

Možnosti hodnocení zatížení říčních sedimentů stopovými prvky na příkladu řeky Svatky a jejích přítoků

Possibilities of evaluation of trace element loading of river sediments on the example of the Svatka River and its tributaries

PAVEL KAŠPERÁK¹ – DAGMAR KAŠPERÁKOVÁ² – EVA GERŠLOVÁ¹ – MILAN GERŠL³

¹ Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, 602 00 Brno; kasperak.pavel@muhodonin.cz

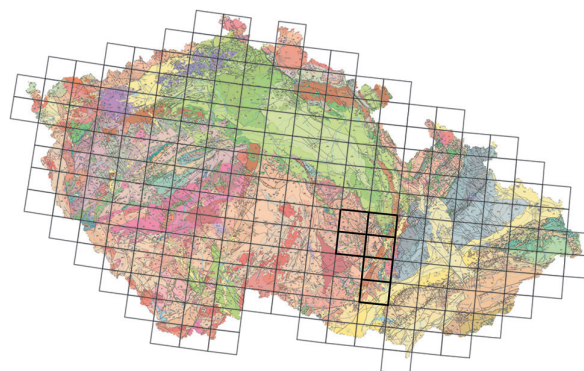
² Česká geologická služba, Leitnerova 204, 602 00 Brno

³ Agronomická fakulta, Mendelova univerzita v Brně, Zemědělská 1, 613 00 Brno

Please cite this article as: Kašperák, P. – Kašperáková, D. – Geršlová, E – Geršl, M (2021): Possibilities of evaluation of trace element loading of river sediments on the example of the Svatka River and its tributaries. – Geoscience Research Reports, 54, 2, 117–122. (in Czech)

Key words: natural geochemical background, enrichment factor, reference elements, trace elements, river sediment, Svatka River

Summary: Most methods of evaluating river system contamination use an enrichment factor, but there is no consensus concerning the specific values of the natural geochemical background to be. This is critical for evaluation of the anthropogenic loading. Taking into account that the final evaluation is strongly dependent on the choice of this parameter, the aim of the paper is to show the importance of the choice of the natural background in assessing the pollution degree of river sediments. Element concentrations of the surrounding rocks are considered to be the natural geochemical background. The Svatka River springs in the Žďárské vrchy Highlands. It flows through crystalline rocks in upstream, and further then through metamorphic volcanic rocks, sediments of the Boskovice furrow and plutonic rocks of the Brno Massif. Further on, it flows through a straight watercourse over the plain of the Dyje-Svatka deep valley, and the downstream flows through



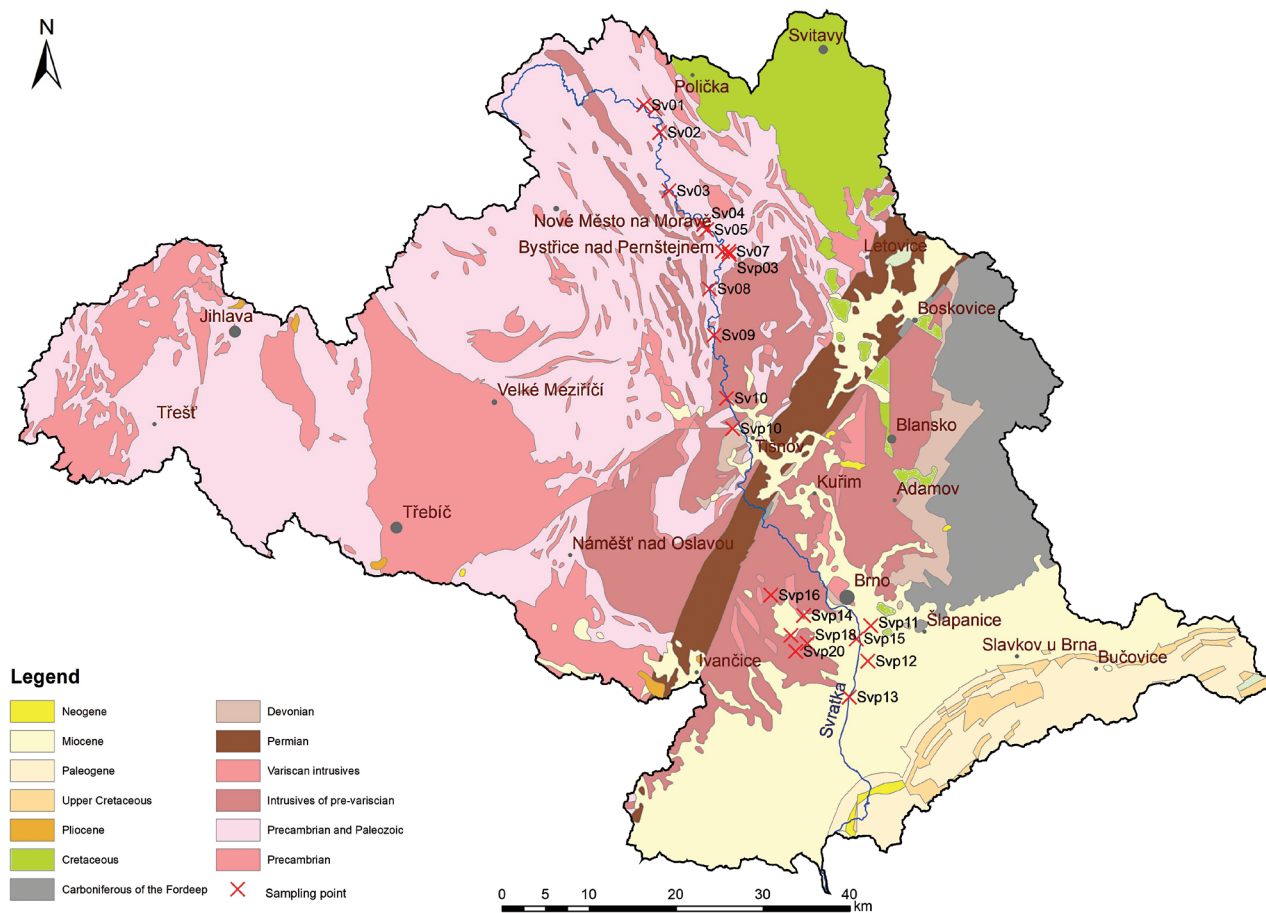
24-11 Nové Město na Moravě, 24-12 Letovice, 24-13 Bystřice nad Pernštejnem, 24-14 Boskovice, 24-32 Brno, 24-34 Ivančice

Miocene sediments of the Carpathian foredeep and flysch units of the Western Carpathians (Fig. 1). 24 samples of river sediments were taken from the Svatka River and its tributaries (Fig. 1). The samples were decomposed in a solution of 1 ml HF (40%) and 3 ml HNO₃ (65%). The Al, Ti and As contents were determined by AAS, the Pb, Zr contents were determined by FAAS, and Cr and Ni element contents were determined by ICP-MS (Table 2). The Enrichment Factor (EF) was calculated for each sample using Al, Ti and Zr as reference elements and recommended concentration of the natural background values in Table 1. The resulting EF values are very different (Fig. 2a, b). The results of the statistical processing for lead, arsenic, nickel and chromium (Fig. 3a–d) using the reference elements titanium, aluminium and zirconium demonstrated that the choice of the reference element is not the main factor that significantly influences the final evaluation. The choice of the appropriate natural geochemical background value is absolutely crucial for the evaluation of the anthropogenic loading.

Svatka pramení ve Žďárských vrších, kde v oblasti horního toku protéká horninami krystalinického fundamentu, následně oblastí tvořenou metamorfovanými vulkanickými horninami, pokračuje na jihovýchod přes Boskovickou brázdou a brněnský masiv a dále protéká napřímeným korytem rovinou Dyjskosvrateckého úvalu, který je tvořen miocénem karpatské předhlubně a flyšovými jednotkami Západních Karpat (obr. 1). Plocha povodí Svatky je 7 118,7 km², délka toku je 173,9 km, absolutní spád řeky od pramenné oblasti po ústí je 613 m.

Obsah rizikových prvků v říčních sedimentech představuje součet přirozeného pozadí a antropogenní zátěže

oblasti. Pro rozlišení těchto dvou složek je důležité zvolit správný postup stanovení přirozeného pozadí. Za přirozené geochemické pozadí jsou považovány koncentrace prvků, které odpovídají koncentracím v horninách daného povodí. Existuje řada doporučení, postupů a metodik, které vycházejí z metod geochemické prospekce a jsou využívány při hodnocení stupně znečištění životního prostředí. Základní koncept využívá tzv. klark, což je hodnota průměrného obsahu prvku ve vrchní zemské kůře (Rudnick – Gao 2003). Systematické studie, vycházející ze značného množství analýz, dokládají konzistentní a vyrovnané výsledky pro hlavní horninotvorné (tj. litofilní) prvky, ke kterým



Obr. 1. Pozice odebraných vzorků dnových sedimentů řeky Svatky a jejích přítoků. Výstup ze systému ArcGIS (upraveno podle www.geology.cz).

Fig. 1. Position of taken samples of bottom sediments of the Svatka River and its tributaries. Output from the ArcGIS system (modified according to www.geology.cz).

řadíme např. také prvky vzácných zemin nebo lithium a rubidium. Nicméně stopové prvky vykazují ve svých výsledcích větší variabilitu. Přehledné zhodnocení všech postupů a metodik, včetně tabulárních hodnot pro jednotlivé prvky, je uvedeno v publikaci Rudnicka a Gaa (2003). Během sedimentace a zvětvávání dochází k přirozené redistribuci stopových prvků podle jejich rozpustnosti anebo odolnosti, resp. mobility v daném prostředí (Vöröš et al. 2019). V případě extrémní kontaminace prostředí způsobené intenzivním využíváním dané lokality, např. těžbou nerostných surovin nebo přítomností skládky, dochází k další zřetelné redistribuci (Vöröš et al. 2016). Z toho vyplývá, že koncentrace rozpustnějších prvků v jemnozrnných sedimentech (prvky alkalických zemin, alkalické prvky a dále B, Rh, Mo, Au a U) nereprezentují obsahy prvků ve snosové oblasti. Na druhé straně např. prvky Ti, Zr nebo Pb jsou více odolné a jejich obsahy odpovídají geologickému podloží (Taylor – McLennan 1985). Výsledné zastoupení daného prvku je rovněž ovlivněno dalšími vlastnostmi sedimentačního prostředí, respektive zrnitostí, unášecí rychlostí vodního proudu, úpravami koryta toku nebo množstvím organické hmoty. Z těchto důvodů se doporučuje podrobit datový soubor standardizaci. Výsledný standardizovaný ukazatel pak představuje celkovou intenzitu zkoumaného

jevu, které by bylo dosaženo v souboru, jehož strukturální uspořádání by bylo shodné se strukturou standardu. Pro výpočet přirozeného pozadí říčních sedimentů je vhodné použít hodnoty břidlic (Wedepohl 1995, Turekian – Wedepohl 1961), nikoliv svrchní zemské kůry. Hodnoty přirozeného pozadí se používají při výpočtu faktoru nabohacení (EF). Ten je definován jako minimální faktor, o který je hmotnostní procento sledovaného prvku větší než průměrný výskyt tohoto prvku v zemské kůře.

Většina moderních hodnocení kontaminace říčních systémů využívá faktoru nabohacení (Nováková et al. 2016, Sedláček et al. 2017, Vöröš et al. 2019), nepanuje zde však jednotný názor, jaké konkrétní hodnoty přirozeného geochemického pozadí mají být zvoleny. Vzhledem k tomu, že výsledné hodnocení je silně závislé na volbě uvedeného parametru, je cílem příspěvku ukázat, jak významný je vliv volby přirozeného pozadí při posuzování stupně znečištění říčních sedimentů.

Metodika

Z toku řeky Svatky a jejích přítoků (Bílý potok, Trestenský potok, Loučka, Černovický potok, Leskava, Aušperský

potok, Střelický potok, Nebovidský potok, Bobrava, Troubský potok) bylo v letech 2007–2008 odebráno 24 vzorků říčních sedimentů (obr. 1). Po odstranění svrchní vrstvy sedimentu bylo 500 g vzorku vysušeno při pokojové teplotě, zhomogenizováno a síťováno na síť 0,063 mm. Vzorky byly rozloženy v roztoku 1 ml HF (40%) a 3 ml HNO₃ (65%). Obsah Al, Ti, As byl stanoven metodou AAS (Perkin-Elmer Analyst 200), obsah Zr byl stanoven FAAS, obsah Pb, Cr a Ni byl stanoven pomocí ICP-MS Thermo Scientific X, řada 2. Analytické slepé vzorky byly zpracovány stejným způsobem jako reálné vzorky. Limity detekce pro prvky jsou Al = 0,01 %; Ti = 7 µg · g⁻¹; Zr = 1 µg · g⁻¹; As = 0,1 µg · g⁻¹; Pb = 1 µg · g⁻¹, Ni = 5 µg · g⁻¹ a Cr = 2 µg · g⁻¹.

Pro každý vzorek byla vypočtena hodnota faktoru nabohacení (*Enrichment Factor* – *EF*) podle vzorce: $EF = (A/A_n)/(B/B_n)$,

kde

A = obsah hodnoceného prvku ve vzorku,

B = obsah zvoleného referenčního prvku vzorku,

A_n = obsah přirozeného pozadí zkoumaného prvku podle literatury,

B_n = obsah přirozeného pozadí referenčního prvku podle literatury.

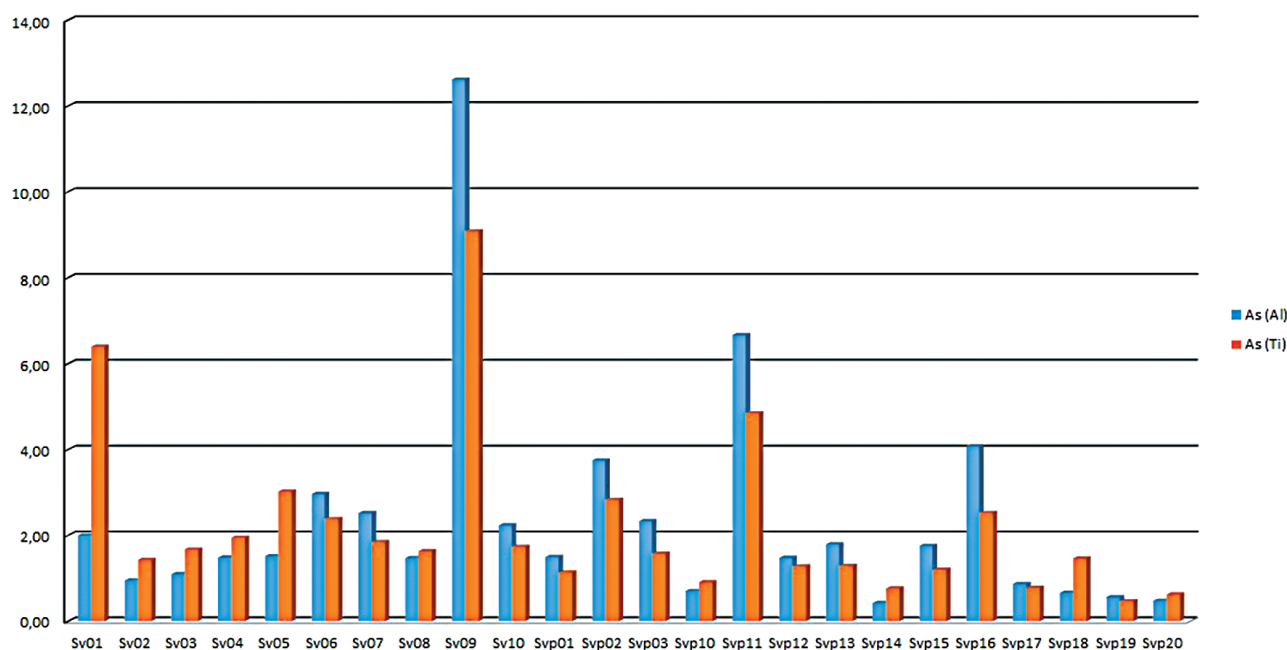
Kategorie nabohacení (Loska – Wiechula 2003): podlimitní nabohacení (EF < 2), mírné nabohacení (EF = 2–5), významné nabohacení (EF = 5–20), vysoké nabohacení (EF = 20–40) a extrémně vysoké nabohacení (EF > 40).

Výsledky a diskuse

Prvním krokem hodnocení je vždy výběr referenčního prvku a hodnoty přirozeného pozadí. Referenční prvek je ten, který má v rámci posuzovaných vzorků nejmenší rozptyl. Většina studií využívá jako referenční prvek hliník, alternativou je titan nebo zirkonium. Při výběru referenčního prvku se doporučuje zohlednit geologickou stavbu oblasti. V případě povodí řeky Svratky je výrazný rozdíl mezi horním a dolním tokem. Na horním toku se nacházejí horniny krystalického fundamentu, zatímco na dolním toku prochází Svratka sedimentárními horninami miocénu. Distribuce Al₂O₃ v sedimentech podél toku je vyrovnaná,

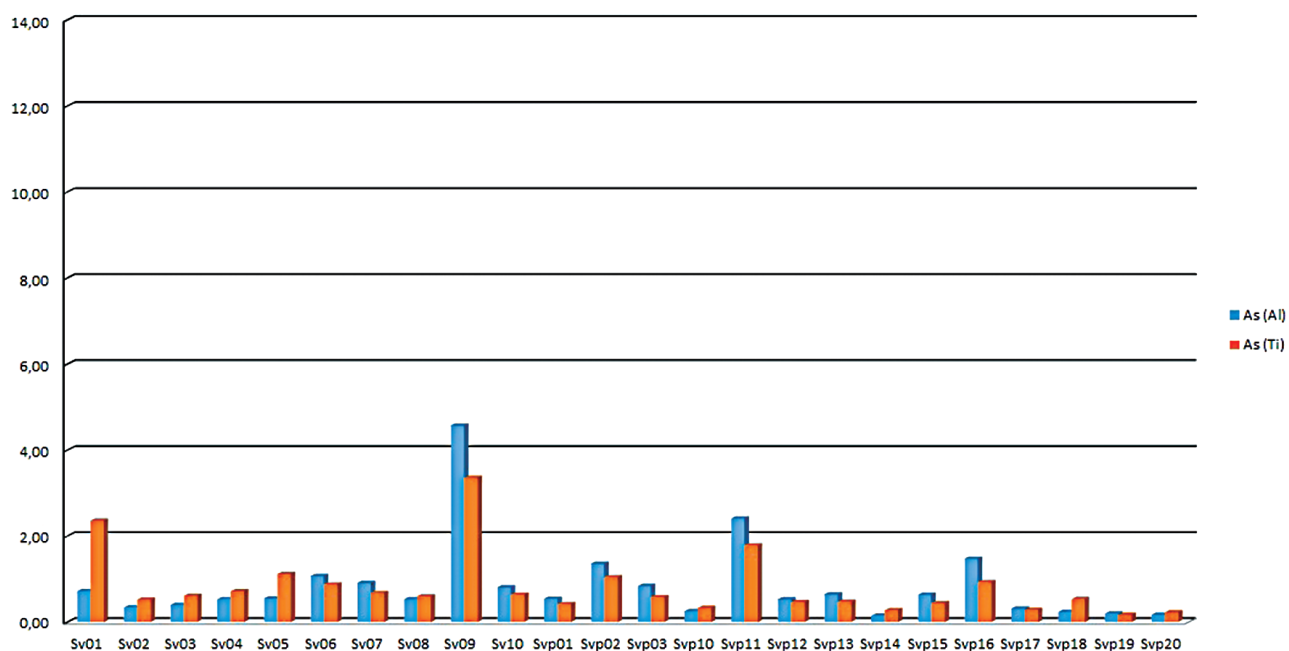
Tabulka 1. Koncentrace referenčních a zájmových prvků používaných ve výpočtech pro stanovení faktoru nabohacení
Table 1. Concentration of reference and evaluated elements used in calculations of enrichment factor

ID	Source of data	Reference elements (µg · g ⁻¹)			Evaluated elements (µg · g ⁻¹)			
		Al	Ti	Zr	As	Cr	Ni	Pb
A	Rudnick – Gao 2003	81512	3836	193	4,8	92	47	17
B	Wedepohl 1995	79660	3235	237	2,0	35	19	17
C	Taylor – McLennan 1985	80295	2997	240	1,5	85	44	17
D	Turekian – Wedepohl 1961	80000	4600	160	13,0	90	68	20



Obr. 2a. Faktor nabohacení (EF) arzenem pro vzorky říčních sedimentů Svratky za použití přirozeného pozadí dle Rudnicka a Gaa (2003), pro svrchní kontinentální kůru.

Fig. 2a. Enrichment factor (EF) for As in the Svratka River sediments using natural geochemical background according to Rudnick and Gao (2003), for the upper continental crust.



Obr. 2b. Faktor nabohacení (EF) arzenem pro vzorky říčních sedimentů Svratky za použití přirozeného pozadí dle Turekiana a Wedepohla (1961) pro břidlice.

Fig. 2b. Enrichment factor (EF) for As in the samples of the Svratka River sediments using natural background according to Turekian and Wedepohl (1961) for shales.

Tabulka 2. Obsah prvků v říčních sedimentech Svratky

Table 2. Content of elements in the river sediments of the Svratka River

Sample	sampling location	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Zr	As	Pb	Ni	Cr
		wt. %	wt. %	[μg · g ⁻¹]	[μg · g ⁻¹]	[μg · g ⁻¹]	[μg · g ⁻¹]	[μg · g ⁻¹]
Sv01	Svratka River	7,71	0,10	49,2	4,8	15,3	331,0	629,0
Sv02	Svratka River	9,37	0,26	93,2	2,8	10,6	363,0	684,0
Sv03	Svratka River	11,34	0,31	115,3	3,9	13,5	217,0	390,0
Sv04	Svratka River	23,09	0,73	117,7	10,7	4,3	358,3	616,0
Sv05	Svratka River	12,44	0,26	87,3	5,9	11,5	195,9	342,0
Sv06	Svratka River	12,97	0,67	197,3	12,0	38,9	77,7	137,0
Sv07	Nameless watercourse	13,22	0,75	228,7	10,4	30,0	116,0	246,0
Sv08	Svratka River	12,8	0,48	155,6	5,9	12,8	122,1	294,0
Sv09	Svratka River	13,17	0,76	293,6	51,8	19,3	67,0	137,0
Sv10	Svratka River	15,47	0,83	280,9	10,8	20,2	54,6	123,0
Svp01	Stream Bílý potok	11,29	0,62	217,1	5,3	34,6	163,0	308,0
Svp02	Stream Tresenský potok	12,91	0,71	176,2	15,1	19,0	154,0	253,0
Svp03	Stream Tresenský potok	13,17	0,81	257,4	9,6	22,2	81,0	109,0
Svp10	Loučka River	10,82	0,35	126,0	2,4	17,4	358,0	889,0
Svp11	Stream Černovický potok	10,15	0,58	199,3	21,1	25,2	30,6	75,0
Svp12	Stream Ivanovický potok	11,06	0,53	267,4	5,1	37,6	206,8	376,0
Svp13	Stream Ivanovický potok	11,78	0,68	311,8	6,6	41,7	59,6	205,0
Svp14	Leskava River	11,22	0,26	87,9	1,5	11,5	313,2	582,0
Svp15	Leskava River	10,38	0,63	378,8	5,7	59,3	125,8	239,0
Svp16	Straem Aušperský potok	11,64	0,78	358,3	14,8	16,6	46,1	109,0
Svp17	Stream Střelický potok	12,12	0,56	246,5	3,3	65,2	219,2	431,0
Svp18	Stream Nebovidský potok	10,55	0,2	64,0	2,2	24,6	293,0	616,0
Svp19	Bobrava River	14,72	0,73	167,9	2,6	6,7	208,5	383,0
Svp20	Stream Troubský potok	15,97	0,51	159,6	2,4	6,5	221,6	411,0

bez výsledovatelné závislosti (tab. 2). Naproti tomu obsah TiO_2 je nízký, s maximy na přítocích řeky Svatky v jejím středním toku (tab. 2, obr. 1). Vysoké obsahy zirkonia jsou soustředěny do přítoků řeky Svatky v jejím dolním toku. Z uvedeného vyplývá, že v daném případě je nevhodnější jako referenční prvek použít hliník. Nerovnoměrná distribuce titanu a zirkonia naznačuje, že jsou vázány na určité oblasti horního toku. Přestože má zirkonium nejmenší směrodatnou odchylku v rámci potenciálně použitelných referenčních prvků, jeho nerovnoměrná distribuce v rámci povodí neumožňuje jeho použití.

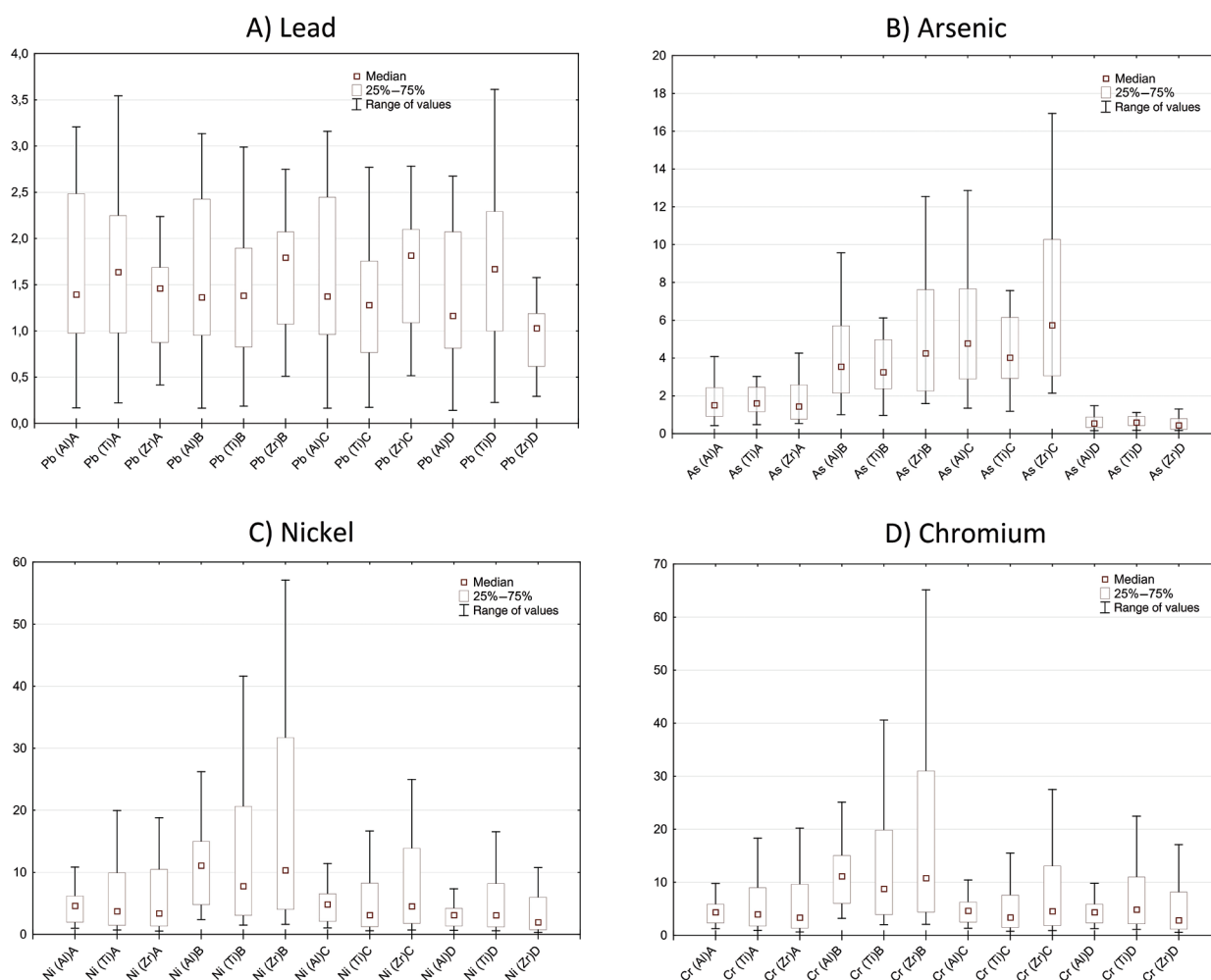
V tabulce 1 jsou uvedeny hodnoty přirozeného pozadí podle autorů. Je patrné, že koncentrace přirozeného pozadí se výrazně liší u arzenu, niklu a chromu. Pro říční sedimenty jsou obvykle doporučovány hodnoty Turekiana a Wedepohla (1961), které jsou pro arzen, nikl a olovo vyšší než u ostatních uvedených autorů (tab. 1).

Obsahy arzenu ($1,5\text{--}51,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a olova ($4,3\text{--}65,2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) byly u dnových sedimentů řeky Svatky nízké (tab. 2), naopak koncentrace chromu ($75\text{--}889 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) a niklu ($30,6\text{--}363,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$) výrazně převyšují uváděné

obsahy chromu a niklu v půdách. Obvykle uváděná hodnota přirozené akumulace niklu v půdách je $20 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, v případě chromu se hodnoty pohybují od 5 do $120 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (Adriano 2001).

Z porovnání grafů na obr. 2 je patrné, že volba hodnoty přirozeného pozadí, která byla použita pro výpočty faktoru nabohacení, významně ovlivňuje celkový výsledek a tím stanovení míry jeho antropogenní zátěže, a nejzřetelněji je to vidět právě u arzenu. Je to dáno velkým rozdílem udávané přirozené akumulace arzenu, která pro svrchní kontinentální kůru podle Rudnicka a Gaa (2003) byla stanovena $4,8 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a pro sedimentární břidlice podle Turekiana a Wedepohla (1961) již dosahuje $13,0 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ (tab. 1), což zapříčiňuje, že naprostá většina vzorků je hodnocena s podlimitním nabohacením arzenu. Nejméně výrazné jsou potom rozdíly v případě olova, což je způsobeno velmi podobnými koncentracemi referenčních prvků uváděnými jednotlivými autory (tab. 1).

Vzájemné srovnání výsledků výpočtů faktoru nabohacení pro hodnocené vzorky říčních sedimentů Svatky umožnilo zhodnocení významnosti volby přírodního



Obr. 3 Faktory nabohacení dnových sedimentů řeky Svatky pro olovo (A), arzen (B), nikl (C) a chrom (D), s referenčními prvky Al, Ti a Zr, vypočítané podle údajů uvedených v tab. 1 a 2 a vyjádřené krabicovými grafy.

Fig. 3 Enrichment Factors of bottom sediment of the Svatka River for lead (A), arsenic (B), nickel (C) and chromium (D) with reference elements Al, Ti and Zr calculated according to the data given in Tab. 1 and 2 expressed by box plots.

pozadí a referenčního prvku. Všechny výpočty pro olovo (obr. 3a) jsou srovnatelné, což je dáno srovnatelnými hodnotami přirozeného pozadí u všech autorů (tab. 1). Faktor nabohacení arzenem naopak ukazuje výrazné rozdíly (obr. 3b). Data lze rozdělit do dvou skupin podle použitého zdroje. Výpočty podle zdroje D (Turekian – Wedepohl 1961) a podle zdroje A (Rudnick – Gao 2003), které ukazují na minimální nabohacení arzenem. Naopak na vysoké nabohacení ukazují skupiny podle zdroje B (Wedepohl 1995) a zdroje C (Taylor – McLennan 1985). Nikl (obr. 3c) a chrom (obr. 3d) ukazují opět na různorodost zjištěného nabohacení podle autora, kdy se skupina B (Wedepohl 1995) výrazně odlišuje od skupin A, C a D. Výsledky statistického zpracování pro olovo, arzen, nikl a chrom (obr. 3a–d) při využití referenčních prvků titanu, hliníku a zirkonia a hodnot přirozeného pozadí podle různých autorů (tab. 1) prokázaly, že volba referenčního prvku není tím hlavním faktorem, který výrazně ovlivňuje výsledné hodnocení. Zcela zásadní je zde volba patřičné hodnoty přirozeného pozadí.

Zohlednění širší geologie zkoumané oblasti, na kterou mohl být konkrétní vzorek sedimentu navázán, by mohlo být následným logickým krokem pro určení jeho druhotného nabohacení. Například v oblastech starých krystalinických fundamentů je pravděpodobné, že většina zrn zkoumaného sedimentu pochází právě z těchto hornin a má stejné chemické složení jako podkladní horniny. Veškeré nadlimitní hodnoty, tj. hodnoty nad limitem přirozeného pozadí zkoumaných prvků, byly tedy druhotně do systému zaneseny, sediment je nabohacen a zdroj je antropogenní. U hodnot „faktoru nabohacení“, pro jejichž stanovení hraje významnou roli také velikost koncentrace referenčního prvku, je rozdíl mezi výpočty s použitím těchto prvků jen minimální (obr. 3). Rozhodující roli v konečném důsledku tak lze přiřadit vhodnému výběru koncentrace přirozeného pozadí.

Závěr

Posouzení výsledků analýz říčních sedimentů řeky Svatky různými vyhodnocovacími metodami ukázalo důležitost sjednocení metodiky hodnocení stupně znečištění říčního systému. Nejvýraznější rozdíly v hodnocení byly zjištěny u prvků nikl a chrom, a to v případě, že se použijí hodnoty pro svrchní kůru (Turekian – Wedepohl 1961, Wedepohl 1995).

Nicméně se přikláníme spíše k užití hodnot přirozeného pozadí s rozlišením pro jednotlivé typy horninového prostředí tak, jak to definovali např. Turekian a Wedepohl (1961).

Pestrá geologická stavba oblasti znamená v praxi velmi proměnlivé množství prvků vstupujících do říčního

prostředí, které ale není přímo korelovatelné, protože je určeno také formou výskytu daného prvku v hornině a jeho schopností do systému vstoupit. Na základě získaných dat je možno doporučit užívání standardizovaných hodnot přirozeného pozadí a pouze v případě výskytu pravidelných zvýšených hodnot sledovaných rizikových prvků vypracování odborné studie, která by zhodnotila přirozené pozadí pro konkrétní oblast a jeho možné vlivy na přírodní prostředí.

Poděkování. Vznik tohoto článku byl umožněn díky institucionální podpoře Masarykovy univerzity a Mendelovy univerzity v Brně. Autoři by také rádi poděkovali recenzentovi dr. Janu Sedláčkovi za cenné připomínky, které pomohly zvýšit kvalitu předloženého textu.

Literatura

- ADRIANO, D. C. (2001): Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. 2nd edition. – Springer-Verlag. New York, Berlin, Heidelberg.
- LOSKA, K. – WIECHULA, D. (2003): Application of principle component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybník Reservoir. – *Chemo* 51, 723–733.
- NOVÁKOVÁ, T. – MATYS GRYGAR, T. – KOTKOVÁ, K. – ELZNICOVÁ, J. – STRNAD, L. – MIHALJEVIČ, M. (2016): Pollution assessment using local enrichment factors: the Berounka River (Czech Republic). – *J. Soils Sedim.* 16, 3, 1081–1092.
- RUDNICK, R. L. – GAO, S. (2003): Composition of the Continental Crust. In: HOLLAND, H. D. – TUREKIAN K. K.: *Treatise on Geochemistry*, 3, 1–64. – Elsevier Ltd.
- SEDLÁČEK, J. – BÁBEK, O. – NOVÁKOVÁ, T. (2017): Sedimentary record and anthropogenic pollution of a complex, multiple source fed dam reservoirs: An example from the Nové Mlýny reservoir, Czech Republic. – *Sci. tot. Environ.* 1, 574, 1456–1471.
- TAYLOR, S. R. – MCLENNAN, S. M. (1985): *The Continental Crust: Its Composition and Evolution*. – Blackwell. Oxford.
- TUREKIAN, K. K. – WEDEPOHL, K. H. (1961): Distribution of the Elements in Some Major Units of the Earth's Crust. – *Geol. Soc. Amer. Bull.* 72, 175–192.
- VÖRÖŠ D. – ČECHOVÁ, P. – GERŠL, M. – GERŠLOVÁ, E. (2016): Geochemical Characterization of Soils from Expected Contaminated Sites in the Odra Hills and Drahany Upland. In: *MendelNet 2016: Proceedings of International PhD Students Conference*, 1031–1036. – Mendelova univerzita v Brně. Brno.
- VÖRÖŠ, D. – GERŠLOVÁ, E. – NÝVL, D. – GERŠL, M. – KUTA, J. (2019): Assessment of geogenic input into Bílina stream sediments (Czech Republic). – *Environ. Monit. Assess.* 191, 2.
- WEDEPOHL H. (1995): The composition of the continental crust. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 59, 1217–1239.