ^{137}Cs . Podobný vývoj je také v profilu M447, kde je maximum ^{137}Cs aktivit (19,4 Bq/kg) v hloubce 4 cm a druhé maximum ^{137}Cs (10 Bq/kg) je v hloubce 27 cm. První maximum může být v obou profilech interpretováno jako pozůstatek Černobylské havárie v r. 1986. Druhé maximum by bylo možné přisuzovat zbytkové aktivitě po zkouškách jaderných zbraní v 50. a 60. letech minulého století. Aktivita a hloubka druhého píku je srovnatelná s aktivitami ^{137}Cs ~10 Bq/kg v profilu M510 v hloubce 42 cm, který vykazoval maximální aktivitou ^{137}Cs (18,3 Bq/kg) v hloubce 5 cm. V tomto profilu byla, na základě extrapolací sedimentační rychlosti z datování pomocí metody ^{210}Pb , potvrzena vertikální migrace ^{137}Cs .

Extrapolací vypočtené sedimentační rychlosti bylo zjištěno, že v tomto profilu by spodnímu píku ^{137}Cs odpovídalo období ~ konce 19. století. Hloubka druhého maxima tak neodpovídá počátkům výskytu zvýšených hodnot ^{137}Cs z testování jaderných zbraní v 50. letech minulého století. Přesto bylo stále možné využít identifikace maxima aktivit ^{137}Cs z r. 1986. Podobný jev, kdy byla identifikace píku ze zkoušek jaderných zbraní znemožněna kvůli vertikální migraci ^{137}Cs , byl pozorován i v dalších případových studiích (Arapis *et al.*, 1999; Forsberg *et al.*, 2000).

Datování pomocí ^{210}Pb bylo provedeno v profilech M510, TN1 a LP1. V profilu M510, odebraném v nivních sedimentech řeky Moravy ve Strážnickém Pomoraví, byla spočtena sedimentační rychlost $\sim 0,29$ cm/rok, v profilu odebraném z proximální nivy TN1 $\sim 0,37$ cm/rok a v profilu z nárazového břehu LP1 $\sim 0,51$ cm/rok. V profilu M510 byla datováním ^{210}Pb a ^{137}Cs stanoven pro hodnoty Pb/Rb počátek nárůstu v hloubce 37,5 na rok 1855 a pro Zn/Rb byl počátek nárůstu (v hloubce 32,5 cm) stanoven na rok 1888 (PŘÍLOHA III). Báze počátku nárůstu koncentrací dalších průmyslových prvků (Cr/Rb a Cu/Rb) ve studovaných profilech odpovídá hloubce ~ 30 cm. Tyto výsledky jsou v souladu s odhadem průměrné sedimentační rychlosti sedimentů z posledního tisíciletí získaného pomocí ^{14}C datování, viz dále v kapitole 4.3.1 (PŘÍLOHA II).

3.4 VÝPOČET FAKTORU NABOHACENÍ (EF)

K hodnocení míry kontaminace sedimentů řeky Moravy bylo využito metody výpočtu faktoru nabohacení (EF – „*enrichment factor*“) v nivních sedimentech řeky Moravy v celé studované oblasti (např. v profilu M510, Obr. 11A) a pro porovnání také v sedimentech z regulovaných břehů (např. profil OT4, Obr 11B).

Pro výpočet relativního nabohacení zájmového rizikového prvku v sedimentárním profilu byla porovnávána aktuální hodnota zájmového prvku v daném vzorku v antropogenně kontaminované vrstvě a předpokládaná litogenní hodnota daného prvku. Tento postup se principiálně liší od původní definice faktoru nabohacení jako poměru obsahu prvku k jeho průměrnému obsahu v zemské kůře. Více k tomuto tématu viz Diskuze.

Výpočet hodnot EF pro rizikové prvky pak byl pro každý vzorek v profilu proveden podle vzorce:

$$EF_M = M_a / M_{lbg}$$

kde EF je faktor nabohacení pro daný prvek M, M_a je hodnota aktuální (antropogenně zvýšené) koncentrace prvku v daném vzorku (předpokládáme, že M_a je součet přirozeného litogenního obsahu a příspěvku lidské činnosti), a M_{lbg} je hodnota předpokládaného litogenního (preindustriálního) obsahu v daném vzorku, vypočtená na základě normalizačních funkcí pro danou oblast (Tab. 2).

Hodnoty faktorů nabohacení pro hodnoty magnetické susceptibility byly pak spočteny dle podobného vzorce:

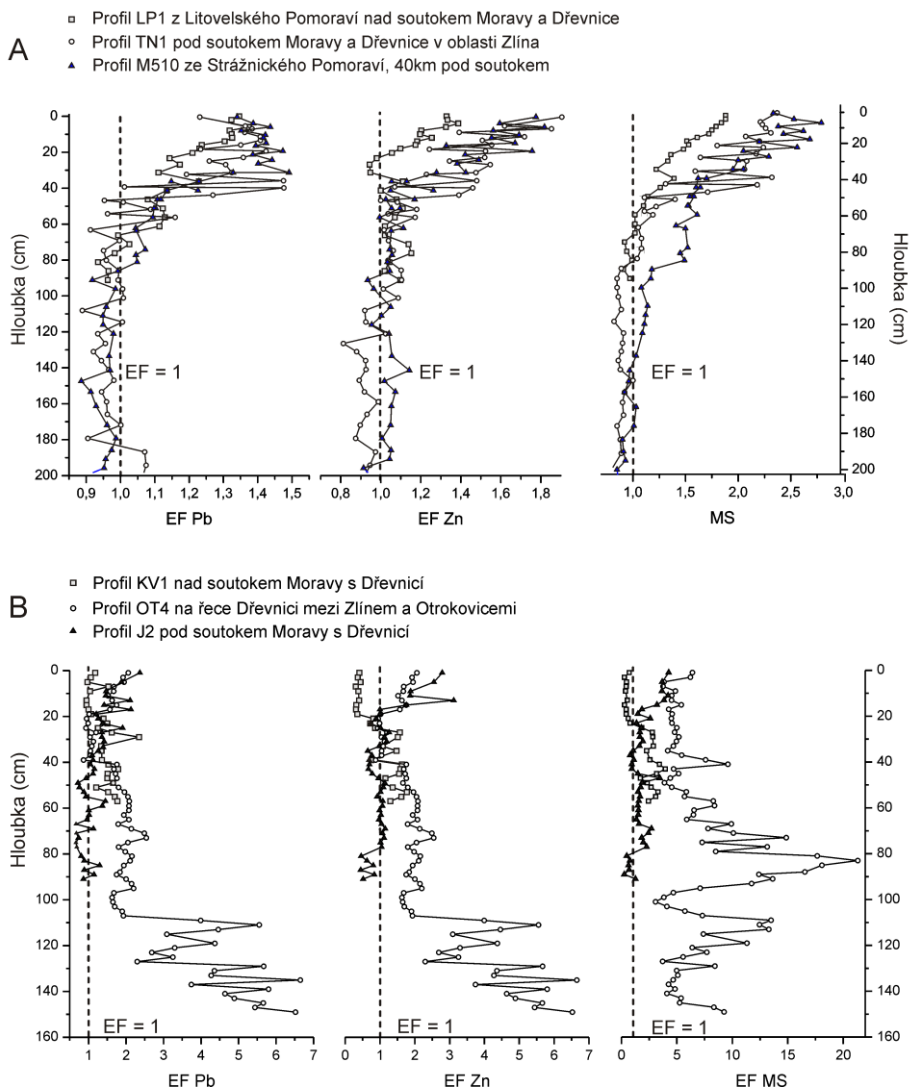
$$EF (MS) = MS_a / MS_{lbg}$$

kde EF (MS) je faktor nabohacení pro magnetickou susceptibilitu, MS_a je hodnota aktuální antropogenně zvýšeného obsahu magnetických částic v daném vzorku (předpokládáme, že MS_a je součet přirozeného obsahu magnetických částic a antropogenního příspěvku) a MS_{lbg} je pak hodnota předpokládaného preindustriálního obsahu magnetických částic v jednotlivých částech studované oblasti, vypočtená pro daný vzorek na základě normalizačních funkcí s využitím Fe jako normalizačního prvku (viz. Tab. 2).

Nárůst hodnot EF pro Pb, Zn a MS směrem po proudu v profilech z nivy je znázorněna na Obr. 11A. V typickém profilu z Litovelského Pomoraví (profil LP1) jsou zaznamenány nejmenší nárůsty hodnot EF (maximální EF Pb ~1,5, EF Zn ~ 1,3 a EF MS ~ 2,8). Profil TN1, který je nejbližší oblasti kolem soutoku Moravy s Dřevnicí vykazuje nejvyšší změny EF – EF Pb ~1,65, EF Zn ~ 1,8 a EF MS ~ 2,4. V profilu M510 ze Strážnického Pomoraví již jsou vidět jen lehce zvýšené nejvyšší hodnoty EF (EF Pb~1,6, EF Zn ~ 1,65 a EF MS ~ 2,6).

Znečištění pocházející z průmyslové oblasti kolem Zlína a Otrokovic na řece Dřevnici je nejlépe patrné v profilu OT4, který byl odebrán přímo v regulovaném břehu řeky Dřevnice v průmyslové oblasti, kde byly hodnoty EF v určitých částech profilu (v hloubce < 100 cm) extrémně zvýšené (EF Pb a Zn ~ 7 a hodnoty EF MS ~ 21). V profilu J2, který je pod soutokem Moravy s Dřevnicí již byly nižší hodnoty EF (EF Pb~2,4, EF Zn ~ 3 a EF MS ~ 6).

Zvýšené hodnoty EF pomohly identifikovat zejména vliv průmyslové oblasti v okolí Zlína a Otrokovic, zaznamenaný v profilech ze břehů regulovaných koryt (Obr. 11B). Profil KV2 nad soutokem Moravy s Dřevnicí vykazoval extrémně snížené hodnoty EF, zejména ve svrchní části profilu, která obsahovala velké množství pískové frakce (EF Pb ~ 0,9, EF Zn ~ 0,3 a EF MS ~ 0,2), zde tedy byly hodnoty EF ovlivněny změnou litologie. Hodnot EF lze tedy využít pro odhalení post-depozičních změn či změn způsobených závislostí zájmových prvků na litologii či změnách způsobených reduktimorfními procesy (např. extrémní zvýšení koncentrací rizikových prvků a MS v profilu OT4 na Obr. 11B). Takové profily/sedimentární vrstvy by neměly být zařazeny do hodnocení průměrné kontaminace v dané oblasti.



Obř. 11. Odliření vlivu regionálních a lokálních zdrojů kontaminace v povodí řeky Moravy - vývoj EF Pb, Zn a MS po proudě: A) v profilech z nivních sedimentů (LP1, TN1 a M510) v oblasti mezi Litovelským a Strážnickým Pomoravím; B) v profilech KV1, OT4 a J2 odebraných ze břehů regulovaných koryt Moravy a Dřevnice (upraveno dle PŘÍLOHY IV).

4. DISKUZE

4.1 FACIÁLNÍ POPIS SEDIMENTÁRNÍCH PROFILŮ

Pro hodnocení historického vývoje znečištění a obecně pro jakékoli hodnocení hloubkových profilů rizikových kovů (ale i jiných polutantů) je velmi důležité znát způsob uložení analyzovaných sedimentů a jejich fyzickou stabilitu vzhledem k riziku přepravování říčním tokem. Tyto dvě skutečnosti mají vztah k sedimentárním faciím, tj. k základním litologickým a sedimentologickým znakům zkoumaných uloženin.

Dobrou ukázkou důležitosti faciálního popisu je rozdíl mezi bočně uloženými sedimenty, především bary a jesepty, a vertikálně uloženými sedimenty distální nivy. Bočně uložené sedimenty mají izochrony ukloněné, a to tak, že starší sedimenty najdeme spíše dál od koryta než hlouběji, tj. rozpětí stáří sedimentů v závislosti na hloubce v sondě nebo vrtu je poměrně malé. Bočně uložené sedimenty se nacházejí v blízkosti koryta, které se bočně pohybuje a ohrožuje jejich fyzickou stabilitu přepracováním, mohou obsahovat dosti mocné vrstvy uložené jednorázově při povodňové události, bývají hrubší a tedy propustnější a tedy umožňují migraci polutantů. Ukládají se i při nízkých stavech vody, takže znečištění není tolik „naředěno“ recyklovaným materiálem neseným říčním tokem, ovšem při vysokých stavech vody jsou přepracovávány a posunovány dál po proudu. Rychlost jejich ukládání může být na úrovni několika centimetrů za rok, ovšem jejich stratigrafie je složitá a stěžší je pro ně možné odvodit rozumný model stáří („*age model*“).

Pro svisele uložené (povodňové) sedimenty („*overbank fines*“) v pravidelně zaplavovaných plochách nivy obvykle platí, že sedimenty s rostoucí hloubkou v sondě nebo vrtu jsou starší, protože sedimentační rychlost je tam menší (obvykle na úrovni několika mm za rok) ale rovnoměrnější. Sedimenty se ukládají jen při vysokých stavech vody, jsou daleko víc „naředěné“ recyklovaným materiálem, takže jejich výsledné znečištění je podstatně menší než může být v bočně uložených sedimentech, ovšem toto „ředění“ je během povodní zhruba stejné.

Povodňové sedimenty se ukládají převážně ze suspenze, která se transportuje na dlouhé vzdálenosti a dobře reprezentuje situaci v širším povodí než hrubší sediment transportovaný v korytě („*bed load*“), který tvoří převážnou část bočně uložených sedimentů. Pro svou práci jsme si proto vybírali právě povodňové sedimenty. K hodnocení jejich menšího nabožení rizikovými prvky je třeba pečlivěji vyhodnocovat analýzy, ale stratigrafický pořádek a časové pokrytí těchto záznamů tuto práci navíc dobře zdůvodňuje.

Rozlišení sedimentárních facií, využitých v této práci, bylo provedeno na základě terénních pozorování, sedimentologických a pedologických popisů sedimentů a laboratorních geochemických analýz na základě již existující terminologie (Cojan & Renard, 1999; Bridge, 2003; Houben, 2007; PŘÍLOHA I)

K faciálnímu popisu sedimentů ze Strážnického Pomoraví jsme využili zejména metody stanovení kationtové výměnné kapacity (CEC). Tato vysoce efektivní a finančně nenáročná „proxy“ metoda pro popis zastoupených sedimentárních facií byla využita již v předchozích pracích v dané oblasti (např. Kadlec *et al.*, 2009; PŘÍLOHA I, II. Výsledné hodnoty CEC, odpovídající procentuálnímu zastoupení jílové frakce (frakce < 2

μm), po následné kalibraci pomocí výsledků granulometrických a detailních mineralogických (XRD – metoda rentgenové difrakce) analýz vybraných vzorků, umožnily provést detailní popis změn ve složení zrnitostních frakcí v jednotlivých zastoupených sedimentárních faciích, které není možné odlišit při terénních odběrech pouhým okem (Grygar *et al.*, 2009; Kadlec *et al.*, 2009; Nováková, 2009; Gemeinerová, 2010; PŘÍLOHA I; II; III).

Změn hodnot kationtové výměnné kapacity v profilech odebraných napříč nivou a jejich vzájemné chemostratigrafické korelace bylo využito například k popisu historických změn v posunu říčního koryta v průběhu posledních staletí, která je také doložitelná na základě studia historických map studované oblasti (od konce 18. do 20. stol.) (viz PŘÍLOHA II).

Kromě výsledků stanovení hodnot kationtové výměnné kapacity je k popisu zastoupení jednotlivých zrnitostních frakcí v sedimentárním profilu (jako “proxy“ granulometrické analýzy) možné využít také výsledků elementární analýzy Rb a Zr pomocí ED XRF (PŘÍLOHA II; Gemeinerová, 2010). Změny obsahů Rb a Zr v sedimentárních profilech odebraných z nárazových břehů podél toku řeky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví bylo využito (v kombinaci s datováním profilů pomocí nalezených uhlíkových fragmentů metodou ¹⁴C), například k chemostratigrafické korelaci těchto profilů podél meandrového pásu ve Strážnickém Pomoraví (viz PŘÍLOHA II).

Důvodem použití “proxy“ analýz zrnitosti místo konvenčního sedimentologického popisu k určení facií je omezené množství vzorků sedimentů z vrtů a nutnost zpracovávat velké množství profilů nikoli dokonale popsat méně míst v nivě. Pokud je k dispozici laboratoř, je poměrně snadné nasbírat velmi nedávné vzorky z jednotlivých facií (koryto, jesep, agradační val, proximální a distální niva), zjistit, jaké mají litologické vlastnosti a pak je porovnat s vlastnostmi sedimentů z vrtů.

Druhým možným konvenčním přístupem fluvialní sedimentologie: popis velkých odkryvů sedimentárních vrstev, práce v místech, kde takové odkryvy už existují, např. ve šterkovnách. To vyžaduje velkou empirickou zkušenost při vyhodnocování textury, sklonu vrstev, rekonstrukci minulosti stratigrafickou korelací opravdu velkého množství dobře odkrytých profilů. Proto jsme zvolili a dále volíme první uvedený přístup.

4.2 ZÁVISLOST KONTAMINANTŮ NA SEDIMENTÁRNÍCH FACIÍCH

Při chemostratigrafické korelaci hloubkových profilů rizikových prvků pomohlo využití normalizace k identifikaci spodní části sedimentárních profilů, kde byly pozorovány odlišné průměrné litogenní hodnoty rizikových prvků a magnetické susceptibility. Pomocí normalizace zájmových rizikových prvků a magnetické susceptibility bylo možno identifikovat prostředí ovlivněné reduktimorfními procesy, kde docházelo ke zjevné vertikální migraci rizikových prvků. Normalizované koncentrace rizikových prvků a magnetické susceptibility jsou zde chaotické a místy dokonce vyšší, než koncentrace ve svrchních částech profilů (viz například profil OT4 ze břehu regulovaného koryta řeky Dřevnice na Obr. 9B).

V případě sedimentárních profilů řeky Moravy byla vertikální mechanická migrace rizikových prvků, které jsou vázány především na jílovou frakci (např. na oxidy Fe^(III) v ní obsažené), pozorována zejména v profilech v nárazových březích, jejichž svrchní vrstva je tvořena hrubšími sedimenty agradačního valu a v profilech s vyšším obsahem písku. Docházelo zde nejen k migraci rizikových kovů, magnetických částic, ale i ke změnám izotopických poměrů ²⁰⁶Pb/²⁰⁷Pb, ale také k migraci ¹³⁷Cs (PŘÍLOHA I, III).

Na základě sekvenčních extrakcí pomocí BCR metody (Nováková, 2009; Gemeinerová, 2010) bylo potvrzeno, že většina zájmových rizikových prvků se v říčních sedimentech řeky Moravy vyskytuje ve frakci vázané na oxyhydroxidy Fe a Mn. Z hloubkových profilů je zřejmé, že je zde daná potenciálně mobilní frakce přítomna, ale o jejím chování víme pouze to, že při změně oxidačně-redukčních podmínek dochází k rozpouštění a opětovnému srážení oxyhydroxidů, spojených se změnami koncentrací zájmových rizikových prvků v hloubkových profilech a jejich chemickou migrací v sedimentárním prostředí (PŘÍLOHA III). Podobná mobilita rizikových prvků, spojená se změnami redoxních podmínek, byla prokázána např. studiemi sedimentů řeky Jizery (Matys Grygar *et al.*, 2013) či sedimentů belgické řeky Grote Beek River, kde byla pozorována mobilizace Cd a As (Cappuyns & van der Sluys, 2004).

Migrace ¹³⁷Cs v říčních sedimentech není nic neobvyklého. Vertikální migrace ¹³⁷Cs, znemožňující datování, byla pozorována také v nárazových březích řeky Odry (Ciszewski *et al.*, 2008) či v nárazových březích Moravy, tvořených převážně hrubší sedimentární frakcí. Maximální aktivity ¹³⁷Cs zde byly pozorovány v hloubce ~ 45 cm, což by přesáhlo všechny odhady sedimentačních rychlostí v této oblasti (Nováková, 2009). V případě nivních sedimentů byla pozorována vertikální migrace ¹³⁷Cs také v nivních sedimentech řeky Jizery (Matys Grygar *et al.*, 2013), kde bylo prokázáno, že datování pomocí ²¹⁰Pb a ¹³⁷Cs může být znemožněno homogenizací svrchní části sedimentárních profilů vlivem orby nebo bioturbace.

Proto by sedimenty nárazových břehů a také ze břehů regulovaných koryt s vyšším obsahem písku (PŘÍLOHA I; II; III), a dále sedimenty s výskytem reduktimorfních procesů a změnami obsahů Fe a Mn spolu s obsahy rizikových prvků (Nováková, 2009; PŘÍLOHA III a IV), měly být vyloučeny z chemostratigrafické korelace, rekonstrukce historického vývoje a hodnocení míry kontaminace podíl toku Moravy.

Zvýšení hodnot rizikových prvků a magnetických částic ve svrchních částech profilu bylo pozorováno v půdních profilech v případových studiích prováděných v České republice, kde bylo hodnocení koncentrací magnetických částic v půdě využíváno jako nástroj pro plošné mapování znečištění (Kapička *et al.*, 1999; Matýsek *et al.*, 2008). Jako „proxy“ znečištění bylo využito měření magnetické susceptibility také v říčních sedimentech řeky Vltavy (např. Knab *et al.*, 2006) či řeky Arc ve Francii (Desenfant *et al.*, 2004).

K chemostratigrafické korelaci sedimentárních profilů ve Strážnickém Pomoraví, odebraných podél nárazových břehů či napříč nivou, byl proto využit společný nárůst hodnot koncentrací rizikových prvků a hodnot magnetické susceptibility ve svrchních částech profilů. Ve všech studovaných profilech, navzdory různému využití jednotlivých studovaných rizikových prvků člověkem (např. jako antikoroziční nátěry či pigmenty), změny koncentrací rizikových prvků významně korelovaly se změnou izotopického složení Pb a změnou hodnot magnetické susceptibility. Tato asociace byla pozorována v oblasti Strážnického Pomoraví nejen

v sedimentech nárazových břehů (Kadlec *et al.*, 2009; Nováková, 2009; Faměra *et al.*, 2013) a přilehlé nivy, ale také v sedimentech odebraných z profilů vně protipovodňových valů (PŘÍLOHA II, III, IV, Gemeinerová, 2010), které byly pravidelně zaplavovány až do roku 1930 a v dnešní době jsou již prakticky nezaplavované (s výjimkou katastrofické stoleté povodně v r. 1997 (Brázdil *et al.*, 2011). Sedimenty vně protipovodňových valů komunikují s oblastí mezi řekou a valy pouze prosakováním podzemní vody skrz spodní část protipovodňových valů a ještě níže uložené starší sedimenty, které jsou zčásti tvořeny propustným sedimentem s vyšším obsahem písku (PŘÍLOHA III).

Pomocí chemostratigrafické korelace napříč nivou byla odhalena také faciální závislost obsahu průmyslových kontaminantů a hloubkových profilů aktivit ^{137}Cs (viz Obr. 10B, D). Se vzrůstající vzdáleností od řeky klesá nejen hodnota koncentrací zájmových prvků a magnetické susceptibility, a dochází k menšímu posunu izotopických signatur Pb, ale také se zmenšuje mocnost kontaminované vrstvy.

Největším rozdílem mezi sedimenty uvnitř a vně protipovodňových valů jsou však vyšší hodnoty koncentrací Pb/Rb a Zn/Rb ve svrchních vrstvách profilů z oblasti uvnitř protipovodňových valů, tedy mezi valy a řekou. V případě poměrů Zn/Rb je tento nárůst v profilech odebíraných z oblasti uvnitř protipovodňových valů vyšší – z důvodu zvýšení produkce Zn po r. 1930.

Nejvyšší aktivity ^{137}Cs pak byly naopak stanoveny v oblasti vně protipovodňových valů, na rozdíl od oblasti uvnitř protipovodňových valů, kde zřejmě dochází k "ředění" aktivity přítomného ^{137}Cs v důsledku přínosu většího množství materiálu při povodňových událostech (PŘÍLOHA III).

Přítomnost vrstvy kontaminované Pb, Zn a magnetickými částicemi také v profilech odebraných z oblasti vně protipovodňových valů také nasvědčuje tomu, že tato kontaminace je starší než rok 1930. Jedná se tedy o nepřímé potvrzení počátku nárůstu kontaminace rizikovými prvky v oblasti Strážnického Pomoraví v období ~1900 (PŘÍLOHA II). Nástup průmyslového znečištění na konci 19. a počátku 20. století je také v souladu s výsledky získanými při studiu rašelinných archívů v České Republice i Střední Evropě (např. Shotyková *et al.*, 2002; Novák *et al.*, 2003; Zuna *et al.*, 2011). Je jasné, že pro většinu rizikových prvků mají dobré rašelinné archívy menší přírodní pozadí (teoreticky jen prach) a tedy mohou ukázat i poměrně malé znečištění z počátků industrializace. Tyto nízké hodnoty znečištění se ještě neodlišují od "šumu" v nivních sedimentech s podstatně větším litogenním pozadím a přirozeným kolísáním zrnitosti, pokud nejsou tyto faktory správně ošetřeny.

Vzhledem ke klesající mocnosti kontaminované vrstvy a maximálních koncentrací rizikových prvků se vzrůstající vzdáleností od aktuálního koryta pochází znečištění rizikovými prvky a magnetickými částicemi ve studované oblasti nejen z dálkového transportu a atmosférického spadu (emisí), ale zejména z přínosu kontaminovaného sedimentu říčními procesy (Martin, 2000; PŘÍLOHA II; Faměra *et al.*, 2013).

V oblasti soutoku řek Moravy a Dřevnice (Faměra *et al.*, 2013) a v sedimentárních záznamech z výplní opuštěných meandrů byly magnetické částice identifikovány jako jeden z hlavních nosičů kontaminace rizikovými prvky, které mohou být vázány do struktury magnetických částic (nebo jsou s nimi svázány společným zdrojem znečištění) a spolu s nimi jsou transportovány v říčním systému (Bábek *et al.*,

2011; Faměra *et al.*, 2013). V oblasti Strážnického Pomoraví byl nárůst signálu magnetické susceptibility původně interpretován jako výsledek redepozice méně zvětralého materiálu ze zemědělské činnosti v oblasti (Kadlec *et al.*, 2009). Ovšem společný nárůst tohoto signálu spolu s koncentracemi rizikových prvků a změn izotopických poměrů olova dokazuje, že původ těchto kontaminantů lze přičíst spíše znečištění pocházejícímu z průmyslové činnosti, při níž se magnetické částice dostávají do sedimentu spolu s rizikovými prvky zejména jako produkty spalování uhlí, ale i dalších činností, jako je zpracování kovů atd. (PŘÍLOHA I).

Ve studované oblasti byly nejprve změny izotopické signatury olova přičítány výhradně vlivu používání olovnatého benzínu (Kadlec *et al.*, 2009). Pozorované změny v izotopické signatuře Pb ve studované oblasti jsou však spíše v souladu s posunem od hodnot litogenních k hodnotám odpovídajícím průměrným hodnotám izotopických signatur Pb pocházejících ze spalování uhlí (Novák *et al.*, 2003; Komárek *et al.*, 2008). Uhlí bylo významným zdrojem atmosférického olova v dané oblasti - první nárůst těžby uhlí, doprovázející počátky industrializace v českých zemích, nastal ~ 1900 a druhý nárůst těžby uhlí pak následoval kolem r. 1950 (Novák *et al.*, 2003).

Báze počátku změny izotopických poměrů Pb ve svrchních částech profilů ve Strážnickém Pomoraví jsme proto datovali na konec 19. století. Tomuto období by také odpovídala první vlna industrializace v oblasti Strážnického Pomoraví na konci 19. a na počátku 20. století (PŘÍLOHA I). Toto přiřazení bylo v souladu se sedimentačními rychlostmi starších sedimentů zjištěnými ¹⁴C datováním (PŘÍLOHA II). Tento závěr byl následně potvrzen i datováním pomocí datovacích metod ¹³⁷Cs a ²¹⁰Pb (PŘÍLOHA IV).

4.3 HISTORICKÝ VÝVOJ KONTAMINACE

Pro datování mladších sedimentů ve svrchních částech profilů bylo pro stanovení sedimentační rychlosti a k určení stáří sedimentárních vrstev nutno použít buď extrapolaci ¹⁴C datovacích modelů (např. PŘÍLOHA I) či datování pomocí izotopů ¹³⁷Cs a ²¹⁰Pb.

Další možností je využití přítomnosti prostorové a hloubkové závislosti koncentrací průmyslových kontaminantů na zastoupených faciích k chemostratigrafické korelaci a nepřímému datování sedimentárních profilů (např. PŘÍLOHA III; IV).

4.3.1 Zjištění sedimentační rychlosti

Problém datování sedimentů, rozhodující pro jejich využití jako archívů, úzce souvisí se zjištěním sedimentační rychlosti. Při datování sedimentů platí, že sedimentační rychlost se liší v závislosti na aktuálně uložených sedimentárních faciích (PŘÍLOHA I) a se zvyšující se hrubostí ukládaného sedimentu se zvyšuje také sedimentační rychlost (PŘÍLOHA III). Ve studované oblasti Strážnického Pomoraví byla sedimentační rychlost nejprve určena na základě datovacího modelu získaného pomocí analýz ¹⁴C pro období ~ 1000-1900 AD z několika lokalit (PŘÍLOHA II). Bylo tak zjištěno, že ke zvýšení sedimentační rychlosti v posledním tisíciletí došlo velmi málo, od 700 AD (0,23 cm /rok) až po konec. 20. stol. (0,31 cm /rok) pro sedimenty proximální nivy a 0,14 - 0,23 cm/rok

pro sedimenty distální nivy (PŘÍLOHA II). Typická sedimentační rychlost v tomto období byla pro sedimenty distální nivy určena na 0,2-0,3 cm/rok. V hrubších sedimentech proximální nivy a vnější části agradačních valů je sedimentační rychlost vyšší 0,42 - 0,55 cm/rok.

Sedimentační rychlost pro sedimenty agradačních valů z nárazových břehů byla stanovena na 0,8 cm/rok (Kadlec *et al.*, 2009) - v tomto typu sedimentární facie ale může být ovlivněna přínosem několika decimetrů nového sedimentu během jedné povodňové události (PŘÍLOHA II).

Sedimentační rychlosti v březích regulovaných koryt byly spočteny na základě datování pomocí metody ^{137}Cs na minimální rychlost 1,6 – 1,8 cm/rok, ale z důvodu vysokého stupně hydrodynamické nestability tohoto typu sedimentu mají stanovené sedimentační rychlosti pouze lokální a krátkodobý význam (Faměra *et al.*, 2013).

Sedimentační rychlosti zjištěné v jednotlivých sedimentárních faciích pomocí datování recentních sedimentů metodami ^{137}Cs a ^{210}Pb tedy odpovídají odhadům sedimentačních rychlostí pomocí ^{14}C datování.

4.3.2 Nepřímé datování sedimentárních profilů

Identifikace antropogenně ovlivněných vrstev sedimentů zejména Pb a dalšími rizikovými prvky pomocí změn jejich celkových koncentrací (Stam, 1999; Middelkoop 2000; Ciszewski & Turner, 2009; Kadlec *et al.*, 2009) a změny izotopových poměrů Pb (Weiss *et al.*, 1999; Novák *et al.*, 2003; Komárek *et al.* 2008; Bird *et al.*, 2010) byly již v minulosti využity k odlišení antropogenně kontaminovaných vrstev sedimentů a jejich nepřímému datování díky nárůstu regionální kontaminace, např. na řece Rýn (Middelkoop 2000, 2002), na řece Geul (Stam, 1999) a řekách v Polsku (Ciszewski & Malik 2004; Łokas *et al.*, 2010). Zjistili jsme, že tento přístup lze využít i v případě velmi málo znečištěných nivních sedimentů Moravy ($\text{EF} < 2$).

Chování Pb a Zn v nivních profilech ze Strážnického Pomoraví bylo porovnáno s profily odebranými z Brněnské přehrady (PŘÍLOHA III), ve kterých bylo stanoveno modelové stáří na základě znalosti doby budování přehrady a datování pomocí ^{137}Cs . Litogenní hodnoty a maximální obsahy Pb a Zn pro oblasti uvnitř a vně protipovodňových valů v jednotlivých obdobích před a po stavbě protipovodňových valů kolem r. 1930 jsou uvedeny v Tab. 2. v PŘÍLOZE III a podporují naše závěry v časovém průběhu kontaminace v oblasti Strážnického Pomoraví.

Při porovnání nivních sedimentů ze Strážnického Pomoraví se sedimenty z Brněnské přehrady byl pozorován shodný historický vývoj nárůstu obsahů Pb a Zn. Ve všech profilech byl patrný poměrně rychlý nástup Pb a Zn od první vlny industrializace ve studované oblasti ~ 1900, maximální koncentrace Pb byly v 50. letech a maximální koncentrace Zn byly v 60. letech minulého století. Koncentrace Pb poté stagnovaly a nakonec začaly klesat (~ 1990), pravděpodobně kvůli snížení přísunu Pb ze spalování uhlí i poklesu používání olovnatého benzínu a obecnému poklesu těžké průmyslové výroby v České republice, zatímco koncentrace Zn stále rostly, a to až do maximálních hodnot v nejsvrchnějších částech sedimentárních profilů). Pozdější nárůst Zn koncentrací oproti koncentracím Pb byl pozorován také v rašelinných profilech (Martínez-Cortizas *et al.*, 1997; Zaccone *et al.*, 2007). U rašelin, kde navíc probíhá

diagenetická kompakce ve svrchní vrstvě, by se snad mohlo jednat o důsledek vertikální migrace Zn kvůli jeho biogenním vlastnostem (De Vleeschouwer *et al.*, 2009).

Sedimentární archívy by proto možná mohly být využity pro ověření historického vývoje provedeného na základě analýz rašelinných profilů. Obecně by porovnání rašelinných a nivních sedimentárních archívů mohlo být užitečné, zejména pokud dochází v sedimentech k post-depozičním procesům ve svrchní analyzované vrstvě. Podobný trend v historickém vývoji hloubkových koncentrací Pb a Zn koncentrací je očekáván i v ostatních částech České republiky a Střední Evropě, zejména v zemích, které měly podobný historický vývoj (PŘÍLOHA III) a nebyly ovlivněny dominantními místními zdroji znečištění Pb a Zn. Právě difúzní znečištění v první polovině 20. století způsobilo zvýšení EF Pb a Zn na úrovni cca 1,5. Takto malá změna je v nivních sedimentech prokazatelná, ovšem pouze při použití adekvátní metody zpracování dat, tj. při správném určení litogenního pozadí a identifikaci preindustriálních sedimentů uložených ve stejné sedimentární facii.

Výsledky nepřímého datování poté byly potvrzeny výsledky získanými z datovacích metod ^{210}Pb , ^{137}Cs a pomocí extrapolace výsledků ^{14}C . Jak již bylo uvedeno výše, na základě extrapolace datování pomocí metody ^{14}C jsme nejprve odhadli počátek nárůstu průmyslové kontaminace na období ~ 1900 . Na základě odhadu sedimentační rychlosti v ostatních profilech ve studované oblasti datovaných na základě metod ^{210}Pb a ^{137}Cs , byl pak počátek nárůstu kontaminace v období od konce 19. až do počátku 20. století potvrzen (PŘÍLOHA IV). Tento závěr také odpovídá historickému vývoji studované oblasti, kdy bylo spalování uhlí hlavním energetickým zdrojem pro další průmyslové procesy a tedy i kontaminaci. Průmyslový rozvoj v českých zemích započal před pádem Rakousko-uherské monarchie ve druhé polovině 19. století. V průmyslové oblasti v oblasti Zlína a Otrokovic (cca 45 km proti proudu od Strážnice, viz Obr. 4) pak od konce 19. století započala výroba obuvi v Baťových závodech, následovaná produkcí gumárenských výrobků (Barum; Otrokovice) a produkcí a zpracováním plastů (Fatra; Napajedla) a rozvíjejícím se chemickým průmyslem (PŘÍLOHA III; IV).

4.4 HODNOCENÍ MÍRY KONTAMINACE

K vyhodnocení znečištění rizikovými prvky se používá mnoho přístupů, statistické metody, stejně jako výpočty nejrůznějších faktorů nabohacení a indexů akumulace. Ty jsou však často založeny na využití hodnot litogenního pozadí na základě průměrného obsahu studovaného prvku v zemské kůře, tabelovaných hodnotách povolených obsahů rizikových prvků, či prostorovém rozložení rizikových prvků kolem zdrojů znečištění (např. Covelli & Fonotolan, 1997; Reimann & Garrett, 2005; Dong *et al.*, 2013). Mnoho autorů proto doporučuje provést robustní zjištění lokálního litogenního pozadí v daném místě, protože toto pozadí je variabilní - závislé na litologii půdy či sedimentu (Reimann & Garrett, 2005), umístění odběrového místa (PŘÍLOHA IV), geochemickém původu (zdrojové hornině) a případně i na obsahu organické hmoty (Dung *et al.*, 2013)

K hodnocení míry kontaminace studované oblasti, odhalení možných post-depozičních migrací v sedimentárních profilech a k odlišení vlivu lokálních zdrojů znečištění v povodí od regionálního signálu jsme použili výpočtu faktoru nabohacení (EF) s využitím místního litogenního pozadí, stanoveného z nekontaminovaných a post-

depoziční migrací neovlivněných částí všech sedimentárních profilů, přičemž využití rychlé a levné metody prvkové analýzy pomocí ED XRF a normalizace na vhodný prvek umožnilo identifikaci antropogenně kontaminované vrstvy a pod ní uložené litogenní (preindustriální) vrstvy v dostatečném počtu profilů. Ke zjištění statisticky významného zvýšení obsahu rizikových prvků (Pb, Zn, Cu,...) ve svrchní části profilů jsme využili rozmezí jejich normalizovaného obsahu (Pb/Rb, Zn/Rb) proti pozadí (ve formě $\bar{x} \pm 3\sigma$). Také bylo možné pomocí výpočtu EF hodnot identifikovat místa ovlivněná post-depoziční migrací zájmových prvků v ještě hlubších sedimentárních vrstvách (viz Obr. 11B). Při hodnocení míry znečištění pomocí faktoru nabohacení se využívá kategorizace dle výsledných průměrných hodnot EF, kde $EF < 1$ znamená velmi slabou nebo žádnou kontaminaci; $1 < EF \leq 3$ pak mírné znečištění; $3 < EF \leq 5$ střední znečištění; $5 < EF \leq 10$ středně těžké znečištění; $10 < EF \leq 25$ těžké znečištění; $25 < EF \leq 50$ velmi těžké znečištění a $EF > 50$ znamená extrémně těžké znečištění (Dung a kol. 2013).

Výsledné hodnoty faktoru nabohacení pro nivní sedimenty řeky Moravy indikují, že tato oblast je jen mírně znečištěna. Při hodnocení míry kontaminace je v takto mírně znečištěných oblastech s nízkými hodnotami EF nutno brát v potaz také další vlivy, ovlivňující hodnoty EF. Hodnoty $EF \leq 1.5$ mohou být způsobené biogenními vlivy či pedogenezí a je nutno s tímto jevem při hodnocení kontaminace počítat (Reimann & de Caritat, 2005; Reimann & Garret, 2005, Matys Grygar *et al.*, 2013). V oblasti uvnitř protipovodňových valů byly EF rizikových prvků a magnetické susceptibility ve svrchní vrstvě vyšší, než hodnoty EF v oblasti vně protipovodňových valů, které byly vybudovány ve 30. letech 20. století. V části nivy vně protipovodňových valů se proto mohly více uplatnit pedogenetické procesy, tj. případné biogeochemické nabohacení, zatímco v oblasti uvnitř protipovodňových valů neustále probíhalo a probíhá ukládání sedimentu způsobující potlačení případného vlivu půdních procesů (bioturbace, rekrytalizace oxyhydroxidů Fe, post-depoziční migrace). Proto je možné vyloučit vliv půdních procesů na vznik nabohacení Pb a Zn $> 1,5$ v této části nivy. Menší hodnoty ($EF \sim 1-1,5$) byly navíc uvnitř intervalu $\bar{x} \pm 3\sigma$ nejistoty zjištění místního pozadí.

Pro hodnocení míry kontaminace jsme využili zejména nivní sedimenty distální nivy, protože odráží „průměrné“ znečištění v povodí a nejsou tolik ohroženy přepracováním materiálu jako sedimenty korytového (meandrového) pásu. Mohou tedy být využity ke zjištění historického vývoje znečištění v dané oblasti, kde báze průmyslově kontaminované vrstvy může být využita jako místní marker či izochrona rozsáhlého difuzního znečištění dané oblasti, stejnou využitelnost předpokládáme ve většině typických středoevropských zemí (PŘÍLOHA IV). Otázkou zůstává stabilita tohoto „markeru“ v průběhu geologického času – agradace dalšího materiálu do nivy spolu s následnými reduktimorfními procesy by tento „marker“ mohly narušit, jakmile by se dostal do úrovně, ve které probíhají reduktimorfní procesy. Na druhou stranu, pokud by nedošlo k další agradaci, pedogenetické pochody a s nimi spojené biogeochemické pochody by mohly vést k dalšímu navyšování EF (PŘÍLOHA IV, Reimann & Garret, 2005). Kdyby ovšem tyto rušivé procesy nedokázaly signál začátku průmyslové kontaminace zničit, mohly by sloužit jako „marker“ průmyslové části období antropocénu (Zalaszewicz *et al.*, 2011).

Sedimenty z korytového (meandrového) pásu, včetně nárazových břehů a obzvláště z břehů regulovaných koryt, obsahují informace o aktuální kontaminaci bodovými (místními) zdroji s menším dosahem. Toto jsme pozorovali v profilech z

oblasti soutoku z průmyslové oblasti Zlína a Otrokovic, kde hodnoty EF rizikových prvků a magnetické susceptibility odpovídaly středně těžké až těžké úrovni znečištění. Porovnání jejich hodnot EF s hodnotami z nivních profilů, které odráží zprůměrovaný signál regionálního znečištění, tedy může být využito k efektivnímu odhadu vlivu lokálních zdrojů znečištění v povodí (Faměra *et al.*, 2013). Kromě pozorované migrace zájmových prvků v propustných svrchních částech nárazových břehů je dalším důvodem, proč nedoporučujeme vzorkování nárazových břehů pro studium mírné kontaminace (EF ~2), možnost ovlivnění jejich složení interakcí s říční vodou, která může způsobit zvýšení koncentrace rizikových prvků. Toto jsme pozorovali také při studiu sedimentů řeky Jizery (Matys Grygar *et al.*, 2013). Toto doporučení odporuje tradičním postupům doporučovaným dříve pro geochemické mapování při studiu kontaminace (Otessen *et al.*, 1989; Swennen & Van der Sluys 2002; Bølviken *et al.*, 2004), které jsou v určité míře využívány i dnes.

Naše zjištění také potvrzují důležitost správného výběru místa odběru vzorků, rozlišení bočně a vertikálně uložených sedimentů a provedení identifikace zastoupených sedimentárních facií za účelem posouzení míry znečištění či jeho historického vývoje. V mnoha pracích zaměřených na stanovení míry kontaminace a provádění analýz zastoupených kontaminantů však stanovení zastoupených sedimentárních facií a posouzení jejich případného vlivu na výsledné koncentrace zájmových prvků stále není standardním postupem (např. Martin, 1997; Meybeck, 2007; Ciszewski & Turner, 2009; Grosbois *et al.*, 2012). Všechny hloubkové profily rizikových prvků z profilů odebraných z regulovaných břehů navíc vykazovaly v hloubce cca 150 cm a větší známky post-depozičních změn, způsobených průběhem reduktimorfních procesů. Změny izotopických poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ navíc vyvolávají podezření na post-depoziční migraci rizikových prvků a přítomnost antropogenně ovlivněných koncentrací Pb i ve spodních částech profilů. Z důvodu nejasné stratigrafie a také toho, že jsou tyto sedimenty velmi ovlivnitelné dynamikou sedimentace, hydraulickým tříděním a možnou redepozicí, není možné v tomto typu sedimentu spolehlivé využití datovacích metod (PŘÍLOHA IV, Faměra *et al.*, 2013). Tento typ sedimentů by tedy měl být využíván pouze v případě, že dispozici není spolehlivější místo/sedimentární facie pro odběr vzorků, nebo pokud je třeba vyhodnotit míru aktuální kontaminace sedimentů v daném místě, bez vztahu k historickým souvislostem.

5. ZÁVĚR

Podařilo se naplnit cíle práce:

i) faciální popis sedimentů pomocí proxy metod

Nezbytnou podmínkou pro rekonstrukci historického vývoje znečištění říčních sedimentů je jejich faciální popis, v naší práci získaný pomocí chemických analytických metod a základních znalostí fluvialní geomorfologie. Efektivními nástroji litologického popisu se ukázalo využití kationtové výměnné kapacity jako „proxy“ obsahu expandabilních jílových minerálů (jílové frakce) a dalších „proxy“ zrnitosti - obsahů (XRF signálů) Rb, Zr a poměry Al/Si. Nedílnou a velmi užitečnou součástí této práce bylo využití popisu historického vývoje říčního systému na základě historických map. Velmi významně se projevila také změna charakteru koryta a přilehlé nivy ve Strážnickém Pomoraví kvůli regulacím toků a stavbě protipovodňových valů.

ii) popis chování a případné mobility zájmových rizikových prvků a magnetických částic v sedimentárních profilech

Pro hodnocení míry kontaminace a historického vývoje znečištění oblasti je nezbytné vyloučit profily s možnou post-depoziční migrací rizikových prvků. Sedimenty nárazových břehů s agradačními valy, sedimenty průvalových vějířů a výplní opuštěných koryt/meandrů s vyšším obsahem písku, a také sedimenty vykazující známky reduktimorfních procesů, tj. změny obsahů Fe a Mn a rizikových prvků, by neměly být využívány k datování či hodnocení míry kontaminace, protože zde hrozí vertikální migrace rizikových prvků a magnetických částic.

Pro hodnocení historického vývoje kontaminace je nejlepší využít sedimentárních profilů distální nivy, kde tolik nehrozí přepracování uložených sedimentů a ukládání hrubších sedimentů agradačních valů, nebo využití od řeky vzdálenějších sedimentů proximální nivy s vyšším obsahem jemnější jílové frakce.

Chemostratigrafická korelace sedimentárních profilů vedla k potvrzení faciální závislosti rizikových prvků, izotopového složení Pb, hodnot magnetické susceptibility a aktivit ¹³⁷Cs, vzdálenosti od řeky a tedy jejich závislosti na stupni třídění ukládaného materiálu a empirické nalezení vhodné normalizace umožnilo vyloučení sedimentárních vrstev s možností mobility kontaminantů.

Bez faciální analýzy by tedy nemělo být prováděno hodnocení míry či historického vývoje kontaminace, neboť koncentrace většiny zájmových prvků vykazuje závislost na litologii(zrnitosti) sedimentu a tedy na zastoupené sedimentární facii.

iii) vyhodnocení míry kontaminace rizikovými prvky a odlišení regionálních a lokálních zdrojů znečištění v povodí řeky Moravy

Výpočet faktorů nabohacení (EF) z nivních sedimentů s využitím vhodného normalizačního prvku umožnil spolehlivě posoudit míru kontaminace daného profilu i jednotlivých sedimentárních facií, při hodnocení většího území také určení odlišení vlivu lokálních a regionálních zdrojů znečištění a zároveň odlišit a z hodnocení vyloučit sedimentární vrstvy ovlivněné migrací rizikových prvků.

Navrhovaná metodika hodnocení míry antropogenního vlivu pomocí stanovení místního litogenního pozadí pro danou sedimentární facií by měla přispět k zavedení a rozšíření postupů využitelných pro hodnocení míry kontaminace říčních systémů, respektujících zároveň jejich přirozenou variabilitu a dynamiku sedimentace v dané oblasti, pro monitorování vývoje historického znečištění a osudu kontaminantů v povodích různých řek. Tento přístup by mohl být využíván tam, kde je podstatnější zabránit dalšímu znečišťování prostředí mobilizací starých zátěží, např. při revitalizaci řek.

Svrchní části sedimentů distální nivy se tak dají využít pro kvantitativní vyjádření lidského vlivu na prostředí, a také jako možný chronostratigrafický marker antropogenního vlivu v sedimentárním záznamu.

iv) rekonstrukce historického vývoje znečištění sedimentů řeky Moravy v oblasti mezi Strážnickým a Litovelským Pomoravím v průběhu posledních 100-200 let pomocí přímých i nepřímých datovacích metod

Datování sedimentů za posledních cca sto let bylo provedeno pomocí datovacích metod ^{137}Cs a ^{210}Pb v profilech distální nivy. Počátek kontaminace studované oblasti Strážnického Pomoraví, spadá na konec 19. a počátek 20. století, což odpovídá historickému vývoji industrializace ve studované oblasti v posledních dvou staletích.

Znečištění povodí Moravy bylo charakteristické společným nástupem zvýšení koncentrací Pb a Zn, dřívějším dosažením maximálních historických koncentrací Pb a pak jejich poklesem a pozdějším zvýšením koncentrací Zn, které zatím nedosáhly maxima. Znečištění Cu, Cr a Ni má spíše jen místní (lokální) charakter, tj. je více vázáno na bodové zdroje znečištění, jako je průmyslová oblast kolem Zlína.

6. LITERATURA

- Allen, J.R.L. & Rae, J.E. (1987): Late Flandrian shoreline oscillations in the Severn estuary: A geomorphological and stratigraphical reconnaissance. *Philos T R Soc Lon B* 315:185–230.
- Appleby, P.G. (1997): Sediment records of fallout radionuclides and their application to studies of sediment-water interactions. *Water Air Soil Poll* 99: 573–585.
- Appleby, P.G., Oldfield, F., (1978): The calculation of ²¹⁰Pb dates assuming a constant rate of supply of unsupported ²¹⁰Pb to sediment. *Catena* 5: 1–8.
- Arapis, G., Chesnokov, A., Ivanova, T., Potapov, V., & Sokolik, G. (1999): Evaluation of dose equivalent rate reduction as a function of vertical migration of ¹³⁷Cs in contaminated soils. *J Environ Radioactiv* 46: 251–263.
- Bábek, O., Faměra, M., Hilscherová, K., Kalvoda, J., Dobrovolný, P., Sedláček, J., Machát, J., Holoubek, I. (2011): Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. *Catena* 87: 281–290.
- Bird, G., Brewer, P.A., Macklin, M.G., Nikolova, M., Kotsev, T., Mollov, M., Swain, C., (2010): Pb isotope evidence for contaminant-metal dispersal in an international river system: the lower Danube catchment, Eastern Europe. *Appl Geochem* 25: 1070–1084.
- Bølviken, B., Bogen, J., Jartun, M., Langedal, M., Ottesen, R.T., Volden, T. (2004): Overbank sediments: a natural bed blending sampling medium for large—scale geochemical mapping. *Chemometr. Intell. Lab.* 74: 183–199.
- Borůvka, L., Huan-Wei, C., Kozák, J., Křištofková, S. (1996): Heavy contamination of soil with cadmium, lead and zinc in the alluvium of the Litavka river. *Rostlinná výroba* 42: 543–550.
- Brázdil, R., Řezníčková, L., Valášek, H., Havlíček, M., Dobrovolný, P., Soukalová, E., Řehánek, T., Skokanová, H., (2011): Fluctuations of floods of the River Morava (Czech Republic) in A.D. 1691–2009: interactions of natural and anthropogenic factors. *Hydrolog Sci J* 56: 468–485.
- Bridge, J.S. (2003): *Rivers and floodplains*. Forms, Processes, and Sedimentary Record. Blackwell Publishing, 504 str.
- Cappuyns, V., Swennen, R. (2004): Secondary mobilisation of heavy metals in overbank sediments. *J Environ Monitor* 6: 434–440.
- Ciszewski, D., (2003): Heavy metals in vertical profiles of the middle Odra River overbank sediments: Evidence for pollution changes. *Water Air Soil Poll* 143: 81–98.
- Ciszewski, D., Malik, I. (2004): The use of heavy metal concentrations and dendrochronology in the reconstruction of sediment accumulation, Mala Panew River Valley, southern Poland. *Geomorphology* 58: 161–174.
- Ciszewski, D., Czajka, A., Błażej, S. (2008): Rapid migration of heavy metals and ¹³⁷Cs in alluvial sediments, Upper Odra River valley, Poland. *Environ Geol* 55(7): 1577–1586.
- Ciszewski, D., Turner, J (2009): Storage of sediment-associated heavy metals along the channelized Odra River, Poland. *Earth Surf Proc Land* 34: 558–572.
- Cojan, I., Renard, M. (1999): *Sedimentology*. A.A. Balkema Publishers Lisse/Abingdon/ Exton (PA)/Tokyo, 492 str.
- Covelli, S., Fontolan, G. (1997): Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines. *Environ Geol* 30:34–45.
- de Moor, J.J.W., Kasse, C., van Balen, R., Vandenberghe, J., Wallinga, J. (2008): Human and climate impact on catchment development during the Holocene – Geul River, the Netherlands. *Geomorphology* 98: 316–339.
- de Vleeschouwer, F., Fagel, N., Cheburkin, A., Pazdur, A., Sikorski, J., Mattielli, N., et al. (2009): Anthropogenic impacts in North Poland over the last 1300 years—A record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Sci Total Environ* 407: 5674–5684.

- Desenfant, F., Petrovský, E., Rochette, P. (2004): Magnetic signature of industrial pollution of stream sediments and correlation with heavy metals: Case study from South France. *Water Air Soil Poll* 152: 297–312.
- Dotterweich, M. (2008): The history of soil erosion and fluvial deposits in small catchments of central Europe: Deciphering the long-term interaction between humans and the environment - A review. *Geomorphology* 101: 192-208.
- Du Laing, G., Rinklebe, J., Vandecasteele, B., Meers, E., Tack, F. M. G. (2009): Trace metal behaviour in estuarine and riverine floodplain soils and sediments: A review. *Sci Total Environ* 407: 3972–3985.
- Dung, T.T.T., Cappuyns, V., Swennen, R., Phung, N.K. (2013): From geochemical background determination to pollution assessment of heavy metals in sediments and soils. *Rev Environ Sci Biotechnol* 12: 335–353.
- Erkens, G., Dambeck, R., Volleberg, K.P., Bouman, M.T.I.J., Bos, J.A.A., Cohen, K.M., Wallinga, J., Hoek, W.Z. (2009): Fluvial terrace formation in the northern Upper Rhine Graben during the last 20000 years as a result of allogenic controls and autogenic evolution. *Geomorphology* 103: 476–495.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Komárek, M. (2004): ICP-MS measurement of lead isotopic ratios in soils heavily contaminated by lead smelting: tracing the sources of pollution. *Anal Bioanal Chem* 378: 311–317.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T., Zeman, J. (2006): Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environ Pollut* 142: 409–417.
- Faměra, M., Bábek, O., Matys Grygar, T., Nováková, T. (2013): Distribution of heavy-metal contamination in regulated river-channel deposits: a magnetic susceptibility and grain-size approach; River Morava, Czech Republic, *Water Air Soil Poll* 224: 1525.
- Farmer, J. G., Mackenzie, A. B., Sugden, C. L., Edgar, P. J., Eades, L. J. (1997): A comparison of the historical lead pollution records in peat and freshwater lake sediments from central Scotland. *Water Air Soil Poll* 100: 253–270.
- Forsberg, S., Rosén, K., Fernandez, V., & Juhan, H. (2000): Migration of ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr in undisturbed soil profiles under controlled and close-to-real conditions. *J Environ Radioactiv* 50: 235–252.
- Gemeinerová, V. (2010): Depozícia a mobilita Pb v nive rieky Moravy v oblasti Strážnického Pomoraví. Diplomová práce PŘF UK, Praha, 67 str.
- Grosbois, C., Meybeck, M., Lestel, L., Lefevre, I., Moatar F. (2012): Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France). *Sci Total Environ* 435-436: 290-305.
- 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. *Clay Clay Miner* 57: 168–182.
- Havlíček, P. (1994): The Morava River basin—its development during the last 15,000 years. *Aardkundige Mededelingen* 6: 129–135.
- Herut, B., Sandler, A. (2006): Normalization methods for pollutants in marine sediments: review and recommendations for the Mediterranean. New York: UNEP/MAP, (IOLR Report H18/2006), 23 str.
- Hoffmann, T., Erkens, G., Gerlach, R., Klostermann, J., Lang, A. (2009): Trends and controls of Holocene floodplain sedimentation in the Rhine catchment. *Catena* 77: 96–106.
- Houben, P. (2007): Geomorphological facies reconstruction of Late Quaternary alluvia by the application of fluvial architecture concepts. *Geomorphology* 86: 94–114.

- Hudson-Edwards, K.A., Macklin, M.G., Curtis, C.D., Vaughan, D.J. (1998): Chemical remobilization of contaminant metals within floodplains sediments in an incising river system: implications for dating and chemostratigraphy. *Earth Surf Process Landf* 23: 671–684.
- 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.
- Kapička, A., Jordanova, N., Petrovský, E., Ustjak, S. (2000): Magnetic stability of power-plant ash in different soil solutions. *Phys Chem Earth Pt A*, 25(5): 431–436.
- Knab, M., Hoffmann, V., Petrovský, E., Kapička, A., Jordanova, N., Appel, E. (2006): Surveying the anthropogenic impact of the Moldau river sediments and nearby soils using magnetic susceptibility. *Environ Geo* 49: 527–535.
- Komárek, M., Ettler, V., Chrástný, V., Mihaljevič, M. (2008): Lead isotopes in environmental sciences: a review. *Environ Int* 34: 562–577.
- Lewin, J., Macklin, M.G. (2003): Preservation potential for Late Quaternary river alluvium. *J. Quat. Sci.* 18: 107–120.
- Liu WX, Li XD, Shen ZG, Wang DC, Wai OWH, Li YS (2003): Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environ Pollut* 121:377–388.
- Łokas, E., Wachniew, P., Ciszewski, D., Owczarek, P., Chau, N.D. (2010): Simultaneous use of trace metals, Pb-210 and Cs-137 in floodplain sediments of a lowland river as indicators of anthropogenic impacts. *Water Air Soil Poll* 207: 57–71.
- Macklin, M.G., Benito, G., Gregory, K.J., Johnstone, E., Lewin, J., Michczyńska, D.J., Soja, R., Starke I, L., Thorndycraft, V.R.(2006): Past hydrological events reflected in the Holocene fluvial record of Europe. *Catena* 66: 145–154.
- Macklin, M.G., Lewin, J.(2008): Alluvial responses to the changing Earth system. *Earth Surf Process Landf* 33: 1374–1395.
- Majerová L., Matys Grygar T., Elznicová J., Strnad L. (2013): The differentiation between point and diffuse industrial pollution of the floodplain of the Ploučnice River, Czech Republic. WATER AIR SOIL POLL, DOI: 10.1007/s11270-013-1688-9
- Martin, C.W. (1997): Heavy metal concentrations in floodplain surface soils, Lahn River, Germany. *Environ Geol* 30: 119–125.
- Martin, C.W. (2000): Heavy metal trends in floodplain sediments and valley fill, River Lahn, Germany. *Catena* 39: 53–68.
- Martínez-Cortizas, A., Pontevedra-Pombal, X., Nóvoa Muñoz, J. C., & García-Rodeja, E. (1997): Four thousand years of atmospheric Pb, Cd and Zn deposition recorded by the ombrotrophic peat bog of Penido Vello (northwestern Spain). *Water Air Soil Poll* 100: 387–403.
- Matschullat, J., Ottenstein, R., Reimann, C. (2000): Geochemical background – can we calculate it? *Environ Geol* 39: 990-1000.
- Matys Grygar, T., Nováková, T., Bábek, O., Elznicová, J., Vadinová, N. (2013): Robust assessment of moderate heavy metal contamination levels in floodplain sediments: A case study on the Jizera River, Czech Republic. *Sci Total Environ* 452–453: 233–245.
- Matýšek, D., Raclavská, H., Raclavský, K.(2008): Correlation between magnetic susceptibility and heavy metal concentrations in forest soils of the eastern Czech Republic. *J Environ Eng Geoph* 13: 13–26.
- Medek, J. (2011): *Problematika říčních sedimentů – odběry, analýzy, hodnocení*. In: Analytika odpadů, Ekomonitor, Hradec Králové, str.106–111.
- Meier, L.P., Kahr, P. (1999): Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper(II) ion with triethylenetetramine and tetraethylenepentamine. *Clays Clay Miner* 47: 386–388.
- Meybeck, M., Lestel, L., Bonté, P., Moilleron, R., Colin, J.L., Rousselot, O., Hervé, D., de Pontevès, C., Grosbois, C., Thévenot, D.R. (2007): Historical perspective of heavy metals

- contamination (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn) in the Seine River basin (France) following a DPSIR approach (1950–2005). *Sci Total Environ* 375: 204–231.
- Miall, A.D. (2006): *The Geology of Fluvial Deposits*. 4th printing Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 582 str.
- Middelkoop, H. (2000): Heavy-metal pollution of the river Rhine and Meuse floodplains in the Netherlands. *Neth J Geosci* 79: 411–428.
- Middelkoop, H. (2002): Reconstructing floodplain sedimentation rates from heavy metal profiles by inverse modelling. *Hydrol Process* 16: 47–64.
- Mihaljevič, M., Ettler, V., Strnad, L., Šebek, O., Vonásek, F., Drahotka, P., Rohovec, J. (2009): Isotopic composition of lead in Czech coals, *Int J Coal Geol* 78(1): 38–46.
- Muller, G. (1969): Index of geoaccumulation in sediments of the Rhine River. *Geoj Lib* 2:108–118.
- Newman, B.K., Watling, R.J. (2007): Definition of baseline metal concentrations for assessing metal enrichment of sediment from the southeastern Cape coastline of South Africa. *Water Sa* 33: 675–691.
- Notebaert, B., Houbrechts, G., Verstraeten, G., Broothaerts, N., Haecx, J., Reynders, M., Govers, G., Petit, F., Poesen, J. (2011): Fluvial architecture of Belgian river systems in contrasting environments: implications for reconstructing the sedimentation history, *Neth J Geosci* 90(1): 31–50.
- Novák, M., Emmanuel, S., Vile, M. A., Erel, Y., Véron, A., Pačes, T., Kelman Wieder, R., 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. *Environ Sci Technol* 37: 437–445.
- Novák, M., Erel, Y., Zemanová, L., Bottrell, S. H., & Adamová, M. (2008): A comparison of lead pollution record in Sphagnum peat with known historical Pb emission rates in the British Isles and the Czech Republic. *Atmos Environ* 42: 8997–9006.
- Nováková, T. (2009): Geochemické a izotopové datování recentních povodňových sedimentů řeky Moravy. Diplomová práce, PŘF Uk, Praha, 83 str.
- Nováková, T., Matys Grygar, T., Elznicová, J. (v recenzním řízení). *Metodika hodnocení kontaminace nívních sedimentů*.
- Oldfield, F., Appleby, P.G. (1984): A combined radiometric and mineral magnetic approach to recent geochronology in lakes affected by catchment disturbance and sediment redistribution. *Chem Geol* 44: 67–83.
- Ottesen, R.T., Bogen, J., Bølviken, B., Volden, T. (1984): Overbank sediment - a representative sample medium for regional geochemical mapping. *J. Geochem. Explor.* 32: 257–277.
- Orescanin, V., Lulić, S., Pavlović, G., Mikelić, L. (2004): Granulometric and chemical composition of the Sava River sediments upstream and downstream of the Krsko nuclear power plant. *Environ Geol* 46: 605–613.
- Petrovský, E., Kapička, A., Jordanova, N., Borůvka, L. (2001): Magnetic properties of alluvial soils contaminated with lead, zinc and cadmium. *J Appl Geophys* 48: 127–136.
- Reimann, C., de Caritat, P. (2005): Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Sci Total Environ* 337: 91–107.
- Reimann, C., Garrett, R.G. (2005): Geochemical background - concept and reality. *Sci Total Environ* 350: 12–27.
- Renberg, I., Bindler, R., Brannvall, M. L. (2001): Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *Holocene* 11: 511–516.
- Rubio, B., Nombela, M.A., Vilas, F. (2000): Geochemistry of major and trace elements in sediments of the Ria de Vigo (NW Spain): an assessment of metal pollution. *Mar Pollut Bull* 40: 968–980.

- Rumsby, B. (2000): Vertical accretion rates in fluvial systems: A comparison of volumetric and depth-based estimates. *Earth Surf Processes* 25: 617–631.
- Shotyk, W., Krachler, M., Martinez-Cortizas, A., Cheburkin, A.K., Emons, H. (2002): A peat bog record of natural, pre-anthropogenic enrichments of trace elements in atmospheric aerosols since 12 370 ¹⁴C yr BP, and their variation with Holocene climate change. *Earth Planet. Sci. Lett.* 199: 21–37.
- Schirmer, W., Bos, J.A.A., Dambeck, R., Hinderer, M., Preston, N., Schulte, A., Schwalb, A., Wessels, M. (2005): Holocene fluvial processes and valley history in the River Rhine catchment. *Erdkunde* 59: 199–215.
- Stam, M.H. (1999): The dating of fluvial deposits with heavy metals, Pb-210 Cs-137 in the Geul catchment (The Netherlands). *Phys Chem Earth Pt B* 24: 155–160.
- Sucharová, J., Suchara, I., Holá, M., Reimann, C. (2014): Contemporary lead concentration and stable lead isotope ratio distribution in forest moss across the Czech Republic. *Appl Geochem* 40: 51–60.
- Sucharová, J., Suchara, I., Holá, M., Maříková, S., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., Englmaier, P. (2012): Top-/bottom-soil ratios and enrichment factors: What do they really show? *Appl Geochem* 27: 138–145.
- Swennen, R., Van der Sluys, J. (2002): Anthropogenic impact on sediment composition and geochemistry in vertical overbank profiles of river alluvium from Belgium and Luxembourg. *J. Geochem. Explor.* 75: 93–105.
- Taylor, S.R. (1964): Abundance of chemical elements in the continental crust: a new table. *Geochim Cosmochim Acta* 28: 1273–1285.
- Turekian, K.K., Wedepohl, K.H. (1961): Distribution of the elements in some major units of the Earth's crust. *Geol Soc Amer Bull* 72: 175–191.
- Van der Perk, M., Slávik, O., Fulajtár, E. (2000): Assessment of Spatial Variation of Cesium-137 in Small Catchments. *J. Environ. Qual.* 31: 1930–1939.
- Vijver, M. G., Spijker, J., Vink, J. P. M., Posthuma, L. (2008): Determining metal origins and availability in fluvial deposits by analysis of geochemical baselines and solid– solution partitioning measurements and modelling. *Environ Pollut* 156: 832–839.
- Walling, D. E., He, Q. (1997): Use of fallout ¹³⁷Cs in investigation of overbank sediment deposition on river floodplains. *Catena* 29: 263–282.
- Weiss, D., Shotyk, W., Appleby, P.G., Kramers, I.D., Cheburkin, A.K. (1999): Atmospheric Ph deposition since the industrial revolution recorded by five Swiss peat profiles: enrichment factors, fluxes, isotopic composition, and sources. *Environ Sci Technol* 33: 1340–1352.
- Zaccone, C., Coccozza, C., Cheburkin, A.K., Shotyk, W., Miano, T.M. (2007): Highly organic soils as „Witnesses“ of anthropogenic Pb, Cu, Zn, and ¹³⁷Cs inputs during centuries. *Water Air Soil Poll* 186: 263–271.
- Zalasiewicz, J., Williams, M., Fortey, R., Smith, A., Barry, T.L., Coe, A.L., Brown, P.R., Rawson, P.F., Gale, A., Gibbard, P., Gregory, F.J., Hounslow, M.W., Kerr, A.C., Pearson, P., Knox, R., Powell, J., Waters, C., Marshall, J., Oates, M., Stone, P. (2011): Stratigraphy of the Anthropocene. *Phil Trans Royal Soc A* 369:1036–1055.
- Zuna, M., Mihaljevič, M., Šebek, O., Ettler, V., Handley, M., Navrátil, T., Goliáš V. (2011): Recent lead deposition trends in the Czech Republic as recorded by peat bogs and tree rings. *Atmos Environ* 45: 4950–4958.
- Žák, K., Rohovec, J., Navrátil, T. (2009). Fluxes of heavy metals from a highly polluted watershed during flood events: a case study of the Litavka River, Czech Republic. *Water Air Soil Poll* 203: 343–358.

Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů
Praha 2014