

HISTORICKÉ A SOUČASNÉ ZNEČIŠTĚNÍ SEDIMENTŮ PANENSKÉHO POTOKA Zn A Pb A JEHO VLIV NA ZNEČIŠTĚNÍ SEDIMENTŮ ŘEKY PLOUČNICE

HISTORICAL AND CURRENT CONTAMINATION OF SEDIMENTS OF THE PANENSKÝ CREEK BY Zn AND Pb AND ITS INFLUENCE TO POLLUTION OF SEDIMENTS OF THE PLOUČNICE RIVER

Štěpánka TŮMOVÁ^{1,2}, Tomáš MATYS GRYGAR^{1,2}, Jitka ELZNICOVÁ¹,
Diana HRUBEŠOVÁ¹

¹ FŽP UJEP, Králova výšina 7, Ústí nad Labem, 400 96, stepatumova@seznam.cz, jitka.elznicova@ujep.cz

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

Abstrakt

Pro hodnocení kontaminace bylo provedeno vzorkování nivních (hloubkových profilů) a korytových sedimentů (ze současného říčního dna) po celé délce toku Panenského potoka a z několika míst na toku Ploučnice. Vzorky byly analyzovány pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie, výsledky vyhodnoceny ve formě poměrů koncentrací prvků Zn/Fe a Pb/Fe a tyto porovnány s průměrným složením zemské kůry k posouzení míry znečištění. Nivní sedimenty jsou až překvapivě znečištěné hlavně Pb a Zn (maxima koncentrací Pb v Panenském potoce jsou až 25krát vyšší a Zn až 80krát vyšší, než je průměrné složení zemské kůry). Z analýzy korytových sedimentů je patrné, že znečištění se do říčního systému dostává dodnes a přispívá ke znečištění Ploučnice víc než dřívější těžba uranu (maxima koncentrací Pb v Panenském potoce jsou až 50krát vyšší a Zn až 15krát vyšší, než je průměrné složení zemské kůry).

Abstract

For the contamination assessment, we performed sampling of floodplain sediments (depth profiles) and stream sediments (channel bed deposits) along the Panenský Creek and in a few sites in the Ploučnice River. The samples were analysed using X-ray fluorescence spectrometry, evaluated in the form of element ratios Zn/Fe and Pb/Fe and those were compared with average composition of the Earth crust to assess pollution levels. Floodplain sediments are surprisingly polluted mainly by Pb and Zn (maximum concentration of Pb in the Panenský Creek is up to 25 times higher and Zn are up to 80 times higher than in average composition of the Earth crust). From the analysis of stream sediments, it is clear, that pollution enters the river system also today, and contributes to pollution of the Ploučnice River more than the previous uranium mining (maximum concentration of Pb in the Panenský Creek is up to 50 times higher and Zn are up to 15 times higher than in average composition of the Earth crust).

Klíčová slova: nivní sedimenty, korytové sedimenty, kontaminace, těžké kovy, Panenský potok, Ploučnice

Key words: floodplain sediments, stream sediments, contamination, heavy metals, Panenský Creek, the Ploučnice River

<https://dx.doi.org/10.21062/ujep/229.2019/a/1802-212X/SO/12/1/3>

Tůmová, Š. – Matys Grygar, T. – Elznicová, J. – Hruběšová, D. (2018): Historické a současné znečištění sedimentů Panenského potoka Zn a Pb a jeho vliv na znečištění sedimentů Ploučnice
Studia Oecologica, 12, No. 1, pp. 3–24, ISSN: 1802-212X

Úvod

Podobně jako ve všech průmyslově vyspělých zemích jsou i u nás říční sedimenty kontaminované v důsledku činností jako jsou sklárství, spalování uhlí, užívání olovnatého benzínu, antikoroziční ochrana nebo použití průmyslových hnojiv. Zdroje znečištění mohou být jak místní, blízké, tak i rozptýlené, vzdálenější (Majerová a kol., 2013). Říční nivy jako sedimentární archivy nám mohou pomoci nahlédnout do minulosti a poskytnout detailní sedimentární záznam o historickém vývoji průmyslu v daném regionu (Macklin a kol., 2006). K tomu je potřeba nejen shromáždit informace o říční nivě a odebrat a analyzovat vzorky v podobě hloubkových profilů (Notebaert a kol., 2011; Nováková a kol., 2014), ale také identifikovat pravděpodobné zdroje kontaminace a takto nakonec rekonstruovat historii znečištění (Hudson-Edwards a kol., 1996; Walling a He, 1997; Matys Grygar a kol., 2013, 2014). Při hodnocení kontaminace je také důležité pochopit chování řek, především přepracovávání sedimentu (což je oblast fluvialní geomorfologie), do nichž se ukládá také znečištění (Matys Grygar a kol., 2016).

Na ukládání a šíření kontaminace se významně podílejí korytové sedimenty, které jsou důležitou složkou říčního prostředí (Faměra a kol., 2013). V závislosti na morfologii řeky a hydrologických podmínkách se mohou suspendované částice s přidruženými nečistotami setkat a usadit se podél vodního toku a stát se součástí spodních sedimentů, často mnoho kilometrů za chemickými zdroji (Odukoya a kol., 2015). Analýza těchto sedimentů může být tedy použita k odhadu současných bodových zdrojů kontaminace (Förstner, 2004).

Těžké kovy se snadno sorbují na oxidech Fe a Mn, které jsou součástí jemnější, nejčastěji jílové frakce částic sedimentů (Choe a kol., 2008; Sekabira a kol., 2010). Při vzorkování korytových sedimentů je tedy důležité vybírat právě místa v toku, kde dochází k ukládání jemného materiálu (Buňatová, 1993; Hrdoušek, 2005; Gosar a Miler 2011), tedy místa, kde je proudění vody pomalejší a jemný, nezpěvněný sediment se zde alespoň po kratší dobu usadí. Autoři ale ve svých studiích znečištěných řek přesný postup odběru vzorků často ani neuvádějí (Sekabira a kol., 2010), vzorky odebírají při nízké hladině vody v korytě (Kim a kol., 1998; Swennen a Van Der Sluys, 1998; Odukoya a kol., 2015), uprostřed toku (Brandvold a McLemore 1998; Ettler a kol., 2006) nebo shromažďují dílčí vzorky (Pestana a kol., 1997), ale bez upřesnění charakteru sedimentu nebo místa odběru. Zároveň ve svých studiích využívají suchého (Swennen a Van Der Sluys, 1998; Concas a kol., 2006; Sekabira a kol., 2010) a mokrého (Pestana a kol., 1997; Ettler a kol., 2006) sítování přes síta s oky 0,063 – 2 mm pro „zkonzentrování“ právě té nejjemnější frakce, se kterou dále pracují. Ve většině studií autoři používají jen jeden rozměr síta a neuvádějí účel jeho použití, natož jaký podíl sedimentů síty prošel. To může být zavádějící a zkreslovat následné výsledky o objemové koncentraci kontaminantů v sedimentu. Hrubší, např. 2 mm (Concas a kol., 2006) nebo 0,5 mm síta (Sekabira a kol., 2010) odstraní jen nejhrubší frakce, jako jsou kamínky, hrubý písek, větvičky a listy. V případě použití jemnějších sít, nejčastěji 0,063 mm (Pestana a kol., 1997; Ettler a kol., 2006), mohou nastávat problémy. Nejen, že se tato frakce špatně separuje (tedy s malou účinností), protože část jemných částic ve formě shluků nebo povlaků zůstává na sítu, ale znečištění může být přítomno i ve frakci nad 0,063 mm, např. ve formě úlomků kovů strusek, škváry nebo oxidových či organických povlaků na jemnějším písku. V sedimentech některých řek je obsah frakce pod 0,063 mm naprosto minimální, a tedy de facto sediment nereprezentuje.

Informace o objemové koncentraci kontaminantu samy o sobě nejsou dostačující pro posouzení rizik pro životní prostředí, pro ty mohou být důležité i potenciální mobilita kontaminantů (Ettler a kol., 2006) a konkrétní mineralogické složení částic s rizikovými prvky (Hudson-Edwards a kol., 1996; Hillier a kol., 2001). Podle Matyse Grygara a Popelky (2016) je také důležité brát v úvahu litologickou variabilitu sedimentů, tedy proměnlivou zrnitost (hrubost) sedimentu, která částečně koriguje poměr koncentrací rizikového prvku k vhodnému prvku litogennímu, např. Al, Ti, Fe nebo Rb. Potřebné je i následné srovnání např. s regionálními nebo místními hodnotami pozadí (Ettler a kol., 2006; Sekabira a kol., 2010; Matys Grygar a kol., 2013), průměrným obsahem v půdách (Kim a kol., 1998) nebo průměrným geologickým podložím (Pestana a kol., 1997; Swennen a Van Der Sluys, 1998).

První dostupné studie, které se zabývaly znečištěním říčního systému Ploučnice, pochází z počátku 90. let, kdy Hanslík a kol. (1990) zpracovali zprávu, ve které popisovali kontaminaci litorálního (příbřežního) pásma Ploučnice v období let 1988–1990. Studie byla zaměřena hlavně na měření radioaktivity. O několik let později zpracovala Buňatová (1993) diplomovou práci, která byla zaměřena na systematické sledování obsahů rizikových prvků jak v říčních, tak i nivních sedimentech řeky Ploučnice. Došla k závěru, že za největší zdroje kontaminace můžeme považovat kromě uranového průmyslu i místní průmysl ve městech u řeky, například zinkovnu v Brništi, která se nachází na Panenském potoce. V roce 1996 dokončil Kühn disertační práci na téma distribuce vybraných těžkých kovů a uranu v nivních sedimentech Ploučnice. I podle Kühna byla vedle uranového průmyslu dalším pravděpodobně významným zdrojem znečištění zinkovna v Brništi na Panenském potoce. V roce 2004 vznikla diplomová práce Koláře (2004), která se zabývala znečištěním korytových sedimentů horního toku řeky Ploučnice vybranými těžkými kovy metodami celkového rozkladu i loužení směsí kyselin. Ve většině vzorků byly zjištěny zvýšené koncentrace Cd, Pb, U a Zn. Podle Koláře (2004) byly nejvýznamnějšími zdroji znečištění uranový průmysl, městské a průmyslové odpadní vody a emise ze spalovacích procesů. Výsledky porovnával s hodnotami zjištěnými v roce 1992 a došel k závěru, že na celém horním toku Ploučnice došlo ke snížení koncentrací, které bylo pravděpodobně způsobeno ukončením těžby uranu na ložisku Hamr na Jezeře a provozu zinkovny v Brništi. První práce, kde byly zahrnuty i odběry vzorků na Panenském potoce, byla v roce 2005 diplomová práce Hrdouška. Svou práci zaměřil na korytové sedimenty středního toku Ploučnice a Panenského potoka a na rizikové prvky pomocí loužení směsí kyselin a FAAS. Vysoké koncentrace těžkých kovů, hlavně Pb a Zn, zjistil pod městy Rynoltice, Jablonné v Podještědí, Mimoň a Česká Lípa, a proto je přisuzoval spíše lokálním zdrojům. Za největší kontaminanty Panenského potoka považoval v minulosti prováděné průzkumné vrty na uran z nedalekého území situovaného SV od Mimoňe, provoz zinkovny v Brništi (především v minulosti), městské a průmyslové odpadní vody z Jablonného v Podještědí, emise ze spalovacích procesů a různé lokální antropogenní kontaminace, na nejvíce znečištěné lokalitě především podnik GESTA v Rynolticích. Za nejvíce znečištěný přítok Panenského potoka lze označit Heřmanický potok, kde byly zjištěny nejvyšší koncentrace těžkých kovů (Hrdoušek, 2005). Své výsledky porovnával také s rokem 1992 a zjistil, že došlo k výraznému snižování koncentrací těžkých kovů, což přisuzoval především ukončení těžby uranu, uzavření několika starých průmyslových podniků a ekologické zabezpečení provozoven, např. zinkovny v Brništi. Další práce, které se zabývaly analýzou znečištění sedimentů řeky Ploučnice, byly diplomové práce Hoška (2014), Slabé (2015), Tůmové (2015), Pavlase (2015) a Hrubéšové (2017). V současné době není žádná systematická studie zabývající se znečištěním sedimentů Panenského potoka, s výjimkou výše uvedeného Hrdouška (2005), který se zabýval korytovými sedimenty, a Tůmové (2015), shrnující nivní sedimenty jak Panenského potoka, tak i Ploučnice.

Cílem této práce je hlavně stanovení znečištění, ověření a identifikace možných zdrojů kontaminace Panenského potoka rizikovými prvky, jako jsou Pb a Zn, a prokázání jeho vlivu na míru znečištění Ploučnice. K hodnocení historického znečištění byly použity hloubkové profily nivních sedimentů, které byly odebrány v devíti oblastech celého toku Panenského potoka. Tyto profily jsou důležitým zdrojem informací pro rekonstrukci ukládání rizikových prvků a jejich zdrojů. Současný stav byl zkoumán pomocí odběrů a analýz korytových sedimentů odebraných podél celého toku Panenského potoka (37 vzorků) a Ploučnice (69 vzorků). Dalšími cíli bylo porovnání současného a minulého stavu znečištění korytových sedimentů, k čemuž kromě našich nových výsledků posloužily diplomové práce Buňatové (1993), Hrdouška (2005) a Hrubéšové (2017), posouzení míry změny znečištění v průběhu let a zjištění zdrojů jiných než historická těžba uranu.

1. Metodika

1.1 Zájmové území

Panenský potok je jedním z významných pravostranných přítoků řeky Ploučnice (obr. 2). Protéká severními Čechami, okresy Liberec a Česká Lípa. Délka toku je 28,8 km a plocha povodí je 133,2 km². Pramen Panenského potoka je u obce Jítrava ve výšce 505 m. n. m. na západním úbočí Vápenného vrchu (okres Liberec). Odtud teče směrem na Rynoltice, Jablonné v Podještědí, Brniště, Velký

Grunov, Pertoltice pod Ralskem a Mimoň, kde ústí ve výšce 273 m. n. m. zprava do řeky Ploučnice (Povodí Ohře 2014). Řeka Ploučnice pramení severovýchodně od obce Osečná na úpatí Ještědského hřbetu a po více jak 100 km úseku se ve městě Děčín vlévá jako pravostranný přítok do řeky Labe. Plocha povodí je 1 193,9 km².

Z geologického hlediska se řešené území nachází v severní části České křídové pánve, která je tvořena převážně svrchnokřídovými sedimenty, terciárními vulkanity a různými typy kvartérních uloženin (Slezák, 2001). V nivě Panenského potoka a Ploučnice jsou nivní sedimenty složené z hlíny, písku, štěrku (Geologická mapa 1: 50 000).

1.2 Souhrn možných zdrojů znečištění

Obec Rynoltice (obr. 1)

V obci Rynoltice je hlavně firma GESTA, a.s. (nyní Purum, s.r.o.). Její historie sahá do 80. let, kdy sloužila jako koncernový podnik Československého uranového průmyslu (Kafka a kol., 2003). Podle Hrdouška (2005) zde byl provoz na průzkum uranu. Z vyjádření žádosti o vydání integrovaného povolení (2003) je patrné, že se zde nacházelo několik průzkumných vrtů. V roce 1992 se GESTA, a.s. stala firmou na zpracování a recyklaci průmyslových odpadů.

Možným znečišťovatelem jsou zde také imise z dopravy podél silnice E442 do Liberce, která se začala stavět v 19. století (Historie obce Rynoltice, dostupné na: <http://www.rynoltice.cz/zajimavosti/historie>, 2017).

Město Jablonné v Podještědí (obr. 1)

Sklářský průmysl, a to brusírna olovnatého křišťálu Národního podniku Jablonecké bižuterie, nahradil v Jablonném v Podještědí v roce 1955 dřívější průmysl textilní. V roce 1957 se do sortimentu přidalo i broušení barevného skla. (Historie Skupiny PRECIOSA, dostupné na: <https://www.preciosa.com/cs/history>, 2017). Podle pamětníka a technologa Ing. Jiřího Kouckého, CSc. (dle ústního sdělení v Jablonci nad Nisou ze dne 26.4.2017) byla voda do závodu čerpána z místních přírodních zdrojů (potok, studny, rybník) a odpadní vody z brusírny byly odváděny do sedimentačních jímek. Následně byly kaly odváženy do Uranových dolů, kde dle výpovědi nejspíše došlo k hlubinnému ukládání do šachet, a voda byla vypouštěna zpět do recipientu. Teprve v letech 1990-1995 začala společnost řešit problematiku kalů a odpadních vod, kdy došlo k výstavbě čistírny a 90 % vody bylo recyklováno a opět použito v provozu. V povodí Železného potoka je také síť stokových systémů, která byla založena právě pro podnik Preciosa, a.s. Odpadní vody jsou jím odváděny do hlavní stoky, která ústí do Panenského potoka a odvodňuje tak vrcholovou část města (Víchová, 2012).

Zinkovna v Brništi (obr. 1)

Podle vyjádření pamětníků a vedoucího závodu byla v Brništi zinkovna přibližně od roku 1953 jako součást státního podniku Okresní podnik místního průmyslu Česká Lípa se sídlem v Mimoně (1951–1994). Tehdy prováděla žárové pozinkování mokřím způsobem především výrobků OPMP (ocelové plechové kbelíky, zemní pásy, hromosvodařina, drobné zámečnické prvky). V 70. a 80. letech prošla zinkovna rekonstrukcí a modernizací mořících lázní. V roce 1993 byla zinkovna v Brništi jako jedna z mála zinkoven v ČR bez vlastní výrobní činnosti (jednalo se pouze o komerční zinkování). Nově od roku 2003 vznikla v areálu Brniště kovovýroba, výroba ocelových konstrukcí a zámečnických prvků, a byla provedena výstavba nové chemické předúpravny. Počátkem roku 2012 začala zinkovna používat pouze způsob suchého žárového zinkování (Emailová komunikace s p. Truxou ze dne 26.2.2017).

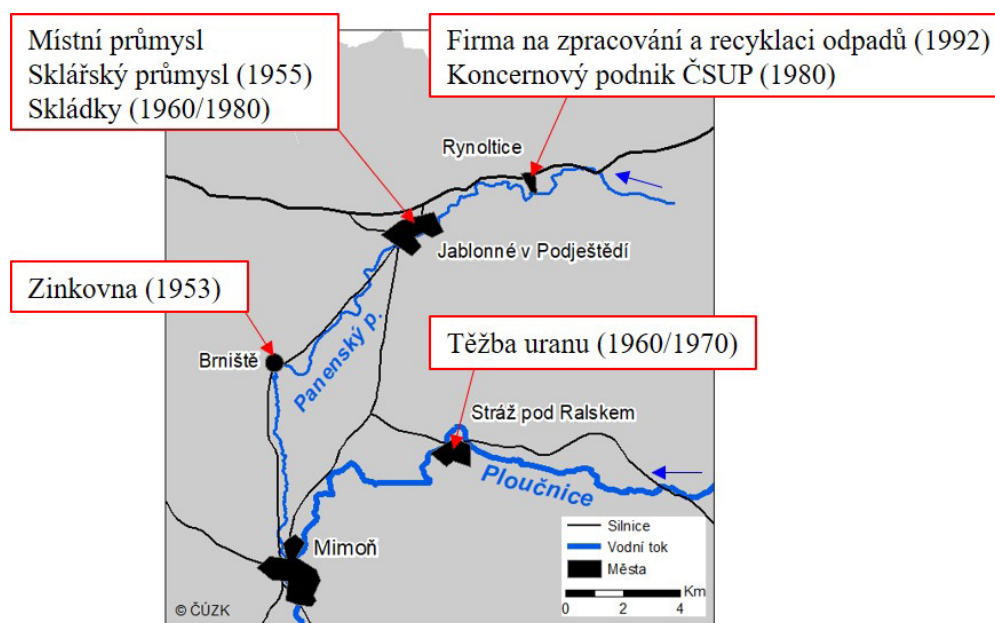
Těžba uranu (obr. 1)

Z 60. let pocházejí první zmínky o objevení ložisek uranu v oblasti Stráže pod Ralskem (Slezák, 2001; Kafka a kol., 2003). O přibližně 10 let později došlo k zahájení těžby, kdy se začaly souběžně rozvíjet dvě dobývací metody – normální hlubinná těžba a podstatně méně obvyklá metoda podzemního loužení in situ zředěným roztokem kyseliny sírové. Znečištění bylo téměř okamžité – díky převrácení původních hydraulických poměrů (Kafka a kol., 2003; Hanslík a kol., 2002) došlo v roce

1971 k průniku kyselých roztoků z podzemního loužení do šachty Hamr a havarijnímu vypouštění těchto „důlních vod“ do Ploučnice (Slezák, 2001).

Čerpané důlní vody byly největším problémem, protože obsahovaly nejen těžké kovy (Fe, Mn, Ni, U, Zn), ale také radioaktivní látky (^{226}Ra), hlinité a amonné ionty a rozpuštěné látky, hlavně síranu (Kühn, 1997; Slezák, 2001; Hanslík a kol., 2002; Kafka a kol., 2003). Čištění probíhalo pouze za pomoci roztoku chloridu barnatého, který srážel radium ve formě nerozpustného síranu, tzv. radiobarytu (Ba, Ra SO_4). Ten se tedy stával hlavním nositelem radioaktivity. V případě nedostatečného oddělení v usazovací nádrži Pustý (Kühn, 1996; Hanslík a kol., 2002) byla voda z nádrže odváděna obtokovým kanálem (v oblasti Stráže v trase bývalého mlýnského náhonu) do Ploučnice. Zvýšený přínos znečišťujících látek nastal v létě roku 1981, kdy oblast zasáhla velká povodeň (Kühn, 1996). V té době se dokončovala regulace Ploučnice mezi Stráží a Mimoní a došlo k rozvíření a odnosu znečištěného materiálu dál po proudu (Kühn, 1997; Hanslík a kol., 2002). Znečištění během těžby uranu nebylo systematicky dokumentováno, protože otázky životního prostředí byly méně relevantní než politické a ekonomické aspekty té doby (Matys Grygar a kol., 2016) a už jejich provádění by vyvolávalo obavy.

V 80. – 90. letech došlo k výstavbě a optimalizaci systému hydraulických bariér, které měly zabránit dalšímu šíření a úniku technologických roztoků z podzemního loužení (Slezák, 2001) a v roce 1989 byla dokončena stavba Centrální dekontaminační stanice na čištění důlních vod (Kühn, 1997; Slezák, 2001; Kafka a kol., 2003). Paradoxně poté, co byly takto vyřešeny hlavní environmentální problémy, byla ukončena hornická těžba (1994) i podzemní loužení (1996) (Slezák, 2001; Hanslík a kol., 2002; Kafka a kol., 2003). Následné sanace po těžbě podzemním loužením (včetně získávání uranu z podzemního loužení) probíhají dodnes.



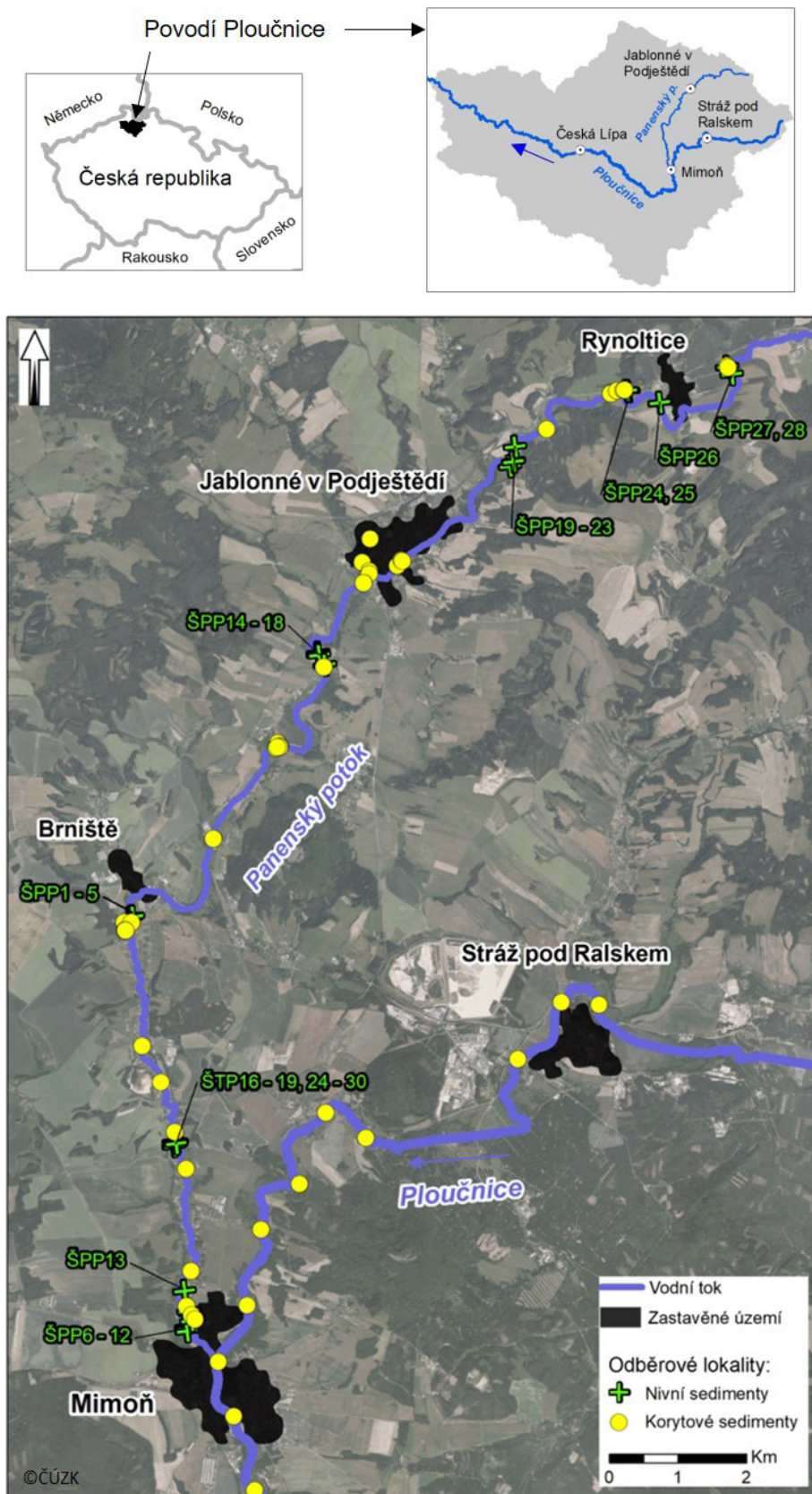
Obr. 1: Potencionální zdroje kontaminace v povodí

1.3 Vytipování míst pro vzorkování, odběr a zpracování vzorků

Na základě mapových podkladů (císařské otisky stabilního katastru z roku 1845, současné mapy, letecké snímky a digitální model terénu DMR 5G) byly vytipovány vhodné odběrové lokality pro odběr nivních sedimentů. Vybírali se lokality jak nad zdrojem kontaminace, tak pod ním. Zároveň se muselo jednat o oblast menších lidských zásahů do toku potoka. Pro srovnání byla použita data z Českého úřadu zeměměřického a katastrálního (ČÚZK).

Odběr vzorků probíhal v květnu až říjnu roku 2016 a v květnu 2017, kdy byly odebrány jak nivní (28 profilů – cca 1000 vzorků), tak korytové sedimenty (37 vzorků) po celém toku Panenského poto-

ka a korytové sedimenty (69 vzorků) podél řeky Ploučnice (obr. 2). Nivní sedimenty byly odebrány ručním žlábkovým vrtákem (Eijkelkamp, Holandsko) do hloubky 1–2 m a pomocí kopaných sond do hloubky 30 cm. Vzorkování se provádělo ve 3–5 cm krocích. Vzorky byly označeny ŠPPx y, kde x značí číslo odběru a y hloubku v cm.



Obr. 2: Vymezení zájmového území a odběrové lokality nivních a korytových sedimentů

Korytové sedimenty byly odebrány pomocí odběráku na teleskopické tyči nebo ručně z povrchu říčního dna. Při odběru vzorků bylo důležité najít místa, kde dochází k ukládání jemného materiálu právě z důvodu vazby rizikových prvků. Vzorky byly též označeny ŠPPxS nebo DHPx, kdy x opět značí číslo odběru a S (stream), že se jedná o korytové sedimenty.

Následně byly všechny vzorky v laboratoři Ústavu anorganické chemie AV ČR, v.v.i., v Řeži usušeny při pokojové teplotě nebo při 60 °C a umlety v planetovém mlýnku Pulverisette 6 eClassic Line (FRITSCH, Německo) na analytickou jemnost.

1.4 Analýza a zpracování dat

Pro sedimentární analýzy a hodnocení kontaminace byla použita metodika popsána v diplomové práci (Tůmová, 2015) a publikacích Matyse Grygara a kol., (2010, 2014, 2016); Novákové a kol., (2014).

Pro prvotní zjištění obsahu kontaminace byla v laboratoři u náhodně vybraných vzorků použita prvková analýza pomocí rentgenové fluorescenční spektrometrie na přenosném přístroji Niton™ XL3t 950 GOLDD+ (Thermo-Fischer Scientific) s kalibracemi, které poskytuje výrobce. Pro následné ověření analýz byly použity certifikované referenční materiály.

Tab. 1: Odhady meze stanovení a nejistoty měření použitých přístrojů

Prvek	Niton™ XL3t 950 GOLDD+		Epsilon 3x	
	Mez stanovení (2σ)	Nejistota měření (2σ)	Mez stanovení (2σ)	Nejistota měření (2σ)
Fe (%)	0,03	± 0,19	0,04	± 0,02
Pb (ppm)	15,35	± 17,6	3,68	± 1,84
U (ppm)	14,35	–	0,72	± 0,36
Zn (ppm)	13,62	± 37,62	1,57	± 0,79
Rb (ppm)	2,18	± 2,89	2,05	± 1,03

Ke snížení meze stanovení (tab. 1) byl k další analýze sedimentů použit stolní XRF spektrometr Epsilon 3x (PANalytical, Holandsko), kterým byly následně přeměřeny všechny odebrané vzorky. Pro další zpracování dat bylo nutné provést kalibraci signálu každého prvku v c.p.s. (counts per second) s využitím výsledků ICP-MS a certifikovaných referenčních materiálů (viz. tab. 2). K eliminaci vlivu litologické variability sedimentu byla použita normalizace, tj. výpočet poměru koncentrací rizikového prvku k normalizačnímu prvku, v tomto případě bylo vybráno Fe z důvodu zhlazení výkyvů koncentrací v korytových sedimentech po proudu. Normalizace poskytuje korekci na změny zrnitosti (hrubosti) sedimentů (Matys Grygar a Popelka; 2016).

Tab. 2: Rovnice kalibračních křivek

Prvek	Měřicí podmínky	Kalibrační křivka	r ²
Fe	20 kV/15 μA, 60 s, vzduch	Fe (%) = 0,0013*Fe (c.p.s.)	0,9467
Pb	50 kV/100 μA, 600 s, vzduch	Pb (ppm) = 0,4994*Pb (c.p.s.)	0,9188
U	50 kV/100 μA, 600 s, vzduch	U (ppm) = 0,3754*U (c.p.s.)	0,9703
Zn	50 kV/100 μA, 600 s, vzduch	Zn (ppm) = 0,8362*Zn (c.p.s.)	0,8744
Rb	50 kV/100 μA, 600 s, vzduch	Rb (ppm) = 0,2012*Rb (c.p.s.)	0,9405

V přechozích pracích byl používán k vyjádření míry znečištění faktor nabohacení (EF – enrichment factor) nebo lokální faktor nabohacení (LEF – local enrichment factor). Pro tuto studii jsme využí-

li zjištění míry kontaminace pomocí porovnání koncentračních poměrů ve zkoumaných vzorcích a v průměrné svrchní pevninské zemské kůře (UCC) podle Rudnicka a Gaa (2003). Důvodem použití poměrů koncentrací rizikových prvků ke koncentraci Fe byla nemožnost zjistit litogenní pozadí z korytových sedimentů, protože dnes lze jen těžko získat neznečištěné říční sedimenty, na druhé straně bylo takto možné i přímé porovnání našich výsledků se staršími pracemi Buňatové (1993) a Hrdouška (2005), kteří rovněž uváděli koncentrace Fe v jimi zkoumaných sedimentech.

2. Výsledky

2.1 Nivní sedimenty

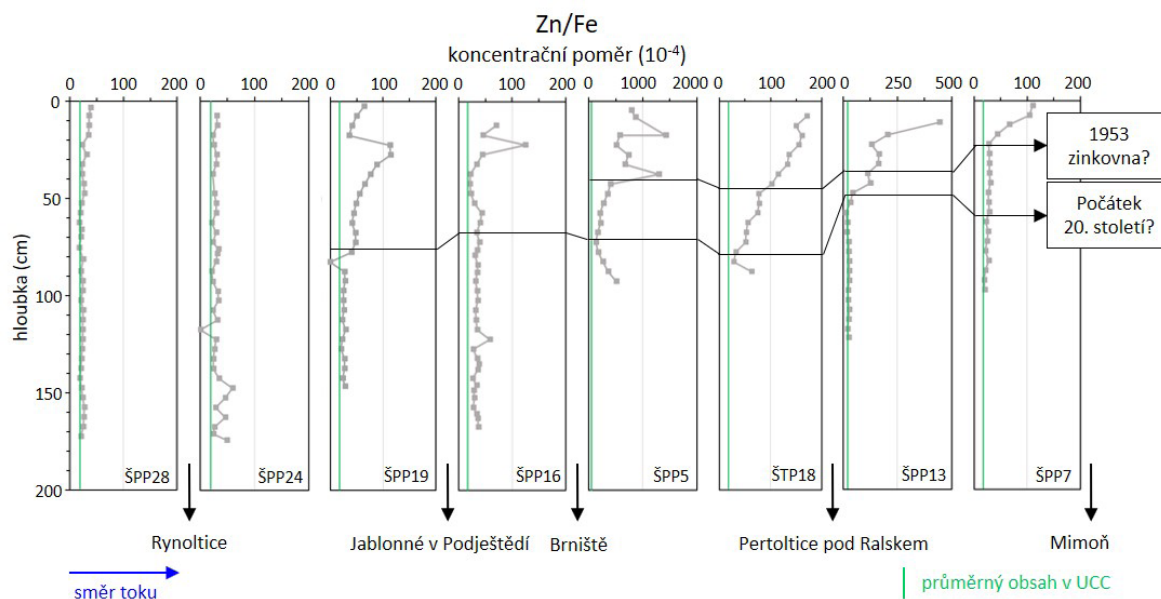
Obrázek 3 a 4 zobrazuje změny obsahu poměrů Zn/Fe (obr. 3) a Pb/Fe (obr. 4) ve vybraných nivních sedimentárních profilech podél toku Panenského potoka. Vzorky jsou seřazeny od pramene (Jítava) po ústí do řeky Ploučnice (Mimoň). V grafech je zelenou linií vyznačen koncentrační poměr podle průměrného obsahu prvků ve svrchní kontinentální zemské kůře (upper continental crust, UCC) podle Rudnicka a Gaa (2003). Podle uvedených hodnot je vypočítaný koncentrační poměr Zn/Fe v UCC $17 \cdot 10^{-4}$ a poměr Pb/Fe v UCC $4,7 \cdot 10^{-4}$. Oba poměry jsou zvýšené ve svrchních částech profilů v nivních sedimentech, hlavně po proudu pod městem Jablonné v Podještědí (Pb/Fe) a pod obcí Brniště (Zn/Fe).

Na horním toku v úseku nad a pod obcí Rynoltice (nad městem Jablonné v Podještědí) jsou poměry Zn/Fe a Pb/Fe na úrovni UCC (obr. 3, 4 - profily ŠPP28, ŠPP24). Průměrné hodnoty Zn/Fe jsou zde $27 \cdot 10^{-4}$ (v UCC $17 \cdot 10^{-4}$) a Pb/Fe $13 \cdot 10^{-4}$ (v UCC $4,7 \cdot 10^{-4}$). Zvýšené koncentrace Pb a Zn nalezneme na kaskádě rybníků – vypuštěném Pivovarském rybníce (profil ŠPP19), kde se poměry Zn/Fe pohybují v průměru okolo $45 \cdot 10^{-4}$ a Pb/Fe $26 \cdot 10^{-4}$.

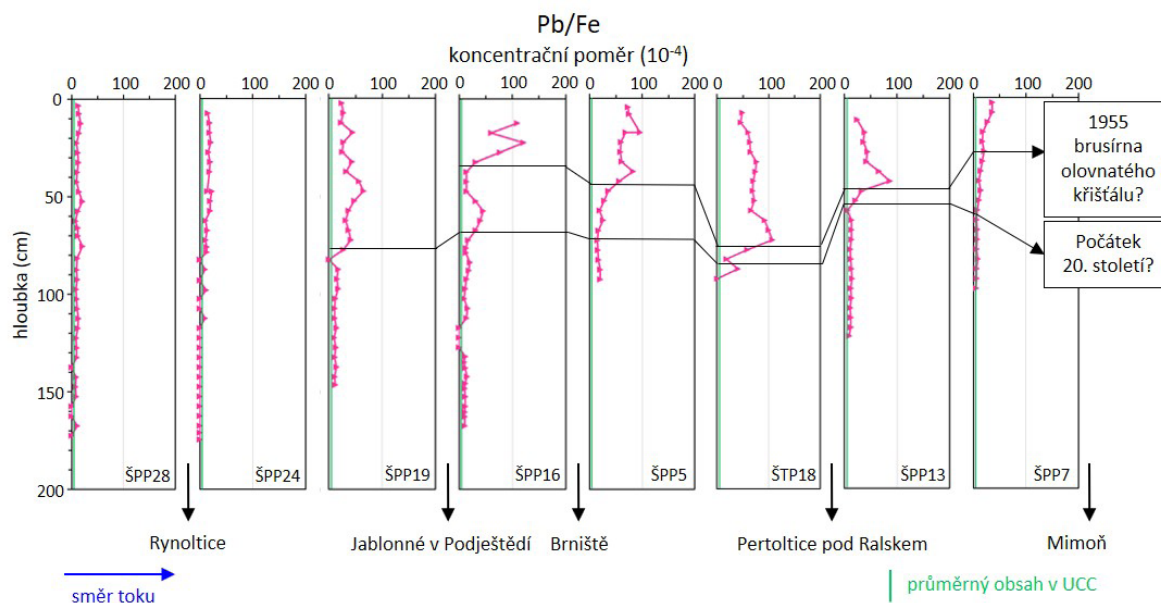
V úseku pod městem Jablonné v Podještědí (obr. 3, 4 - profil ŠPP16) je patrné značné navýšení koncentrace poměrů Pb/Fe, ale i Zn/Fe ve svrchní části nivního profilu. Maxima koncentrací Pb/Fe dosahují hodnot až $120 \cdot 10^{-4}$ (512 ppm Pb). Kontaminovaná vrstva je zde mocná několik decimetrů. Stejný hloubkový průběh má i poměr Zn/Fe (maximum $125 \cdot 10^{-4}$).

Pod zinkovnou v Brništi (obr. 3, 4) je očividný výrazný nárůst koncentrací poměru Zn/Fe, kdy přímo ve strouze vedoucí ze zinkovny (ŠPP5) bylo naměřeno v maximech $1420 \cdot 10^{-4}$ (3880 ppm Zn).

Dále po proudu směrem k Mímoni jsou patrné poměrně vysoké kontaminace jak Zn, tak i Pb (obr. 3, 4 - profily ŠTP18, ŠPP13, ŠPP7). Průměrné hodnoty poměrů Zn/Fe zde dosahují $70 \cdot 10^{-4}$ a Pb/Fe $35 \cdot 10^{-4}$. Profil ŠPP13 je odebrán v meandru odstaveném pravděpodobně v roce 1971, kdy bylo prohloubeno a narovnáno koryto Panenského potoka (Kronika Českého rybářského svazu MO Mimoň, dostupné na: <http://mocrs-mimon.webnode.cz/historie2/>, 2017). Maxima koncentrací poměrů Zn/Fe jsou tam $445 \cdot 10^{-4}$ a Pb/Fe $85 \cdot 10^{-4}$.



Obr. 3: Koncentrace poměrů Zn/Fe v nivních sedimentech Panenského potoka



Obr. 4: Koncentrace poměrů Pb/Fe v nivních sedimentech Panenského potoka

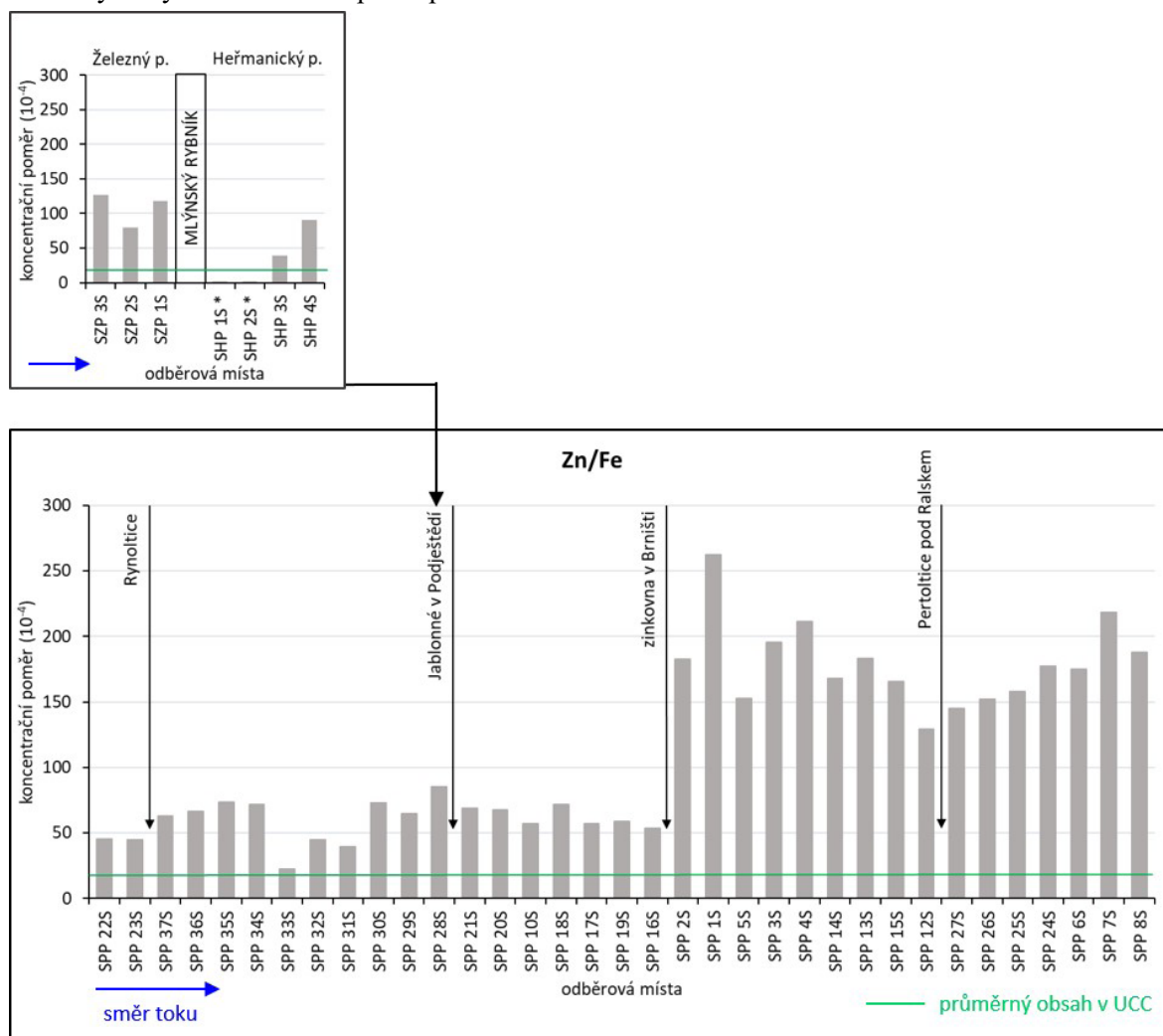
2.2 Korytové sedimenty

Obrázek 5 a 6 zobrazuje změny poměrů Zn/Fe a Pb/Fe podél toku Panenského potoka. Zjištěná kontaminace je obdobná jako u nivních sedimentů. Odběrová místa jsou opět seřazena od pramene po ústí do řeky Ploučnice. Obrázek 7 a 8 zobrazuje změny obsahu poměru Zn/Fe a Pb/Fe podél toku řeky Ploučnice (zde jsou odběrová místa seřazena od pramene po Českou Lípou). V obrázcích je zelenou linií zobrazen poměr Zn/Fe (obr. 5 a 7) a Pb/Fe (obr. 6 a 8) ve svrchní kontinentální kůře vypočítaný podle Rudnicka a Gaa (2003).

2.2.1 Obsahy Zn/Fe v sedimentech Panenského potoka

Poměr Zn/Fe je nad obcí Rynoltice (obr. 5) konstantní a pohybuje se na úrovni $45 \cdot 10^{-4}$. Pod obcí Rynoltice dochází k nárůstu poměru Zn/Fe skoro na dvojnásobek na přibližně $70 \cdot 10^{-4}$. Dále po proudu k zinkovně v Brništi jsou hodnoty poměru konstantní, v průměru $60 \cdot 10^{-4}$. K výraznému nárůstu

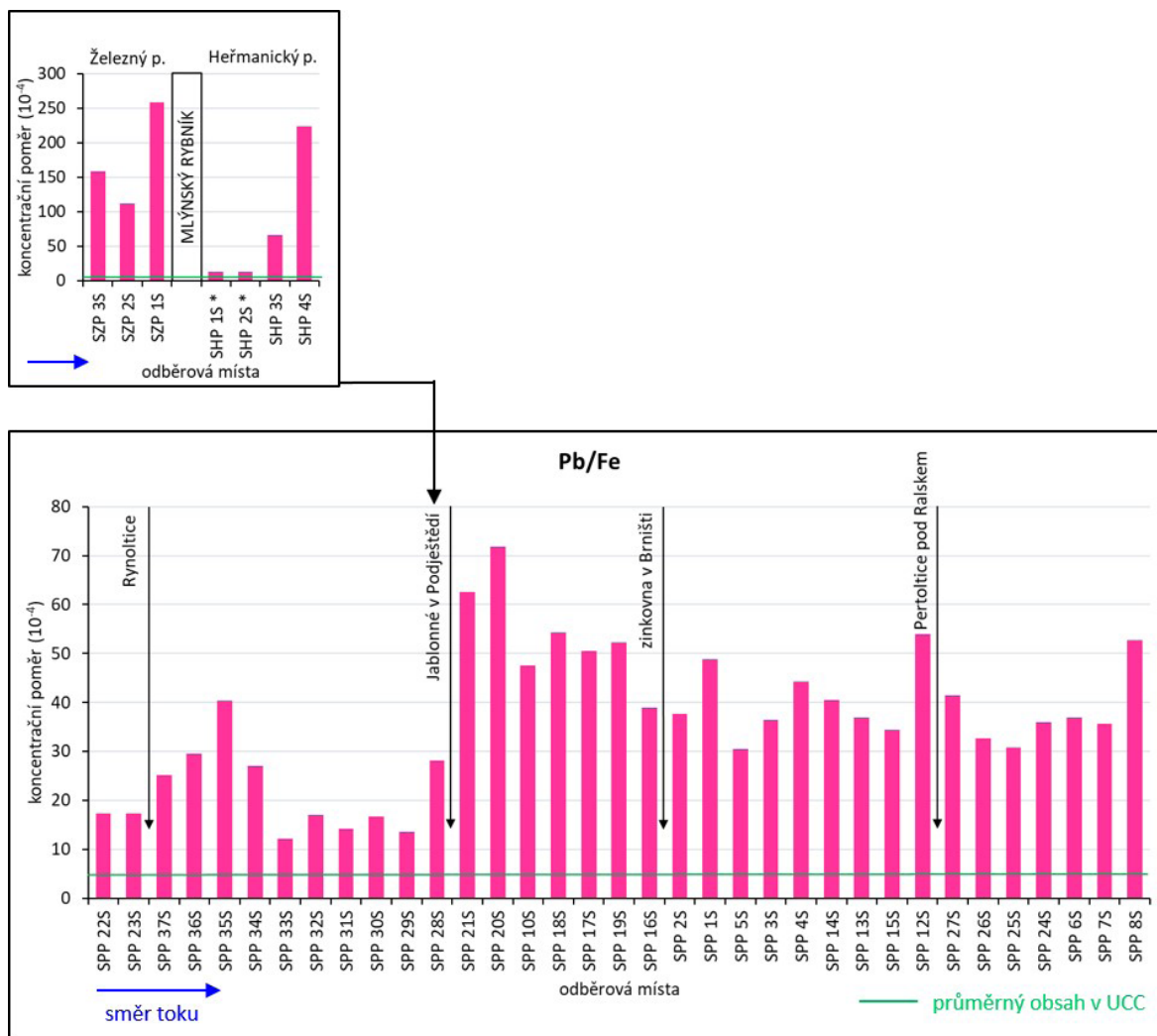
oměru Zn/Fe dochází pod zinkovnou v Brništi. Maxima Zn/Fe zde dosahují hodnot přes $260 \cdot 10^{-4}$ (odběrové místo ŠPP 1S). Níže po proudu jsou hodnoty relativně neměnné a průměrný poměr Zn/Fe je okolo $180 \cdot 10^{-4}$. Mírné kolísání můžeme pozorovat nad a pod městem Pertoltice pod Ralskem směrem k Mimonu. Je tedy patrné, že již před zinkovnou v Brništi je koncentrace Zn mírně zvýšená, avšak výrazný nárůst nastává právě pod ní.



Obr. 5: Poměr Zn/Fe v korytových sedimentech Panenského potoka

2.2.2 Obsahy Pb/Fe v sedimentech Panenského potoka

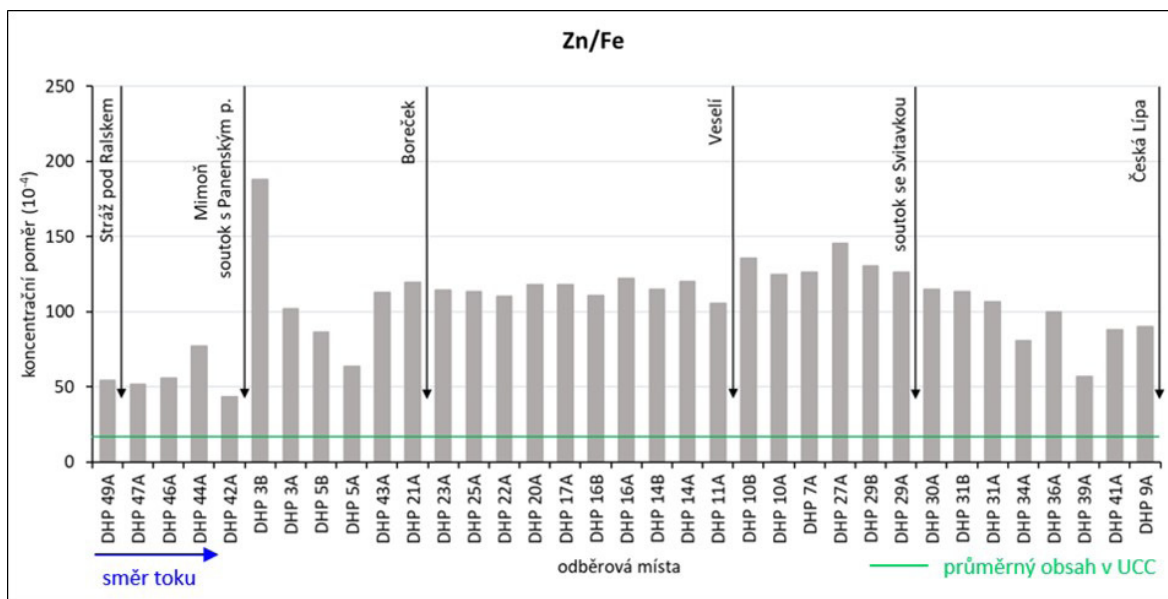
Na horním toku nad obcí Rynoltice (obr. 6) se poměr Pb/Fe pohybuje na $17 \cdot 10^{-4}$. Pod touto obcí dochází k nárůstu na průměrně $30 \cdot 10^{-4}$, maxima zde dosahují hodnot $40 \cdot 10^{-4}$ (50 ppm Pb). Následně dochází k mírnému poklesu, průměrně na $17 \cdot 10^{-4}$. Pod městem Jablonné v Podještědí, kde se vlévá Heřmanický potok (ten vytéká z Mlýnského rybníka, do kterého ústí Železný potok), je výrazná kontaminace Pb: poměr Pb/Fe je tam více než 10krát vyšší než UCC, tedy průměrně $56 \cdot 10^{-4}$, v maximu $70 \cdot 10^{-4}$. V Heřmanickém potoce je poměr Pb/Fe asi 40krát vyšší ($224 \cdot 10^{-4}$, 685 ppm Pb). Na Železném potoce nad Mlýnským rybníkem je kontaminace Pb ještě vyšší, poměr Pb/Fe zde dosahuje maxim přes $250 \cdot 10^{-4}$ - více než padesátinásobek průměru v UCC. Dále po proudu Panenského potoka (od zinkovny v Brništi po Mimon) jsou hodnoty rozkolísané a průměrný poměr Pb/Fe je asi $40 \cdot 10^{-4}$.



Obr. 6: Poměr Pb/Fe v korytových sedimentech Panenského potoka

2.2.3 Obsahy Zn/Fe v sedimentech Ploučnice

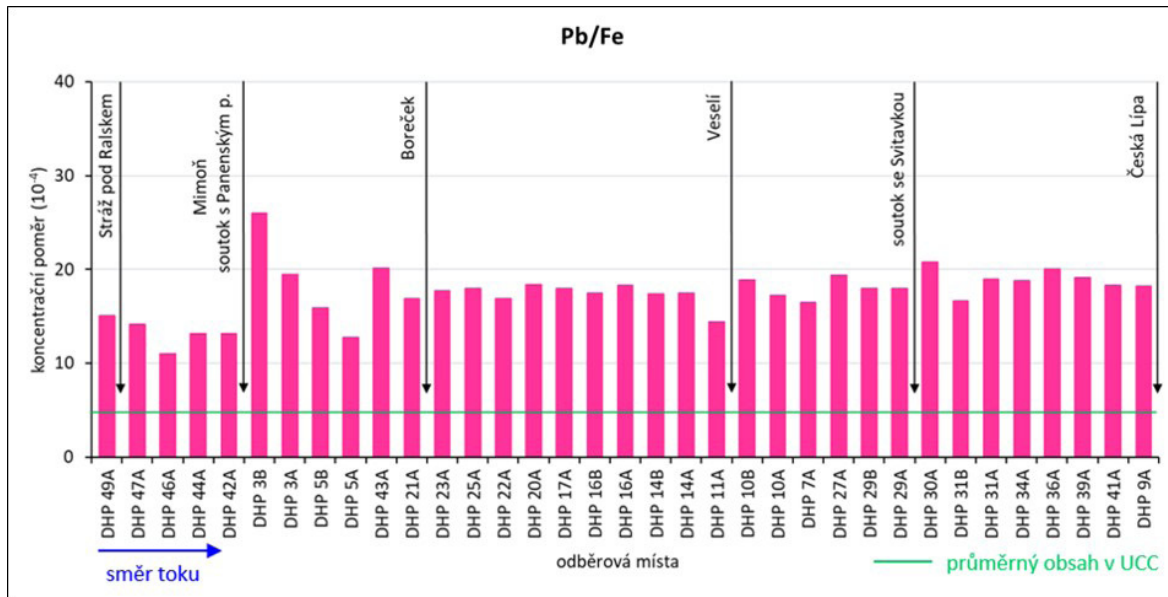
Horní tok řeky Ploučnice (nad a pod městem Stráž pod Ralskem) ukazuje poměrně konstantní hodnoty poměru Zn/Fe (obr. 7) okolo $50 \cdot 10^{-4}$ (přibližně 100 ppm Zn). Již před Mimoní dochází k mírnému zvýšení koncentrace. K výraznému nárůstu poměru Zn/Fe dochází právě pod Mimoní, kde je maximum $190 \cdot 10^{-4}$. Dále po proudu jsou hodnoty mírně rozkolísané, avšak průměrný poměr Zn/Fe je zde přibližně $120 \cdot 10^{-4}$. Směrem k České Lípě dochází k mírnému poklesu poměru Zn/Fe na průměrných $80 \cdot 10^{-4}$.



Obr. 7: Poměr Zn/Fe v korytových sedimentech Ploučnice

2.2.4 Obsahy Pb/Fe v sedimentech Ploučnice

Hodnoty poměru Pb/Fe (obr. 8) jsou v okolí Stráže pod Ralskem po Mimoň rozkolísané a pohybují se od $12 \cdot 10^{-4}$ do $15 \cdot 10^{-4}$. Přímo pod Mimoňí dochází k nárůstu poměru Pb/Fe na $25 \cdot 10^{-4}$ (58 ppm Pb). Dále po proudu směrem k České Lípě jsou hodnoty vcelku konstantní a poměr Pb/Fe je průměrně necelých $18 \cdot 10^{-4}$ (asi 40 ppm Pb).



Obr. 8: Poměr Pb/Fe v korytových sedimentech Ploučnice

3. Diskuze

3.1 Kontaminace nivních sedimentů Panenského potoka a Ploučnice

Z výsledků analýz nivních sedimentů vyplývá, že nad obcí Rynoltice nebyla uložena žádná historická kontaminace, protože se zde hodnoty poměru Zn/Fe a Pb/Fe pohybují na úrovni průměrného obsahu v zemské kůře. Nenachází se zde žádný známý zdroj znečištění.

Pod obcí Rynoltice jsou ale výsledky analýz obdobné (obsahy Pb a Zn jsou na úrovni UCC), i když se zde nachází potenciální zdroj kontaminace, a to firma na zpracování a recyklaci odpadů GESTA, a.s.. Domníváme se, že na tomto úseku pravděpodobně nedocházelo k rozlivu do nivy, protože se zde opravdu jedná o potok se šířkou koryta přibližně 50-70 cm a vysokými, strmými břehy ve tvaru „V“ (obr. 9). Břehy zde tvoří porost a kamenné paty, místy dlažby, které pochází z roku 1966 (List opatření: Revitalizace Panenského potoka po Rynoltice (OH110072), dostupné na: http://www.poh.cz/VHP/pdp/listy_opatreni/LO_pdf/OHL212062.pdf, 2017). Jemný materiál nesený potokem se tedy nejspíše ukládal až níž po proudu na kaskádě rybníků, kde na vypuštěném Pivovarském rybníce (profil ŠPP19) můžeme pozorovat nárůst koncentrací poměrů Zn/Fe a Pb/Fe. Kontaminace Zn má zde poměrně dlouhý a rostoucí nástup, kdy v hloubce 20-30 cm dosahuje poměr Zn/Fe maxim $110 \cdot 10^{-4}$ a následně dochází k prudkému poklesu koncentrací (obr. 4). Pb má poměrně rozkolísaný průběh, přesto od hloubky 15-20 cm k povrchu dochází k postupnému poklesu koncentrací (obr. 4), což je způsobeno překrytím čistším sedimentem a pravděpodobně ekologičtější přístupem firmy Purum s.r.o. (GESTA a.s.), současně to ale dokládá znečišťování v minulosti. Mezi oblastí pod obcí Rynoltice a Pivovarským rybníkem se nenachází žádný jiný známý zdroj kontaminace.



Obr. 9: Koryto pod Rynolticemi (foto Š. Tůmová 2017)

Pod městem Jablonné v Podještědí dochází k ostrému nástupu kontaminace Pb, která je pravděpodobně způsobena vlivem dřívější brusírny olovnatého křišťálu (od 50. let) (obr. 4 – profil ŠPP16).

Ve strouze vytékající ze zinkovny v Brništi jsme naměřili maxima koncentrací Zn (obr. 3 – profil ŠPP5). V hloubkovém profilu (obr. 3) jsou patrná dvě maxima. Domníváme se, že první maximum v hloubce 35-40 cm značí vrchol výroby před privatizací. Následuje opět pokles koncentrací poměru Zn/Fe, které bude patrně způsobeno novými šetrnějšími technologiemi. Otázkou je, jak docházelo k ukládání kontaminovaného sedimentu z objektu zinkovny a jaké množství kontaminace se skutečně dostalo dál do říčního systému Panenského potoka. Bohužel v roce 1971 došlo k prohloubení koryta, likvidaci meandrů a narovnání toku od Grunova až na konec Pertoltic pod Ralskem (Kronika Českého rybářského svazu MO Mimoň, dostupné na: <http://mocrs-mimon.webnode.cz/historie2/>, 2017). Následkem toho pravděpodobně došlo k zaříznutí koryta a omezení rozlivu a sedimentace v nivě (Tůmová, 2015). Koryto je na těchto místech široké cca 6 m a hluboké s poměrně vysokými ostrými břehy (obr. 10), což prakticky vylučuje existenci souvisle ukládaného sedimentárního archívu z posledních desetiletí někde v nivě.



Obr. 10: Prohloubené koryto (foto Š. Tůmová 2016, 2017)

V profilu ŠPP13 (obr. 3, 4) v tomto úseku řeky bylo proto možné zachycení kontaminace před rokem 1971. Profil totiž byl odebrán ve starém meandru, který byl toho roku odstaven. Koncentrace poměru Zn/Fe dosahují na povrchu maxim $445 \cdot 10^{-4}$ (1357 ppm Zn) a poměr Pb/Fe dosahuje maxim $85 \cdot 10^{-4}$ (203 ppm Pb) v hloubce 40-45 cm.

Směrem po proudu od zinkovny v Brništi je patrná kontaminace jak Pb, tak i Zn (obr. 3, 4 - profily ŠTP18, ŠPP13, ŠPP7). Poměry Zn/Fe mají v profilech postupný růst koncentrací směrem k povrchu, kdežto koncentrace poměru Pb/Fe mají rychlý nástup, po kterém následuje postupný pokles. Přestože zde historické koncentrace Zn a Pb nedosahují takových hodnot jako přímo pod zdroji kontaminace, tedy zinkovnou v Brništi či brusírnou v Jablonném v Podještědí, je podle našeho názoru znečištění Panenského potoka před soutokem s Ploučnicí pořád tak vysoké, že přispívalo ke kontaminaci Ploučnice.

K největšímu znečišťování říčního systému Ploučnice olovem a zinkem pod Mimoní docházelo v době vrcholu znečištění z těžby uranu (Majerová a kol., 2013; Matys Grygar a kol., 2014, 2016). Sedimentárními záznamy z tohoto období v nivě těsně pod Mimoní se zabývala Slabá (2015). Poměr Zn/Fe tam dosahuje v maximech $400 \cdot 10^{-4}$ (při asi 800 ppm Zn) a poměr Pb/Fe $46 \cdot 10^{-4}$ (při asi 70 ppm Pb). Znečištěním na Borečku, tedy dále po proudu Ploučnice se podrobně zabýval Hošek (2014), který našel ve vrstvách s maximálním znečištěním uranem také maxima poměrů Zn/Fe $300 \cdot 10^{-4}$ (400 ppm Zn) a poměr Pb/Fe necelých $50 \cdot 10^{-4}$, tedy hodnoty srovnatelné s maximy nalezenými Slabou (2015). Maximální nalezené poměry Pb/Fe a Zn/Fe v nivě na dolním toku Panenského potoka (obr. 3, 4 - profily ŠTP18, ŠPP13) jsou podobné maximům v nivě Ploučnice pod Mimoní a na Borečku. Je tedy obtížné rozlišit význam vlivu těžby uranu na Strážsku a ostatních zdrojů v povodí Panenského potoka, protože k tomu bychom museli mít bilanci toků pevných částic transportovaných oběma toky.

Jak již bylo řečeno, v obou popsáných případech v nivě Ploučnice (Slabá, 2014; Hošek, 2015) se maxima Pb a Zn nacházela ve stejných hloubkách jako maxima obsahu U, ovšem zatímco koncentrace U pak směrem k povrchu prudce klesaly, koncentrace Zn a Pb (poměry Zn/Fe a Pb/Fe) klesaly mnohem mírněji a dodnes zůstávají poměrně vysoké. Je tedy jasné, že po ukončení těžby uranu se v nivě Ploučnice, pokud jde o Pb a Zn uplatňovaly hlavně zdroje z povodí Panenského potoka.

3.2 Kontaminace korytových sedimentů

3.2.1 Kontaminace Zn

Na obrázku 11 je znázorněn poměr Zn/Fe korytových sedimentů Panenského potoka ve srovnání s korytovými sedimenty Ploučnice (Hrubešová, 2017).

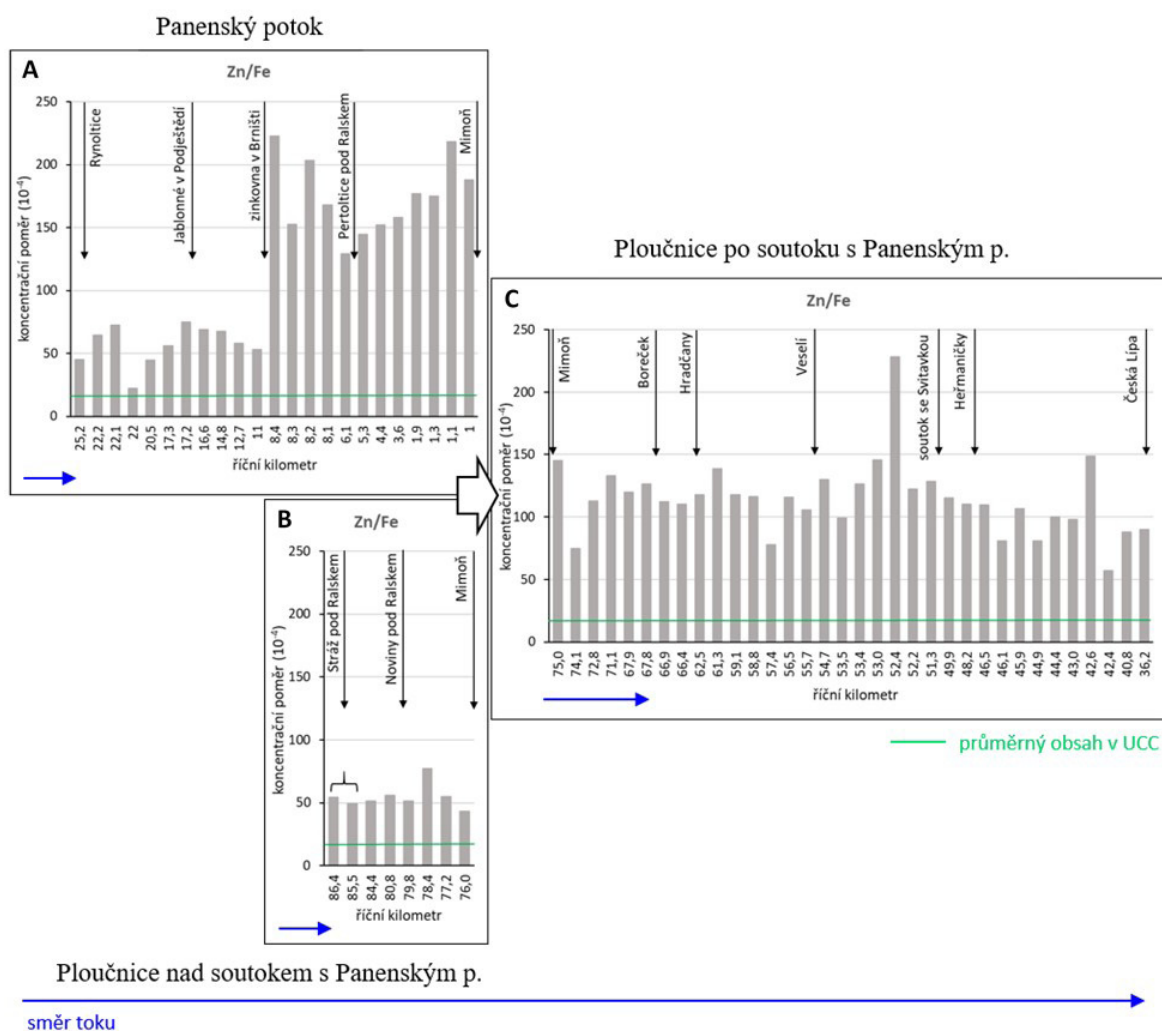
V korytových sedimentech Panenského potoka (obr. 11A), je pod obcí Rynoltice mírný nárůst – tento jev není pod městy nic neobvyklého vzhledem ke spalování uhlí, odpadů a blízkosti silnice (v tomto případě E442 do Liberce). Pravděpodobný je i zde vliv podniku na zpracování a recyklaci odpadů v Rynolticích. Výrazný nárůst koncentrací poměru Zn/Fe je vidět právě pod zinkovnou v Brništi, kde

jsou maxima poměru Zn/Fe $230 \cdot 10^{-4}$ (13x větší hodnoty než obsah ve svrchní zemské kůře). Před Mimoní, na říčním kilometru 2–1, jsou hodnoty poměru Zn/Fe v průměru $190 \cdot 10^{-4}$.

Při pohledu na koncentrace zinku v Ploučnici nad soutokem s Panenským potokem (obr. 11B) jsou zde hodnoty poměrně nízké (v porovnání s UCC i s Panenským potokem) a konstantní, v průměru $50 \cdot 10^{-4}$.

Po soutoku Ploučnice s Panenským potokem v Mimoní (obr. 11C) si lze všimnout výrazného nárůstu koncentrace poměru Zn/Fe. Hodnoty jsou zde přibližně o polovinu vyšší než nad soutokem. Poměr Zn/Fe je relativně konstantní a pohybuje se v průměru na $120 \cdot 10^{-4}$. Navýšení lze vidět hned po soutoku na 75. říčním kilometru (obr. 11C), kde koncentrace poměru Zn/Fe dosahuje $150 \cdot 10^{-4}$. Pravděpodobně se jedná o vliv čistíčky odpadních vod v Mimoní, za jejíž výpustí byl tento odběr proveden (Hrubešová, 2017). Směrem na Českou Lípu nastává mírný pokles koncentrace poměru Zn/Fe, to je s největší pravděpodobností způsobeno ředěním sedimentů břehovou erozí.

Dle výše zmíněného se domnívám, že kromě těžby uranu je hlavním zdrojem kontaminace Panenského potoka ale i Ploučnice zinkem podle všeho zinkovna v Brništi, dnes možná hlavně přepracovávání znečištěných sedimentů pod zinkovnou.



Obr. 11: Poměr Zn/Fe v korytových sedimentech Panenského potoka a Ploučnice

3.2.2 Kontaminace Pb

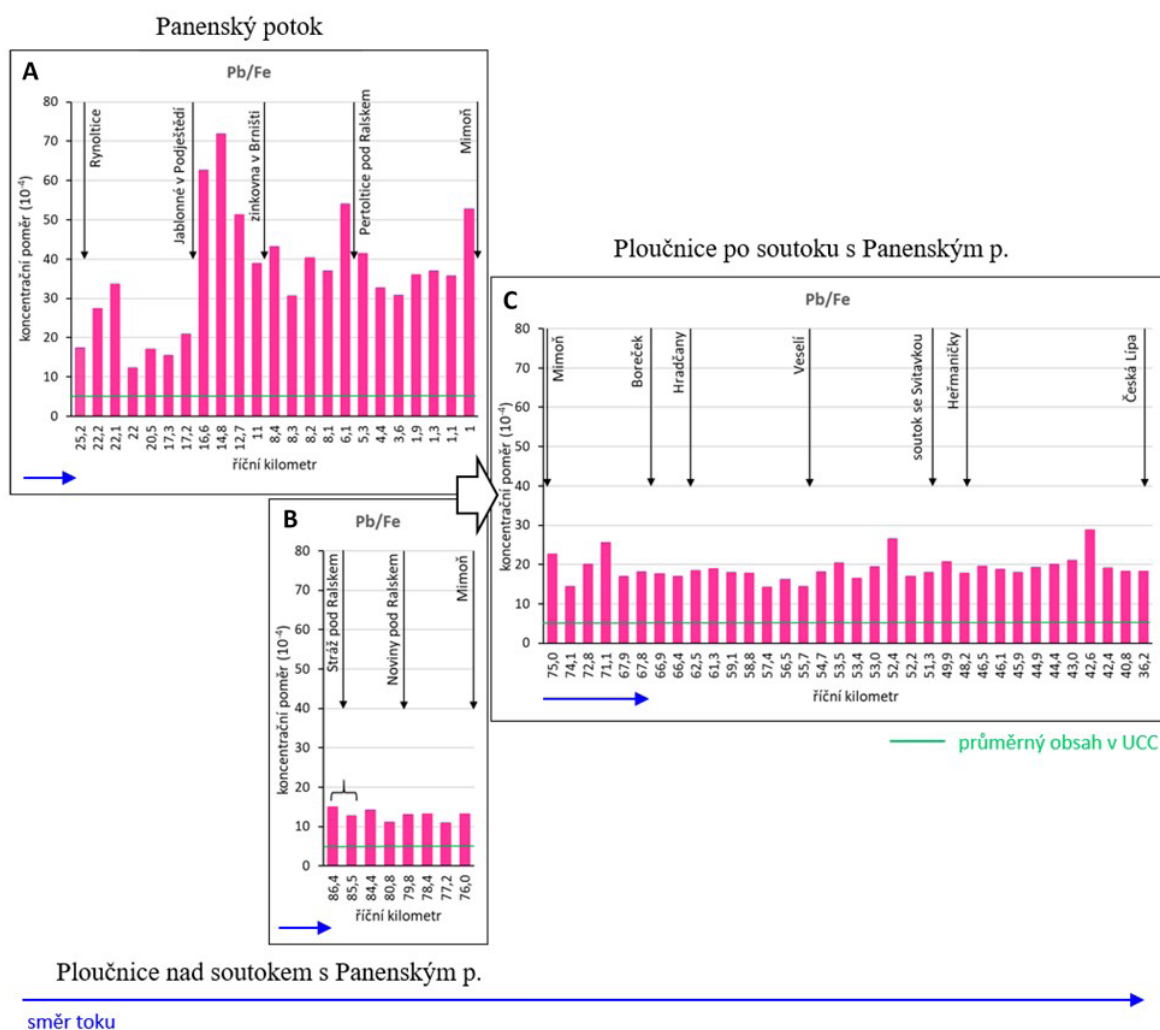
Při pohledu na poměr Pb/Fe (obr. 12A) v korytových sedimentech Panenského potoka je patrný nárůst opět pod obcí Rynoltice, kde poměr Pb/Fe dosahuje maxima $34 \cdot 10^{-4}$. Hlavní nárůst nastává právě pod městem Jablonné v Podještědí, kde se do Panenského potoka vlévá Heřmanický potok. Ten vytéká z Mlýnského rybníka, do kterého vtéká Železný potok, který odvodňuje brusírnou olovnatého

křišťálu, provozovanou od 50. let minulého století. Poměr koncentrací Pb/Fe je pod místem soutoku s Heřmanickým potokem přibližně $70 \cdot 10^{-4}$, což je 15x více než obsah ve svrchní zemské kůře. Na říčním kilometru 2–1 před soutokem s Ploučnicí v Mimoně je průměrný poměr Pb/Fe $40 \cdot 10^{-4}$.

Nad soutokem Ploučnice s Panenským potokem (obr. 12B) jsou hodnoty poměru Pb/Fe relativně konstantní, přibližně 3x vyšší než v UCC.

Pod soutokem Ploučnice s Panenským potokem (obr. 12C) lze sledovat o třetinu vyšší hodnoty poměru Pb/Fe než v Ploučnici nad soutokem. Hodnoty Pb/Fe pod soutokem jsou skoro konstantní a jejich průměr poměru Pb/Fe je $19 \cdot 10^{-4}$.

Vysoké koncentrace olova v Panenském potoce tedy vysvětlují nárůst poměru Pb/Fe v Ploučnici pod soutokem s Panenským potokem. Domnívám se, že je to právě vlivem dřívějšího sklářského průmyslu, který se jeví (vzhledem k vysokým koncentracím Pb) jako trvalý zdroj kontaminace.



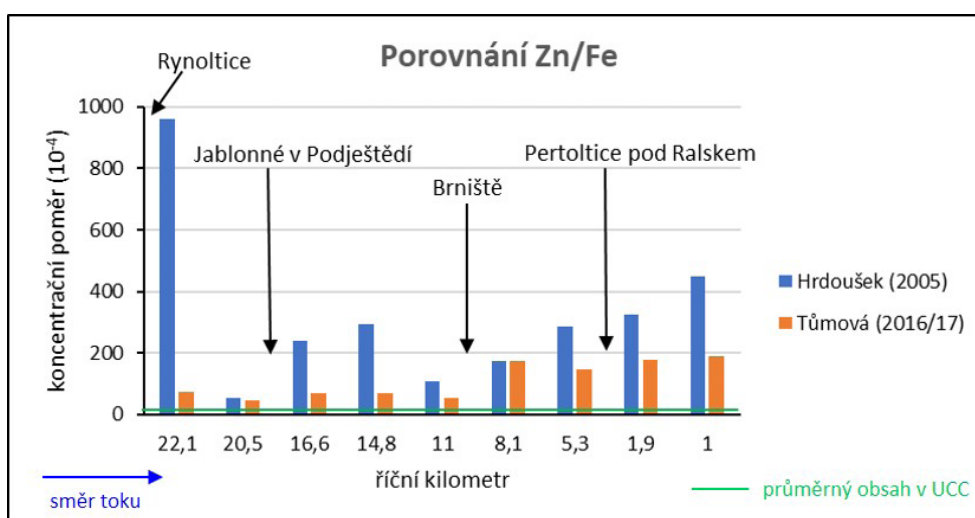
Obr. 12: Poměr Pb/Fe v korytových sedimentech Panenského potoka a Ploučnice

3.3 Porovnání vývoje znečištění korytových sedimentů v čase

Výsledky analýz korytových sedimentů Panenského potoka a také Ploučnice (Hrubešová, 2017) byly porovnány s výsledky starších analýz Buňatové (1993) a Hrdouška (2005). Tato odběrová místa byla porovnávána s místy odběru uváděných v této práci a na základě toho zvoleny přibližně odpovídající nejbližší říční kilometry.

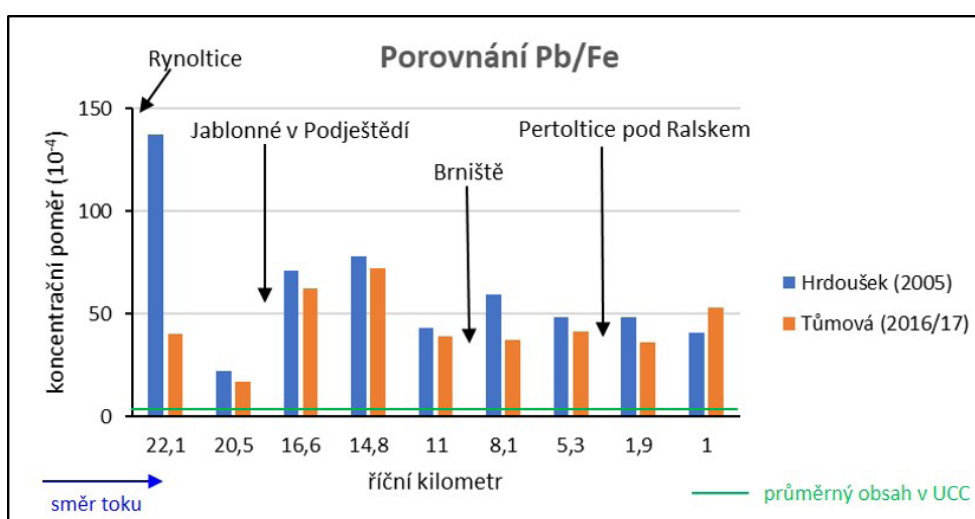
3.3.1 Panenský potok

Obrázek 13 znázorňuje změny poměru Zn/Fe v letech 2005 a 2016/17. Při srovnání poměrů Zn/Fe je patrný výrazný pokles koncentrací (u většiny minimálně na polovinu oproti roku 2005). Nejvýraznější pokles je vidět na 22,1 říčním kilometru pod obcí Rynoltice. Poměr Zn/Fe vypočtený z dat, uváděných Hrdouškem (2005), zde byl $960 \cdot 10^{-4}$ oproti současnému $73 \cdot 10^{-4}$. V průběhu zhruba jednoho desetiletí zde tedy nastal pokles o víc než jeden řád. Přesto při srovnání současného poměru Zn/Fe s UCC $17 \cdot 10^{-4}$ je i dnes v tomto úseku poměr přibližně čtyřnásobný. Je zřejmé, že před asi deseti lety byl v Rynolticích poměrně významný zdroj znečištění zinkem.



Obr. 13: Porovnání poměru Zn/Fe v roce 2005 a 2016/17

Při srovnání poměrů Pb/Fe (obr. 14) došlo v minulém desetiletí k podstatně menšímu poklesu než u Zn. Největší pokles lze opět pozorovat na 22,1 říčním kilometru (stejně jako v případě porovnání poměru Zn/Fe). Pokles není tak markantní jako v případě poměru Zn/Fe, ale přesto je dost výrazný. Koncentrace poměru Pb/Fe byla v roce 2005 $140 \cdot 10^{-4}$, nyní je kolem $40 \cdot 10^{-4}$, tedy pokles skoro na čtvrtinu.



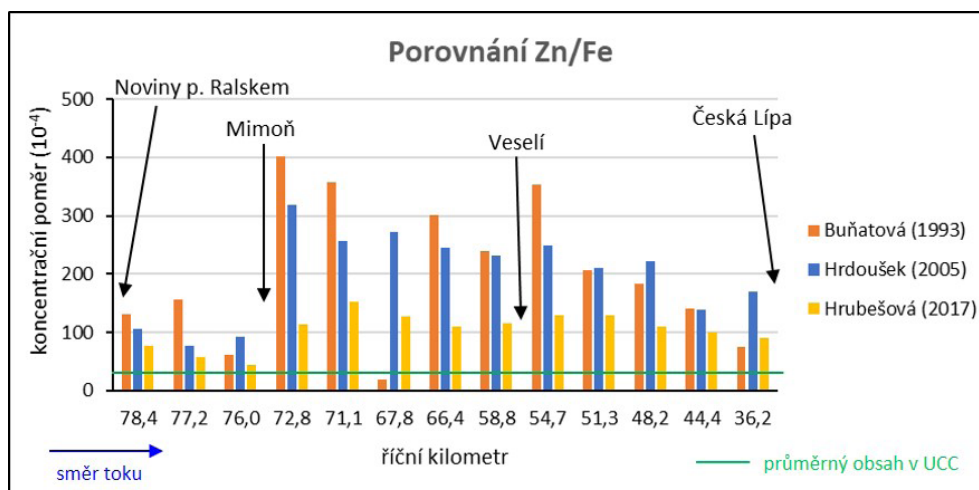
Obr. 14: Porovnání poměru Pb/Fe v roce 2005 a 2016/17

V případě tohoto vzorku z říčního kilometru 22,1 pod Rynolticemi (kde je vidět největší pokles u obou poměrů (obr. 13, 14)) je velice pravděpodobné, že tento vzorek od Hrdouška (2005) byl odebrán na ještě nerevitalizovaném úseku Panenského potoka. Revitalizace byla dokončena v roce 2015

(List opatření: Revitalizace Panenského potoka po Rynoltice, dostupné na: http://www.poh.cz/VHP/pdp/listy_opatreni/LO_pdf/OHL212062.pdf, 2017). Z této skutečnosti a vysokých historických rozdílů koncentrací jednotlivých poměrů pod obcí Rynoltice, vyplývá tedy pravděpodobný vliv podniku na zpracování a recyklaci odpadů v Rynolticích (do roku 1992 koncernový podnik Československého uranového průmyslu).

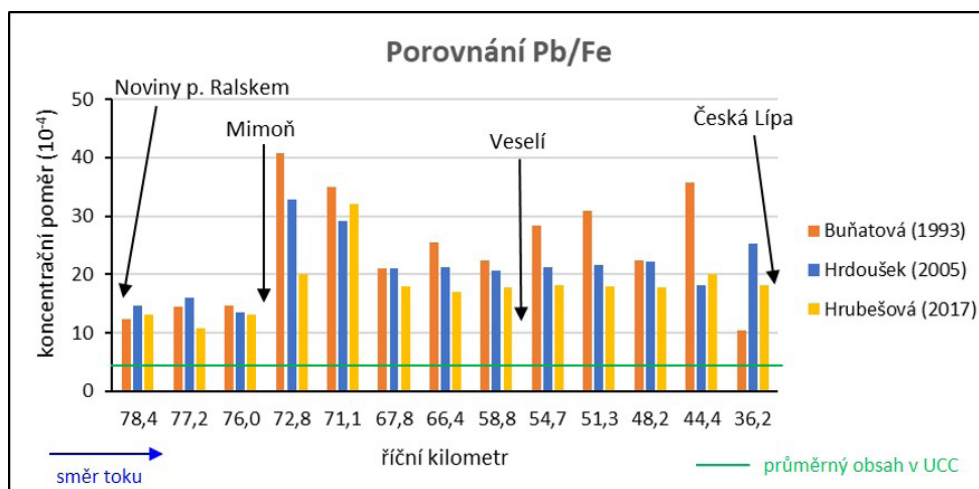
3.3.2 Ploučnice

Na obrázku 15 je pokles poměru Zn/Fe mezi lety 1993 a 2016, a to asi na polovinu. Nejvýraznější pokles koncentrací poměru Zn/Fe nastává pod Mimoní, na říčním kilometru 72,8. Ten bude pravděpodobně způsoben snížením antropogenním vlivem Mimoně (Hrubešová, 2017).



Obr. 15: Porovnání poměru Zn/Fe v letech 1993, 2005 a 2017

V případě srovnání poměrů Pb/Fe (obr. 16) z let 2005 a 2016 nastal pokles jen minimální, se dvěma výjimkami, a to pod Mimoní na říčním kilometru 72,8 a před Českou Lípou na říčním kilometru 36,2. Ovšem při porovnání koncentrací jednotlivých poměrů v roce 1993 a 2016, nastal zřetelný pokles ve většině případů přibližně o třetinu. Nejnápadnější rozdíl je opět pod Mimoní, kdy koncentrace poměru Pb/Fe z roku 1993 je $40 \cdot 10^{-4}$ a v roce 2016 o polovinu nižší, tedy $20 \cdot 10^{-4}$. Nicméně koncentrace Pb jsou stále více než čtyřnásobné oproti UCC.



Obr. 16: Porovnání poměru Pb/Fe v letech 1993, 2005 a 2017

4. Závěry

Analýzy nivních i korytových sedimentů ukazují až překvapivé znečištění Zn a Pb v současném korytě Panenského potoka. Potvrdil se vliv zinkovny v Brništi, která dnes patří k hlavním zdrojům kontaminace Zn Panenského potoka. Může při tom jít i o přepracování starších uloženin znečištěných provozem zinkovny už v minulosti. Dřívější analýzy korytových sedimentů a současná analýza starších sedimentů pod Rynolticemi (ŠPP19) ale ukazují, že v minulosti hrál roli zdroj Zn i provoz podniku GESTA a.s. nebo jeho předchůdců.

Pod městem Jablonné v Podještědí jsme našli vysoké koncentrace Pb (až 15krát vyšší, než je průměrné složení zemské kůry). Projevuje se zde výrazný vliv dřívějšího sklářského průmyslu (brusírna olovnatého křišťálu), který měl provoz na Železném potoce (přes Heřmanický potok je to přítok Panenského potoka) – v této oblasti jsou v korytových sedimentech koncentrace Pb až 50krát vyšší než obsah v zemské kůře. Vzhledem k vysokým koncentracím Pb v Panenském potoce se sklářský průmysl jeví jako trvalý zdroj kontaminace, ačkoli olovnatý křišťál se už zde nevyrábí a ani nebrousí. Někde v říčním systému Panenského potoka či jeho přítoků došlo v minulosti ke kumulaci znečištění, které se odtud pořád vyplavuje.

Současné znečištění Pb a Zn v Ploučnici už dnes tedy není hlavně důsledkem historické těžby uranu. Koncentrace Zn a Pb v Ploučnici jsou po soutoku s Panenským potokem přibližně o třetinu vyšší než před soutokem. Je tedy patrný vliv kontaminace Panenského potoka na kontaminaci Ploučnice.

Při porovnání současných analýz sedimentů s historickými výsledky získanými Buňatovou (1993) a Hrdouškem (2005) jsme zjistili, že dochází k poklesu koncentrací Zn a Pb v čase. Maximální znečištění nivních sedimentů Ploučnice zinkem ale v úseku pod Mimoní a na Borečku nastalo v době vrcholu znečišťování z těžby uranu, později pak jen velmi mírně klesalo v důsledku přetrvávajícího vlivu zdrojů v povodí Panenského potoka.

Poděkování

Práce byla vypracována na základě podpory studentského grantového projektu „Historický vývoj znečištění řeky Ploučnice“ z Univerzity Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem a projektu GAČR č. 15-00340S. Laboratorní analýzy byly provedeny v Laboratoři environmentální geochemické analýzy na ÚACH v Řeži, jmenovité poděkování patří P. Vormovi a M. Maříkové.

Seznam literatury

BRANDVOLD A. LYNN, MCLEMORE T. VIRGINIA (1998) A study of the analytical variation of sampling and analysis of stream-sediments from areas contaminated by mining and milling. *Journal of Geochemical Exploration* 64, pp. 185–196.

BUŇATOVÁ V. (1993) Kontaminace říčních a nivních sedimentů řeky Ploučnice těžkými kovy. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha.

CONCAS A., ARDAU C., CRISTINI A., ZUDDAS P., CAO G. (2006) Mobility of heavy metals from tailings to stream waters in a mining activity contaminated site. *Chemosphere* 63, pp. 244–253.

ČESKÝ RYBÁŘSKÝ SVAZ MO MIMONĚ (2017) Vybráno z kroniky 2. část. Online na: <http://mocrs-mimon.webnode.cz/historie2/>. [cit.2017–10–06]

EMAILOVÁ KOMUNIKACE s p. Truxou z firmy Apollo Metal ze dne 26.2.2017

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, pp. 409–417.

FAMĚRA M., BÁBEK O., MATYS GRYGAR T., NOVÁKOVÁ T. (2013) Distribution of heavy-metal contamination in regulated river-channel deposits: a magnetic susceptibility and grainsize approach; River Morava, Czech Republic, *Water Air and Soil Pollution* 224(5), pp. 15–25.

FÖRSTNER U. (2004) Traceability of sediment analysis. *Trends in Analytical Chemistry* 23, pp. 217–236.

GOSAR M., MILER M. (2011) Anthropogenic metal loads and their sources in stream sediments of the Meža River catchment area (NE Slovenia). *Applied Geochemistry* 26, pp. 1855–1866.

HANSLÍK E., MANSFELD A., JUSTÝN J., MOUCHA V., ŠIMONEK P. (2002) Vliv těžby uranových rud na vývoj kontaminace hydrosféry Ploučnice v období 1966-2000. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka Praha, str. 148, ISBN 80-85900-43-2.

HANSLÍK E., MOUCHA V., NEZNAL M. A KOL. (1990) Kontaminace litorálního pásma Ploučnice radioaktivními látkami. Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka Praha, str. 23,

HILLIER, S., SUZUKI, K., COTTER-HOWELLS, J. (2001) Quantitative determination of cerussite (lead carbonate) by X-ray powder diffraction and interferences for lead speciation and transport in stream sediments from a former lead mining area in Scotland. *Applied Geochemistry* 16, pp. 597–608.

HOŠEK M. (2014) Kontaminace nivy Ploučnice těžkými kovy ve vztahu k její architektuře. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha.

HRDOUŠEK F. (2005) Těžké kovy v sedimentech Panenského potoka a středního toku Ploučnice. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha.

HRUBEŠOVÁ D. (2017) Analýza znečištění korytových sedimentů Ploučnice. Diplomová práce, Fakulta životního prostředí UJEP, Ústí nad Labem.

HUDSON-EDWARDS, K.A., MACKLIN, M.G., CURTIS, C.D., VAUGHAN, D.J. (1996) Processes of formation and distribution of Pb-, Zn-, Cd-, and Cu-bearing minerals in the Tyne Basin, Northeast England: implications for metalcontaminated river systems. *Environmental Science and Technology* 30, pp. 72–80.

CHOE E., FREEK VAN DER MEER, FRANK VAN RUITENBEEK, HARALD VAN DER WERFF, BOUDEWIJN DE SMETH, KYOUNG-WOONG K. (2008) Mapping of heavy metal pollution in stream sediments using combined geochemistry, field spectroscopy, and hyperspectral remote sensing: A case study of the Rodalquilar mining area, SE Spain. *Remote Sensing of Environment* 112, pp. 3222–3233.

KAFKA J. (editor) (2003) Rudné a uranové hornictví České republiky. Nakladatelství ANAGRAM s.r.o, DIAMO, str. 647, ISBN 80-86331-67-9.

KIM K.-W., MYUNG J.-H., AHN J.S., CHON H.-T. (1998) Heavy metal contamination in dusts and stream sediments in the Taejon area, Korea. *Journal of Geochemical Exploration* 64, pp. 409–419.

KOLÁŘ J. (2004) Distribuce vybraných těžkých kovů v sedimentech horního toku Ploučnice. Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Praha.

KÜHN J. (1996) Distribuce uranu a vybraných těžkých kovů v sedimentech údolní nivy Ploučnice. Disertační práce, Přírodovědecká fakulta, Karlova Univerzita, Praha.

KÜHN P. (1997) Radioaktivní znečištění údolní nivy Ploučnice v bývalém VVP Ralsko. *Bezděz 5, Okresní vlastivědné museum Česká Lípa, Czech Republic*, ISBN 80-900896-4-X.

MACKLIN M.G., BREWER P.A., HUDSON-EDWARDS K.A., BIRD G., COULTHARD T.J., DENNIS I.A., LECHLER P.J., MILLER J.R., TURNER J.N. (2006) A geomorphological approach to the management of rivers contaminated by metal mining. *Geomorphology* 79, pp. 423–447.

MAJEROVÁ L., MATYS GRYGAR T., ELZNICOVÁ J. (2013) Znečištění nivních sedimentů řeky Ploučnice v oblasti Mimoně a České Lípy rizikovými prvky. *Studia OECOLOGICA* ročník VII, číslo 2, Fakulta životního prostředí UJEP, Ústí nad Labem.

MATYS GRYGAR T., SVĚTLÍK I., LISÁ L., KOPTÍKOVÁ L., BAJER A., WRAY S.D., ETTLER V., MIHALJEVIČ M., NOVÁKOVÁ T., KOUBOVÁ M., NOVÁK J., MÁČKA Z., SMETANA M. (2010) Geochemical tools for the stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Strážnické Pomoraví, Czech Republic from the last millenium. *CATENA* 80, pp. 106–121.

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, pp. 233–245.

MATYS GRYGAR T., ELZNICOVA J., BÁBEK O., HOŠEK M. (2014) 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* 48, pp. 1–15.

MATYS GRYGAR T., ELZNICOVÁ J., TŮMOVÁ Š., FAMĚRA M., KISS T. (2016) Floodplain architectures of an actively meandering river (the Ploučnice River, the Czech Republic) as revealed by the distribution of pollution and electrical resistivity tomography. *Geomorphology* 254, pp. 41–56.

MATYS GRYGAR, T., POPELKA, J. (2016) Revisiting geochemical methods of distinguishing natural concentrations and pollution by risk elements in fluvial sediments. *Journal of Geochemical Exploration* 170, pp. 39–57.

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ (2017) Vyjádření dle § 11, odst. 2 zákona č. 76/2002 Sb. o integrované prevenci k žádosti o vydání integrovaného povolení, GESTA a.s. Rynoltice. Online na: <http://www.mzp.cz/www/ippc.nsf/> [cit.2016–14–12]

NOTEBAERT B., HOUBRECHTS G., VERSTRAETEN G., BROOHAERTS 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* 90-1, pp. 31–50.

NOVÁKOVÁ T., MATYS GRYGAR T., ELZNICOVÁ J. (2014) Analýza sedimentárních záznamů – hodnocení kontaminace nivních sedimentů. Fakulta životního prostředí UJEP, Ústí nad Labem.

ODUKOYA M. ABIODUN A AKANDE OLUMUYIWA (2015) Metal contamination assessment in the urban stream sediments and tributaries of coastal area southwest Nigeria. *Chin. J. Geochem* 34(3), pp. 431–446.

PAVLAS, P. (2015) Geomorfologické sledování dílčích procesů eroze a sedimentace ve vybraném úseku přirozeně meandrujícího toku Ploučnice. Diplomová práce, Fakulta životního prostředí UJEP, Ústí nad Labem.

PESTANA M.H.D., MILTON L.L., TEIXEIRA E.C. (1997) Heavy metals in stream sediments from copper and gold mining areas in southern Brasil. *Jornal of Geochemical Exploration* 58, pp. 133–143.

POVODÍ OHŘE (2014) Dokumentace oblastí s významným povodňovým rizikem. Zpráva - Panenský potok. Online na: http://www.poh.cz/VHP/pdp/OsVPR/DOsVPR/10100181_1_POH-37_Panensky.pdf. [cit.2016–13–12]

POVODÍ OHŘE (2017) List opatření: Revitalizace Panenského potoka po Rynoltice. Online na: http://www.poh.cz/VHP/pdp/listy_opatreni/LO_pdf/OHL212062.pdf. [cit.2017–2–03]

PRECIOSA A.S. (2017) Historie skupiny PRECIOSA. Online na : <https://www.preciosa.com/cs/history> [cit.2017–10–03]

RUDNICK R., GAO, S. (2003) Composition of the continental crust. In: Rudnick, R.L., Holland, H.D., Turekian, K.K. (Eds.), *The Crust Treatise on Geochemistry 3*. Elsevier–Pergamon, Oxford, pp. 1–64.

SEKABIRA K., ORYEM ORIGA H., BASAMBA T. A., MUTUMBA G., KAKUDIDI E. (2010) Assessment of heavy metal pollution in the urban stream sediments and its tributaries. *Int. J. Environ. Sci. Tech.* 7 (3), pp. 435–446.

Sine nomine (2017) Historie obce Rynoltice. Online na : <http://www.rynoltice.cz/zajimavosti/historie/> [cit.2017–3–02]

SLABÁ E. (2015) Posouzení navržených revitalizačních opatření řeky Ploučnice u Mimoně z hlediska remobilizace historické kontaminace. Diplomová práce, Fakulta životního prostředí UJEP, Ústí nad Labem.

SLEZÁK J. (2001) Historie těžby uranu v oblasti Stráže pod Ralskem v severočeské křídě a hydrogeologie. Sborník geologických věd – hydrogeologie, inženýrská geologie, 21, ČGÚ Praha, str. 5–36.

SWENNEN R., VAN DER SLUYS J. (1998) Zn, Pb, Cu and As distribution patterns in overbank and medium-order stream sediment samples: their use in exploration and environmental geochemistry. *Journal of Geochemical Exploration* 65, pp. 27–45.

TŮMOVÁ Š. (2015) Kontaminace nivních sedimentů řeky Ploučnice těžkými kovy a uranem. Diplomová práce, Fakulta životního prostředí UJEP, Ústí nad Labem.

ÚSTNÍ SDĚLENÍ p. Kouckého ze společnosti Preciosa a.s. v Jablonci nad Nisou ze dne 26.4.2017.

VÍCHOVÁ A. (2012) Rybníční soustava a historická vodní díla mezi Jablonným a Lemberkem. Bakalářská práce. FP-TUL. Liberec.

WALLING, D.E., HE, Q., (1997) Use of fallout Cs-137 in investigations of overbank sediment deposition on river floodplains. *Catena* 29 (3–4), pp. 263–282.