

**Univerzita Karlova v Praze
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie
Studijní obor: Geologie životního prostředí



Bc. Kristýna Kotková

Prostorové rozložení těžkých kovů v nivních sedimentech Litavky a rekonstrukce historie její kontaminace

Spatial distribution of heavy metals in aluvial sediments of Litavka river and reconstruction of contamination history

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Tomáš Matys Grygar, CSc.
Školitel diplomové práce: prof. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.

Praha 2014

ABSTRAKT:

Tato diplomová práce je zaměřená na identifikaci prostorového rozložení znečištění olovem, zinkem a mědí v nivních sedimentech řeky Litavky a rekonstrukci historie její kontaminace v souvislosti s těžbou a hutnictvím Ag, Pb a Zn na Příbramsku. Bylo provedeno vzorkování v nivě a analýza sedimentů pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (ED XRF) za účelem pochopení distribuce zájmových rizikových prvků v nivní výplni. Výsledky ED XRF byly kalibrovány pomocí analýz vybraných vzorků hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), přitom byly měřeny také poměry stabilních izotopů olova ^{206}Pb a ^{207}Pb . Dále byla měřena magnetická susceptibilita sedimentů, provedeny granulometrické analýzy vybraných vzorků a měřeny kationtové výměnné kapacity (CEC). Dalším cílem práce bylo pokusit se o rekonstrukci historie kontaminace nivních sedimentů. Datování sedimentů bylo zajištěno metodami ^{14}C , ^{137}Cs a ^{210}Pb .

Klíčová slova: nivní sediment, kontaminace, těžké kovy, rekonstrukce

SUMMARY:

This thesis is focused on identification of spatial distribution of Pb, Zn and Cu pollution in floodplain sediments of the Litavka River and reconstruction of its pollution history related to mining and metallurgy of Ag, Pb and Zn in the Příbram area. Sampling was performed in floodplain and sediments were analysed by X-ray fluorescence spectroscopy (ED XRF) in aim to understand the distribution of the target elements in the floodplain fill. The results of ED XRF were calibrated by analyses of selected sediment samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with (ICP-MS). The same method was used to determine ratios of lead stable isotopes ^{206}Pb and ^{207}Pb . Additionally, magnetic susceptibility was measured, granulometric analysis of selected samples was performed, and cation-exchange capacity (CEC) was determined. The aim of the work was to attempt to reconstruct history of pollution of the floodplain sediments. Sediment dating was performed by ^{14}C , ^{137}Cs and ^{210}Pb .

Key words: aluvial sediment, contamination, heavy metals, reconstruction

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně pod vedením vedoucího práce RNDr. Tomáše Matyše Grygara, CSc. a školitele prof. RNDr. Martina Mihaljeviče, CSc. a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 01. 08. 2014

Kristýna Kotková

PODĚKOVÁNÍ:

Ráda bych poděkovala svému školiteli, prof. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc., a především vedoucímu své diplomové práce, kterým je RNDr. Tomáš Matys Grygar, CSc. z ÚACH v Řeži, který mi svými radami i vytrvalou a obětavou pomocí umožnil diplomovou práci zpracovat a dokončit.

Dále bych chtěla poděkovat Tereze Novákové za rady a praktickou pomoc při odběru vzorků a zpracování dat a při překonávání praktických úskalí provádění diplomové práce. Bez spolupráce a podpory ze strany celého týmu T. Matyse Grygara z Laboratoře environmentální geochemické analýzy na Ústavu anorganické chemie v Řeži by nebylo možné zpracovat tak velké množství vzorků a provést tolik analýz. V laboratořích PřF UK mi se zpracováním vzorků pomáhala paní Fayadová, které také patří můj dík, stejně tak RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph. D. za provedení analýz, také RNDr. Zbyňkovi Englovi, Ph.D. (PřF UK v Praze), který provedl granulometrickou analýzu vybraného souboru vzorků.

Poděkovala bych ráda také Ing. Jitce Elznicové, Ph.D. (FŽP Univerzity J. E. Purkyně v Ústí nad Labem), která laskavě pomohla s prováděním analýz historických i současných leteckých snímků a map a také s mou prací v programu ArcGIS. A děkuji také Geoportálu ČÚZK, který mi bezplatně poskytl mapové podklady pro tuto diplomovou práci.

Poděkování si také zaslouží moje rodina a přátelé, kteří mi umožnili vypracování této práce.

Část nákladů na tuto diplomovou práci byla financována z projektu GAUK č. 545 512 řešitelky Terezy Novákové a částečně také vznikla za finanční podpory projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 0021620855).

OBSAH:

1. ÚVOD	1
1.1 Smysl studia sedimentárních záznamů znečištění	1
1.2 Shrnutí dosavadních poznatků o znečištění nivy Litavky	2
1.2.1 Cíle práce.....	4
1.3 Charakteristika území.....	4
1.3 Geologie ložisek na Příbramsku	8
1.3.1 Historie těžby a zpracování rud na Příbramsku.....	9
2. METODIKA A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	11
2.1 Studované území	11
2.1.1 Lokalita Trhové Dušníky.....	13
2.2 Odběr vzorků.....	16
2.3 Laboratorní zpracování vzorků.....	16
2.3.1 Měření magnetické susceptibility.....	16
2.3.2 Elementární analýzy pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (ED XRF)	17
2.3.3 ICP-MS analýzy	17
2.3.4 Kvantitativní analýza expandabilních jílových minerálů (CEC).....	18
2.3.5 Granulometrické analýzy.....	18
2.3.6 Datování sedimentů pomocí ¹⁴ C, ¹³⁷ Cs a ²¹⁰ Pb	19
3. VÝSLEDKY	20
3.1 Kalibrace	20
3.2 Normalizace.....	20
3.3 Výpočet lokálního faktoru nabohacení (LEF).....	21
3.4 Stanovení zrnitosti sedimentů.....	22
3.5 Hloubkové profily rizikových prvků	24
3.6 Změna koncentrací Zn a Pb v sedimentech	27
3.7 Změna geochemie sedimentů v souvislosti se znečištěním.....	29
3.8 Izotopy olova.....	30
3.9 Datování	31
3.9.1 Výpočet sedimentační rychlosti	32
3.10 Magnetická susceptibilita a její vztah k znečištění kovy.....	33
4. DISKUZE	39
4.1 Antropogenní aluvium.....	39
4.2 „Ředění“ původního znečištění	41
4.3 Rozlišení mechanismu kontaminace a migrace.....	42
4.4 Obtížnost stanovení místního geochemického pozadí na Litavce.....	43
4.5 Výhledy dalšího postupu práce	44
5. ZÁVĚR.....	45
6. POUŽITÁ LITERATURA.....	46

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Geografická mapa zájmové oblasti

Obr. 2. Zjednodušená geologická mapa oblasti s vyznačenými odběrovými místy

Obr. 3. Změna vývoje toku v blasti Trhových Dušníků

Obr. 4. Digitální model terénu v oblasti Trhových Dušníků

Obr. 5. Normalizační funkce zinku

Obr. 6. Vztah granulometrie a poměru Al/Si

Obr. 7. Vztah granulometrie a výsledků CEC

Obr. 8. Hlubkový profil nárazového břehu TNL3

Obr. 9. Hlubkový profil vrtu TNL24

Obr. 10. Hlubkový profil vrtu TNL9

Obr. 11. A) Porovnání koncentrace zinku a olova

B) Podrobné znázornění hodnot u počátku grafu A

Obr. 12. Porovnání koncentrací draslíku a rubidia

Obr. 13. Porovnání změn koncentrace olova proti poměru K/Rb na lokalitě Trhové Dušníky

Obr. 14. Porovnání izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace olova

Obr. 15. Hlubkový profil vrtu TNL6

Obr. 16. Hlubkový profil vrtu TNL24

Obr. 17. Hlubkový profil vrtu TNL26

Obr. 18. Porovnání výsledků magnetické susceptibility a koncentrací olova

Obr. 19. Porovnání výsledků magnetické susceptibility a koncentrací zinku (aktivní niva - v Q100)

Obr. 20. Výsledky radiokarbonového datování nivních sedimentů v Trhových Dušnicích.

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Přehled profilů s GPS souřadnicemi a popisem lokalit

Tab. 2. Kalibrační křivky

Tab. 3. Normalizační křivky

Tab. 4. Míra nabohacení podle Dung a kol. (2013)

Tab. 5. Aktivity nuklidů významných pro gama spektrometrické datování

1. ÚVOD

Sedimenty jsou přirozeným geochemickým archivem minulosti, a to jak přírodních procesů, tak vlivu činností člověka. Sedimentární archivy mohou být využity k zjištění vývoje příslušné oblasti. Konkrétně říční sedimenty jsou hojně rozšířené a hodí se tak ke studiu kontaminace znečištění v evropských zemích. Umožňují nám nahlédnout do minulosti, o které neexistují jiné záznamy o stavu životního prostředí, a jejich studium nám může pomoci pochopit mnohé skutečnosti.

Distribuce kontaminantů v nivě není rovnoměrná, záleží na dynamice sedimentace a celkovém chování řeky. Je nutné každý říční systém hodnotit individuálně, nelze uplatnit univerzální postup a je nutné brát ohled na lokální vlivy, znát způsob ukládání sedimentů, správně rozeznat sedimentární tělesa v nivě.

V dostatečně stabilním sedimentárním prostředí lze podle změn koncentrací rizikových prvků s hloubkou odhadnout, kdy k dané kontaminaci došlo. Kontaminace zachycená v říčním sedimentu ale není vždy zachycena trvale, vždy hrozí určité riziko druhotného uvolnění a sekundární kontaminace, která může nastat kvůli migraci ve vrstvě sedimentů, fyzickou recyklací sedimentů způsobenou přirozenou dynamikou toku, povodňovými událostmi, ale i vlivem působení člověka.

Protože v minulých historických obdobích byla prevenci znečištění věnována minimální pozornost, v současnosti se setkáváme s následky tohoto jednání. Kontaminace těžkými kovy z těžby a zpracování rud se často šířila do říčních systémů a ukládala v jejich sedimentech. Tyto akumulace v současnosti představují nejen zajímavá místa ke studiu, ale i riziko dalšího šíření kontaminace.

1.1 Smysl studia sedimentárních záznamů znečištění

Rekonstrukce vzniku a průběhu znečištění v minulosti je nutná k pochopení znečištění a vyhodnocení jeho rizik pro současnost a budoucnost. O většině starších kontaminací nejsou záznamy, v době jejich vzniku nebyly k dispozici vhodné přístroje k měření, technologie k zamezení kontaminace, dokonce ani povědomí o jejich nebezpečí pro životní prostředí a člověka.

Ke studiu variability holocenního klimatu se využívají environmentální archivy posledních staletí a tisíciletí, zejména v lokálním měřítku mohou také poskytovat informace o historickém vývoji dané oblasti (Macklin a kol. 2006, Macklin a Lewin 2008). Jako environmentální archiv se používají sedimenty. K tomuto účelu lze použít uložení různých prostředí sedimentace, z nichž každé má své výhody a nevýhody. Hlavním kritériem výběru by měl být podrobný a pokud možno spojitý záznam uchovaný v daném sedimentu. Často jsou využívány sedimenty mořské nebo jezerní, biogenní (rašeliny), ale v poslední době jsou s dobrými výsledky využívány i fluvialní archivy. Neocenitelným pozitivem fluvialních sedimentů je jejich relativní dostupnost a rovnoměrné rozložení, alespoň ve střední Evropě, a pak také možnost zaměření na lokální problémy, které jsou v sedimentech zaznamenány. Řeky reagují na změny využívání krajiny a průmyslové aktivity v povodí, tyto změny

jsou v jejich sedimentech zaznamenány. Ale fluvialní systémy mají různá specifika, která při jejich studiu a zejména interpretaci výsledků není možné opomíjet. Řeky svou činností neustále recyklují dříve uložené sedimenty, proto je dosah jejich záznamů omezený, navíc mají poměrně složitou stratigrafii. Při studiu fluvialních sedimentů je nutné alespoň základní rozlišení sedimentárních facií, ale také výpočet sedimentační rychlosti v některých faciích, znalost jejich stability s ohledem na recyklaci je vhodná k popisu dějů odehrávajících se v daném fluvialním systému během několika posledních staletí. Tento jev je podstatný k posouzení případné remobilizace a redepozice znečištění pocházejícího z historické těžby nebo jiných průmyslových činností (např.: Lewin a Macklin 2003, Macklin a kol. 2006). Při jejich studiu je nutný individuální přístup ke každé řece a také zohlednění složitých procesů v ní probíhajících a vytvářejících prostorovou strukturu (architekturu) říční nivy (např.: Macklin a Lewin 2008, Hoffmann kol. 2009, Notebaert a kol. 2011).

Řeky mají jednu specifickou vlastnost, a tou je proměnlivě účinné třídění unášeného a ukládaného materiálu. Třídění může v některých případech poskytovat cenné informace o sedimentárním prostředí, ale při studiu chemické variability sedimentů je třeba vliv prostředí eliminovat pomocí normalizace. V environmentální geochemii je věnována dosud nedostatečná pozornost složitému vztahu mezi fluvialním stylem, tedy poměru mezi ukládáním sedimentů a erozí způsobenou řekou, a uložením polutantů v nivě, což je podstatné pro posouzení stability, nebo mobility znečištění. Někdy i v kvalitních časopisech vycházejí články s naprosto nedostatečnou charakterizací fluvialních sedimentů, které byly analyzovány.

Velmi přínosným způsobem studia fluvialních sedimentů je zhotovení několika vrtů v nivě řeky, v liniích kolmo k říčnímu korytu, ve vzdálenostech odběrových míst menších, než je šířka koryta a následná analýza vzorků, popis prostorového uspořádání říční nivy a zastoupených sedimentárních facií. Tento přístup vyžaduje zpracování a analýzu velkého množství vzorků (Notebaert a kol. 2011).

Poznání fluvialních archívů bude v nejbližší budoucnosti k užítku pro poznání kontaminace kovy a také pro jiné formy znečištění, které jsou v současnosti diskutované, například pro organické polutanty (Heim a Schwarzbauer 2013).

1.2 Shrnutí dosavadních poznatků o znečištění nivy Litavky

Řeka Litavka protéká územím těžby polymetalických rud. Tato těžba měla na území Čech velký význam a to jak z hlediska trvání, tak množství vytěžených a zpracovaných surovin. Z tohoto důvodu se okolí Příbrami, respektive povodí Litavky stalo předmětem zájmu mnohých oborů zabývajících se především environmentálními problémy spojenými s historickou i sekundární kontaminací.

Zkoumány byly půdy jak mimo nivu (Rieuwerts a Farago 1996a,b; Šichorová a kol. 2004; Ettler a kol. 2005a; Mihalík a kol. 2010), tak nivní sedimenty, tedy nivní půdy (Borůvka a kol. 1996, Petrovský a kol. 2001; Vaněk a kol. 2005, 2008; Žák a kol. 2009; Ettler a kol. 2010). Pozornost byla věnována i „korytovým (*stream*) sedimentům (Koudelák a kol. 2000, Ettler a kol. 2006) a suspendovaným částicím v říčním toku (Žák a kol. 2009). Rašelinová jádra z rašeliníště v Brdech, kde se očekávalo, že

se projeví vliv atmosférického transportu znečištění, studoval Mihaljevič a kol. (2006). Spolu s rašelinou byly také studovány letokruhy smrků v této oblasti, v obou materiálech největší koncentrace olova časově odpovídala vrcholu tamní hutní výroby, která byla pomocí izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ určena jako zdroj kontaminace (Mihaljevič a kol. 2008). Byla zde provedena také případová studie sedimentů velké povodně roku 2002 (Navrátil a kol. 2008).

Půdy a sedimenty v regionu již byly podrobeny mineralogické analýze (Vaněk a kol. 2008) a analýze stabilních izotopů olova (Ettler a kol. 2006), za účelem identifikace zdroje kontaminace. Dlouhá a kol. (2013) prokázala statisticky významnou korelaci mezi magnetickou susceptibilitou a koncentrací olova, zinku a mědi v nivních půdách, také byla pozorována závislost na vzdálenosti od řeky a změny v podmáčených částech nivy.

Bylo prokázáno, že znečištění nivy pochází především z hornictví a hutnictví v okolí města Příbram, zatímco sekundární zpracování autobaterií mělo zanedbatelný vliv (Ettler a kol. 2001, 2006, Žák a kol. 2009). Technologii používanou v hutí popsal Ettler a kol. (2001). Ettler a kol. studovali mineralogii strusek ze zpracování polymetalických rud (2000, 2001) a také zbytkový odpad z čištění produktů ze spalovacího procesu (2005b) v hutí umístěné poblíž obce Lhota u Příbrami (viz Obr. 1).

Studii speciací zaměřenou na posouzení mobility těžkých kovů v nivních půdách Litavky prováděl Borůvka a kol. (1997b). Tato studie za použití postupné extrakce prokázala nejvyšší mobilitu u zinku, nižší pro kadmium a nejnižší pro olovo. Tyto výsledky poněkud upravuje pozdější studie (Vaněk a kol. 2005), která jako nejmobilnější uvádí kadmium, poté zinek a jako nejméně mobilní olovo. Sekvenční extrakce ukazují, že většina zinku a olova je vázána v redukovatelné frakci na oxidy Mn a méně na oxidy Fe, oproti tomu nejvíce mobilní kadmium bylo přítomno převážně ve vyměnitelné frakci (Vaněk a kol. 2008). Borůvka a Drábek (2004) studovali vazby těžkých kovů na organickou hmotu a došli k závěru, že Zn, Cd a Pb jsou dominantně vázány na fulvokyseliny, na huminové kyseliny bylo navázáno mnohem menší množství kovů. Tato studie také poukazuje na relativně vysoký potenciál mobility těžkých kovů vázaných na organické frakci půd kontaminovaných těžkými kovy na Příbramsku.

Suchara a Sucharová (2004) analyzovali obsahy znečišťujících prvků v humusu a mechu v okolí příbramské hutí. Koncentrace olova byly také stanoveny v humusu a různých typech biomasy (Sucharová a kol. 2011). Borůvka a kol. (1997a) analyzovali těžké kovy v travách rostoucích v nivě Litavky. Koncentrace kovů byly vyšší v zaplavovaných částech, klesaly směrem od zdroje znečištění a hodnoty zaznamenané v kořenech rostlin byly oproti nadzemním částem výrazně vyšší.

Nejvyšší koncentrace těžkých kovů (Pb, Zn, Cd) v půdách byly nalezené ve Lhotě a Trhových Dušnicích (Vaněk a kol. 2008). Většina kontaminace pochází pravděpodobně z řeky Litavky (Borůvka a kol. 1996) a pouze menší část znečištění z atmosférických emisí hutě (Rieuwerts a kol. 1999; Ettler a kol. 2005a). Při povodních je z oblasti odnášeno dále po proudu Litavky značné množství kovů v suspenzi (Žák a kol. 2009).

Studie v této oblasti byly také zaměřeny na fytoextrakci a fytoremediační technologie (Vysloužilová a kol. 2003; Čechmánková a kol. 2011) a bioakumulaci rizikových prvků a dopad znečištění na organismy (Šmejkalová a kol. 2003). Rieuwerts a kol. (2000) se zabývali rozdíly v koncentraci a biodostupnosti olova mezi těžební a hutní oblastí, kromě vzorků půd studovali také prach z obydlí a došli k závěru, že koncentrace i biodostupnost byla vyšší v hutní oblasti.

Finžgar a Leštan (2007) použili půdu z okolí Příbrami při výzkumu odstranění olova a zinku ze znečištěných půd loužením. Půda z okolí huti byla také použita při inkubačních experimentech (Mühlbachová a Šimon 2003) a výzkumu dopadu vápnění silně kontaminovaných půd na půdní mikroorganismy (Mühlbachová a Tlustoš 2006) a rostliny (Hejcman a kol. 2012). Mikanová (2006) pak měřila parametry mikrobiální aktivity v sedimentech Litavky a došla k závěru, že tento parametr by bylo možné použít k hodnocení kontaminace těžkými kovy. Vliv těžkých kovů na půdní biologické a chemické vlastnosti studovala v nivě Litavky také Friedlová (2010), která došla k závěru, že většina půdních biologických vlastností byla v silněji kontaminované půdě negativně ovlivněna.

Ettler a kol. (2007) studovali obsah a dostupnost antimonu a arsenu v půdách a „stream“ sedimentech z oblasti Příbrami. Vyluhovatelnost arsenu a jeho sloučenin v kontaminovaných půdách z okolí Příbrami studovala také Száková a kol. (2009).

Dosavadní práce v oblasti Litavky přistupovaly k její nivě spíše jako k půdnímu pokryvu než k sedimentárnímu tělesu. Chybí zde podrobný popis nivní architektury a stratigrafická korelace tolik důležitá ke studiu sedimentárních archivů.

1.2.1 Cíle práce

Diplomová práce byla zaměřená na studium nivních sedimentů řeky Litavky znečištěných těžkými kovy. Pozornost byla věnována především znečištění olovem, zinkem a mědí. Mezi dílčí cíle práce patřilo zejména:

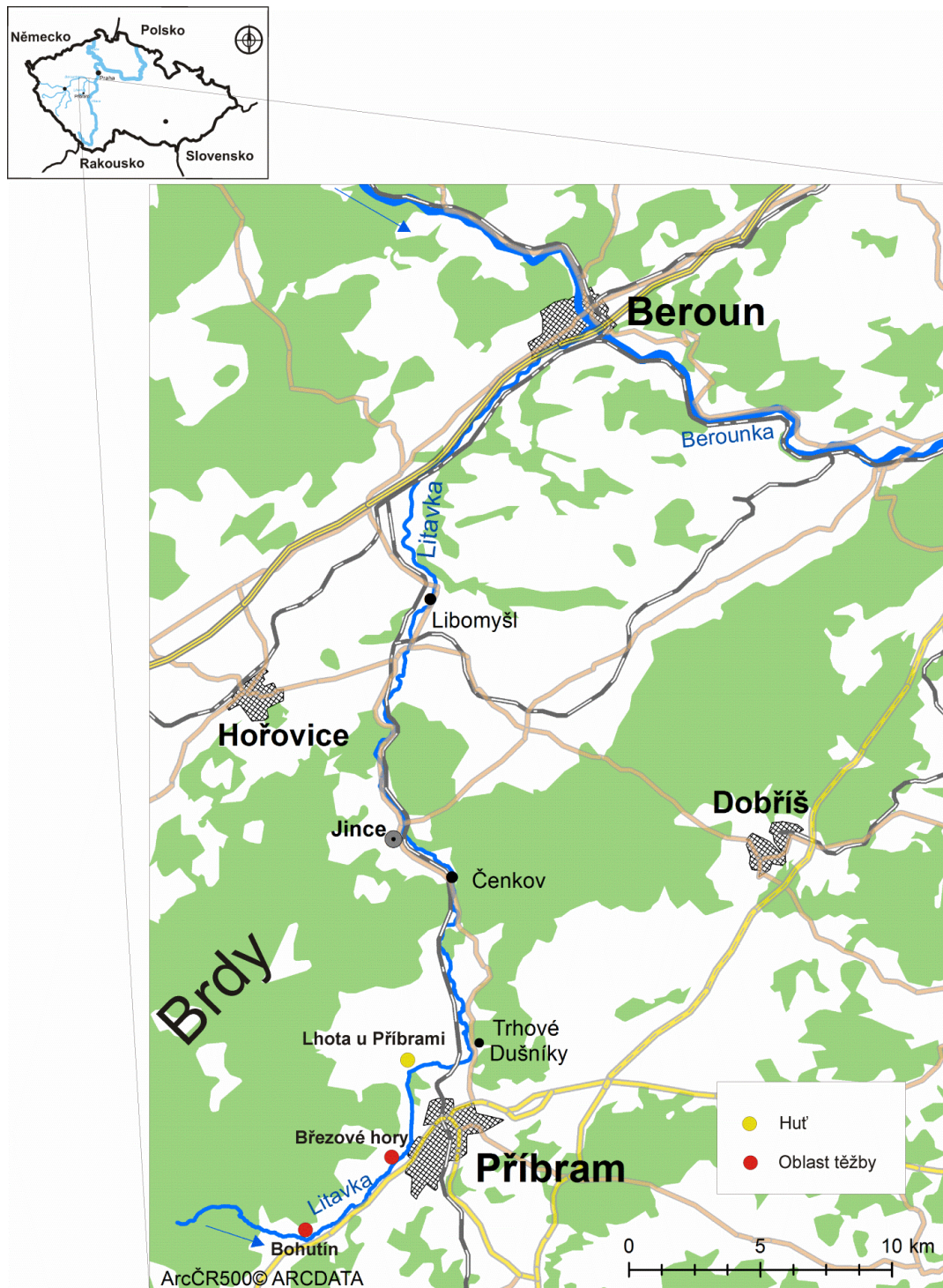
- I. Studium prostorové distribuce zájmových rizikových prvků v nivě
- II. Identifikace zastoupených sedimentárních facií
- III. Rekonstrukce historie kontaminace pomocí datovacích metod ^{14}C , ^{137}Cs a ^{210}Pb

1.3 Charakteristika území

Geografické vymezení zájmového území

Studované území se nachází v jihozápadní části České republiky, spadá pod Středočeský kraj. Nejdůležitějším městem území je Příbram. Řeka Litavka pramení v Brdech, nejdříve protéká brdskými lesy, dále okrajovými částmi města Příbram (kde protéká ložisky polymetalických rud Bohutín a Březové Hory, viz Obr. 1), poté tok pokračuje převážně zemědělskou krajinou a u Berouna se vlévá do Berounky. Její celková délka je necelých 56 kilometrů a její povodí, odvodňující oblast

historické těžby, má plochu přibližně 630 km² (Žák a kol. 2009). Niva řeky je nejširší mezi obcemi Trhové Dušnice a Dominikální Paseky. Většina toku byla v minulosti postižena antropogenními změnami, spodní část toku od Lochovic po Beroun (viz Obr. 1) je vedena v uměle vytvořeném korytě.



Obr. 1. Geografická mapa zájmové oblasti (mapa byla vytvořena ve spolupráci s Jitkou Elznicovou z katedry geoinformatiky FŽP UJEP)

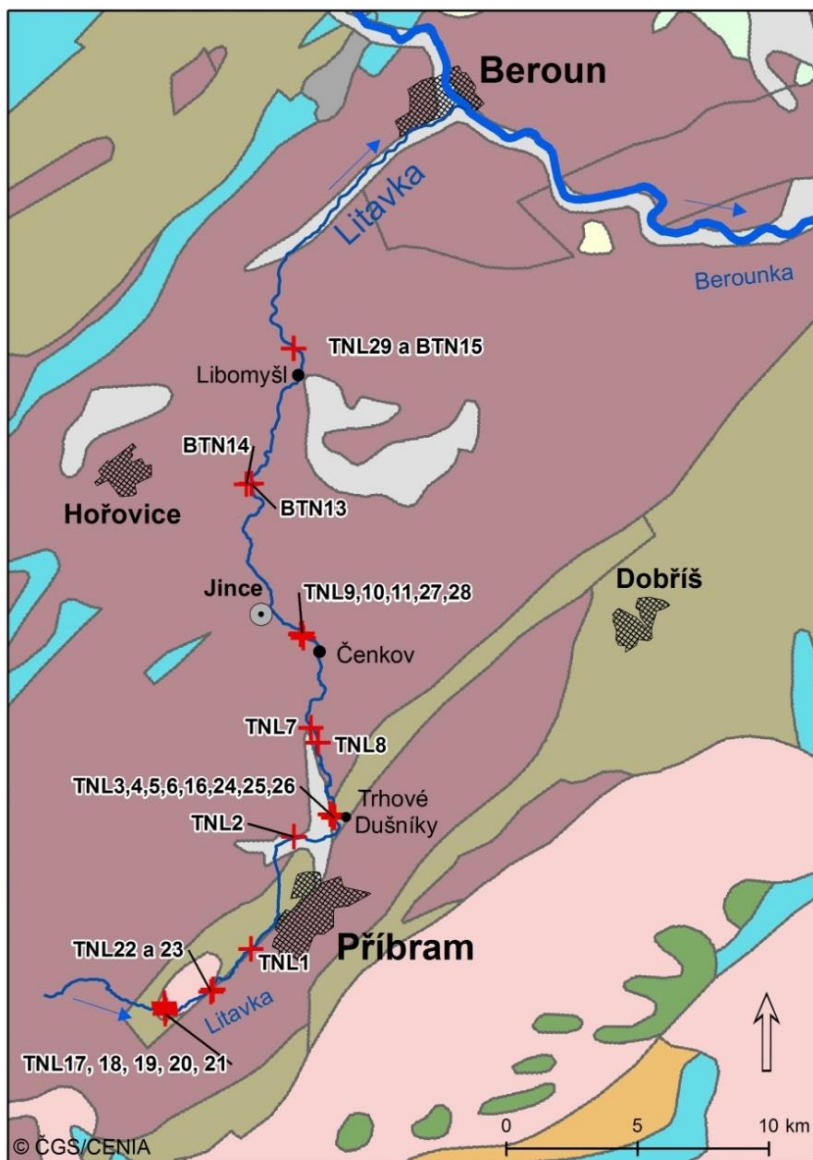
Geologie a geomorfologie zájmového území

Zájmové území leží ve středočeské oblasti (Bohemikum) Českého masivu. Většina toku Litavky se nachází v horninách paleozoika, do kterých v okolí Příbrami pronikají pásy proterozoických hornin. Jihovýchodně od Příbrami leží kontakt s moldanubikem, které je v této části reprezentováno středočeským plutonem (Mísař a kol. 1983).

Paleozoikum jižní části povodí se nazývá příbramsko-jinecká pánev a zahrnuje usazeniny kambrického stáří (Mísař a kol. 1983). Severně od města Jince vtéká Litavka do ordovických hornin a před soutokem s Berouňkou se setkává se silurem až devonem. Horniny Středočeského plutonu jsou stáří variského. Horniny paleozoika jsou nemetamorfované a zvrásněné, jedná se břidlice, droby, křemence a vápence. Proterozoické pásy v blízkosti Příbrami jsou varisky přepracované břidlice, fylity, svory až pararuly. Na jihovýchodě vystupují granodiority a diority tonalitové skupiny náležící ke Středočeskému plutonu, intruze křemitého dioritu u Bohutína. Část údolí také tvoří kvartérní usazeniny. V oblasti se dále vyskytují proterozoické až paleozoické vulkanické horniny (Chlupáč a kol. 2002). Geologická situace je znázorněna na Obr. 2.

Zájmové území se nachází v provincii Česká vysočina, většina území leží v Poberounské subprovincii. V rámci této Poberounské subprovincie povodí Litavky zasahuje do Brdské oblasti a celků Brdská vrchovina s nejvyšším vrcholem Tok (861 m. n. m.), která tvoří pramennou část oblast Litavky, střední a dolní tok Litavky pak protéká Hořovickou pahorkatinou (Balatka a Kalvoda 2006).

Litavka v celé své délce, kromě strmější oblasti pod vodní nádrží Láz na horním toku, protéká výraznou údolní nivou. Nejširší niva v otevřeném údolí je vyvinutá mezi obcemi Trhové Dušníky a Dominikální Paseky, přibližně 25 kilometrů před soutokem s Berouňkou, pod obcí Rejkovice, se údolí mírně zužuje (Schützner 2001).



+ odběrová místa

GeoČR - plochy

- vulkanické horniny zčásti metamorfované, proterozoické až paleozoické (amfibolity, diabasy, melafyry, porfyry)
- proterozoické horniny assyntsky zvrásněné, s různě silným variském přepracováním (břidlice, fylity, svory až pararuly)
- ortoruly, granulity a velmi pokročilé migmatity v moldanubiku a proterozoiku
- granodiority až diority (tonalitová řada)
- diority a gabra, assyntské a variské
- paleozoické horniny zvrásněné, nemetamorfované (břidlice, droby, křemence, vápence)
- kvartér (hlíny, spraše, písky, štěrky)
- tercierní horniny (písky, jíly)
- permokarbonské horniny (pískovce, slepence, jílovce)
- mezozoické horniny (pískovce, jílovce)

Obr. 2. Zjednodušená geologická mapa oblasti s vyznačenými odběrovými místy (mapa byla vytvořena ve spolupráci s J. Elznicovou z katedry geoinformatiky FŽP UJEP)

Půda, klima, hydrologie

V povodí Litavky jsou převládajícím půdotvorným substrátem zvětraliny hornin staršího paleozoika (břidlice, droby, slepence, křemence, pískovce a vápence). V této oblasti jsou půdy relativně mladé, málo mocné s nedokonale vyvinutým humusovým horizontem. V povodí jsou nejvíce zastoupeny hnědé půdy klasifikované jako kambizemě (Mühlbachová a Šimon 2003), v lesnatých oblastech ale nalezneme i podzoly a v okolí vodních toků fluvizemě, které se nacházejí mimo jiné na studované lokalitě blízko obce Trhové Dušnice (Dlouhá a kol. 2013). V povodí převažují půdy jílovitohlinité.

Klima ve sledované oblasti je mírně teplé. Průměrná roční teplota v povodí Litavky je 6,5 až 7,5 °C, průměrný roční úhrn srážek se pohybuje v rozmezí 600 až 800 mm. Litavka je řeka dešťovo-sněhového typu, její průtoky dosahují nejvyšší hodnoty na jaře při tání sněhu, naopak nejnižší v zimě. Průměrný dlouhodobý průtok zaznamenaný měřicí stanicí Králův Dvůr je 2,75 m³/s, nerovnoměrné rozložení srážek a relativně malá plocha povodí zapříčiňují velké kolísání v průtocích (Žák a kol. 2009).

1.3 Geologie ložisek na Příbramsku

Polymetalická žilná ložiska Březové Hory a Bohutín leží na severozápadním okraji města Příbram. Jedná se o největší akumulaci Pb - Zn - Ag rud na území ČR. Kromě stříbra, olova a zinku zde bylo vytěženo množství mědi a antimonu, dále také bismut, cín a baryt. Geologicky představují obě ložiska jeden celek - březohorský rudní revír a jejich rozdělení na dvě ložiska je spíše historickou a technickou záležitostí. Většina geologických zásob revíru byla uložena na ložisku Březové Hory, a to přibližně 81%. Ložiska leží převážně v kambriu příbramské synklinály (1. pásmo drobové) a částečně zasahují i na sever do svrchního proterozoika (2. pásmo břidličné). Strukturně jsou vázané na jílovskou rozsedlinu, což je velmi výrazná dislokace, která odděluje kambrium příbramské synklinály od svrchního proterozoika. Mineralizace rudních žil proběhla ve dvou etapách a to ve starovariské, reprezentované křemennou mineralizací s Au, a hlavní mladovariské s polymetalicko-uranovou mineralizací. Hlavní těžené minerály byly galenit a sfalerit, poměrně hojně se zde vyskytoval i antimonit. Zdokumentovaný zde byl výskyt ryzího stříbra a nalezen zde byl také pyrargyrit, argentit a polybazit. V části revíru se hojně vyskytovaly „krušky“ (žilné křemeny s vtroušenou rudní mineralizací) a na konci 19. století se staly hlavní těženou rudou (Kafka 2003). Mezi nejhojnější nerudní minerály pak patří ankerit, siderit, kalcit, dolomit či baryt.

Východně od Příbrami leží uranový rudní revír, největší uranové zrudnění žilného typu v Českém masivu. Jedná se o ložisko hydrotermálního původu a jeho zrudnění se váže na systém mineralizovaných disjunktivních struktur ve slabě regionálně a intenzivněji kontaktně metamorfovaných horninách dobříšské skupiny svrchního proterozoika (jílovce, prachovce a pískovce s polohami intraformačních slepenců). Geneze ložiska je vázána na exokontakt středočeského

granitoidního plutonu (SV-JZ směr), vzniklého v době variského vrásnění. Uranové zrudnění je vázáno na rudní žíly, kterých je v ložisku velké množství a tvoří tzv. žilné uzly. Uranové minerály jsou soustředěny do čoček. Nejvýznamnějšími průvodními horninami jsou slabě regionálně a kontaktně metamorfované horniny svrchního proterozoika (břidlice), částečně překryté kambrickými sedimenty (Kafka 2003). Hlavním rudním minerálem byl uraninit, vyskytoval se zde ale i uranonosný antraxolit. Vyskytovala se zde i stříbrná mineralizace a to převážně ve formě ryzího stříbra nebo dyskrazitu.

Jak polymetalické, tak uranové zrudnění v okolí Příbrami je známo svou mineralogickou pestrostí a bylo zde nalezeno mnoho rudních, nerudních i sekundárních minerálů (například scheelit, witherit, cronstedtit, wulfenit, valentinit, kermezit, pyromorfit a množství dalších) v množství jak ložiskově významném, tak jen mineralogicky zajímavém. Na této lokalitě bylo také několik minerálů popsáno poprvé (například diaforit a zoubekit).

1.3.1 Historie těžby a zpracování rud na Příbramsku

První písemná zmínka potvrzující důlní činnost na Příbramsku pochází z roku 1311, archeologické nálezy ale dokládají důlní práce již ve 13. století, a to v okolí Litavky a Pílského potoka v lesích nad Bohutínem, kde se také pravděpodobně vyskytovala první huť v této oblasti. V ještě dávnější minulosti bylo v okolí pramenů Litavky pravděpodobně rýžováno zlato a stříbro, přesnější časové určení je ale sporné. Jako první bylo těžené ložisko v Bohutíně. V minulosti bylo ložisko těženo pro výskyt ryzího stříbra. Počátkem 16. století nastal rozmach hornické činnosti, byly obnovené staré práce ze 14. století a těžba rud s obsahem stříbra se posunula směrem k Březovým horám. Koncem tohoto století však nastává úpadek těžby stříbrných rud. V druhé polovině 16. století byla pravděpodobně také v provozu stříbrná huť v Podlesí (Březové Hory). V tomto období probíhaly práce na žilách v hloubce 200-250 m. Poté výroba stříbra na Příbramsku klesla a v 17. století byla udržována jen s velkými obtížemi, v tomto století bylo v oblasti také těženo železo, které bylo zpracováno v železné huti umístěné pod Vysokopeckým rybníkem. Začátkem 18. století došlo k obnovení těžby Ag-Pb rud s pomalou vzestupnou produkcí. V polovině 18. století přestává těžba v malých hloubkách stačit a doly jsou prohlubovány, probíhá také rozšiřování těžby, jsou budovány nové jámy, raženy nové štoly a budovány rybníky, které slouží jako zásobárna pohonné vody. Hlavní rozmach bohutínského ložiska nastal až koncem 19. století. Po druhé světové válce došlo k nárůstu těžby, protože pokles produkce olova a stříbra zapříčiněný postupným poklesem kovnatosti těžené rudy byl vyrovnán zvýšenou produkcí zinku. Přesto bylo ale v roce 1971 kvůli ekonomickým ztrátám rozhodnuto o zastavení těžby a likvidaci obou ložisek. V Březových horách byla těžba ukončena 1978 a v Bohutíně o rok později (Kunický a Vurm 2011).

Úprava rud byla prováděna v březohorské úpravně gravitační a flotační metodou nebo jejich kombinací, flotační způsob zpracování se začal využívat v roce 1930. V počátcích zpracování se v nízkošachtové peci vyrábělo surové olovo se stříbrem, z něhož se dále oxidačním tavením v kruhové

peci získávalo stříbro. Huť zpracovávající polymetalické rudy se nachází v obci Lhota asi 4 kilometry severozápadně od Příbrami. Byla založena roku 1786 (1793 dokončena) a je využívána do současnosti. Do hutě se dodávaly rudy již nadrcené a obohacené z úpravny. Sulfidické rudy byly před redukčním tavením pražené na pražicích polích, v polovině 19. století se přešlo na účinnější pražení v plamenných pecích, později na pražení v pecích přehrnovacích. Obsah stříbra v rudách se kontroloval dokimastickou metodou (analýza suchou cestou). Roku 1850 byl do huti uveden parní stroj a v roce 1869 koks nahradil dřevěné uhlí. Vyšší teplotou tavby a také přidáním vápence do vsázky se snížily úniky olova do strusky. Až do poloviny 19. století na výrobu surového olova navazovala oxidační výroba stříbra bez předběžné rafinace olova. Od roku 1853 se zavedlo odstraňování niklu a mědi z olova tavením ve vycezozacích pecích. V roce 1911 bylo modernizováno odstříbření olova (pomocí zinku), v polovině 20. století dochází k modernizaci a postupně přeměně na huť olověnou.

Od konce 2. světové války huť zpracovávala odpady, roku 1972 bylo zastaveno zpracování olověných koncentrátů a rud. Olovo a stříbro jsou v současnosti produkovány ze zpracování druhotného odpadu, především autobaterií (Ettler a kol. 2006). Čištění plynů od prachu bylo dlouho řešeným problémem, velké zlepšení ovzduší bylo zaznamenáno po roce 1927, kdy byla odlučovací linka doplněna elektrostatickým odlučovačem prachu. Speciální dohořivací komora a účinný pytlový filtr pracuje od roku 1997. Dříve byly na výpustích z hutě umístěny usazovací nádrže, v roce 1995 byla spuštěna čistička odpadních vod. Důlní vody jsou odváděny Dědičnou štolou, která ústí do Litavky u obce Trhové Dušníky (Kunický a Vurm 2011).

V roce 1947 byla na Příbramsku potvrzena existence významného naleziště uranové rudy. V roce 1948 byly založeny první šachty a hlubinná těžba se rychle rozrůstala. Uranové rudy byly těženy metodou výstupkového dobývání, případně výběrovou metodou. Dobývací prostor uranového revíru byl skoro 60 km², nejbohatší bylo zrudnění v okolí obce Bytíz, kde se také nacházela úpravna rud a probíhalo zde jejich fyzikální zpracování. K chemické úpravě byly rudy přepravovány do úpraven v Mydlovarech a Jáchymově. Těžba uranových rud byla ukončena v roce 1991 (Kafka 2003).

2. METODIKA A EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

2.1 Studované území

Pro tuto diplomovou práci bylo celkem odebráno 28 profilů, jejichž poloha je znázorněna na Obr. 2. Nejbliže k prameni Litavky, u obce Mělniště se nacházejí profily TNL17, 18, 19, 20 a 21. Dále po proudu byly odebrány v Bohutíně profily TNL22 a 23. Profil TNL1 byl odebrán v lesoparku na okraji Příbrami a profil TNL2 mezi Lhotou u Příbramě a Trhovými Dušními. Největší množství vzorků bylo odebráno z nivy poblíž obce Trhové Dušníky, konkrétně se jedná o profily TNL3, 4, 5, 6, 16, 24, 25, 26. Profil TNL7 bylo odebrán na louce poblíž Dominikálních Pasek a v Bratkovicích byl odebrán TNL8. Profily TNL9,10,11, 27, 28 se nachází pod obcí Čenkov. BTN13 a 14 byly odebrány z lokality u Bludského mlýna poblíž obce Lochovice. Nejbliže soutoku s Beroučkou se pak nacházejí profily BTN15 a TNL29 v Libomyšli. Podrobnosti jsou uvedené v Tab. 1.

Tab. 1. Přehled profilů s GPS souřadnicemi a popisem lokalit

Označení	GPS souřadnice		Popis lokality
TNL17	49°39'15.164"N	13°55'26.970"E	17, 18, 19 na levém břehu, sečená louka, 20 na pravém břehu, 21 na pravém břehu na okraji pole
TNL18	49°39'12.440"N	13°55'27.492"E	
TNL19	49°39'9.628"N	13°55'27.956"E	
TNL20	49°39'6.294"N	13°55'30.021"E	
TNL21	49°39'2.453"N	13°55'29.110"E	
TNL22	49°39'32.155"N	13°56'59.464"E	pravý břeh, 10 a 20 m od řeky, vrty na sečené louce
TNL23	49°39'32.155"N	13°56'59.464"E	
TNL1	49°40'22.561"N	13°58'12.100"E	levý břeh, 5 m od koryta, sonda v lesoparku
TNL2	49°42'41.066"N	13°59'32.888"E	levý břeh, kraj neudržované loučky, v blízkosti halda
TNL3	49°43'4.884"N	14°0'50.686"E	Lokalita Trhové Dušníky: levý břeh řeky; nesečená louka s nálety keřů a dřevin; postupně směrem od řeky 3 (narázový břeh), 4, 5, 6, 16, 25, 24, 26; vrt TNL26 leží mimo území Q100
TNL4	49°43'4.797"N	14°0'50.007"E	
TNL5	49°43'4.909"N	14°0'49.799"E	
TNL6	49°43'4.632"N	14°0'49.137"E	
TNL16	49°43'4.570"N	14°0'49.007"E	
TNL24	49°43'9.050"N	14°0'43.787"E	
TNL25	49°43'9.038"N	14°0'45.216"E	
TNL26	49°43'9.059"N	14°0'42.372"E	
TNL7	49°44'55.482"N	14°0'5.511"E	vrt v nárazovém břehu, 5 m od koryta, sečená louka
TNL8	49°44'37.240"N	14°0'19.146"E	vrt na pravém nárazovém břehu, neudržovaná louka
TNL9	49°46'52.050"N	13°59'48.339"E	Čenkov, vrty na levém nárazovém břehu; udržovaná louka; postupně směrem od řeky 9,10, 11, 27; 28 na louce za strouhou
TNL10	49°46'51.852"N	13°59'47.405"E	
TNL11	49°46'51.737"N	13°59'46.701"E	
TNL27	49°46'50.710"N	13°59'46.005"E	
TNL28	49°46'46.702"N	13°59'50.510"E	
BTN13	49°49'57.320"N	13°58'11.600"E	vrty na levém břehu, sečená louka, BTN13 40 m od řeky, BTN14 70 m od řeky
BTN14	49°49'56.200"N	13°58'2.120"E	
BTN15	49°52'43.900"N	13°59'32.390"E	vrty na pravém břehu, sečená louka, 40 m od řeky, na vyvýšenině
TNL29	49°52'43.994"N	13°59'31.604"E	

2.1.1 Lokalita Trhové Dušníky

Obec Trhové Dušníky se nachází na březích řeky Litavky několik kilometrů severním směrem od Příbrami, po proudu od obce Lhota u Příbrami (viz Obr. 1). Půdní typ vyskytující se v nivě byl klasifikován jako fluvizem (Dlouhá a kol. 2013). Niva zde v současnosti není hospodářsky využívána, pokryv tak tvoří neudržovaný travní porost s občasnými keři a stromy.

Tato lokalita je zajímavá především širokou nivou s velkou akumulací kontaminovaných říčních sedimentů. Z lokality byly odebrány vzorky nivních sedimentů za účelem posouzení historického vývoje znečištění a osudu rizikových prvků. Byla také posuzována dynamika sedimentace řeky Litavky v této části toku.

Přestože je v tomto místě niva Litavky nejširší, řeka se zde pohybuje jen ve svém korytovém pásu – viz Obr. 3, na kterém je možno posoudit rozdíl mezi lety 2011 a 2013, kdy došlo během povodně k přeložení koryta směrem doprava.

Z této lokality bylo odebráno nejvíce vzorků. Profil TNL3 byl odebrán z nárazového břehu, profily TNL4, TNL5, TNL6 a TNL16 směrem dál do nivy. Profily TNL24, TNL25 a TNL26 byly odebrané z okraje nivy, a jak je vidět na levé části Obr. 4, kde je znázorněn digitální model terénu, jejich poloha je o něco výše, vrt TNL26 pak byl odebrán mimo oblast Q100 (území zaplavované jednou za cca 100 let).

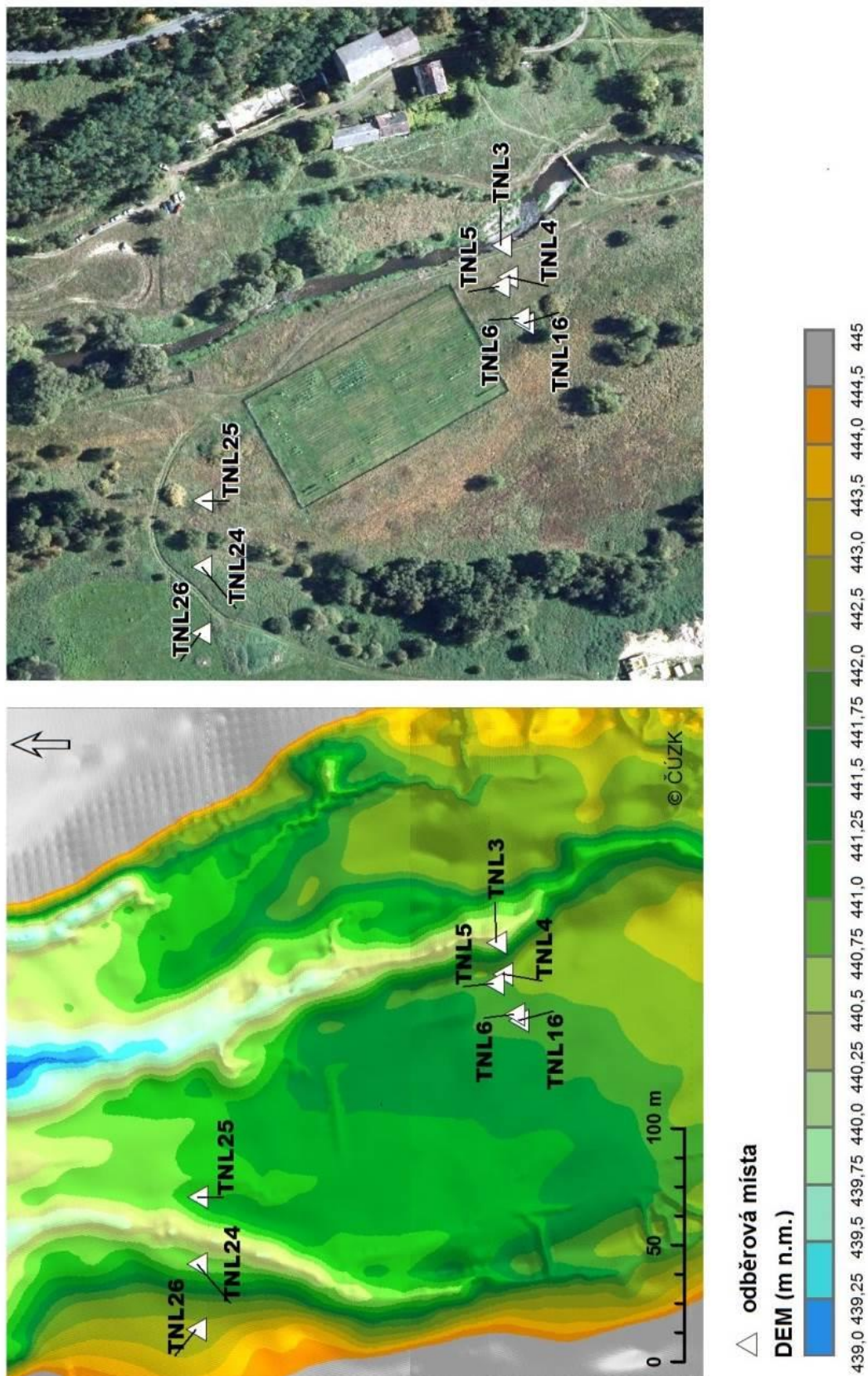
rok 2011



rok 2013



Obr. 3. Změna vývoje toku v blasti Trhových Dušníků (obrázky byla vyrobena ve spolupráci s J. Elznicovou z katedry geoinformatiky FŽP UJEP).



Obr. 4. Digitální model terénu v oblasti Trhových Dušníků (obrázky byly vytvořeny ve spolupráci s J. Elznicovou z katedry geoinformatiky FŽP UJEP)

2.2 Odběr vzorků

Pro účely této diplomové práce byly v roce 2013 postupně odebrány vzorky z 25 profilů. Konkrétně jeden profil z nárazového břehu (TNL 3), několik kopaných sond (TNL 1, 2, 4, 11, 16, 17, 18, 19, 20 a BTN13), zbytek vzorků byl odebrán z vrtů. K vrtaným profilům byly zhotoveny ještě mělké kopané sondy v jejich těsné blízkosti a z nich odebrány povrchové vzorky, které byly označeny přízviskem A. Profily BTN 13-15 byly odebrány z vrtů v roce 2012 při odběru vzorků na řece Berounce.

Při odběru profilu nárazového břehu byl povrch břehu očištěn rýčem a jednotlivé vzorky byly odebírány pomocí lopatky v pěticentimetrových krocích přímo z nárazového břehu. Z nárazového břehu (profil TNL3) byl z hloubky 115-120 cm získán i organický zbytek - uhlík. Kopané sondy byly zhotoveny pomocí rýče a lopaty, vybraná stěna sondy byla očištěna a pomocí lopatky z ní byly v krocích po pěti centimetrech odebírány jednotlivé vzorky. Odběr z vrtů v nivních sedimentech byl prováděn pomocí ručního žlábkového vrtáku (Eijkelkamp, Holandsko), vytažené vrtné jádro bylo špachtlí rozděleno na pěticentimetrové úseky. Profil TNL16 byl odebrán za účelem gamaspektrometrického datování, z plochy přibližně 1 m² byla pomocí polní lopatky oškrábána vždy dvoucentimetrová vrstva sedimentu a odebrán vzorek o hmotnosti přibližně 0,5 kg. Sonda byla provedena do hloubky 52 cm.

Do terénního deníku byl popsán vzhled vzorků, ty byly poté uloženy do označených PE sáčků.

2.3 Laboratorní zpracování vzorků

Po převozu do laboratoře ÚACH v Řeži byly vzorky pozvolna sušeny při pokojové teplotě v otevřených PE sáčcích. Po usušení byla z každého vzorku odebrána menší reprezentativní část, která byla homogenizována pomocí planetového kulového mlýnu s kuličkami a miskou vyrobenými ze ZrO₂ keramiky, Pulverisette 6 (FRITSCH, Německo). Umletý sediment byl uzavřen do značených PE lékovek, ve kterých byl dále uchováván.

2.3.1 Měření magnetické susceptibility

Po usušení byly vzorky opět uzavřeny do PE sáčků a jinak neupravené byly podrobeny měření hmotnostní magnetické susceptibility, které probíhalo v laboratoři Geologického Ústavu AVČR v Praze – Suchdole. Ze vzorků profilu TNL16 bylo pro měření odebráno menší množství materiálu, a to přibližně 15 gramů. Přístroj byl před měřením nakalibrován pomocí prázdného sáčku totožného se sáčky obsahující vzorky (přesnost kalibrace ± 3 %). K analýze obsahu magnetických částic byl použit přístroj Kappabridge KLY – 2 (AGICO Brno). Byla použita intenzita magnetického pole o velikosti 300 Am, frekvence 920 Hz a vzorky byly měřeny s citlivostí $4 \cdot 10^{-8}$ SI (přesnost je obvykle v rozmezí $\pm 0,1$ %). Každý měřený vzorek byl poté zvážen a jeho hmotnost byla zaznamenána k přepočtu na hmotnostní magnetickou susceptibilitu (MS).

2.3.2 Elementární analýzy pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie (ED XRF)

Prvková analýza byla provedena pomocí fluorescenční spektrometrie (ED XRF) v Ústavu anorganické chemie AV ČR, ACH, v. v. i., Řež. Rentgenová fluorescenční spektrometrie je založena na emisi sekundárních rentgenových paprsků - neboli fluorescenci - z materiálů excitovaných pomocí vysoce energetického rentgenového záření.

Přibližně 2 g homogenizovaného vzorku byly nasypány do připravených označených měřicích kyvet a analyzovány přístrojem MiniPal 4.0 (PANanalytical, Holandsko) vybaveným rentgenovou Rh lampou (9 W, max. napětí 30 kV) a s energiově disperzním Si detektorem vybaveným Peltierovým chlazením. Obsahy Al a Si byly pro zpřesnění a zvýšení citlivosti analyzovány v proudu He. Signály Al a Si nebyly kalibrovány. Signály Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Ti a Zn byly následně kalibrovány pomocí výsledků analýz z hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

2.3.3 ICP-MS analýzy

Koncentrace a isotopické složení bylo ve vybraných vzorcích stanoveno pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), autorka prováděla rozklad a přípravu vzorků, samotné měření potom prováděl pracovník laboratoře. Totální rozklad vzorků a stanovení celkové koncentrace prvků bylo provedeno v laboratoři Přírodovědecké fakulty UK v Praze. Z vybraných profilů bylo naváženo přibližně 0,2 g homogenizovaného vzorku, to bylo vsypáno do platinových misek a poté žháno v elektrické peci s postupným nárůstem teploty po dobu 15 hodin, konečná teplota byla 450 °C. Po zchlazení a zvážení byla pomocí váhového úbytku stanovena ztráta žháním (především obsah organické hmoty). Pro totální rozklady vzorků bylo k vyžíhanému materiálu přidáno 0,5 ml 70 % HClO₄ a 10 ml 40 % HF. Výsledná směs byla na varné desce v digestoři odpařována přibližně 2 hodiny při teplotě nepřesahující 175 °C do vývinu bílých dýmů, po odpaření bylo následně přidáno 0,5 ml 70 % HClO₄ a 5 ml 40 % HF a při stejné teplotě odpařováno po dobu přibližně hodiny, následně bylo znovu přidáno 0,5 ml 70 % HClO₄ a 5 ml 40 % HF a odpařováno do sucha. Poté bylo přidáno 15 ml destilované vody a 2 ml koncentrované 65 % HNO₃ a vzorky byly rozkládány na varné desce při teplotě 50°C po dobu přibližně 30 minut. Po této době se vzorky nechaly zchladnout, byly kvantitativně převedeny do 100 ml odměrných baněk, doplněny destilovanou vodou a promíchány. Následně byly vzorky přelity do 100 ml polyetylenových lahvíček a uzavřeny.

Pro analýzu prvků bylo nutné ředění. Z vzorků byl odpipetován vždy 1 ml do ampule o obsahu 10 ml, doplněn 9 ml 2 % HNO₃ a promíchán. Poté byly vzorky analyzovány pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem – ICP-MS (X Series 2, Thermo Scientific, Německo). Při analýze byla stanovena celková koncentrace následujících prvků: Al, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd, Sb, Pb a U. Pomocí standardního referenčního materiálu SRM 2709 – San Joaquin Soil (NIST, USA) byla ověřena správnost měření. Statistický test nebyl vzhledem k velmi malým odchylkám hodnot naměřených ICP-MS proveden.

Tyto roztoky byly následně použity k analýze izotopického složení olova. Pro tuto analýzu bylo ze vzorků odměřeno vždy 5 ml do ampule o obsahu 10 ml a doplněno 5 ml 2 % HNO_3 . Takto zředěné roztoky byly analyzovány pomocí ICP-MS (X Series 2, Thermo Scientific, Německo). K ověření správnosti analýzy bylo použito standardu NIST SRM 981 („*common lead isotopic standard*“). Odchytky naměřených hodnot od hodnot použitého standardu byly statisticky nevýznamné.

2.3.4 Kvantitativní analýza expandabilních jílových minerálů (CEC)

Metodika zpracování vzorků a analýzy byla převzata z Grygar a kol. (2009). Z již homogenizovaných vzorků bylo odebráno a naváženo potřebné množství vzorku, to se většinou pohybovalo v rozmezí 200-700 mg. Vhodnou navážku bylo možno odhadnout z poměrů Al/Si, které byly získány předchozí analýzou pomocí ED XRF. Poté bylo přidáno přibližně 5 ml destilované vody a po promíchání bylo přidáno 5 ml roztoku $[\text{Cu}(\text{trien})]^{2+}$ a směs byla míchána po dobu 5 minut. Následně byly vzorky přefiltrovány přes filtrační papír do označených odměrných baněk, doplněny destilovanou vodou do 50 ml a promíchány. Vzniklý roztok byl analyzován na atomovém absorpčním spektrometru GBC SavantaA (Australia) s plamenem acetylen – vzduch. Pro jednotlivé série měření byly také připraveny a analyzovány kontrolní roztoky. Pomocí atomového absorpčního spektrometru (AAS) byly stanoveny obsahy Cu, Mg a dále také obsahy Ca, K a Na, které byly stanoveny na stejném přístroji pomocí atomové emisní spektrometrie (AES).

2.3.5 Granulometrické analýzy

Zrnitostní analýza byla prováděna v laboratoři Přírodovědecké fakulty v Praze. Prováděla jsem přípravu vzorků, vlastní analýzu prováděli pracovníci laboratoře. Přibližně 10 g nehomogenizovaného vzorku bylo nejprve přesítováno přes síto s velikostí ok 2 mm. Vzorky byly zality 30% peroxidem vodíku (H_2O_2) ředěným 1:1 s destilovanou vodou a míchány na magnetické míchačce, bouřlivější reakce byly tlumeny 96% etanolem. Po skončení reakce byly vzorky odstředěny, přebytečná tekutina odpipetována. Následně byl přidán neředěný 30% H_2O_2 a znovu míchán, odstředěn a odpipetován, tento proces byl opakován 3x, při posledním cyklu nebylo provedené odpipetování tekutiny. Vzorky byly přes noc ponechány stát a následující den byly odstředěny a přebytečný roztok byl odpipetován. Do vzorků byla přidána 3% kyselina chlorovodíková (HCl), dolito destilovanou vodou do 40 ml, směs byla 30 minut míchána a následně byly vzorky odstředěny. V dalším kroku je po odpipetování přebytečného roztoku přidána slabší HCl (0,5%), směs byla opět 30 minut míchána a následně odstředěna. Pomocí 10% oxalátu amonného byl proveden test obsahu Ca. Poté byla přebytečná tekutina odpipetována, vzorek byl po rysku dolit vlažnou destilovanou vodou a míchán 10 minut. Po odstředění byla tekutina odpipetována a míchání ve vlažné destilované vodě, odstředění a odsátí bylo ještě 3x zopakováno. Nakonec byl do vzorků přilít 0,55% hexametafosforečnan sodný ($(\text{NaPO}_4)_{12-13} \cdot \text{Na}_2\text{O}$), ve kterém byl vzorek uchováván až do provedení analýzy.

Analýzy byly provedeny laserovou difrakční metodou pomocí Sympatec Helos systému vybaveného dispergační jednotkou QUIXEL.

2.3.6 Datování sedimentů pomocí ^{14}C , ^{137}Cs a ^{210}Pb

Veškeré datovací analýzy byly prováděny komerčně na externích pracovištích.

^{14}C

V nárazovém břehu u Trhových Dušníků (TNL3) byl v hloubce 115-120 cm nalezen pravděpodobný fragment dřevěného uhlíku. Vzorek byl podroben dendrologické analýze (Dr. J. Novák, Jihočeská univerzita, České Budějovice), při které bylo ověřeno, že jde o uhlík, konkrétně smrkový. Vzorek byl následně odeslán do Poznań Radiocarbon Laboratory (Polsko), kde byl podroben radiokarbonové analýze.

^{210}Pb , ^{137}Cs

Obě tyto metody založené na gama-spektrometrické analýze obsahu izotopů jsou díky relativně krátkým poločasům rozpadu ^{210}Pb a ^{137}Cs vhodné k datování recentních sedimentů. Vzorky pro datování byly odebrány v lokalitě Trhové Dušníky z profilu TNL16. Datování ^{210}Pb a ^{137}Cs bylo prováděno v laboratořích Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka (Praha). Odebrané sedimenty byly vloženy do Marinelliho nádobek, které byly hermeticky uzavřeny, a aby došlo k vyrovnání radioaktivní rovnováhy uvnitř vzorku, byly nádoby před analýzou 30 dní ponechány v laboratoři.

Poté byly vzorky změřeny pomocí gama spektrometru REGe(n) s detektorem GR3018 (CANBERRA Industries, Inc.).

Jako jediný radioaktivní izotop Cs se ^{137}Cs v přírodě vyskytuje jen díky činnosti člověka, proto s jeho pomocí lze provádět datování. Pomocí ^{137}Cs (poločas rozpadu ~ 30.17 let) lze odhalit příspěvek havárie v Černobylské jaderné elektrárně, migrace v říčních sedimentech ale často znemožňuje datování zkoušek jaderných zbraní v padesátých a šedesátých letech (Ciszewski a kol. 2008, Matys Grygar a kol. 2013).

Datování pomocí izotopu ^{210}Pb je založeno na předpokladu stálé hodnoty aktivity původního („*supported*“) ^{210}Pb , která je v radioaktivní rovnováze s ostatními prvky rozpadové řady ^{238}U , zatímco aktivita spadového nepůvodního („*unsupported*“) ^{210}Pb díky krátkému poločasu rozpadu ($\sim 22,3$ let) směrem do hloubky postupně klesá. Rozlišení původního a nepůvodního izotopu ^{210}Pb v celkové aktivitě ^{210}Pb bylo provedeno odečtením aktivit ^{214}Pb a ^{214}Bi od celkové změřené aktivity ^{210}Pb .

3. VÝSLEDKY

3.1 Kalibrace

Výsledky z rentgenové fluorescenční spektrometrie (c. p. s.) bylo nutné kalibrovat. Tato kalibrace byla provedena pomocí výsledků z analýz ICP-MS (ppm), které byly provedeny na vybraných vzorcích. Rovnice kalibračních křivek jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2. Kalibrační křivky

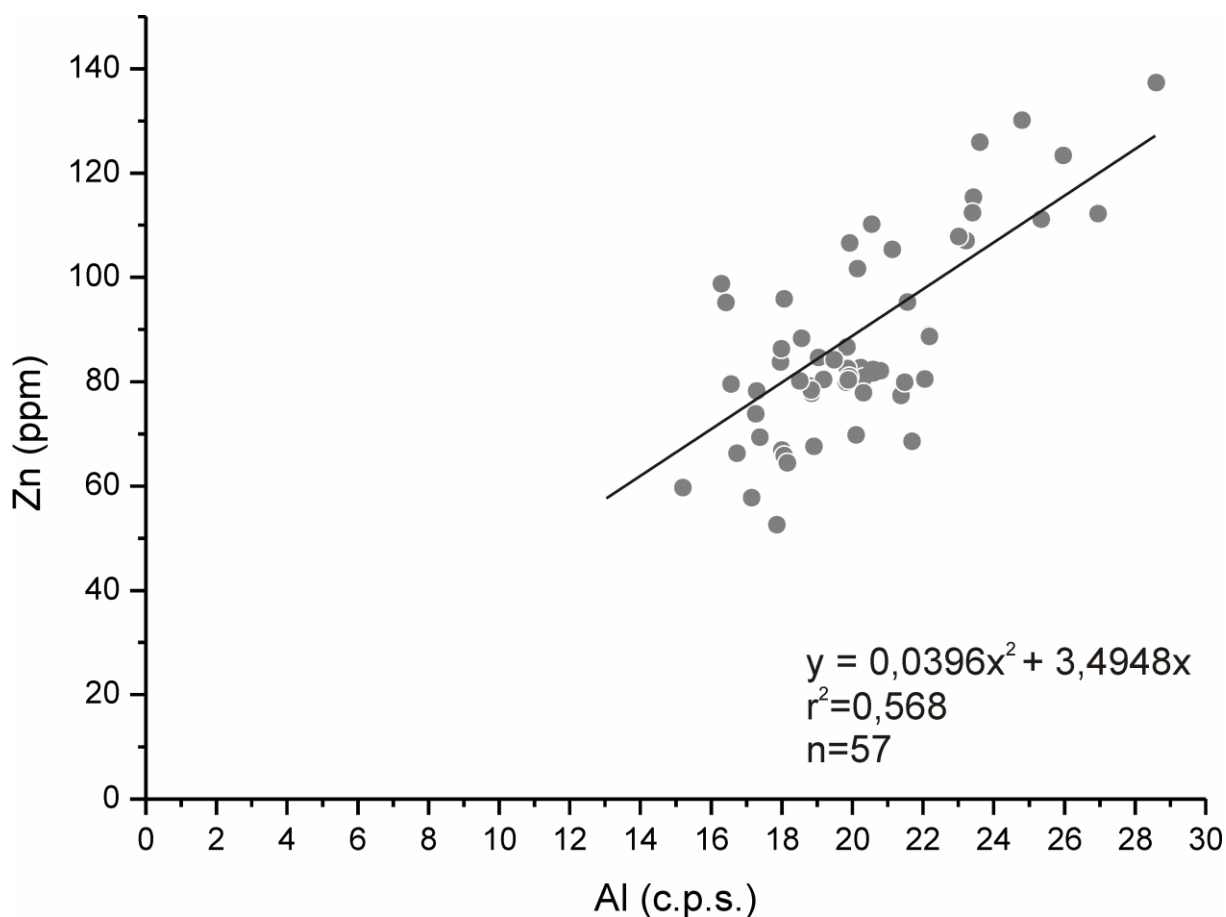
Analytický signál	Rovnice kalibrační křivky	Počet bodů (n)	r ²
ED XRF signál Ti	$Ti \text{ (ppm)} = 7,2057 * Ti(\text{c.p.s.})$	71	0,829
ED XRF signál Rb	$Rb \text{ (ppm)} = 0,9567 * Rb(\text{c.p.s.}) + 21,218$	71	0,815
ED XRF signál Zn	$Zn \text{ (ppm)} = 0,0000485 * [Zn \text{ (c.p.s.)}]^2 + 2,3607977 * Zn \text{ (c.p.s.)}$	71	0,994
ED XRF signál Pb	$Pb \text{ (ppm)} = 5,3632 * Pb \text{ (c.p.s.)}$	71	0,986
ED XRF signál Cu	$Cu \text{ (ppm)} = 2,5443 * Cu \text{ (c.p.s.)}$	70	0,926

3.2 Normalizace

Po předchozím výběru vzorků v hloubkových intervalech s vhodnými litogenními (požadovými) koncentracemi prvků byla provedena normalizace. Tím rozumíme korekci na změny litologie sedimentu nalezením vhodné funkce, kde nezávisle proměnnou je koncentrace prvku neovlivněného člověkem ani post-sedimentární migrací, a závisle proměnnou je koncentrace rizikového prvku. Normalizace byla sestavována pro Zn, Pb a Cu, k těmto kovům byl hledán vhodný prvek s podobnou distribucí v zrnitostních frakcích. Výběr normalizačního prvku je zcela empirický: pro různé rizikové prvky v různých říčních sedimentech jsou vhodné různé normalizační prvky. Pro řeku Litavku byl jako normalizační prvek pro zinek vybrán hliník, rovnice normalizační funkce je uvedena v Obr. 5. Olovo bylo na řece Litavce normalizováno titanem, jeho požadová funkce byla ale vytvořena pomocí menšího počtu bodů, než tomu bylo v případě normalizace zinku, protože po posouzení izotopického složení olova byly některé vzorky z normalizace vyloučeny pro pravděpodobnou migraci Pb. Jako normalizační prvek pro Cu bylo využito Rb. Rovnice normalizačních funkcí pro zájmové rizikové prvky jsou uvedeny v Tab. 3.

Tab. 3. Normalizační křivky

ED XRF signál	Rovnice normalizační křivky	Počet bodů (n)	r ²
Pb/Ti	$Pb(\text{ppm}) = 0,011 * Ti(\text{ppm}) - 9,0203$	55	0,514
Zn/Al	$Zn(\text{ppm}) = 0,0396 * [Al(\text{c.p.s.})]^2 + 3,4948 * Al(\text{c.p.s.})$	57	0,568
Cu/Rb	$Cu(\text{ppm}) = 0,1538 * Rb(\text{ppm}) + 7,8559$	55	0,303



Obr. 5. Normalizační funkce zinku

3.3 Výpočet lokálního faktoru nabohacení (LEF)

Posouzení míry kontaminace nivy řeky Litavky bylo provedeno pomocí faktoru nabohacení, neboli EF („*enrichment factor*“), který slouží k výpočtu relativního nabohacení zájmového prvku v kontaminovaném vzorku proti předpokládané litogenní (preindustriální) hodnotě tohoto prvku (Matys Grygar a kol. 2013). Protože výpočty EF byly provedeny za použití místního litogenního pozadí, můžeme hodnoty nazývat spíše lokálními faktory nabohacení (LEF).

Výpočet hodnot lokálního faktoru nabohacení pro zájmové rizikové prvky (olovo, zinek a měď) byl pro každý vzorek v profilu proveden podle vzorce:

$$LEF (M) = M_a / M_{ibg}$$

kde LEF je lokální faktor nabohacení pro daný prvek M, M_a je hodnota antropogenně zvýšené koncentrace a M_{ibg} je hodnota předpokládaného litogenního obsahu v daném vzorku, která byla vypočítána pomocí normalizačních funkcí pro nivu řeky Litavky.

Z lokálního faktoru nabohacení lze zhodnotit míru kontaminace daného sedimentu. Podle Dung a kol. (2013) jsou sedimenty s hodnotami $EF < 1$ považovány za nenabohacený sediment (neovlivněný člověkem) a hodnoty $EF > 50$ klasifikují vzorek jako sediment s extrémně silným nabohacením. Podrobná klasifikace sedimentů podle EF je v Tab. 4.

Tab. 4. Míra nabohacení podle Dung a kol. (2013)

Hodnota EF	Míra nabohacení
$EF \leq 1$	bez nabohacení
$1 < EF \leq 3$	malé nabohacení
$3 < EF \leq 5$	střední nabohacení
$5 < EF \leq 10$	středně silné nabohacení
$10 < EF \leq 25$	silné nabohacení
$25 < EF \leq 50$	velmi silné nabohacení
$50 > EF$	extrémně silné nabohacení

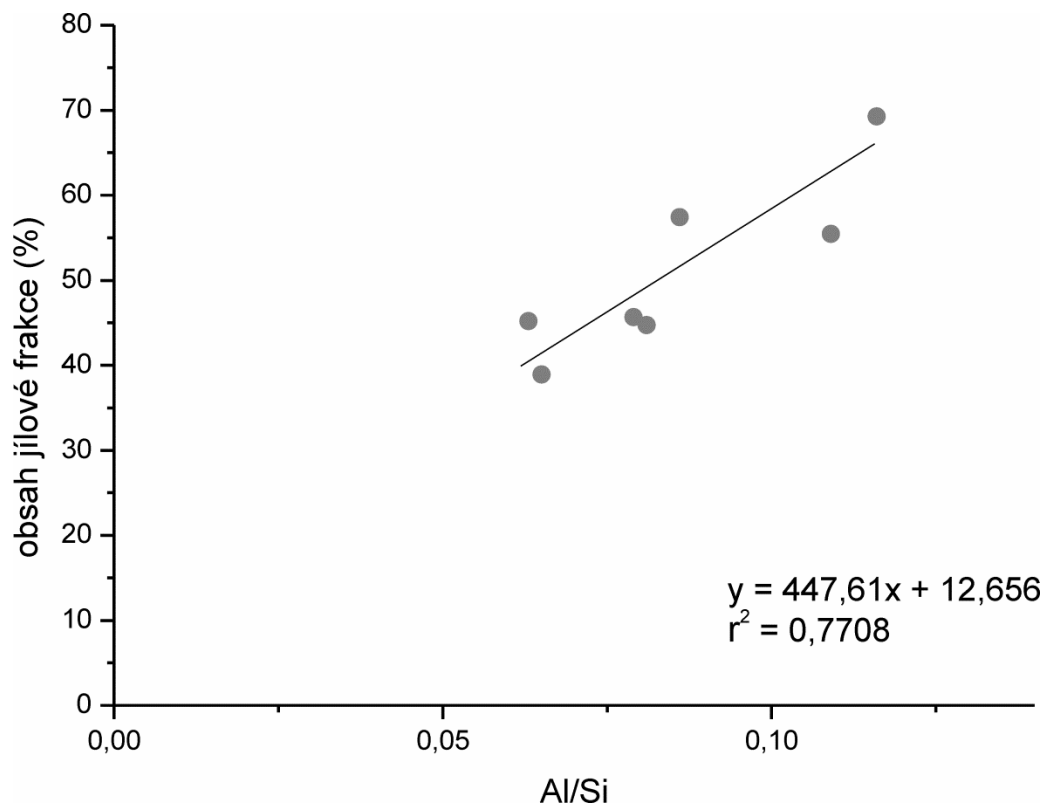
Ve vzorcích na horním toku Litavky, nad oblastí těžby (proti proudu řeky Litavky) se hodnoty LEF pro měď a zinek pohybovaly okolo 1, hodnoty LEF pro olovo byly o něco vyšší (v některých vzorcích až 5-10). Nejsilněji znečištěné vzorky s extrémně silným nabohacením (LEF_{Pb} a $Zn > 100$) byly v nivě na lokalitě Trhové Dušničky, tedy TNL3, TNL4, TNL5, TNL6 a TNL16 a vrtech vzdálených nedaleko po proudu TNL7 a TNL8 (LEF_{Pb} a $Zn > 50$). Dále po proudu (Čenkov) pak vzorky vykazovaly většinou silné až velmi silné nabohacení olovem a zinkem, $LEF_{Cu} \sim 2$. Hodnoty $LEF \sim 1$ (Pb, Zn, Cu) se vyskytují ve vrtech po proudu od Jinců, tedy BTN13-15 a TNL29 (viz Obr. 2).

Hodnoty lokálního faktoru nabohacení pro Pb, Zn a Cu ve vybraných vrtech TNL6, TNL24 a TNL26 jsou vyneseny v hloubkových profilech (Obr. 15. - 17.) spolu s výsledky měření magnetické susceptibility v kapitole 3. 10.

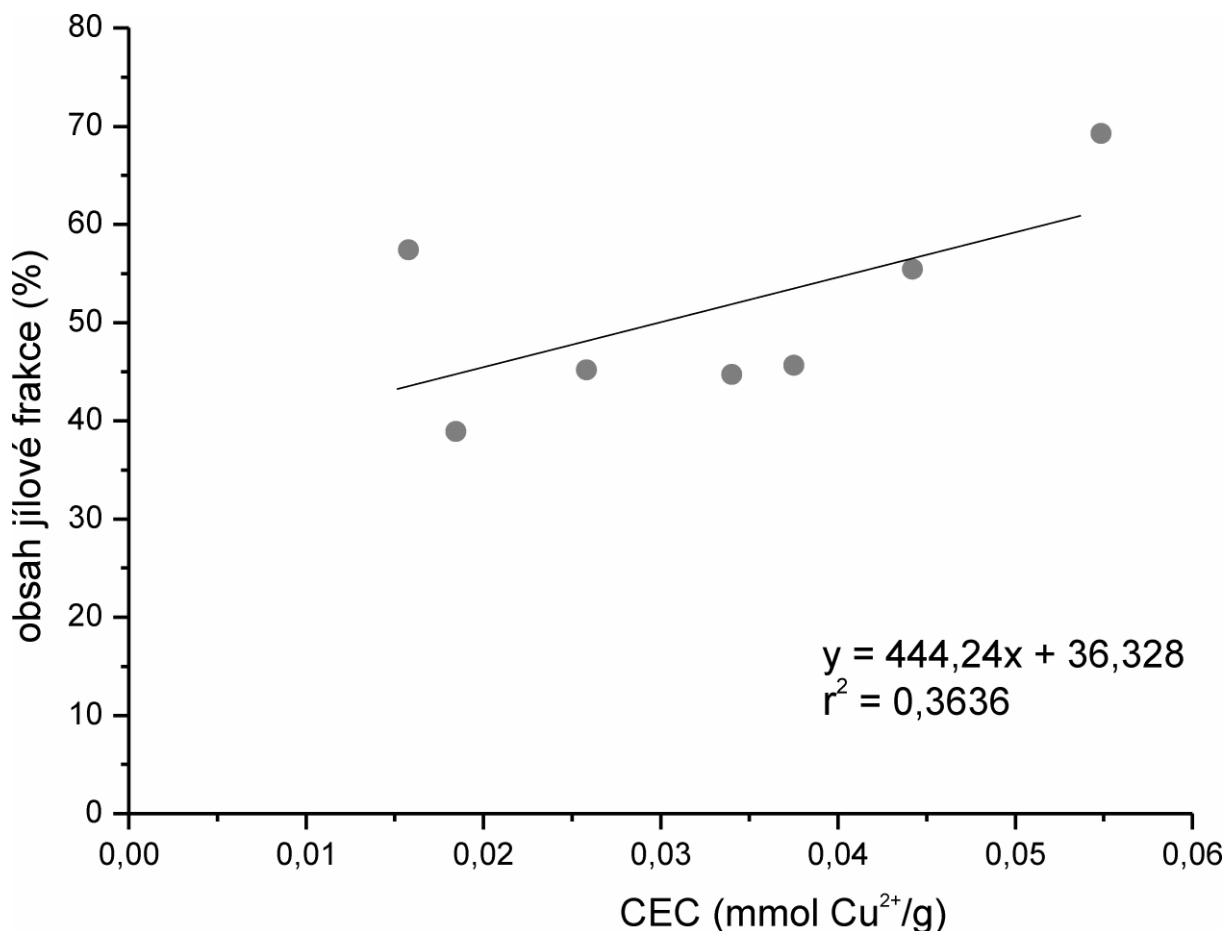
3.4 Stanovení zrnitosti sedimentů

Granulometrická analýza udává podíly zastoupených zrnitostních frakcí, její výsledky jsou vyjádřeny jako % obsahu jílové frakce, tedy frakce $< 4 \mu m$. Hledali jsme jasný vztah mezi výsledky granulometrických analýz a našimi výsledky. V tomto smyslu je uspokojivá korelace % jílové frakce a poměr Al/Si a CEC jako „proxy“ (zástupná metoda) litologie (viz Obr. 6 a Obr. 7). Poměr Al/Si byl

stanoven z výsledků XRF analýzy (c. p. s.). CEC je úměrný obsahu expandabilní jílové frakce zastoupené především skupinou smektitu a je vyjádřený v jednotkách mmol Cu²⁺/g. Vzhledem k vyššímu regresnímu koeficientu závislosti procenta jílové frakce na poměru Al/Si nebyl CEC v další práci jako měřítko obsahu jílu použit.



Obr. 6. Vztah granulometrie a poměru Al/Si



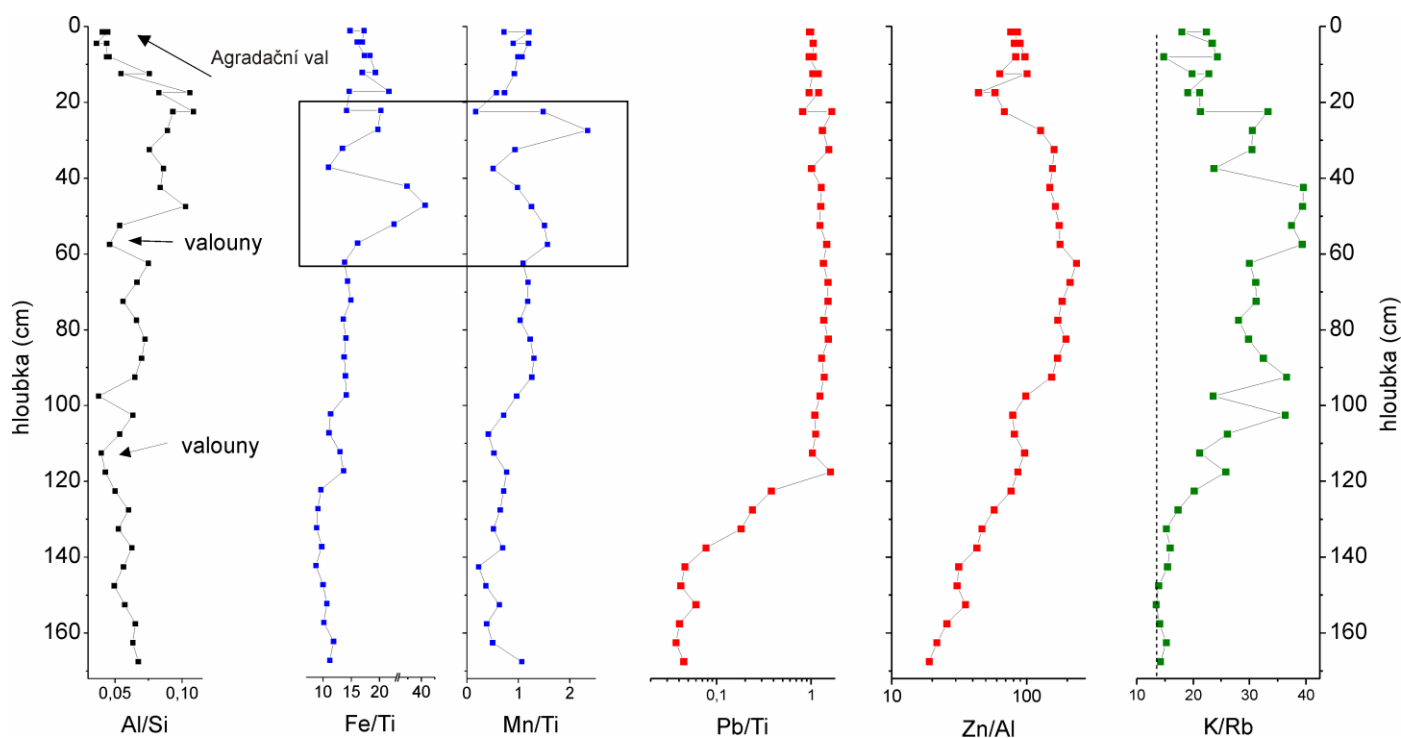
Obr. 7. Vztah granulometrie a výsledků CEC

3.5 Hloubkové profily rizikových prvků

K prezentaci výsledků z nivy řeky Litavky byly vybrány tři profily, konkrétně TNL3, TNL9 a TNL24, z nich zkonstruované hloubkové profily jsou znázorněny na Obr. 8-10. V obrázcích jsou vyneseny vybrané poměry prvků. Poměr Al/Si odráží dobře litologii sedimentu: lze z něj odhadnout množství zastoupené frakce jílu (viz Obr. 6). Pomocí poměrů Fe/Ti a Mn/Ti je možné lokalizovat změny oxidačně-redukčních podmínek a tím i možných post-depozičních migrací rizikových prvků. Hodnoty obsahů hlavních kontaminantů olova a zinku jsou vyjádřeny jako litologicky nezávislé poměry Pb/Ti a Zn/Al. Užitečným se ukázalo sledovat poměr K/Rb v sedimentech v souvislosti s jejich kontaminací, důvody jsou popsány dále v části 3.7.

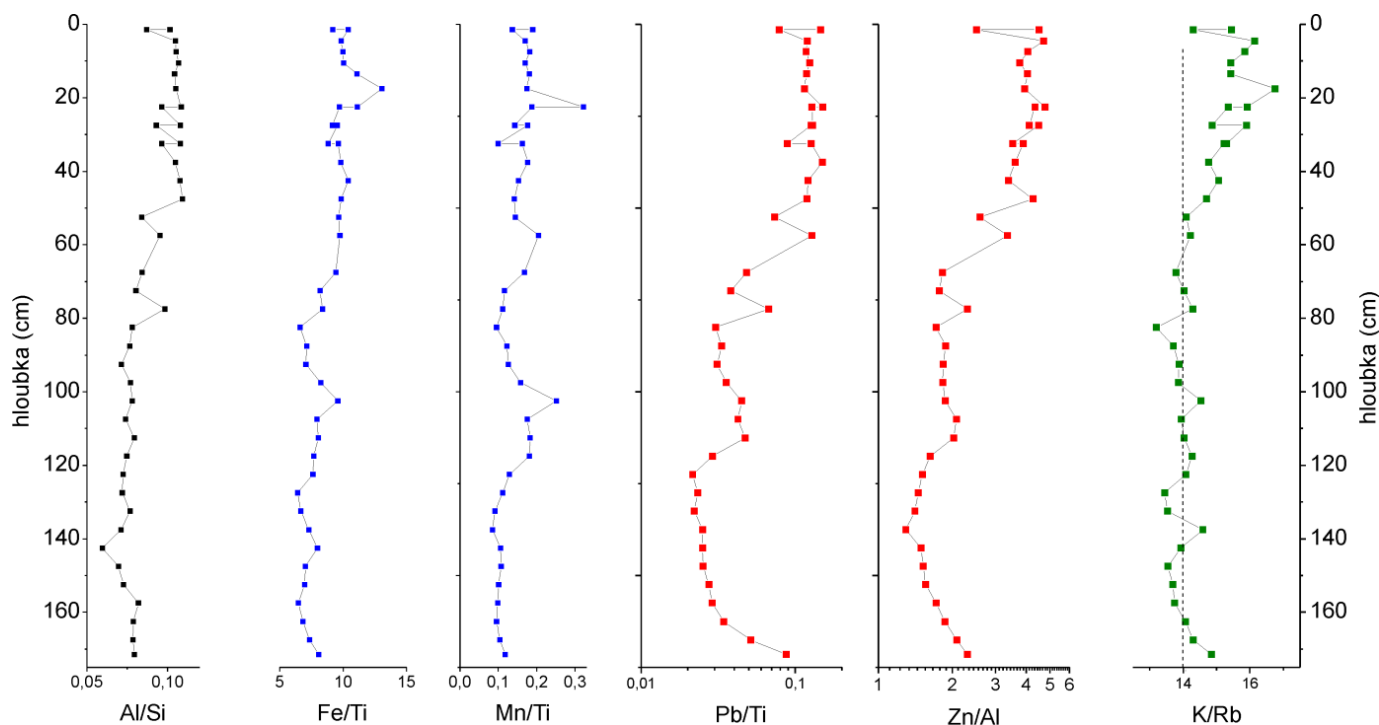
Profil TNL3 zobrazený na Obr. 8 byl odebrán z nárazového břehu na lokalitě Trhové Dušníky, bylo v něm také provedeno datování metodou ¹⁴C. Nízké hodnoty Al/Si ve vrchní části profilu, přibližně v hloubce 0-15 cm ukazují na uloženinu agradačního valu, snížené hodnoty Al/Si v hloubce okolo 55 a 115 cm jsou shodné s vrstvami valounů viditelnými v nárazovém břehu. Hodnoty Al/Si kolem 0,07 odpovídají jemným povodňovým sedimentům. V hloubce 20 – 60 cm jsou poměry Fe/Ti a Mn/Ti vychýlené a to pravděpodobně vlivem post-depoziční migrace rizikových prvků podpořené prouděním

vody, ke kterým jsou nárazové břehy náchylné (Matys Grygar a kol. 2011, 2013). Velmi znečištěný sediment má poměr K/Rb zvýšený nad hodnotu čtrnáct.



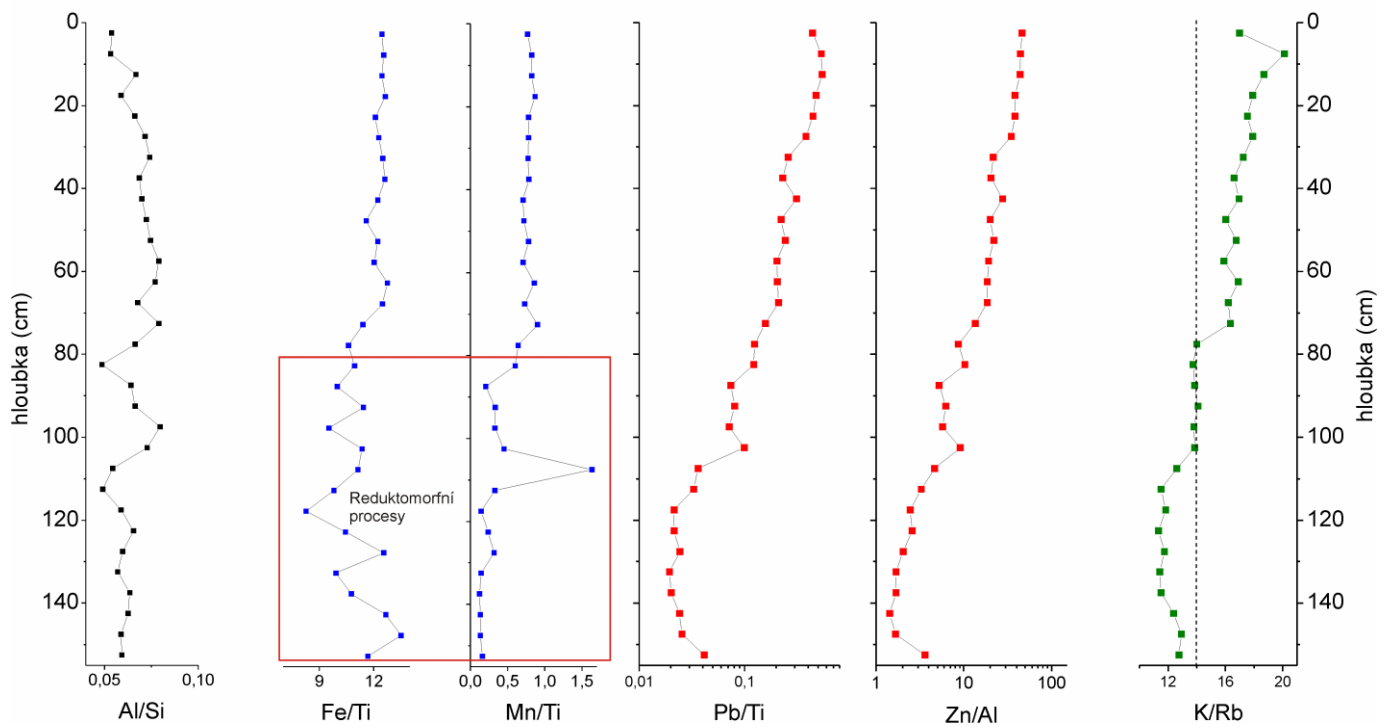
Obr. 8. Hloubkový profil nárazového břehu TNL3. Obdélník ve sloupcích Fe/Ti a Mn/Ti vyznačuje oblast redukčně-oxidačních procesů. Svislá přímka ve sloupci K/Rb vyznačuje hodnotu poměru 14.

Obr. 9 ukazuje hloubkový profil zhotovený z vrtu TNL24, odebraného v Trhových Dušnicích na okraji říční nivy, v Q100 (území zaplavované cca jednou za 100 let). Sediment v TNL24 se ukázal být méně znečištěný těžkými kovy. Poměr Al/Si ukazuje na jemnozrnný jílovitoprachovitý sediment. Ve spodní části profilu kopíruje Mn/Ti průběh křivky Pb/Ti, což je patrně důsledek post-depoziční migrace rizikových prvků a také sorpce olova na oxyhydroxidy manganu a železa. Hodnoty K/Rb se v hloubce větší než 50 cm v profilu blíží hodnotě 14, která je v sedimentech Litavky typická pro sedimenty neznečištěné vysokou kontaminací (viz část 3.6).



Obr. 9. Hloubkový profil vrtu TNL24

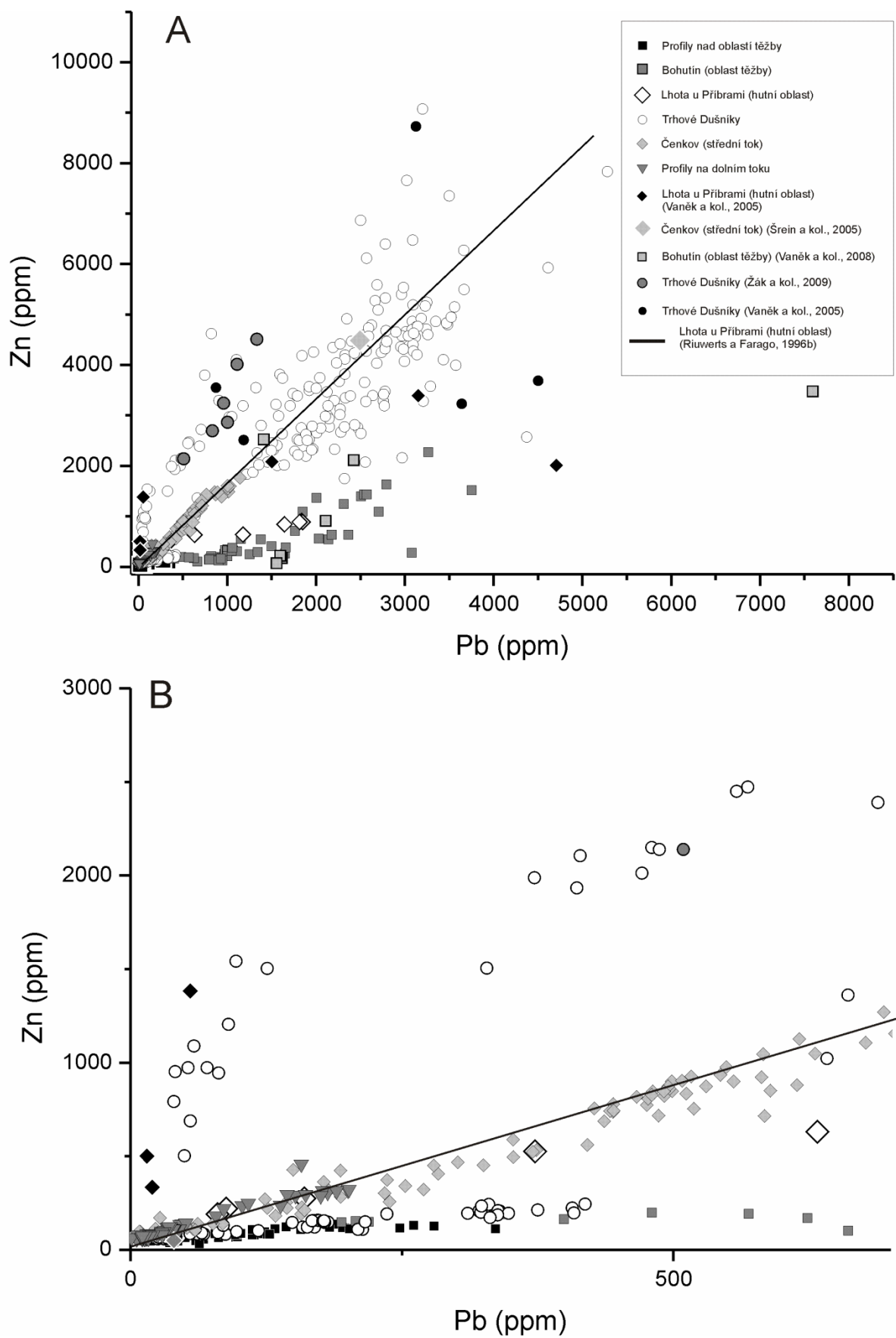
Profil TNL9 byl odebrán na středním toku Litavky na louce za obcí Čenkov, lokalitě ležící dále po proudu od zdroje antropogenního znečištění. Na bázi vrtu se pravděpodobně nacházely písčité korytové sedimenty, nevzorkovatelné použitým vrtákem. Hloubkový profil vrtu TNL9 je znázorněn na Obr. 10, poměr Al/Si ve většině profilu blízký hodnotě 0,07 odpovídá jemným povodňovým sedimentům, výkyvy například v hloubce 80 a 110 cm jsou pravděpodobně zapříčiněny extrémními povodňovými událostmi, které do nivy přinášejí hrubší materiál. V hloubce pod 80 cm můžeme vidět důkazy reduktomorfních procesů (střídání redukčních a oxidačních podmínek vlivem kolísání hladiny podzemní vody) doložené snížením hodnot Fe/Ti, respektive Mn/Ti (vyznačeno v Obr. 10). Svrchní část profilu se jeví jako znečištěná, přibližně pod hloubkou 80 cm se poté hodnota K/Rb snižuje a v hloubce pod 100 cm se vyskytuje původní nekontaminovaný sediment.



Obr. 10. Hloubkový profil vrtu TNL9

3.6 Změna koncentrací Zn a Pb v sedimentech

Obr. 11 ukazuje distribuci Pb a Zn znečištění v různých částech studovaného území a také v různých hloubkách vrtů. V oblasti těžby jižně od Příbrami a v Bohutíně jsou sedimenty znečištěné hlavně olovem. Ve větších hloubkách sedimenty v oblasti Lhoty u Příbrami a Trhových Dušníků je nápadně zvýšený obsah zinku, podobné poměry zinku a olova byly nalezeny v suspendované hmotě nesené v současnosti Litavkou až k soutoku s Berouňkou. Podrobněji je toto řešeno v diskusi. Do grafu byly pro porovnání také vyneseny hodnoty naměřené jinými autory. Naše a jinými autory publikované výsledky jsou ve velmi dobré shodě.

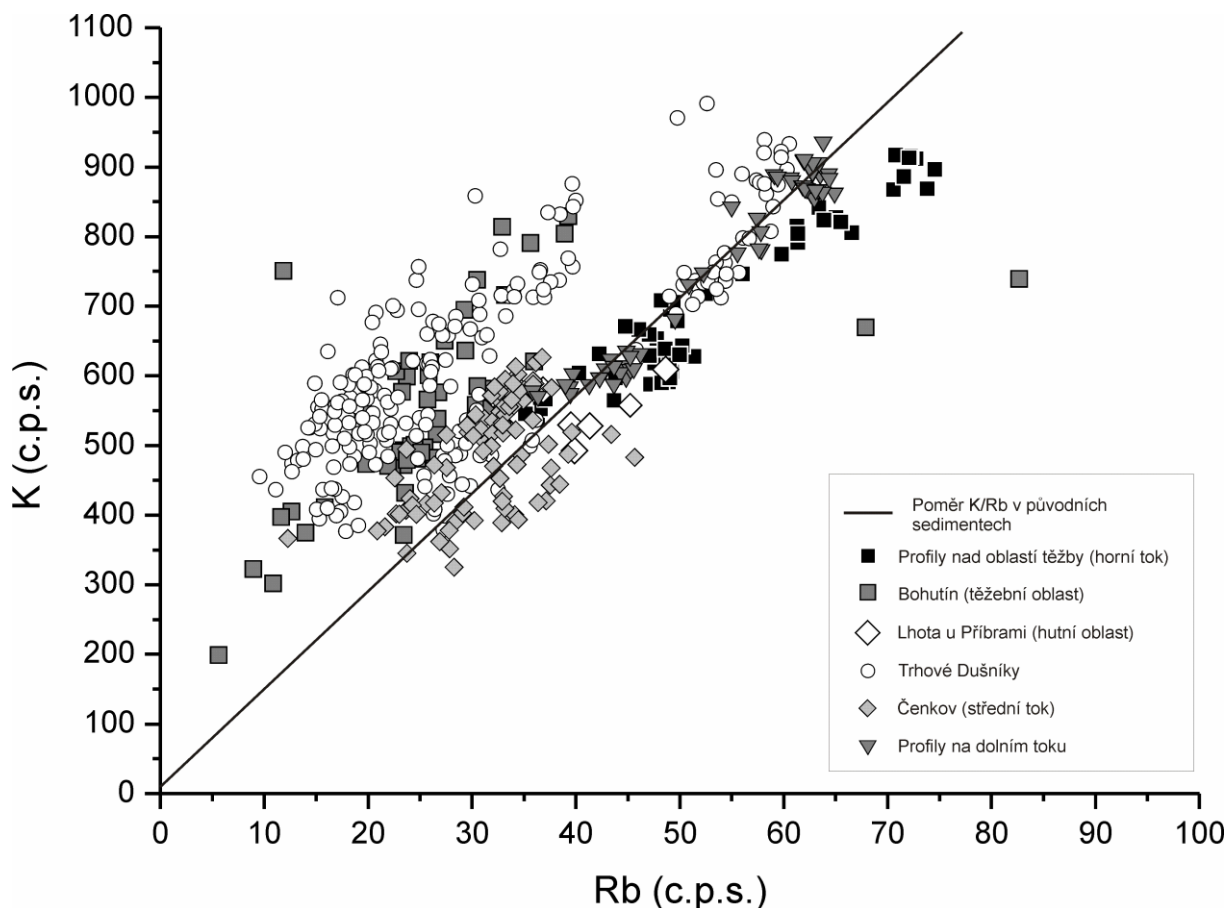


Obr. 11. A) Porovnání koncentrace zinku a olova

B) Podrobné znázornění hodnot u počátku grafu A

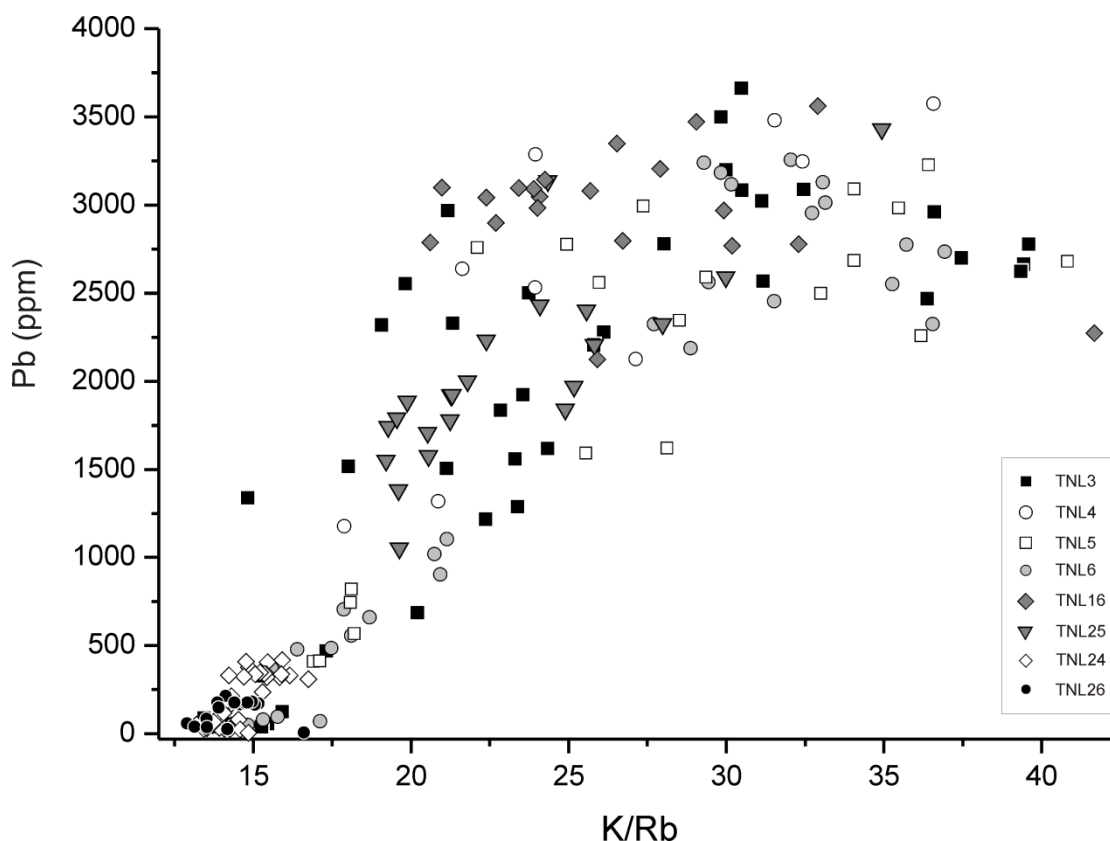
3.7 Změna geochemie sedimentů v souvislosti se znečištěním

Při vyhodnocování výsledků analýz všech prvků, analyzovaných XRF, byla zjištěna překvapivá, ale zřejmá souvislost mezi obsahem draslíku a rubidia a znečištěním sedimentu. Změnu poměru K/Rb v závislosti na místě odběru ukazuje Obr. 12.



Obr. 12. Porovnání koncentrací draslíku a rubidia

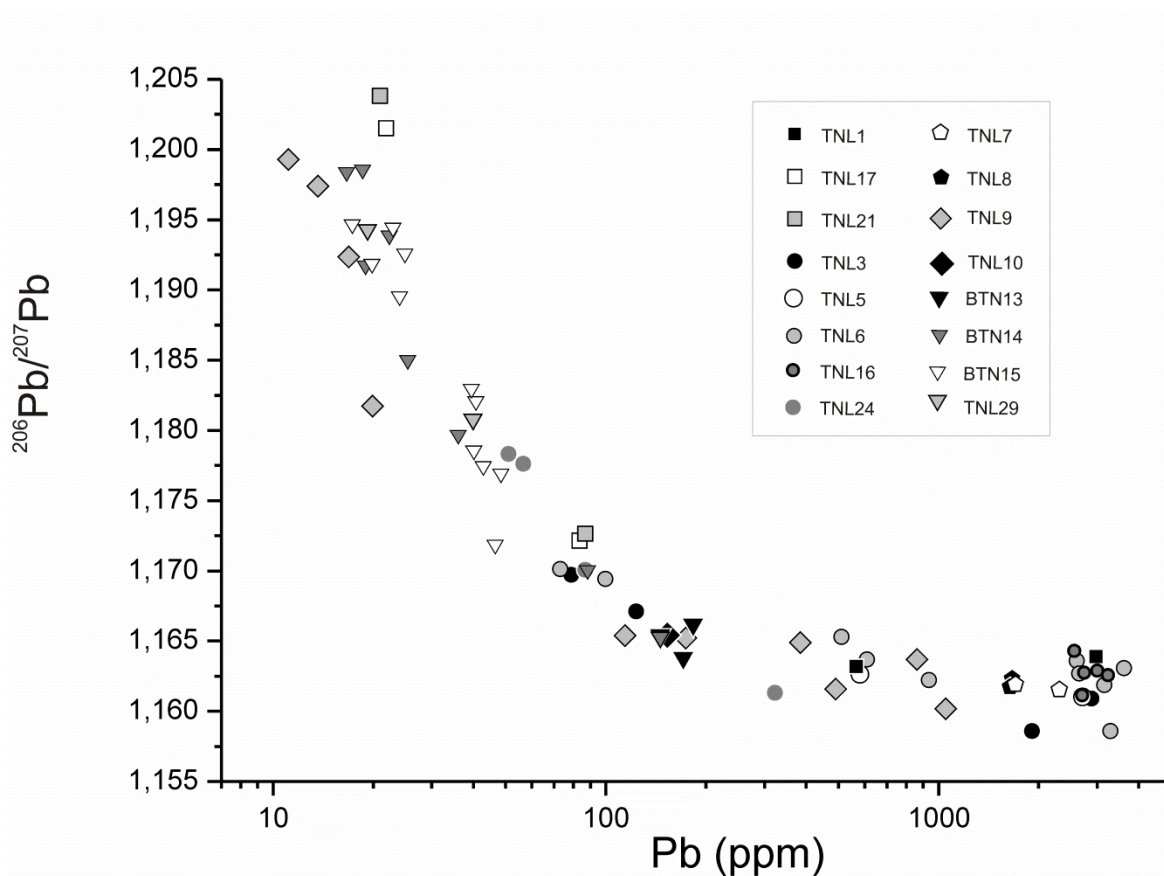
Ukázalo se, že poměr XRF signálů K/Rb je v neznečištěných sedimentech poměrně stabilní (~14, viz přímka v Obr. 12). V profilech z lokality Trhové Dušníky byl poměr K/Rb porovnán s koncentracemi olova, tyto výsledky vidíme na Obr. 13. Z tohoto obrázku je zřejmé, že znečištění olovem je spojeno s výrazným nárůstem poměru K/Rb, tedy prvků, které nebyly na Příbramsku záměrně těženy ani vyráběny.



Obr. 13. Porovnání změn koncentrace olova proti poměru K/Rb na lokalitě Trhové Dušňínky

3.8 Izotopy olova

Ve vybraných vzorcích byly stanoveny izotopické poměry olova $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$. Izotopické složení olova využíváme k odlišení antropogenního a litogenního původu a určení zdroje znečištění, protože různé zdroje znečištění mají svou specifickou izotopickou signaturu. Dle Nováka a kol. (2003) lze hodnoty izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vyšší než 1,195, které byly naměřeny v sedimentech Litavky, považovat za litogenní, tedy pozad'ové, a naopak vzorky, které mají tento podíl nižší, jsou znečištěné olovem. Stanovení této hranice pro pozad'ové prvky vychází z empirické zkušenosti a z geochemického chování prvků v daných hloubkách. Jednoznačnou závislost znečištění olovem a změnu poměru jeho izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ukazuje Obr. 14. Ve vybraných vrtech jsou naměřené izotopické poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ také vyneseny v hloubkových profilech na Obr. 15-17 (část 3. 10).



Obr. 14. Porovnání izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a koncentrace olova

3.9 Datování

K datování sedimentů bylo využito metod ^{14}C , ^{137}Cs a ^{210}Pb . K radiokarbonovému datování bylo použito uhlíku nalezeného v profilu TNL3 (v hloubce 115-120 cm). Metody ^{137}Cs a ^{210}Pb byly použity na vzorky profilu TNL16, který byl za tímto účelem odebrán s krokem podrobnějším než ostatní vrty (2 cm).

Výsledek datování ^{14}C byl 165 ± 30 BP, po přepočtu na kalendářní roky pomocí programu OxCal 4.2 byly zjištěny 4 nejpravděpodobnější intervaly kalendářního stáří. Největší pravděpodobnost (49,3%) měl interval 1720-1890, dále pak rok 1915 (pravděpodobnost 19,2%) a intervaly 1662 – 1706 (pravděpodobnost 16,9%) a 1832 – 1880 (pravděpodobnost 10,0%). Výsledky radiokarbonového datování jsou znázorněny na Obr. 20 (část 4.1).

Výsledky gama-spektrometrického stanovení aktivity ^{137}Cs a ^{210}Pb jsou shrnuty v Tab. 5.

Tab. 5. Aktivity nuklidů významných pro gama spektrometrické datování

vzorek	²¹⁴ Pb Bq/kg	+	²¹⁴ Bi Bq/kg	+	²²⁶ Ra (²¹⁴ Pb, ²¹⁴ Bi) Bq/kg	+	²²⁸ Ra (²²⁸ Ac) Bq/kg	+
		-		-		-		-
TNL 16 2-4	53,1	2,6	41,2	2,5	50,6	2,9	20,1	2,0
TNL16 4-6	58,0	1,9	55,1	2,0	56,5	2,0	23,3	1,1
TNL16 6-8	56,8	1,9	54,1	2,0	55,4	1,9	21,9	1,1
TNL 16 8-10	52,7	2,1	44,5	2,0	52,4	2,4	20,9	1,1
TNL16 10-12	50,9	1,6	50,5	1,7	50,7	1,6	21,0	0,8
TNL 16 14-16	54,6	1,8	52,8	1,9	53,7	1,8	25,1	1,0
TNL16 18-20	55,1	1,7	52,2	1,7	53,7	1,7	25,6	0,9

vzorek	²³⁵ U Bq/kg	+	²³⁷ Cs Bq/kg	+	²¹⁰ Pb Bq/kg	+
		-		-		-
TNL16 2-4	6,0	2,30	15,6	1,3	236	24
TNL16 4-6	4,45	1,31	49,0	1,7	110	8
TNL16 6-8	6,57	0,50	86,9	2,7	95,7	7,9
TNL 16 8-10	3,1	1,20	64,9	2,4	77,8	9,2
TNL16 10-12	3,39	1,06	32,4	1,1	44,2	4,7
TNL 16 14-16	4,02	1,22	16,0	0,8	45,5	5,4
TNL16 18-20	4,14	1,02	14,8	0,7	39,9	4,8

3.9.1 Výpočet sedimentační rychlosti

Hodnoty aktivit nepůvodního („*unsupported*“) ²¹⁰Pb získané odečtením aktivit ²¹⁴Pb a ²¹⁴Bi od celkové změřené aktivity ²¹⁰Pb (viz část 2.3.6) byly následně využity ke stanovení sedimentační rychlosti, jejíž výpočet je založen na rychlosti přibývání vrstev ukládaného materiálu, který obsahuje právě nepůvodní ²¹⁰Pb.

Sedimentační rychlost byla vypočítána podle vzorce:

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

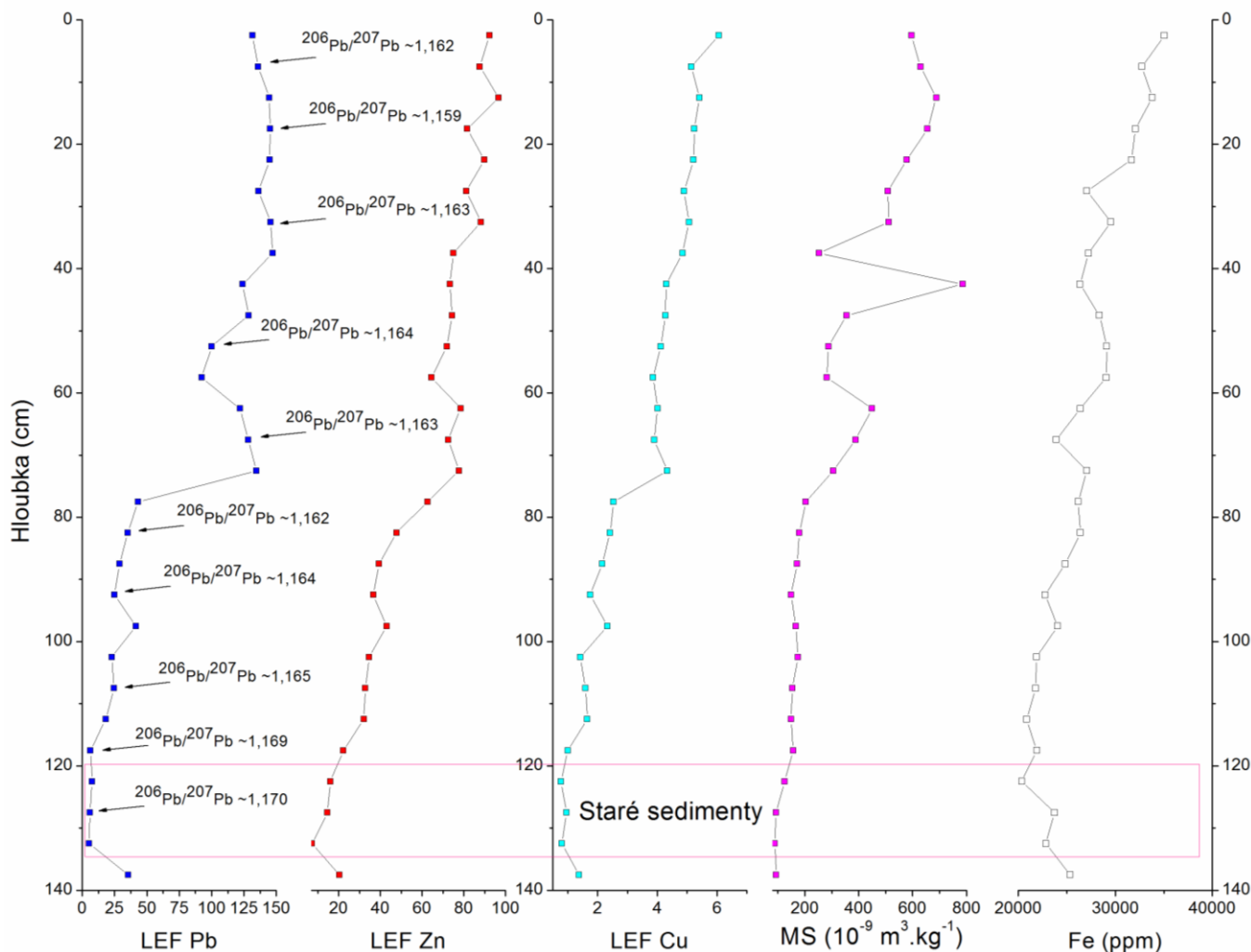
kde A_d je aktivita ^{210}Pb v hloubce d , A_0 je počáteční aktivita ^{210}Pb , v je průměrná sedimentační rychlost (cm/rok), d je hloubka (cm) a T je poločas rozpadu ^{210}Pb (přibližně 22,3 let).

Průměrná sedimentační rychlost vypočítaná pro svrchní vrstvu profilu TNL16 je 0,15 cm /rok.

3.10 Magnetická susceptibilita a její vztah k znečištění kovy

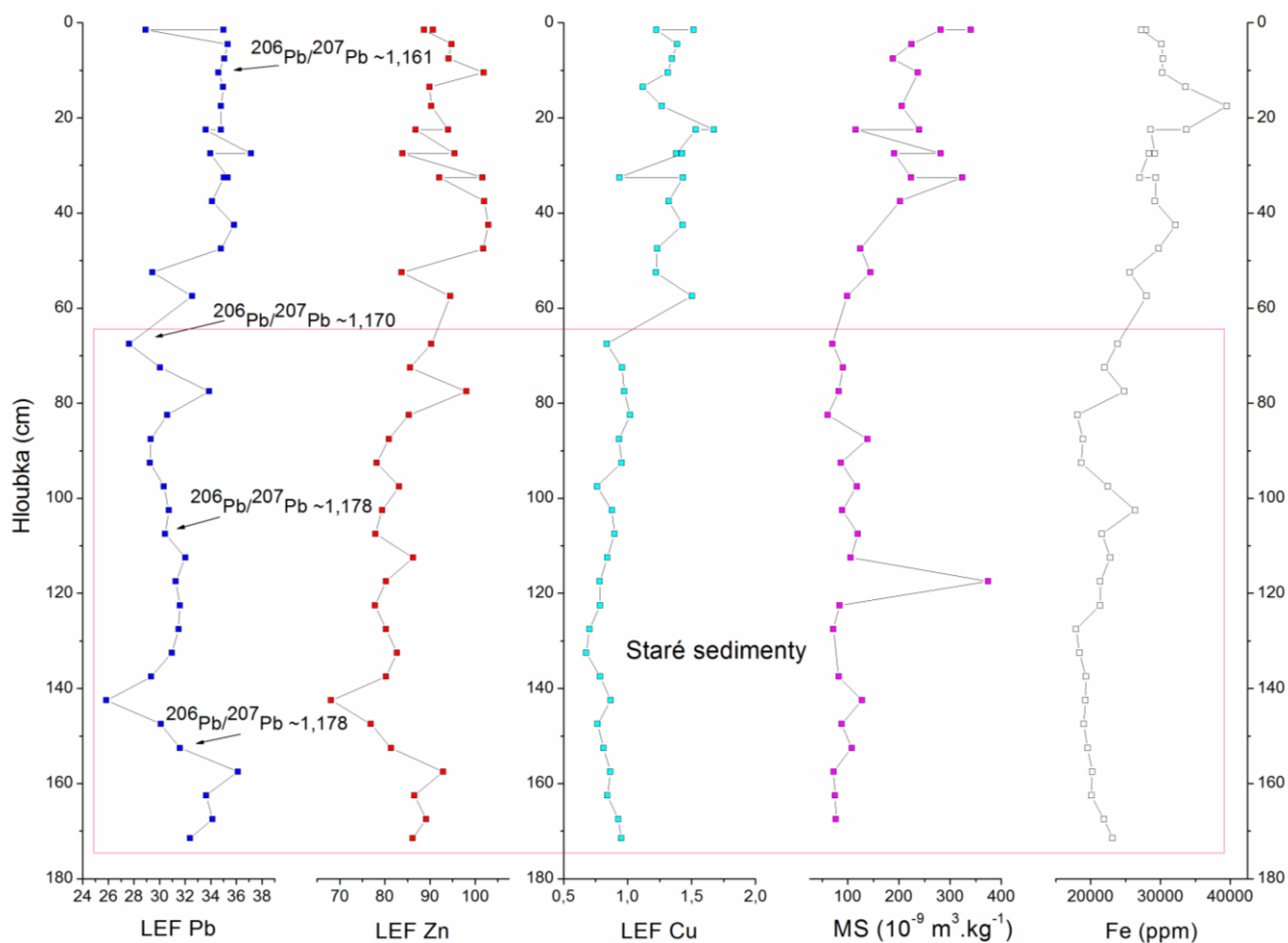
Magnetická susceptibilita byla měřena ve všech vzorcích a byla zjištěna její dobrá korelace s obsahy olova a zinku v sedimentech, k prezentaci výsledků byly vybrány tři vrty z lokality Trhové Dušníky. Na Obr. 15 je prezentován hloubkový profil vrtu TNL6 z nivy, vrt TNL24 (Obr. 16) se nachází na okraji nivy a vrt TNL26 (Obr. 17) leží již mimo zaplavované území (Q100). Na těchto obrázcích jsou znázorněny, kromě magnetické susceptibility, také celkové obsahy železa, které jsou důležité pro zjištění, jestli v dané hloubce nedošlo k reduktomorfním změnám a následným změnám v koncentracích nejen rizikových prvků, ale i ke změnám hodnot magnetické susceptibility. Dále byly vyneseny lokální faktory nabohacení pro zájmové rizikové prvky a hodnoty izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, které byly ve vybraných vzorcích měřeny.

Na Obr. 15 je znázorněn hloubkový profil vrtu TNL6 z nivy u Trhových Dušníků, přibližně 20 m od aktivního koryta Litavky. Převážná část tohoto vrtu, od povrchu do hloubky přibližně jednoho metru, je značně znečištěna zinkem a olovem (hodnoty LEF > 50). Rovněž hodnoty izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (~1,160) ukazují na antropogenní zdroj znečištění. Obdélníkem jsou zde vyznačené sedimenty, o nichž se domníváme, že jsou starší než průmyslové znečištění: tato vrstva se vyznačuje hodnotou MS ~100 ($10^{-9}\text{m}^3\text{kg}^{-1}$) a zároveň není kontaminovaná mědí (LEF ~1). Podobné hodnoty MS jsme zjistili i v dalších profilech těsně pod kontaminovanou vrstvou, takže jde nejspíš o místní pozadí. Tyto sedimenty (označené obdélníkem na Obr. 15) ale mají velmi značně zvýšený obsah Zn – podobné sedimenty tvoří Zn-bohatou větev na Obr. 11, izotopická signatura Pb rovněž ukazuje na vliv těžného Pb v těchto hloubkách. V oblasti vyznačené obdélníkem tedy nejsou v souladu hloubkové profily nabohacení zájmovými rizikovými kovy (Pb, Zn a Cu) a magnetické susceptibility.



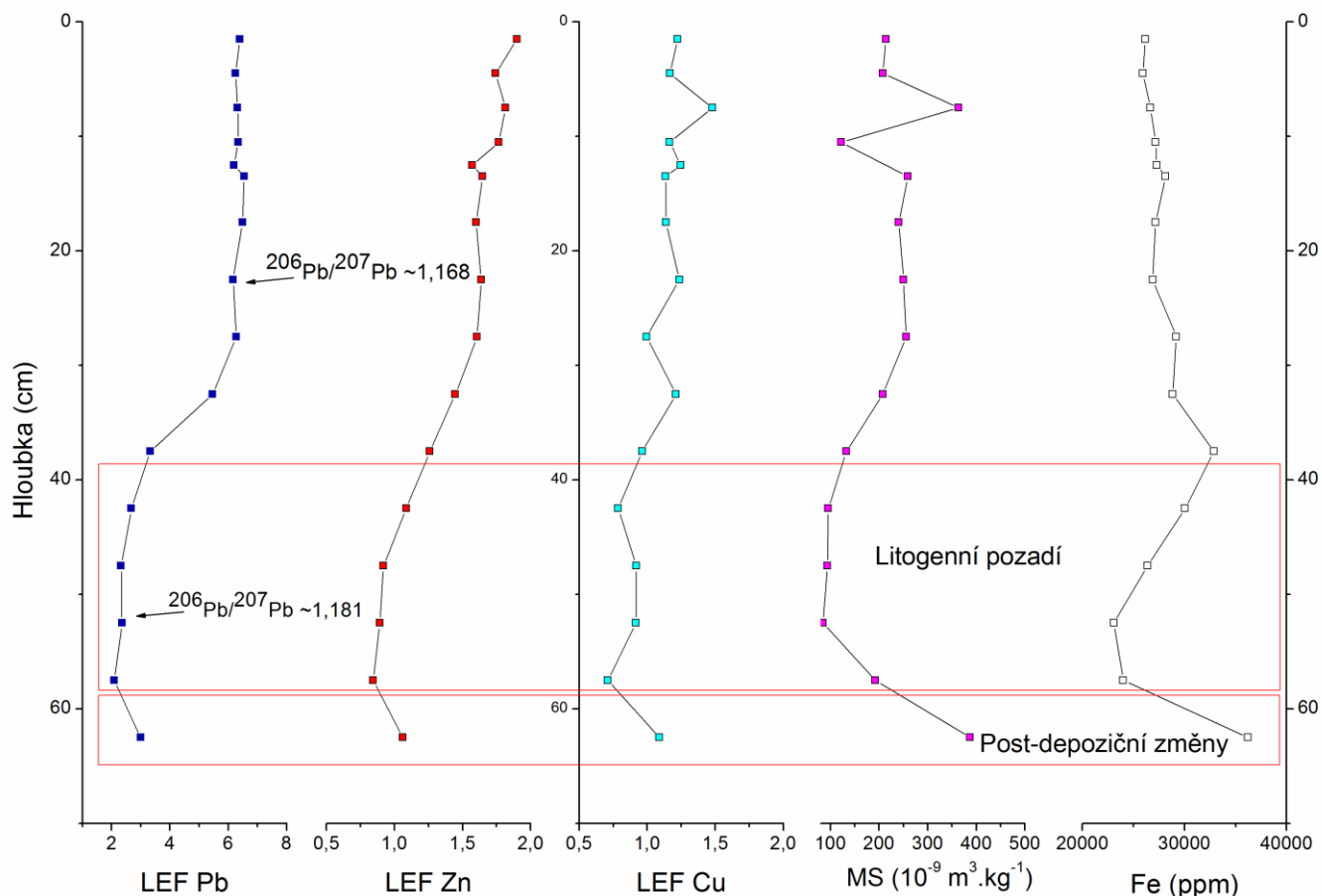
Obr. 15. Hloubkový profil vrtu TNL6

Profil TNL24 z okraje nivy (Obr. 16) se v tomto smyslu profilu TNL6 podobá. Hodnoty MS se až na svrchních 60 cm blíží hodnotě $\sim 100 (10^{-9} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1})$, hodnoty LEF (Pb) ~ 32 a LEF (Zn) ~ 60 . V dolní části profilu byly nalezeny sedimenty, jejichž hodnoty MS a obsah Cu ukazují na litogenní pozadí, ovšem hodnoty nabožení Pb a Zn a izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($\sim 1,178$) naznačují kontaminaci moderním antropogenním znečištěním dokonce i v hloubce 170 cm. Nejjednodušší vysvětlení je, že je sediment starší než začátek průmyslového znečištění (o čemž svědčí také poměr K/Rb), do kterého se antropogenní Pb a Zn dostaly migrací stejně jako v profilu TNL6.



Obr. 16. Hloubkový profil vrtu TNL24

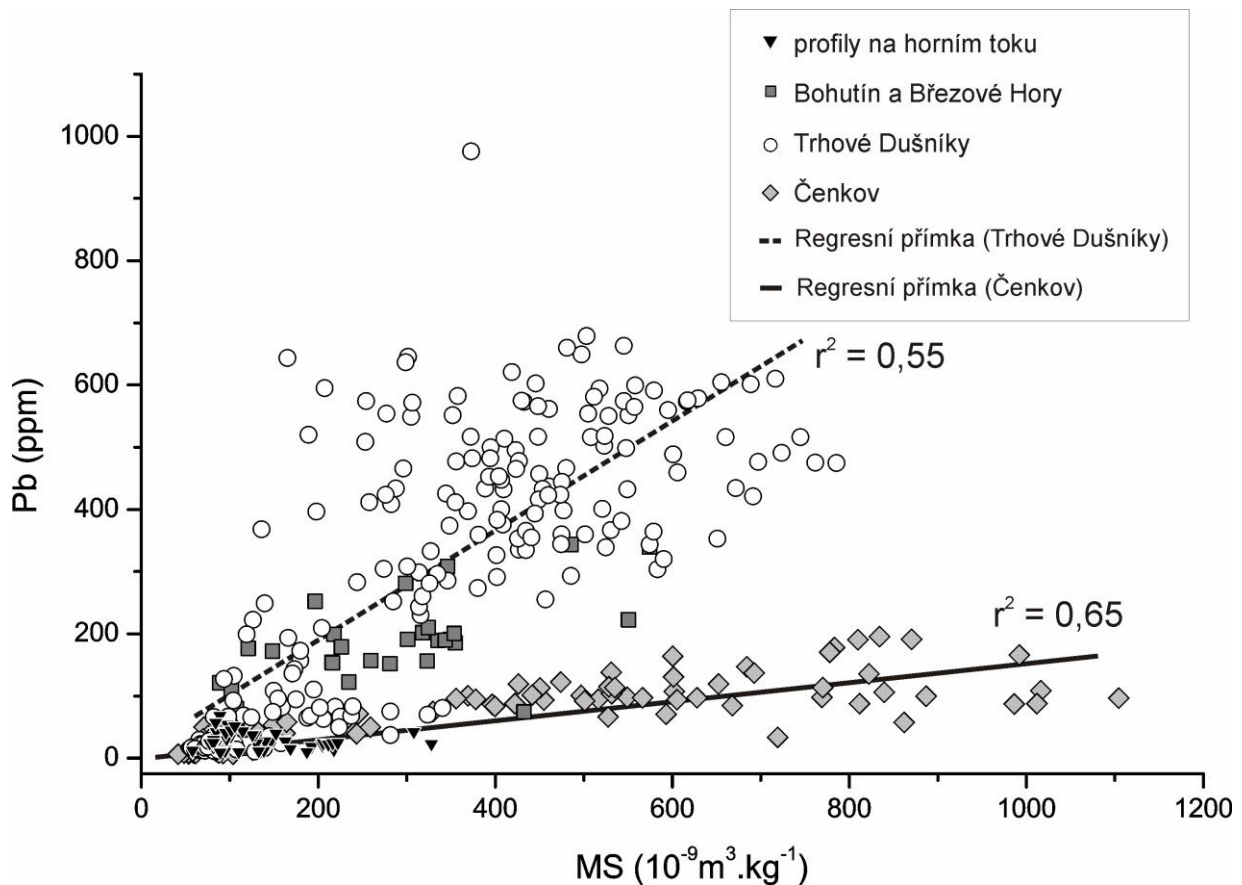
Hloubkový profil vrtu TNL26 je znázorněn na Obr. 17. Tento vrt se nachází mimo území Q100, předpokládáme tedy, že zde probíhala hlavně atmosférická depozice zájmových rizikových prvků i magnetických částic spíše než fluvialní. V hloubce přibližně 40-60 cm (vyznačeno na Obr. 17) byly nalezeny nízké hodnoty jak MS tak i LEF kovů Cu, Pb i Zn, tedy sedimenty odpovídající místnímu litogennímu pozadí. Toto hodnocení je podpořeno také hodnotou izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ($\sim 1,181$) změřenou v této hloubce. Pod těmito sedimenty litogenního pozadí vidíme v jednom vzorku hodnoty ovlivněné post-depozičními změnami, které jsou doloženy změnou obsahu celkového železa.



Obr. 17. Hloubkový profil vrtu TNL26

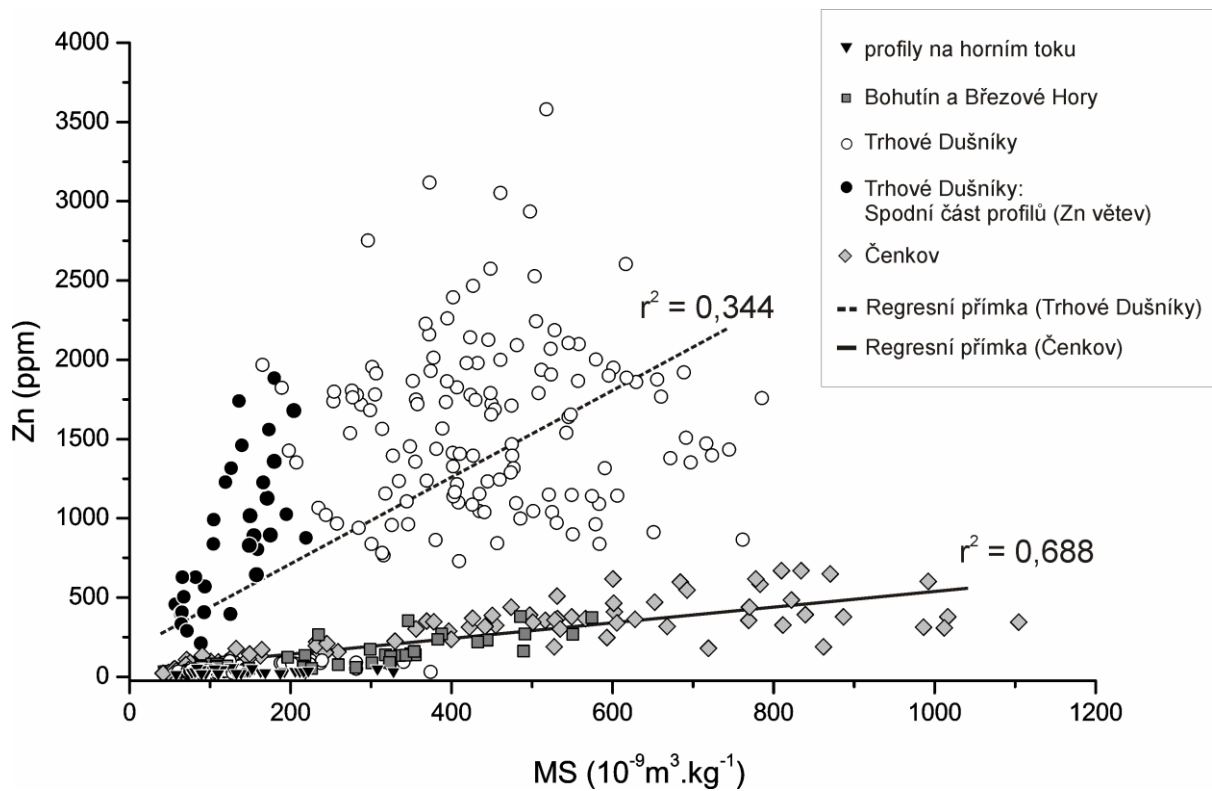
Dle různých hodnot magnetické susceptibility byly studované profily rozděleny do skupin podle místa výskytu a v případě Trhových Dušníků i podle hloubky a pak byla zkoumána závislost mezi hodnotami MS a obsahy kovů v těchto sedimentech (viz Obr. 18 a 19). Rozdělení sedimentů z Trhových Dušníků podle hloubky odráží jiné poměry Pb a Zn ve větší hloubce v této lokalitě (viz Zn-bohatá větev na Obr. 11).

Na Obr. 18 jsou znázorněny rozdíly mezi třemi skupinami profilů (Trhové Dušníky, Čenkov a profily na spodním toku Litavky) pokud jde o vztah MS a obsahu Pb. Obrázek ukazuje, že existuje jednoznačně celková souvislost mezi těmito hodnotami pro jednotlivé lokality. Skupina profilů z lokality Trhové Dušníky se vyznačuje vysokými hodnotami magnetické susceptibility i LEF (Pb), na lokalitě Čenkov byly naměřeny stejně vysoké hodnoty MS, ale hodnoty LEF (Pb) nižší než v Trhových Dušnicích. Třetí skupina bodů není výrazně znečištěna olovem, má ale vysoké hodnoty MS. Toto je dáno rozdílnou distribucí jednotlivých polutantů (část MS pochází z atmosférického spadu popílku i z jiných zdrojů, jako je např. spalování uhlí včetně např. lokálních topenišť).



Obr. 18. Porovnání výsledků magnetické susceptibility a koncentrací olova

Na Obr. 19 je znázorněn vztah magnetické susceptibility a obsahů zinku v sedimentech. Spodní části profilů z lokality v Trhových Dušnicích mají relativně vyšší obsahy zinku vůči hodnotám magnetické susceptibility, což je velmi podobné zvýšeným obsahům Zn ve srovnání s obsahem Pb (viz Obr 11), které v tomto místě sedimenty mají. Protože magnetické částice nejsou schopné migrovat, je toto nejspíš způsobené migrací zinku v profilu směrem dolů. Domníváme se proto, že především Zn v sedimentech v Trhových Dušnicích po uložení migroval a vytvořil vrstvu se specificky zvýšeným obsahem Zn. Podobnou vrstvu jsme ale jinde v nivě Litavky nezjistili. Tento fakt (vrstva bohatá Zn znečištěním netvoří korelovatelnou vrstvu v nivě Litavky, ale je specifická jen pro jednu oblast) naznačuje, že nejde o odraz historického vývoje znečištění.



Obr. 19. Porovnání výsledků magnetické susceptibility a koncentrací zinku (aktivní niva- v Q100)

Porovnání relativního nabohacení Pb a Zn na jedné straně a magnetické susceptibility na druhé potvrzuje vliv polohy odběrového místa vzhledem k rudnímu revíru a hutí ve Lhotě u Příbrami. Profily na horním toku nad oblastí těžby (proti proudu Litavky od zdrojů znečištění) mají vysoké hodnoty MS, jsou znečištěné olovem ale málo znečištěné zinkem.

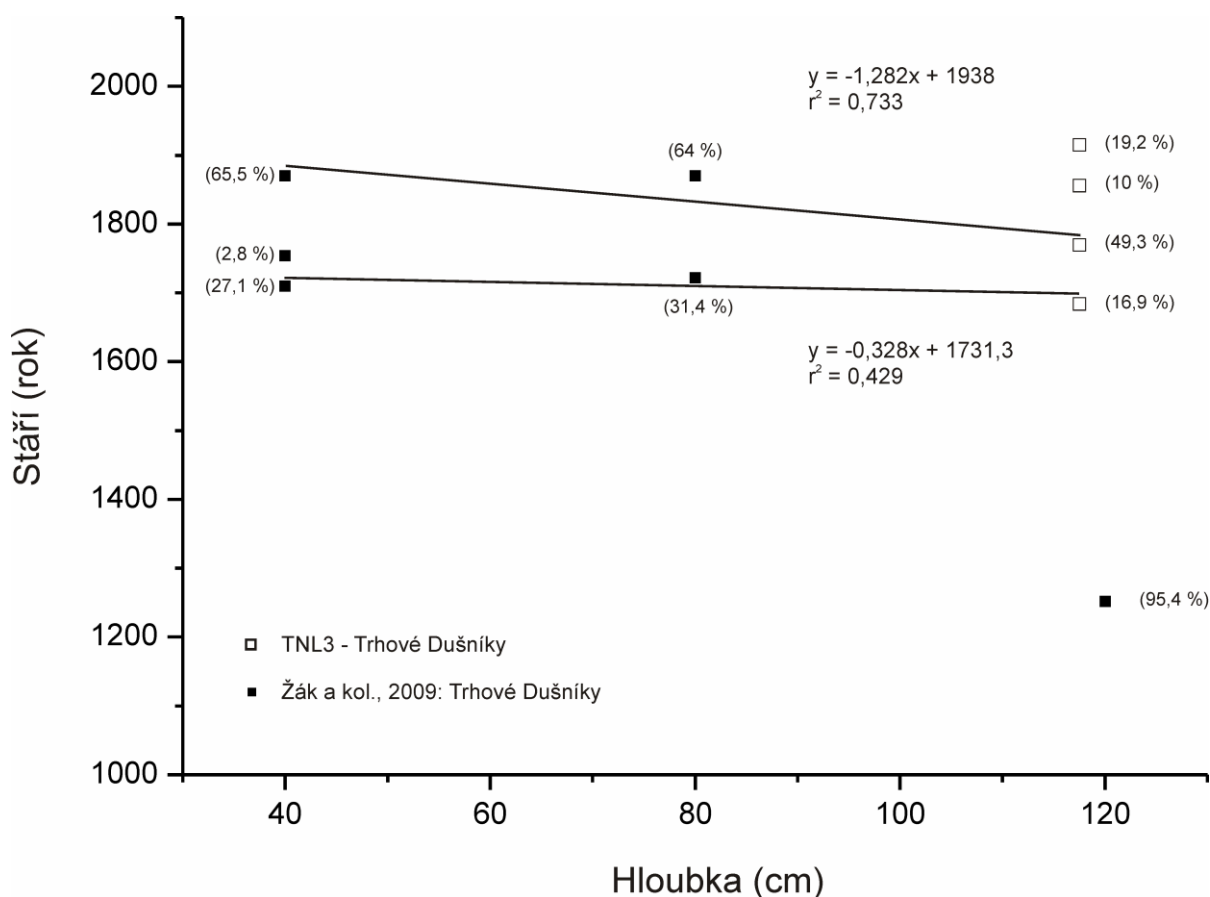
4. DISKUZE

4.1 Antropogenní aluvium

V povodí Litavky se nachází značně znečištěné fluviální sedimenty, které můžeme nazvat antropogenním aluviem („*anthropogenic alluvium*“ podle Macklina a kol., v tisku). Jako definici antropogenního aluvia můžeme uvést citaci z Macklina a kol. (v tisku): „*Anthropogenic alluvium may be seen at one level as simply an extra ‘blanket’ to a naturally formed channel and floodplain system; at another it is a complex of supplements and subtractions to an already complicated sediment transfer and storage system.*“ Takovýto „navíc uložený“ materiál tvoří v Trhových Dušnicích sedimenty s LEF >100 ve vrstvě mocné 0,8-1,2 m; v mírnější formě pokud jde o LEF a jen poněkud méně mocnou ji najdeme dále po proudu řeky v Čenkově. Antropogenní aluvium na Litavce se vyznačuje zvýšeným obsahem zájmových rizikových prvků, zvýšeným poměrem K/Rb a změněnou izotopickou signaturou olova (viz Obr. 13). V sedimentech na horním toku řeky, nad těžební oblastí, nepozorujeme v hloubkách kontaminovaných kovy současně zvýšení poměru K/Rb, jak je tomu v antropogenním aluviu. Domníváme se, že antropogenní aluvium na Litavce obsahuje objemově významnou příměs strusek a/nebo popílku z metalurgie v oblasti Lhoty u Příbrami.

K termínu antropogenní aluvium je blízký termín „*legacy sediments*“ (James 2013) - sedimenty vzniklé v důsledku lidské činnosti, např. odlesnění, zemědělské činnosti, urbanizace nebo těžby, tento pojem kromě aluvia zahrnuje také usazeniny koluvia (svahoviny), delt a mořské sedimenty, často uložené rychle („*event-like*“) právě v důsledku lidských aktivit. Antropogenní aluvium, obzvláště ve smyslu termínu „*legacy sediments*“, můžeme chápat jako nový druh sedimentární facie, přímého důsledku vnesení cizího materiálu do říčního prostředí. Na lokalitě Trhové Dušnice tvoří takové uloženiny více než metrovou vrstvu a zaujímají tak většinu objemu říční nivy. V případě řeky Litavky se jedná o obrovské množství antropogenního materiálu vneseného během relativně krátké doby do říčního prostředí. Radiokarbonové datování, které jsme provedli na vzorku dřevěného uhlíku uloženého v nárazovém břehu (hloubka 115-120 cm), určilo, že jeho stáří spadá do širokého intervalu mezi 17. a počátky 20. století, s nejvyšší pravděpodobností v průběhu nejintenzivnějšího rozvoje moderní těžby a hutnictví na Příbramsku. Kombinací výsledku datování ^{14}C našeho vzorku z profilu TNL3 s daty publikovanými dříve Žákem a kol. (2009) vidíme na Obr. 20. Spojnice nejpravděpodobnějších intervalů pro ^{14}C data tří vzorků uhlíků z antropogenního aluvia v nivě u Trhových Dušniců naznačuje, že tato sedimentární jednotka byla s největší pravděpodobností uložena v průběhu devatenáctého století. Formálně by to znamenalo souhrnnou průměrnou sedimentační rychlost skoro 1 cm/rok (80 cm za jedno století, viz Obr. 20, horní přímká). Takové uložení je mnohem rychlejší, než bývá obvyklé pro povodňové sedimenty řek v podmínkách České republiky, například Moravy (Matys Grygar a kol. 2011) nebo Jizery (Matys Grygar a kol. 2013), spíše by teoreticky mohlo jednat o bočně uložené sedimenty. Že v nivě Litavky ale šlo o svislé ukládání (agradaci, ukládání vodorovných vrstev při povodních) a ne o bočné ukládání však svědčí pozorování

z terénu. V nivě v Trhových Dušnicích jsme totiž našli vrstvy hrubých sedimentů, štěrku a valounů viditelné pouhým okem v nárazovém břehu (Žák a kol. 2009) a dále v nivě charakteristické rovněž poklesem poměru Al/Si ve vrtech, případně polohou neprůchozí pro námi použitý vrták. Tyto vrstvy totiž korelují – např. jedna z nich je v hloubce 40-60 cm v nárazovém břehu (TNL3) a dále v nivě (TNL4, TNL5, TNL6 a TNL16, poloha profilů je na Obr. 3 a 4). Tyto hrubé frakce byly uloženy mimo říční koryto za extrémních povodňových situací (Žák a kol. 2009).



Obr. 20. Výsledky radiokarbonového datování nivních sedimentů v Trhových Dušnicích. Vzorky z hloubek kolem 40, 80 a 120 cm (plné čtverečky) jsou převzaty z publikace Žáka a kol. (2009). Nejpravděpodobnější (v objektivním smyslu) je horní spojující úsečka, kterou proto považujeme za nejlepší model stáří sedimentu.

Kunický a Vurm (2011) zmiňují, že v období po velké povodni roku 1897, která strhla most na přístupové cestě k haldě, byly strusky z hutí ve Lhotě u Příbrami sypány do Litavky – to by byla přímo ukázkou materiálu „navíc přidaného“ do říčního systému ve smyslu „*legacy sediments*“. I za běžného provozu hutě byla část odpadního materiálu z metalurgie používána k zpevnění cest a technických ploch v areálu hutí. Takovéto nakládání s odpadními materiály pravděpodobně při větších deštích a povodních vedlo ke splachu do Litavky nebo Obecnického potoka (přítok vlévající se do Litavky

poblíž Lhoty u Příbrami). Dalším možným zdrojem materiálu „navíc přidaného“ byly (a možná stále jsou) haldy, které jsou umístěné poblíž koryta Litavky; totéž platí pro odkalovací nádrže, které byly při některých povodňových událostech porušovány (Vurm 2001). Lze předpokládat, že chování řeky, která uložila takoveto antropogenní aluvium, bude rozdílné od chování řeky, která má jen „přirozené“ sedimenty. Většina těchto antropogenních sedimentů byla v nivě uložena na prvním možném místě se sníženou spádovou křivkou, což jsou právě Trhové Dušnice (Žák a kol. 2009). Velmi podobný jev historického uložení silně znečištěného sedimentu v nepřirozeně mocné vrstvě, rovněž pod úsekem s výraznými lidskými zásahy do říčního systému, byl nedávno popsán na řece Ploučnici pod Mimoní (Matys Grygar a kol. v tisku).

Důsledkem přítomnosti antropogenního aluvia v nivě Litavky jsou „přírodní“ facie pohřbeny silnou vrstvou kontaminovaných sedimentů a to ovlivňuje chování a styl řeky v Trhových Dušnicích a patrně i ukládání sedimentů dále po proudu. Protože se řeka chová nestandardně, nemá vyvinuté korytové třídění, jak tomu je u řek, které nejsou tak silně ovlivněny činností člověka. Toto změněné chování patrně zapříčinilo překládání koryta (avulze) v nivě u Trhových Dušniců (viz Obr. 3).

V posledním století je už rychlost sedimentace v nivě Litavky v Dušnicích nižší. Kladné hodnoty aktivit nepůvodního („*unsupported*“) ^{210}Pb (viz Tab. 5) byly nalezeny pouze v horních deseti centimetrech profilu TNL16, za předpokladu konstantní rychlosti sedimentace těchto svrchních vrstev jsme z těchto kladných hodnot aktivit vypočítali průměrnou sedimentační rychlost (0,15 cm/rok) Takováto rychlost už odpovídá obecným představám o rychlosti sedimentace v nivě řek mírného pásu Evropy a je v kontrastu se skoro řádově rychlejší sedimentací vrstev ve větších hloubkách (Obr. 20). Datování tak potvrzuje závěr, že většina silně znečištěné vrstvy je antropogenní aluvium nebo „*legacy sediment*“ vázaný na těžbu a metalurgii v povodí.

K datování sedimentů jsme bohužel nemohli použít datování obsahy ^{137}Cs . Zvýšené aktivity ^{137}Cs můžeme nalézt i ve větších hloubkách, i tam, kde už není obsaženo „*unsupported*“ ^{210}Pb , což lze vysvětlit částečnou migrací ^{137}Cs směrem dolů v profilu. Tato migrace je v nivních sedimentech známa (Ciszewski a kol. 2008, Matys Grygar a kol. 2013).

4.2 „Ředění“ původního znečištění

Maximální znečištění nivních sedimentů bylo pozorováno na lokalitě Trhové Dušnice, kde v nivě (vrty TNL3-6 a TNL16) lokální faktory nabohacení přesahovaly hodnotu 100 a to ve vrstvě 0,8-1,2 m silné. Vrt TNL7 a TNL8 vzdálené několik kilometrů po proudu řeky (Dominikální Paseky a Bratkovice) také obsahují extrémně silně nabohacené sedimenty. Dále po proudu je pak patrné snížení primárního znečištění zapříčiněné zřejmě zejména ředěním recyklováním starších fluvialních sedimentů. V Čenkově se LEF olova a zinku pohybují mezi hodnotami 10 a 50, tyto sedimenty tedy vykazují silné až velmi silné nabohacení. Podstatné je také snížení mocnosti kontaminované vrstvy, která v Čenkově nepřesahuje 0,6 m. Ale i přes značné naředění kontaminace jsou hodnoty zájmových

rizikových prvků zvýšené oproti pozadovým hodnotám zřejmě i ve vzorcích odebraných z lokalit značně vzdálených zdrojům kontaminace.

4.3 Rozlišení mechanismu kontaminace a migrace

Původ znečištění sedimentů lze rozlišit pomocí poměru Zn/Pb. Poměr hodnot zinku a olova naměřených ve všech sedimentech Litavky ukazuje tři skupiny bodů tvořící odlišitelné větve, které vidíme na Obr. 11.

Olovem bohatá větev ve spodní části grafu odpovídá vzorkům z horní části toku a z oblastí Bohutín a Březové Hory, tedy oblasti těžby polymetalických rud. Stejný poměr Zn/Pb má také část vzorků z Trhových Dušníků, konkrétně se jedná o vzorky odebrané nad hranicí Q100 (vrt TL26). Tato olovem bohatá kontaminace odpovídá tedy nespíše atmosférickému spadu. Je v souladu s předchozími výsledky měření kontaminace „*stream*“ sedimentů Litavky (Ettler a kol. 2006).

Hlavní lineární větev s takřka konstantním poměrem Zn/Pb je shodná s uloženinami antropogenního aluvia mocně zastoupeného v Trhových Dušnicích a v nařaděné formě také dále po proudu, ale v dosahu transportu materiálu řekou z oblasti těžby a zpracování rud. Vzorky náležící střední větvi jsou pravděpodobně znečištěny struskou a odpady z těžby, které jsou uloženy v Březových horách a u Lhoty u Příbrami a které transportovala řeka Litavka. Lze také pozorovat jistý vliv ředění znečištění směrem po proudu Litavky, kdy kontaminované vzorky nivních sedimentů z lokalit dále po proudu řeky mají nižší obsahy zinku i olova ovšem při zachování poměru Zn/Pb, na Obr. 11 je tedy můžeme pozorovat blíže počátku grafu. Tento poměr Zn/Pb je také shodný se znečištěním svrchních vrstev půdy mimo údolní nivu a odpovídající spadu z hutě ve Lhotě u Příbrami v jejím nejbližším okolí (Rieuwerts a Farago, 1996b).

Zinkem bohatá větev v levé části grafu na Obr. 11 je konvexní, nikoli lineární, a při vyšších koncentracích kovů splývá se střední větvi. Náleží pouze sedimentům z větších hloubek v nivě u Trhových Dušníků, které jsou uloženy v tenké vrstvě pod nejsilněji kontaminovanými sedimenty; nikde jinde v nivě Litavky nebyly nalezeny. Vaněk a kol. (2008) předpokládal, že tato zinkem bohatá kontaminace je výsledkem původní (pozdně středověké nebo časně novověké) těžby, pro niž bylo zájmovými prvky stříbro a olovo, v hlušině bylo tedy možná množství zinku ponecháno jako odpad. Tyto zinkem bohaté vrstvy jsme ale našli pouze na lokalitě Trhové Dušnice, nikde jinde v nivě Litavky. Takový nedostatek prostorové korelace proto spíše poukazuje na specifickou geochemickou situaci v Trhových Dušnicích, než na sedimentární signál primárního znečištění. Umístění vzorků s tímto poměrem Zn/Pb jen pod bází vrstev antropogenního aluvia v Trhových Dušnicích a spolu s faktem, že materiál, který v současnosti jako suspendovanou hmotu vynáší řeka z lokality při povodních má jiný poměr Zn/Pb (Žák a kol. 2009), ukazuje patrně na probíhající masivní post-depoziční migraci zinku v již uloženém sedimentu.

Žák a kol. (2009) uváděli, že boční eroze Litavky meandrující v nivě u Trhových Dušníků představuje hlavní zdroj sekundárního znečištění. Je ale otázkou, zda antropogenní aluvium je v současnosti

mobilizováno bočními posuny říčního koryta. Naše pozorování a GIS data (viz Obr. 3) na lokalitě Trhové Dušnice zaznamenala spíše přeložení koryta (avulzi) než aktivní meandrování. Dosavadní znalosti nás tedy vedou k předpokladu, že avulze jsou v nivě Litavky významnější než systematický bočný pohyb koryt. V takovém případě by mohla být pro sekundární znečištění důležitější chemická mobilizace (post-depoziční migrace) spíše než fyzická (přepracování sedimentu říčním tokem). To je pravděpodobně ještě podpořeno faktem, že strusky jsou labilní fáze a budou po uložení možným zdrojem druhotného znečištění, protože v běžném prostředí lehce podléhají rozpouštění. Fluviální sedimenty uložené v blízkosti řek, tedy v místech, kde bývá vysoká hladina podzemní vody, mohou být náchylné k post sedimentárním migracím prvků. Velké množství zájmových rizikových prvků v sedimentech Litavky je ve vyluhovatelné formě, jak bylo opakovaně zjištěno v předchozích studiích (Ettler a kol. 2005, Borůvka a Vacha 2006, Vaněk a kol. 2008).

4.4 Obtížnost stanovení místního geochemického pozadí na Litavce

Určení místního geochemického pozadí se jeví jako užitečný nástroj k odhalení mechanismů kontaminace a případných migrací po uložení sedimentu. K jeho stanovení je nutné rozlišit původní sedimenty (neznečištěné a zároveň neovlivněné migrací prvků), jako nevhodnější se proto jeví sedimenty distální nivy, tedy sedimenty z oblasti dále od řeky, kde se ukládá především jemný materiál, a které nejsou ohroženy případnou recyklací odnosem materiálu (Grygar a kol 2010). Je k tomu třeba vybrat hlouběji ležící sedimenty, které ale ještě neleží v hloubce kolísání podzemní vody (čímž nepodléhají střídání redoxních podmínek), kde mohou být rizikové prvky mobilizovány (Matys Grygar a kol. 2013). Problémem studovaného území se ukázala být mocnost znečištěných nivních sedimentů Litavky, která prakticky vylučuje přítomnost původních uloženin v hloubce neovlivněné podzemní vodou. Pro určení pozadí jsme proto vybrali sedimenty z okraje nivy, poblíž hranice Q100, například vrty TNL 24 a TNL26 v Trhových Dušnicích. Výběr vhodných („bezpečných“) hloubkových rozsahů vzorků pro určení místního pozadí se řídí stejným pravidlem jako u vzorků z distální nivy.

Při výběru vhodných pozadových vzorků nám vedle koncentrace olova pomohly také jeho izotopické poměry, změřené ve vybraných vzorcích. Olovo pocházející z hornin těžených v této oblasti má izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} \sim 1,16$, tyto hodnoty jsou ve shodě s průměrným složením místních rud zpracovávaných v huti ve Lhotě u Příbrami a znečištění z toho vyplývajícího (Ettler a kol. 2006, Mihaljevič a kol. 2006). Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v neznečištěných sedimentech by měl být $\sim 1,195$ (Novák a kol. 2003, Komárek a kol. 2008). Tato hodnota ($\sim 1,195$) spadá do intervalu získaného experimentálně z různých hornin této oblasti (Ettler a kol. 2006) a hodnot litogenního olova v rašeliništi v Brdech umístěného přibližně 10 km západním směrem od Lhoty u Příbrami (Mihaljevič a kol. 2008). Izotopický poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v analyzovaných sedimentech s hodnotami nižšími než 1,18 proto indikuje antropogenní znečištění. To byl důvod pro vyloučení vzorků z vrtu TNL24 jako vhodných pro určení pozadí, i když původně se jevíly jako vhodné.

4.5 Výhledy dalšího postupu práce

Naše dosavadní práce ukázala jisté komplikace studia, způsobené existencí antropogenního aluvia v nivě řeky Litavky a zjištěním, že řeka v minulosti spíše překládala koryto, než aby docházelo k meandrování. Nivní výplň mimo to zahrnovala i velmi hrubé sedimenty (vrstvy štěrku i hrubších částic), které byly problémem pro použitou techniku vzorkování žlábkovým vrtákem. Pro ověření některých závěrů této diplomové práce by tedy bylo potřebné další podrobnější vzorkování na lokalitě Trhové Dušniky, provrtání nivy v několika liniích (transektech) a především vzorkování i pod velmi hrubými (až kamenitými) vrstvami sedimentů. Byl by rovněž potřebný podrobnější průzkum lokalit před Příbramí a dále po proudu. Pro lepší zaměření těchto prací bude nutné využívat informací o geomorfologii nivy, která určitě odráží minulý vývoj nivy Litavky. Například na Obr. 4 je patrná deprese v nivě mezi profily TNL24 a TNL25, která by mohla být pozůstatkem staršího koryta Litavky. Podrobnější analýza sedimentární výplně by mohla k ověření této hypotézy přispět. Bylo by takto možné zjistit, do jaké míry existence mocné vrstvy antropogenního aluvia ovlivnila chování Litavky – současné koryto je od této deprese velmi daleko, což by naznačovalo nedávnou avulzi. Poznání chování koryta je nezbytné k odhadu budoucího sekundárního znečištění.

Z důvodů post-depoziční migrace a odlišných prvkových poměrů znečištění šířeného říčním tokem a atmosférickým spadem v různých částech nivy Litavky by se mohla další práce více věnovat sekundárnímu, tedy současnému znečišťování říčního systému. Měla by se pověřit hypotéza, že vysoký obsah Zn ve srovnání s Pb v suspendovaném sedimentu v současnosti transportovaném řekou (Žák a kol. 2009) je důsledkem přednostního „loužení“ Zn z existujících sedimentárních těles v kontaktu s říčním tokem, a zjistit tak, odkud současná kontaminace pochází. Sekundární znečištění je problémem snad všech historicky kontaminovaných říčních systémů (Matys Grygar a kol. v tisku) a není dosud většinou dobře popsáno.

5. ZÁVĚR

Řeka Litavka a její niva byla v minulosti zásadně ovlivněna lidskou činností, především těžbou a zpracováním rud. Toto ovlivnění nespočívá jen v silné kontaminaci sedimentů Litavky, ale také v ovlivnění rychlosti ukládání materiálu a celkového stylu chování řeky.

Výsledky datování nivních sedimentů ukazují, že v nivě řeky Litavky bylo v průběhu 19. století relativně rychle uloženo velké množství sedimentů silně ovlivněných člověkem (antropogenní aluvium), přičemž v posledním století sedimentační rychlost už podstatně klesla. Antropogenní aluvium na Litavce (zejména v lokalitě Trhové Dušníky a dále po proudu řeky) se vyznačuje zvýšeným obsahem zájmových rizikových prvků (Pb, Zn a Cu), změněnou izotopickou signaturou olova a zvýšeným poměrem K/Rb a zaujímá většinu objemu jemných nivních sedimentů na lokalitě Trhové Dušníky. Tam byly také nalezeny nejmocnější vrstvy sedimentů s nejsilnější kontaminací, zatímco dále po proudu je patrné snížení koncentrací zájmových rizikových kovů, zřejmě v důsledku „ředění“ recyklováním starších sedimentů, a také podstatné snížení mocnosti znečištěné vrstvy (antropogenního aluvia).

Pozorování v terénu i prvková analýza sedimentárních profilů ukazují, že v nivě Litavky se při sedimentaci uplatňuje agradace (svislé ukládání). Uložení silné vrstvy kontaminovaných sedimentů jsou „přírodní“ facie pohřbeny v hloubce, což způsobilo značné problémy při určení místního geochemického pozadí, protože starší vrstvy uložené před začátkem těžby byly pohřbeny v hloubkách, kde dnes již vlivem kolísání podzemní vody dochází k chemickým změnám a migracím reaktivních forem Pb a Zn. Důsledkem takto ovlivněného stylu řeky je patrně současné chování, které se vyznačuje tím, že v nivě u Trhových Dušníků (podle historických map a historických leteckých snímků) dochází spíše k avulzím (překládání koryta) než k meandrování.

Pokud se neuplatňuje meandrování (bočný pohyb koryta), není současné probíhající sekundární znečišťování (transport kontaminace z historicky zasažené oblasti) způsobováno fyzickým přepracováním sedimentů ale převážně chemickou mobilizací, což je nejspíše podpořeno charakterem znečištění, tedy obsazením lehce rozpustných strusek v sedimentu a množstvím kovů ve vyluhovatelné formě. O chemické podstatě sekundárního znečišťování svědčí i poměry Zn a Pb v suspendovaných částicích v současném toku Litavky, které jsou ve srovnání s historickým znečištěním posunuté ve prospěch vyššího obsahu Zn. Domníváme se, že zinek je z uloženin v okolí řeky snadněji uvolňován než olovo.

6. POUŽITÁ LITERATURA

Ciszewski, D., Czajka, A., Błażej, S., 2008. Rapid migration of heavy metals and ¹³⁷Cs in alluvial sediments, Upper Odra River valley, Poland. *Environmental Geology*, 55, 1577–1586.

Čechmánková, J., Vácha, R., Skála, J., Havelková, M., 2011. Heavy Metals Phytoextraction from Heavily and Moderately Contaminated Soil by Field Crops Grown in Monoculture and Crop Rotation. *Soil and Water Research*, 6: 120–130.

Balatka, B., Kalvoda, J., 2006. Geomorfologické členění reliéfu Čech, *Kartografie Praha*, 79 str.

Bambas, J., 1990. Březohorský rudní revír. *VZ Kamenná, Příbram*, 200 str.

Borůvka L., Drábek O., 2004. Heavy metal distribution between fractions of humic substances in heavily polluted soils. *Plant, Soil and Environment*, 50: 339- 345.

Borůvka, L., Vacha, R., 2006. Litavka river alluvium as a model area heavily polluted with potentially risk elements. *Phytoremediation of Metal-Contaminated Soils*, 267-298.

Borůvka, L., Kozák, J., Křišťůvková, S., 1997a. Distribution of Cd, Pb and Zn in plants grown on heavily polluted soils. *Rostlinná Výroba*, 43: 249-256.

Borůvka, L., Huan-Wei, Ch., Kozák, J., Křišťůvková, S., 1996. Heavy contamination of soil with cadmium, lead and zinc in the alluvium of the Litavka river. *Rostlinná Výroba*. 42: 543-550.

Borůvka, L., Křišťůvková, S., Kozák, J., Huan-Wei, Ch., 1997b. Speciation of cadmium, lead and zinc in heavily polluted soils. *Rostlinná Výroba*, 43: 187-192.

Dlouhá, Š., Petrovský, E., Kapička, A., Borůvka, L., Ash, Ch., Drábek, O., 2013. Investigation of Polluted Alluvial Soils by Magnetic Susceptibility Methods: a Case Study of the Litavka River. *Soil and Water Research*, 8: 151–157.

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. *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*, 12: 335–353.

Ettler V., Johan, Z., Touray, J., Jelínek, E., 2000. Zinc partitioning between glass and silicate phases in historical and modern lead – zinc metallurgical slags from the Příbram district, Czech Republic. *Earth and Planetary Sciences*, 331: 245–250.

Ettler V., Legendre O., Bod'enan F. Touray J. C., 2001. Primary phases and natural weathering of old lead-zincpyrometallurgical slag from Příbram, Czech Republic. *The Canadian Mineralogist*, 39: 873–888.

Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P., 2005a. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere*, 58: 1449–1459.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Nechutný, Z., 2007. Antimony availability in highly polluted soils and sediments — a comparison of single extractions. *Chemosphere*, 68: 455–463.

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. *Environmental Pollution*, 142: 409–417.

Ettler, V., Tejnecký, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Zuna, M., Vaněk, A., 2010. Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma*, 155: 409–418.

Ettler, V., Johan, Z., Baronnet, A., Jankovský, F., Gilles, C., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L., Bezdička, P., 2005b. Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: environmental implications. *Environmental Science & Technology*, 39: 9309–9316.

Finžgar, N., Leštan, D., 2007. Multi-step leaching of Pb and Zn contaminated soils with EDTA. *Chemosphere*, 66: 824–832.

Friedlvá, M., 2010. The Influence of Heavy Metals on Soil Biological and Chemical Properties. *Soil and Water Research*, 5: 21–27.

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

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

Heim, S., Schwarzbauer, J., 2013. Pollution history revealed by sedimentary records: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 11: 255–270.

Hejzman, M., Vondráčková, S., Müllerová, V., Červená, K., Száková, J., Tlustoš, P., 2012. Effect of quick lime and superphosphate additives on emergence and survival of *Rumex obtusifolius* seedlings in

acid and alkaline soils contaminated by As, Cd, Pb, and Zn. *Plant, Soil and Environment*, 58: 561–567.

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.

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

James, L. A., 2013 Legacy sediment: Definitions and processes of episodically produced anthropogenic sediment. *Anthropocene*, 16–26.

Kafka, J., 2003. Rudné a uranové hornictví české republiky. *DIAMO*, 647 str.

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

Koudelák, P., Stránský, D., Handová, Z., 2000. The influence of urbanized areas on the transport of pollutants and water quality in the Litavka River. *Litavka 2000*, 66–70.

Kunický, K., Vurm, K., 2011. 700 let hutnictví stříbra a olova na Příbramsku (1311-2011) a 225 let Stříbrné hutě - Kovohutí Příbram (1786-2011). *Kovohutě Příbram*, 212 str.

Lewin, J., Macklin, M. G., 2003. Preservation potential for Late Quaternary river alluvium. *Journal of Quaternary Science*, 18: 107–120.

Macklin M. G., Lewin J., 2008. Alluvial responses to the changing Earth system. *Earth Surface Processes and Landforms*, 33: 1374–1395.

Macklin, M. G., Lewin, J., Jones, A. F.. Anthropogenic alluvium: An evidence-based meta-analysis for the UK Holocene. *Anthropocene*, V tisku

Macklin M. G., Benito G., Gregory K. J., Johnstone E., Lewin J., Michczyńska D. J., Soja R., Starkel L., Thorndycraft V. R., 2006. Past hydrological events reflected in the Holocene fluvial record of Europe. *Catena*, 66: 145-154.

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. *The Science of the Total Environment*, 452–453: 233–245.

Matys Grygar, T., Elznicová, J., Bábek, O., Hošek, M., Engel, Z., Kiss, T.. Obtaining isochrones from pollution signals in a fluvial sediment record: A case study in a uranium-polluted floodplain of the Ploučnice River, Czech Republic. *Applied Geochemistry*, v tisku.

- 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.
- Mihalík, J., Tlustoš, P., Szaková, J., 2010. The Impact of an Abandoned Uranium Mining Area on the Contamination of Agricultural Land in its Surroundings. *Water, Air, and Soil Pollution*, 215:693–700.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettlér, V., Šebek, O., Strnad, L., Goliáš, V., 2006. Leadfluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *The Science of the Total Environment*, 372: 334–344.
- Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettlér, V., Chrastný, V., Šebek, O., Strnad, L., Kyncl, T., 2008. A comparison of tree rings and peat deposit geochemical archives in the vicinity of a lead smelter. *Water, Air, and Soil Pollution*, 188: 311–321.
- Mikanová, O., 2006. Effects of heavy metals on some soil biological parameters. *Journal of Geochemical Exploration*, 88: 220– 223.
- Misař, Z., Dudek, A., Havlena, V., Weiss, J., 1983. Geologie ČSSR I. - Český masív. *Praha – Státní pedagogické nakladatelství*, 333 str.
- Mühlbachová G., Šimon T., 2003. Effects of zeolite amendment on microbial biomass and respiratory activity in heavy metal contaminated soils. *Plant, Soil and Environment*, 49: 536–541.
- Mühlbachová, G., Tlustoš, P., 2006. Effect of liming on the microbial biomass and its activities in soils long-term contaminated by toxic elements. *Plant, Soil and Environment*, 52: 345–352.
- Navrátil, T., Rohovec, J., Žák, K., 2008. Floodplain sediments of the 2002 catastrophic flood at the Vltava (Moldau) River and its tributaries: mineralogy, chemical composition, and post-sedimentary evolution. *Environmental Geology*. 56: 399–412.
- Notebaert, B., Houbrechts, G., Verstraeten, G., Broothaerts, N., Haeckx, 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. *Netherlands Journal Of Geosciences*, 90: 31-50.
- Novák, M., Emmanuel, S., Vile, M. A., Erel, Y., Veron, A., Pačes, T., Wieder, R. K., Vaněček, M., Štěpánová, M., Břízová, E., Hovorka, J., 2003. Origin of lead in eight central European peat bogs determined from isotope ratios, strengths, and operation times of regional pollution sources. *Environmental Science & Technology*, 37: 437-445.

Petrovský, E., Kapička, A., Jordanová, N., Borůvka, L., 2001. Magnetic properties of alluvial soils contaminated with lead, zinc and cadmium. *Journal of Applied Geophysics*, 48: 127-136.

Rieuwerts, J. S., Farago, M., 1996a. Mercury concentrations in a historic lead mining and smelting town in the Czech Republic: a pilot study. *The Science of the Total Environment*, 188: 167-171.

Rieuwerts, J. S., Farago, M., 1996b. Heavy metal pollution in the vicinity of a secondary lead smelter in the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 11:17-23.

Rieuwerts, J. S., Farago, M. E., Cikrt, M., Bencko, V., 1999. Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environmental Monitoring and Assessment*. 58: 317–335.

Rieuwerts, J. S., Farago, M. E., Cikrt, M., Bencko, V., 2000. Differences in lead bioavailability between a smelting and mining area. *Water, Air, and Soil Pollution*, 122: 203–229.

Schützner, J., 2001. Klimatické, geologické, geomorfologické, orografické, hydrogeologické, pedologické a biogeografické poměry. Ekologické studie Litavky. *Hydroprojekt, Praha*, 21-58.

Suchara, I., Sucharová, J., 2004. Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through fine-scale biomonitoring techniques part II relative long-term accumulated atmospheric deposition levels. *Water, Air, and Soil Pollution*, 153: 229–252.

Sucharová, J., Suchara, I., Reimann, C., Boyd, R., Filzmoser, P., Englmaier, P., 2011. Spatial distribution of lead and lead isotopes in soil B-horizon, forest-floor humus, grass (*Avenella flexuosa*) and spruce (*Picea abies*) needles across the Czech Republic. *Applied Geochemistry*, 26: 1205–1214.

Száková, J., Tlustoš, P., Goessler, W., Frková, Z., Najmanová, J., 2009. Mobility of arsenic and its compounds in soil and soil solution: The effect of soil pretreatment and extraction methods. *Journal of Hazardous Materials*, 172: 1244–1251.

Šichorová, K., Tlustoš, P., Száková, J., Kořínek, K., Balík, J., 2004). Horizontal and vertical variability of heavy metals in the soil of a polluted area. *Plant, Soil and Environment*, 50: 525–534.

Šmejkalová, M., Mikanová, O., Borůvka, L., 2003. Effects of heavy metal concentrations on biological activity of soil micro-organisms. *Plant, Soil and Environment*, 49: 321–326.

Šrein, V., Šťastný, M., Šreinová, B., 2005. The partial research of the technological enrichment of sediments by selected heavy elements. *Bulletin mineralogicko-petrologického oddělení Národního Muzea, Praha*. 13: 211–217.

Vaněk, A., Borůvka, L., Drábek, O., Mihaljevič, M., Komárek, M., 2005. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant, Soil and Environment*, 51: 316–321.

Vaněk, A., Ettler, V., Grygar, T., Borůvka, L., Šebek, O., Drábek, K., 2008. Combined chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smeltingaffected alluvial soils. *Pedosphere*, 18: 464–478.

Vurm, K., 2001. Dějiny Příbramské hutě (1311 - 2000). *Kovohutě Příbram*, 300 str.

Vysloužilová, M., Tlustoš, P., Száková, J., 2003. Cadmium and zinc phytoextraction potential of seven clones of *Salix* spp. planted on heavy metal contaminated soils. *Plant, Soil and Environment*, 49: 542–547.

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, and Soil Pollution*, 203:343–358.