

ZNEČIŠTĚNÍ NIVNÍCH SEDIMENTŮ ŘEKY PLOUČNICE V OBLASTI MIMONĚ A ČESKÉ LÍPY RIZIKOVÝMI PRVKY

POLLUTION OF FLOODPLAIN SEDIMENTS OF THE PLOUČNICE RIVER IN THE AREA OF MIMONĚ AND ČESKÁ LÍPA BY RISK ELEMENTS

Lucie MAJEROVÁ¹, Tomáš MATYS Grygar^{1,2}, JITKA Elznicová¹

¹ FŽP UJEP, Králova výšina 3132/7, 400 96 Ústí nad Labem, majerova_lucie@ul.cizp.cz,
Jitka.Elznicova@ujep.cz

² Ústav anorganické chemie AV ČR, v.v.i., 250 68 Řež, grygar@iic.cas.cz

Abstrakt

Vzhledem k těžbě uranu v oblasti Stráže pod Ralskem bylo sledováno ve střední části toku Ploučnice znečištění rizikovými prvky (hlavně Ni, U a Zn). K hodnocení kontaminace byly použity hloubkové profily nivních sedimentů, nikoliv korytových sedimentů jako v případě většiny předchozích publikovaných prací. Antropogenní kontaminace rizikovými prvky byla hodnocena po zjištění místního geogenního (přírodního) pozadí a následného výpočtu míry zvýšení obsahu rizikových prvků nad toto pozadí (faktor nabohacení). Faktory nabohacení jsou nejvhodnějším vyjádřením kvantitativní míry znečištění nivních sedimentů, jejichž hrubost (obsah jemných frakcí jílu a prachu vzhledem k obsahu písku) přirozeně kolísá. Ve sledované oblasti byla potvrzena kontaminace nivy související s těžbou U. V hloubkových profilech byl zjištěn nárůst aktivity ²²⁶Ra a obsahu U, Ni a Zn v povrchových vrstvách, klesající s rostoucí vzdáleností od zdroje znečištění. Město Česká Lípa a místní průmyslové podniky kontaminovaly nivu Ploučnice kovy, a to především Pb a Zn.

Abstract

Because there was uranium mining in the area of Stráž pod Ralskem, the risk element pollution (mainly Ni, U and Zn) was analysed in the middle reach of the Ploučnice River. Pollution evaluation was estimated from depth profiles in the floodplain, not from stream sediments as in most already published studies. Anthropogenic pollution by risk elements was evaluated after determination of a local geogenic (natural) backgrounds and a subsequent calculation of the content of risk elements above that background (enrichment factors). The enrichment factors are the most suitable expression of the quantitative pollution level of the floodplain sediments, of which coarseness (the content of clay- and silt-size fractions with respect to sand) is naturally variable. In the studied area the floodplain pollution related to uranium mining was confirmed. In the depth profiles the increased activity of ²²⁶Ra and content of U, Ni and Zn in the surface layers was found, that declined with the growing distance from the pollution source. The city of Česká Lípa and its local industrial enterprises contaminated the floodplain of Ploučnice by heavy metals, in particular by Pb and Zn.

Klíčová slova: *nivní sediment, geogenní pozadí, faktor nabohacení, normalizace*

Key words: *floodplain sediment, geogenic background, enrichment factor, normalisation*

Úvod

Většina významných evropských řek, např. Odra v Polsku (Ciszewski et al. 2008), Loira ve Francii (Grosbois et al. 2012) a obecně asi všechny řeky v průmyslově rozvinutých a rozvíjejících se zemích, je zasažena polutanty. Znečištění pochází jak z blízkých místních zdrojů (bodové zdroje), tak ze zdrojů vzdálených (difúzní znečištění, vliv vzdálených bodových zdrojů), dále z mnoha obecných zcela rozptýlených zdrojů, jako je používání hnojiv, spalování uhlí včetně lokálních topenišť, doprava

a mnoho dalších. Řeka Ploučnice není v tomto směru žádnou výjimkou, je významně ovlivněna uranovým průmyslem a dalšími zdroji znečištění. V současné době není dostupná studie zabývající se znečištěním říčního systému Ploučnice produkty uranového průmyslu v záplavových územích řeky Ploučnice, s výjimkou disertační práce Jiřího Kühna (1996) a dvou diplomových prací (Kolář 2004; Hrdoušek 2005). Tyto diplomové práce se zaměřily na korytové sedimenty Ploučnice. Korytové sedimenty (stream sediments) jsou důležitou složkou říčního prostředí a významně se podílejí na ukládání a šíření kontaminantů, ale obecně jsou velmi složité pro interpretaci (Vijver et al. 2008; Faměra et al. 2013).

Předchozí měření radioaktivity (gama aktivity) v nivě Ploučnice byla prováděna od roku 1990 leteckým skenováním (Kühn 1995). Kontaminace gama zářiči byla v přímé souvislosti s těžbou a zpracováním uranu. Pokud jde o rizikové prvky, mezi hlavními zdroji kontaminace nivy řeky Ploučnice jsou jak uranový průmysl, tak místní průmyslové podniky (Kühn 1996). Od konce 60. let probíhala v lokalitě Stráž pod Ralskem těžba uranu hornickým způsobem a kyselým loužením. Až do roku 1989, kdy byla zprovozněna centrální dekontaminační stanice (CDS), byla hydrosféra Ploučnice významně ovlivněna vypouštěnými důlními vodami se zbytkovými aktivitami izotopu ^{226}Ra a U (Hanslík et al. 1995). Vypouštěné důlní vody byly zároveň znečištěny rizikovými prvky (zejména Ni a Zn) a SO_4^{2-} (Kafka 2003). Hornická těžba byla ukončena v roce 1994, těžba kyselým loužením v roce 1996. Dodnes probíhá sanace po těžbě kyselým loužením, která však nebyla zdrojem kontaminace radioaktivními látkami. K významnému znečištění záplavových území došlo zřejmě hlavně vlivem stoleté povodně v roce 1981, kdy došlo k odnosu radioaktivně znečištěných zemin, odtěžených v rámci regulací toku prováděných v letech 1970 a 1980 v oblasti mezi Hamrem a ústím Ploučnického potoka (Kühn 1995; Hanslík et al. 1995, 2005; Hanslík 2010). Dalšími zdroji kontaminace povodí řeky Ploučnice na středním toku jsou zinkovna v Brništi, továrna na výrobu autobaterií v České Lípě, provozovaná od roku 1947 (Hejda 2005) a patrně i bývalá vojenská oblast, včetně vojenského letiště pod Mimoní.

Antropogenní kontaminace rizikovými prvky je dnes hodnocena mnoha různými způsoby. Nejběžnější je srovnání zjištěných celkových koncentrací s hodnotami uváděnými normami nebo předpisy, pokud pro daný prvek existují. Tento zcela formální přístup nevyhovuje ze dvou důvodů: 1) ignoruje přirozené kolísání obsahů prvků v půdách, sedimentech nebo horninách a 2) nepojmenovává akutní přístupnost prvku pro biotu, pokud existuje. Ke korekci přirozeného kolísání obsahů prvků se využívá několika nástrojů: srovnání s místním pozadím nebo prostorovým vyhodnocením koncentrací vzhledem ke zdrojům znečištění. Akutní přístupnost pro biotu se většinou zjišťuje chemickou frakcionací (extrakcí nejreaktivnějších forem kontaminantu). Výběr přístupu závisí nejen na zadání – buď jde o hodnocení antropogenního vlivu obecně, nebo o posouzení hygienických rizik, ale i na analyzovaném materiálu – intravilány, zemědělské půdy a říční sedimenty vyžadují odlišné přístupy.

K hodnocení kontaminace fluvizemí, tedy půd vyvinutých na povodňových sedimentech, je patrně nejvhodnějším nástrojem faktor nabohacení (enrichment factor, EF). Faktor nabohacení je relativní koncentrace rizikového prvku k jejich přirozené místní koncentraci v geogenním (neznečištěném) pozadí.

$$EF = [M]/[M]_{bg} \quad (1)$$

kde $[M]$ je aktuální koncentrace zájmového prvku v posuzovaném vzorku a $[M]_{bg}$ je koncentrace, kterou bychom v tomto vzorku očekávali, kdyby nebyl znečištěn nebo jinak ovlivněn (Covelli a Fontolan 1997; Vijver et al. 2008; Matys Grygar et al. 2013). Použití EF může odhalit postdepoziční (vertikální) migraci sledovaných prvků během reduktomorfních procesů a horizontální migraci sledovaných prvků z říčního toku, což jsou nevyhnutelně procesy, které působí na kontaminanty ve fluvizemích. Protože třídění sedimentů (rozdělování podle velikosti částic) je dalším procesem nevyhnutelně působícím už při ukládání říčních sedimentů (včetně povodňových), musí postup k výpočtu EF korigovat i vliv proměnné zrnitosti sedimentů – přinejmenším “přírodní” formy rizikových prvků jsou například nejvíc zastoupeny v nejjemnější (jíllové) zrnitostní frakci a nejméně v nejhrubších frakcích (písku, šterku atd.). V žádném případě proto nemůže jako $[M]_{bg}$ sloužit cosi

jako průměrná koncentrace v nějakém referenčním sedimentu nebo půdě. EF mimo jiné slouží k rozlišení antropogenního znečištění (včetně historického) od přirozeného výskytu a variability rizikového prvku v lokalitě, který je dán geologií zkoumané oblasti a hydraulickými podmínkami sedimentace v daném říčním systému. Tyto faktory se zahrnují do výpočtu EF tak, že $[M]_{bg}$ v rovnici (1) je funkcí závislosti $[M]$ na vybraném prediktoru (prediktorech), např. na koncentraci prvku, jehož koncentrace není ovlivněna lidmi ani post-depoziční migrací, a který má podobnou závislost koncentrace na průměrné zrnitosti sedimentu, jako přírodní koncentrace zkoumaného prvku. $[M]_{bg}$ se zjišťuje empiricky ze souboru neznečištěných vzorků (např. povodňových sediment starších než průmyslová kontaminace). V nejjednodušším případě je to například lineární funkce koncentrace sledovaného prvku na koncentraci jednoho vybraného prvku, např. Al (Covelli a Fontolan 1997; Vijver et al. 2008) nebo Ti nebo dalších prvků (Matys Grygar et al. 2013). Výběr této funkce je nezbytný pro plné a správné využití faktoru nabohacení. Tuto funkci (vztah přírodní koncentrace kovu na vhodném prediktoru) v dalším textu označujeme jako normalizační funkci.

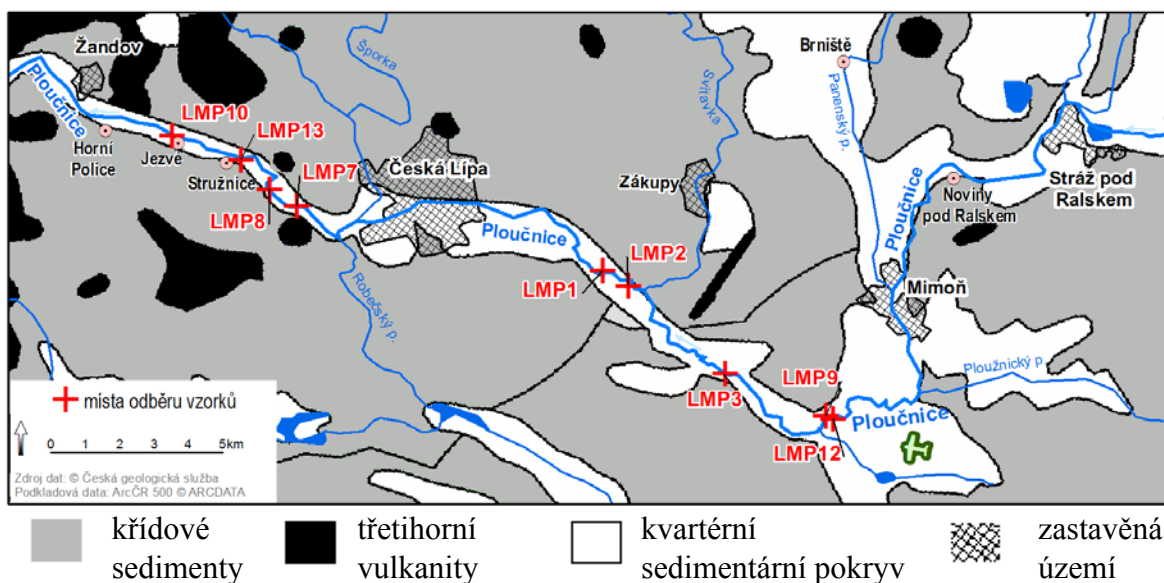
Cílem této naší práce je zjištění zdrojů kontaminace nivy řeky Ploučnice rizikovými prvky, jako jsou U, ^{226}Ra , Ni, Zn, Cu, Pb, rekonstrukce historického (antropogenního) znečištění z hloubkových profilů nivních sedimentů a příspěvek k dalšímu ověřování metodiky faktorů nabohacení ke kvantitativnímu hodnocení míry antropogenního vlivu. K hodnocení kontaminace byly použity hloubkové profily povodňových sedimentů, které jsou důležitým zdrojem informací k rekonstrukci ukládání rizikových prvků v současném a dřívějším sedimentárním prostředí. Kontaminace byla sledována v devíti profilech ve dvou oblastech středního toku Ploučnice, a to v oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou, tj. “nad Českou Lípou”, a v oblasti mezi Českou Lípou a obcí Jezvě, tj. “pod Českou Lípou”.

Metodika

Studovaná oblast

Řeka Ploučnice je pravostranným přítokem řeky Labe. Délka toku je 106 km, plocha povodí 1194 km². Pramen Ploučnice se nachází u Osečné na okraji obce Janův Důl. Horní tok Ploučnice leží v severní části České křídové pánve, tvořené převážně svrchnokřídovými sedimenty, terciénními vulkanity a různými typy kvartérních uloženin. Pod Českou Lípou řeka vstupuje do Českého středohoří, tvořeného vulkanickými horninami (Kühn et al. 1996) se zcela odlišnou geochemií. Tok řeky lze rozdělit do tří úseků na základě spádových poměrů (Hanslík et al. 1990, 2002): v horním toku pod Osečnou má spád až 33,8 ‰, v dolním toku západně Žandova pak přibližně 7 ‰. Ve střední části toku však spád klesá v průměru na 0,8 ‰, v úseku mezi Hradčany a Českou Lípou dokonce na 0,6 ‰. V této střední části tvoří řeka širokou údolní nivu s meandry, kde dochází k ukládání sedimentů.

Sledovanou oblast středního toku lze rozdělit na dvě části, a to na oblast mezi Mimoní a Českou Lípou, ovlivněnou sedimentárními horninami České křídové pánve, a oblast mezi Českou Lípou a obcí Jezvě, ovlivněnou vulkanity Českého středohoří (obr. 1).



Obr. 1 Geologická mapa studované oblasti s vyznačenými hloubkovými profily. Řeka teče přibližně z východu na západ.

2.1 Odběry vzorků, úprava vzorků

Místa odběru vzorků musí být dost daleko od nedávných a současných koryt, ale současně dodnes zaplavovaném území, tedy kde se nejen uchovávají starší sedimenty, ale kde se sedimenty průběžně (při povodních) nadále ukládají. Tato místa byla vybírána na základě srovnání mapových podkladů, tj. historických map z druhého vojenského mapování (první polovina 19. století), otisků stabilního katastru (1842) a současných ortofotomap (2010). Vzorky byly odebírány ručně zhruba po 2 cm z kopané sondy o hloubce cca 30 cm. Vzorky z větších hloubek byly odebírány ručním vrtákem (Eijkelkamp, Nizozemí) ze dna této sondy po 2–3 cm. Takto jsme vzorkovali z hloubky až 130–180 cm. Pro gamaspektrometrickou analýzu v profilu LMP12 byly z kopané sondy lopatkou odebírány vzorky o hmotnosti 1 kg. Vzorky byly označeny jako LMPx, kde x je číslo daného odběru (sondy i vrtu).

2.2 Laboratorní analýzy

Sedimentární analýzy byly provedeny podle postupů uváděných již dříve (Matys Grygar et al. 2012, 2013; Nováková et al. 2013). Po vysušení vzorků v laboratoři bylo provedeno ruční tření v achátové misce. Veškeré vzorky byly analyzovány na rtg fluorescenčním spektrometru s energiově disperzním (Si) detektorem (EDXRF), MiniPal4 (PANalytical, Almelo, Nizozemí). Proxy EDXRF analýzami bylo zjištěno prvkové složení vzorků v c.p.s. (counts per second, signál detektoru na dané fluorescenční čáře). Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) ke kalibraci signálu v c.p.s. byla provedena v Laboratořích geologických ústavů Přírodovědecké fakultě University Karlovy v Praze. Z ICP-MS byly takto získány absolutní koncentrace prvků ve 26 vzorcích, s jejichž pomocí byly vytvořeny kalibrační křivky (Al, Ni, Pb, Zn, Cu).

Historický vývoj znečištění byl zjišťován pomocí gamaspektrometrické analýzy s REGe(n) detektorem GR3018 (CANBERRA Industries, Inc.), zaměřené na obsah radioizotopů ^{210}Pb , ^{214}Pb , ^{137}Cs , ^{214}Bi , ^{228}Ra a ^{226}Ra na VÚV TGM v Praze. Vzorky byly ponechány v Marinelliho nádobkách o objemu 450 ml v bezprašné odvětrávané místnosti po dobu 30 dnů, z důvodu dosažení radioaktivní rovnováhy mezi vybranými radionuklidy uranové a thoriové řady. Ačkoli původním účelem použití gamaspektrometrické analýzy bylo datování sedimentů pomocí izotopů ^{210}Pb a ^{137}Cs , nebylo to možné z důvodu vysokých obsahů nestabilních izotopů uran-thoriové řady z uranového průmyslu.

2.3 Zpracování dat

Hloubkové profily obsahů rizikových prvků byly hodnoceny pomocí metodologie vyvinuté dříve Matyssem Grygarem a spolupracovníky (Matys Grygar et al. 2012, 2013; Nováková et al. 2013). Analyzovány byly všechny odebrané vzorky, avšak k vyhodnocení geogenního pozadí byly použity jen hloubkové profily z distální nivy. Všechny hloubkové profily z distální nivy mají jen několik decimetrů mocnou svrchní kontaminovanou vrstvu, pod kterou je vrstva s relativně stabilní koncentrací rizikových prvků, tzv. geogenní pozadí. Následuje vrstva ovlivněná reduktomorfními procesy, jejichž důsledky jsou zrakem viditelné jako černé konkréce MnO_x či rezavé skvrny FeO_x . Pod ní se v nivě Ploučnice nachází hrubozrnnější, většinou písčité vrstva, ovlivněná migrací kontaminantů (migrace je v písčitéch vrstvách obzvláště významná, viz Ciszewski et al. 2008; Grygar et al. 2010; Matys Grygar et al. 2011). Reduktomorfní vrstva nemůže sloužit k získání funkce pozadí (Matys Grygar et al. 2012; Nováková et al. 2013), protože původní (syndimentární) koncentrace prvků jsou změněné procesy, které probíhaly po uložení sedimentu (postsedimentárně).

Zkoumáním závislosti aktuální koncentrace (signálu) rizikového prvku na koncentraci (signálu) normalizačního prvku (nejčastěji Ti, Al), vybraných z bezpečné hloubky (pozadí), získáme normalizační funkci, kterou je obvykle regresní přímka. Tato metoda byla použita a osvědčila se v mnoha předchozích studiích (Covelli a Fontolan 1997; Vijver et al. 2008; Grosbois et al. 2012; Matys Grygar et al. 2012, 2013; Nováková et al. 2013; Faměra et al. 2013).

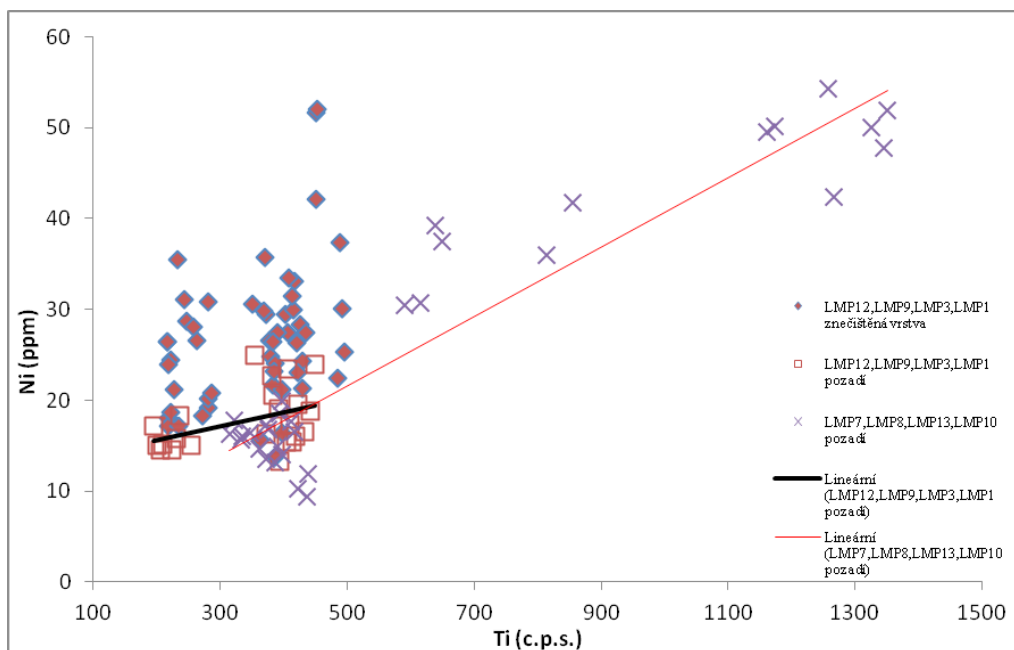
K hodnocení kontaminace byla použita metoda výpočtu faktoru nabohacení (EF), což je poměr absolutní koncentrace rizikového prvku ku koncentraci rizikového prvku v přirozeném geogenním pozadí, zároveň neovlivněném reduktomorfními procesy (viz rovnice v úvodu).

3. Výsledky

3.1 Geogenní pozadí

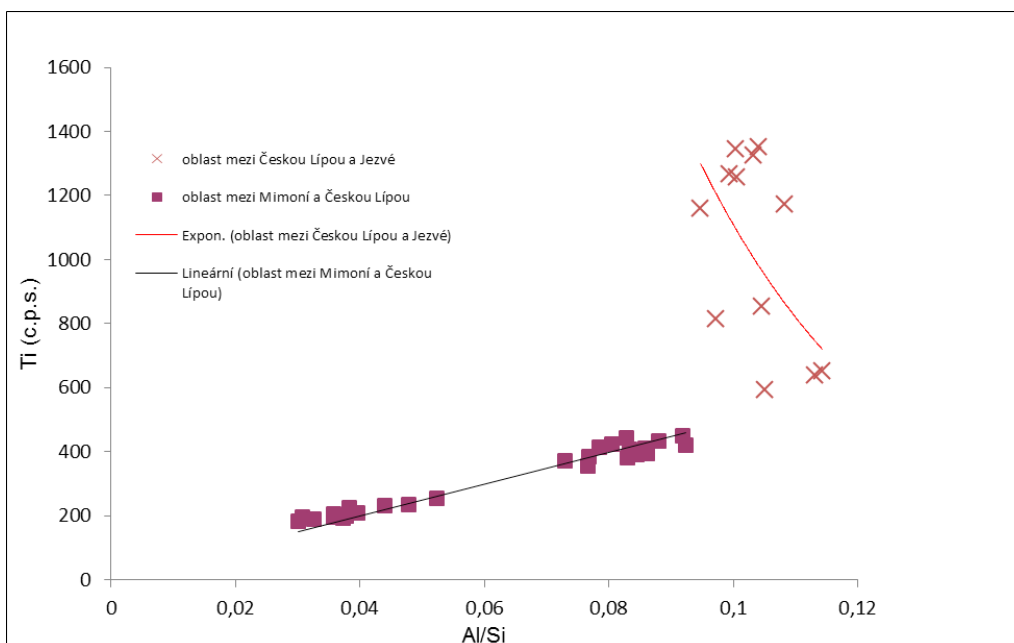
Hloubkové profily prokázaly existenci svrchní kontaminované vrstvy, jejíž mocnost závisí na schopnosti řeky ukládat sediment. Ve studovaných úsecích řeky Ploučnice je antropogenní vrstva silná cca 20 cm, někde ale jen 10 cm (nad Českou Lípou) nebo naopak až 60 cm (pod Českou Lípou). Před hodnocením jednotlivých hloubkových profilů bylo nutné ověřit, zda mají analyzované sedimenty stejné geochemické vlastnosti, tedy zda pochází ze stejných zdrojových hornin či mají stejnou geochemickou provenienci. Srovnáním poměrů Ni a Ti, které úzce souvisí s různou geochemií křídových sedimentů a vulkanitů, se potvrdila existence dvou geologických proveniencí, tj. České křídové pánve a Českého středohoří (obr. 1).

Vliv vulkanických sedimentů Českého středohoří se projevil nejmarkantněji na přírodním (geogenním) pozadí v případě Ni. Jeho koncentrace v antropogenně nejvíce ovlivněných vzorcích sedimentů z profilů nad Českou Lípou jsou stále nižší než mnoho koncentrací Ni v neznečištěných sedimentech z profilů pod Českou Lípou, a to vzhledem k vyššímu obsahu Ni ve vulkanitech (obr. 2). Poměry Ni a Ti v jednotlivých hloubkových profilech mají rozdílné závislosti podle místa odběru. V takovéto situaci (dvě geochemické provenience sedimentů) je potřeba k rekonstrukci antropogenního vlivu využít např. faktor nabohacení a nikoliv pouhé koncentrace daného prvku.



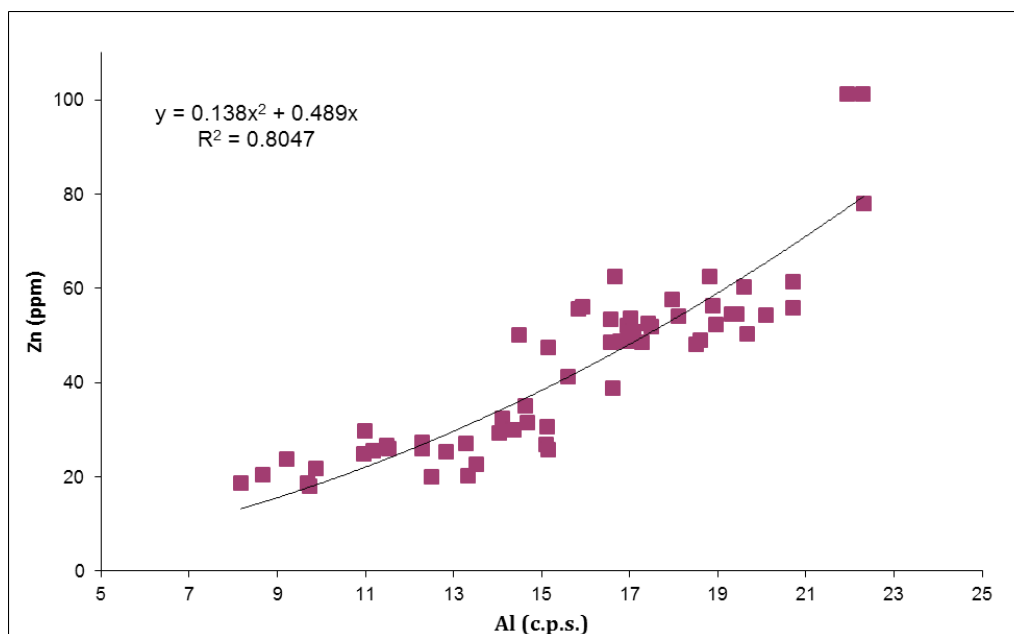
Obr. 2 Závislost Ni (ppm) na Ti (c.p.s.) – vliv dvou geochemických proveniencí. Regresní křivky pro tyto dvě provenience (jen pro neznečištěné sedimenty) jsou uvedeny pro názornost

Na obr. 3 je rovněž dobře doložen vliv dvou geochemických proveniencí: v nivních sedimentech odvozených převážně z křídových sedimentů je obsah Ti úměrný obsahu jemných frakcí (rostoucímu poměru Al/Si), zatímco v sedimentech s příspěvkem zvětralin třetihorních vulkanitů je obsah Ti podstatně větší a jeho obsah v sedimentu naopak s rostoucím poměrem Al/Si klesá. Graf na obr. 3 představuje tedy dva geochemicky naprosto odlišné sedimenty, což právě vyvolalo nutnost použít odlišné funkce pozadí (normalizační funkce pro Ni).



Obr. 3 Vliv dvou geochemických proveniencí – závislost Ti (c.p.s.) na proxy (zástupném vyjádření) zrnitosti, tj. na poměru Al/Si. Regresní křivky pro tyto provenience jsou uvedeny pro názornost

Naproti tomu na koncentraci Zn v sedimentu z nivy Ploučnice tyto dvě provenience neměly vliv: pro Zn jako zájmový prvek (kontaminant) a Al jako prediktor jsme získali jednotnou normalizační funkci (obr. 4). Podobně neovlivněné proveniencí byly obsahy Pb. Ke každému kontaminantu (rizikovému prvku) je proto třeba přistupovat při hodnocení jeho obsahů v sedimentu individuálně.



Obr. 4 Závislost Zn (ppm) na Al (c.p.s.) z geogenních pozadí hloubkových profilů – výpočet normalizační křivky

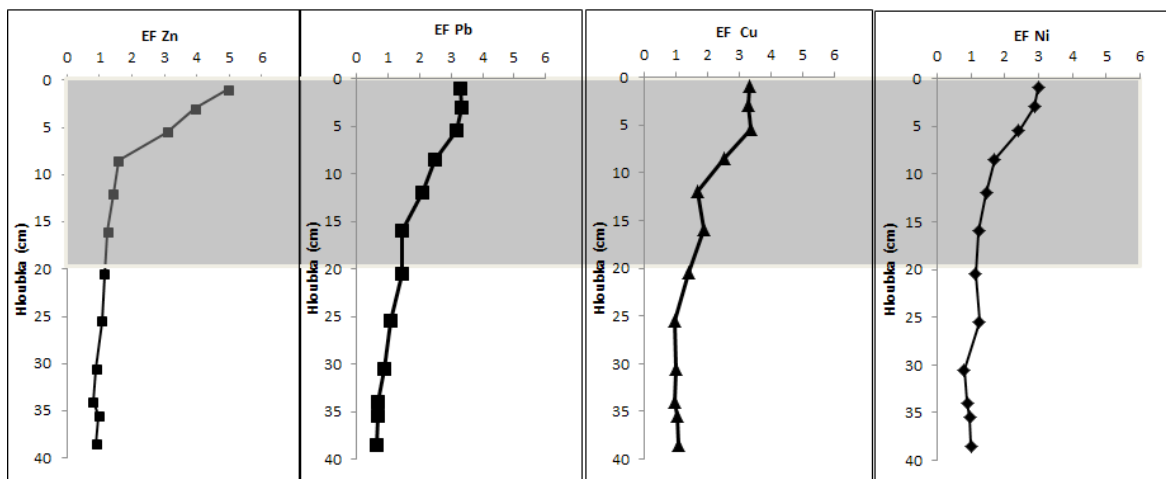
Normalizační funkce sledovaných rizikových prvků jsou vypsány v tabulce 1. Zatímco Zn a Pb mají jednotnou normalizační funkci (normalizačním prvkem je Al), v případě Ni a Cu bylo nutné použít u profilů v oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou jako normalizační prvek Al a pro oblast mezi Českou Lípou a obcí Jezvé byla provedena normalizace na Ni.

Tabulka 1. Normalizační funkce sledovaných kovů.

	r^2	
$Zn = 0.1378 \cdot Al^2 + 0.4886 \cdot Al$	0.805	všechny profily
$Pb = 2.16 \cdot Al$	0.630	všechny profily
$Ni = 1.06 \cdot Al$	0.468	oblast mezi Mimoní a Českou Lípou
$Ni = -0.0000250 \cdot Ti^2 + 0.0707 \cdot Ti$	0.768	oblast mezi Českou Lípou a Jezvé
$Cu = 0.1483 \cdot Al + 7.4776$	0.0663	oblast mezi Mimoní a Českou Lípou
$Cu = -0.0000135 \cdot Ti^2 + 0,0384 \cdot Ti$	0.831	oblast mezi Českou Lípou a Jezvé

(Signály normalizačních prvků v c.p.s., koncentrace sledovaných kovů v ppm.)

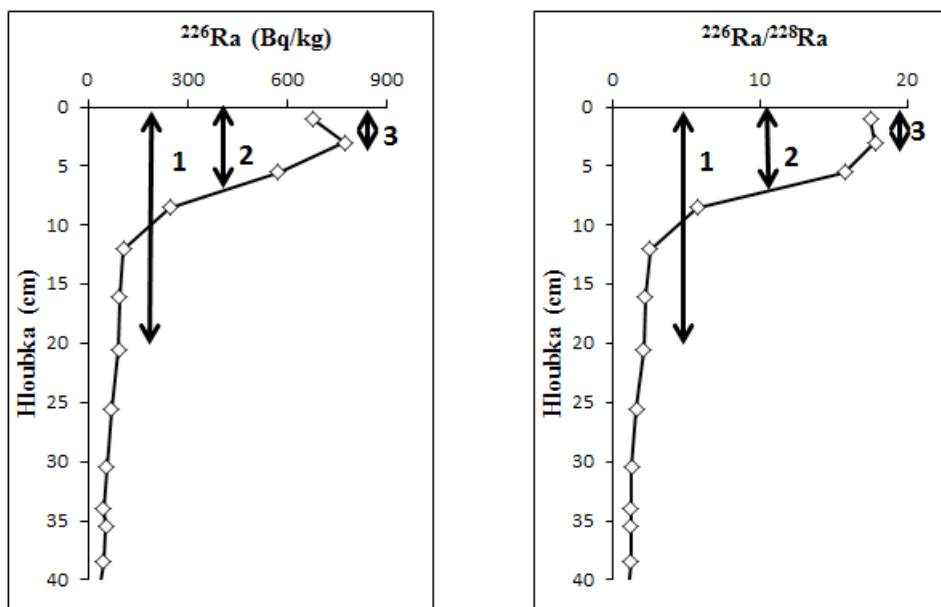
Všechny hloubkové profily distálních nivních sedimentů měly svrchní vrstvu s vyššími koncentracemi kovů, jako jsou Ni, Zn, Pb a Cu. Faktor nabohacení v nejkontaminovanějších povrchových vrstvách klesal většinou v pořadí $Zn > Pb > Cu > Ni$. Jako příklad byl použit hloubkový profil LMP12 (nad Českou Lípou, obr. 5). Faktor nabohacení Ni dosahuje hodnoty 3, Pb a Cu cca 3,5 a v případě Zn téměř 5.



Obr. 5 Hloubkový profil LMP12 – závislost faktoru nabohacení Zn, Pb, Cu a Ni na hloubce

3.2 Hloubkové profily mezi Mimoní a Českou Lípou

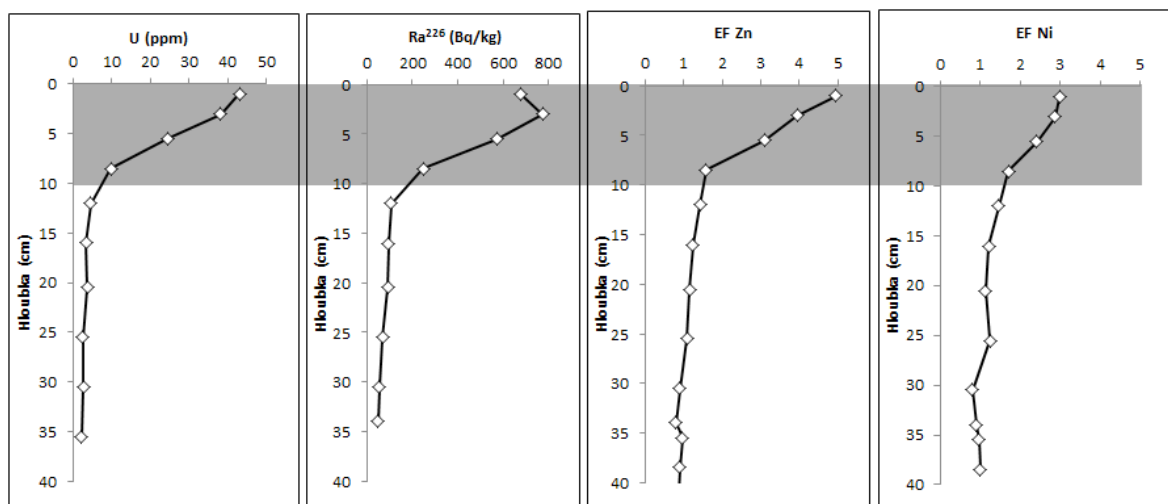
Izotop ^{226}Ra je spolu s uranem hlavním kontaminantem uranového průmyslu. Aktivita ^{226}Ra je znatelná od povrchu až do hloubky 20 cm, nejvyšší je ale v horních 10 cm. V hloubce 4 cm je aktivita ^{226}Ra nejvyšší, a to celkem 773 Bq/kg. Stejný trend je vidět i na poměru $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ (Hanslík 1995), který postupně roste od 20 cm hloubky, kde je poměr 2, a nejvyšší hodnoty dosahuje ve 4 cm, kde je poměr 18. Pak následuje mírný pokles (obr. 6). Přitom za mez indikace antropogenní kontaminace sedimentů ^{226}Ra je pokládána hodnota poměru $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ na úrovni vyšší než 1,5, jak je možné doložit z výsledků tohoto poměru na různých lokalitách těžby uranu na území České republiky (Hanslík et al. 2005, 2010).



Obr. 6 Hloubkový profil LMP12 – aktivita ^{226}Ra (Bq/kg) a poměr $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$.

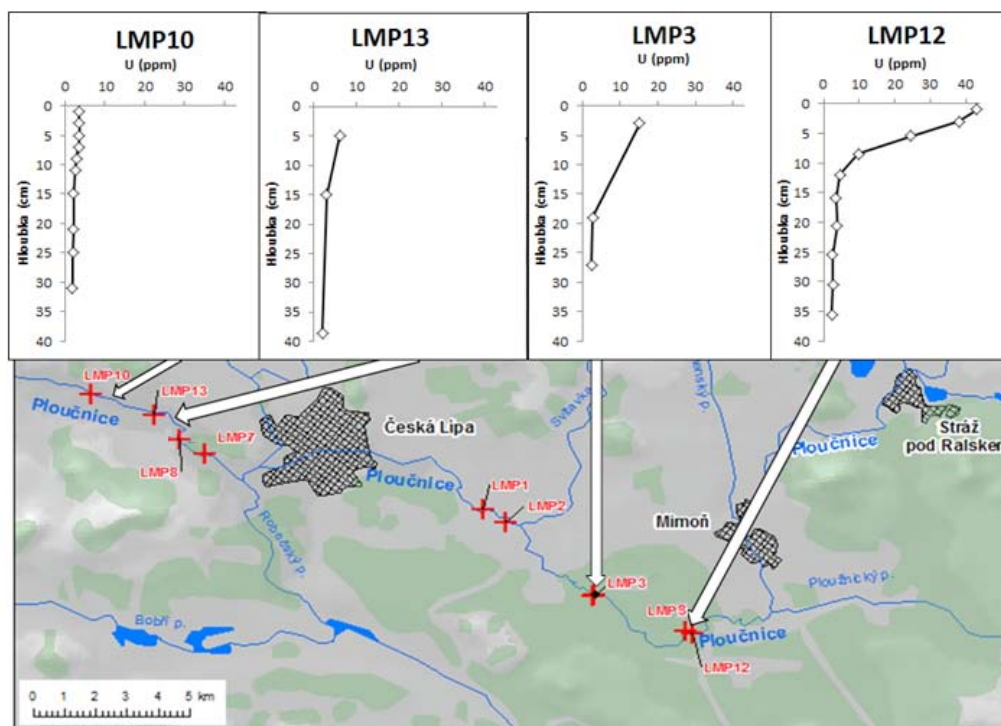
(1 – nárůst poměru $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ nad hodnotu 1,5, odpovídající přírodnímu poměru; 2 – vliv povodně v roce 1981; 3 – útlum těžby a zprovoznění centrální dekontaminační stanice)

Hloubkové profily uranu a izotopu ^{226}Ra se tvarově shodují s hloubkovými profily Ni a Zn (obr. 7). Jako příklad byl použit hloubkový profil LMP12. Faktor nabohacení Zn a Ni dosahuje nejvyšších hodnot v horních deseti cm, stejně tak stoupá obsah uranu v horních deseti cm z hodnoty 2,5 ppm až na téměř 45 ppm. V horních deseti cm roste i aktivita ^{226}Ra z hodnoty cca 50 Bq/kg až na 773 Bq/kg.



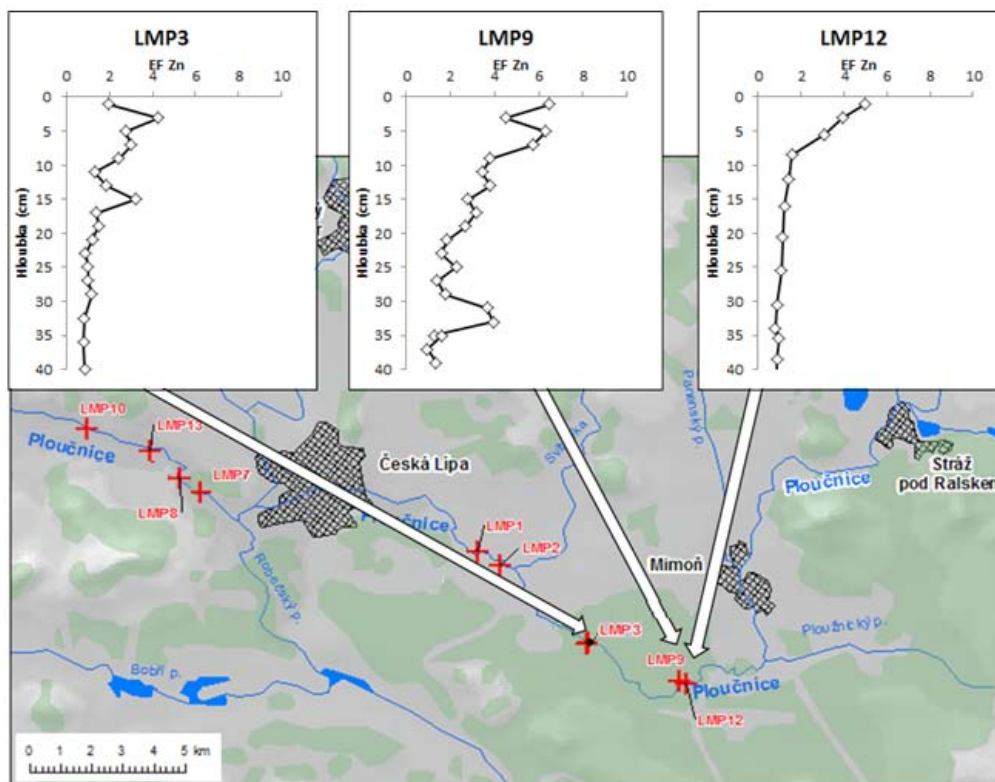
Obr. 7 Hloubkový profil LMP12 – U (ppm), ^{226}Ra (Bq/kg), faktor nabohacení Zn a Ni. Šedě je vyznačena vrstva s kontaminací spojenou s obsahem U a ^{226}Ra

Hloubkové profily vykazují pokles obsahu U, izotopu ^{226}Ra a Ni se vzdáleností od zdroje znečištění, a to v pořadí LMP12 > LMP9 > LMP3 > LMP2 > LMP1 > LMP7 > LMP8 > LMP13 > LMP10. Pod Českou Lípou je vliv těžby U již nepatrný, avšak stále ještě znatelný, jak plyne pro koncentrace U v profilu LMP10, kde obsah U roste z 2–3 ppm (pozadí) až na 4 ppm (v horním decimetru). Pro U zatím nemáme normalizační křivky, tzn., že nemůžeme počítat faktor nabohacení. Koncentrace U v geogenním pozadí jsou cca 2–2,5 ppm. Nejvyšší koncentrace U v antropogenní vrstvě hloubkového profilu LMP12, který je nejbližší zdroji kontaminace, je cca 43 ppm, ve vzdálenějším profilu LMP3 dosahuje koncentrace U cca 15 ppm a v profilech pod Českou Lípou již jen 6 ppm u LMP13 a 4 ppm u LMP10 (obr. 8).



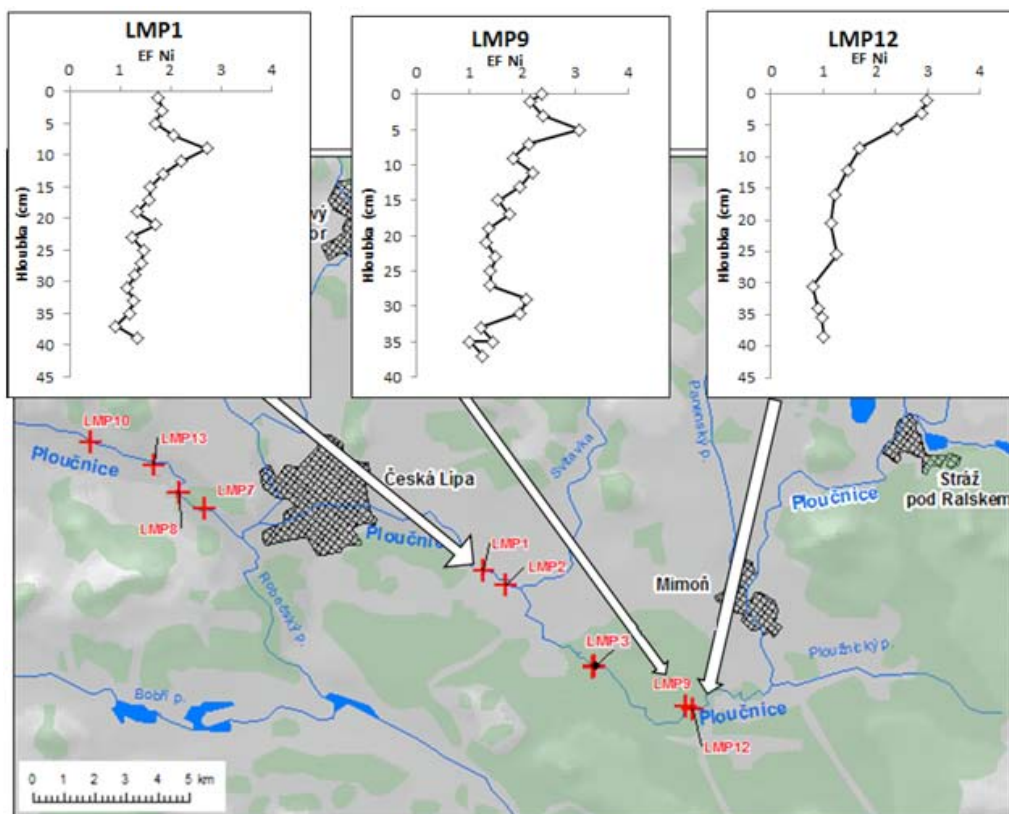
Obr. 8 Pokles koncentrace U v hloubkových profilech LMP12, LMP3, LMP13, LMP10, tj. s rostoucí vzdáleností od zdroje znečištění. Koncentrace U byly získány ICP-MS.

Faktor nabohacení zinku v případě LMP12 a LMP9, které jsou od sebe vzdáleny cca 200 m, klesá z hodnoty 5 resp. 6 na 1,5 v horních 15 cm, zatímco v případě LMP3 klesá z hodnoty 4 na 1,5 v hloubce cca 9 cm (obr. 9).



Obr. 9 Pokles faktoru nabohacení Zn v hloubkových profilech LMP12, LMP9, LMP3, tj. s rostoucí vzdáleností od zdroje znečištění

Faktor nabohacení Ni v povrchových vrstvách hloubkových profilů má též klesající tendenci (obr. 10) s rostoucí vzdáleností od objektů uranového průmyslu. Zatímco u hloubkového profilu LMP12 je hodnota faktoru nabohacení ve svrchní vrstvě až 3 a postupně klesá až na hodnotu 1,5 v hloubce kolem 10 cm, u hloubkového profilu LMP9 kolísá faktor nabohacení kolem hodnoty 2,5 v horních 5 cm a v případě LMP1 je sediment znečištěn Ni jen minimálně, s výjimkou nárůstu faktoru nabohacení až kolem 10 cm hloubky (obr. 10).

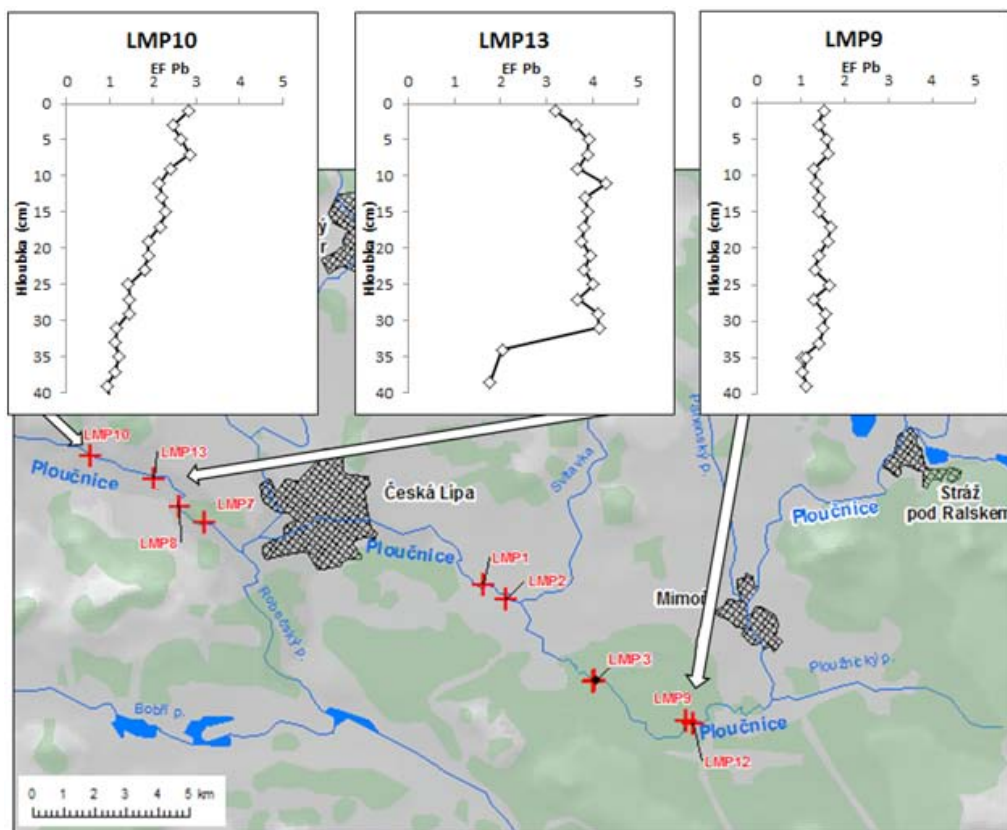


Obr. 10 Pokles faktorů nabohacení Ni v povrchové vrstvě hloubkových profilů LMP12, LMP9, LMP1, tj. s rostoucí vzdáleností od zdroje znečištění

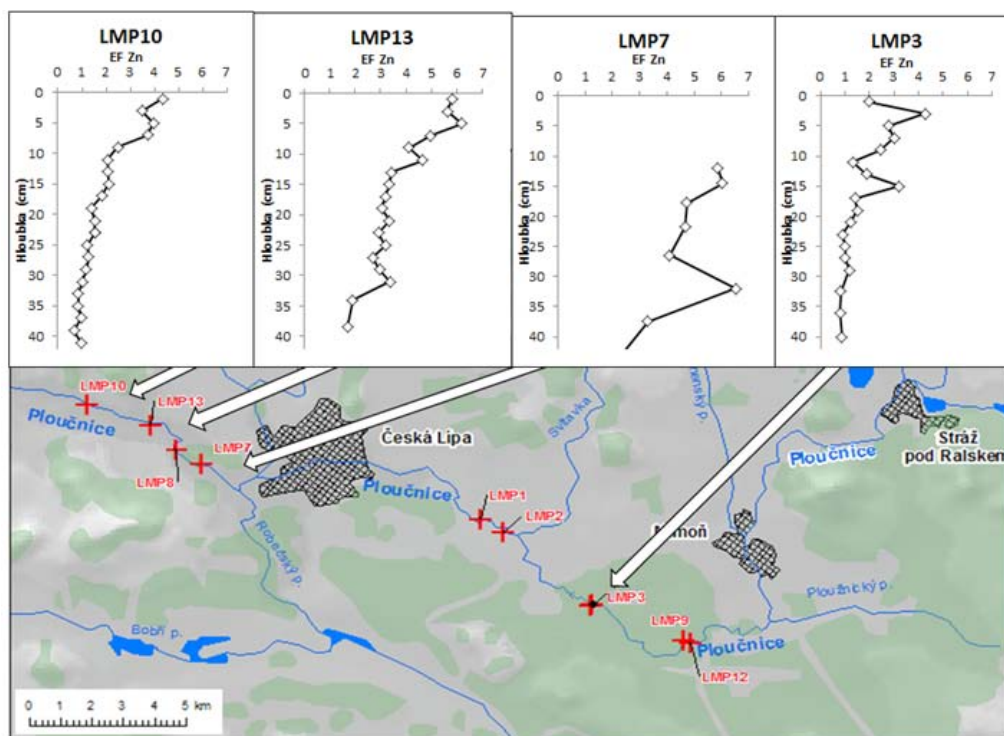
3.3 Hloubkové profily mezi Českou Lípou a obcí Jezvė

Hloubkové profily mezi Českou Lípou a obcí Jezvė vykazují nárůst kontaminace Pb a Zn oproti hloubkovým profilům mezi Mimoní a Českou Lípou.

Zatímco u hloubkového profilu LMP13 z oblasti mezi Českou Lípou a obcí Jezvė se pohybuje faktor nabohacení Pb kolem hodnoty 4 až do hloubky 30 cm, a teprve pak klesá na hodnotu 2, v případě profilu LMP10, který je dále po proudu od České Lípy, klesá faktor nabohacení Pb z hodnoty 3 až na 1,5 v cca 25 cm hloubky. Pro srovnání je uveden hloubkový profil LMP9 z oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou, který je minimálně kontaminován olovem: faktor nabohacení kolísá kolem hodnoty 1,5 (obr. 11).



Obr. 11 Nárůst faktoru nabohacení Pb v hloubkových profilech LMP13, LMP10 z oblasti mezi Českou Lípou a obcí Jezvė, ve srovnání s hloubkovým profilem LMP9 z oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou



Obr. 12 Nárůst faktoru nabohacení Zn v hloubkových profilech LMP7, LMP13, LMP10 v oblasti mezi Českou Lípou a obcí Jezvė, ve srovnání s hloubkovým profilem LMP3 z oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou

V případě hloubkového profilu LMP7, nejbližšího profilu po proudu řeky pod Českou Lípou, se faktor nabohacení Zn pohybuje v rozmezí mezi povrchem a hloubkou 35 cm, pak teprve následuje mírný pokles. U hloubkového profilu LMP13, vzdálenějšímu profilu od České Lípy než LMP7, klesá faktor nabohacení Zn postupně z hodnoty 6 na 1,5 až v hloubce téměř 40 cm. V případě profilu LMP10, který je nejdále po proudu od České Lípy klesá faktor nabohacení Zn z hodnoty 4,3 na 1,5 v cca 15 cm hloubky. Pro srovnání je uveden hloubkový profil LMP3 z oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou, který klesá z hodnoty 4 na 1,5 v hloubce již cca 9 cm (obr. 12). Pokud jde o antropogenní Pb, niva v úseku po proudu pod Českou Lípou má podstatně mocnější kontaminovanou vrstvu, tedy podstatně větší množství antropogenního Pb vázaného v sedimentech.

4. Diskuze

Hlavními kontaminanty, jednoznačně odkazujícími na vliv uranového průmyslu, jsou U a ^{226}Ra , Ra pak především v nerozpuštěné formě (podle literatury především Ra - obsahující síran barnatý - radiobaryt). Kontaminanty uranového průmyslu lze využít k datování mladších vrstev sedimentů. Počátek těžby U je jednoznačně patrný z nárůstu aktivity ^{226}Ra (obr. 6). K hodnocení zátěže lze použít poměr $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ (Hanslík, 1995), jehož přirozený poměr je cca 1,5. Nárůst radioaktivní kontaminace se projevuje zvýšením poměru nad hodnotu 2 v horních 20 cm, což koresponduje s počátkem těžby U koncem 60. let 20. století. Největší aktivita je však v horních deseti cm, zejména pak v hloubce 4 cm, kde vzrostl poměr $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ na hodnotu 18, tedy na dvanáctinásobek přirozeného poměru. Pak následuje mírný pokles, který odpovídá zprovoznění centrální dekontaminační stanice a následnému ukončení těžby U v devadesátých letech 20. století (obr. 6).

Radioaktivní kontaminaci lze také sledovat na výsledcích měření radioaktivity leteckým skenováním, které bylo prováděno od roku 1990 (Kühn 1995). Letecké skenování nivy Ploučnice prokázalo vysoké gama aktivity v oblasti Mimoně-Borečku a výrazný pokles směrem po proudu Ploučnice. Vyznívání signálů kontaminace Ni a U, které jsme zjistili a popsali v této práci, je s tím v dobrém souladu. Vzorok z této nejkontaminovanější oblasti (Mimoně-Boreček) jsme bohužel dosud nezkoumali, ale soudě podle výsledků uvedených v práci Kühna (1995) obsah rizikových prvků na Borečku přesahuje námi získané nejvyšší hodnoty až několikanásobně. Dalšími kontaminanty souvisejícími s těžbou U jsou Ni a Zn, v důsledku vypouštění důlních vod znečištěných mj. Ni a Zn (Kafka 2003). Zatímco Zn je nespecifický kontaminant, který pochází z různých zdrojů znečištění (uranový průmysl, zinkovna v Brništi), Ni je jednoznačně kontaminantem souvisejícím s těžbou U. Se vzdáleností od zdroje znečištění klesá v hloubkových profilech obsah těchto kontaminantů.

Zdroje znečištění v České Lípě ovlivnily povodí Ploučnice dalšími kontaminanty, a to hlavně Pb a Zn. Faktory nabohacení těchto rizikových prvků jsou vyšší v oblasti mezi Českou Lípou a obcí Jezvě než v oblasti mezi Mimoní a Českou Lípou. Zdrojem kontaminace Pb byla zřejmě jedná továrna na výrobu autobaterií v České Lípě (Hejda 2005), ale též méně specifické zdroje, typická pro větší města, jako jsou menší průmyslové podniky, produkce komunálních odpadů, odpadních vod a automobilová doprava. Z těchto nespecifických zdrojů kontaminace pravděpodobně pochází i podstatný nárůst Zn.

Studiem hloubkových profilů řeky Ploučnice jsme potvrdili existenci dvou geochemických proveniencí, Českého středohoří a České křídové pánve. Tato skutečnost vyžadovala použití rozdílných normalizačních funkcí pro výpočet faktoru nabohacení Ni, tedy pro hodnocení antropogenní kontaminace nivy Ploučnice Ni je třeba nejprve zohlednit přírodní variabilitu oblasti. Více podrobností je uvedeno v publikaci Matys Grygar et al. (2013). Obecně se nám použití metodiky EF velmi osvědčilo, protože umožnilo dobře hodnotit vyznívání signálu kontaminace s rostoucí vzdáleností od bodových zdrojů v oblasti, bez ohledu na zrnitost sedimentů.

5. Závěry

Těžba a zpracování U zanechalo v nivě Ploučnice znatelnou stopu (Ni, ^{226}Ra , U). Hlubkové profily vykazují pokles U a ^{226}Ra a Ni se vzdáleností od zdroje znečištění, tedy od lokality Stráž pod Ralskem. Zdroje kontaminace v České Lípě rovněž významně přispěly ke znečištění nivních sedimentů kovy (Pb, Zn), což se projevilo nárůstem faktorů nabožení Pb a Zn ve svrchní vrstvě hlubkových profilů v oblasti pod Českou Lípou. Osvědčilo se nám použití faktoru nabožení (EF) k identifikaci zdrojů kontaminace. V případě Ni bylo třeba zohlednit vliv dvou geologických proveniencí sedimentů Ploučnice.

Poděkování

Práce byla vypracována na základě podpory studentského grantového projektu „Závislost geomorfologického vývoje říční nivy na plošné distribuci kontaminantů v nivních sedimentech v rámci specifického vysokoškolského výzkumu na Univerzitě Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem. Část provedených chemických analýz byla financována z projektu OPVK ENVIMOD (CZ.1.07/2.2.00/28.0205). Laboratorní zpracování vzorků a analýzy byly z největší části provedeny P. Vormem a Z. Hájkovou (IIC Řež). T. Nováková (IIC Řež) pomohla se zpracováním grafické části.

Seznam literatury

- CISZEWSKI D., CZAJKA A., & BLAZEJ S. (2008) Rapid migration of heavy metals and ^{137}Cs in alluvial sediments, Upper Odra River valley, Poland, *Environmental Geology*, 55(7), 1577–1586.
- COVELLI S., & FONTOLAN G. (1997) Application of a normalization procedure in determining regional geochemical baselines, *Environmental Geology*, 30(1-2), 34–45.
- FAMĚRA M., BÁBEK O., MATYS GRYGAR T., & NOVÁKOVÁ T. (2013) Distribution of heavy-metal contamination in regulated river-channel deposits: a magnetic susceptibility and grain-size approach; River Morava, Czech Republic, *Water Air and Soil Pollution*, 224(5), 1525.
- GROSBOIS C., MEYBECK M., LESTEL L., LEFEVRE I., MOATAR F. (2012) Severe and contrasted polymetallic contamination patterns (1900–2009) in the Loire River sediments (France), *Science of the Total Environment* 435, 290–305.
- GRYGAR T., SVĚTLÍK I., LISÁ L., KOPTÍKOVÁ L., BAJER A., WRAY D.S., et al. (2010) Geochemical tools for the stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Straznicke Pomoravi, Czech Republic from the last millennium. *Catena*, 80(2), 106–121.
- HANSLÍK E., MOUCHA V., NEZNAL M. (1990) Kontaminace litorálního pásma Ploučnice radioaktivními látkami. Interní zpráva, Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, Praha.
- HANSLÍK E.J., MANSFELD A.M., & ŠIMONEK P.J. (1995) Impact of the Straz uranium mine (northern Bohemia) on the river Ploučnice (pp. 604–605). In International Atomic Energy Agency (group author), *Environmental Impact of Radioactive Releases*. IAEA: Vienna.
- HANSLÍK E., MANSFELD A., JUSTÝN J., MOUCHA, V. & ŠIMONEK P. (2002) Vliv těžby uranových rud na vývoj kontaminace hydrosféry Ploučnice v období 1966–2000. Výzkum pro praxi, sešit 45, Výzkumný ústav vodohospodářský T.G. Masaryka, Praha.
- HANSLÍK E., KALINOVÁ E., BRTOVÁ M., IVANOVÁ D., SEDLÁŘOVÁ B., SVOBODOVÁ J., et al. (2005) Radium isotopes in river sediments of Czech Republic, *Limnologica*, 35(3), 177–184.
- HANSLÍK E., IVANOVÁ D., ŠIMEK P., NOVÁK M., KOMÁREK M. (2010) Kontaminace povodí Ploučnice radioaktivními látkami z těžby uranu a její změny za období 1992–2009. Sborník XXI. konference Radionuklidy a ionizující záření ve vodním hospodářství, pp. 91–104. Česká vědeckotechnická vodohospodářská společnost: České Budějovice

- HEJDA S. (2005) Zjištění rozsahu znečištění olovem v okolí podniku Varta spol. s r.o. Bakalářská práce, FŽP UJEP, Ústí nad Labem.
- HRDOUŠEK F. (2005) Těžké kovy v sedimentech Panenského potoka a středního toku Ploučnice. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita, Praha.
- KAFKA J. (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky, Anagram, Ostrava.
- KOLÁŘ J. (2004) Distribuce vybraných těžkých kovů v sedimentech horního toku Ploučnice. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita, Praha.
- KÜHN P. (1995) Measurements of the distribution of radioactive contamination in sediments of the Ploucnice River Valley (northern Bohemia): Basis for its rehabilitation (pp. 666–669). In International Atomic Energy Agency (group author), *Environmental Impact of Radioactive Releases*. IAEA: Vienna.
- KÜHN J. (1996) Distribuce uranu a vybraných těžkých kovů v nívních sedimentech řeky Ploučnice. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita, Praha.
- MATYS GRYGAR T., NOVÁKOVÁ T., MIHALJEVIČ M., STRNAD L., SVĚTLÍK I., KOPTÍKOVÁ L., et al. (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(3), 192–207.
- MATYS GRYGAR T., SEDLÁČEK J., BÁBEK O., NOVÁKOVÁ T., STRNAD L., & MIHALJEVIČ M. (2012) Regional Contamination of Moravia (South-Eastern Czech Republic): Temporal Shift of Pb and Zn Loading in Fluvial Sediments, *Water Air and Soil Pollution*, 223(2), 739–753.
- 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. *Science of the Total Environment*, 452–453, 233–245.
- MATYS GRYGAR T., & MACH K. (2013) Regional chemostratigraphic key horizons in the macrofossil-barren siliciclastic lower Miocene lacustrine sediments (Most Basin, Eger Graben, Czech Republic). *Bulletin of Geosciences*, doi: 10.3140/bull.geosci.1372.
- MATYS GRYGAR T., MAJEROVÁ L., ELZNICOVÁ J., STRNAD L. (2013) The differentiation between point and diffuse industrial pollution of the floodplain of the Ploučnice River, Czech Republic. *Water, Air, & Soil Pollution*, DOI: 10.1007/s11270-013-1688-9.
- NOVÁKOVÁ T., MATYS GRYGAR T., BÁBEK O., FAMĚRA M., MIHALJEVIČ M., & STRNAD L. (2013) Distinguishing regional and local sources of pollution by trace metals and magnetic particles in fluvial sediments of the Morava River, Czech Republic, *Journal of Soils and Sediments*, 13(2), 460–473.
- VIJVER M.G., SPIJKER J., VINK J.P.M., & POSTHUMA L. (2008) Determining metal origins and availability in fluvial deposits by analysis of geochemical baselines and solid-solution partitioning measurements and modelling, *Environmental Pollution*, 156(3), 832–839.