

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí



Kontaminace rizikovými prvky na Kutnohorsku a možnosti  
jejího využití v paleoenvironmentálním výzkumu

Dizertační práce

Jan Horák

Školitel: prof. RNDr. Michal Hejcman, PhD. et PhD.

Praha 2016

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracoval samostatně, a že předkládané výsledky jsou mou vlastní prací. Rovněž prohlašuji, že jsem uvedl a citoval všechny využití zdroje.

Praha 23. dubna 2016

Jan Horák

## Poděkování

Rád bych na tomto místě poděkoval. Především mé rodině, za její podporu po všechny roky mých studií. Dále chci poděkovat prof. Michalovi Hejcmanovi za inspiraci a podporu. Rovněž děkuji pracovníkům ČZU i dalších institucí, s nimiž jsem měl možnost spolupracovat.

## Abstract

The dissertation focuses on topic of using risk elements contamination as a stratigraphic marker in palaeoenvironmental research. The contamination is not studied only as itself, but is viewed as a way to analyse and interpret the sedimentary record of historical events. The contamination carries the information about its original place, its original activity, about development of the landscape.

The Kutná Hora region (central Bohemia; 49°57'0.170"N, 15°15'59.877"E) is a region of important historic mining and smelting activity. The mining started in 13<sup>th</sup> century and lasted until half of 16<sup>th</sup> century. Then only sporadic attempts of renewal were made. Spatially limited mining was renewed in second half of the 20<sup>th</sup> century. Therefore, it is highly probable to find here the contaminants in the role of stratigraphic markers. In the research were used mainly As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn as these are the most analysed in contamination studies performed in the region.

The aims of the dissertation were to answer these questions:

To characterize the contamination

- Are some risk elements typical for the contamination originating from the mining and smelting?
- If so, is their environmental (spatial, sedimentary) manifestation diversified?
- Is possible diversity spatially related to particular landscape features or areas?
- Is possible diversity connected to particular activities?

To use the answers in analysis of particular sites

- Is it possible to use the risk elements contamination as stratigraphic marker in fluvial sediments?
- How is the interpretation of particular site influenced by the whole context of regional contamination?

The core of the research is the metaanalysis of contamination data coming from region (the data obtained by our research and also from other studies). The results have brought not only basic characteristics of contamination, mainly concentrations. The crucial result was the structure of studied elemental complex. Only As, Cd, Cu, Pb and Zn are connected to contamination originating in mining and smelting. Other elements – their concentrations and spatial distributions – are uninfluenced by mining and smelting activities. More, the information about connection of As and Cd to mining and Cu, Pb and Zn to smelting was revealed. Both groups recorded with different spatial distributions. Also comparison of results by different approaches has shown that some statistical



processing (clr-transformation) of such dataset was much better for interpretation than analyses of only concentrations values.

We studied also the area of confluence of two rivers – Klejnárka (main river draining contaminated region), which is tributary to Labe (Elbe) river. The contamination is still recognizable here, but the diversity between contamination elements is not. The confluence of rivers strongly dilutes the contaminated material. The concentrations decrease. Also here clr-transformation of data enabled to analyse structures of contaminants spatial distribution unrecognizable by concentrations values.

We performed also two vertical profiles analyses. It was shown, that it is highly risky to interpret data of such origin without the complex information about regional contamination context. It was revealed by contextual interpretation of data from one of the profiles, that there is a mixing of geochemical data coming from different statistical populations. The contamination works there as only one of the factors influencing sedimentary record. The site is therefore suitable for statistical testing of two populations mixing, outliers' detection and the like.

## Obsah

1.	Úvod .....	1
2.	Výzkumy kontaminace .....	3
2.1.	Kontaminace.....	3
2.2.	Různorodost výzkumů .....	4
2.2.1.	Výzkum obecně geochemický .....	4
2.2.1.1.	Obecně geochemické procesy.....	5
2.2.1.2.	Změny forem výskytu kontaminantů .....	5
2.2.1.3.	Sorpce a desorpce .....	6
2.2.1.4.	Srážení a rozpouštění (precipitace a disoluce).....	7
2.2.1.5.	Oxidace a redukce .....	8
2.2.1.6.	Metylace a demethylace .....	8
2.2.1.7.	Mobilita .....	8
2.2.1.8.	Vybrané prvky.....	10
2.2.2.	Identifikace zdrojů kontaminace .....	16
2.2.3.	Šíření kontaminantů prostředím, prostorová a časová dynamika .....	17
2.2.4.	Vliv kontaminantů na organismy.....	18
2.2.5.	Vliv kontaminantů na člověka .....	19
2.2.6.	Studium kontaminantů coby sedimentárních markerů .....	20
3.	Kontaminanty jako sedimentární marker - vybrané aspekty konkrétních studií.....	21
3.1.	Markery .....	21
3.2.	Regiony.....	22
3.3.	Časové hledisko předmětu výzkumu.....	23
3.4.	Prostorové hledisko předmětu výzkumu .....	24
3.4.1.	Prostor obecně .....	24
3.4.2.	Půdy a půdní horizonty.....	24
3.4.3.	Aluvia .....	25
3.4.4.	Svahoviny a stržové systémy .....	31
3.4.5.	Vertikální profily v rašeliništích .....	32
3.4.6.	Jezerní sedimenty .....	34
3.4.7.	Další druhy záznamů.....	35
3.5.	Metodické postupy.....	36
3.5.1.	Vybrané proměnné.....	36

3.5.2.	Laboratorní analytické metody .....	37
3.5.3.	Statistické metody .....	37
3.5.4.	Analýzy v prostředí geografických informačních systémů (GIS).....	41
3.6.	Interpretace výsledků.....	42
4.	Souhrn úvodní části .....	45
5.	Cíle práce .....	46
6.	Kutnohorsko .....	47
6.1.	Charakteristika regionu .....	49
6.1.1.	Geologie.....	49
6.1.2.	Geomorfologie.....	56
6.1.3.	Pedologie .....	57
6.1.4.	Hydrologie .....	59
6.1.5.	Klima .....	59
6.2.	Historie dolování a hutnění .....	59
6.3.	Charakteristika hlavních kontaminantů kutnohorského revíru .....	61
6.4.	Výzkumy .....	65
6.4.1.	Obecný kontext v rámci České republiky .....	65
6.4.2.	Výzkumy na Kutnohorsku .....	65
7.	Výzkumy .....	68
7.1.	Svatoanenský rybník.....	68
7.2.	Mladý Hlízov .....	69
7.3.	Metaanalýza .....	70
7.4.	Soutok Klejnárky a Labe .....	72
8.	Diskuse.....	74
8.1.	Svatoanenský rybník.....	74
8.2.	Mladý Hlízov .....	76
8.3.	Metaanalýza .....	76
8.4.	Soutok Klejnárky a Labe .....	81
8.5.	Interpretace a diskuse v rámci celkového kontextu Kutnohorska a obecné geochemie.....	83
8.5.1.	Soubor prvků, kontext a jeho vliv na interpretaci jednotlivých výzkumů .....	83
8.5.2.	Kontaminanty – jejich zdroje, transport, sedimentace, formy .....	85
8.5.2.1.	Zdroje.....	85
8.5.2.2.	Antropogenní formy transportu.....	86
8.5.2.3.	Formy vstupující do transportu ze zdrojových prostředí .....	86

8.5.2.4.	Formy v průběhu transportu .....	87
8.5.2.5.	Eroze a resedimentace .....	88
8.5.2.6.	Procesy během sedimentace.....	88
8.5.3.	Postdepoziční procesy .....	88
8.5.3.1.	Hnojení .....	89
8.5.3.2.	Orba .....	90
8.5.3.3.	Bioturbace .....	90
8.5.3.4.	Příjem rostlinami .....	90
8.5.3.5.	Pedogeneze .....	91
8.5.3.6.	Hystereze, dlouhodobost a enrichment faktor .....	92
8.5.3.7.	Resuspenze .....	93
8.5.4.	Obecné přístupy k interpretaci profilů .....	94
8.6.	Možnosti budoucího výzkumu .....	95
9.	Závěr .....	97
9.1.	Cíle práce .....	97
9.2.	Významné poznatky .....	98
10.	Literatura .....	99
11.	Přílohy.....	128
11.1.	Přílohy k výzkumu Svatoanenský rybník.....	129
11.1.1.	Text publikované studie .....	129
	Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating .....	130
	Abstract .....	130
	Introduction.....	131
	Materials and Method.....	132
	Results .....	134
	Discussion .....	135
	Conclusions.....	137
	Acknowledgements .....	137
	References.....	138
11.1.2.	Obrázky – tištěná verze studie .....	140
11.1.3.	Tabulky – tištěná verze studie .....	146
11.2.	Přílohy k výzkumu Mladý Hlízov .....	147
11.2.1.	Cíle výzkumu .....	147
11.2.2.	Popis výzkumu .....	147

11.2.3.	Výsledky.....	147
11.2.4.	Závěr .....	155
11.3.	Přílohy k výzkumu Metaanalýza .....	156
11.3.1.	Text publikované studie .....	156
	800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic) – spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies.....	157
	Abstract .....	157
	1. Introduction.....	158
	2. Materials and methods .....	160
	3. Results .....	164
	4. Discussion .....	165
	5. Conclusions.....	170
	6. Acknowledgements .....	170
	7. References.....	171
11.3.2.	Obrázky – tištěná verze studie .....	179
11.3.3.	Obrázky – Supplementary online material ke studii .....	183
11.3.3.1.	General maps.....	183
11.3.3.2.	PCA.....	188
11.3.3.3.	Group G1 = all data.....	191
11.3.3.4.	Group G2 = 10 elements.....	201
11.3.3.5.	Group G3 = 5 elements.....	211
11.3.4.	Tabulky – tištěná verze studie .....	216
11.3.5.	Tabulky – Supplementary Online Material ke studii .....	218
11.4.	Přílohy k výzkumu soutok Klejnéřky a Labe.....	221
11.4.1.	Text publikované studie .....	221
	Contamination characteristics of the confluence of polluted and unpolluted rivers – range and spatial distribution of contaminants of a significant mining centre (Kutná Hora, Czech Republic).....	222
	Abstract .....	222
	1. Introduction.....	223
	2. Materials and Methods .....	224
	3. Results .....	226
	4. Discussion .....	226
	5. Conclusions.....	228
	6. Acknowledgements .....	228

7. References.....	228
11.4.2. Obrázky – tištěná verze studie .....	232
11.4.3. Obrázky – Electronic Supplementary Material ke studii .....	236
11.4.3.1. General maps.....	236
11.4.3.2. Boxplots .....	239
11.4.3.3. Interpolation maps .....	260
11.4.3.4. Scatterplots.....	278
11.4.3.5. PCA.....	282
11.4.4. Tabulky – tištěná verze studie .....	284
11.4.5. Tabulky – Electronic Supplementary Material ke studii.....	285
Mgr. et Mgr. Jan Horák - CV .....	289

## 1. Úvod

Environmentální výzkum dnes tvoří významnou část světového vědeckého zaměření. Důvodem na té nejobecnější úrovni je jak snaha o obecné poznání stavu a fungování světa, tak i o poznání postavení člověka v něm. V neposlední řadě jsou důvodem i důsledky lidských činností nejen pro prostředí samotné, ale i jejich zpětné působení na člověka, ať již jednotlivce, či celé společnosti.

Paleoenvironmentální výzkum, tedy obecně ten samý výzkum, jehož pohled je pouze zaměřen do minulosti, by se na první pohled mohl jevit pouze jako zbytná obdoba výzkumu environmentálního. Opak je však pravdou: důsledky minulých lidských činností se mnohdy projevují i dnes (kupříkladu kontaminanty druhotně uvolňované ze starých důlních hald), pro některá témata je pohled do minulosti nezbytný. Důvody jsou mnohé: například nutnost získání referenčních hodnot sledovaného jevu, nebo pro získání představy dlouhodobých trendů (například hojně studovaná problematika globálních změn klimatu). O významu minulosti pro dnešek může svědčit například debata o zavedení pojmu „antropocén“ vedoucí nakonec až k založení specializovaného časopisu *The Anthropocene* (Crutzen 2002; Foley et al. 2013; Lewin a Macklin 2014).

Při pohledu do minulosti je možné se zabývat mnoha obdobími lidských dějin, lišícími se nejen v čase samotném, ale i intenzitou lidského impaktu na okolní svět, množstvím vstupních informací apod. Předkládaná práce se zaměřuje na dopady změn a procesů, které počínají v období vrcholného středověku, ve 13. století, kdy byla v Kutné Hoře zahájena těžba stříbra. Její vliv a dopady na krajinu, stejně jako stopy v ní, od té doby z krajiny nezmizely, přestože významné těžební aktivity zde skončily již před staletími. Ve 13. století ale nezačala jen kutnohorská těžba, jde o dobu, která přinesla definitivní zlom ve vývoji vztahů lidské společnosti a krajiny. Byly nastartovány procesy, které definitivně proměnily krajinu. Zmiňme jen stručně: kolonizace, intenzifikace zemědělství, hornictví, etablování se pozemkové šlechty, vznik měst a s tím spojený rozmach tržních principů v ekonomice, rozvoj církevních řádů (benediktini, cisterciáci, premonstráti) rozšiřujících po Evropě nejen duchovní kulturu, ale i znalost nových technologií, hospodářských postupů apod. (Hoffmann 2013; Charvátová 1998; Klápště 2005). Tyto změny se tedy vtiskly i do tvárnosti české krajiny a v mnohém ji definitivně proměnily (Pokorný 2011, 260).

Změny krajiny či fungování ekosystémů v minulosti můžeme zkoumat skrze mnohé druhy informací. Jako jedny z nejvýznamnějších jsme vybrali půdy a sedimenty. Ty mají zásadní význam ze dvou důvodů: i) byly a jsou zdrojem obživy lidstva, mají vliv na charakter a utváření ekosystémů s nimi spjatých a mají i významný vztah ke kultuře (Beranová a Kubačák 2010; Němeček et al. 1990;

Šarapatka 2014; Vašků 2014), ii) jsou významným zdrojem paleoenvironmentálních informací (Barham a Macphail eds. 1995; Ernée 2008; Gojda 2000; Ložek 2007, 2011). Jako paleoenvironmentální archivy jsou nejčastěji užívány vertikální profily v sedimentárních tělesech například fluviálních (Foster et al. 2008; Grygar et al. 2010), koluviálních (Dotterweich 2008; Dotterweich et al. 2003; Schmitt et al. 2003; Schmitt et al. 2006; Sołtysik ed. 2007) apod. Nicméně, svůj význam pro interpretaci paleoenvironmentální skutečnosti nemají jen vertikální profily, využitelné jsou i informace jiných druhů. Za zmínku v tomto směru stojí studie z dánské lokality Alstrup Krat, kde byl jako hlavní faktor určující dnešní plošnou distribuci půdních typů rozpoznán prehistorický land use (Kristiansen 2001). Tato studie tak má svůj význam nejen metodický, ale i symbolický: lidská činnost, ať třeba tisíce let stará, má svůj vliv i na život v dnešní době.

Tato práce se tedy v rámci široké nabídky paleoenvironmentálního výzkumu zabývá jen jedním užším tématem. V následujícím úvodu již bude podrobně rozebráno konkrétní zaměření této práce: možnosti využití kontaminace sedimentů a půd rizikovými prvky v paleoenvironmentálním výzkumu. Zaměřuje se na využití konkrétních kontaminantů – kovů a polokovů – coby stratigrafických aj. markerů. Tedy nestuduje přímo kontaminaci jako takovou, například konkrétní hodnoty koncentrací jednotlivých kontaminantů, či jejich prostorové rozšíření, ač tyto informace z povahy věci jsou nedílnou součástí studií. Zabývá se především informací, kterou kontaminace může nést – například o jejím zdroji, o utváření a vývoji krajiny podle jejího rozšíření a vazby na konkrétní krajinné prvky, o charakteru aluviální sedimentace v konkrétním místě apod.



## 2. Výzkumy kontaminace

### 2.1. Kontaminace

Přestože je kontaminace v běžné řeči užívaný a celkem srozumitelný pojem, je vhodné jej definovat a charakterizovat, jak s tímto termínem zacházíme v této práci. Posunem od běžné řeči do odborné problematiky se zdánlivá jasnost tohoto pojmu ztrácí. Různé obory jej totiž skrze různé předměty svého studia vnímají různě. Předem vypustíme všechna využití tohoto termínu, která se netýkají kontaminace chemickými látkami – jde například o kontaminace krevních kultur mikroorganismy, kontaminace organismu parazity apod.

Vzhledem k tomu, že naprostá většina zájmu o kontaminanty v půdním prostředí je spojena s jejich negativními vlivy na životní prostředí obecně, především však na člověka a jeho potravní zdroje, většina definic kontaminace je založena na tomto hledisku. Kontaminace je potom taková koncentrace kontaminantu v prostředí, která je již toxická pro člověka či pro jiné organismy. Ať už je ohrožuje přímo, či nepřímo (například sekundárně prostřednictvím potravy). Nejběžnější definování kontaminace tak bývá prostřednictvím limitních hodnot, tedy konkrétní hodnoty koncentrace kontaminantu, nad kterou je již sediment, půda apod. považován za kontaminovaný. Skrze limitní hodnoty se problematika definování kontaminace propojuje s problematikou definice „pozadí“.

Této problematice se věnovali například Reimann a Garrett (2005). V této studii komentují problematiku jednoznačných definic prostřednictvím limitních hodnot, které sice mohou svou jednoduchostí vyhovovat státní správě při řešení environmentální politiky, nicméně mnohdy neodpovídají charakteru reálných situací. Je totiž otázkou, zda nadlimitní hodnoty musí být nutně kontaminací – nemůže v daném místě být prostě nadlimitní hodnota normální z důvodu například geologického? A je nutné, aby kontaminace byla vždy spojena jen s působením člověka. K výraznému uvolnění kontaminantů do prostředí může dojít i přirozenou cestou – například odkryv zrudněných hornin sesuvem apod.

Pro naše výzkumy jsme vybrali Kutnohorsko, kde jsme mohli využít kontaminace coby důsledku historických těžebních a hutních aktivit. Kontaminace v takových oblastech nabývá podoby nabohacení koncentrace kontaminantů nad přirozené, člověkem neovlivněné hodnoty. Vzhledem k tomu bychom patrně mohli pracovat i s termínem „obohacení“. Nicméně, charakter výzkumu upřednostňuje jakoukoliv informaci výtěžitelnou z dat, tedy nejde pouze o samotné koncentrace. Nadto, některé lidské aktivity by mohly koncentrace prvků i snižovat (Bradl et al. 2005, strana 9

a tabulka 3 tamtéž, s výhradou, že jde o průměrné hodnoty bez možnosti zhodnocení lokálního kontextu). Některé informace jsou navíc zřejmější až po provedení statistických analýz (například mnohorozměrových), případně po grafické / mapové vizualizaci rozmístění dat v prostoru. Není tedy vhodné omezovat se pouze na zvýšení koncentrací kontaminantů oproti nějaké referenční hodnotě. Nicméně, je samozřejmé, že obzvláště v těžebních oblastech je většina informací právě tohoto charakteru.

Obecně tedy můžeme říci, že termín kontaminace označuje určitou míru cizorodosti, která se vymyká běžným charakteristikám v daném kontextu. V našich studiích na Kutnohorsku pak jde o cizorodost zapříčiněnou lidskými činnostmi (těžbou a hutněním) v minulosti.

V rámci této práce (a především u jednotlivých výzkumů v jejím rámci) myslíme kontaminací „spíše antropogenně způsobené změny (většinou zvýšení) koncentrace daných kovů mimo míru, která by byla v daném místě obvyklá, kdyby daný antropogenní proces nepůsobil“. Výraznější uvolnění kontaminantů do prostředí sice může být způsobeno i čistě přírodními procesy, například sesuvy, takové procesy v případě Kutnohorska ale nejsou předpokládány, rozhodně ne v míře výraznější než procesy antropogenní.

Toto pojetí se nejvíce blíží pojetí definice přirozeného pozadí č. 2 dle přehledové studie Reimanna a Garretta (2005). Problematika rozlišování přírodní a antropogenní kontaminace se dotýká definice č. 8 tamtéž.

## 2.2. Různorodost výzkumů

### 2.2.1. Výzkum obecně geochemický

Výzkumy se mohou soustředit na základní otázky, jako je výskyt kovů v přírodě, jejich průměrné koncentrace v zemské kůře, vazba na geologické podloží, charakteristika prostorového rozšíření koncentrací apod. Na tyto informace narazíme nejčastěji v souhrnných pracích (Adriano 2001), například Bradl et al. (2005, 8, tabulka 3) uvádějí průměrné hodnoty koncentrací prvků v jednotlivých druzích hornin. Ferguson uvádí hodnoty koncentrací v různých zemích pro hlavní půdní typy, případně pro jednotlivé zdroje uvolňování těchto prvků (Ferguson 1990, 347-354). Problematičnost těchto obecných informací zevrubně rozebírá Reimann ve studii o geochemickém pozadí. Na základě dat ze dvou velkých projektů (Baltic Soil Survey, Kola Ecogeochemistry Project) dochází k tomu, že geochemická data obecně jsou prostorově značně variabilní a vždy je potřeba při jejich analýze

pracovat v rámci vhodně zvoleného kontextu (Reimann a Garrett 2005). Hojně jsou studovány interakce kontaminantů s různými látkami (například Vaněk et al. 2008; Vítková et al. 2015), jsou studovány vazby kontaminace na různé charakteristiky terénu (Umali et al. 2012), zvětrávací procesy a diagenese minerálů (Tyszka et al. 2014) či je obecně vyhodnocována míra kontaminace či rizika překročení stanovených limitů apod. (Liu et al. 2006; Luo et al. 2010; Terrado et al. 2006).

#### 2.2.1.1. Obecně geochemické procesy

Geochemická situace není statická, ale jde spíše o dynamickou rovnováhu, v níž se s neustále se měnícími podmínkami mění i formy výskytu jednotlivých prvků, a tím i jejich mobilita, zastoupení mobilní frakce apod. (viz například Clorkhill a Vaughan 2009). V případě výrazných rozdílů mezi sedimentárními vrstvami, či častěji u půdních horizontů, je třeba počítat s tím, že sledované systémy v nich fungují různě. Například ve studii Cerqueira et al. (2011a, 2011b) byl vliv hystereze výraznější v A horizontu než v B horizontu (s výjimkou Bt horizontu).

Je rovněž třeba počítat s tím, že v reálné situaci všechny procesy probíhají najednou a vstupuje do nich velké množství faktorů. Jak upozorňují autoři některých studií, mnohé studie jsou zpracovávány v laboratorních, jasně definovaných, podmínkách, přičemž je sledován vliv jen několika faktorů – což je situace, kterou v reálném prostředí nenajdeme (například Basu a Schreiber 2013), k některým procesům zde nemusí docházet vůbec, či k nim nedochází v takové míře (Pongratz 1998). Clorkhill a Vaughan (2009) rovněž upozorňují, že laboratorní studie nesledují lokální („site specific“) jevy. To má dopad nejen na obecnou kritiku vědy a interpretaci poznatků, ale i na konkrétní metodiky. Například Villanueva et al. (2013) doporučují používat jako extrakční činidlo pro mobilní fázi vodu odebranou přímo z místa vzorkování. Výsledky pak budou realističtější než při použití umělého činidla.

#### 2.2.1.2. Změny forem výskytu kontaminantů

Základní procesy ovlivňující formu výskytu prvku v sedimentu a tím i jeho citlivost na ostatní podmínky, člení Bolan et al. (2014) do čtyř kategorií:

- sorpce a desorpce
- precipitace a disoluce
- oxidace a redukce
- metylace a demethylace

### 2.2.1.3. Sorpce a desorpce

Procesy sorpce a desorpce spočívají v zachycení (a uvolnění) iontů z roztoku na povrchích částic, buď specifickou retencí na základě chemické vazby, nebo nespecifickou retencí na základě elektrického náboje (Bolan et al. 1999; Li et al. 2006; Sparks 2003; Sposito 1984; Zenteno et al. 2013). Tyto procesy jsou ovlivňovány složením roztoku i půdními vlastnostmi, např. pH. Nejednoznačný vliv má výskyt například anorganických aniontů. Ty mohou s kationty kontaminantů (např. Pb, Cd apod.) tvořit párové komplexy a tím jejich sorpci na povrchích částic snižovat (Hong et al. 2008). Mohou však rovněž zvyšovat negativní náboj na těchto částicích a tím naopak retenci kationtů podporovat (studie o Cd: Naidu et al. 1994).

Vzhledem k složitosti vztahů a množství faktorů někteří autoři rozlišují individuální sorpci, při níž je sorbován jen jeden prvek, ion apod., a kompetitivní sorpci, při níž o vazebné místo na povrchu částice soupeří různé prvky, ionty apod. (Cerqueira et al. 2011b). Kompetitivní sorpce mnohdy vede k preferencím mezi sorbovaným kovem a sloučeninou, na níž se váže (Covelo et al. 2007a-d). Kompetice je často studována pomocí modelů (Fonseca et al. 2011; Serrano et al. 2009). Kompetice se mohou účastnit například i soli (Acosta et al. 2011), případně rozpuštěná organická hmota (DOM – viz Bauer a Blodau 2006).

Okolní půdní podmínky ovlivňují sorpci mnoha způsoby. Například Covelo et al. (2007c, 2007d) zjistili pozitivní korelaci mezi mírou sorpce a obsahem rozložené organické hmoty, kaolinitu a Fe oxidů. Naopak negativně byla korelována s kationtovou výměnnou kapacitou, a obsahem vermikulitu a hematitu.

Významnou charakteristikou sorpčních procesů je jejich časová dynamika, často označovaná jako kinetika. Rychlosti sorpčních procesů jsou různé, mění se i rychlosti jednoho procesu v čase. Časovou proměnlivost mají i způsoby sorpce: například Cd se postupem času přesouvá ze slabých vazebných míst na silná (Nia et al. 2011). Lin et al. (2004) sledovali charakteristiky kompetitivní sorpce z hlediska dlouhodobých procesů: zjistili, že po 20 letech přísunu kontaminantů do sedimentárního prostředí se kompetice o sorpci a retenci Cu a Zn účastnily i pevné fáze včetně reziduální složky. Zn se preferenčně vázal na karbonátovou složku a Cu na oxidovou. Dynamiku sorpčních procesů může ovlivňovat například i vznik a rozvoj zvětrávací kůry / obalu na povrchích částic (například Moncur et al. 2009).

S kompetitivní sorpcí a s kinetikou souvisí retence, tedy schopnost sorbovaného prvku, iontu apod. se na vazebném místě udržet, a ireverzibilita, tedy zvrátlost sorpčního procesu. Ireverzibilitu podporuje například vyšší pH, vysoký obsah oxidů, či přítomnost některých jílových minerálů, například vermikulitu (Cerqueira et al. 2011a, 2011b). Výrazný vliv organické hmoty na zvýšení sorpce Pb nebo

Cr zmiňují i Fonseca et al. (2011). Na příkladu vermikulitu (v podstatě opačný vliv zjištěný ve studiích Cerqueira et al. 2011a, 2011b a Covelo et al. 2007c, 2007d) je vidět, že výsledek korelací závisí na konkrétních podmínkách studie. Vliv na retenci se může projevat i na úrovni celkového charakteru půdy: Balasoiu et al. (2001) uvádějí, že v půdách převážně minerálních se většina Cu a Cr vyskytuje ve výměnné frakci a jejich případná retence je proto nízká. V spíše organických půdách se vyskytují hlavně v organicky vázané frakci, v níž je jejich retence vyšší.

Desorpce je stejně složitý systém jako sorpce. Jak ukázali například Zhao et al. (2013), vliv na způsob desorpce mají například složení částic a organický uhlík (týká se desorpce Cd, Cu, Pb), nebo speciace (týká se Mn, Cu a Pb).

#### 2.2.1.4. Srážení a rozpouštění (precipitace a disoluce)

Precipitace je srážením pevné fáze z roztoku. V reálném prostředí je častější koprecipitace, tedy srážení více než jedné substance. Jak ukázaly studie prováděné na Pb (II), Ni (II), Cr (III) a As (V), koprecipitace je účinnějším procesem odstraňování kontaminantů z roztoku než sorpce (Lu et al. 2011; Violante et al. 2007). Srážení převládá především v prostředí s vysokým pH, s výskytem aniontů jako  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ , či tam, kde je vysoká koncentrace iontů kontaminantů (Hong et al. 2007; Naidu et al. 1997; Ok et al. 2010). Srážení fosfátů a karbonátů je rovněž významným procesem imobilizace kontaminantů. McGowen et al. (2001) zmínili snížení mobility Cd, Pb a Zn po přidání P.

Časové dynamice rozpouštění se věnovali například Moncur et al. (2009). Jen málokdy je totiž dynamika konstantní, například rychlost rozpouštění sfaleritu v čase klesá. Výrazný vliv na charakter rozpouštění má perzistentní efekt, mezi jehož konečnými důsledky může být výrazná změna v koncentracích prvků v jednotlivých formách výskytu. Moncur et al. (2009) se zabývali srovnáním dynamiky rozpouštění sfaleritu a galenitu. Přestože oba minerály mají zhruba stejnou reaktivitu, galenit v silně oxidačním prostředí přetrvává mnohem déle než sfalerit. I poté, co byl veškerý sfalerit oxidován a rozpuštěn. Důvodem je zvětrávací kůra („corrosion mantle“) vznikající na povrchu galenitu tvořená anglesitem ( $\text{PbSO}_4$ ). Ta zbytek galenitu chrání před rozpouštěním, které sice není zastaveno, ale je výrazně zpomaleno. Tento proces je výraznější v prostředí s nižším pH. Rychlost těchto procesů je ovlivněna i vlastním povrchem zrn a jeho tvarem, narušeními apod. Pro popis míry těchto procesů navrhuji autoři kategoriální stupnici.

#### 2.2.1.5. Oxidace a redukce

Oxidační a redukční procesy mají rozdílný vliv na rozpustnost kovů a polokovů. Kovy jsou obecně málo rozpustné za vyšších oxidačních stavů (Cu, Hg například). U polokovů pak rozpustnost závisí vedle oxidačního stavu i na iontové formě (například As – Ross 1994). Významným činitelem v redukčně oxidačních procesech je v sedimentech mikrobiální aktivita (například imobilizace As oxidací na As (V), který je silně vázaný na neorganické půdní částice – Bachate et al. 2012; Battaglia-Brunet et al. 2002). Mikrobiální redukce se týká například redukce Hg (II) na Hg (0), která se dále uvolňuje volatilizací (Wiatrowski et al. 2006).

#### 2.2.1.6. Metylace a demethylace

Methylace je proces navázání metylové skupiny na substrát. Jde o proces významný v mobilitě kontaminantů a v procesu jejich odstraňování ze sedimentu – výsledné deriváty jsou volatilní (týká se například As, Hg, Se – viz Frankenberger and Losi 1995). Vlastní proces může probíhat dvěma způsoby – jako trans-methylace, při níž je intaktní metylová skupina přenesena z donoru na akceptor, a fission-methylace, při níž metylová skupina nemusí být obsažena ve vstupní sloučenině a vzniká až při reakci (Thayer a Brinckman 1982). Organická – mikrobiální methylace je považována za převažující.

#### 2.2.1.7. Mobilita

Mobilita vyjadřuje schopnost prvku migrovat prostředím, měnit svou polohu. Siegel (2002) rozlišuje chemickou a fyzikální mobilitu: kontaminant se může pohybovat prostorem například coby částice transportovaná vodním tokem. Přestože je chemicky imobilní (například kontaminant sorbovaný na hydroxidech Fe), fyzikálně se pohybuje. Z hlediska využití kontaminantů pro paleoenvironmentální výzkum je zásadní především ta mobilita, která vyplývá ze změn forem, v nichž se prvky vyskytují – chemická mobilita. Základem jsou formy, které jsou rozpustné a mohou se tak pohybovat sedimentárním či půdním prostředím spolu s pohybem podpovrchové vody. Tyto formy jsou zároveň přístupné rostlinám. Zapojení do fyziologie rostlin rovněž přispívá k pohybu kontaminantů prostředím a může měnit původní záznam (například Reimann et al. 2007). Někteří autoři uvádějí obecná schémata potenciální mobility, například Resongles et al. (2014): Cd > Pb > Zn > As + Tl > Sb. Nicméně ve skutečnosti je mobilita ovlivňována mnoha faktory.

Mobilita prvku není dána pouze formou jeho výskytu v sedimentu, ale i dalšími vnějšími faktory. Mezi ně patří například textura sedimentu a uspořádání částic. Amirbahman et al. (2010) ukázali, že v mikropórech, případně uvnitř půdních částic, jimiž neprochází vnitropůdní proudění, jsou případně

tam se vyskytující sloučeniny vyloučeny z translokace, přestože se nacházejí v mobilní formě. Analyzované koncentrace DOC (rozpuštěného organického uhlíku), Fe a Al byly změřeny v materiálu z B horizontu. Materiál byl rozdělen do dvou částí, přičemž jedna z nich byla podrobena intenzivnějšímu laboratornímu zpracování (vysušení a přesátí). Hodnoty z takto upraveného materiálu byly vyšší, autoři toto zvýšení vykládají jako důsledek zpřístupnění oněch mikropórových mobilních frakcí. Hodnoty koncentrací P a Ca se však nezměnily, což bylo interpretováno jako doklad toho, že tyto prvky se v těchto „uzavřených“ prostorách nevyskytovaly. Proudění vody probíhá nepravidelně nejen na úrovni pórů a částic, ale i na úrovni sedimentu jako celku. Garrido et al. (2014) studovali vliv tohoto jevu („preferential flow“) pomocí polního pokusu. Preferential flow definují jako pohyb vody a roztoku podél daných trajektorií. V prostředí preferential flow zjistili zvýšené totální koncentrace Pb a Cu, naopak snížení koncentrací As a S. Rovněž zde zjistili zvýšenou míru změny formy z nerozpustných pevných fází do mobilnějších, většinou amorfních Fe a Al oxyhydroxidů. Zároveň jako charakteristiku uvádějí nízké obsahy Fe oxidů. Tyto prostorově pravidelné toky zvyšují diverzitu prostorové kontaminace sedimentu tím, že v některých místech zvyšují převod kontaminantů do mobilnějších fází a jejich následné vyplavení pryč.

Mezi další faktory, které ovlivňují dynamiku kontaminace v prostoru i čase, patří například: i) vazba na těžké minerální frakce, která mobilitu zpomaluje – tento faktor má vliv nejen na mobilitu v rámci například sedimentárního profilu, ale i na mobilitu v regionálním měřítku (Ettler et al. 2006); ii) vazba na Fe oxidy a organickou hmotu, která migraci usnadňuje (zde ovšem ještě záleží na pH, viz Ettler et al. 2006); iii) způsob zpracování rudy: méně intenzivní vede k pomalejšímu uvolňování kontaminantů, zároveň toto uvolňování probíhá po delší časový úsek (Larios et al. 2012). K faktorům způsobu zpracování rudy, případně míry „otevření“ zrn (Amirbahman et al. 2010; Cílek 1996) se přidává i způsob navázání kontaminantů na částice. Basu a Schreiber (2013) popisují, že prostřednictvím kombinace Turpinenovy a fosfátové extrakce zjistili, že většina As je ve sledovaném materiálu vázaná adsorpcí na povrchy zrn. V takovém případě míra „otevření“ zrn patrně situaci výrazně nezmění.

Změny pH a Eh patří k hlavním faktorům mobility skrze velké množství procesů, které ovlivňují: rozpouštění, změny formy výskytu prvků apod. Jejich vliv je velmi proměnlivý. Například Schulz-Zunkel et al. (2013) popsali rozdílné reakce prvků na zvyšující se redox potenciál: Cu a Cr zvyšují koncentraci v mobilní fázi, naopak Cd, Ni a Zn snižují koncentrace. Naopak v případě As nepozorovali vztah.

Přítomnost solí má vliv na mobilitu například prostřednictvím kompetitivní sorpce, kdy některé kontaminanty nejsou sorbovány a zůstávají v mobilní fázi. Jak upozorňuje Acosta et al. (2011), tento vliv je kombinován s dalšími faktory, například přítomností karbonátů či samotnou koncentrací

kontaminantu. Zhao et al. (2013) uvádějí relativní pořadí nárůstu mobility s nárůstem salinity: Cd > Mn > Cu > Pb.

Obdobně mobilitu výrazně podporuje rozpuštěná organická hmota (DOM). Vedle kompetice působí i schopností zabraňovat v tvorbě velkých Fe oxyhydroxidových agregátů, což vede k setrvávání Fe v koloidní a mobilnější formě (Bauer a Blodau 2006). Gharbi et al. (2010a) studovali vliv půdního organického uhlíku (SOC) na mobilitu kontaminantů a konstatovali, že nestačí zkoumat pouze samotné mobilní frakce, ale i SOC, pro jeho výrazný vliv na oxidovatelnou fázi.

Kinetika je charakteristikou nikoliv jen sorpčních aj. procesů, ale obecně i například změn forem mezi stabilními a mobilními. Obecně proto například Hamdoun et al. (2015) rozlišují nejen extrakce jednoho činidla a sekvenční, ale i kinetické, při nichž se sleduje i čas, po který extrakce probíhá. Některé prvky jsou mobilizované rychleji než jiné, a proto například pro studie rizikovosti doporučují kinetické extrakce.

Na mobilitu má vliv i charakter prostředí. Audry et al. (2010) se například zaměřili na procesy mobility a translokace kontaminantů při rozhraní vodního a sedimentárního prostředí, na vliv postdepozičních procesů (za které můžeme považovat i vše výše uvedené) a z nich především na procesy rané diagenese („redox processes accompanying organic matter mineralization, i. e. early diagenesis“ dle Bernera 1980). Jako procesy s ní spojené uvádějí rozpouštění nosných fází a následné srážení autigenních sulfidových fází prostřednictvím mineralizace organické hmoty. Mineralizaci podporuje například rozpuštěné  $\text{SO}_4^{2-}$ . Významným procesem jejího rozkladu je i mikrobiální aktivita. Výsledkem je přesun značné části kontaminantů do oxidovatelné frakce.

#### 2.2.1.8. Vybrané prvky

##### 2.2.1.8.1. Arsen

Arsen se vyskytuje nejčastěji ve formě arsenopyritu  $\text{FeAsS}$  (Clorkhill a Vaughan 2009). Rieuwerts et al. (2014) uvádějí jako hlavní formu výskytu v odpadních těžebních materiálech skorodit ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Vyskytuje se ale i ve formě mnoha dalších minerálů, například se sírou krystalizuje jako auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) nebo realgar ( $\text{As}_4\text{S}_4$ ), jako příměs bývá obsažen i v dalších minerálech, například v pyritu. Z hlediska mobility a toxicity je významné především rozlišování forem s trivalentním As (III) a pentavalentním As (V). As (III) je toxičtější a mobilnější, v oxickém prostředí převládají pentavalentní formy, v redukčním trivalentní (Bolan et al. 2014). Pantsar-Kalio a Manninen (1997) zjistili samovolné přecházení mezi těmito dvěma formami poté, co v roztoku, kde se měl nacházet pouze pentavalentní As, našli i trivalentní formu. Arsen se nicméně může vyskytovat i v čisté prvkové



formě As (0), nebo ve formě arsanu (AsH<sub>3</sub>). Většina studií zabývajících se mobilitou či toxicitou arsenu se zabývá především vztahem trivalentního a pentavalentního As.

Rozpuštění arsenopyritu popisují Clorkhill a Vaughan (2009) jako nejvýraznější v kyselém prostředí, v podmínkách zásaditého prostředí, ve vodním a vzdušném se rozpouští pomaleji. McKibben et al. (2008) popisují, že v kyselém prostředí se arsenopyrit rozpouští o cca 3 až 4 řády rychleji než pyrit obsahující As, a o 4 až 5 řádů rychleji než realgar a auripigment, přičemž na rozpouštění se podílí především oxidace prostřednictvím Fe<sup>3+</sup> (cca 10x rychleji než prostřednictvím O<sub>2</sub>). V redukčním prostředí je stabilní. Oxiduje především do těchto sloučenin: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub> (trivalentní As) a H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> (pentavalentní As), mezi produkty uvádějí i Fe (III), SO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Basu a Schreiber (2001) popisují zvětrávání arsenopyritu dvěma cestami (jedna uvolňuje síru, druhá nikoliv). Obě nakonec vedou ke skoroditu. Ten se následně rozpouští do Fe hydroxidů. Přestože se při tom uvolňuje arsen, Fe hydroxidy jsou dominantním rezervoárem arsenu. Clorkhill a Vaughan (2009) rovněž uvádí, že As (III) je mnohdy jen mezistupněm při oxidaci arsenopyritu. Arsen je nejprve produkován v trivalentní formě, zároveň však dochází k oxidaci Fe (II) na Fe oxyhydroxid. Při tom se zvýší kyselost prostředí a trivalentní forma As je dále oxidována na pentavalentní (viz reakce 23 až 26 v citovaném článku). Poměr mezi množstvím As (III) a As (V) bývá někdy využíván pro vyjádření míry oxidace arsenopyritu. V bakteriální oxidaci arsenopyritu jsou činné především bakterie oxidující Fe a S. Výsledkem je buď trivalentní forma například H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>, nebo v [As(III)-Fe(III)], i pentavalentní forma v H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub>, FeAsO<sub>4</sub> či As(V)-O (Clorkhill et al. 2008; Clorkhill a Vaughan 2009). Robson et al. (2013) zmiňují tvorbu zvětrávací kůry na povrchu snižující uvolňování arsenu.

Mobilita As je z hlediska základních procesů realizována především prostřednictvím procesů sorpce, desorpce a koprecipitace s oxidy kovů, z nichž nejvíce jsou studovány Fe, Mn a Al (Kumpiene et al. 2008). Autoři rovněž zmiňují, že obecně je As mobilnější při vyšším pH, proto se pro remediace, kde je třeba využít imobilizaci, nedoporučují alkalické materiály jako vápenec, popel, nebo například hydroxyapatit, protože zvyšují míru vyplavování As. Jak ale upozorňují Resongles et al. (2014), As patří mezi prvky, o nichž byly publikovány protichůdné informace o jejich mobilitě.

Mobilitu arsenu ovlivňuje mnoho dalších faktorů. Bauer a Blodau (2006, 2009) analyzovali vliv rozpuštěné organické hmoty (DOM). Ta zvyšuje mobilitu arsenu několika způsoby. Předně se s ním účastní kompetice o volná vazebná místa, čímž jej udržuje v mobilní fázi, či jej do ní přímo uvolňuje. Rovněž zabraňuje budování velkých Fe oxyhydroxidových agregátů. Fe tak zůstává spíše v koloidní mobilní formě, na niž se arsen (i pod vlivem DOM) váže. Dle autorů je DOM schopna mobilizovat As ze všech pevných fází. Kompetiční desorpci As z hematitu zapříčiněnou organickou hmotou – jak desorpci As (III) tak As (V) - zmiňují například i Redman et al. (2002). Adsorpce As přímo na

organickou hmotu je závislá na pH. Shiralipour et al. (2002 – citováno dle Kumpiene et al. 2008) zjistili, že při slabě kyselém prostředí (pH kolem 5,5) je As imobilizován adsorpcí na organickou hmotu, při neutrálním prostředí docházelo k redukci As (V) na As (III) a tím k jeho mobilizaci, vyplavování a zvýšené biodostupnosti. Vliv organické hmoty na úrovni půdních typů zmiňují Balasoiu et al. (2001): v organických půdách je jedna třetina As ve formě As (III), zatímco v půdách převážně minerálních je většina As ve formě As (V). Tournassat et al. (2002) zmiňují vliv Mn oxidů na imobilizaci As prostřednictvím oxidace As (III) na As (V) a jeho vysrážení ve formě Mn (II) arseničnanu. Hartley et al. (2004) k imobilizaci As uvádějí vliv sulfátů Fe, které jsou v kombinaci s vápencem v tomto směru efektivnější než jiné formy Fe jako Fe (0) či goethit. V rámci sulfátů je pak efektivnější Fe (III) než Fe (II). Tento remediační postup sice imobilizuje As, ale vede k mobilizaci jiných kontaminantů, jako Cu, Pb či Zn. Pili et al. (2013) uvádějí vliv klimatu na zvýšení uvolnění arsenu. Sucho vedlo k rozpouštění pyritu spojenému s uvolněním arsenu, k čemuž přispěl vyšší obsah O<sub>2</sub> v nenasycené zóně.

#### 2.2.1.8.2. Kadmium

Vyskytuje se především společně s rudami zinku, případně olova a mědi. Nejběžnější formou je sulfid kadmia CdS (zde je často Cd substituováno Cu – Park a Huang 1989). Pod oxickými podmínkami dochází k dlouhodobému uvolňování i z dalších minerálů, v nichž se Cd může nacházet, například ze sfaleritu. V redukčních podmínkách může docházet ke zpomalení uvolňování Cd, patrně prostřednictvím tvorby druhotných sulfidů (Robson et al. 2014 pro oblast rýžových polí).

Kadmium je preferenčně sorbováno na Fe oxidech (Covelo et al. 2007a). Dle Eggletonové a Thomase (2004) patří mezi významná vazebná místa Cd<sup>2+</sup> Fe a Mn oxidy, organická hmota a výměnné kationty a karbonáty. Sorpci Cd ovlivňují především pH, CEC, či obsah Mn oxidů (Cerqueira et al. 2011a, 2011b; Percival a Outridge 2013; Vega et al. 2010). Často je studována kompetitivní sorpce kadmia. Serrano et al. (2009) modelovali a testovali kompetici Cd a Pb. Při nízkém pH se Cd váže především na povrchy částic a jílových minerálů (v designu studie „Exchange sites“), při vysokém pH především na specifická místa funkčních skupin (v designu studie jde hlavně o FeOH). Nicméně celkově má vyšší afinitu na tato místa Pb. Retence Cd je v porovnání s Pb dlouhodobější, nicméně v přítomnosti obou prvků retence Cd poklesá, retence Pb se v přítomnosti Cd nemění. Z hlediska zvyšujícího se pH se Pb váže na místa s hydroxylovými skupinami dříve než Cd. To se rovněž ve prospěch Pb uvolňuje i ze specifických vazebných míst. K obdobným výsledkům dospěli Vega et al. (2006, 2009, 2010). V těchto studiích je zmiňována spíše slabší retence Cd oproti jiným prvkům. Nicméně, Nia et al. (2011) provedli dlouhotrvající experiment sorpce Cd se sledováním vlivu humínových kyselin či Fe oxidů. Bez ohledu na tyto faktory se Cd vázalo na slabá vazebná místa. Nicméně po uplynutí 190 dnů byl zjištěn přesun Cd ze slabých vazebných míst na silná. Autoři tak dovozují, že adsorpce a retence Cd je řízena především dlouhodobými procesy.

Z hlediska desorpce hraje roli vyjma zmíněných silnějších kompetitivních prvků či iontů například i fosfor. Zhang a Zhang (2010) sledovali vliv fosfátových hnojiv na mobilitu prvků. Cd bylo vzhledem ke konkurenci s fosfátovými ionty desorbováno a uvolňováno do mobilní fáze. Obdobně má na uvolňování a mobilitu Cd vliv zvýšená salinita prostředí (Zhao et al. 2013). Acosta et al. (2011) v tomto směru zmiňují například  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$  či  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Kompetice o vazebná místa se účastní ionty  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  či komplexní sloučeniny kovů a chloru.

#### 2.2.1.8.3. Měď

Vyjma čisté formy se měď vyskytuje především ve formě sulfidů (chalkozin  $\text{Cu}_2\text{S}$ , covellin  $\text{CuS}$ , chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$  aj.) či karbonátů (malachit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ , azurit  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  aj.).

Z hlediska sorpce jsou její vlastnosti velmi podobné kadmiumu: sorpce především na Fe oxidy a karbonáty, vliv pH, CEC a Mn oxidů, nižší retence než u Pb (Cerqueira et al. 2011a, 2011b; Covelo et al. 2007a; Lin et al. 2004). Eggleton a Thomas (2004) uvádějí jako významná vazebná místa i organickou hmotu a rovněž reziduální frakci. Sorpce na organickou hmotu je představována především vazbou na organický uhlík a humínové kyseliny (Gharbi et al. 2010a). Kompetičně vytlačuje z vazeb Cd (Serrano et al. 2009; Vega et al. 2010; Zhang a Zhang 2010). Nia et al. (2011) v tomto směru zjistili, že přidání organické hmoty zvýšilo sorpci Cu, na rozdíl od Cd však byla Cu sorbována především na silná vazebná místa. Při desorpci Cu hrají roli především afinita k Fe a Mn oxidů, organická hmota a specifická sorpční místa. Naopak obsah solí nepředstavuje faktor zvyšující desorpci (Zhao et al. 2013). To je v rozporu se závěry Acosta et al. (2011), kteří dospěli k názoru, že obsah solí ovlivňuje mobilitu Cu, především prostřednictvím kationtů Mg, Ca a také prostřednictvím chloridů. Iontová forma mědi je mobilní hlavně vlivem Fe a Mn oxidů a rovněž vlivem rozkladu organické hmoty (Fatollahzadeh et al. 2015). Vliv organické hmoty pro translokaci Cu v pórových strukturách sedimentu, konkrétně vliv humínových kyselin ve formě koloidů, na něž je Cu navázaná, zmiňují Paradello et al. (2012). Kumpiene et al. (2008) zmiňují obecně přijímanou afinitu Cu k organické hmotě, která tak může sloužit jako její zásobník a posilovat tak její imobilizaci. Na druhou stranu, rozpuštěná organická hmota mobilizaci Cu spíše zvyšuje prostřednictvím navázání na mobilní humínové a fulvo-kyseliny. Tato vazba se posiluje se zvýšením pH či se zvýšením koncentrace iontů  $\text{Cu}^{2+}$ . Mobilita Cu je dle autorů obecně silně závislá na pH, přičemž nejstabilnější je v neutrálních či mírně zásaditých podmínkách (obdobně je tomu u Pb a Zn). Cao et al. (2003) k tomu zmiňují, že přidání fosfátů nemělo výrazný vliv na změny mobility Cu, spíše ji imobilizovalo (uvádějí přesun 13 % Cu z nerezuální do reziduální frakce).

#### 2.2.1.8.4. Olovo

Vyskytuje se především jako minerál galenit ( $PbS$ ), cerusit ( $PbCO_3$ ) a anglesit ( $PbSO_4$ ) a dále rovněž jako příměs v rudách Zn.

Olovo je často vázáno na Fe a Mn oxidy, v prostředí s vysokou koncentrací olova se váže i na karbonáty (Eggleton a Thomas 2004; Ettler et al. 2006). Covelo et al. (2007a-d) uvádějí i vazbu na rozloženou organickou hmotu. Ve srovnání s jinými kontaminačními prvky (Cd, Cu, Zn apod.) zaznamenali u olova nejsilnější retenci, nicméně ta je výrazně snížena v prostředích s nízkým pH (Fonseca et al. 2009). Cerqueira et al. (2011a) ve studii srovnávající sorpci a retenci Pb a Cu došli k obdobným závěrům a zdůraznili, že u Pb hraje významnější roli hystereze systému. Schopnost sorpce v konkurenčním prostředí jiných prvků prokázali i Fonseca et al. (2011), Serrano et al. (2009) a Vega et al. (2006, 2010). Gharbi et al. (2010a) zjistili, že v případě vazby na organickou hmotu se váže především na fulvokyseliny. Mobilita a faktory ji ovlivňující jsou podobné jako v případě mědi: velký význam má vazba na Fe a Mn oxidy, na organickou hmotu, soli (Acosta et al. 2011; Fathollahzadeh et al. 2015; Percival a Outridge 2013), obecně je nejstabilnější při neutrálním či mírně zásaditém pH (Kumpiene et al. 2008). Ruby et al. (2014) uvádějí jako vůbec nejstabilnější formu výskytu Pb v sedimentech fosfáty olova, například  $Pb_3(PO_4)_2$ . K obdobným závěrům došli Cao et al. (2003), kteří po přidání fosfátových hnojiv evidovali přechod 53 % Pb z mobilní do imobilní frakce. Poznatky o vlivu fosfátových forem na imobilizaci Pb shrnují Kumpiene et al. (2008): Pb je stabilizováno především vznikem minerálů na bázi pyromorfitu ( $Pb_5(PO_4)_3X$  kde  $X = F, Cl, B$  nebo  $OH$ ), které mají nízkou rozpustnost. Podmínkou je však přítomnost již rozpuštěných Pb i P. Efektivita tohoto procesu je kladně korelována s koncentrací P v prostředí, naopak narušena bývá jak samotným směřováním mineralizace do méně stabilních forem (apatit,  $MnHPO_4$ ), tak přítomností kompetičních prvků (především Zn). Porter et al. (2004) pak uvádějí, že stabilní pyromorfity se mohou formovat pouze v prostředí, v němž absentují volný Ca a Mn.

#### 2.2.1.8.5. Zinek

Nejvýznamnější formou výskytu je sfalerit ( $ZnS$ ). Na zinkové rudy je ve formě příměsí vázán výskyt mnoha dalších prvků (Cu, Cd, Fe, In, Mn...), častá je například i substituce zinku kadmíem či železem (Kumpiene et al. 2008; Moncur et al. 2009; Stanton et al. 2008). Při uvolňování zinku i ostatních prvků ze sfaleritu hraje roli například pH či koncentrace Fe, ovlivňující nejen samotné rozpouštění, ale i jeho kinetiku (Acero et al. 2007; Moncur et al. 2009). Hodnota pH nemá vliv pouze na rychlost rozpouštění (čím nižší pH, tím vyšší rychlost), ale i na variabilitu míry rozpouštění (Stanton et al. 2008). Nejrychleji se z minerálu uvolňují Zn a Fe, o něco pomaleji Mn a Pb, nejpomaleji se uvolňuje Cd a Cu. Do tohoto procesu vstupují další faktory: přítomnost a množství galenitu ovlivňují uvolňování Pb, Mn je ovlivněn koncentrací Mn (je-li vysoká, pak jeho uvolňování probíhá nezávisle na pH ani na míře rozpouštění

sfaleritu). Uvolňování Cu závisí i na molárním poměru vůči Zn ve sfaleritu (Stanton et al. 2008). Samotné uvolňování prvků ze sfaleritu ale ještě nezaručuje jejich následnou mobilitu. S postupnou oxidací sfaleritu vzrůstá krystalinita Fe oxyhydroxidů. Tím se sice snižuje jejich sorpční kapacita, nicméně spousta uvolněných prvků se začleňuje do jejich struktury, týká se to například Cu, Cr, Pb. Pro jiné prvky to však neplatí a mobilizují se, například Ni či Zn (Moncur et al. 2009).

I přes to, jako hlavní mechanismus sorpce a retence Zn byla označena vazba na, či vysrážení v Fe oxidech a karbonátech (Lin et al. 2004). Co se týče mobility, Zn odolává (na rozdíl od předchozích prvků jako Cd či Cu) změnám v mobilitě vyvolaným mírou recyklace Mn oxyhydroxidů (Percival a Outridge 2013). Mobilitu Zn ovlivňuje například kompetice s  $\text{Ca}^{2+}$  či Mg (Acosta et al. 2011). Fosfáty mobilitu Zn výrazně neovlivňují: imobilizují jen malou část Zn (Cao et al. 2003). Obecně je Zn stabilní při neutrálním a mírně zásaditém pH. Zn je poměrně snadno imobilizovatelný tím, že je schopen se vázat na velké množství sloučenin (fosfáty, hydroxidy, karbonáty, sulfidy, organické ligandy apod.), ale je zároveň snadno mobilizovatelný, protože se z těchto sloučenin snadno při změně podmínek vyvazuje, nebo je z nich odstraňován kompeticí například s Cu a Pb. Vliv pH se neprojevuje pouze na mobilitě Zn ale i na preferenci vazeb: v kyselém prostředí se váže spíše na organické ligandy, než na oxidy apod. (Kumpiene et al. 2008).

#### 2.2.1.8.6. Obecné charakteristiky a vzájemné vztahy mezi prvky

Prvky na sebe mohou vzájemně působit jako mobilizačně, tak imobilizačně. Mobilizace probíhá většinou v rámci kompetice, kdy se daný prvek buď ani nenaváže, nebo je již navázaný zaměněn za kompetičně silnější prvek. Vzájemná imobilizace funguje například na principu opačných nábojů, kdy prvky tvoří imobilní precipitáty – například As-Zn na Fe oxyhydroxidech (Gräfe et al. 2004; Kumpiene et al. 2008). Jíl a Fe oxidy mají obecně kladný vliv na imobilizaci všech prvků. Nicméně záleží i na konkrétním materiálu: popel může fungovat jako jíl, nicméně coby alkalický materiál bude mobilizovat As. Naopak Fe sulfidy mohou snížit pH a mobilizovat tak zase jiné prvky. Organická hmota má velmi různorodé účinky. Závisí například na stupni jejího rozkladu a na pH. Cu, Pb a Zn se v mnohém podobají – závislostí na pH (nejstabilnější kolem neutrálních podmínek), imobilizací v přítomnosti P, Fe, jílu. Naopak As a Cr jsou mobilní spíše v zásaditém prostředí. Toto rozdělení je dané především nábojem: zatímco Cu, Pb a Zn vystupují většinou jako kationty, naopak As a Cr (mobilní hexavalentní forma) jako oxyanionty. pH je proto jedním z hlavních faktorů ovlivňujících mobilitu prvků v sedimentech. Vliv má i redox potenciál, který může silně ovlivnit mobilitu především As a Cr (Kumpiene et al. 2008).

## 2.2.2. Identifikace zdrojů kontaminace

Toto téma mnohdy souvisí především s environmentální politikou, kdy na identifikaci zdrojů často navazují další opatření, jako zamezení uvolňování kontaminantů do prostředí či alespoň jeho snížení. Zdroje jsou rozlišovány podle mnoha kritérií (Adriano 2001; Adriano et al. 2005; Bradl et al. 2005; Ferguson 1990). Podle jeho charakteru a chování v prostoru například na bodové a plošné. Mohou být rozlišovány i na antropogenní (těžba a hutnění, průmyslová výroba – například barviva, autobaterie, energetika, spalování uhlí, výroba a používání hnojiv, výroba a používání pesticidů, fungicidů apod., recyklace odpadů, automobilová doprava) a přirozené (zvětrávání, eroze, přímé uvolňování do atmosféry apod.). Další způsob členění může být na zdroje primární (například těžba) a sekundární (uvolňování kontaminantů z kalů, odvalů apod. vzniklých těžbou, případně uvolňování kontaminantů z již kontaminovaných sedimentů – například erozí kontaminovaných říčních sedimentů). Členit zdroje můžeme i podle aktivity s nimi spojené (těžba a hutnický průmysl, průmyslová výroba autobaterií, průmyslová hnojiva, pesticidy apod., využívání či recyklace odpadů aj.). Zdroji se tak či onak zabírají všechny studie, nicméně některé se na jejich identifikaci přímo zaměřují (například Bing et al. 2001; Carr et al. 2008; Facchinelli et al. 2001; Gu et al. 2012; Lee et al. 2006; Liu et al. 2012; Luo et al. 2010; Sollito et al. 2010).

Kontaminované sedimenty jsou jedním z nejvýznamnějších zdrojů kontaminantů (Dennis et al. 2009; Förstner et al. 2004; Miller et al. 1996; Schneider a Reincke 2006). Příkladem je potok Matylda v jižním Polsku, kde byly v 70. letech 20. století zavřeny doly. Následně se z kontaminovaných sedimentů potoka uvolňovaly kontaminanty (především Cd, Pb, Zn). Míra jejich uvolňování v čase kolísá a kolísala, zpomalují ji naštěstí anoxické podmínky v sedimentech a spíše alkalické pH, zabraňující výrazné mobilitě kontaminantů (Aleksander-Kwaterczak a Ciszewski 2012; Aleksander-Kwaterczak et al. 2012). Nemusí jít jen o říční sedimenty, staré haldy, odvaly apod., zvláště při moderním narušení se rovněž stávají sekundárními zdroji (například Bradley a Cox 1986).

Pro identifikaci zdrojů je rovněž zásadní posuzovat data pokud možno v širším kontextu více metod a více druhů záznamu. Například Reimann et al. (2007) evidují zvýšené koncentrace zkoumaných prvků (Ag, Al, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Pt, Sb, Th, Ti, Zn) v lišejnících s prostorovou vazbou na Oslo a interpretují je tak coby záznam antropogenního znečištění vázaného na město (transport patrně prachem v atmosféře). Ve stejných lokalitách ale neevidují žádné vyšší hodnoty pro tyto prvky ve vzorcích pocházejících z půdního O horizontu. Koncentrace těchto prvků v půdách tak neinterpretují jako antropogenně ovlivněné, ale jako důsledek geologického podloží. Rozdílnost mezi

hodnotami v O horizontu a v lišejnících pak interpretují jako důsledek rozdílné rychlosti s jakou tato „záznamová prostředí“ antropogenní kontaminaci evidují a shromažďují.

### 2.2.3. Šíření kontaminantů prostředím, prostorová a časová dynamika

Téma úzce spojené se zdroji. Typicky navázáno například na vliv bodových zdrojů znečištění na své okolí. Jak potenciální vliv (například vztah mezi vzdáleností od zdroje a mírou kontaminace) tak i realizovaný vliv (zahrnutí možností transportu vzduchem, vodou, možností směru transportu apod.). Například Reimann a Garrett (2005) sledují vliv továrny produkující Ni v ruském Mončegorsku na okolní prostředí. Vliv prostřednictvím zvýšených koncentrací kontaminantů se v půdní geochemii projevuje do vzdálenosti několika desítek km (Ag, As, Bi do 50 km) až prvních stovek km (Cu a Ni do vzdálenosti 150 km).

Prostor nív je většinou studován jako lineární útvar podél řek (Delgado et al. 2010; Dennis et al. 2009; Magesh et al. 2011). Vzhledem k nemožnosti analyzovat celý rozsah zkoumaných ploch jsou při tomto studiu často užívány statistické a interpolační metody. Goodyear et al. (1996) například ověřovali model pro výpočet míry šíření kontaminantů lineárně podél vodního toku (model však předpovídal hodnoty správně, jen pokud nebyly příliš odlišné od přirozeného pozadí). K obecné problematice vlivu fluvialních geomorfologických procesů na šíření kontaminantů například Miller (1997).

Časová dynamika je studována z mnoha hledisek: dynamika sedimentace, datace jednotlivých událostí zaznamenaných v sedimentárním archivu, změny koncentrací v čase v daném sedimentu. Často jde například o výzkum sezonních výkyvů v korytových sedimentech ovlivněných průtokem, o vliv povodní (například Ciszewski 2001, 2004). Časová dynamika může znamenat i rozdíly v časové odezvě záznamu kontaminace. Reimann et al. (2007) ve studii z Norska ukázali, že recentní depozice kontaminantů je třeba sledovat spíše v organických „archivech“ (zde v lišejníku), neboť ten zaznamenává kontaminaci mnohem dříve, než ta se stihne měřitelně projevit v půdním prostředí.

Prostorové dynamice se věnovali například Larosse et al. (2010), kteří zkoumali vliv zrnitostních frakcí na šíření kontaminantů v estuáriu, Lee et al. (2006) se zaměřili na vliv land use v rámci urbánního prostředí. Zajímavá je studie o vlivu slunečního osvětlení na časovou (meziroční a sezonní výkyvy) a prostorovou dynamiku uvolňování Hg do prostředí v oblasti řeky Idrijca ve Slovinsku (Kocman a Horvat 2011). Meziroční a sezonní dynamice se věnuje i Bednářová et al. (2013). Sollito et al. (2010) zkoumali především míru lokálnosti faktorů ovlivňujících výskyt kontaminantů v prostředí.

V některých případech není šíření kontaminace hlavním cílem studií, ale ze srovnání více zdrojů můžeme učinit zajímavé poznatky i v tomto směru (studie k řece Vils níže v textu).

Do tematiky šíření můžeme zahrnout i problematiku sekundárního uvolňování kontaminantů do přírodního prostředí. Vyjma čistě přírodních spouštěcích mechanismů (eroze v průběhu povodně) jde často o formy sice přírodních procesů, nicméně vyvolaných, nebo urychlených lidskou činností. Mnohdy jde o důsledky činnosti, která má za úkol zabránit jiným negativním vlivům. Jde například o stavění protipovodňových hrází, napřimování toků apod., které v důsledku vedou k větší energii toku a vyšší erozní činnosti (Machowski a Ruman 2007). Některé zásahy do říčního systému jsou spojeny s mnohonásobně vyšší sedimentací kontaminovaných sedimentů než jiné části. Jde například o prostory mezi vlnolamy, či protierozními zábranami stavěnými na větších řekách (Odra – viz Ciszewski 2003), které jsou spojeny i s častou erozí a resedimentací. Časté narušování je navíc faktorem zvyšujícím ekotoxikologické riziko kontaminovaných sedimentů – u sedimentů dlouhodobě uložených a nenarušovaných je toto riziko menší (Förstner et al. 2004).

Z hlediska časové i prostorové dynamiky je zajímavá studie z řeky Biała Przemsza v Polsku (Ciszewski 2001, 2004). Autor sledoval změny v koncentraci kontaminantů po povodních. První ze sledovaných povodní (stoletá voda z roku 1997) trojnásobně snížila koncentrace kontaminantů na toku v délce 40 km od zdroje této kontaminace. Poté se koncentrace postupně vracely na původní hodnoty z doby před povodní, kterých dosáhly po šesti měsících. Po druhé dvou- až tříleté vodě v roce 1998 došlo ke zvýšení koncentrací blízko zdroje, ale k jejich snížení dále po toku. Na časovou a prostorovou dynamiku kontaminace v korytě řeky mají například vliv i štěrkopískové lavice, na které jsou prostorově vázána místa s nižší rychlostí proudění. V nich se usazují jemné sedimenty s vysokým obsahem organické hmoty, kvůli níž dosahují rovněž vysokých koncentrací kontaminantů. Časová dynamika těchto rezervoárů (autor je nazývá „dead water“ zónami), tedy jejich vznik, zánik, či jen výrazné změny se pohybuje maximálně v řádu měsíců. Zanikají většinou povodní, která jemný materiál odnese, nebo zanášením pískem v důsledku pohybu štěrkopískové lavice.

#### 2.2.4. Vliv kontaminantů na organismy

Toto téma je studováno jak z obecných, biologických či ekologických hledisek, tak především z hledisek hospodářských a zdravotních, kde je na organismy nahlíženo jako na potravní zdroje člověka. Studie tohoto charakteru byly prováděny i v souvislosti s Kutnohorskem (Hejzman et al. 2014; Müllerová et al. 2014; Vondráčková et al. 2013; Zýka 1974, 1977).



Při posuzování vlivu na organismy je třeba vždy posuzovat kontext a uvědomovat si přínosy a rizika použitých metodik. Například při studiu silně kontaminovaného prostředí potoka Matylda v jižním Polsku bylo zjištěno, že ač jde o prostředí se silně kontaminovanými sedimenty, vodním organismům se daří překvapivě dobře. Důvodem je relativní čistota samotné povrchové vody, ve které žijí. Pokud by byla posuzována míra znečištění jen na základě organismů, pak by byla klasifikována lépe, než jak by tomu bylo na základě údajů ze sedimentárního prostředí (Ciszewski et al. 2011).

Je vhodné rovněž zmínit i vliv organismů na kontaminanty. Mimo lidských vlivů můžeme ještě zmínit vazbu kontaminantů v pletivech rostlin a tkáních organismů. Z hlediska paleoenvironmentálního výzkumu a interpretace vertikálních profilů je pak zapotřebí počítat s tím, že činností rostlin skrze kořeny, dopravu pletivy a následným opadem dochází k transportu kontaminantů z nižších stratigrafických pozic, či půdních horizontů, směrem k povrchu, kde se hromadí a kde jejich vyšší koncentrace pomáhá udržet vyšší obsah organické hmoty (Reimann et al. 2007). S organismy je spojeno i téma remediace, tedy zlepšování vlastností prostředí odstraňováním kontaminace. To může probíhat pomocí různých technologií, včetně využití rostlin. Na toto téma je publikováno velké množství studií, jen výběrově například: Hakeem et al. (2014); Singh et al. (2015).

#### 2.2.5. Vliv kontaminantů na člověka

Jde o široce zkoumané téma především ze zdravotních důvodů. Vyjma nesčetného množství studií současné populace jsou takto zkoumány i populace minulé. Zdravotní projevy mají jak nadlimitní množství některých prvků – například As v Bangladéši, Kambodži nebo Číně, způsobující nemoc zvanou arsenicosis, tak i podlimitní množství – například Se tamtéž způsobující nemoc zvanou selenosis (Hadi a Parveen 2004; Li et al. 2008; Li et al. 2012; Phan et al. 2014). Z jiných kontaminantů je zkoumáno například Pb a jeho depozice v kostech (Baranowska et al. 1995; Drasch et al. 1987, 1988), či obsahy Sr v kostech (Bentley 2006).

Dopad, či spíše projev kontaminace v lidských tělech, je zkoumán rovněž v souvislosti s historickou těžbou (dalšími tématy jsou například mobilita či charakter stravy – blíže viz například Smrčka 2005). V naprosté většině případů jde o biochemický výzkum kosterních pozůstatků získaných při archeologických výzkumech v hornických centrech. Jde jak o recentní a novověké kosti (Reinhardt a Ghazi 1992; Samuels et al. 1989), tak i o kosti havířů a ostatních obyvatel středověkých hornických měst. Tyto studie jsou dosti početné, avšak prostorově jsou vázány jen na několik málo těžebních center v Německu a ve Francii (Alt 1999; Alt – Müller 2008; Bailly-Maitre – Bruno Dupraz 1994; Brenn et al. 1999; Brenn – Müller 2008; Fabig 2002; Gruppe 1991, 1998; Knutti 1982; Schutkowski 1994,

1999; Schutkowski et al. 2000a, 2000b). Patrně vzhledem k tomu, že kostní tkáň dobře reflektuje kontaminaci Pb, je tento prvek jediným v tomto směru zkoumaným. Vzhledem k tomu, že z historických populací jiný než kostní materiál většinou nemáme, bylo by vhodné zkoumat i charakter kontaminace jinými prvky, přestože u recentních populací bychom pro tyto prvky vybrali jiný typ tkání.

#### 2.2.6. Studium kontaminantů coby sedimentárních markerů

Na rozdíl od předchozích témat, toto je výrazněji spjato právě s paleoenvironmentálním výzkumem. Bude podrobněji rozebráno v následující kapitole.

### 3. Kontaminanty jako sedimentární marker - vybrané aspekty konkrétních studií

#### 3.1. Markery

V našich výzkumech se pohybujeme především v sedimentárním prostředí. Na to můžeme nahlížet jako na archiv ukládající informace o prostředí (z obšírné literatury například Ložek 1973, 2007, 2011, Rapp – Hill 1998, Roberts 1989). Tyto informace jsou zachovány v různých formách: struktuře či textuře sedimentu, ve formě klastů různého druhu (například archeologické nálezy, uhlíky apod.), či ve formě geochemické apod. Tyto nositelé mohou informovat o různých událostech – o změnách charakteru sedimentace, o změnách oblasti původu sedimentu, o změnách v krajinném pokryvu apod. Jako marker pak označujeme tyto konkrétní nositele informace o dané události. Jde například o výrazný výkyv ve vertikálním trendu vývoje kontaminace říčního sedimentu, nesoucí informaci o výrazném zvýšení aktivity uvolňující kontaminanty do prostředí.

Jako sedimentární markery jsou využívány i další prvky, izotopy či chemické sloučeniny, z nichž některé mohou být považovány za kontaminanty, jiné nikoliv. Mezi tyto markery patří například polychlorované bifenylly, DDT, persistentní organické polutanty, či obecně látky organického původu, též izotopy jako  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  apod. (Bábek et al. 2008; Hilscherová et al. 2007; Kadlec et al. 2009; Nováková et al. 2013; Peters et al. 2005). Využívána je i magnetická susceptibilita (Matys Grygar et al. 2011a; Karimi et al. 2011). Využívány mohou být i organické látky netoxické jako například lipidy a proteiny (Egli et al. 2013; Peters et al. 2005), či obecně prvky spojené s působením člověka (především fosfor – viz Holliday a Gartner 2007). Využívány jsou i archeologické nálezy jako keramika (Kalicki et al. 2008) či struska (Hindell et al. 1996; Matschulat et al. 1997; Notebaert et al. 2013). Kontaminanty – kovy či polokovy – jsou využívány jako markery i v nekontaminačním kontextu coby prvky spojené obecně s lidskou činností (například Wilson et al. 2009). A jako marker slouží i ekofakty, například dřevo (Opravil 1983 – k tomu viz i diskuse a navazující výzkumy Matys Grygar 2011; Stehlík a Kadlec 2012; k významu Moravy v širším kontextu i Macháček 2012; Kadlec et al. 2009).

Jako svého druhu marker je možné použít i zastoupení zrnitostních frakcí. Jak ukázal Kalicki (2000), charakter říčních sedimentů se v průběhu holocénu měnil. Například zrnitostní složení povodňových sedimentů z doby před výrazným lidským vlivem na krajinu a po něm se dosti liší. Je však třeba říci, že jako chronologický marker může tento postup fungovat spíše jen pro větší časová období – pro jemnou chronologii se nehodí.

V rámci této kapitoly budou představeny vybrané studie, které mají vztah k paleoenvironmentálnímu výzkumu: buď se jím přímo zabývají, nebo k němu mohou být vztaženy některé jejich části – například metodické, interpretační apod.

### 3.2. Regiony

V tomto směru žádná jednotnost nepanuje. Pouze se zdá, že výrazněji jsou (nepřekvapivě) zkoumány ty regiony, kde těžební, hutní a později i průmyslové aktivity přetrvaly ze starších dob do novověku, případně až dodnes.

V rámci Evropy patří mezi významná centra těžebních a hutních aktivit v minulosti tyto oblasti: Velká Británie – Penniny (Hudson-Edwards et al. 1996, 1999b; Macklin et al. 1985; Rippon et al. 2009; Taylor et al. 2000), Francie – Centrální Masiv (Bailly-Maître a Girard 2002), Francie – Alpy (Bailly-Maître a Tillier 2008), Německo – Schwarzwald (Alt a Müller 2008; Goldberg 1996; Markl a Lorenz 2004; Schutkowski 1999), Německo – Harz (například Gäbler a Schneider 2000; Matschulat et al. 1997; Monna et al. 2000; Segers-Glocke ed. 2000), Německo – Krušné Hory (Smolnik 2014), Polsko – Krakovsko-Katowická oblast (Klimek a Zawilińska 1985), Polsko – Svatokřížské Hory (Orzechowski a Suliga eds. 2006), Slovensko a z domácích samozřejmě Česko – Krušné Hory (Smolnik 2014), Česko – Kutnohorský území (Bartoš 2004), Česko – Příbramsko (Ettler et al. 2006, 2009), Česko – Jihlavsko (Hrubý 2011). Obecně ale můžeme říci, že například krystalické horniny středoevropských vysočin či obecně hercynských pohoří byly postiženy buď těžbou, nebo alespoň prospekci ve většině svých ploch.

V rámci České republiky mimo zmíněné oblasti je registrována tato činnost například v následujících oblastech: Ratibořské Hory, Tábor, Krkonoše, Jílové u Prahy, Nový Knín, Berounsko, Moravský Kras a Blanensko, Orlické hory, Svobodné Hory mezi Vodňany a Bavorovem, Stříbrná Skalice, Kašperské Hory, Nalžovské Hory, Staré Město pod Sněžníkem, Zlaté Hory aj.

### 3.3. Časové hledisko předmětu výzkumu

Z hlediska času můžeme studie rozdělit do tří základních kategorií. První se zabývá kontaminací v období několika posledních dekad, přibližně od poloviny 20. století. Z hlediska kontaminace a stratigrafických markerů jde o přelomové období spojené s vývojem atomových technologií a mohutným rozmachem automobilismu. Uvolňování některých kontaminantů v té době rovněž výrazně vzrostlo (Ferguson 1990). Z hlediska stratigrafie jsou jako markery v tomto období například hojně využívány izotopy Pb (automobily) a Cs (spad z pokusných atomových výbuchů).

Tomuto období se věnuje naprostá většina studií zabývajících se kontaminací, například Aleksander-Kwaterczak – Rybicka (2004); Aleksander-Kwaterczak – Helios-Rybicka (2009); Matys Grygar et al. 2011b; Xia et al. (2011). Metodicky na možnost využití kontaminantů jako proxy datovací metody v rámci tohoto období je zaměřena studie Birch et al. (1996). Do tohoto časového období spadá i výzkum rizik s těžbou spojených (Bird et al. 2005).

Druhé období je na spodu vyznačeno počátkem průmyslového věku, tedy zhruba s přelomem 18. a 19. století. Kontaminaci přírodního prostředí v tomto období se nevěnují pouze přírodovědné a environmentální studie, ale i historické obory (například Massard-Gilbaud 2010). Z kontaminačních studií se tomuto období věnují například Bing et al. (2011); Filippi et al. (2004); Klimek a Zawilińska (1985); Knox (2006); Lecce a Pawlowsky (2001); Macklin a Klimek (1992); Mihaljevič et al. (2006); Osher et al. (2006). Někteří autoři považují předindustriální období za natolik „čisté“, že s koncentracemi kontaminantů pocházejících ze sedimentů tohoto období pracují jako s reprezentanty „přirozeného pozadí“ (Siegel 2002, 49).

Třetí skupina studií se zabývá staršími, předindustriálními kontaminacemi, které mnohdy souvisí s těžebními aktivitami tisíce let starými (Craddock a Lang eds. 2003; Grattan et al. 2007; Tylecote 1987). I v tomto časovém období se výzkum nemusí omezovat pouze na přírodovědná data, ale existují i studie pracující především s historickým materiálem. Jde například o Čínu, kde historické materiály umožňují pracovat i s obdobími mnohem staršími, než je tomu v Evropě (Perdue 1987). Z evropských je to například studie zabývající se historií sedimentárního záznamu těžby na pomezí Německa a Beneluxu, časově zkoumající sedimenty cca posledních 3000 let (Schmidt-Wygash et al. 2010). Thorndycraft et al. (2004) využili při zkoumání těžby cínu i historické prameny, umožňující korelaci známých období těžebních aktivit ve středověku se sedimentárním záznamem. Mimo možnosti výpovědi historických pramenů pak byla prokázána i těžba v období 4. až 7. století našeho letopočtu. Výrazně za období průmyslové revoluce sahají i studie věnující se analýze jezerních

sedimentů (Bindler et al. 2011; Breitenlechner et al. 2010), případně rašelinných sedimentů – například analýza profilu pokrývajícího celý holocén (Shotyk et al. 1998).

Většina historicky zaměřených studií nesleduje časový vývoj kontaminace v detailu, nicméně jasně prokazuje, že změny v kontaminaci odrážejí změny v krajině či v krajinném chování člověka obdobně, jako jiné druhy dat: sedimentologické charakteristiky, pylové záznamy apod. (například Bindler et al. 2011; Birch et al. 1996; Breitenlechner et al. 2010; Grattan et al. 2007; Hrubý 2011; Hudson-Edwards et al. 1999b; Mighall et al. 2009; Nocete et al. 2005; Thevenon et al. 2011)

### 3.4. Prostorové hledisko předmětu výzkumu

Prostor pojímaný ve studiích je jak obecný, tak konkrétní. Obecným prostorem se rozumí například způsob a metodika zpracování geografických dat. Jako konkrétní prostor jsou označeny různé krajinné prvky, z nichž každý má jiné výpovědní možnosti, každý uchovává paleoenvironmentální informace jiným způsobem. Mezi tyto počítáme například říční aluvia, svahové sedimenty, antropogenní sedimenty, zaniklá říční koryta a jejich sedimentární výplně. Je třeba rozlišovat i obecně mezi sedimenty a půdami.

#### 3.4.1. Prostor obecně

Naprostá většina těchto studií zkoumá pouze současný stav kontaminace, historickým vývojem se nezabývá. Sleduje proto kontaminace pouze povrchové vrstvy sedimentů. Méně se vyskytuje téma propojující oba hlavní pohledy: vertikální a horizontální do jednoho 3D pohledu (Hürkamp et al. 2009b; Park – Vlek 2002). Pouze práce Hürkamp et al. (2009b) se takto zabývá nivním prostředím. Prokazuje na příkladu Pb, že distribuce kontaminantu se liší v jednotlivých hloubkových úrovních nivního prostředí (i tato studie se však zabývá pouze svrchní vrstvou půdy).

#### 3.4.2. Půdy a půdní horizonty

Paleoenvironmentální průzkum věnovaný vzorkům z čistě půdního prostředí (tedy nikoliv v sedimentech) se na analýzu kontaminačních záznamů příliš nesoustředí. Mnohem častěji tak nacházíme studie analyzující prostorové aspekty geochemických signálů lidských aktivit v prostorech archeologických lokalit (za všechny jen výběrově Entwistle et al. 1998, 2000; Wilson et al. 2005, 2008, 2009). V těchto studiích se mnohdy objevují i analýzy kovů či polokovů, nikoliv však v kontextu s těžbou související kontaminace. Druhá část studií se zabývá prostorovými aspekty kontaminace

půd, nejde však o paleoenvironmentální studie, nýbrž studie zasazené do dnešního kontextu. Typicky jde o studie věnované kontaminaci urbánního prostředí (Davis et al. 2009; Lee et al. 2006) či o studie zaměřené na kontaminaci větších území (kde z principu designu vyplývá, že velká část vzorků bude odebrána z půdního prostředí. Jde například o studii věnované znečištění přírodního prostředí na poloostrově Kola (Reimann a Garrett 2005), kde bylo zjištěno že, rozšíření Bi v O horizontu půd je ovlivněno především biologickými a klimatickými faktory (sleduje především severo-j jižní gradient), zatímco Bi v C horizontu půd je ovlivněn především geologickými faktory, antropogenní kontaminace se v tomto horizontu neprojevuje.

Principiální odlišnost půd od sedimentů je hlavním důvodem, proč nejsou půdy jako takové využívány jako zdroj paleoenvironmentálních informací. Pokud již se s nimi pracuje, pak mnohem častěji z prostorového hlediska. Časová složka je v takovém případě dodána zvenčí – není součástí designu výzkumu a odběru vzorků. V takovém případě bývá časový horizont jen jeden a je odvislý od datace lidských aktivit, které se ve zkoumaném prostoru odehrávaly. Případně je časová složka založena na jiných principech – „horizontální stratigrafie“ – umožňující relativní datování zjištěných skutečností. Absolutní dataci je opět v případě potřeby dodat zvenčí (například archeologickou datací).

### 3.4.3. Aluvia

Aluvia jsou zkoumána z mnoha důvodů. Mezi ty nejvýznamnější patří tyto: i) jsou významným krajinným prvkem s velkým potenciálem vázat a uvolňovat kontaminaci; ii) hrají významnou roli v životě, hospodářství, v dopravě, kvůli zdroji vody jsou sem často umísťovány průmyslové podniky; iii) jsou významným paleoenvironmentálním archivem o podobě krajiny a procesech v ní probíhajících například utvářením a morfologií říčních koryt, texturou a strukturou sedimentů, výskytem zaniklých zazemněných koryt, jejichž záznam je mnohem stabilnější než samotné aluvium. Studií o říčních sedimentárních systémech vychází velké množství. Ze souhrnných zmiňme například review o citlivosti říčních systémů na environmentální změny v průběhu holocénu (Notebaert a Verstraeten 2010).

Klimek a Zawilińska (1985) se věnovali výzkumu říčních sedimentů – výplní zaniklých a zanikajících koryt i sedimentů říčních teras v údolí Visly v oblastech výrazně ovlivněných novověkým průmyslem (hutě, textilní a petrochemický průmysl). Zaměřili se na sedimenty, které vznikly až po období středověkých vlivů na krajinu a mohli se tak zaměřit pouze na vliv novověké průmyslové činnosti. Změny v koncentracích kontaminantů (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn) dobře refletovaly rozdíly mezi jednotlivými prvky říčního údolí (zaniklá koryta, terasové úrovně) a mohou tak být využity jako

marker – nositel proxy informace o relativním datování sedimentů i tam, kde je není možné snadno odlišit. Trendy v míře kontaminace reflektovaly rovněž vznik přehradní nádrže měnící podstatně charakter toku a sedimentace.

Do prostoru říčního údolí Visly je rovněž umístěna studie Macklina a Klimka (1992): zabývají se kontaminací v souvislosti s industrializací na horním toku Visly, kde za posledních 150 let vzrostla koncentrace kontaminantů o řád, nejvýznamněji v případě Cd. Historické těžební a hutní aktivity se zde nacházely především v oblastech Olkusze, Bytomi a Chrzanowa, kontaminované sedimenty odtud odváděly řeky Przemsza a Chechło, které byly v předindustriální éře hlavními zdroji kontaminace v povodí horní Visly. Autoři se zaměřili (mimo samotné měření koncentrací ve vertikálních profilech) především na vliv vybudování protipovodňových hrází podél Visly. To mělo z hlediska kontaminace jak výhody, tak nevýhody. Výhodou je: i) prostorové omezení šíření kontaminovaných sedimentů na pás cca 300-500 m široký; ii) zvýšení míry sedimentační rychlosti a tím překrytí starších kontaminovaných sedimentů mocnější vrstvou sedimentů, než by tomu bylo v případě sedimentace v otevřeném údolí. Nevýhodou je větší míra zahloubení toku Visly, což vede ke snížení erozní báze jejích přítoků a tím k erozi tamních starých – a v případě Przemszy a Chechło i výrazně kontaminovaných – aluviálních sedimentů, které se tak stávají novým sekundárním zdrojem kontaminace v povodí. V Polsku se vztahu kontaminace, geomorfologických prvků říčního prostředí a časových a prostorových hledisek věnoval i Ciszewski (2003) na střední Odře pod Głogówem. Šlo o kontaminace spojenou s těžbou a zpracováním mědi v oblasti Legnice ve 20. století. Míra sedimentace byla navázána především na vzdálenost od toku. Autor využil jako srovnávacího stratigrafického markeru výrazný pík koncentrací Cu a Pb související s rokem 1987. Výskyt tohoto píku byl v hloubkách 40 cm (prostor v korytě řeky v prostoru mezi protierozeními zdmi), 25 cm okrajové příbřežní části nivy a jen několik málo cm ve vzdálenějších částech nivy – sníženinách starých koryt a v crevasse splays.

Jako čistě stratigrafický marker v rámci vertikálních profilů využívá Knox (2006) při analýze aluvia Mississippi a jejích přítoků, kdy srovnává výrazné píky v trendech Pb a Zn se známými historickými počátky těžby, případně je kombinuje s granulometrickými záznamy povodní, k nimž má rovněž historické záznamy. Obdobným způsobem postupují při studiu sedimentů rovněž v povodí Mississippi Lecce a Pawlowsky (2001) a v deltě Rýna Middelkoop et al. (2010), kteří využívají jako jednoduchý marker výrazných zvýšení koncentrací Cd, Cu, Pb a Zn. Toto zvýšení vyznačuje dobu sedimentace kolem roku 1850, tedy obecné spojení výrazných nárůstů s průmyslovou revolucí. Prostorová identifikace markeru slouží jako základ pro odhad množství sedimentů uložených v deltě právě za posledních cca 150 let.



Obdobnou skladbu prvků (Cd, Cu, Pb a Zn) využil při analýzách aluviálního záznamu kolonizace několika oblastí v jižním Polsku Klimek (1996, 1999, 2002) na řekách Osobłoga a Ruda. V obou případech šlo o kombinaci srovnání samotných koncentrací a poloze zkoumaného profilu v rámci systému říčních sedimentů: různě starých a různě umístěných teras. V obou případech se jako dobrý identifikátor krajinných změn (odlesnění) ukázaly koncentrace Zn. V případě Rudy šlo o odlesnění v důsledku středověké kolonizace Rybnické plošiny. Ostatní prvky reagovaly jen mírným zvýšením koncentrací. Stratigraficky starší terasy toto zvýšení koncentrací nezachytily. Naopak nejmladší terasy a aluviální uloženiny reflektující novověkou sedimentaci obsahovaly několikanásobně vyšší koncentrace interpretované jako důsledek těžebních a průmyslových aktivit. V druhém případě Osobłogy byly rozlišeny sedimentární výplně zaniklých meandrů na ty, které vznikly ještě před středověkou kolonizací Głubczycké plošiny a na sedimenty vzniklé až po této kolonizaci. Koncentrace prvků (především Zn) však tuto změnu výrazně nereflektovaly. Autor z toho usuzuje, že tato plošina byla patrně výrazně odlesněna ještě před proběhnutím středověké kolonizace.

V některých případech jsou zkoumány i korytové sedimenty. Aleksander-Kwaterczak a Helios-Rybicka (2009) zjistili na příkladu řeky Mała Panew v jižním Polsku, že přestože od uzavření průmyslových zdrojů kontaminace uplynulo již několik desítek let, korytové sedimenty jsou stále kontaminované. Naproti tomu svrchní část aluvia zaznamenává mnohem menší koncentrace než jeho spodnější vrstvy. Výsledek interpretují tak, že korytové sedimenty jsou patrně více otevřené vůči kontaminaci ze sekundárních zdrojů (především eroze starších aluvií) než této kontaminaci méně vystavený povrch nivy (zaplavované pouze při povodni).

Aluviálnímu prostředí se věnovala i studie Dennis et al. (2009). Jejím cílem bylo identifikovat kontaminované sedimenty a odhadnout jejich množství v povodí řeky Swale v Anglii. Zde probíhala těžba již v pravěkých obdobích, pak především v době římské a hlavně v 18. a 19. století. Těženy zde byly hlavně Cu, Pb a Zn, autoři ve studii sledovali koncentrace Cd, Pb a Zn. Základem výzkumu byla analýza ve vybraných částech povodí. V nich proběhla identifikace kontaminovaných sedimentů pomocí vertikálních profilů. V prostředí GIS pak byl vypočten objem těchto sedimentů a výsledky byly extrapolovány na celé povodí. Výsledky těchto extrapolací ještě autoři ověřovali v terénu. Zjistili, že v sedimentech povodí řeky Swale se nachází přibližně 155 tisíc tun Pb (123 tisíc tun v hlavním údolí řeky Swale, 23 tisíc tun v údolích a sedimentech přítoků). Při současné míře erozně-sedimentačních procesů potrvá ještě 5000 let, než veškeré Pb opustí toto povodí. Je patrné, jak moc dlouhodobé dopady má a měla lidská činnost ve formě těžebních a hutních aktivit. Z prezentovaných map vyplývá, že sledované prvky mají odlišné prostorové charakteristiky. Především horizontální

variabilita byla odlišná: Pb bylo značně variabilní, s nejvyššími hodnotami v blízkosti toku a poměrně dobře reflektovalo místa, kde se řeka častěji vylévá z koryta. Naopak koncentrace Cd a Zn byly v prostoru poměrně homogenní, jejich hodnoty se se vzdáleností od toku příliš neměnily, ani nereflektovaly geomorfologické prvky v nivě.

Aluviálnímu prostředí byl věnován i výzkum kontaminace sedimentů řeky Vils v Bavorsku. V prvních dvou studiích (Hürkamp et al. 2009a, 2009b) se autoři vyjma běžných otázek jako identifikace počátků těžby (dle sedimentů cca 16. století, dle historických pramenů od 15. století) věnovali i méně sledovaným charakteristikám. První z nich byla vazba kontaminantů na různé půdní charakteristiky. Zjistili, že koncentrace Pb jsou vyšší ve svrchní, redoxní, zóně glejových půd v podloží. Důvodem je srážení mobilnějších forem Pb, které jsou sem transportovány ze svrchních vrstev sedimentů. Mobilnější formy Pb se nacházejí především v psamitických a hyperskeletických sedimentech, především kvůli nižšímu pH převládajícímu v takovém prostředí. Autoři se zde rovněž zabývali otázkou prostorového rozšíření kontaminace, a to nikoliv pouze v horizontálním, nebo vertikálním pohledu, ale v kombinaci obojího. Základem byla pravidelná síť bodů, v nichž byly odebírány vzorky z hloubek 0-5 cm, 5-10 cm, 10-15 cm, 15-20 cm a 20-25 cm. Koncentrace Pb byly v každé vrstvě interpolovány. Výsledky byly interpretovány nejen v samotné ploše, ale i s přihlédnutím ke geomorfologickým prvkům v nivě, jako terasa, štěrkopísková tělesa apod. Výsledkem je zjištění, že prostorové rozložení kontaminace se mění (stejně zjištění vizualizují i Dennis et al. 2009). Pokud tedy provádíme vzorkování v nivě pouze ve svrchních vrstvách, je třeba mít na paměti, že situace – tj. míra kontaminace – se může s hloubkou měnit. Situace vzhledem ke geomorfologickým prvkům byla následující: nejvyšších hodnot dosahovala kontaminace přímo v nivě – nejnižší úrovni říčních sedimentů. Konkrétně šlo o jediné plochy, kde hodnoty přesáhly 1000 ppm Pb. Na terasách položených výše pak byly hodnoty nižší. Situace v dalších geomorfologických prvcích, ve studii označených jako „microfeatures“, reprezentovaných různými hřbítky či koryty v nivě, byla různorodá a závisela na více faktorech jako zrnitostním složení sedimentů, obsahu vody apod.

Zajímavé souvislosti přináší třetí studie o řece Vils (Raab et al. 2005). První dvě studie byly umístěny na horní tok řeky Vils mezi městy Freihung a Vilseck (prvních cca 20 km toku). Zde byly těženy olovené rudy, především ve formě sulfidů a karbonátů. Obzvláště u města Freihung je dochováno velké množství pozůstatků včetně odvalů, strusek apod. Jak bylo zmíněno, koncentrace Pb v nivě mohou překračovat i 1000 ppm (místa až 2000, 3000 či 3500 ppm) vysokých hodnot je dosahováno cca kolem 78. říčního kilometru. Poté koncentrace výrazně klesají a u města Vilseck již dosahují prvních stovek ppm. Třetí studie (Raab et al. 2005) se věnuje střední až dolní části toku u měst Theuern a Schmidmühlen. Z hlediska těžby a kontaminace se tato studie zabývá aktivitami spojenými

s městy Sulzbach a Amberg. Zde probíhala těžba a zpracování Fe. V rámci studie (zaměřené na obecné možnosti rekonstrukce krajiny a odhadu míry antropogenních změn v ní) byly provedeny i geochemické analýzy (Pb, Zn, Cr, Fe, Mn). Autoři ve vertikálních profilech nenalezli žádné trendy či vysoké koncentrace, které by mohly souviset s těžbou a hutněním Fe. Respektive, všechny změny v koncentracích bylo možno vysvětlit změnou v zrnitostním složení a v obsahu organické hmoty. Autoři tyto výsledky dávají do souvislosti s místním zrudněním, které je obecně chudší z hlediska koncentrací kovů (jde o křídové sedimenty) oproti „klasickým“ oblastem těžby v krystalických horninách s rudami hydrotermálního původu (Krušné Hory, Schwarzwald, Harz). V Ambergu a okolí se navíc zpracovávalo pouze Fe.

Jak je z těchto výsledků vidět, na středním toku řeky Vils se nijak zdatně neprojevují těžební a hutnické aktivity Pb prováděné na horním toku (cca 30 km výše). Koncentrace Pb zde dosahují ve většině jednotek či prvních desítek ppm, jen ojediněle dosáhnou vyšších hodnot (maximum z prezentovaných hodnot je cca 150 ppm). Je otázkou, jak by situace vypadala, pokud bychom použili další metody zpracování dat – především normalizaci, výpočet enrichment faktoru, nebo využili izotopů Pb. Prozatím můžeme říci, že na toku řeky Vils se nacházejí dvě centra těžby a hutnění. První centrum na horním toku se projevuje maximálně cca 15 km od zdroje a v prostoru druhého centra již není identifikovatelné vůbec. Druhé centrum se (patrně kvůli geochemii zrudnění) v sedimentech neprojevuje vůbec.

V českém prostředí, navíc se vztahem ke Kutné Hoře, máme ještě studii věnovanou vertikálnímu profilu v labských sedimentech v Hradištku u Kolína (Veselý a Gürtlerová 1996). Zkoumaný profil byl analyzován, přičemž vertikální trend kontaminace sledovaných prvků a minerálů u některých z nich zaznamenal v hloubce 130 cm výrazný nárůst (především koncentrace Ag a Pb). Autoři tuto výraznou změnu interpretovali jako záznam počátku historické těžby v Kutné Hoře. Ostatní prvky tento záznam nerefletovaly. Přestože v prostředí Labe a jeho sedimentů probíhá mnoho výzkumů (Dreslerová a Břízová 2004; Meduna 2004; Pokorný 2004; Růžičková a Zeman 1994), kontaminační studie na Labi se do minulosti příliš neohlíží. Z těchto studií zmiňme jednu o kontaminaci Labe i jeho hlavních přítoků (Borovec 1995). Autor prezentuje data pro většinu toku Labe, přičemž pro Kutnou Horu a její případný vliv na kontaminaci labského prostoru vypadá situace takto: z většího počtu sledovaných kontaminantů (Ag, Au, Cd, Cu, Hg, Zn, Pb, As, Se, Mo, Cr, Sb, Sn) pouze Cu zaznamenává nárůst v Kolíně a Nymburce. Ostatní prvky výraznou změnu na Labi po soutoku s Klejnárkou nezaznamenávají. Samotná Klejnárka ve studii zahrnuta není. Pro hypotetické znečištění pocházející z kutnohorských dolů, transportované atmosférou, je zajímavá informace, že Doubrava patří v rámci povodí Labe k nejčistším tokům. Autor sám žádnou část ze znečištění neinterpretuje v souvislosti

s jakýmikoliv historickými aktivitami. Z dalších labských přítoků proběhla studie ke kontaminaci například na Jizeře (Matys Grygar et al. 2013).

Výrazně je studováno prostředí řeky Moravy. Z mnoha studií zde uvedme tu věnovanou rychlosti sedimentace v oblasti Strážnického Pomoraví (Matys Grygar et al. 2011a). Jako sedimentární markery jsou zde využívány magnetická susceptibilita a koncentrace Pb a Zn, případně jejich normalizované hodnoty vůči Rb. Pracuje se i s izotopy Pb a jejich poměry. Výrazné zvýšení hodnot všech indikátorů se zde soustředí na svrchní vrstvu aluvia (10 cm). Toto zvýšení bývá někdy interpretováno jako důsledek intenzifikace zemědělství a následné eroze po druhé světové válce. Nicméně zde byly zvýšené hodnoty registrovány i za vnější stranou protipovodňových zábran, která vznikla ve 30. letech 20. století. Tato informace pomáhá datovat nárůst kontaminantů před zemědělskou intenzifikací. Autoři nakonec počátek této kontaminace zdejších sedimentů stanovují na přelom 19. a 20. století. Nicméně, zajímavé je i využití informace o mocnosti kontaminované vrstvy ve vzdálenostním gradientu od řeky, v němž se mocnost zmenšuje. Autoři tak vyvozují, že zdrojem kontaminace je fluvialní depozice, nikoliv rovněž uvažovaná atmosférická.

V poslední době byla publikována data z Českomoravské vrchoviny zpracovaná v rámci archeologických výzkumů vázaných na těžební aktivity na Jihlavsku, Pelhřimovsku apod. (Hrubý et al. 2014). V rámci projektu bylo analyzováno několik profilů nivními sedimenty. Geochemický záznam těžebních, hutnických aj. aktivit se projevuje většinou zvýšenými koncentracemi. Interpretace jsou podpořeny i skutečností, že lokality se nacházejí v přímé prostorové návaznosti na tyto aktivity a v profilech se tak objevují i jednoznačné makroskopicky postižitelné doklady jako kousky rudniny apod. Interpretace pozitivního vlivu lidské činnosti se opírají primárně o zvýšené koncentrace. Jako přirozené, antropogenně neovlivněné vstupy, jsou interpretovány záznamy například tam, kde prvky nesledují jednotný trend – například různě umístěná minima koncentrací v profilu Koželužský potok 2 autoři interpretují především jako důsledek litologických změn. Tam, kde dochází k razantnímu poklesu koncentrace většiny prvků, interpretují záznam jako důsledek utlumení či ukončení těžebních aj. aktivit.

O chronologicko-antropogenní interpretaci se pokusili i autoři studie analyzující sedimenty Třebčického potoka v Pětipeské pánvi (Bohdálek et al. 2014). Autoři využili charakteristického složení vulkanických hornin Doupovských hor a analyzovaný soubor prvků rozčlenili do tří skupin: prvky spojené s vulkanickými horninami (Ba, Mg, Ti) uvolňující se ve zvýšené míře již při narušení povrchu erozí, zemědělským obděláváním apod. Prvky, které jsou spojeny s uhelnými slojemi (As, Hg) a

uvolňující se při jejich narušení. A prvky, které pro zdejší horniny vůbec typické nejsou a které autoři spojují primárně s antropogenními vstupy (Ag, Cu, Pb, Sn, Zn). Interpretace je pak založena na obecné představě o vývoji v pravěku, o doložených sídelních lokalitách z jednotlivých období. Chronologicky jsou interpretace založeny na relativní stratigrafii. Báze profilu spojená s nárůstem Ba, Mg a Ti je interpretována jako počátek neolitického osídlení. Výše položené nárůsty koncentrací prvků třetí skupiny autoři spojují s dobou bronzovou a se sléváním bronzu – prvky pocházejí z materiálů zde se přirozeně nevyskytujících, sem donesených a zpracovaných. Tito autoři se věnovali podobným výzkumům i v Krušných horách (Šrein et al. 2012).

#### 3.4.4. Svahoviny a stržové systémy

Přestože koluvia představují stejně významný (a nezastupitelný) archiv jako aluvia, v paleoenvironmentálních výzkumech věnovaných těžbě, či těžbu nějakým způsobem zahrnujících (metodicky, interpretačně), jim není věnováno tolik prostoru. Například Dotterweich et al. (2013) v rámci sedimentárních analýz měřili i obsahy Cu, Pb a Zn, jejich hodnoty ale dále nijak nerozváděli ani interpretačně nevyužili. Svahoviny přitom poskytují jiný druh záznamu než aluvia, mají jinou dynamiku. Jsou mnohem více vázány na konkrétní místo, s jehož vývojem je možné jejich záznam provázat. Coby paleoenvironmentální archiv se s ostatními doplňují. V některých podmínkách mohou být jediným archivem informací.

Fuchs et al. (2011) ukázali, že časová dynamika svahových a fluvialních sedimentů je nejen různá (přirozeně), ale i jejich časová odezva na události a změny v krajině může být dramaticky odlišná. Studie byla provedena na svahových a říčních sedimentech v severním Bavorsku v povodí řeky Aufsess pro časový rámec od počátku neolitu, tedy zhruba od 6. tisíciletí před Kristem. Studie přinesla poznatky významné nejen lokálně, ale i obecně pro paleoenvironmentální výzkum: i) z veškerého materiálu, který byl v povodí transportován a ukládán je celých 33 % již odneseno mimo povodí, 9 % se nachází v aluviích a 59 % je ve formě svahových sedimentů; ii) přestože v Bavorsku začíná neolit (a s ním i výraznější a stále se stupňující lidský tlak na krajinu) kolem 5600 př. Kr., první rozvoj svahovin navázaných na zemědělské aktivity spadá do doby kolem 3100 př. Kr., tedy o 2500 let později; iii) aluviace samotná ale začíná ještě o další 2 tisíce let později; iv) výrazný nárůst aluvií probíhal kolem roku 1000 našeho letopočtu, kdežto výrazný nárůst svahovin je evidován především v moderní době.

Je evidentní, že dynamika záznamu lidských aktivit do sedimentárních archivů je různorodá. Pokud by došlo někdy v průběhu neolitu, nebo doby bronzové k zániku osídlení v povodí řeky Aufsess, tamní zemědělské, případně jiné aktivity by se v sedimentárních záznamech nemusely projevit vůbec, nebo jen částečně (pouze svahoviny). Mimo to, že svahoviny zachovávají lokální záznam lépe než aluvia, poskytují možnost nalézt větší množství informací díky tomu, že tvoří mnohem větší procento sedimentů v dané oblasti. Z výzkumů v jižní Francii vyplynulo, že v období zahlubování toků dochází zároveň ke stabilizaci svahů (Notebaert et al. 2014) – tedy v obdobích, kde dochází k erozi a zániku mnohých fluvialních archivů (či k resedimentacím apod.), jsou svahy před erozí chráněny. To opět při využití kombinace těchto archivů při výzkumu zvyšuje šanci na získání kvalitnějších dat. Z výzkumu povodí Amblève v Ardenách (Notebaert et al. 2013) vyplývá, že kapacita nivy coby archivu je měřítkově závislá na velikosti povodí: čím je větší povodí, tím menší část sedimentů v něm vzniklých je schopna uchovat. Větší míru úplnosti záznamu (či spíše sedimentů) tak můžeme očekávat u nivy sbírající sedimenty z malého povodí.

Studie prováděná v povodí řeky Scheldt (De Brue a Verstraeten 2013) a zaměřená na možnosti modelování erozně-sedimentačních procesů ukázala, že pro kvalitní výsledky zejména v případě svahovin je třeba znát dobře (tj. ve vysokém rozlišení) nejen land cover daného období, ale i land use. Spolupráce s paleobotaniky a archeology je proto nutností.

#### 3.4.5. Vertikální profily v rašeliništích

Vertikální profilování rašelinišť je výrazně studováno z několika důvodů. Rašeliniště se nacházejí v horských partiích s minimálním antropogenním vlivem v minulosti, nacházejí se v rovinatém terénu. Je u nich tedy vysoká pravděpodobnost vyloučení významných disturbancí. Profily samy o sobě jsou dost stabilní makroskopicky i geochemicky. Rašeliniště jsou navíc ideálním prostředím pro uchování pylu a jsou tedy významnými archivy informací o vegetaci a tím i obecně o celkovém charakteru krajiny. Nabízejí tak výhodnou možnost zkoumat paleoenvironmentální záznam vícero metodami a výsledky srovnávat. V neposlední řadě rašelinné profily bývají mocné a v příhodných podmínkách je možné analyzovat časový záznam například pro celý holocén. To vše jsou pozitiva, díky nimž jsou výzkumy v rašeliništích tak časté.

Rašelinnému záznamu je věnována například studie Mihaljeviče et al. (2006), umístěná do rašelinišť v Brdech. Zde autoři využili kombinace všech výhod rašelinišť a relativní blízkosti jednoho z nejvýznamnějších kontaminačních zdrojů české historie: dolů, hutí a průmyslu v Příbrami. Zaměřili se na analýzu izotopů Pb a především poměru mezi těmito izotopy. Srovnáním vertikálních záznamů

se známými historickými etapami vývoje zdejšího průmyslu a za využití datace pomocí  $^{210}\text{Pb}$  byli schopni například určit poměry izotopů typické pro jednotlivé druhy kontaminačních vstupů: litogenní, metalurgii Pb rud, výrobu autobaterií a spalování uhlí. Potvrdila se rovněž vertikální stabilita Pb v rašelinných profilech.

Dlouhodobému záznamu v rašeliništi se věnuje studie Breitenlechner et al. (2010) z tyrolských Alp. Nejstarší doklady těžby byly identifikovány pomocí izotopů Pb pro období pozdní doby bronzové. Na záznamu Pb normalizované vůči Sc se projevil i pík z období přechodu neolitu a doby bronzové. Autoři v tomto případě uvádějí problematičnost tohoto záznamu, který se nachází již nikoliv v rašelině, ale v podložní gyttje, pro kterou předpokládají možné sekundární narušení geochemického složení laterálním prouděním vody. Z dalších rašelinných studií zmiňme práci Mighall et al. (2009) zaměřenou na rašeliniště ve Walesu. Na rozdíl od ostatních studií zmiňují rozdíly ve výpovědních schopnostech běžně užívaných kontaminantů: zatímco Cu a Pb byly v rámci profilu stabilní a schopné zaznamenat období těžební a hutnické aktivity, o Zn uvádějí, že byl patrně mobilní a jako indikátor antropogenní kontaminace nemohl být využit. Výzkum ze Skotské lokality (Mighall et al. 2014) se vymyká tím, že nezachycuje žádný lidský impakt v období doby římské, přestože zaznamenává tyto aktivity ve středověku a patrně i v době bronzové a přestože doba římská patří k obdobím s jedním z nejvýznamnějších dopadů na životní prostředí v podobě šíření kontaminantů (za evropské sedimentární záznamy například Renberg et al. 1994, 2001; o záznamech v grónských ledovcích například Hong et al 1996).

Z rašelinných profilů zmiňme ještě relativně novou studii z České republiky z roku 2014 (Veron et al. 2014) analyzující data z rašeliniště na Božím Daru v Krušných horách, která je zajímavým příspěvkem do studia paleokontaminace v českém prostředí. Vyjma paleoklimatického a paleobotanického výzkumu, pro které byly využity i koncentrace Al a izotopů Pb, výzkum umožnil i identifikovat nejstarší záznam tohoto druhu v prostředí České republiky – jak záznamem samotným, tak i zdrojem kontaminace. Mladší záznam je datovaný 1900 BP, přičemž jeho izotopová stopa je identifikovatelná už od 2200 BP. Jde tedy o konec doby laténské a počátek doby římské. Kontaminace by dle izotopového složení měla pocházet z lokálních zdrojů. Starší záznam nemá jednoznačně určen zdroj (může jít i o dálkový transport) a je datován do období 5100 až 4300 BP, archeologicky tedy spadá do období eneolitu, končí na rozhraní eneolitu a doby bronzové. Výzkum kontaminace aluviálních sedimentů v souvislosti s těžbou byl u nás proveden při archeologickém výzkumu v Jihlavě – Starých Horách (Hrubý 2011, 186-194). Byly zkoumány sedimenty Koželužského potoka, na němž v době těžby ve 13. století probíhaly činnosti jako roztloukání, mletí a praní rudy, přítomnost strusky prokazuje i hutnickou činnost. Geochemické analýzy zjistily výrazné nabohacení koncentrací Ag, As,

Ba, Cu, Pb a Zn (skladba typická pro starohorské zrudnění) v hloubce cca 100-140 cm. Výrazný nárůst koncentrací v hloubce 140 cm může označovat dobu zahájení těžebních a hutnických aktivit. Naopak sedimenty od hloubky cca 100 cm k povrchu byly uloženy patrně až po ukončení těchto aktivit.

#### 3.4.6. Jezerní sedimenty

Jezerní sedimenty se v mnohém podobají rašelinám: nebývají příliš disturbované (rozhodně ne tolik jako fluvialní), umožňují uchování velkého množství datovatelného materiálu. Ve vhodných případech charakter sedimentace reflektuje roční období. Takto vznikají odlišené vrstvy („varvy“), které v ideálním případě umožňují datování s vysokou přesností podle počtu vřev, čímž se podobají dendrochronologickému datování.

Ze studií zkoumajících antropogenní impakt prostřednictvím kontaminace jezerních sedimentů zmiňme například studii z prostředí švédských jezer Kalven a Noren u lokality Lapphytan (Bindler et al. 2011). Jde o lokalitu s přípovrchovým výskytem železných rud, o jejichž dobývání hovoří prameny již ze 14. století, archeologické dokládají těžbu cca od 11. století. O míře a intenzitě těžby svědčí i to, že jde o lokalitu s jedním z nejstarších výskytů použití technologie vysokých pecí k vlastnímu hutnímu zpracování rudy. Analýza jezerních sedimentů umožnila (prostřednictvím izotopů Pb) nejen identifikovat a datovat jednotlivé fáze těžby a hutnických aktivit, ale i rozlišení více oblastí, kde byly tyto aktivity prováděny. V některých případech bylo možné identifikovat zdroj rud jednoznačně, v jiných nikoliv (to se týká i nejstaršího prokazatelného záznamu těžby a hutnění k roku 960, které pravděpodobně neproběhlo přímo ve zkoumané oblasti). V rámci této studie byly prováděny i pylové analýzy umožňující korelaci záznamů těžby se změnami krajinného pokryvu (obecně čím více těžby, tím více odlesnění a identifikátorů otevřené krajiny a později i synantropních rostlin). Při analýze profilů byly využity i další charakteristiky, jako litogenní prvky (Rb, Sr, Ti, Zr), jejichž nárůst byl spojen s disturbancí povrchu (tj. patrně s těžbou) a který negativně koreloval s množstvím organické hmoty v sedimentu. Jezerními sedimenty se zabývá i studie Birch et al. (1996) z Alp. Využívá toho, že ve zdejších podmínkách se Cd, Pb a Zn vysrážely v podobě sulfidů a vertikální profil je díky tomu mimořádně stabilní bez výrazné remobilizace prvků. Autoři navrhují, že takto kvalitní záznam může posloužit jako náhradní forma datace tak, kde jiné metody nemohou být provedeny, ať z důvodů praktických, finančních či jiných.

V České republice proběhl paleoenvironmentální výzkum jezerních sedimentů Čertova jezera (Veselý et al. 1993). V jezeře byly provedeny dva vrty, do hloubky 30 cm a 95 cm. První vrt obsahuje sedimenty za dobu cca posledních 200 let a zahrnuje tak celé průmyslové období. Pro datování byl



použit izotop  $^{210}\text{Pb}$ , jako markery byly využity izotopy  $^{137}\text{Cs}$ ,  $^{134}\text{Cs}$ ,  $^{241}\text{Am}$  související především s testováním atomových zbraní a s havárií jaderné elektrárny Černobyl. Výrazné změny ve vegetaci / land coveru byly díky datování dobře synchronizovány se známým historickým vývojem okolní krajiny. Akumulace Cu a Pb výrazně vzrostla v době kolem roku 1640. V období od počátku průmyslové revoluce zaznamenávají Cu, Pb a Zn stále kolem 100, 400 a 200 mg kg<sup>-1</sup>, což autoři hodnotí jako velmi neobvyklé pro sedimenty v povodí, v němž se nenacházejí zdroje rud těchto prvků.

#### 3.4.7. Další druhy záznamů

Překvapivě menší množství studií je věnovaných analýze archeologických sedimentů. Tedy nikoliv čistě přirozeně akumulovaných, ale výrazně spojených s lidskou činností. Mighall et al. (2002) zkoumali geochemicky výplň zaniklého dolu na měď z doby bronzové ve Walesu. Nepřekvapí, že sedimenty byly kontaminované, studie je spíše zajímavá komentáři k prostorovému, či spíše stratigrafickému, rozložení kontaminace. Kontaminovány jsou totiž i sedimenty vzniklé až po ukončení těžby, stratigraficky v nadloží starších, kontaminovaných sedimentů. Jako nejpravděpodobnější vysvětlení uvádějí tři faktory: i) příjem kontaminantů rostlinami a tím jejich nabohacování ve svrchních částech stratigrafie; ii) kontaminace atmosférickou depozicí související patrně s novodobými těžebními aktivitami; iii) kontaminace z horninového prostředí v okolí dolů prostřednictvím starého odvodňovacího systému z doby bronzové.

Zajímavý je i poznatek, že pravěká těžba se v okolí neprojevila – geochemický záznam se nedá odlišit od přirozeného pozadí. Nediskutují však zjevný rozpor tohoto poznatku s atmosférickou depozicí v bodě ii. Pokud k ní mohlo dojít v novověku, nebyla možná i v pravěku? Pokud bychom hypoteticky odpověděli ano, proč ji potom není možné identifikovat? Mohla novověká atmosférická depozice pravěký signál zcela zastítn? Nebo je důvod pouze v rozdílné síle signálu dané rozdílnou mírou těžebních aktivit?

Na částečně archeologické a částečně fluviální sedimenty je zaměřena i studie Hudson-Edwards et al. (1999a). Jde o analýzu sedimentů na březích řeky Ouse při okraji historického jádra města York. Zde probíhalo přirozené ukládání říčních povodňových sedimentů z povodí, v němž se odehrávala těžba především Pb-Zn rud. Zároveň zde byl terén upravován a navyšován antropogenními navážkami. Oba tyto typy sedimentů byly kontaminovány Pb – jak přirozeně s říčními náplavami, tak sekundárně z kovového olověného odpadu v navážkách. O nutnosti studovat pokud možno co nejvíce druhů záznamů z více míst svědčí to, že ač archeologicky jsou ze zdejší oblasti doloženy těžební a hutní

aktivity již z doby římské, ve zkoumaném souvrství byly nejstarší kontaminované sedimenty až z 9. století.

Zajímavý přístup zvolili Nocete et al. (2005) při studiu impaktu těžby a zpracování Cu rud ve třetím tisíciletí př. Kr. v jižním Španělsku. Kontaminované vody a sedimenty směřovaly do Cádizského zálivu. Jako zdroj informací autoři nevyužili jen mořské sedimenty, ale také mušle nacházené na pravěkých sídlištích v pobřežních oblastech (tedy – v moři kontaminované schránky měkkýšů, ulovených a konzumovaných v osadách). Díky archeologické dataci nalezišť fungují mušle nejen jako doklad toho, že kontaminace dosáhla moře, ale i jako proxy informace o znečištění vody (nikoliv sedimentů) v jednotlivých obdobích.

### 3.5. Metodické postupy

Mezi metodické postupy počítáme způsob extrakce měřeného vzorku ze sedimentu, výběr zkoumaných proměnných, statistické postupy a způsob zpracování geografických dat.

#### 3.5.1. Vybrané proměnné

Proměnné zahrnuté do výzkumů jsou z podstaty věci většinou stále tytéž. Ve studiích zaměřených na historickou těžbu patrně nejvíce převládá využití a analýzy Cu, Pb a Zn, doplněné izotopy Pb (pro dataci a pro provenienci kontaminace). Ke kontaminantům samotným se přidávají další charakteristiky, nejčastěji pH, granulometrie, obsah organického materiálu (například coby oxidovatelný uhlík) či magnetická susceptibilita. Z citovaných studií zmiňme například: Klimek a Zawilińska (1985) použili tyto proměnné: prvky (Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn), pH, granulometrii. Mihaljevič et al. (2006) prezentují především výsledné poměry izotopů Pb a jejich míru nabohacení (enrichment faktor – EF – viz níže).

Knox (2006) prezentuje obsah organického uhlíku, Pb, Zn a granulometrii. Thevenon et al. (2011) pracovali s Cr, Cu, Pb, Zn, Mn, Hg; Th, Sc, Ti; EF Pb a Hg a izotopy Pb. Matschulat et al. (1997) analyzovali As, Ba, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Rb, Sr, V, Zn, Zr a oxidy – SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, MgO, CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SO<sub>3</sub>. Mimo proměnné pracovali ještě s těmito proxy daty: archeologické nálezy, uhlíky, strusky, které mohou sloužit jako zdroj datace i jako marker. Oxidy využívali i Veselý a Gürtlerová (1996). Různá proxy data využívali rovněž Gäbler a Schneider (2000): vedle prvků Cd, Cu, Pb, Zn, to byly i uhlíky jejichž vysoký obsah dobře makroskopicky rozlišoval stratigrafii. Izotopy Pb

nejsou využívány pouze pro analýzu původů kontaminantů, ale i pro provenienci kovových předmětů (Durali-Mueller et al. 2007).

### 3.5.2. Laboratorní analytické metody

Počet využívaných analytických metod není tak velký. Naprostá většina studií využívá k určení koncentrací prvků spektrometrických metod. Převládá emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES či ICP-OES) či hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) následovaná rentgenovou spektrometrií (XRF). Co se týče druhu extrakce, jsou využívány většinou silnější. Slabé extrakce využívají především studie zaměřené na kontaminaci ve vztahu k živým organismům. K metodám viz například Clark et al. (1999), Garrison (2010), Ge et al. (2005), Hürkamp et al. (2009b), Kalnicky a Singhvi (2001), Killick (2015), Kramar (2005) nebo Piorek (1997).

Jen telegraficky: Bindler et al. 2011:  $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$  10:1; ICP-MS, XRF; Carr et al. 2008: XRF; Gäbler a Schneider 2000: ICP-AES po extrakci v  $\text{HF}/\text{HCl}/\text{HClO}_4$ ; Entwistle et al. 1998, 2000:  $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$  4:1; ICP-MS; Hürkamp et al. 2009a, 2009b: XRF měření in situ; Misarti et al. 2011: HCl, ICP-MS; Monna et al. 2000:  $\text{HNO}_3$ , HF, HCl, ICP-MS; Osher et al. (2006): ICP-AES,  $\text{HNO}_3$ ; Thevenon et al. 2011:  $\text{HNO}_3$ ; ICP-MS.

Zajímavým způsobem zdůvodňuje použití extrakce v  $\text{HNO}_3$  Wilson et al. (2005, 2008, 2009): vzhledem k tomu, že touto extrakcí získá téměř totální obsah prvku, může srovnávat výsledky mezi různými lokalitami s různými půdními podmínkami. Pro měření koncentrací využívá ICP-AES, ICP-MS.

### 3.5.3. Statistické metody

Základním úkonem při zpracování dat je většinou jejich úprava před provedením samotných analýz. Tyto úpravy můžeme rozdělit na: i) úpravy směřující k tomu, aby data vyhovovala parametrům zamýšlených statistických metod; ii) změna počtu dat v datasetu; iii) úpravy měnící původní charakter hodnot, většinou tak, aby nové hodnoty nesly další informaci.

Prvním typem úprav jsou často prováděné běžné transformace dat, tak aby dosáhla normálního rozdělení (či se mu alespoň blížila), to samé v případě homoskedasticity aj. Mezi podmínky statistických testů však patří i nezávislost dat mezi sebou. Avšak geochemická data bývají prostorově korelována, přičemž tato závislost jde jen velmi těžko odstranit a měla by být při interpretaci zahrnuta (Reimann et al. 2008, 215-216). Nejsilněji bývá tato závislost spojena se vzorky z vertikálních

profilů půd. Jejich hodnoty nejsou náhodné, ale jsou ovlivněny pedogenetickými procesy. Tento případ však na Kutnohorsku v analyzovaných datech často nenastává. Jak bylo zmíněno, většina vzorků pochází z povrchové vrstvy, jen v několika málo případech byly odebrány ve vertikálních profilech na jednom místě. Tyto profily byly navíc většinou umístěny do sedimentárního prostředí aluvií, kde nelze jednoduše mluvit o působení jednoho faktoru v jednom místě, jako je tomu u pedogenetických procesů (nepopírám však, že reálná situace je vždy mnohem složitější). Avšak ani u půd není situace jednoduchá, například Reimann et al. (2005) ukazují ve studii z poloostrova Kola, že nelze jednoduše vztahovat hodnoty z povrchu půdy například k hodnotám v C horizontu.

Problematika prostorové závislosti geochemických dat může být vyřešena například tím, že je v procesu analýzy specifikována (například použitím smíšených efektů v lineárních modelech). Častěji však tím, že jsou aplikovány pouze základní exploratorní analýzy (blíže například Tukey 1977). Jejich robustní postupy jsou však na úkor jemnosti detailů, do procesu navíc silně vstupuje subjektivita badatele, jeho znalosti a zkušenosti nejen obecné ale i konkrétní v rámci daného, například regionálního, kontextu (Reimann et al. 2008).

Druhým typem úprav je změna počtu dat. Může jít o navýšení, kdy jde většinou o doplnění datasetu o chybějící údaje. Snížení počtu dat jde většinou na vrub odstranění extrémních hodnot. V tomto případě je třeba vážit, zda jde o extrém například z důvodu měření, či jde o správně změřené extrémní hodnoty. Problematiku tzv. outliers, tedy odlehlých hodnot, dobře shrnuje studie věnovaná rozlišení hodnot od přirozeného pozadí (Reimann et al. 2005). Problémovost odlehlých hodnot vychází z principiální stránky geochemických dat – nacházejí se v reálném světě, kde se prolínají a navazují na sebe nejen různé míry koncentrací, ale prolínají se a spolupůsobí i různé faktory ovlivňující koncentraci. Z hlediska statistiky je každý takový faktor producentem svého základního souboru dat. V praxi pak je třeba odlišit (ne vždy je to ale možné), zda odlehlá hodnota v souboru dat je jen extrémním projevem faktoru tvořícího tento základní soubor (hovoří o „extremes“), nebo zda jde o hodnotu náležející do jiného základního souboru (hovoří o „outliers“).

Třetím typem úprav jsou úpravy měnící původní charakter hodnot (většinou koncentrací) vnesením další informace. Jde například o normalizaci, která pomáhá odfiltrovat změny ve složení sedimentu z hlediska poměru minerální a organické složky. Obecně ale může jít o odfiltrování jakéhokoliv vlivu. V tomto směru se většinou používá normalizace vůči prvku, který sám tyto změny reflektuje. Nejčastěji jsou používány Al a Fe (například Liu et al. 2003), obecně lze ale použít jakýkoliv prvek, u něhož nepředpokládáme antropogenní ovlivnění. Mihaljevič et al. (2006) takto použili Ti a Zr, jinde bylo použito Sc (Breitenlechner et al. 2010; Thevenon et al. 2011). Pro normalizaci jsou využívány i

jiné charakteristiky než prvky – například obsah popelu v sedimentu (Alfonso et al. 2001; West et al. 1997).

Tento typ normalizace většinou spočívá v pouhém poměru dvou veličin:

$$\text{normalizovaná vstupní veličina} = \frac{\text{vstupní veličina}}{\text{normalizační veličina}}$$

Dalším typem těchto úprav je výpočet tzv. enrichment faktoru (většinou označován „EF“). Ten vyjadřuje nabožení (přesněji poměr) zjištěné veličiny vůči referenční hodnotě. Ta většinou představuje buď hodnotu (či hodnoty) přirozeného pozadí, nebo například hodnotu hygienického limitu. Některé studie využívají průměrné hodnoty použitých prvků v zemské kůře (například Mihaljevič et al. 2006 či Thevenon et al. 2011 podle Wedepohl 1995). Pro hodnotu přirozeného pozadí bývají využity sedimenty, o nichž víme, že nejsou ovlivněny činností, jejíž vliv se snažíme zjistit. V rámci aluviálních sedimentů to tak mohou být i sedimenty z dostatečně hlubokých bází profilů, tento postup použili například Hindel et al. (1996). Případně jde o to vyloučit jiné procesy, které mají na koncentraci kontaminantů vliv (například Matys Grygar et al. 2013). Obecně je EF ovlivňován větším množstvím procesů a jeho využití není bez problémů, neměl by být využíván k jednoznačným interpretacím (Reimann a de Caritat 2005).

Výpočet má obecně tento tvar (k němuž existuje spousta variant):

$$EF = \frac{\text{hodnota ve zkoumaném vzorku}}{\text{referenční hodnota}}$$

Normalizace a výpočet enrichment faktoru bývají často kombinovány (například Bednářová et al. 2013). V případě vztahování se k přirozenému pozadí je třeba uvést některé problematické body. V souhrnné studii je rozvedli a komentovali Reimann a Garrett (2005). Předně je třeba zhodnotit, co přesně považujeme za přirozené pozadí. Stejně jako v případě termínu kontaminace, i zde je běžně srozumitelný termín možno rozvést do méně jednoznačných detailů. Zvláště u výzkumů historické kontaminace je třeba počítat s tím, že lidstvo ovlivňuje své prostředí po tisíce let. Pokud tedy nepracujeme s polutanty tvořícími se pouze v souvislosti s moderní průmyslovou výrobou (PCB apod.), je třeba počítat s tím, že „přirozené pozadí“ nemusí již dávno být přirozeným.

Statistickým metodám v geochemii, či obecně přírodních vědách se věnuje velké množství prací. Zmiňme ještě několik inspirativních. Vztah k běžně užívané logaritmicke transformaci vedoucí k normálnímu (či skoro normálnímu) rozdělení dat mají dvě studie. Jedna (Limpert et al. 2001) přináší souhrn mnoha studií prokazujících, že geochemická (či přímo přírodovědná) data dosahují spíše log-normálního rozdělení a mělo by s tím být počítáno. Upozorňuje rovněž na fakt, že některé soubory dat mohou při testu shody odpovídat jak normálnímu, tak log-normálnímu rozdělení. Pokud tedy chceme použít parametrické metody vyžadující normální rozdělení dat, je vhodné otestovat nejen jejich normalitu. Případný kladný výsledek nemusí ještě nic znamenat, je vhodné provést i testy na další rozdělení a data případně vhodně transformovat.

Druhá studie (Reimann a Filzmoser 2000) na základě velkých souborů dat prokazují, že ve skutečnosti geochemická data nedosahují log-normálního rozdělení (ač tak při zblžném pohledu na histogram mnohou působit). Je-li vyžadována při statistickém zpracování vysoká přesnost (spíše než u exploratorních analýz ji potřebujeme u testování hypotéz), pak upozorňují, že ani logaritmicke transformace takových dat nevede k normálnímu rozdělení. To má vliv především na mnohorozměrové analýzy, kde je normalita vyžadována nejen pro každou proměnnou, ale pro dataset jako celek (nejde tedy o tradiční „zvonovitou“ křivku v ploše, ale o „zvonovitou“ plochu v prostoru). Analýzám zaměřeným na data s lognormálním rozdělením je věnována i studie Parkin a Robinson (1992)

Obě studie rovněž uvádějí, že pro základní charakteristiky souboru (parametry polohy a variability) takovýchto dat (log-normálních, či log-normálnímu rozdělení se blížících) není vhodné uvádět tradiční průměr  $\pm$  standardní odchylku. Limpert et al. (2001) doporučují geometrický průměr  $\cdot$  / multiplikativní standardní odchylka, Reimann a Filzmoser (2000) doporučují medián  $\pm$  mediánová absolutní odchylka (viz též Reimann et al. 2005).

Ke zpracování geochemických dat obecně pak Reimann et al. (2008; 2012) uvádějí, že jde z podstaty o kompozitní data. Nemělo by se tedy pracovat s hodnotami proměnných (případně upravenými), ale s poměry mezi proměnnými. V tomto směru je pak třeba provést transformaci dat, která vede k zahrnutí informace o vzájemných poměrech mezi daty.

Co se týče mnohorozměrových analýz, většina studií uvádí jako základ analýzu hlavních komponent (PCA), nicméně velká část do procesu analýz zahrnuje i kroky typické pro faktorovou analýzu: rotace os (Facchinelli et al. 2001; Gu et al. 2012; Lee et al. 2006; Luo et al. 2010) či určení počtu výsledných komponent jako kompromis mezi jednoduchostí modelu, maximální vysvětlenou variabilitou a interpretovatelností výsledků (Terrado et al. 2006).

Z hlediska statistiky je zajímavé zmínit i obecné tendence v jejím využití dle charakteru studie. Studie věnované vertikálnímu profilování většinou pracují buď s původními hodnotami, případně je jen mírně upravují, nejčastěji normalizací – poměrem vůči jiné proměnné. Například mnohorozměrové analýzy se v těchto případech tolik nevyužívají. Ty jsou mnohem častější u studií zaměřených na prostorovou analýzu horizontálních dat, tedy například distribuce kontaminantů v nivě, urbánním prostředí apod. Tyto studie často pro analýzy, vizualizace či interpretace využívají i prostředí GIS.

#### 3.5.4. Analýzy v prostředí geografických informačních systémů (GIS)

Patrně nejnámějším a nejčastějším výstupem analýz v prostředí GIS jsou mapy, v nichž jsou zájmové hodnoty veličin (koncentrace, EF hodnoty, souřadnice na osách mnohorozměrových analýz apod.) vyjadřovány nejčastěji buď bodově, nebo plošně. U plošných vyjádření jde většinou o rastrová data získaná některou z interpolačních technik, nejčastěji kriging či IDW (například Carr et al. 2008; Lee et al. 2006; Liu et al. 2006; Luo et al. 2010; Terrado et al. 2006). Užití cokrigingu, tedy zahrnutí do interpolačního procesu více než jednu proměnnou, umožnilo snížit počet vstupních dat na jednu třetinu bez snížení kvality výstupních dat (Liu et al. 2006). Dalším mapovým výstupem mohou být vyjádření nikoliv hodnot veličin, ale pravděpodobností – nejčastěji pravděpodobností, s jakou v daném bodě veličina překročí daný limit. Pro tyto účely je nejčastěji využívána metoda disjunktivního krigingu (Liu et al. 2006; Luo et al. 2010). Některé ze studií primárně neprezentují kontaminační data, ale tvorbu modelů s těmito daty pracujícími (Coulthard a Macklin 2003; Terrado et al. 2006).

Většina mapových výstupů je využita pro potřeby vizualizace dat. Na interpretační rovině jde většinou o srovnání kontaminačních map s mapami potenciálních zdrojů (například Carr et al. 2008; Facchinelli et al. 2001). Vyhodnocení souvislostí se pak většinou neprovádí sofistikovanými metodami, ale spíše triviálním srovnáním. Takový postup zapadá spíše do konceptu základní exploratorní analýzy dat a je tak silně odvislý od autorových zkušeností jak obecných, tak i týkajících se konkrétního zkoumaného regionu.

Mimo tvorbu vizualizačních a interpretačních map jsou geografické informační systémy používány například pro hodnocení a statistické vyjádření prostorové variability sledovaných veličin. Většinou jde o analýzu variogramů a semivariogramů (například Sollitto et al. 2010). Dalším využitím je příprava podkladů pro zpracování v dalších programech. Například Xiao a Ji (2007) získali v prostředí ArcGIS či v programu Fragstats potřebné kvantifikovatelné údaje o prvcích krajiny (plochy a délky okrajů plošek land use apod.), které poté statisticky zpracovávali.

### 3.6. Interpretace výsledků

Interpretace výsledků, respektive především interpretace záznamu koncentrací prvků většinou probíhá dvojím způsobem: i) na základě samotných hodnot (koncentrací apod.); ii) antropogenní impakt na základě skladby souboru kontaminantů.

U studií prvního typu je obecně záznam jako člověkem ovlivněný interpretován tehdy, pokud koncentrace sledovaných prvků zaznamenají výrazný nárůst. Takto jsou interpretovány v naprosté většině vertikální profily. V několika případech je však tento postup uplatněn i pro plošné, či prostorové zhodnocení sedimentů, například pro identifikaci množství sedimentů vzniklých od určitého období (nejtypičtěji od počátku průmyslového věku – např. Middelkoop et al. 2010). Mnohdy je tato interpretace ještě podložena dalšími metodami:

- Palynologie – vegetační záznam svědčící o lidských aktivitách
- Nezávislé datování ( $^{14}\text{C}$ , pro novověké období často  $^{210}\text{Pb}$ , nebo  $^{137}\text{Cs}$ )
- Změna v zrnitostním složení sedimentu – například výraznější podíl hrubé frakce je interpretován jako důsledek disturbancí zemského povrchu v souvislosti s těžebními aktivitami (například Thorndycraft et al. 2004)

Studie druhého typu v naprosté většině případů pracují s mnohorozměrovými daty a jim odpovídajícím statistickým zpracováním (PCA, FA, CA apod.). Antropogenní vliv zde není posuzován pouze na základě sledovaných hodnot (koncentrace, enrichment faktor apod.), ale i z hlediska samotných kontaminantů – ať již samostatně, či ve skupinách dle výsledků analýz. Cílem je pokud možno každé takové skupině přiřadit její zdroj, ať už obecně (hnojiva, průmysl, těžba...), či konkrétně včetně prostorové identifikace.



Studie interpretující záznam na základě hodnot proměnných ukazují, že ve většině případů stačí využít pouhých koncentrací. Nicméně pokud chceme identifikovat jemnější detaily, například starou pravěkou těžbu (typicky doba bronzová, většinou stáří 3000-5000 let), je vhodnější využít vypočtených hodnot. Ať již pomocí normalizace (vůči Sc – Breitenlechner et al. 2010; Thevenon et al. 2011), výpočtu enrichment faktoru (Pb a Hg vůči hodnotám dle Wedepohl 1995 – Thevenon et al. 2011), tak i pomocí poměru izotopů, nejčastěji Pb (Thevenon et al. 2011).

Interpretace studií pracujících s mnohorozměrovými daty většinou spočívají v práci s extrahovanými obecnějšími komponentami, či prostě seskupují jednotlivé proměnné do smysluplných celků. Často se jejich výsledky podobají. Bednářová et al. (2013) při studii na Zlínsku interpretovali soubor zkoumaných prvků následovně: jako přírodní vliv vyhodnotili koncentrace Co, Ni a V, jako antropogenní vliv označili charakteristiky Cu, Pb a Zn a jako třetí, opět antropogenní vliv označili Cr, Cd, Sb a Hg. Schmidt-Wygash et al. (2010) interpretovali Cu, Pb a Zn jako reprezentanty těžby, naopak v hodnotách Rb a Sr nenalezli žádné stopy lidského vlivu. Thorndycraft et al. (2004) konstatovali, že v oblasti těžby Sn v jihozápadní Anglii obsahy Pb tuto těžbu nereflektují. Bindler et al. (2011) interpretují celou zkoumanou skladbu prvků jako ovlivněnou člověkem, nicméně rozlišují procesy, které k jejich nabohacení vedly. Zatímco u As, Cd, Cu, Fe, Hg, Pb a Zn to byla samotná těžba a zpracování rudy, v případě Rb, Sr, Ti a Zr (které běžně bývají interpretovány jako reprezentující neovlivněnou přírodu) jejich zvýšené koncentrace dávají do souvislosti s narušením zemského povrchu v souvislosti s těžbou.

Thevenon et al. (2011) interpretují naopak zvýšený obsah Th, Sc a Ti jako důsledek přirozených zvětrávacích a erozně-sedimentačních procesů. Ostatní sledované prvky již spojují s těžbou (Cr, Cu, Pb, Zn, Mn a Hg). Dodávají rovněž, že velmi starou těžební činnost (pravěk) nemusí samotné koncentrace reflektovat – k její identifikaci je třeba využít míru nabohacení Hg a Pb, nebo poměry izotopů Pb. Lee et al. (2006) spojují v urbánním prostředí s lidskou činností prvky Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn a s přírodními procesy spojují prvky Co, Al, Ca, Mn, Mg a Fe. Ve venkovském prostředí pak většinu prvků spojují s přírodními procesy a ani „typicky antropogenní“ Cd, Cu, Pb a Zn nespojují s lidským vlivem jednoznačně. Raab et al. (2005) v oblasti těžby Fe rudy nenacházejí v koncentracích Pb, Zn, Cr, Fe a Mn žádný antropogenní signál. Matschulat et al. (1997) ve vertikálním profilu neregistrují žádné výrazné změny v koncentracích As, Ba a Sr a jejich interpretaci neuvádí. Prvky Cu, Pb, Zn spojují se středověkou těžbou, neobvykle se s nimi pojí i Zr. Vyšší hodnoty stejné skladby prvků doprovázené uhlíky interpretují jako záznam hutnických aktivit. Na rozdíl od většiny studií interpretují i koncentrace a jejich trendy i pro další prvky: nárůst Ca a P interpretují jako zemědělskou činnost – hnojení. Jako zemědělskou činnost interpretují i – tentokrát pokles – koncentrací Na, K, Mg, Cr, Ni, Rb

a V, jejichž koncentrace se snižují v důsledku odebrání nutrientů spolu s biomasou. Nárůst Si a pokles Al, Fe a Ti interpretují jako degradaci půd zapříčiněnou zemědělskou činností.

Facchinelli et al. (2001) interpretovali obsahy Co, Cr a Ni jako geologické podloží. Obsahy Cu a Zn patrně souvisely se zemědělským provozem, nejspíše postřiky pesticidů. Obsahy Pb pak nejvíce souvisely s urbánním prostředím a průmyslem. Obdobné výsledky prezentovali Sollitto et al. (2010). Ve skladbě prvků spolu výrazně korelovaly Ca a Cu, nicméně byly interpretovány odlišně. Ca souvisel s geologickým podložím, avšak obsahy Cu souvisely s fungicidními postřiky na vinicích, které se vyskytovaly převážně na vápnatých horninách.

Z dalších studií již opět jen telegraficky: Bindler et al. (2011) Naturální: Fe, Zr, Antropogenní: Cu, Zn; Bing et al. (2011) N: Cr, A: Cd, Cu, Hg, Pb, Zn; Costa (2011) A: Cu, Hg, Pb, Zn; Davis et al. (2009) N: Ba, Be, Mn, A: Hg, Pb, N/A: As, Cr, Cu, Ni; Delgado et al. (2010) N: Al, Fe, Mn, Co, Cr, A: As, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn; Gu et al. (2012) N: Fe, Al, Li, Co, A: Cu, Hg, N, P, Pb, Sr, Zn; Liu et al. (2003) N: Cu, Ni, A: Zn, A: Pb. Z archeologických studií Entwistle et al. (1998, 2000) N: Co, Cu, Ga, Mg, Ni, Pb, Sc, U, V, Zn, A: Ca, Sr, A: Ba, Ce, Cs, K, La, Pr, Rb, Th; Misarti et al. (2011) A: Ba, Ca, Mn, P, Sr, Zn, N: Al, Fe, Ti; Wilson et al. (2005, 2008, 2009) A: Ba, Ca, Cu, K, P, Pb, Sr, Zn.

Z výše uvedeného je především patrné, jak moc záleží při interpretacích na místním kontextu a rovněž na tom, kam směřuje prezentovaná analýza. Každý prvek může být reprezentantem procesů jak přírodních, tak antropogenních. Je zde rovněž vidět prolínání výskytu a funkcí prvků v ekosystémech, například coby toxické kovy či polokovy spojené s těžbou a zároveň mikronutrienty indikující lidské sídlištní aktivity.

#### 4. Souhrn úvodní části

Lidský impakt na životní prostředí, v tomto případě kontaminace coby následek těžby a hutnění, v minulosti dosahoval značných rozměrů jak časovým obdobím, po které tyto jevy přetrvávají a přetrvávat budou (například Dennis et al. 2009; Grattan et al. 2007), tak i geografickým dosahem (Renberg et al. 1994, 2001). Některé těžební aktivity se naopak geochemicky nemusí projevit vůbec (Raab et al. 2005).

V paleoenvironmentálním výzkumu existují dva základní přístupy: i) analýza vertikálních profilů směřující k popsání a interpretaci jevů na prosté lineární ose času, tento přístup je více využíván přírodními vědami; ii) plošná (horizontální) analýza, nejčastěji spojená s archeologickými apod. výzkumy, snažícími se analyzovat a identifikovat konkrétní lidské činnosti a jejich prostorové rozšíření. Tento druhý přístup se rovněž uplatňuje v environmentálním výzkumu zaměřeném na současnost.

## 5. Cíle práce

Charakterizovat kontaminaci v regionu a odpovědět na tyto otázky:

- Jsou některé rizikové prvky pro zdejší kontaminaci charakteristické?
- Pokud jsou, projevují se stejně, nebo různě?
- Je případná různorodost prostorově vázaná? Je vázaná na konkrétní krajinné prvky?
- Je případná různorodost vázaná na nějaké konkrétní aktivity?

Využít zjištěné poznatky v konkrétních situacích:

- Je možné využít kontaminaci rizikovými prvky jako stratigrafický marker ve fluviálních sedimentech?
- Jak interpretaci konkrétních situací ovlivňuje celkový kontext kontaminace v regionu?

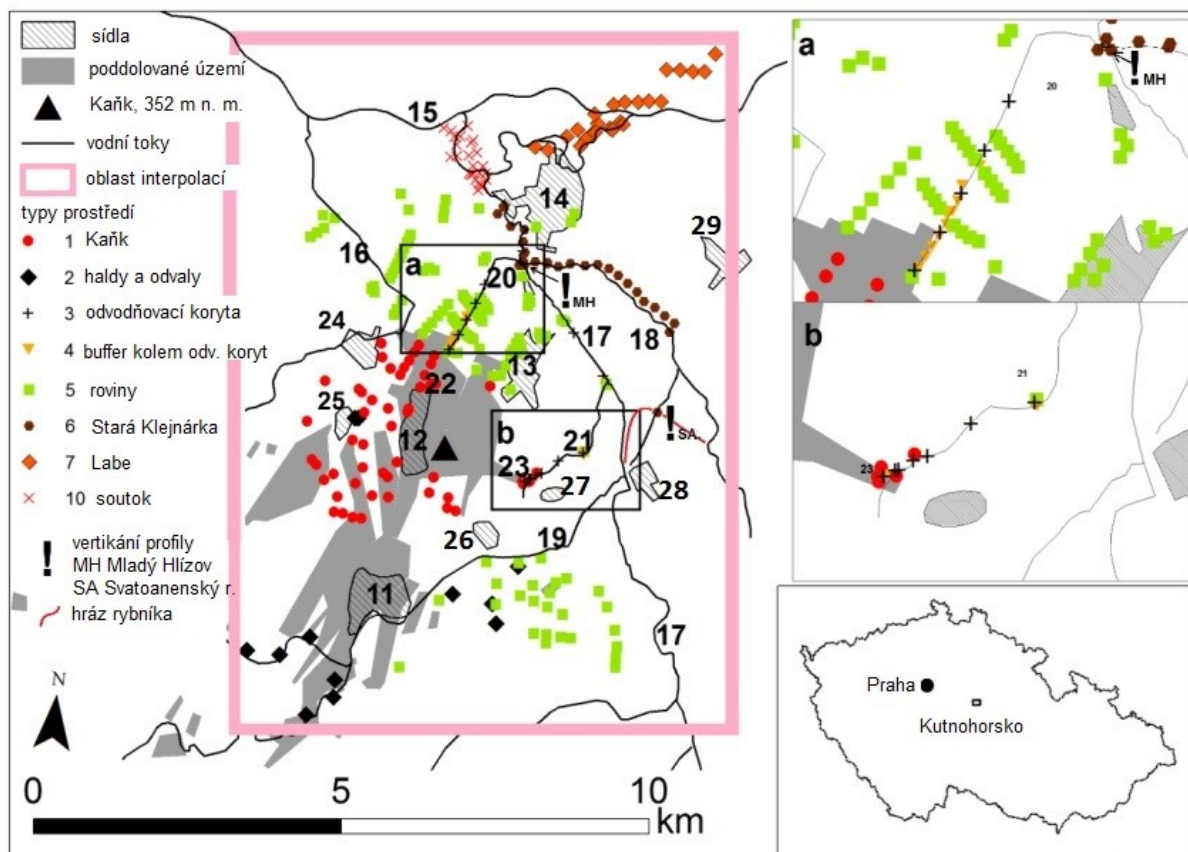
## 6. Kutnohorsko

Region Kutnohorska je oblastí s významnou historickou těžební a hutní aktivitou. Je zde tedy vysoká pravděpodobnost úspěšného využití kontaminantů s těmito aktivitami spojených coby sedimentárních markerů – dobře identifikovatelných a dobře interpretovatelných. Kontaminanty, kterými jsme se ve studiích z Kutnohorska zabývali, jsou primárně tyto: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V, Zn. Jde o prvky, které jsou vyjmenované ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 jako „rizikové prvky v půdách náležejících do zemědělského půdního fondu“. Z toho důvodu byly tyto prvky nejčastěji na Kutnohorsku zkoumány a existuje pro ně velké množství srovnávacích analýz.

Zájmovou oblast tvoří krajina kolem Kutné Hory (viz obrázek 1). Přirozeným středobodem a dominantou je vrch Kaňk (352 m n. m.) a další vrcholy západním směrem – Sukov (336 m n. m.) a Velký a Malý Kuklík (356 a 359 m n. m.). Z jižní strany jsou vrchy obtékány Vrchlicí, která v Kutné Hoře opouští hluboce zaříznuté kaňonovité údolí a pokračuje východním směrem otevřenou, plochou krajinou ke Klejnárce, do níž se vlévá u Nových Dvorů. Tok poté směřuje rovněž otevřenou krajinou k severu, u Starého Kolína se vlévá do Labe.

Mezi Vrchlicí a vrchy se nachází Kutná Hora, Sedlec a Malín, v podstatě tvořící souvislou zástavbu. Ve většině tohoto území se nacházejí pozůstatky po těžební činnosti, jejichž známé množství stále roste, dnes především díky archeologickým výzkumům a propadům terénu. Výrazná hornická činnost byla soustředěna po celém obvodu Kaňku, hornické osídlení se soustředilo ještě do osad Kaňk a Grunta usazenými na severní straně vrchů.

V následujících textech je používán termín „zájmové území“. Je jím myšlena oblast kolem Kutné Hory tak, jak je zobrazena na obrázku 1. Pokud je třeba v textu zmínit či popsat větší geografický kontext, pak je vztahován většinou na oblast povodí Klejnárky a Vrchlice (tak, jak je zobrazeno například na obrázcích 40 až 43 v Přílohách). Na obrázcích zobrazujících větší geografický kontext je většinou zobrazeno zájmové území pomocí obdélníku, který v zájmovém území vyjadřuje plochu, v níž probíhaly interpolace koncentrací kontaminantů.



Obrázek 1. Zájmové území kolem Kutné Hory. Vyznačeny jsou všechny důležité informace pro představení situace výzkumu kontaminací na Kutnohorskú. Popis prvků v mapě: sídla: 11 – historické jádro Kutné Hory, 12 – Kaňk, 13 – Hlízov, 14 – Starý Kolín, 24 – Libenice, 25 – Grunta, 26 – Sedlec, 27 – Malín, 28 – Nové Dvory, 29 – Svata Kateřina; šedé plochy vyznačují poddolovaná území; vodní toky: 15 – Labe, 16 – Hořanský potok, 17 – Klejnárka, 18 – Stará Klejnárka, 19 – Vrchlice, 20 – Šífovka, 21 – Beránka; oblast interpolací označuje plochu, v níž proběhly interpolace v rámci metaanalýzy a vyznačuje zároveň prostorový rozsah zahrnutých dat o kontaminaci; typ prostředí: označuje příslušnost všech vzorkovaných lokalit k typu prostředí: 1 – oblast Kaňku, 2 – strusky, 3 – kanály a potoky odvodňující doly (viz výřezy a, b), 4 – 30 m buffer kolem těchto kanálů, 5 – planiny (rovinaté plochy niv Vrchlice, Klejnárky a Hořanského potoka), 6 – oblast Staré Klejnárky, 7 – oblast Labe, 10 – oblast soutoku; ostatní: 22 – doly Turkaňk, 23 – vyústění dědičné štoly 14 pomocníků, vykřičníky označují vertikální profily Svatoanenský rybník a Mladý Hlízov

## 6.1. Charakteristika regionu

### 6.1.1. Geologie

Základní geologické schéma zájmového území je následující: i) horniny krystalinika nesoucí zrudnění, vystupující k povrchu především v oblasti Kaňkovských vrchů a údolí Vrchlice, převládají rovněž v jižní části povodí Klejnárky a Vrchlice; ii) mezozoické horniny tvořící podklad většiny zbývajících okolí; iii) kvartérní sedimenty – spraše a sprašové hlíny v jižní části území a eolické a fluvialní sedimenty v severní části území.

Kutnohorské krystalinikum je součástí kutnohorsko-svrateckého krystalinika. Z hlediska regionálního členění krystalických hornin se nachází na rozhraní středočeské oblasti a moldanubika, od něhož se odlišuje především nižším stupněm metamorfózy a přítomností červených kouřimských ortorul (Chlupáč et al. 2011, 13, 194-195). Paleozoické horniny jsou tvořeny především dvojslídny a biotitickými rulami, migmatity a migmatizovanými ortorulami. Nejvyšší polohy Kaňkovských vrchů jsou pak tvořeny ortorulami předvariského stáří (obrázek 2, čísla 241, 251, 347). V oblasti zájmového území jsou tyto horniny soustředěny na oblast Kaňkovských vrchů a údolí Vrchlice.

V rámci povodí Klejnárky a Vrchlice jako celku tvoří tyto horniny naprosto převládající geologický podklad v jižních částech povodí (obrázky 4 až 6). V této jižní části povodí převládají tři skupiny těchto hornin: na západě či jihozápadě jde o ortoruly a migmatity předvariského stáří (obrázek 4, číslo 347), v nejjihnější části jde o pararuly a obecně metamorfované horniny moldanubika (obrázek 4, číslo 250; obrázek 5, číslo 15), mezi těmito částmi se pak nacházejí prekambričké či paleozoické svory a ruly (obrázek 4, čísla 241, 251; obrázek 5, číslo 13). Mezozoické sedimentární horniny jsou tvořeny především pískovci, prachovci a jílovcí, místy vápnitými (obrázek 2, čísla 115, 116). Prachovce a slínovce se nacházejí i v prostoru Kaňku.

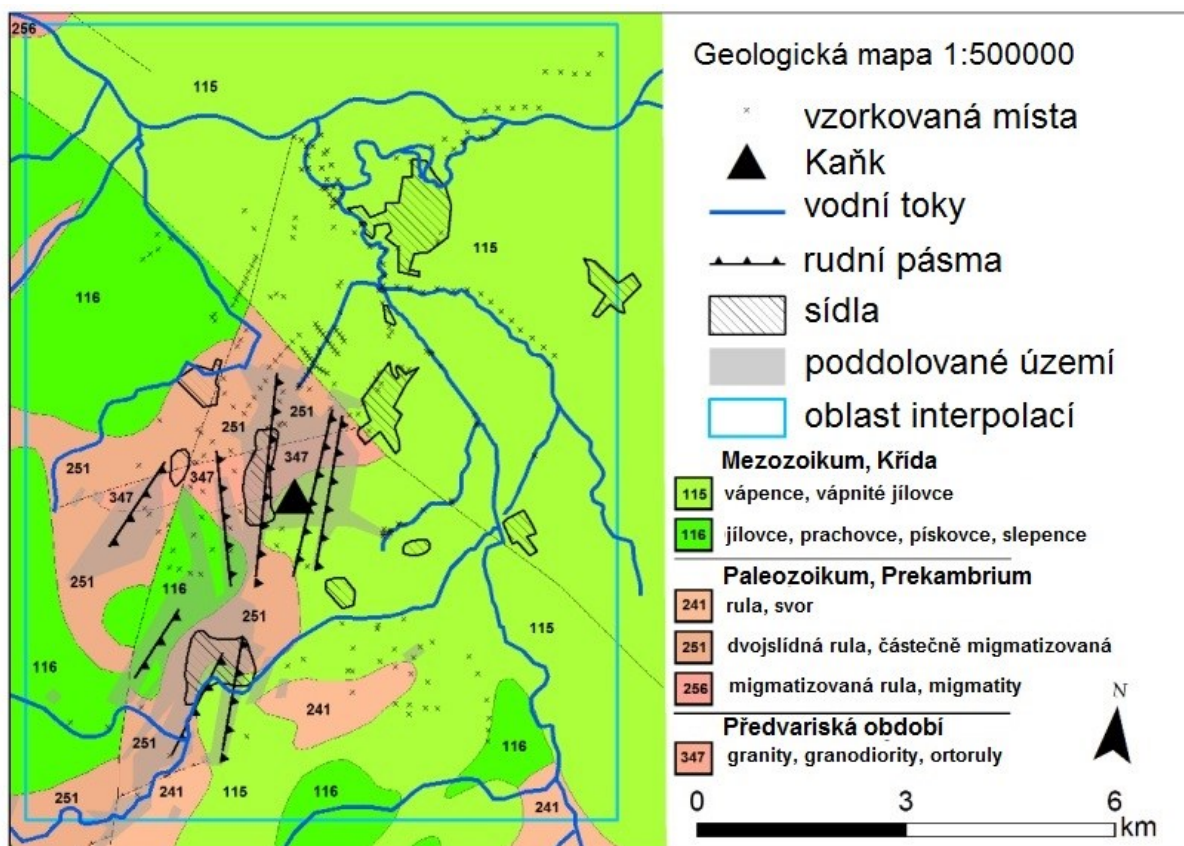
Kvartérní sedimenty jsou tvořeny především eolickými sedimenty – sprašemi a sprašovými hlínami v jižní části zájmového území a písčitémi sedimenty v severní části podél Labe. Druhým typem jsou fluvialní sedimenty. Svahoviny se vyskytují na Kaňku a v jihovýchodních a východních okrajových partiích zájmového území.

Geologie Kaňku z hlediska těžby rud je obecně členěna do dvou skupin: Malínské, v níž se nacházejí severní rudní pásma (též kyzová či Kaňkovská) a pestré skupiny, v níž se nacházejí pásma jižní (zvaná rovněž stříbrná či Kutnohorská). Tyto skupiny se rozlišují především podle stupně metamorfózy. Malínská skupina je tvořena migmatity a migmatizovanými ortorulami, pestrá skupina je méně metamorfovaná a je tvořena především dvojslídnyými rulami.

Hlavní zdrojové minerály kovů v severní skupině tvoří sulfidy As, Cu, Fe, Pb a Zn. V horninách jižní skupiny se více vyskytuje i čisté stříbro a ušlechtilé rudy stříbra jako tetraedrite-freibergit, argentit, proustit, významným zdrojem je zde i galenit (Bartoš 2004, pro detailní seznam zdejších minerálů viz Malec a Pauliš 2000; Pauliš 1998). Malínská skupina se nachází především na vlastním Kaňku, pestrá jižní skupina pak v historickém centru Kutné Hory a dále směrem k jihu v údolí Vrchlice.

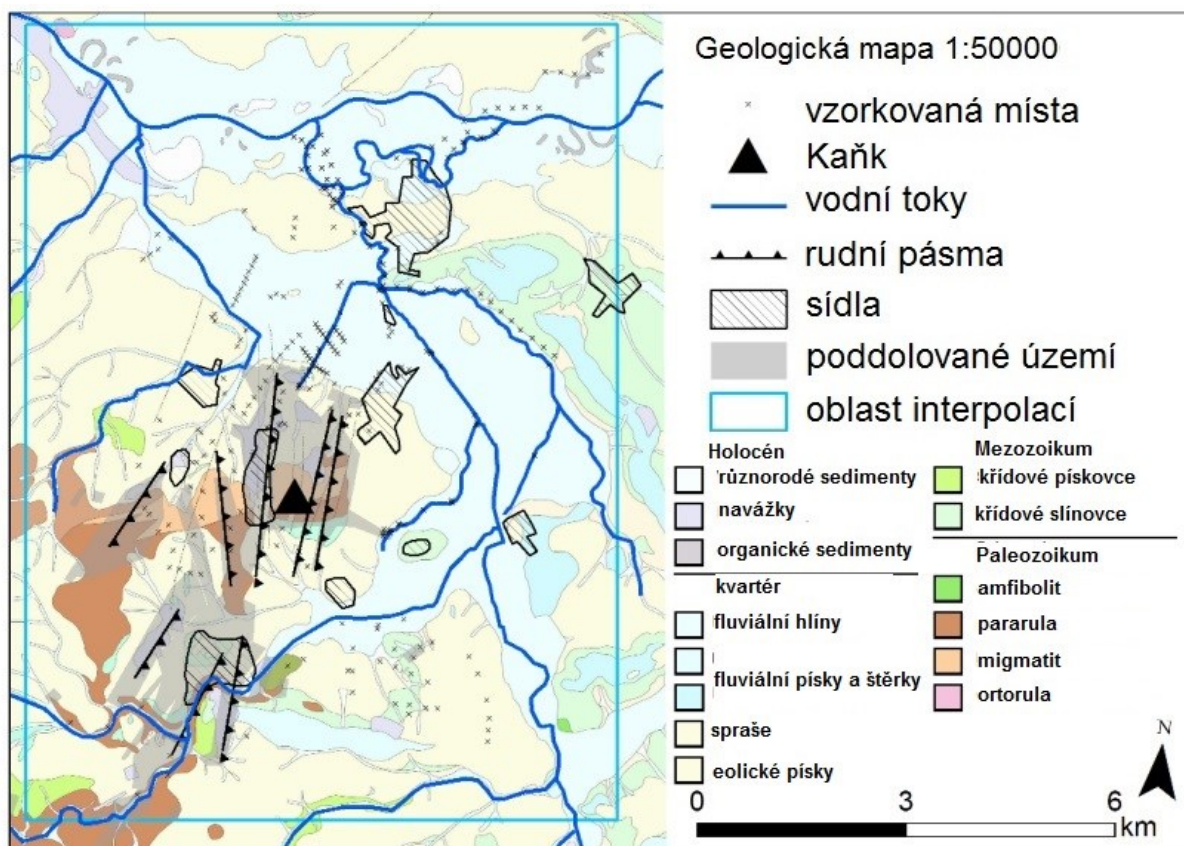
Mineralogická stránka zdejšího revíru je významná sekundárními minerály, většinou vznikajícími diagenézí na odvalech, struskových haldách apod. Čtyři minerály byly ve zdejším revíru popsány vůbec poprvé: bukovskýit, kaňkit, paraskorodit a zýkait (Čech et al. 1976; Čech et al. 1978; Novák et al. 1967; Ondruš et al. 1999). Nejčastěji jsou sekundární minerály zmiňovány na haldách a odvalech na Kaňku. V minulosti byly výrazně zastoupeny i v jižní části revíru v údolí Vrchlice, ale většina z nich byla rozvezena a využita pro úpravy terénů (Malec et al. 1999). Minerální parageneze popsal ve své práci především Pauliš (1998). Z hlediska hojnosti sledovaných prvků ve zdejších horninách mohou být seřazeny: i) hojné (As, Cu, Pb a Zn); ii) doprovodné (Be, Cd, Co, Hg, Mo a Ni) a iii) velmi vzácné (V) – dle Oraský 1987.





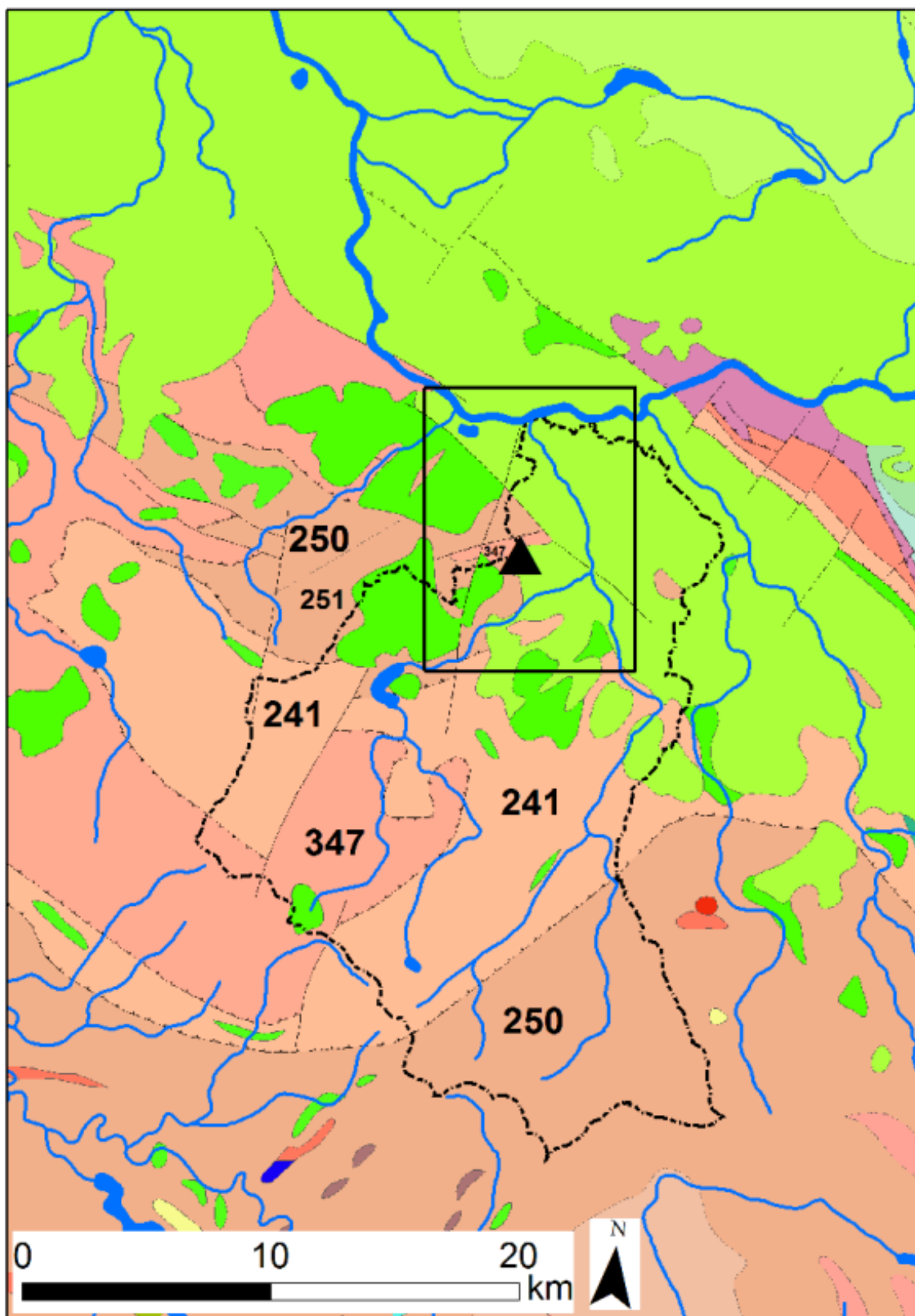
Obrázek 2. Mapa geologického podloží zájmového území. Popisy viz obrázek 1 a text kapitoly Geologie. Pro situaci v kontextu celého povodí Klejnárky viz obrázek 4. Zdroj dat: Česká geologická služba 2015, geologická mapa 1:500000;

wms server: <http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Inspire/GM500K/MapServer/WMS/Server?>

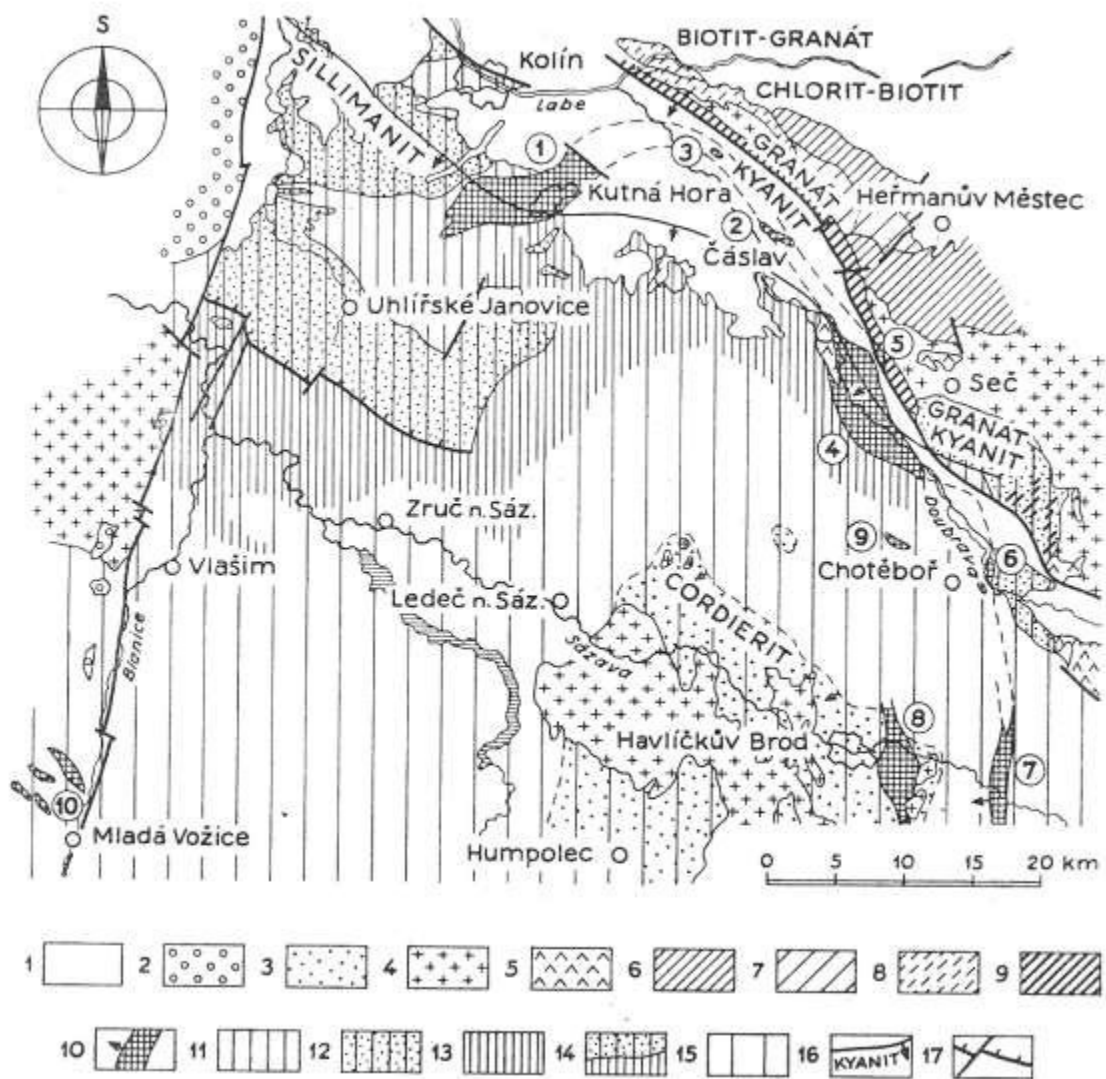


Obrázek 3. Mapa geologického podloží zájmového území. Popisky viz obrázek 1 a text kapitoly Geologie. Pro situaci v kontextu celého povodí Klejnárky viz obrázek 6. Zdroj dat: Česká geologická služba 2015, geologická mapa 1:50000;

wms server: <http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Geologie/geocr50/MapServer/WmsServer?>

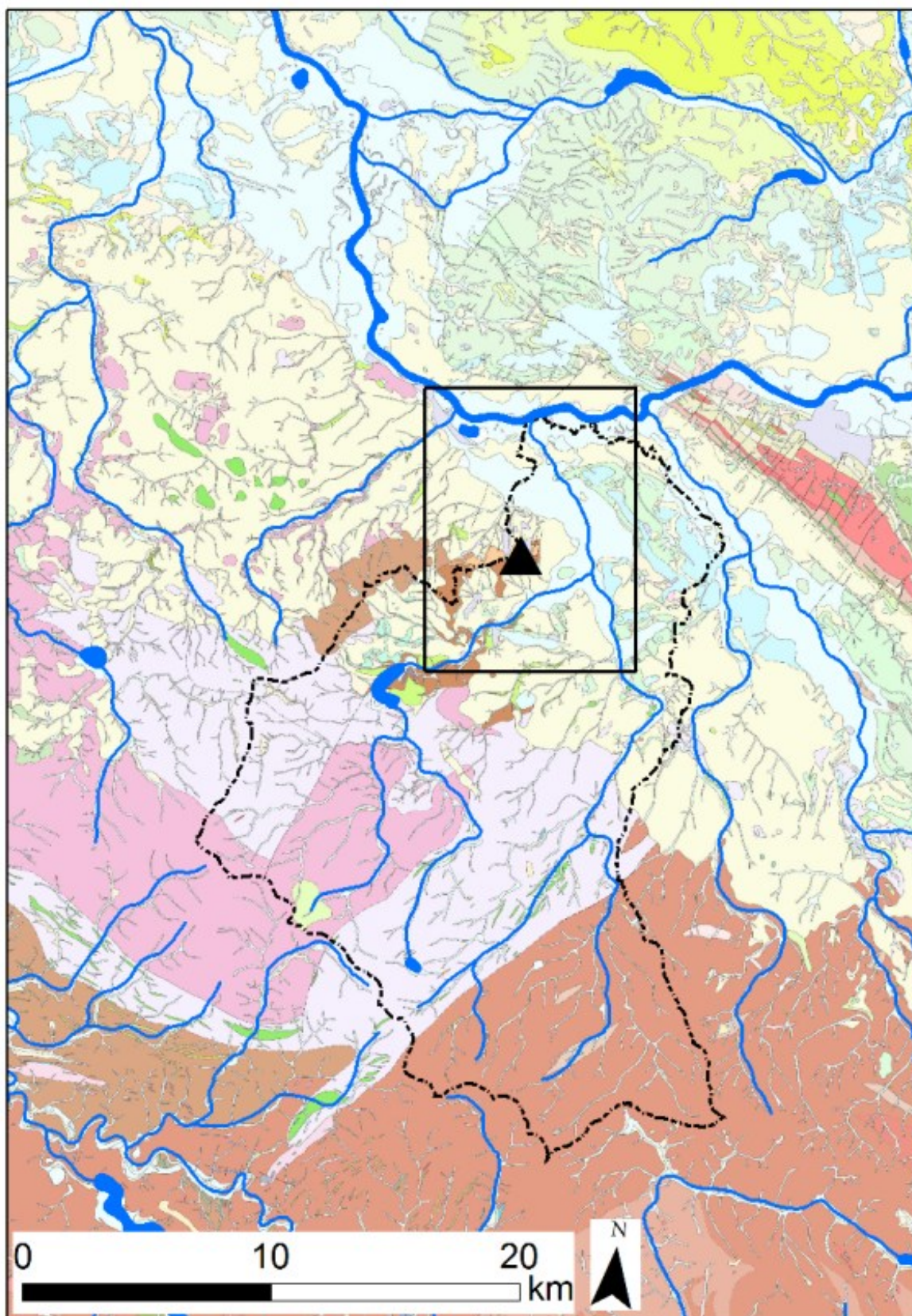


Obrázek 4. Mapa geologického podloží v kontextu celého povodí Klejnárky a Vrchlice (vyznačeno silnou černou čárkovanou linií). Černý obdélník vyznačuje interpolační oblast v zájmovém území, černý trojúhelník vyznačuje Kaňk. Zdroj dat: Česká geologická služba 2015, geologická mapa 1:500000; wms server: <http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Inspire/GM500K/MapServer/WMServer?>



Obrázek 5. Krystalinikum na rozhraní moldanubika a bohemika. Legenda: 1 – křída; 2 – perm; 3 – cordieritové ruly a migmatity; 4 – magmatity; 5 – bazická a ultrabazická intruzíva; 6 – sedimenty kambrium až silur; 7 – kambrium; 8 – chvaletické proterozoikum; 9 – podhořanské krystalinikum; 10 – malínská skupina; 11, 12 – kutnohorská skupina; 13 – šternbersko-čáslavská skupina; 15 – moldanubikum; zdroj: Mísař et al. 1983.





Obrázek 6. Mapa geologického podloží v kontextu celého povodí Klejnárky a Vrchlice (vznačeno silnou černou čárkovanou linií). Černý obdélník vyznačuje interpolační oblast v zájmovém území, černý trojúhelník vyznačuje Kaňk. Zdroj dat: Česká geologická služba 2015, geologická mapa 1:50000; wms server: <http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Geologie/geocr50/MapServer/WmsServer?>

## 6.1.2. Geomorfologie

Z hlediska geomorfologického členění se zájmové území nachází ve třech podcelcích dvou soustav (viz tabulka 1, zdroj: Bína a Demek 2012).

Tabulka 1. Zařazení zájmového území do regionálního geomorfologického členění České republiky

Soustava	Podsoustava	Celek	Podcelek
II: Česko-moravská	IIC: Českomoravská vrchovina	IIC-2: Česká tabule	IIC-2A: Kutnohorská plošina
			VIB-3B: Čáslavská kotlina
VI: Česká tabule	VIB: Středočeská tabule	VIB-3: Středolabská tabule	VIB-3B: Českobrodská tabule

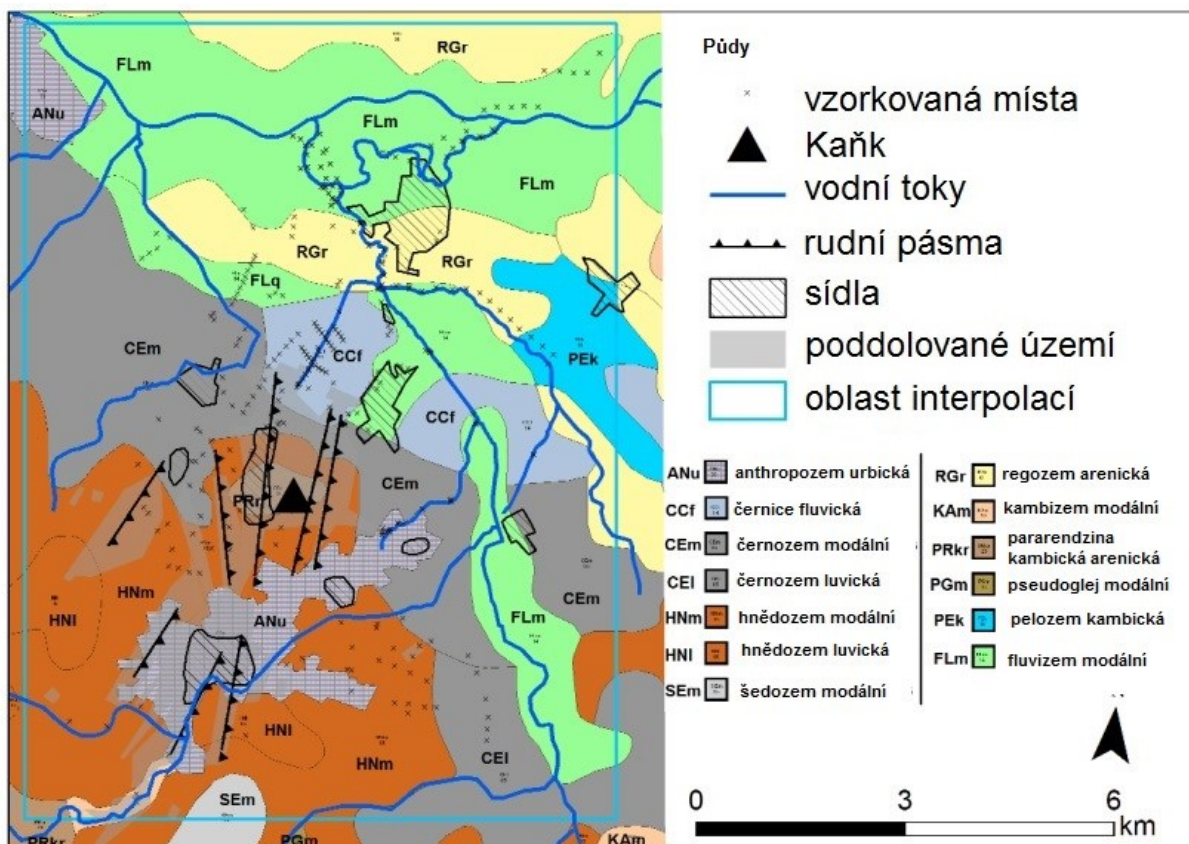
Do Kutnohorské plošiny náleží jihozápadní část zájmového území s výběžkem směrem k východu, do nějž spadá hřeben Kaňkovských vrchů (tedy Velký a Malý Kuklík, Sukov a Kaňk). Hranici tvoří úpatí Kaňkovských vrchů a údolí Vrchlice. Českobrodská tabule zabíhá do zájmové oblasti velmi úzkým výběžkem od severozápadu, podél severního a východního úbočí Kaňku. Zbytek zájmového území náleží do Čáslavské kotliny. Kutnohorská plošina je zde charakteristická mírnými svahy Kaňkovských vrchů, výrazné terénní změny a prudké svahy se omezují pouze na údolí Vrchlice v nejjihnější části zájmového území, známé jsou například svahy pod chrámem sv. Barbory. Vrchlice zde opouští hluboce zaříznuté údolí a jižně od Sedlce a Malína již protéká takřka rovným terénem. Rovná údolí Vrchlice a Klejnárky jsou ohraničena svahy Kaňku (velmi mírnými) a na východě pak především výrazným Kačinským hřbetem, pod nímž protéká potok Stará Klejnárka. Údolí Klejnárky až po ústí do Labe je bez výrazných terénních změn, nadmožská výška se zde pohybuje kolem 205 m n. m. a variuje v rozmezí několika málo metrů. Niva Klejnárky je významně narušena pouze hrází Svatoanenského rybníka u Nových Dvorů.



### 6.1.3. Pedologie

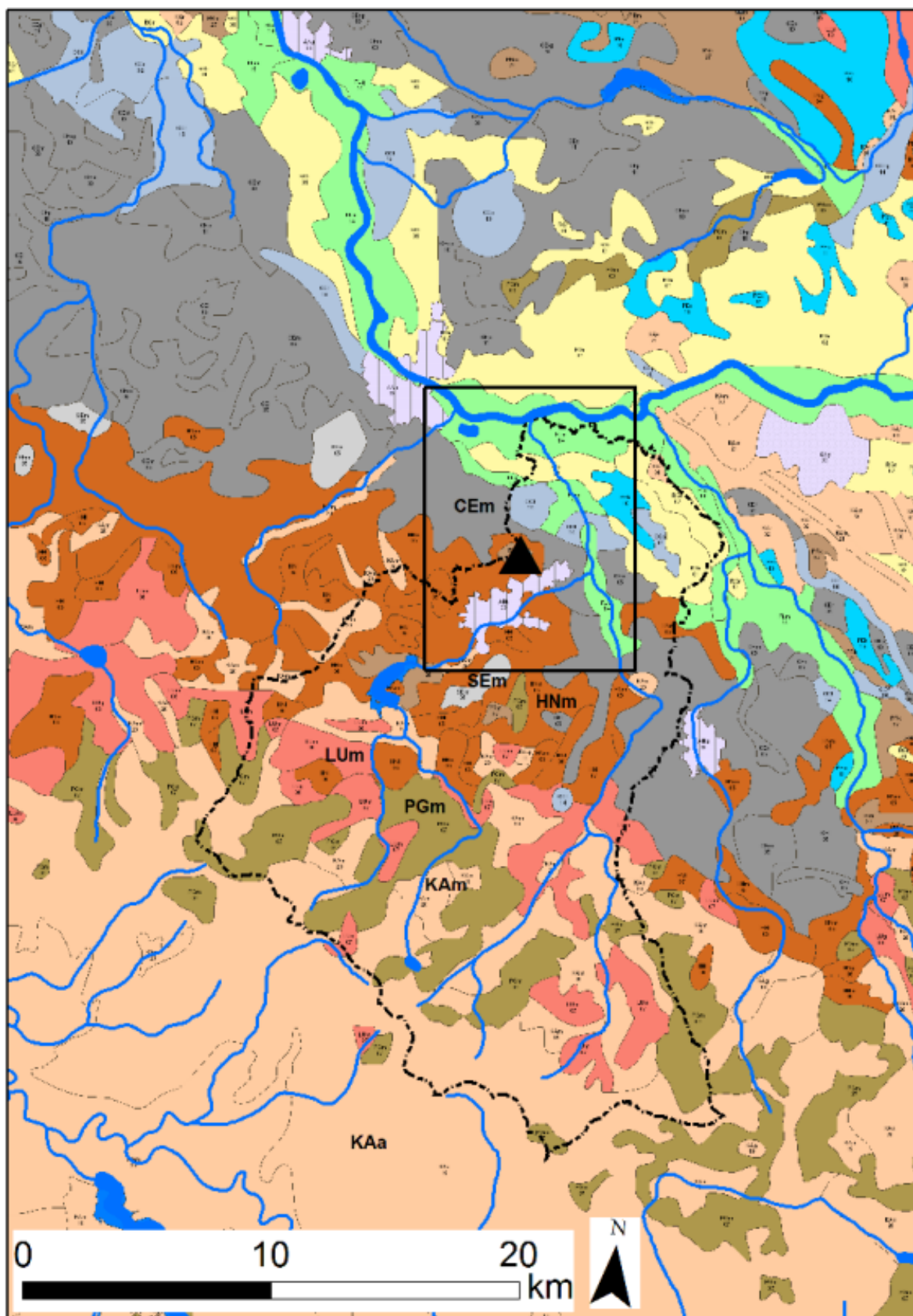
Hlavní půdní typy v zájmovém území jsou černozemě a černice (obrázek 7: CEm, Cel, CCf), obojí vázané na plochá dna údolí Vrchlice a Klejnárky a na sprašové a prachové polohy svahů zejména Kaňku. Místy se vyskytne výraznější vyluhování (CEI). Plošně rozsáhlé jsou i fluvizemě v nivách (FLm, FLq), doplněné arenickou regozemí v údolí Labe (RGr). Jihozápadní části dominují hnědozemě (HNm), místy s výraznějším vyluhováním přecházejícím až v šedozemě (HNI, SEm). V prostoru Kutné Hory, Sedlce a Malína převládají antropogenní půdy (ANu). Mozaiku doplňují pararendziny na vrcholu Kaňku (PRr) a při jižních okrajích (PRkr) doplněné pseudogleji a kambizeměmi tamtéž (PGm, KAm). Na Kačinském hřbetu nacházíme pelozemě (PEk).

Na mapě půd v kontextu celého povodí (obrázek 8) je dobře patrný gradient vyluhování půd s nadmořskou výškou: od černozemí (CEm) a hnědozemí (HNm) u Kutné Hory přes šedozemě (SEm) a kambizemě modální (KAm) až k luvizemím (LUm) doplněným pseudoglejem (PGm) a ke kyselým kambizemím (KAa) na rozvodí.



Obrázek 7. Mapa půdních typů v zájmovém území. Popisky viz obrázek 1 a text kapitoly Pedologie. Pro situaci v kontextu celého povodí Klejnárky viz obrázek 43 v Přílohách. Zdroj dat: CENIA, Česká informační agentura životního prostředí, mapa půdních typů;

wms server: [http://geoportal.gov.cz/ArcGIS/services/CENIA/cenia\\_tpy\\_pud/MapServer/WMSserver?](http://geoportal.gov.cz/ArcGIS/services/CENIA/cenia_tpy_pud/MapServer/WMSserver?)



Obrázek 8. Mapa půdních typů v kontextu celého povodí Klejnárky a Vrchlice. Zdroj dat: CENIA, Česká informační agentura životního prostředí, mapa půdních typů;  
wms server: [http://geoportal.gov.cz/ArcGIS/services/CENIA/cenia\\_tpy\\_pud/MapServer/WMS/Server?](http://geoportal.gov.cz/ArcGIS/services/CENIA/cenia_tpy_pud/MapServer/WMS/Server?)



#### 6.1.4. Hydrologie

Zájmové území je odvodňováno Klejnárkou, jejímž nejvýznamnějším přítokem je Vrchlice, která obtéká většinu kutnohorského rudního revíru. Do Klejnárky vedou ještě dva další významné potoky: Beránka (do níž je vyústěna dědičná štola 14 pomocníků), obtékající Malín ze severu, a Šífovka vedená umělým kanálem, odvádějící vody z oblasti Turkaňku. Z hlediska historického vývoje říční sítě je významný vztah Beránky a Vrchlice – Beránka mohla být původním dolním tokem Vrchlice, která by tak do Klejnárky ústila níže, než dnes – a vztah Klejnárky a Staré Klejnárky – je otázkou, zda Klejnárka původně netekla korytem Staré Klejnárky a její tok nebyl sveden do nového koryta po vybudování Svatoanenského rybníka (Horák 2010).

#### 6.1.5. Klima

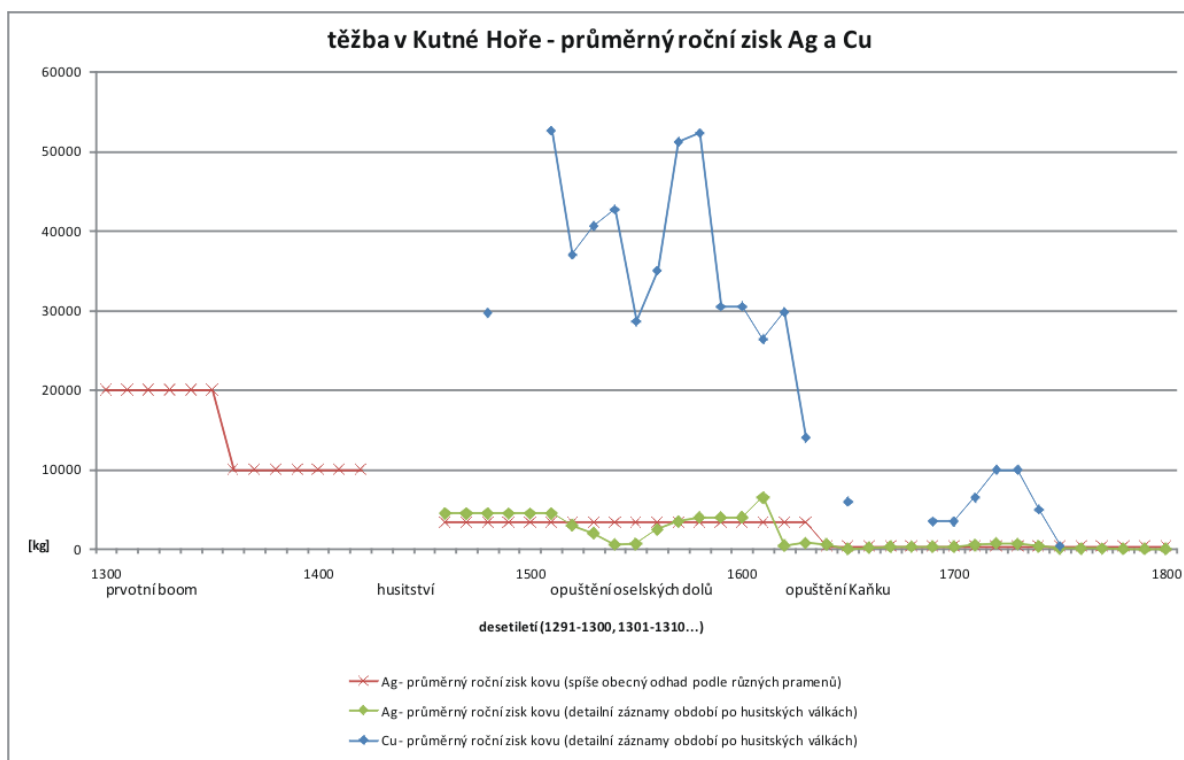
Průměrné roční teploty zájmové oblasti se pohybují v rozmezí od 8°C do 9°C, průměrný roční úhrn srážek pak činí 550 až 600 mm (Tolasz et al. 2007).

### 6.2. Historie dolování a hutnění

Počátky těžební činnosti v Kutné Hoře sahají do poloviny 13. století. Starší aktivity jsou možné, nicméně prozatím nejsou doložené, silně hypotetická je především těžba provozovaná Slavníkovci (Bílek 2001; Bartoš 2004, k diskusi obecněji Holub 2005a). Již v nejranějších fázích zde byli usazeni specialisté a odborníci, doklady jejich přítomnosti byly archeologicky zkoumány mezi Malínem a Novými Dvory (Charvátová et al. 1985; Nováček 2004). Přestože většina hlavních rudných pásem byla otevřena ještě před koncem 13. století, v předhusitské éře těžební produkci dominovala především jižní polovina revíru (oselské, roveňské, kavecké pásmo) – především údolí Vrchlice jižně od historického jádra. Informace o konkrétních činnostech jsou z počáteční doby velmi vzácné, neboť většina archiválií byla zničena během husitských válek. Například informace o míře produkce máme především v druhotné formě nepřímých informací (výška daní, velikost obchodního obrátu apod. – Kořan 1950).

Intenzita produkce (obrázek 9) v průběhu 14. století klesala, první půle 15. století pak kvůli husitství charakterizuje takřka úplné přerušování činnosti. Kutnohorská těžba se obnovovala velmi pomalu, významným faktorem se stávala i zvyšující se ekonomická náročnost (např. nutnost čerpat vodu ze stále větších hloubek, větší potřeba vřdřevy apod.). Druhotné maximum produkce se soustředilo do první půle 16. století. Na rozdíl od předchozí stříbrné etapy v něm převládala produkce mědi

(Houdková 1960; Kořan 1950, 87-92). Už v polovině 16. století byly uzavřeny doly na nejvýznamnějším oselském pásmu. Těžební aktivity poté velice rychle klesly na nevýznamnou úroveň a k jejich pozvednutí (i přes občasné pokusy) nedošlo (Kořan 1950, 84-92; Bartoš 2004). Těžba se navrátila v druhé půli 20. století, kdy probíhala na Turkaňku (obrázek 1, číslo 22) a kdy rovněž probíhaly geologické průzkumy (Bartoš 2004). Z hlediska kontaminace je však zdejší oblast stále významným zdrojem, především vsudypřítomným materiálem hald a odvalů (intaktních i zplanýrovaných) a rovněž důlní vodou nechráněně vytékající starými štolami (Malec 2003).



Obrázek 9. Časový vývoj intenzity těžby v Kutné Hoře. Zdroj dat: Kořan 1950.

### 6.3. Charakteristika hlavních kontaminantů kutnohorského revíru

Kontaminační prvky se v regionu Kutné Hory vyskytují obecně v těchto prostředích:

- zdrojová ruda
- důlní vody
- odvaly důlní
- odvaly úpravenské
- odvaly hutnické
- korytové sedimenty štol a potoků, do nichž štoly vyústují
- antropogenně přemístěné a pozměněné výše uvedené
- půdy
- říční sedimenty v aluvích

Důlní vody jsou charakteristické výraznou kyselostí a rozpouštějí tak primární minerály obsahující mj. i kontaminační prvky. Tyto vody se na povrch dostávají především vyústěním štoly 14 pomocníků do potoka Beránky a vyústěním odpadních vod z turkaňského areálu do náhonu Šífovky. Obsah kontaminantů ve vodě může dosahovat značných hodnot, například u As byly zaznamenány hodnoty 750 až 1250 mg / l (Kozubek a Pácal 2003).

Důlní a úpravenské odvaly se od sebe odlišují především zrnitostí (úpravenské jsou po flotaci jemnější), složením i chemickými procesy se výrazně neliší. Materiál těchto odvalů se nachází především na Kaňku, v prostoru samotné Kutné Hory a Malína (Hušpauer 2004). Stykem s atmosférickým prostředím a dešťovou vodou dochází k zvětrávání primárního materiálu (obecně silikátová matrice a rudní minerály – především sulfidy) a vzniku sekundárních minerálů. S tím je spojen i potenciál zvýšené mobility kontaminantů. Ze sekundárních minerálů jsou významné například pro As bukovskýit, kaňkit či zýkait, pro Cu chalkantit či goslarit pro Zn. Z hlediska časové dynamiky zvětrávání minerálů, relativní posloupnost stálosti hlavních primárních sulfidů kutnohorského revíru je: pyrit (nejstabilnější) > arsenopyrit > sfalerit a pyrhotin (Malec 2003; Malec a Pauliš 2003). Sekundární minerály se vyskytují v podobách práškovitých povlaků, výkvětech kůry, hlízách zemitého vzhledu, krápnících apod. (Malec 2003), či ve formě amorfního siderogelu (Cílek 1996). I ty jsou z hlediska rozpustnosti a potenciální mobility obsažených kontaminačních prvků různorodé. Malec a Pauliš (2003) uvádějí jako příklad relativní rozpustnosti: goslarit či chalkantit (dobře rozpustné) > skorodit (špatně rozpustné či hydrolyzovatelné) > limonit či sádrovec (nerozpustné). Víšková (2013) uvádí, že ze sekundárních minerálů jsou v prostředí hald nejstabilnější

skorodit a beudantit, naopak z minerálů skupiny jarositu se As uvolňuje do prostředí poměrně snadno.

Hutnické odvaly se nacházely především v jižní a západní části revíru, například v lokalitách V Hutích, Karlov, či Škvárovna (Hušpauer 2004). Z hlediska složení jsou odlišné od důlních a úpravenských odvalů z důvodů odlišného vstupního materiálu (vedle rudy a recyklovaného již vyhutněného materiálu šlo především o vápenec a dřevěné uhlí, z hlediska možných izotopových studií je významný i dovoz Pb z Německa) a odlišných procesů hutnických. Převládá Fe-Si matrix, doplněná Ca a Al. Hlavní kontaminanty se nacházejí jak v této silikátové matrix (především Zn a Pb), tak v čisté formě (například Cu). Hutnickými procesy vznikla celá řada nových minerálů, například willemit a würtzit obsahující Zn, kuprit, spinelidy apod. (k tomu například i Audry et al. 2010). Obecně se vyskytuje celá řada oxidů či původních sulfidů (například sfalerit či pyrhotin). Druhotně se zde nacházejí i karbonáty, silikáty, sulfáty či arsenáty, konkrétně jde například o Cu v azuritu, malachitu či chrysokolu, nebo Zn v smithsonitu (Malec 2003; Malec a Pauliš 2003). Chemicky se liší strusky z různých oblastí revíru, dle doby jejich vzniku, dle soudobých hutnických technologií a dle charakteru hutněné rudy (Malec a Pauliš 2003): ze starších dob (zhruba do 16. století) pocházejí strusky z oblasti Karlova, Bylanky, či z Grunty, které jsou charakteristické vyššími obsahy Pb. Strusky bohaté na Zn se nacházejí například z údolí Vrchlice, kde se v 16. až 18. století nacházely královské hutě zpracovávající rudy s vyšším obsahem sfaleritu. Strusky bohaté na Cu se nacházejí například v prostoru Nifelské hutě na jižních svazích Kaňku, kde se hutnily rudy s vyšším obsahem chalkopyritu.

Korytové sedimenty jsou charakteristické především výskytem železitých kalů / okrů vznikajících oxidací sulfidických minerálů, převážně pyritu a arsenopyritu. Na ně jsou sorbovány kontaminační prvky, nejčastěji As. Korytové sedimenty mohou obsahovat i primární rudní minerály (Malec a Pauliš 2003; Malec a Rezek 2000). As sorbovaný na železitých hydroxidech může být uvolněn i bakteriální činností, při níž bakterie získávají v anaerobním prostředí kyslík redukcí železitých hydroxidů na železnaté formy (Cílek 1996).

Významným faktorem v mobilitě kontaminantů a rozšíření kontaminovaného materiálu je i antropogenní přemísťování. To se může týkat v podstatě všech zmíněných prostředí, nicméně významně se týká jen strusek z hutních odvalů a korytových sedimentů. Hutní strusky byly často používány pro terénní úpravy, rozváženy, rozhrnovány apod. Drobný struskový materiál se tak nachází ve většině ploch v jižním, východním i severním sousedství kutnohorského revíru, kde tvoří běžnou součást půd. Korytové sedimenty (týká se především Beránky a Šífovky) byly zase v minulosti bagrovány při čištění koryt. Buď byly vzhledem k vysokému obsahu organických látek využívány jako hnojivo na pole v blízkém i širším okolí (ač se to z dnešního pohledu jeví neuvěřitelně), nebo byly

vyhrnuty z koryt na břehy do blízkého sousedství koryta (Hušpauer 2004; Kozubek a Pácal 2003). Kontaminanty se tak dostaly do půdního prostředí i v lokalitách, kam by se jinak přirozenou cestou nedostaly, nebo jen v minimální míře (například eolickým transportem, srážkami z atmosféry apod.). Kozubek a Pácal (2003) zmiňují, že i půdy jsou kontaminované do větší hloubky až 1m.

Formy výskytu jednotlivých kontaminantů (a tím i jejich potenciální mobilita apod.) byly zkoumány především v prostředí odvalů, kde byl výzkum veden především mineralogickým zájmem (přehled literatury podává Malec a Pauliš 2003; Pauliš 1998). Prostudování půd či aluvií v tomto směru zkoumáno nebylo. Obecná relativní posloupnost mobility kontaminačních prvků je tato: Zn a Cd > Cu > As > Pb (Malec a Pauliš 2003).

Důlní vody se po opuštění podzemí setkávají s povrchovými a dešťovými vodami s vyšším pH. To vede k vysrážení  $\text{Fe}^{3+}$  hydroxidů / okrů. Na ně se sorpčně navazují kontaminační prvky, poněkud As, který může tvořit až 24 % těchto okrů. Jednotek procent dosahuje Zn, ostatní (Cd, Cu, Pb) dosahují až stovek ppm (Malec 2003). Imobilizační funkci hydroxidů Fe pro As zmiňují i Carlson et al. (2002) ve formě amorfního Fe (III) arseničnanu ( $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) a Sastre et al. (2004) ve formě skoroditu ( $\text{FeAsO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – významného sekundárního minerálu As v kutnohorských odvalech.

Arsen je z kontaminačních prvků zhruba středně mobilní. Na rozdíl od ostatních je typický tím, že z imobilních forem poměrně snadno přechází v mobilní formy. V rámci Kutnohorska je nejčastější proces uvolňování As následný: arsenopyrit je oxidován, As přechází do formy skoroditu ( $\text{Fe}^{3+}[\text{AsO}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Ten patří mezi sekundárními minerály kutnohorských odvalů a strusek spíše mezi hůře rozpustné minerály. Rozkládá se především hydrolýzou za vzniku  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Kyselina trihydrogenarseničná může dále reagovat s dalšími sloučeninami apod. Výsledné arseničnany nejsou příliš stabilní, As se z nich snadno při změně podmínek uvolňuje. Malec (2003) uvádí jako faktory s vlivem na mobilitu As: pH, vlhkost, obsah oxidů Fe, zrnitost a mikroorganismy, které oxidují arsenitany na arseničnany, případně provádějí metylaci As s jeho následnou volatilizací. As může být imobilizován zvýšením oxidačního stupně, hnojením fosforečnany, případně aplikací dalších látek, které podporují srážení As: S,  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ . Malec (2003) vnímá jako rizikové ty formy As, v nichž je sorbován na železité okry, které se při kontaktu s povrchovou vodou snadno rozpouští a As tak uvolňuje.

Sulfát Cu (například chalkantit  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) je dobře rozpustný, nicméně je stabilní v kyselých roztocích, sráží se i v přítomnosti karbonátů. Sorbuje se i na limonit, jílové minerály či amorfní  $\text{SiO}_2$ . Coby vysrážený v oxidačních podmínkách se při jejich změně opět snadno rozpouští.

Mobilita Pb je spíše nízká, například Pb je špatně vyluhovatelné síranovými vodami, sulfát Pb je málo rozpustný (jen cca 0,04 g / l). Mobilní je především ve formě arseničnanů, hydrogenuhličitanu a plumbojarositu.

Mobilita Cd a Zn je ze sledovaných prvků nejvyšší. I u nich oxidací sulfidických minerálů vznikají sulfáty. Ty jsou velmi dobře rozpustné (například goslarit  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ), v roztocích jsou stabilní, nehydrolyzují se, neoxidují ani neredukují. Jsou tak mobilní i ve vodách slabě kyselých i v karbonátovém prostředí. Karbonáty jsou jedinou formou, v níž mohou být fixovány (vzácně i v silikátech). Malec (2003) zmiňuje jako faktor mobility Cd například jílové minerály: Cd má afinitu především k illitu a alofánu. Mobilitu Cd sníží například zvýšení pH nebo zvýšení sorpční kapacity.

Malec a Pauliš (2003) zmiňují pro Kutnohorsko význam tří geochemických bariér: oxidační, sorpční a alkalické. Ty obecně způsobují srážení hydroxidů Fe a Mn, na něž se poté sorbují kontaminační prvky. V kontaktu kyselých vod a karbonátového prostředí dochází i ke srážení karbonátů Cu a Zn. Cílek (1996) uvádí vliv prostředí bohatého na kationty Ca, v němž se As sráží ve formě špatně rozpustných Ca-arseničnanů.

## 6.4. Výzkumy

### 6.4.1. Obecný kontext v rámci České republiky

Téma výzkumů týkajících se historických těžebních aktivit je více než rozsáhlé. Měděné předměty se u nás vyskytovaly již od konce neolitu, uplatnění našly však především v následujícím období. Od doby bronzové se u nás vyskytují bronzové nástroje. Již od únětické kultury máme doklady o zpracování kovů, nicméně doklady o těžbě chybějí – je dost možné, že nejstarší doklady byly zničeny pozdějšími těžebními aktivitami. Dle obsahu zlata v bronzových předmětech se navíc odhaduje, že cín byl získáván především rýžováním ze sekundárních zdrojů. Materiál se k nám dostával i z jiných oblastí, především z alpských a polabských středisek (Jiráň et al. 2008). Výrazně lépe je u nás poznána historie těžby kovů a jejich hutnického zpracování v mladších obdobích, především době laténské a římské. Těmito tématy se u nás zabýval především Radomír Pleiner, který publikoval několik významných studií a syntéz k tomuto tématu (Pleiner 2000, 2006), v rámci výzkumu archeologie dvou regionů jej zpracovávala i Natalie Venclová et al. (2001, 2008). Z dalších syntéz jmenujme například práce Jana Kořana (1955) či Jiřího Majera (1991). Oblastem těžby polymetalických rud jsou věnovány například práce opět Jana Kořana (1984) či Erného et al. (1999). Zevrubné zhodnocení historické těžby v kontextu archeologického a historického výzkumu lidské společnosti i přírodního prostředí napsal Nováček (2001).

Kontaminačním aspektům těžby v předindustriálním období je u nás věnována pozornost jen zcela minimální, v naprosté většině jsou tyto výzkumy věnovány aspektům kontaminace spojené s obdobím od počátků průmyslového období (například Ettler et al. 2004, 2006; Veselý et al. 1993). Výjimkami jsou například mineralogické studie (Ettler et al. 2009) či studie věnované analýzám záznamů v rašeliništích a jezerních sedimentech (Mihaljevič et al. 2006; Veron et al. 2014; částečně i Veselý et al. 1993).

### 6.4.2. Výzkumy na Kutnohorsku

Výzkumy na Kutnohorsku se orientují několika základními směry: i) geologicko-mineralogicko-montanistický; ii) kontaminační; iii) archeologický a historický. Souborné dílo ke kutnohorské těžbě celkově i k jejím jednotlivým stránkám a aspektům prozatím vyšlo pouze jediné, a to práce Martina Bartoše (2004). Vedle dále zmíněných zdrojů jde o primární pramen studia obsahující obsáhlý seznam literatury k tématu.

Výzkumy prvního směru probíhaly na Kutnohorsku primárně v souvislosti s těžebními a průzkumnými pracemi. Souborné dílo ke geologii ani k montanistické stránce zdejšího revíru nevyšlo. Většinou jde pouze o odborné zprávy, jen málokdy vydané, dostupné buďto v archivu Geofondu, případně v archivech státního podniku Geindustria, Diamo apod. Souhrny literatury k tématu jsou uvedeny v pracích Petra Pauliše (1999a, 1999b, 2000b). Nejvýrazněji je v tomto směru výzkumů zastoupena mineralogie, která na rozdíl od geologických poznatků byla mnohem více publikována. Základní souhrnnou mineralogickou prací je publikace Petra Pauliše (1998).

Kontaminační studie na Kutnohorsku byly prováděny především po roce 1989. Z výraznějších prací před tímto rokem zmiňme studie věnované kontaminaci vod a rostlin (Zýka 1974, 1977). Práce po roce 1989 byly prováděny především z důvodů vykonávání státní správy v oblasti ochrany životního prostředí, pro potřeby městské správy Kutné Hory apod. Tyto zprávy nebyly publikované, jsou dostupné v archivu Geofondu (Hauptman 1995; Hušpauer 2004; Kozubek a Pácal 2003; Malec 1999, 2003; Malec a Pauliš 1995; Malec et al. 1999; Malec a Rezek 2000, 2001; Sánka a Malec 2002). Všechny tyto práce se zaměřily většinou na analýzu obsahu kontaminantů v půdním a sedimentárním prostředí. Pro prostorový rozsah studií viz obrázek 52 v Přílohách (na obrázku vyobrazeny jen některé, neboť konkrétní údaje o kontaminaci se v některých studiích opakovaly).

V některých případech byly odebírány i vzorky korytových sedimentů, především z potoka Beránky pod vyústěním dědičné štoly 14 pomocníků. Byly sledovány obsahy různých kovů, z nichž převládají As, Cd, Cu, Pb a Zn. V některých případech byly měřeny i Be, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, V, v několika málo případech ještě Fe a Sn. Více k těmto studiím v následujících kapitolách. V posledních letech jsou kutnohorskému prostředí věnovány i další studie zaměřené na kontaminaci pocházející ze struskovišť a hald (Ash et al. 2014; Kocourková-Víšková et al. 2015), případně na vztah kontaminantů a rostlin (Hejman et al. 2014; Králová et al. 2010; Müllerová et al. 2014; Vondráčková et al. 2013) a samozřejmě stále se objevují nové práce věnované čistě mineralogii odvalů, hald apod. (Loun et al. 2010; Víšková 2013).

Archeologie a historie obracely svůj zrak ke Kutné Hoře z několika důvodů: předně jde o významné středověké město českého království (v dobách maximální těžby bylo druhým nejvýznamnějším po Praze). Archeologický výzkum Vlašského dvora má vedle výzkumu Pražské hradu jednu z nejdelších tradic. Vedle Kutné Hory je zde rovněž Malín, jeho spojená slavníkovská mincovna 10. století a s ní spojená otázka, zda zdejší mince byly raženy z místního, nebo dováženého stříbra. Tato diskuse probíhá po celá desetiletí (například Turek 1956), ale stále není jednoznačně vyřešena – mincování je jen nepřímým dokladem možné těžby. Vedle archeologického výzkumu (nové historické prameny se



nepředpokládají) by právě výzkum kontaminace sedimentů mohl přinést odpověď. Zajímavě přispěl do diskuse o historii těžby, hutnění a mincování Holub (2005a, 2005b).

Archeologické výzkumy probíhají v Kutné Hoře neustále (například Brzobohatá et al. 2008), bohužel zatím nebylo takřka nikdy prováděno vzorkování za účelem zjištění míry kontaminace odhalených sedimentů (ať již nekontaminovaných z doby před zahájením těžby, nebo již kontaminovaných). Systematické vzorkování začalo až v posledních dvou letech, je prováděno Janem Horákem ve spolupráci s kutnohorským archeologem Filipem Velímským. I přestože je většina historických terénů v Kutné Hoře jen málo stratifikovaná, základní stratigrafické posloupnosti umožňující vzorkovat kontaminované i nekontaminované sedimenty jsou zjištěny na většině lokalit.

Ze starších výzkumů, při nichž byly chemicky analyzovány nálezy (například Komárek 1954) se zmiňme o výzkumu sídliště ze 13. století, situovaného do prostoru nivy Vrchlice a Klejnárky mezi Malínem a Novými Dvory (Charvátová et al. 1985). Sídliště sestávalo z několika sídlištních a výrobních objektů, chronologicky prošlo dvěma fázemi s celkovou datací cca mezi lety 1200 až 1300. Jde tedy o sídliště z doby, o níž máme první prokazatelné doklady o těžbě v Kutné Hoře. Sídlištní objekty ve formě jam a polozemnic byly zahloubeny jak do podložních jílovitých sedimentů a na ně nasedajících nivních sedimentů, zároveň samy byly později povodňovými sedimenty překryty. V některých objektech byly zjištěny stopy po metalurgii Ag, nalezené předměty a struska byly analyzovány, jako hlavní a vedlejší složky byly určeny Ag, Cu, Fe, Pb a Zn, jako stopové složky pak: As, Ba, Sb, Sn, Sr a Zr. Otázkou zůstává, proč bylo sídliště a výrobní areál umístěny v tomto místě a z které části kutnohorského revíru místní metalurgové nejspíš získávali surovinu. Se zajímavou reinterpretací těchto nálezů přišel Nováček (2004): součástí výroby byla nejen metalurgie a zpracování Ag, ale i výroba a využití „falešného stříbra“ – tedy Zn, z něž vyráběly liturgické předměty. S autory původní studie se shoduje v tom, že místní výrobci byly velmi zkušenými s hlubokými technologickými znalostmi. Z kontaminačních studií zmiňme výše popsanou studii Veselého a Gürtlerové (1996).

## 7. Výzkumy

Část Výzkumy se skládá ze čtyř částí – prezentace jednotlivých výzkumů:

- výzkum pod hrází Svatoanenského rybníka u Nových Dvorů (publikováno)
- výzkum vertikálního profilu nivou Klejnárky u Mladého Hlízova (nepublikováno)
- metaanalýza shrnující celkový charakter kontaminace v regionu (publikováno)
- výzkum prostorového rozšíření kontaminace v prostoru soutoku Klejnárky a Labe (publikováno)

Detailní informace o jednotlivých výzkumech (včetně odkazů na publikované studie či informací o stavu publikačního procesu) jsou prezentovány v kapitole Přílohy, zde budou uvedeny především poznatky a závěry z jednotlivých výzkumů, o nichž bude následně diskutováno jednotlivě i z hlediska celku.

### 7.1. Svatoanenský rybník

Cílem výzkumu bylo pokusit se chronologicky interpretovat sedimentární záznam koncentrací kontaminantů v kontextu historicky datovaného krajinného prvku. Jde o hráz Svatoanenského rybníka u Nových Dvorů, jejíž vznik je historicky datován. Rybník byl založen v nivě Klejnárky, která patrně původně protékala těmito místy severovýchodním směrem. Výchozím předpokladem byla hypotéza, že zdejší niva byla ovlivňována kontaminovanými vodami, které se sem dostávaly po soutoku Vrchlice s Klejnárkou (Horák 2010). Na základě historických pramenů můžeme říci, že rybník byl založen mezi lety 1501 a 1552 (Ledr 1884). V roce 1775 byl pak vysušen a jeho plocha přeměněna na orná pole (Lipský a Kukla 2009).

Studovaná hráz Svatoanenského rybníka se nachází asi 4 km severovýchodně od Kutné Hory a asi 1 km severně od Nových Dvorů (v rámci Kutnohorska viz obrázek 1; rovněž obrázek 1 v příslušné kapitole Příloh) souřadnice lokality: N 49°58'51.457'', E 15°19'31.206'').

Vzorkování proběhlo u paty hráze rybníka, na její vnější straně, v místě poblíž předpokládaného původního toku Klejnárky. Byla provedena kopaná sonda (označená jako SVA\_1008 – viz obrázek 3 v příslušné kapitole Příloh) o rozměrech 50x150 cm položená tak, aby v jejím vertikálním profilu bylo zasaženo jak těleso hráze, tak sedimenty pod hrází. Dokumentovaný vertikální profil měl hloubku 160 cm. Vzorky sedimentů byly odebírány v hloubce od 75 do 150 cm v pravidelných rozestupech každých 5 cm, celkem tedy bylo odebráno 16 vzorků, každý cca 300-500 g zeminy. Mimo tuto sondu byly

provedeny ještě čtyři další v různých místech hráze, především pro zjištění charakteru sedimentů, případně pro vyhledání případných vhodnějších podmínek, analyzována však byla jen sonda SVA 1008. V rámci výzkumu jsme pracovali s prvky: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V a Zn, jejich koncentracemi po extrakci v kyselině dusičné.

Zastoupení zrnitostních frakcí se pohybovalo kolem 50 % jílu, 40 % prachu a 10 % písku, bylo víceméně stabilní v celém analyzovaném profilu, sediment byl na tomto základě klasifikován jako jíl a prachovitý jíl. Koncentrace dosáhly desítek  $\text{mg kg}^{-1}$  (As, Cr, Cu, Ni, Pb, V a Zn), či jejich jednotek (Be, Co), desetin (Cd, Mo) a setin (Hg). Pro obsah frakcí a koncentrace viz obrázky 4 a 5 v příslušné kapitole Příloh. Porovnáním vertikálních trendů koncentrací prvků a zastoupení zrnitostních frakcí s diagramem PCA bylo zjištěno tyto skupiny vzorků / hloubkových úrovní aluvia o podobných vlastnostech: i) skupina vzorků z hloubek 150 až 130 a 90 a 85 cm; ii) vzorky z hloubek 120 až 95; iii) výrazně se vymykající vzorky v hloubkách 125, 80 a 75 cm. Koncentrace v těchto hloubkách byly buď výrazně zvýšené (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb a Zn), nebo naopak výrazně snížené (V). Některé prvky zaznamenaly oba tyto výkyvy (Be, Cr, Cu, Pb, V a Zn), ostatní zaznamenaly pouze výkyv v hloubce 125 cm (Co, Mo), či pouze v hloubkách 75 a 80 cm (Hg). U některých prvků byly zaznamenány ještě další výkyvy (například Mo v hloubce 150 cm). Koncentrace As, Cd a Ni nesledovaly žádný očividný trend. Datování přineslo tyto výsledky: 90-113 cm ( $^{14}\text{C AMS}$ ): 2070+- 30 BP - tj. doba laténská; 130 cm (OSL): 580+-10 (1 $\sigma$ ) – tj. husitské války; 85 cm (OSL): 250+-5 (1 $\sigma$ ) – tj. přibližně konec existence rybníka před vysušením.

## 7.2. Mladý Hlízov

Mladý Hlízov je výzkum vertikálního profilu v nivních sedimentech Klejnárky poblíž osady Mladý Hlízov (viz obrázek 1). Cílem tohoto výzkumu bylo získat orientační údaje o chování jednotlivých prvků ve vertikálním profilu pro srovnání s daty ze Svatoanenského rybníka, který byl prozatím jediným podrobněji zkoumaným vertikálním profilem na Kutnohorsku. Dalším cílem bylo využití měření magnetické susceptibility a její případné shody s trendem vertikálního vývoje koncentrace kontaminantů. Byl analyzován profil v břehové nátrži Klejnárky. Analýza magnetické susceptibility byla provedena pro celý profil, ostatní analýzy byly provedeny pouze na 10 vzorcích vybraných na základě výsledků magnetické susceptibility v úseku 76 až 125 cm, kde byl zaznamenán jen jeden výrazný výkyv v jinak stabilním trendu hodnot magnetické susceptibility. V rámci výzkumu jsme pracovali s prvky: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V a Zn, jejich koncentracemi po extrakci v kyselině dusičné. Analýza vzorků z vertikálního profilu u Mladého Hlízova nepřinesla výsledky podobné těm ze Svatoanenského rybníka. Nebylo zjištěno žádné podobné seskupení prvků se

shodami v trendu vývoje koncentrací jako u Svatoanenského rybníka. Překvapila nezávislost koncentrací prvků na pH a Cox. Prvky zaznamenávající shodu (například tvar křivky Zn s pH) jsou spíše výjimkou. Rovněž zajímavým jevem je korelace mezi As, písčitou frakcí a magnetickou susceptibilitou (viz obrázky 1 až 15 v příslušné kapitole Příloh).

### 7.3. Metaanalýza

Tento výzkum vyšel z předchozích aktivit, při jejichž interpretaci se ukázalo, že je naprosto nutné podchytit místní kontext kontaminace, dokázat odpovědět na otázky ohledně běžných hodnot kontaminantů, přirozeného pozadí apod. Jak se ukázalo, přehledná data tohoto směru nebyla nikde publikována. Přestože výzkumné aktivity na Kutnohorsku trvají celá desetiletí, většina kontaminačních studií byla provedena v posledních 20 letech. Obecně poznatky shrnuli jen Pauliš (2000a) a Malec (1999, 2003).

Cílem výzkumu bylo představit stav poznání kontaminace v regionu a shrnout dostupná data, neboť dosavadní stav neodpovídá významu těchto dat a tohoto regionu. Cílem bylo rovněž odpovědět na tyto otázky: je možné rozlišit více charakterů kontaminace? Jsou případné faktory diferencovány v prostoru horizontálně či vertikálně (ve smyslu stratigrafie) – je tak možné je použít jako marker? Jsou koncentrace jednotlivých prvků rozlišené prostorově? Můžeme tyto případné faktory prostorově vázat na nějaké krajinné prvky (například haldy, rybníky apod.), či na různé typy prostředí (například fluvialní sedimenty, svahoviny apod.)? Vyskytuje se kontrastní opoziční charakter koncentrací V (zjištěný pod hrází Svatoanenského rybníka) i v ostatních datech v regionu?

Pro analýzy jsme použili veškerá kompatibilní data z našich výzkumů (Svatoanenský rybník, Mladý Hlízov, Soutok Klejrnáky a Labe) a data z ostatních dostupných kontaminačních studií (Hauptman 1995; Malec a Pauliš 1995; Malec et al. 1999; Malec a Rezek 2000, 2001; Kozubek a Pácal 2003; Hušpauer 2004). Pracovali jsme s prvky: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V a Zn, jejich koncentracemi po extrakci v kyselině dusičné. Vzhledem k nedokonalosti matice vstupních dat (chybějící hodnoty) jsme vytvořili tři základní skupiny (označené jako G1, G2, G3). Základní skupina (G1) obsahovala všechny vstupní vzorky (478). Tato skupina proto obsahovala spoustu chybějících dat, respektive, prázdných buněk. Druhá skupina (G2) byla omezena pouze na vzorky, v nichž byly analyzovány všechny hlavní prvky a v její matici se tak nenacházela žádná chybějící data, tj. každá buňka obsahovala hodnotu. Počet vzorků v této skupině byl 218. Třetí skupina (G3) byla tvořena pouze pěti prvky (As, Cd, Cu, Pb a Zn). Tyto prvky byly vybrány na základě analýz předchozí skupiny G2, jejichž výsledky ukázaly, že tyto prvky reprezentují kontaminaci spojenou s těžbou a hutněním. Omezením

počtu proměnných bylo dosaženo zvýšení počtu vzorků zahrnutých do skupiny (254). Rovněž tato skupina neobsahovala žádná chybějící data. Rozlišili jsme celkem osm typů prostředí (například oblast Kaňku, prostředí odvalů a strusek, prostředí říčních niv apod., viz obrázek 1), vůči nimž jsme sledovali například koncentrace prvků či jejich clr-transformované hodnoty.

Mnohorozměrové analýzy skupiny G2 rozčlenily zkoumané prvky do těchto skupin: As, Cd, Cu, Pb, Zn oproti Be, Co, Cr, Hg a V (podle druhé komponenty), třetí komponenta vyčleňuje od ostatních Cd a Hg. Analýza skupiny G3 pak seskupila Cu, Pb a Zn a odlišila od nich Cd (na druhé ose) a As (na třetí ose).

Vazba prvků na jednotlivé typy prostředí byla různorodá. Skupina Be, Co, Cr, Hg a V byla výrazně vázána na prostředí 6 a 10. As a Cd dosáhly nejvyšších hodnot v typech prostředí 2, 3 a 4. Prvky Cu, Pb a Zn dosáhly nejvyšších hodnot v typu prostředí 2. U ostatních typů prostředí jsme výrazné odlišnosti v hodnotách nezaznamenali. Histogramy některých prvků (Cd, Cu, Pb a Zn) naznačily, že v některých typech prostředí by mohlo jít o kombinaci, či prolínání, dvou základních souborů. Šlo především o typy prostředí 6 a 10 (obrázky 27 až 36, 47 až 56 a 62 až 66 v příslušné kapitole Příloh).

Výsledky interpolací koncentrací prvků skupiny G1 můžeme rozčlenit do tří pod-skupin: i) As a Cd jsou spojeny především s Kaňkem a jeho jižním sousedstvím; ii) Cu, Pb a Zn se vysokými hodnotami prezentují především v jižní části zájmového území, přičemž prostorový rozsah jejich vysokých hodnot je dosti omezený; iii) ostatní prvky (Be, Co, Cr, Hg a V) jsou vysokými hodnotami zastoupeny na okrajích zájmového území – v typech prostředí 6 a 10 (obrázky 17 až 26 v příslušné kapitole Příloh). Interpolace skupiny G2 přinesla částečně srovnatelné, částečně horší výsledky – citelně v tomto souboru chybějí vzorkované lokality z prostoru Kutné Hory (obrázky 37 až 46). Interpolace skupiny G3 (obrázky 57 až 61 v příslušné kapitole Příloh) přinesla výsledky podobné interpolacím koncentrací skupiny G1. Jediný odlišný, velmi zajímavý výsledek, přinesla interpolace hodnot Cd (obrázek 58 tamtéž). Zde clr-transformace ve spojení s větším počtem vzorků (oproti skupině G2) vnesla značnou podrobnost a umožnila rozlišit rozdíly, které samotné koncentrace nezohledňují. Podotýkám, že clr-transformace nezobrazuje koncentraci, ale spíše míru významnosti daného prvku v daném vzorku.

#### 7.4. Soutok Klejnárky a Labe

Tento výzkum se zaměřil pouze na oblast soutoku Klejnárky a Labe, respektive jeho bočního koryta Černé strouhy u Starého Kolína (obrázek 1, číslo 14, rovněž typ prostředí 10). Cílem výzkumu bylo zjistit, zda je kontaminace přicházející s vodami Klejnárky identifikovatelná i po soutoku, a pokud ano, zda jak je tato kontaminace v oblasti soutoku prostorově distribuována, případně, zda se její prostorové distribuce liší s hloubkou v aluviu. Dalším cílem bylo odebrání a analyzování vzorků z pozitivně kontaminovaných sedimentů v Kutné Hoře a vzorků přirozeného pozadí, tj. takových, u nichž je pravděpodobnost kontaminace v souvislosti s těžbou nulová, nebo alespoň minimální. Tyto vzorky byly odebrány v různých částech povodí Klejnárky a Vrchlice. Účelem byla možnost provést srovnání kontaminovaného prostředí s přirozeným pozadím a využít možnosti nepracovat pouze se samotnými koncentracemi a transformovanými daty, ale i s mírou nabohacení (enrichment faktor).

V prostoru soutoku Klejnárky a Labe bylo provedeno celkem 25 sond ručním vrtákem. Vzorky byly odebírány z každých 10 cm hloubky. Ve všech vrtech bylo dosaženo alespoň 80 cm hloubky. Pro analytické zpracování byly tyto sondy rozlišeny do tří skupin podle převládajících hodnot koncentrací prvků spojených s kutnohorskou těžbou (As, Cd, Cu, Pb a Zn dle metaanalýzy, na tomto základě označované jako „kontaminační prvky“): „High“, „Middle“, „Lower“ (viz obrázky 5 až 7 a veškeré boxploty v příslušné kapitole v Přílohách). Rovněž byly odebírány vzorky v Kutné Hoře a na Kaňku, reprezentující pozitivně kontaminované sedimenty. Vesměš šlo o archeologické sedimenty středověkého stáří odebrané při záchranných archeologických výzkumech. V rámci výzkumu jsme pracovali s XRF analýzou koncentrací těchto prvků: Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Ni, P, Pb, Rb, Si, Sr, Ti, V, Zn, Zr a LE (light elements, tj. sumární údaj o koncentracích prvků od H po Mg, vychází z použité metody XRF – k metodě blíže viz text studie v Přílohách, část Materials and Methods), v rámci ICP-OES jsme pracovali s těmito prvky: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, V a Zn.

Mnohorozměrové analýzy rozčlenily soubor prvků obdobně jako v případě metaanalýzy: As, Cd, Cu, Pb a Zn se odlišují od ostatních (vyjma analýzy dat pouze z vrtů skupiny „High“, kde rozlišeny nebyly). S kontaminačními prvky byl spojen P, společně pak byly negativně korelovány vůči hloubce odběru vzorku. Vnitřní rozlišení souboru kontaminačních prvků (jako v případě metaanalýzy) nebylo zjištěno (viz obrázky 29 až 31 a tabulky 2 až 9 v příslušné kapitole Příloh). Vztah mezi magnetickou susceptibilitou a koncentracemi (a transformovanými hodnotami) prvků byl nejtěsnější s P. Vztah s kontaminačními prvky byl mírně volnější. S ostatními prvky nebyl vztah žádný (obrázky 23 a 24

v příslušné kapitole Příloh). Vztahy mezi daty XRF a ICP-OES (HNO<sub>3</sub> extrakce) byly velmi těsně pozitivně korelovány.

Vztahy mezi koncentracemi prvků v rámci oblastí přirozeného pozadí, kontaminovanou oblastí a soutokem byly zjištěny tyto: největších hodnot dosáhly v kontaminované oblasti. V oblasti soutoku odpovídaly hodnoty ze sond „High“ hodnotám z kontaminované oblasti. Po soutoku Klejnárky s Černou strouhou hodnoty koncentrací poklesly. Hodnoty v hlubších úrovních aluvia dosahovaly většího rozsahu než hodnoty při povrchu. Stejně vztahy byly zaznamenány i v případě práce s mírou nabohacení („enrichment faktor“). Z hlediska vertikálních trendů koncentrací jsou hodnoty v jednotlivých sondách dosti uniformní a zaznamenávají jen minimální změny. V některých případech byl pozorován slabý nárůst směrem k povrchu (As a Zn v sondě 7, Pb v sondě 13) či naopak poklesu ve stejném směru (As v sondě 9). Mírně rozkolísané koncentrace zaznamenala Cu v sondě 12. Magnetická susceptibilita zaznamenala rozdíly mezi skupinami sond H, M a L. V sondách H došlo k nárůstům magnetické susceptibility většinou ve spodních částech profilů, od zhruba 50 cm až k povrchu byly stabilní. V sondách M byly stabilní většinou v celém profilu. V sondách L naopak zaznamenávaly nejvýraznější nárůsty v hloubce kolem 50 cm. Pro grafy viz obrázky 2 a 8 až 13 v příslušné kapitole Příloh.

Interpolace přinesly tyto výsledky: vysoké koncentrace i clr-transformované hodnoty se soustředily především do prostoru levého břehu Klejnárky nad soutokem do oblasti sond „High“. Po soutoku poklesly, tento pokles je výraznější po clr transformaci (vyjma Zn, jehož clr hodnoty zde podobně jako koncentrace všech prvků takřka neklesají). Oblast labské nivy kolem sond 15 a 16 je oblastí nejnižších hodnot u všech prvků i hloubek. Z vertikálního hlediska je pokles hodnot po soutoku nejvýraznější v hloubkách kolem 40 až 70 cm – v nejnižší úrovni 80 cm však nikoliv (obrázky 3 a 4 a 14 až 22 v příslušné kapitole Příloh).

## 8. Diskuse

### 8.1. Svatoanenský rybník

Koncentrace prvků v sedimentu obecně sledují zastoupení zrnitostních frakcí (především pozitivní korelace s jemnou prachovou a jílovou frakcí). Pokud by byl tento vztah výrazně narušen, mohli bychom jej interpretovat jako důsledek antropogenního nabohacení. Vzorky, které se jasnému vztahu se zrnitostními frakcemi vymykaly, pocházely především z hloubek 75, 80 a 125 cm.

Profil byl na základě koncentrací prvků a jejich trendu rozdělen do několika fází:

- i) vzorky z hloubek 150 až 130 cm – tvoří samostatnou skupinu na diagramu z PCA
  - o sledovaly především obsah zrnitostních frakcí, nebyl zde pozorován antropogenní vliv, z hlediska těžby by tak mohlo jít o sedimentaci před 13. stoletím
- ii) hloubka 125 cm – výrazná odchylka
  - o prvky Be, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, V a Zn zde zaznamenaly výraznou změnu
  - o z hlediska těžby a předchozí skupiny by tento nárůst mohl být interpretován jako počátek těžby ve 13. století
- iii) hloubky 120 až 95 cm – seskupení vzorků na diagramu PCA
  - o nejde o tak výrazné opačný trend oproti jílové frakci
  - o tato skupina byla interpretována jako částečně ovlivněná lidským impaktem
- iv) hloubky 90 a 85 cm – stejná skupina jako hloubky 150 až 130 cm
  - o na základě analogie s fází i) můžeme tuto fázi interpretovat jako sedimentaci a období s žádným, nebo minimálním lidským impaktem, z hlediska historického vývoje těžby spojené s obdobím po husitských válkách, kdy došlo k výraznému útlumu těžby
- v) hloubky 80 a 75 cm – opětovný nárůst koncentrací
  - o interpretováno jako záznam obnovy těžby v druhé půli 15. století
  - o vzorek z hloubky 75 cm byl patrně odebrán částečně s materiálem aluvia
  - o některé prvky zaznamenaly mezi těmito hloubkami opětovný pokles – mohl by být interpretován jako záznam poklesu intenzity těžby v první půli 16. století?
  - o zvýšení koncentrací může být důsledkem kontaminace v souvislosti se stavbou hráze
- vi) hloubka +- 77 cm – ukončení fluvialní sedimentace, následuje těleso hráze
  - o časově spadá do první půle 16. století



Některé prvky (Cd, Hg, Mo) zaznamenaly jen jednu ze dvou výrazných odchylek. Je otázkou, zda z hlediska těžby by toto mohlo být interpretováno jako důsledek použití jiných technologií, změny v těžbě v rámci pásem apod. a tím vedoucí ke změně geochemického záznamu.

Trendy některých prvků nedovedeme jednoznačně interpretovat (As, Cd a Ni). Nesledují patrný trend prvků Be, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, V and Zn. Přítomnost tohoto patrného trendu vnímáme jako doklad toho, že zdejší vertikální profil zaznamenává činnost nějakého agens, že hodnoty nejsou jen výsledkem náhodných procesů. Onen agens pak můžeme interpretovat jako těžbu. Jak interpretovat trendy As, Cd a Ni? Jsou náhodné? Nebo jsou náchylné k vertikální mobilitě? Nebo jde o záznam těžby, pouze není zaznamenán „hladce“ a tudíž se nám špatně interpretuje? Podobně je na tom výrazně vysoká hodnota Mo v hloubce 150 cm.

Datování: stratigrafické rozhraní, reprezentující vznik rybníka, bylo identifikováno v hloubce zhruba 77 cm. Ta spadá do hloubky, v níž byl zaznamenán nárůst koncentrací (a u některých prvků opětovný pokles mezi 80 a 75 cm). Z hlediska historie těžby by tento záznam mohl být reprezentantem obnovení těžby po husitských válkách, případně ještě i opětovného poklesu v první půli 16. století. Historické datování vzniku rybníka (mezi lety 1501 a 1552) by těmto interpretacím odpovídalo. Základním faktorem v této otázce je spojení křivek trendu koncentrací s historickými událostmi a jevy (počátek, útlum, konec těžby, změny v hutnických technologiích apod.) a jejich intenzitou.

Otázkou je interpretace datací <sup>14</sup>C a OSL. Datum 2070+-30BP pro 14C datování vzhledem ke kontextu (příliš vysoko v rámci nivních sedimentů) vede spíše k interpretaci datování resedimentovaného staršího materiálu. Mladší z OSL dat pak spadá do novověku do doby, kdy rybník již dvě století existoval. Jediné datum, s nímž se nepojí výrazná pochybnost je datum 580 +-10 let. Datum z hloubky 130 cm tak spadá do období husitských válek, což narušuje výše uvedenou interpretaci.

Nová interpretace by pak mohla vypadat takto:

- i) 150 až 130 cm období před husitskými válkami
  - o nejintenzivnější těžba se zde neprojevuje
- ii) 125 cm – období v závěru, nebo po husitských válkách
  - o výrazný záznam by mohl být interpretován jako obnova těžby v druhé půli 15. století
- iii) 120 až 95 cm – postupný pokles těžby
- iv) 90 a 85 cm – minimální těžba
- v) 80 a 75 cm – zvýšení záznamu – původ neznámý
  - o může jít rovněž o kontaminaci při stavbě hráze

Interpretace opozice vanadu:

Tento prvek se od ostatních naprosto vymyká svými výraznými poklesy ve hloubkách 125, 80 a 75 cm. Pokud tyto hloubky opravdu souvisí se záznamem těžby, je důsledek koncentrací V dán jeho případným velmi malým zastoupením v rudních horninách? V takovém případě by mohl sloužit jako negativní marker těžby v sedimentech, nicméně na základě výsledků jen z této sondy to nelze rozhodnout.

Výsledky ze sondy pod hrází Svatoanenského rybníka ukázaly, že v komplexu sledovaných prvků je možné identifikovat ty, které sledují podobný vývoj, který by mohl být interpretován jako záznam těžby a hutnické aktivity (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V a Zn). Možnost využít tohoto záznamu k nepřímému datování, je ale nižší. Při nepřítomnosti jiných metod datování jsou výsledky silně závislé na různých parametrech.

Tento výzkum byl již publikován (Horák a Hejzman 2013). Ostatní výzkumy na Kutnohorsku umožňují jej zasadit do nového kontextu. To bude komentováno později v kapitole Zhodnocení výzkumů.

## 8.2. Mladý Hlízov

Analýza vzorků z vertikálního profilu u Mladého Hlízova nepřinesla výsledky podobné těm ze Svatoanenského rybníka. Nebylo zjištěno žádné podobné seskupení prvků se stejným trendem vývoje koncentrací jako u Svatoanenského rybníka. Překvapila nezávislost koncentrací prvků na pH a Cox. Prvky zaznamenávající shodu (například tvar křivky Zn s pH) jsou spíše výjimkou. Rovněž zajímavým, nicméně patrně lokálním jevem je korelace mezi As, písčitou frakcí a magnetickou susceptibilitou.

## 8.3. Metaanalýza

- a) Rozčlenění komplexu prvků, jejich koncentrace a clr-transformované hodnoty, prostorová distribuce

Celý komplex hlavních prvků můžeme rozčlenit do těchto interpretačních částí: i) prvky nesouvisející s kutnohorským těžebním revírem (Be, Co, Cr, Hg a V); ii) prvky s revírem související (Cu, Pb a Zn); iii) prvky rovněž s revírem související (As, Cd).

Prvky s kutnohorským rudním revírem nesouvisající (Be, Co, Cr, Hg a V). Jejich koncentrace jsou v rámci revíru distribuovány rovnoměrně, bez výrazných změn, které by bylo možno připsat buď geologickým faktorům, nebo antropogenním faktorům. Respektive, drobné změny je možno nalézt. Obecně jde o slabý severojižní gradient s nepatrným nárůstem hodnot ve směru k jihu a pak jemné změny v prostoru jižní části zájmového území jižně od Vrchlice. Nicméně tyto rozdíly jsou zanedbatelné oproti tomu, ostatním prvkům. Naopak, velmi výrazně se tyto prvky projevují v oblasti Labe a Svatoanenského rybníka. Je možné tedy tyto prvky považovat za reprezentanty odlišných geologických poměrů, souvisějících s oblastmi výše proti proudu Labe a s Kačinským hřbetem (lokalita Svatoanenský rybník), které jsou tvořeny především mezozoickými sedimentárními horninami. Vysoké obsahy Hg pak mohou být důsledkem antropogenní kontaminace nesouvisějící s těžebním provozem v Kutné Hoře. Tezi o kontaminaci podporuje fakt, že v prostoru soutoku dosahuje Hg vysokých koncentrací jen v 1 vzorkovaném místě. Bohužel u této skupiny prvků je omezující absence údajů ze vzorků odebíraných výše na Labi (viditelné na mapách ostatních prvků). Koncentrace Cr a Hg mohou být srovnány s hodnotami pro katastry okresu Kutná Hora (Sáňka a Malec 2002). Průměrná hodnota z jejich údajů pro katastry okresu je pro Cr je  $4,36 \text{ mg kg}^{-1}$ , přičemž sami hodnotí hodnoty Cr z prostoru zájmového území u Kutné Hory jako srovnatelné s přirozeným pozadím. Průměrná hodnota katastrálních průměrů pro Hg je pak  $0,09 \text{ mg kg}^{-1}$ . Průměr hodnot v zájmovém území je pak  $0,12 \text{ mg kg}^{-1}$ .

Prvky s těžbou souvisějící (Cu, Pb a Zn) dosahovaly nejvyšších hodnot v jižní části zájmového území. Jejich tamní prostorové rozšíření úzce souvisí s haldami strusek. Dále se projevovaly i západně od Kaňku, kde již byly plošně rozsáhlejší. I zde patrně souvisí s haldami strusek, konkrétně v osadě Grunta, která je celá postavena na zplanýrovaných haldách (obrázek 1, číslo 25). Toto úzké prostorové omezení nás nutí k interpretaci, že tyto prvky, coby kontaminanty, jsou svázány především se struskami a s hutnickým procesem. Takřka vůbec nejsou výrazné v prostoru Kaňku, kde se především těžilo. Přitom tyto prvky jsou v rudách hojně zastoupené: Cu byla po husitských válkách hlavním produktem dolů významnějším než dřívější Ag (Houdková 1960; Kořan 1950, 87-92), Pb je zase součástí jednoho z nejdůležitějších zdejších minerálů galenitu. I přesto se tyto prvky vysokými koncentracemi v ploše kaňkovských dolů nevyznačují. Jistou souvislost přímo s doly naznačují vyšší koncentrace Pb a především Zn v typu prostředí 3 – tedy kanálech odvádějících vodu z dolů (obrázky 76 a 78 v Přílohách). Toto zmiňují i Kozubek a Pácal (2003): nejvyšší hodnoty Zn zaznamenali v potoce Beránka. V případě těchto prvků je třeba rovněž zmínit, že v jižní části zájmového území se nachází průmyslová výroba (ocelárna a slévárna ČKD). Mohl by zvýšený výskyt těchto kovů souviset se zdejší výrobou? Tyto tři prvky patří mezi polutanty spojení s takovým typem výroby. Nicméně zde nenacházíme výraznější projevy dalších kontaminantů, namátkou As, Cd, Cr, Hg. Proti možnosti

průmyslového původu svědčí i prostorové rozšíření, související především se struskami. Vzorky z této oblasti jsou jedny z mála, u nichž je původ ze struskových hald, případně z rozvezeného haldového materiálu, výslovně uveden ve zdrojových studiích (viz obrázky 1 pro rozšíření typu prostředí strusek a obrázek 52 v Přílohách, pro zdroje dat ze strusek). V případě prvků Cu, Pb a Zn by se tedy mělo mluvit především jako o prvcích souvisejících s hutnickou činností.

Prvky s těžbou související (As a Cd) dosáhly maximálních koncentrací na Kaňku a v oblasti kolem dolního toku Vrchlice (As dosáhl úplných maxim ve vyústění štoly 14 pomocníků do Beránky u Malína). Tato prostorová vazba nás vede k interpretaci těchto prvků svázaných více s horninovým prostředím a vlastní těžbou. Ačkoliv, relativní význam Cd ve struskách je vidět na interpolacích skupiny G3. V distribuci Cd je tedy ještě jiný činitel a Cd je spíše ovlivňováno kombinací faktorů stojících na jedné straně za As a na druhé straně za skupinou Cu, Pb a Zn, z nichž má nejbližší především k Zn (viz jeho projevy v oblasti Hlízova východně od Kaňku, které v případech Cu a Pb nevidíme).

Vztah As a Cd je částečně proti výsledkům Malce et al. (1999), kteří našli vazbu As+Pb a Cd+Zn. Zatímco vazbu As+Pb v metaanalýze nepozorujeme, vazba Cd+Zn je v datech patrná. Provedli jsme i korelace mezi těmito pěti prvky (As, Cd, Cu, Pb a Zn) v rámci typu prostředí 2 (strusky). Pouze dvě korelace byly průkazné na hladině 0,05: As vůči Cd (korelační koeficient 0,71) a Cd vůči Pb (k. k. - 0,64). Ostatní korelace byly neprůkazné s koeficienty menšími než 0,5. V tomto případě je ale třeba zdůraznit, že je diskutabilní používat korelace u kompozitních dat (Reimann et al. 2008). Kozubek a Pácal (2003) zmiňují výtok důlních vod do Beránky, v němž byl zjištěn vysoký obsah As, Cd, Fe, Zn a sulfátů. Bohužel, konkrétní hodnoty byly uvedeny pouze pro As.

Podobnou interpretaci vícerozměrných dat můžeme nalézt v různých studiích (Bednářová et al. 2013; Bindler et al. 2011; Bing et al. 2011; Costa 2011; Davis et al. 2009; Delgado et al. 2010; Facchinelli et al. 2001; Gu et al. 2012; Sollito et al. 2010). Studie s částečně podobnými interpretacemi: Lee et al. 2006; Luo et al. 2010). Profil analyzovaný v labských sedimentech Veselým a Gürtlerovou (1996): Be, Co, Cr, Ni a Rb coby spíše přírodního původu a Ag a Pb antropogenní ovlivněné kutnohorskou těžbou.

## b) Prostorová distribuce kontaminantů

Nejvýznamnějším činitelem v transportu sedimentů jsou v zájmovém území vodní toky. Bohužel, v tomto směru jsou dosavadní data vypovídající jen málo. Vyjádřit se můžeme k Hořanskému potočku (obrázek 1, číslo 16). Oblast tohoto potočka je překvapivě kontaminací nedotčená, ač se jedná o potoček, který odvodňuje severní svahy Kaňkovských vrchů – tedy významná centra Kaňk a Grunta. I přes relativně dostatečný počet vzorkovaných míst v jeho okolí zde prvky nedosahují výraznějších hodnot. Zcela nedostatečná je situace v případě dolní Vrchlice a Klejnárky v úseku až po Starý Kolín. Vzorkovaných míst je tu velmi málo a postihnout význam této části zájmového území nemohou. Lépe je na tom okolí potočka Šífovka, ač i zde je množství analyzovaných prvků a míst nevyvážené. Vzorkovány a analyzovány zde byly především As, Cd a Zn. Pouze As a Cd zde registrují vyšší hodnoty, naopak hodnoty Zn jsou velmi nízké. Nízké jsou i hodnoty Cu a Pb s výhradou, že jejich vzorkování zde není tak husté.

O to zajímavější je oblast zvýšených hodnot u soutoku Klejnárky s Labem, respektive jeho bočním korytem, Černou strouhou, u Starého Kolína (obrázek 1, číslo 14, rovněž typ prostředí 10). Vyšších hodnot zde dosahují všechny kontaminační prvky (As, Cd, Cu, Pb a Zn), ač u některých (Cu, Pb, Zn) je toto zvýšení patrné jen v rámci skupin G2 a G3. Je otázkou, zda je zdejší zvýšení dosaženo transportem z Kutné Hory, či zda se může jednat o lokální zdroj (ve Starém Kolíně se nacházejí pracoviště uhlířů, případná hutnická výroba zde rovněž není vyloučena). Nápadný je pokles hodnot po soutoku Klejnárky s Černou strouhou. Je pravděpodobné, že kontaminované vody z oblasti Kutné Hory se zde ředí vodami z Černé strouhy a kontaminace se dál projevuje mnohem slaběji.

Jiné výzkumy ukazují, že kontaminace se může projevovat kilometry i desítky kilometrů po proudu řeky (na Příbramsku například Ettler et al. 2006; z Polska například Ciszewski 2001, 2004; zvýšené koncentrace Ag a Pb v sedimentech u Kolína interpretují jako kutnohorskou kontaminaci i Veselý a Gürtlerová 1996), zde koncentrace i clr-transformované hodnoty po soutoku s Černou strouhou výrazně klesají.

### c) Typy prostředí

Výsledky analýz vztažených k typům prostředí přinesly tyto výsledky:

- Část prvků velmi dobře rozlišuje mezi různými geologickými vstupy (Be, Co, Cr a V). Prostorově se k těmto prvkům přidává i Hg, nicméně je otázkou, do jaké míry je tento stav dán nikoliv geologií, ale kombinací lokálního znečištění s malým počtem vzorkovaných míst v oblasti soutoku. Nicméně, tyto prvky by mohly dobře rozlišovat původ sedimentů především v oblasti Staré Klejnárky. To má vztah k vývoji krajiny – k otázkám, zda tudy opravdu původně tekla Klejnárka samotná, případně, kde se do ní vlévala Vrchlice.
- Prvky Cu, Pb a Zn velmi dobře rozlišují materiál pocházející ze struskových hald. Je možné je díky tomu využít i pro vyhledávání rozvezených struskovišť tam, kde se již neprojevují výrazným způsobem – uchováním makroskopicky patrných kousků strusky v terénu.
- Cd rovněž velmi dobře rozlišuje struskové haldy, jeho přínos v tomto směru výrazně stoupá po využití Clr-transformace dat. Dobře rovněž rozlišuje strusky v oblasti Hlízova, které jinak výrazněji reflektuje pouze Zn.
- Clr-transformace hodnot Cd rovněž vedla k překvapivému výsledku, že Cd je mnohem méně vázáno na vlastní Kaňk, než jak ukazují samotné koncentrace. Vracíme se tím tak k výsledkům PCA, z nichž vyplynulo, že Cd s As nijak pevně spojeno není. Skrze výraznější výskyt v oblasti Hlízova má blízko k Zn
- Obecně nejvíce se odlišujícími typy prostředí jsou strusky a odvodňovací kanály. Hodnoty ze strusek obecně odpovídaly nově publikovaným hodnotám ze struskových hald v oblasti údolí Vrchlice (Ash et al. 2014). Vymyká se pouze As, který zde dosahoval cca 10x nižších hodnot než je v zájmovém území obvyklé.
- Nebyly zjištěny výrazné rozdíly mezi Kaňkem a planinami (typy prostředí 1 a 5)

Výsledky ukázaly, že kontaminace je využitelná jako stratigrafický marker nejen při práci se samotnými koncentracemi, ale že k zajímavým výsledkům přispívá i hodnocení prostorového rozšíření a využití mnohorozměrových analýz. Rovněž se ukázalo, že As příliš nerozlišuje jednotlivá prostředí a jako stratigrafický marker rozlišující typy prostředí se příliš nehodí.

Soubor analyzovaných prvků může být rozčleněn do čtyř částí, z nichž každá má jiný původ a jiný prostorový výskyt:

- Be, Co, Cr, Hg a V - prvky nesouvisející s těžbou, projevují se spíše na okrajích zájmového území
- Cu, Pb, Zn – prvky související spíše s hutnickými aktivitami, s prostorovou vazbou především na jihozápadní část zájmového území
- As související hlavně s těžbou, vyjma přímého napojení na prostředí dolů nereflektuje žádné typy prostředí
- Cd – na základě koncentrací s vazbou na Kaňk a okolí, po clr-transformaci výrazná změna – vazba pouze na struskové haldy; nesouvisí však s prvky Cu, Pb, částečně souvisí se Zn

Nebyl zjištěn opoziční vztah V k ostatním prvkům

#### 8.4. Soutok Klejnárky a Labe

Výsledky mnohorozměrových analýz mohou být považovány za doklad projevu kontaminace pocházející z Kutné Hory i ve zdejším prostoru: jde především o vyčlenění kontaminačních prvků ze souboru všech zkoumaných prvků. Zároveň absence vnitřního členění této skupiny pak může být považována za důsledek promíchání jednotlivých kontaminačních vstupů jako materiálu ze strusek, odvalů apod. Je třeba zdůraznit i to, že rozčlenění souboru kontaminačních prvků v prostoru Kutné Hory a okolí bylo dáno nejen chemicky a způsobem vzniku jednotlivých prostředí (tj. například odlišné složení strusek a důlních odvalů), ale i čistě prostorově – to je faktor v diverzitě, který přirozeně na relativně malé ploše oblasti soutoku nemůže působit stejně jako na úrovni celého regionu.

Jedním ze zajímavých poznatků je charakter poklesu koncentrací (předpokládaného) mezi zdrojovou oblastí (Kutnou Horou) a místy dále po tocích, v tomto případě oblastí soutoku. Jak bylo prezentováno v tabulce 1 (viz příslušná kapitola Příloh), mediány koncentrací ve většině případů nepoklesly, nebo byly dokonce vyšší. Ukazatele, které poklesly, byly průměry, jejich hodnoty v kontaminovaném území jsou však silně ovlivněny odlehlými a extrémními hodnotami. Ani rozdíl mezi oblastí „přirozeného pozadí“ a kontaminovanou oblastí nebyl tak výrazný. Tyto skutečnosti mohou znamenat, že antropogenní vliv na geochemickou situaci prostřednictvím těžby není tak zásadní a projevuje se především „produkcí“ míst a materiálů, kde koncentrace dosahují extrémních hodnot. Je však třeba počítat i s vlivem metodiky – je otázkou, zda všechny vzorky skutečně odpovídají svým kategoriím. Vzorkovaná místa v oblasti „přirozeného pozadí“ mohla být ve skutečnosti kontaminována (drobné prospekční zásahy byly prováděny v celém regionu Kutnohorska a Čáslavska). Stejně tak lze předpokládat, že některá vzorkovaná místa v kontaminované oblasti ve

skutečnosti nemusí být kontaminována. Rovněž tak koncentrace mohou značně variovat: Ash et al. (2014) ve studii analyzovali materiál ze struskových odvalů v JZ části revíru. As zde dosáhl cca 10x až 100 nižších hodnot než u vzorků ze starších analýz zpracovávaných v metaanalýze (koncentrace Pb byly obdobné, koncentrace Cu a Zn byly vyšší).

Hlavním jevem v oblasti soutoku byl pokles koncentrací, především mezi skupinou sond „High“ a „Middle“. Interpretovali jsme jej jako důsledek naředění kontaminovaného materiálu a vody. Tento pokles byl výrazný především v hlubších úrovních aluvia. Nicméně, podle výsledků mnohorozměrových analýz byl kontaminační soubor prvků odlišitelný i v oblasti sond „Lower“, tedy tam, kde podle samotných koncentrací dosahoval hodnot srovnatelných s přirozeným pozadím. Na základě samotných koncentrací bychom v těchto sondách nepředpokládali vliv kontaminace z Kutné Hory a mohli je tak interpretovat jako sondy v místech, kam se kutnohorské kontaminanty nedostaly – či dostaly, nicméně jen dle koncentrací bychom to nemohli potvrdit. Interpretace by zněla: Vody a transportovaný materiál z Klejnárky do těchto míst nezasáhly. Díky mnohorozměrovým analýzám však víme, že tomu tak nebylo. Obdobně Hürkamp et al. (2009b) prezentovali, že pokles kontaminace nemusí korelovat se vzdáleností od toku. V některých případech není jednoduchý lineární gradient poklesu dán diverzitou prostředí: Brewer a Taylor (1997) publikovali, že výplně paleokoryt bývají kontaminované více než samotná niva – zde je však třeba započítat i vliv například organické hmoty, které v těchto výplních bývá více. Obdobné poznatky jako v případě soutoku Klejnárky s Labem, tedy pokles koncentrací po soutoku, publikovali i Hudson-Edwards et al. (1996).

Vertikální profily jsou často analyzovaným schématem. I z Kutnohorska pocházejí profily, u nichž byly zaznamenány výrazné výkyvy či změny v koncentracích prvků (Veselý a Gürtlerová 1996; Horák a Hejcman 2013). Z výzkumů z jiných oblastí zmiňme Novákovou et al. (2013), která publikovala vertikální trendy koncentrací Pb a magnetické susceptibility. Obě veličiny zaznamenaly nárůst hodnot směrem k povrchu, což bylo interpretováno jako důsledek narůstajícího znečištění v posledních dekádách. Podobné profily publikovali Hürkamp et al. (2009a) – nejvyšší hodnoty při povrchu – nebo Ciszewski (2003) a Lecce a Pawlowsky (2001). Ciszewski et al. (2012) prezentovali vertikální rozdíly částečně způsobené prostředím (korytové sedimenty, niva, rybníční sedimenty). Výrazně vysoké hodnoty interpretované jako kontaminační bývají obvykle spojené s prvky jako Pb, Cu a Zn (například Hindel et al. 1996; Matschullat et al. 1997).



V oblasti soutoku jsme ale žádné výrazné změny ve vertikálních trendech, které by bylo možno snadno interpretovat stratigrafický marker spojený s kontaminací, nenašli. Nálezy jsou proto výrazně odlišné od předchozích výzkumů v oblasti – Svatoanenského rybníka (výrazné výkyvy v koncentracích) i Mladého Hlízova (výkyvy především v magnetické susceptibilitě). Výklad může být několikery:

- Jde o důsledek homogenizace kontaminace vody či transportovaného materiálu – v této oblasti se již žádné změny ve vertikálním trendu objevit nemohou
- Změny se sice objevit mohou, ale analyzované profily do hloubky 80 žádnou takovou změnu nezaznamenávají, tj. V období sedimentace tohoto materiálu žádná změna (uvolnění více kontaminantů do prostředí) nastala

## 8.5. Interpretace a diskuse v rámci celkového kontextu Kutnohorska a obecné geochemie

### 8.5.1. Soubor prvků, kontext a jeho vliv na interpretaci jednotlivých výzkumů

Provedení metaanalýzy umožňuje nejen vyjádřit se k celkovému charakteru kontaminace v regionu, ale zhodnotit z tohoto celkového pohledu i situace zachycené v jednotlivých lokalitách. Celkově je kontaminace charakterizována pěti prvky (As, Cd, Cu, Pb, Zn). Tři z nich (Cu, Pb, Zn) se projevují shodně: vazba především na struskové haldy a místa, kde se struskový materiál vyskytoval a naopak žádné výrazné projevy v místech především těžby. Tyto prvky spolu souvisejí i na obecně geochemické úrovni – mnohdy se shodně projevují, sledují podobné trendy například z hlediska mobility apod. Cd parně rovněž souvisí s haldovým, především struskovým materiálem, nicméně geograficky je rozšířeno odlišně od předchozích prvků. As je pak osamocený výskytem především vázaným na primární zdroje (důlní odvaly, vyústění štol) a částečně je blízký prostorovým projevům Cd. Ostatní prvky (Be, Co, Cr, Hg, V) kutnohorskou těžbu nereflektují, výrazně se však projevují v oblasti Labe a Svatoanenského rybníka a předpokládáme, že jsou reprezentanty odlišných geologických poměrů (patrné především na boxplotech, nikoliv na interpolačních mapách – viz příslušná kapitola Příloh).

Srovnáme-li tyto charakteristiky s poznatky z jednotlivých lokalit, vidíme, že v detailním (a vertikálním) pohledu je situace odlišná. Profil u Svatoanenského rybníka byl interpretován především na základě stejného vertikálního trendu u většiny prvků, od nichž se odlišovaly především dva: As a Cd. Původní interpretace proto smíchala do předpokládaného záznamu těžby jak těžební kontaminační prvky (Cu, Pb a Zn), tak i prvky, které těžbu vůbec nereflektují (Be, Co, Cr, V). Nově tedy můžeme uvažovat o těchto hypotézách: i) profil ve Svatoanenském rybníku těžbu vůbec

nezaznamenává. Původně interpretovaný vertikální trend včetně výrazných maxim koncentrací není odrazem těžby, ale je důsledkem jiných faktorů majících vliv na obsahy prvků: pH, obsah organického materiálu apod.; ii) profil těžbu reflektuje, ale záznam se míchá se vstupy z „geochemicky odlišného prostředí“. Pro první hypotézu svědčí i absolutní hodnoty koncentrací, které odpovídají minimálním hodnotám dat z regionu. K hodnotám se vztahuje i informace z boxplotů (viz boxploty v kapitole Metaanalýza Příloh): histogramy kontaminačních prvků v typech prostředí 6 (Stará Klejnárka, kam spadá i Svatoanenský rybník) a 10 (Labe) naznačují, že jde o kombinaci dvou různých prostředí, z hlediska statistiky základních souborů (v případě As a Cd pouze v prostředí 6). Vzhledem k nízkým hodnotám od Svatoanenského rybníka zdejší data reprezentují základní soubor nižších hodnot a tím pádem geochemii nesouvisící s kutnohorským regionem. Tato interpretace by tak svědčila v neprospěch oné původní. Fakt, že typ prostředí 6 (stará Klejnárka) obsahuje i data vyšších koncentrací (tj. kontaminačních), by pak svědčil pro to, že Stará Klejnárka je původním korytem Klejnárky. Nicméně její původní tok neprotékal Svatoanenským rybníkem, ale odkláněl se k východu až níže po proudu, patrně až poté, co se spojil s Beránkou. Zdejší situace má potenciál řešit prostřednictvím kontaminace vývoj zdejší krajiny, nicméně je evidentní, že jeden profil není dostačující.

Srovnání kontextu s Mladým Hlízovem je významné především v tom, že není nijak srovnatelné ani s kontextem všech dat, ani s profilem Svatoanenského rybníka. Nepřekvapí tolik, že například As, Cd a ostatní prvky nesledují stejný trend. Co je překvapující, že stejný trend nesledují ani Cu, Pb a Zn – prvky, které se mnohdy chovají stejně či podobně a jejich souvislost vyplývá i z metaanalýzy. Tyto prvky se zde chovají dosti odlišně. Na rozdíl od Svatoanenského rybníka zde není třeba pochybovat, že by zde sedimentoval materiál neovlivněný kutnohorskou kontaminací a především těmi jejími vstupy spojenými právě s Cu, Pb a Zn (Vrchlice protéká právě oblastmi, pro které je tato kontaminace charakteristická). Nemůžeme zde ani předpokládat mix kontaminačních a nekontaminačních vstupů. Ať již je tato situace způsobena mixem různých vstupů (v rámci kontaminovaných prostředí), nebo postdepozičními procesy, je patrné, že jednotlivý profil vůbec nemusí nést informaci kompatibilní s obecnou kontaminací regionu.

V rozporu s tímto zjištěním je naopak oblast soutoku, v níž byl potvrzen výskyt a odlišení se kontaminačních prvků od ostatních. Navíc tak bylo učiněno i na datech získaných jinou metodou a mírně jiného charakteru, než jakou byla získána data pro metaanalýzu.

Jednotlivé výzkumy zpětně ovlivňují i interpretaci samotného kontextu celku: vnitřní diverzita kontaminace je z velké části daná pouhou geografickou diverzitou a nikoliv pouze geochemickými

vlastnostmi materiálu. V případě analýz na povrchu terénu by bylo možno využít prvkovou charakteristiku jednotlivých typů prostředí například pro zjištění, zda v lokalitě není přítomen struskový materiál (ač třeba makroskopicky nepostižitelný) charakteristický Cu, Pb a Zn. Nebo zda nejde o lokalitu postiženou „vylepšováním“ půdních podmínek vyvážením kalů z koryt Beránky, Šífovky apod. (o čemž informují Malec a Pauliš 2003), pro něž je typický vysoký obsah As. Jak ale ukázaly vertikální profily, nelze takovou situaci – jednoznačně interpretovatelnou – očekávat automaticky.

#### 8.5.2. Kontaminanty – jejich zdroje, transport, sedimentace, formy

Poznání forem výskytu jednotlivých kontaminantů je v regionu značně nevyrovnané. Vůbec nejlépe a nejpodrobněji jsou prozkoumány (mimo samotných dolů) odvaly všech typů, zkoumané především z mineralogického hlediska – jak výskytu primárních, tak i procesů vzniku sekundárních minerálů. Formám výskytu v materiálu transportovaného ze štol se věnovaly i studie zpracované a citované v metaanalýze. Osud a trajektorie kontaminantů však pokračují i v dalších prostředích Kutnohorska, zde se však formám výskytu již nikdo specificky nevěnoval.

##### 8.5.2.1. Zdroje

Za zdrojová prostředí můžeme považovat buď vyústění důlních štol, nebo haldoviny. Materiál opouštějící štoly je především v rozpuštěných formách. Rudní minerály založené na sulfidech (tedy i kutnohorské) se velmi rychle a snadno rozpouštějí pod vlivem vodního prostředí a oxických podmínek. S uvolňováním kontaminantů se uvolňují i vodíkové kationty zvyšující kyselost. V důsledku se v navazujících korytových sedimentech (v případě Kutnohorska například vyústění štoly 14 pomocníků, potok Beránka a Šífovka) vyskytují sulfidy jen vzácně. Fyzikální disperze kontaminantů je tak ovlivněna čistě chemickými procesy. Při opuštění štoly se uvolněné kontaminanty rychle a snadno sorbují na jemnozrnné částice – například amorfní i krystalické oxyhydroxidy Fe (As, Cu, Zn) a Mn (Pb, Zn), organickou hmotu apod. Kontaminanty se tak mohou velmi rychle dostat do imobilních forem. Nicméně při změně podmínek se opět mohou mobilizovat, jedním z procesů je například uvolňování kationtů H po saturování sorpce. Zvýšená kyselost vede k opětovnému rozpouštění (Siegel 2002, 48). Nicméně, ne vždy taková změna podmínek vede nutně k větší mobilitě: As je mobilní spíše v zásaditém prostředí, kyselejší prostředí většinou vede k oxidaci As (III) na As (V), což vede k jeho stabilizaci (Clorkhill a Vaughan 2009).

Haldoviny jsou primárně ovlivněny: složením horniny a postdepozičními procesy, z nichž je typický například rozklad arsenopyritu a tvorba sekundárních minerálů. Detailně byl obsah haldovin popsán v předchozích kapitolách.

#### 8.5.2.2. Antropogenní formy transportu

Materiál vytékající ze štol se může do ostatních typů prostředí dostat dvěma způsoby: přirozeným transportem vodním korytem, nebo antropogenně: jak bylo uvedeno, tento materiál býval na Kutnohorsku hojně vyvážen na pole v blízkém i dalekém okolí. Tato možnost by mohla ovlivnit lokality v Mladém Hlízově a na soutoku. Profil u Svatoanenského rybníka vzhledem k době jeho vzniku můžeme vyloučit. V lokalitě Mladý Hlízov ani v oblasti soutoku nebyly zjištěny žádné stopy po tom, že by se zde vyskytovala tato forma antropogenní kontaminace. Nesvědčí pro to ani makroskopická pozorování profilů (žádné výrazně tmavé organické vrstvy), ani vysoké koncentrace As, kterými by se jistě takový materiál projevil (dodejme jen pro úplnost, že v případě vyvezení takového materiálu na povrch, do oxidačních podmínek, do prostředí s vysokou organickou aktivitou by pravděpodobně alespoň část As unikla prostřednictvím volatilizace). Materiál haldovin podléhal podobným procesům. Haldy byly rozváženy, materiál byl využíván pro planýrky, jako závážka využívaná u různých technických staveb (Malec a Pauliš 2003 zmiňují například mostky přes kanál Šífovku) apod. Je však třeba mít na paměti, že toto se týká především hutnických hald, tedy struskového materiálu odlišného složení než haldy důlní a úpravenské. Podobně jako v případě kalů, ani struskový materiál nebyl zjištěn v žádném ze zkoumaných profilů.

#### 8.5.2.3. Formy vstupující do transportu ze zdrojových prostředí

Transport může probíhat jako pohyb ve vodě rozpuštěných forem, případně jako fyzikální pohyb částic, na něž jsou sorbovány kontaminanty. Patrně jedny z nejvýraznějších budou oxyhydroxidy Fe, případně Mn. Mezi významné látky sorbující kontaminanty ale patří i jílové minerály, například illit nebo montmorillonit (například Covel et al. 2007a-d; Fonseca et al. 2009, 2011; Siegel 2002, 48), sorpci na ně může výrazně ovlivňovat přítomnost organické hmoty. Například Hizal a Apak (2006) ukázali, že jílový minerál se v takovém případě může chovat jako chelát a s kontaminantem vytvořit komplexní sloučeninu. Je otázkou, zda se s jílovými minerály coby významnými činiteli v sorpci kontaminantů můžeme setkat například v prostředí při vyústění štol, nicméně v prostředích jednotlivých toků již nejspíše ano. Kyselé důlní vody rozpustily primární sulfidy, nicméně pokud by se v oblastech níže po toku pH zvýšilo, může dojít k opětovnému srážení sulfidů. Na formě prvků se podílejí i mikroorganismy. Nejen, že mohou ovlivňovat formu kontaminantů (například oxidací As (III) na As (V), ale mohou kontaminanty i uvolňovat – například As metylovat a následně uvolnit volatilizací.

Pro uvolňování prvků z haldovin a odvalů mají význam jak chemické, tak i další procesy a faktory. Význam má již charakter hald – například v důlních a úpravenských odvalech je mnohem více As, než v hutnických. Antropogenní narušení je rovněž významným činitelem. Transport byl již zmíněn, nicméně narušení má vliv i na chemické pochody: například zvyšuje celkový povrch haldy, otevírá její vnitřní části atmosféře, a tím i dešťové vodě, oxidačním podmínkám atmosféry, moderní kontaminační depozici apod. Tyto vlivy mohou urychlit tvorbu i rozpouštění minerálů, mohou ovlivňovat sorpci kontaminantů. Otevření dešťové vodě rovněž urychluje možnost vyplavování mobilních forem dál do prostředí. V průběhu času se může měnit i koncentrace prvků v haldovině, případě v roztoku, který z materiálu odchází: roli může hrát například kompetitivní sorpce, v jejímž důsledku bude například Cd odebíráno rychleji než Pb. Výrazným faktorem bude například i volatilizace. V důsledku hutních procesů je součástí hutnických strusek i Ca. Může přispívat ke zvyšování pH, což vede k mobilizaci As. Naopak Cu, Pb a Zn se v takových podmínkách budou spíše stabilizovat. U rozvezených haldových materiálů je potřeba zmínit i to, že v zkoumané oblasti se vyskytují různé geologické substráty včetně spraší. V případě rozvezení haldového materiálu na takové půdy může dojít ke stabilizaci velké části kontaminantů prostřednictvím karbonátů.

#### 8.5.2.4. Formy v průběhu transportu

V obecné rovině je třeba počítat se všemi formami: rozpuštěné fáze mohou být transportovány přímo ve vodním roztoku. Ale i jinak imobilní formy mohou být transportovány čistě fyzikálně jako plaveniny, či splaveniny. Je rovněž třeba počítat s tím, že formy se v průběhu transportu mohou měnit. Jako příklad můžeme uvést protékání vodního toku sprašovým materiálem, který může působit na srážení kontaminantů ve formě karbonátů, nebo může působit například zvýšením pH vody, vedoucí k srážení například sulfidů.

Jak upozorňují Malec a Pauliš (2003) a Malec a Rezek (2000), kontaminanty se mohou v tocích na Kutnohorsku vyskytovat i ve formě primárních rudních minerálů. Jak zmiňuje Ettler et al. (2006), tato forma kontaminantů se prostředím pohybuje pomalu, neboť většinou jde o těžké minerály. Transport těchto forem je pak především fyzikální záležitostí. Tento faktor by mohl ovlivnit případné analýzy, pokud by analyzovaný profil obsahoval vrstvy o rozdílné struktuře, byl posazen do dynamické části říčního koryta, kde lze očekávat i výskyt hrubších frakcí materiálu apod. Nicméně vzhledem k umístění zkoumaných profilů jsme se s takovým případem neseťkali.

#### 8.5.2.5. Eroze a resedimentace

Je třeba se rovněž zmínit o problematice resedimentace apod. Nelze předpokládat, že mezi vstupem kontaminantu do prostředí ze zdrojů a mezi jeho uložením v místě, kde byl zkoumán a analyzován, došlo pouze k jednorázové transportní události. Obzvláště v případě Kutnohorska, kde se kontaminace vyskytuje již několik staletí, je třeba předpokládat, že transport materiálu mohl probíhat dlouho, že mohlo docházet k jeho sedimentaci, a následně erozi, dalšímu transportu a opětovné sedimentaci. I kdyby samotný obsah kontaminantů nebyl pozměněn (což je prakticky vyloučeno), tento proces naruší výsledný vertikální záznam přenesením starších údajů do nové doby. Z pohledu analýzy konkrétního profilu je tedy resedimentace problémem především pro vytváření zkoumaného profilu: nelze jednoduše říci, jakým způsobem a z jakého materiálu vznikl, zda neobsahuje resedimentovaný materiál apod.

#### 8.5.2.6. Procesy během sedimentace

Samotná sedimentace a procesy probíhající poté mají velký vliv na formy kontaminantů. Významná je tu především tzv. „raná diagenéza“ spojená především s mineralizací organické hmoty. Dochází rovněž ke změně podmínek jako pH či redox potenciál. Kontaminanty přecházejí do imobilních forem (Lu et al. 2014). Dle Audry et al. (2010) je mineralizace organické hmoty podporována například mikrobiální aktivitou, nebo rozpuštěným  $\text{SO}_4^{2-}$ . Kontaminanty se poté mohou srážet například ve formě sulfidů. Tyto studie se zaměřily především na sedimentaci ve vodním prostředí. Při sedimentaci například v nivě můžeme předpokládat buď déle stojící vodu, nebo dlouho vysychající sediment (s podobnými procesy).

#### 8.5.3. Postdepoziční procesy

Postdepoziční procesy zahrnují veškeré procesy probíhající po sedimentaci materiálu. Jak bylo zmíněno, geochemická situace není stabilní, ale jde spíše o dynamickou rovnováhu. Na nejobecnější rovině mohou kontaminanty buď:

- Přicházet
- Odcházet
- Měnit formu výskytu

To probíhá prostřednictvím mnoha procesů: jak oxidace, tak redukce, sorpce i desorpce, srážení i rozpouštění i metylace a demethylace. Tyto procesy probíhají v závislosti na měnících se podmínkách. Jako příklad můžeme uvést případnou imobilizaci kontaminantů srážením ve formě sulfidů, které můžeme vzhledem k pH předpokládat například v oblasti profilu Mladý Hlízov.

Mezi podmínky ovlivňující průběh výše zmíněných obecných procesů mohou u profilů, jaké byly zkoumány, patřit:

- Antropogenní procesy
  - o Hnojení
  - o Orba
- Biotické procesy
  - o Bioturbace
  - o Příjem rostlinami
- Abiotické procesy
  - o Pedogeneze
  - o Hystereze, dlouhodobost a enrichment faktor
  - o Resuspenze

#### 8.5.3.1. Hnojení

V případě postdepozičních procesů je třeba mít na paměti, že zkoumaná oblast je intenzivně zemědělsky obdělávána. Tyto činnosti mohou ovlivnit geochemický záznam mnohým způsobem: i) mechanicky (promíchávání orbou apod.); ii) přísunem kontaminantů (nejčastěji hnojením, kontaminanty bývají častou příměsí hnojiv – Adriano 2001; Bradl (ed.) 2005; Ferguson 1990; Siegel 2002); iii) ovlivněním vnitrosedimentárních procesů (přísun hnojiv, přísun organické hmoty apod.).

V případě zemědělského ovlivnění je patrně nejdůležitějším výzkumem oblast soutoku. Profilování proběhlo pouze v rámci zemědělsky obdělávaných ploch. PCA analýza odhalila pozitivní korelaci mezi kontaminačními prvky a P, které dohromady byly negativně korelovány s hloubkou. To vede k interpretaci, že jde o typickou a častou sorpci kontaminantů na fosfáty. Negativní vztah k hloubce by svědčil o recentním vstupu – buď pouze fosfátů (tedy z hnojiv), které na sebe vážou v půdě se již vyskytující kontaminanty, nebo i o vstupu kontaminantů. Zvláště v případě takových, jako je Pb by nebyl problém tuto tezi přijmout – kontaminace Pb v důsledku moderní atmosférické depozice je častá a je zmiňována takřka všude, kde jsou analyzovány vertikální profily (za všechny například Nováková et al. 2013). Proti této interpretaci hovoří to, že mezi spodními a svrchními partiemi profilů nejsou výrazné rozdíly – moderní depozice bývá charakteristická masivním nárůstem hodnot koncentrací. V tomto směru by měly (v případném budoucím výzkumu) pomoci analýzy izotopového složení obsahů Pb, případně nezávislá datace báze profilu (není případný zmíněný masivní nárůst hlouběji než zkoumaných 80 cm?). Fosfáty nadto nemusí být jen čistě imobilizační činitel. Fosfátové ionty samotné podléhají sorpci na povrch částic a účastní se tedy i kompetice o vazebná místa. Jak uvedli Zhang a Zhang (2010), například Cd, které je obecně v kompetici velice slabé, prohrávalo

s fosfáty o vazebná místa. Přidání hnojiv tedy v tomto případě vedlo k výraznějšímu uvolňování a vyplavování Cd. Jak zmiňují Eggleton a Thomas (2004), Cd obecně zůstává v roztoku mnohem déle, než ostatní prvky. Vyjma zmíněné kompetiční sorpce je důvodem například i jeho spojování se s anionty, například s chloridy. To sorpci Cd na pevnou fázi dále oddaluje.

Organické hnojení (komposty, kaly, mrva apod.) má velký vliv na mobilitu kontaminantů. Nelze však jeho vliv hodnotit jednoznačně. Ve většině případů hrají roli i ostatní významné charakteristiky (pH, CEC, míra humifikace apod.). Dle některých studií tyto látky imobilizují Cd, Cu či Pb, ale mobilizují As, který není schopen soupeřit v kompetiční sorpci na oxidech Fe s rozpuštěným organickým uhlíkem (Bolan et al. 2014).

#### 8.5.3.2. Orba

Orba je primárně mechanickým promícháváním svrchní vrstvy sedimentu. Lze proto předpokládat, že koncentrace kontaminantů v orané vrstvě budou homogenizované. Vliv na koncentrace a formy v hlubších úrovních se může projevit nepřímo: provzdušnění do větší hloubky, větší mikrobiální aktivita ve větší hloubce. Má rovněž vliv na míru expozice prvků k vnitrosedimentárním procesům, když může přispívat k narušování zrn, v nichž se mohou „ukrývat“ kontaminační prvky (Amirbahman et al. 2010).

#### 8.5.3.3. Bioturbace

Bioturbace rovněž promíchává sedimentární profil. Na rozdíl od orby je však více lokální, může taktéž pronikat do větší hloubky. Siegel (2002, 50) udává, že bioturbace podporuje transport kontaminantů směrem do podloží, především samovolným gravitačním transportem v chodbičkách. V některých případech si však lze představit i transport směrem vzhůru: krtci, žížaly. V principu se těchto transportů mohou účastnit jak mobilní, tak imobilní formy kontaminantů. V profilech analyzovaných v rámci Kutnohorska nebylo makroskopicky zjištěno výrazné narušení profilů touto činností.

#### 8.5.3.4. Příjem rostlinami

Tohoto transportu se naopak mohou účastnit pouze mobilní a navíc rostlinám přístupné formy kontaminantů. Dle jejich formy a specíe se pak kontaminant může dostat do různých částí rostliny: od kořenů, kdy nepřekoná další fyziologické bariéry až po listy. Jak upozornil Reimann et al. (2010), některé prvky takto mohou být postupně nabohacovány v přípovrchové vrstvě, kam se skrze rostlinu dostávají s opadem listů (obdobně i Prohaska et al. 2005). Snížení příjmu rostlinami může být sníženo například vápněním, kdy kontaminanty na povrchu kořenů soupeří s Ca (II). V případě As je významným činitelem přítomnost P, příjem As rostlinami pak závisí na míře, do jaké P mobilizoval As



a do jaké míry s ním soupeří na kořenech rostlin (Bolan et al. 2014). Příjem rostlinami mohou podpořit různé látky, například organická hmota. Jak uvedli Singh a Agrawal (2007), odpadní kaly („sewage sludge“) zvýšily u řepy (*Beta vulgaris*) příjem mj. Cd, Cu, Pb a Zn. Jak uvádějí Bolan et al. (2014), příjem rostlinami je velmi složitý a závislý na mnoha faktorech (mj. i na zemědělské kultuře) a nelze jednotlivé poznatky příliš zobecňovat.

V případě Kutnohorska by případný vliv rostlin na vertikální záznam koncentrací měl být brán v potaz především u Svatoanenského rybníka (zalesněná hráz) a u profilu Mladý Hlízov (keře rostoucí podél Klejnárky). Vzhledem k tomu, že mezi hlavní kontaminanty na Kutnohorsku patří Zn, je vhodné sledovat výskyt především vrb podél vodních toků. Jak ukázali Bedell et al. (2009) na komparativní studii Zn a Cd, vrba bílá (*Salix alba*) přijímá především Zn.

#### 8.5.3.5. Pedogeneze

Obecně v případě sledovaných částí Kutnohorska nemůžeme očekávat pedogenetické procesy založené na vertikálním transportu výrazně měnícím půdní profil. Illimerizace a s ní spojené půdy jsou spojeny s výše položenými oblastmi Čáslavska (zde by bylo možno se zaměřit na případný vztah menších prospekčních těžebních zásahů k půdám). Podzolizace se objevuje přímo v okolí Kutné Hory, nicméně v údolí Klejnárky a Labe jde o písčité elevace, na něž se fluviální sedimenty nedostaly, případně o lokality zcela mimo dosah – například vrchol Kačinského hřbetu (k výzkumu obdobných dystrických kambizemí například Prohaska et al. 2005).

Vzhledem k analýzám zaměřeným na nivní sedimenty bylo možno očekávat především glejové procesy a jejich vliv na geochemickou situaci v profilu. Nakonec však v žádné ze zkoumaných lokalit nebyly zastiženy. Důvodem je patrně zaměření se na přípovrchové partie nivních sedimentů (to se týká i Mladého Hlízova, kde byly analyzovány svrchní 2 metry). Klejnárka, na jejíž sedimenty byly všechny výzkumy vázány, je vedena umělým napřímeným korytem a hladina vody se pohybuje ve většině případů zhruba 3 až 4 metry pod úrovní okolního terénu. Glejové procesy tak lze očekávat v hlubších partiích.

Pouze v lokalitě Svatoanenský rybník je možné na základě některých znaků uvažovat o glejových procesech. Chybí zde sice typické modrošedé odstíny sedimentu či mramorování, nicméně bylo zachyceno výrazné zajilení, tmavé facie možná souvisejí s tvorbou hydrogenních organických horizontů. Rovněž je třeba počítat s tím, že sediment byl dlouhodobě zaplaven podpovrchovou vodou v době existence rybníka.

Obecně jsou glejové půdy charakteristické dvěma hlavními partiemi: spodní, která je pod hladinou podzemní vody trvale, a svrchní, kde dochází k přerušovanému zaplavení. Ve spodní proto převládají redukční podmínky, ve svrchní redukčně–oxidační. Svrchní partie je z pedologického hlediska tvořena redoximorfním horizontem, typickým mramorováním. Vytvářejí se zde vysvětlené partie na povrchu pedů, rezivé difuzní novotvary uvnitř pedů. Směrem do podloží dochází k redukci Fe, rozpadu minerálů a zvyšování obsahu jílu.

Geochemicky jde o tyto procesy: v redukčních podmínkách dochází k mobilizaci především oxidů Fe, Mn a Al (například vlivem fulvokyselin z nadloží) a vybělování některých partií. V zóně střídavého zaplavení pak dochází při proschnutí v oxidačních podmínkách ke srážení oxidů a tím i imobilizaci na ně vázaných látek (i kontaminačních prvků). Vznikají nodulární novotvary a rezavé skvrnky. V redukční zóně dochází ke zpomalenému či zastavenému rozkladu organické hmoty. Redukční procesy jsou podporovány mikroorganismy spotřebovávajícími kyslík při dýchání. Typická zbarvení jsou tvořena železnatými ionty, které tvoří alumosilikáty (s Al a kyselinou křemičitou; zelená barva), fosfáty (s P, modrá barva), sulfidy (se S, šedá až šedočerná barva). V případě výskytu kontaminačních prvků je třeba počítat s tím, že na takto vznikající sloučeniny budou sorbovány a dojde tak k jejich imobilizaci.

Glejové procesy ovlivňující geochemický záznam ve vertikálním profilu zkoumala například Hürkamp et al. (2009a, 2009b), která zjistila, že Pb se sráží v redoxní zóně glejových půd a proto se zde postupem času nabohacuje. Frederic R. Siegel uvádí glejové redukční prostředí jako geochemickou bariéru pro Cu pro takřka celý rozsah pH, pro pH nad 8,5 pak je toto prostředí bariérou i pro As (Siegel 2002, 58).

S pedogenezí (například prostřednictvím organické mikrobiální aktivity) patrně nesouvisí výrazné hodnoty magnetické susceptibility v profilu Mladý Hlízov. Vzhledem k tomu, že jsou omezeny vždy jen na jeden vzorek, je otázkou, zda jejich výskyt nesouvisí s větší částicí výrazných magnetických vlastností (tzv. „nugget effect“).

#### 8.5.3.6. Hystereze, dlouhodobost a enrichment faktor

Některé z procesů, které v sedimentech probíhají, jsou hysteretické, tj. jejich průběh nezávisí pouze na obecně vlivných faktorech a jejich momentálním nastavení, ale závisí i na výchozích podmínkách (Vega et al. 2009). Hystereze se však netýká jen procesů, ale i prvků či půdních horizontů: Cerqueira et al. (2011a, b) zjistili, že míra hystereze je u sorpce a retence Pb vyšší než u Cu a zároveň je i vyšší v horizontu A než v horizontu B. Jeden ze způsobů, jak se hystereze projevuje, je závislost na

koncentraci daného prvku. Obecně jde například o srážení fosfátů a karbonátů s kontaminanty, nebo o vytváření organických komplexů s kontaminanty. Význam má i časové hledisko: Lin et al. (2004) zjistili, že poté, co byl do zkoumaného sedimentárního prostředí stále dodáván Zn (v době výzkumu již 20 let), účastnily se kompetice o jeho sorbování i reziduální frakce. To má pro výzkum i interpretace několikerý význam. Je vidět, že dlouhodobost může hrát významnou roli v tom, jak se bude geochemický záznam vyvíjet. Tento poznatek nemá význam jen ve vztahu k závěrům krátkodobých výzkumů, které, jak již bylo zmíněno, převládají (Covelo et al. 2007; Vega et al. 2006 – podle nichž má Zn slabou retenci), ale i vůči výzkumům, které u recentních kontaminací nacházejí korelaci mezi enrichment faktorem a obsahem kontaminantu (Cd, Pb a Zn) v mobilních frakcích (Resongles et al. 2014). K obdobným závěrům dospěli i Hamdoun et al. 2015b: může být silná korelace mezi enrichment faktorem a mobilitou. Sledovali obsah mobilní frakce podle extrakce HCl, korelaci našli u Cd, Cr, Ni, Pb a Zn, naopak nenašli ji u As a Cu. To interpretovali jako indikaci toho, že původ As a Cu není recentní. Ač to výslovně neuvádějí, naznačují tak, že původem stará kontaminace přechází do imobilních forem. Což souhlasí s poznatkem Lin et al. (2004). O významu dlouhodobosti svědčí i výzkum Nia et al. (2011), dokládající přesun Cd ze slabých vazebných míst na silná po uplynutí 190 dnů.

V případě Kutnohorska je třeba zvažovat, do jaké míry se dlouhodobost zdejší kontaminace mohla projevit například posunem kontaminantů do stabilních forem, například až do reziduální frakce. Metodicky jde o natolik specifický výzkum, že lze jen těžko zhodnotit míru těchto jevů v analyzovaných profilech. Spíše dávají příslib do budoucna.

#### 8.5.3.7. Resuspenze

Resuspenze je termín používaný v tomto případě v souvislosti především se samotnými kontaminanty znovu uvolňovanými do prostředí (například Castelle et al. 2007). Na rozdíl od eroze a resedimentace není problémem na vstupu, tedy u vytváření vertikálního záznamu (nicméně často je dáována do souvislosti s erozními procesy a tím i resedimentací). Resuspenze z hlediska chyb ve vertikálním záznamu patří mezi postdepoziční procesy. V rámci výzkumů na Kutnohorsku je třeba počítat s několika případy, kdy by mohla ovlivnit analyzovaný vertikální záznam. V oblasti soutoku jde například o báze profilů, kde v některých případech byla zjištěna hrubší písčité frakce (většinou šlo ale o hloubky pod 80 cm, které nebyly zařazeny do analýzy a kterých bylo dosaženo jen v několika málo případech). Písčité sedimenty obecně obsahují nižší koncentrace kontaminantů. Důvody jsou například: menší celkový povrch částic a tím i menší sorpce, menší obsah organické hmoty, kyselejší pH, výraznější pohyb podpovrchové vody. Významnější vliv ale mohla mít v případě profilu Mladý Hlízov. Šlo o profil v břehové nátrži, dlouhodobě odkrytý a vystavený nejen všem běžným faktorům

působícím ve vertikálním profilu, ale ovlivněný i expozicí vůči atmosféře. Tj., jde o profil, který je vystaven vysychání, které je při deštích střídáno převlhčením. Je možno zde očekávat i fenomén „preferential flow“ (Garrido et al. 2014) apod. Patrně zde bude výraznější mikrobiální aktivita. Opět je zde možno počítat s volatilizací As. Na druhou stranu oxidace například As může vést k jeho imobilizaci. V případě, že se zde vyskytují formy As (III) dojde k jejich oxidaci na As (V). Na obecné rovině může dojít ke stabilizaci i ostatních kontaminantů, které jsou obecně stabilnější za vyšších oxidačních stavů (Ross 1994).

#### 8.5.4. Obecné přístupy k interpretaci profilů

Jak je z předešlého patrné, analyzovaný geochemický záznam je vždy výsledkem mnoha procesů. Ideálně by všechny tyto procesy měly být při interpretaci zahrnuty a metodika výzkumu by měla být vystavěna tak, aby toto zahrnutí bylo možné. Některé studie se zabývají zhodnocením mobility prvků, která může analyzovaný záznam výrazně změnit. Outridge a Sanei (2010) se například zaměřili na ověření hypotézy řešící rozdíly v rašeliništních a jezerních vertikálních záznamech Hg předindustriálního období. Příčinou by mohl být rozklad organické hmoty na bázích rašeliništních profilů vedoucí k vyplavování a snižování koncentrací Hg. Tento předpoklad se však nepotvrdil. Hürkamp et al. (2009a, b) zahrnuli do interpretace koncentrací Pb pedogenetické procesy: vyšší koncentrace nejsou důsledkem vyššího vstupu, ale jsou důsledkem hromadění se Pb v redukčně-oxidačním horizontu glejových procesů. Pb se sem dostává v mobilní formě, zde se sráží a již zde zůstává. V průběhu času tak dochází k jeho lokálnímu nabohacení. Moriarty et al. (2014) se zabývali vztahem dvou hlavních forem As v jezerních sedimentech. Přestože jedna z forem je spíše mobilní As (III) a druhá spíše stabilní As (V), jejich vertikální trendy byly v rámci profilu srovnatelné. Srovnatelné byly navíc i jejich poměry: As (V) ve všech hloubkách tvořil cca 25 až 40 % celkového obsahu As. Mihaljevič et al. (2006) uvádějí, že obecně je přijímáno, že formy Pb v rašeliništních profilech jsou stabilní. Tento poznatek ověřili prostřednictvím datování výrazného nárůstu koncentrací Pb (metodou  $^{210}\text{Pb}$ ). Datování potvrdilo předpoklad, že výrazný nárůst je důsledkem počátku industrializace v 19. století – výsledek potvrzuje domněnku o stabilitě záznamů Pb. Problematice Pb a také Cu a Zn se věnovali i Mighall et al. (2009). Zatímco Pb a Cu byly v rámci profilu stabilní, Zn nikoliv. Rovněž Breitenlechner et al. (2010) považují Pb v rašelinách za stabilní. V rámci zkoumaného profilu se pod rašelinou nachází i gyttja, u níž autoři předpokládají laterální pohyb vody a s ním i narušení záznamu Pb. Birch et al. (1996) uvádějí, že stabilita prvků v jimi zkoumaném profilu (Cd, Pb a Zn) je dána jejich vysrážením ve formě sulfidů.

V jiných studiích případná mobilita v interpretaci řešena není. Jde například o studie interpretující záznam na základě přiřazení výrazných hodnot ke známým kontaminačním událostem jako počátek těžby, známá povodeň apod. (Ciszewski 2003; Kalbitz a Wennrich 1998; Knox 2006; Lecce a Pawlowsky 2001; Middelkoop et al. 2010; Veselý a Gürtlerová 1996). Některé studie se interpretačně zaměřují na vazbu mezi konkrétním prvkem a určitou litologií či prostředím apod. Zvýšené koncentrace jsou pak interpretovány jako zvýšení míry uvolňování zdroje do prostředí – například erozí v důsledku antropogenního odlesnění apod. (Bohdálek et al. 2014; Klimek 1996, 1999, 2002). I mezi studiemi neřešícími přímo mobilitu se však vyskytnou některé, které analyzují i faktory mající na mobilitu vliv – pH, zrnitost, obsah organické hmoty apod. (Raab et al. 2005). V některých případech je geochemická informace provázána s klastickou složkou (například Hrubý et al. 2014).

#### 8.6. Možnosti budoucího výzkumu

Potenciál paleoenvironmentálního výzkumu a kontaminací na Kutnohorsku zdaleka není vyčerpán, spíše je teprve na svém počátku. Ve studiu kontaminace samotné by se měl zaměřit na detailní zmapování vztahu kontaminantů a krajinných prvků, typů prostředí apod. tedy podobně jako v metaanalýze, nyní však s cíleným vzorkováním. Z hlediska rozšíření kontaminantů v regionu stojí za průzkum situace v jeho severní části v povodí Hořanského potoka, který je vedle Klejnárky druhým tokem, jímž se kontaminace může dostávat dále do labského prostředí. Stejně tak by mohl proběhnout srovnávací průzkum na tocích, které odvodňují kutnohorské krystalinikum, a v jejichž povodí žádné významné těžební aktivity neproběhly (Výrovka, Bečvářka). V neposlední řadě bude třeba pro poznání charakteru kontaminantů, jejich šíření apod. provést sekvenční analýzy. Důvodem není jen postihnoutí mobilních forem, získání dat pro kritický interpretační aparát apod., ale i možnost poznání dlouhodobých procesů (k jejich významu viz Kumpiene et al. 2008), kterými kontaminace prochází (například přesun do reziduálních forem, vztah enrichment faktoru a mobilních forem apod. – viz Nia et al. 2011; Lin et al. 2004). K dlouhodobým procesům se může vyjádřit i analýza izotopového složení kontaminantů (Izquierdo et al. 2012). Vztah vůči pedogenetickým procesům může být sledován například v prostoru písčitých elevací, na nichž se nacházejí podzoly, či v místech přechodů mezi nimi a nivou.

Pro poznání časového vývoje kontaminace je vhodné detailně analyzovat břehové nátrže v aluvii Klejnárky, kde sedimenty místy dosahují až 3 m mocnosti. Smysluplnou odpověď však může dát jen kombinace výpovědi více profilů. Jde o malou oblast, v níž hrají roli lokální odchylky a vývoj krajiny a výpověď jednoho profilu není reprezentativní. Z hlediska vývoje krajiny by bylo vhodné se zaměřit na

oblast Klejnárky mezi jejími soutoky s Vrchlicí a Beránkou. Stejně tak bude vhodné využít podkladů a známých dat z Mladého Hlízova pro detailněji a přesněji zaměřenou analýzu tamního profilu. Mohl by posloužit například i pro analýzu vlivu preferential flow na záznam dle metodiky Garrido et al. (2014). Pro chronologický záznam kontaminace by bylo vhodné doplnit nivní záznamy svahovými. Jak ukázala terénní prospekce, na samotném Kaňku se vhodná prostředí nenacházejí. Tento typ výzkumu bude patrně omezen na oblast údolí Vrchlice jižně od Kutné Hory.

Velké možnosti skýtá spojení výzkumu kontaminace s archeologií. Jde například o výzkum starých průzkumných hornických děl v oblastech na horních tocích Klejnárky a Vrchlice (Starý et al. 2004) a především o výzkum v samotné Kutné Hoře. V tomto směru již probíhá vzorkování odkrývaných archeologických situací. Jde o dlouhodobou aktivitu vázanou na náhodné odkryvy zjištěné při stavebních pracích. Nicméně, v rámci této aktivity byly například vzorkovány výplně příkopu ohrazujícího sedlecký klášter (datace přibližně 14. až 16. století). Při úvahách o kontaminaci v minulosti by neměly být opomenuty ani kosterní nálezy či rostlinné makrozbytky. Vazbu na historická témata může mít i výzkum izotopového složení Pb, které se do Kutné Hory pro hutnické potřeby dováželo až z Německa.

Jak ukazují poznatky z jiných oblastí, ve výzkumu zaměřeném mj. na krajinu je třeba dlouhodobě získávat data a rozšiřovat tak kontext informací (viz výzkum řeky Vils v Bavorsku – Raab et al. 2005, Hürkamp et al. 2009a, 2009b; či například výzkum stržových systémů v Dořech Podmukarskich – Dotterweich et al. 2012). Nemělo by být opomenuto ani vzorkování v oblasti Starého Kolína, kde probíhalo pálení dřevěného uhlí pro hutnické potřeby (Herčík 1959). Mohla zdejší produkce nějak ovlivnit charakter kontaminace (produkcí dřevěného uhlí – viz Park et al. 2011)? Například jako geochemická sorpční bariéra?

Nakonec by neměly být opomenuty ani možnosti statistického výzkumu, k nimž prolínání rozdílných geochemických souborů vybízí – zde jde především o prostor Staré Klejnárky. Rovněž cl-transformace se ukázala (konkrétně v případě Cd) jako nástroj s velice slibným potenciálem.

## 9. Závěr

### 9.1. Cíle práce

Charakterizovat kontaminaci v regionu a odpovědět na tyto otázky:

- Jsou některé rizikové prvky pro zdejší kontaminaci charakteristické?

Ano. Kutnohorskou těžbu reprezentují z hlediska kontaminace As, Cd, Cu, Pb a Zn. Jiné rizikové prvky naopak těžbu nereflektují vůbec, jejich koncentrace jsou v rámci území rovnoměrné. V některých částech zkoumaného území (Labe a východní okraj území u Staré Klejnárky) se mohou projevit výrazněji, v takových případech jde o vstup geochemicky odlišného prostředí.

- Pokud jsou, projevují se stejně, nebo různě?

Projevují se různě, jak horizontálně (různé charakteristiky pro různá prostředí), tak vertikálně (ve vertikálních profilech je ale různorodost daná především obecně geochemickými a postdepozičními procesy.

- Je případná různorodost prostorově vázaná? Je vázaná na konkrétní krajinné prvky?

Ano, různorodost je i prostorově vázaná. Důvodem jsou různá prostředí, v nichž se kontaminanty vyskytují. Jde především o zdrojová prostředí, jako vyústění štol, různé typy odvalů a hald včetně jejich konkrétního umístění. Vazba na krajinné prvky již není tak výrazná, neboť mezi ně patří i antropogenně neovlivněné prvky, v nichž dochází k přirozené homogenizaci kontaminačních vstupů (nivy). K homogenizaci ale dochází i lidskou činností (například rozvážením hald).

- Je případná různorodost vázaná na nějaké konkrétní aktivity?

Ano. Především v typech prostředí, které můžeme označit jako vstupní (tedy související přímo se vstupem kontaminantu do prostředí Kutnohorska), se může výrazně projevovat konkrétní aktivita. Nejmarkantnější je to u struskových hald, jejichž složení je dáno především hutnickým procesem.

Využít zjištěné poznatky v konkrétních situacích:

- Je možné využít kontaminaci rizikovými prvky jako stratigrafický marker ve fluviálních sedimentech?

Ano. Nicméně, je třeba se vypořádat s dvěma problematickými aspekty: i) postdepoziční procesy a procesy tvorby nivních sedimentů mohou významně měnit vertikální záznam; ii) je třeba pracovat s širokým kontextem – ukazuje se, že jeden profil je nedostatečný počet. Význam těchto problematických aspektů stoupá s požadovanou časovou či prostorovou přesností rekonstruovaných procesů.

- Jak interpretaci konkrétních situací ovlivňuje celkový kontext kontaminace v regionu

Velmi výrazně. Ukazuje se, že bez celkového kontextu není vhodné interpretovat prostorově, či časově úzce ohraničená data.

## 9.2. Významné poznatky

Některé poznatky významně překračují horizont zkoumaných lokalit, mají význam jak obecný, tak pro metodické plánování případných budoucích výzkumů:

- antropogenní vliv – těžební kontaminace – se projevil hlavně vznikem odlehlých a extrémních hodnot, které jsou navíc prostorově spíše úzce vymezené – plošně převládající míra kontaminace na Kutnohorsku není výrazně zvýšená oproti vysokým hodnotám získaným z oblastí přirozeného pozadí
- soutok Klejnárky s Labem kontaminaci naředit, nicméně ta je detekovatelná i nadále – ne však prostřednictvím koncentrací, ale využitím mnohorozměrových analýz
- v prostoru Staré Klejnárky se nejspíš projevuje kombinace odlišného geochemického prostředí a kutnohorské kontaminace



## 10. Literatura

- Acero, P. – Cama, J. – Ayora, C. 2007: Sphalerite dissolution kinetics in acidic environment. *Applied Geochemistry* 22. 1872-1883.
- Acosta, J. A. – Jansen, B. – Kalbitz, K. – Faz, A. – Martínez-Martínez, S. 2011: Salinity increases mobility of heavy metals in soils. *Chemosphere* 85. 1318-1324.
- Adriano, D. C. 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments. *Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals*. 2nd Edition. Springer.
- Adriano, D. C. – Bolan, N. S. – Vangronsveld, J. – Wenzel, W. 2005: Heavy metals. In: Hillel, D. (ed.): *Encyclopedia of soils in the environment*. Amsterdam. Elsevier. 175-182.
- Aleksander-Kwaterczak, U. – Ciszewski, D. 2012: Groundwater hydrochemistry and soil pollution in a catchment affected by an abandoned lead-zinc mine: functioning of a diffuse pollution source. *Environmental Earth Sciences* 65. 1179-1189.
- Aleksander-Kwaterczak, U. – Ciszewski, D. – Kubsik, U. 2012: Long-term dispersal of heavy metals in catchment affected by historic lead and zinc mining. *Journal of Soils and Sediments* 12. 1445-1462.
- Aleksander-Kwaterczak, U. – Helios-Rybicka, E. 2009: Contaminated sediments as a potential source of Zn, Pb and Cd for a river system in the historical metalliferous ore mining and smelting industry area of South Poland. *Journal of Soils and Sediments* 9. 13-22.
- Aleksander-Kwaterczak, U. – Rybicka, H. 2004: Rozmieszczenie metali ciężkich w pionowych profilach osadów rzecznych Małej Panwi. (Heavy metals distribution in the river sediment depth profile of the Mala Panew River (southern Poland)). *Geologia* 30. 153-164.
- Alfonso, S. – Grousset, F. – Massé, L. – Tastet, J.-P. 2001: A European lead isotope signal recorded from 6000 to 300 years BP in coastal marshes (SW France). *Atmospheric Environment* 35. 3595–3605.
- Alt, K. W. 1999: Bleiakkumulation in Knochen und Zähnen mittelalterlichen Bestattungen aus einer Bergbauregion bei Sulzburg, Kr. Breisgau-Hochschwarzwald. *Bulletin de la Société Suisse d'Anthropologie* 5/1. 27-40.
- Alt, K. W. – Müller, W. 2008: Die Bergbaubevölkerung von Sulzburg nach den biohistorischen Quellen. In: Nuber, H. U. – Steuer, H. – Zotz, T. (eds.): *Die mittelalterliche Bergbaubevölkerung des 12. Jahrhunderts von Sulzburg, Kr. Breisgau-Hochschwarzwald. Anthropologische und archäometrische Studien. Freiburger Beiträge zur Archäologie und Geschichte des Ersten Jahrtausends, Band 13*. 121-130.

- Amirbahman, A. – Holmes, B. C. – Fernandez, I. J. – Norton, S. A. 2010: Mobilization of metals and phosphorus from intact forest soil cores by dissolved inorganic carbon. *Environmental Monitoring and Assessment* 171. 93-110.
- Ash, C. – Borůvka, L. – Tejnecký, V. – Nikodem, A. – Šebek, O. – Drábek, O. 2014: Potentially toxic element distribution in soils from the Ag-smelting slag of Kutná Hora (Czech Republic): Descriptive and prediction analyses. *Journal of Geochemical Exploration* 144. 328-336.
- Audry, S. – Grosbois, C. – Bril, H. – Schäfer, J. – Kierczak, J. – Blanc, G. 2010: Post-depositional redistribution of trace metals in reservoir sediments of a mining/smelting-impacted watershed (the Lot River, SW France). *Applied Geochemistry* 25. 778-794.
- Bábek, O. – Faměra, M. – Hilscherová, K. – Kalvoda, J. – Dobrovolný, P. – Sedláček, J. – Machát, J. – Holoubek, I. 2011: Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. *Catena* 87. 281-290.
- Bábek, O. – Hilscherová, K. – Nehyba, S. – Zeman, J. – Faměra, M. – Francú, J. – Holoubek, I. – Machát, J. – Klánová, J. 2008: Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. Morava River (Danube catchment area), Czech Republic. *Journal of Soils and Sediments* 8. 165-176.
- Bachate, S. P. – Khapare, R. M. – Kodam, K. M. 2012: Oxidation of arsenite by two  $\beta$ -proteobacteria isolated from soil. *Applied Microbiology and Biotechnology* 93. 2135–2145.
- Bailly-Maître, M.-Ch. – Bruno Dupraz, J. 1994: Brandes-en-Oisans. Lamine d'argent des Dauphins (XII-XIVe s.). Isère. Documents d'Archéologie en Rhône-Alpes, No 9. Lyon.
- Bailly-Maître, M.-Ch. – Girard, J. 2002: Les anciennes mines de Largentière (Ardèche). L'apport des textes de l'archéologie à la connaissance d'un district minier medieval, 8ème Rencontre Rhône-Alpes d'Archéologie Médiévale.
- Bailly-Maître, M.-Ch. – Tillier, A. 2008: Une petite agglomération minière médiévale: la question de la valorisation. In: Bailly-Maître, M.-Ch. – Jourdain-Annequin, C. – Clermont-Joly, M. (eds.): *Archéologie et paysages des mines anciennes de la fouille au musée*. Paris. 174-185.
- Balasoju, C. F. – Zagury, G. J. – Deschênes, L. 2001: Partitioning and speciation of chromium, copper, and arsenic in CCA-contaminated soils: influence of soil composition. *Science of the Total Environment* 280. 239-255.
- Baranowska, I. – Czernicki, K. – Aleksandrowicz, R. 1995: The analysis of lead, cadmium, zinc, copper and nickel content in human bones from the Upper Silesian industrial district. *The Science of the Total Environment* 159. 155-162.
- Barham, A. J. – Macphail, R. I. (eds.) 1995: *Archaeological Sediments and Soils: Analysis, Interpretation and Management*. London. Institute of Archaeology.

- Bartoš, M. 2004: Středověké dobývání v Kutné Hoře. Der mittelalterlicher Bergbau in Kuttenberg. In: Nováček, K. (ed.): Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technologické aspekty. The mining and processing of precious metals: settlement and technological aspects. *Mediaevalia archaeologica* 6. Praha – Brno – Plzeň. 157-201.
- Basu, A. – Schreiber, M. E. 2013: Arsenic release from arsenopyrite weathering: Insights from sequential extraction and microscopic studies. *Journal of Hazardous Materials* 262. 896-904.
- Battaglia-Brunet, F. – Dictor, M. C. – Garrido, F. – Crouzet, C. – Morin, D. - Dekeyser, K. – Clarens, M. – Baranger, P. 2002: An arsenic (III)-oxidizing bacterial population: selection, characterization, and performance in reactors. *Journal of Applied Microbiology* 93. 656–667.
- Bauer, M. – Blodau, Ch. 2006: Mobilization of arsenic by dissolved organic matter from iron oxides, soils and sediments. *Science of the Total Environment* 354. 179-190.
- Bauer, M. – Blodau, Ch. 2009: Arsenic distribution in the dissolved, colloidal and particulate size fraction of experimental solutions rich in dissolved organic matter and ferric iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73. 529-542.
- Bedell, J.-P. – Capilla, X. – Giry, C. – Schwartz, Ch. – Morel, J.-L. – Perrodin, Y. 2009: Distribution, movement and availability of Cd and Zn in a dredged sediment cultivated with *Salix alba*. *Environmental and Experimental Botany*. 67. 403-414.
- Bednářová, Z. – Kuta, J. – Kohút, L. – Machat, J. – Klánová, J. – Holoubek, I. – Jarkovský, J. – Dušek, L. – Hilscherová, K. 2013: Spatial patterns and temporal changes of heavy metal distributions in river sediments in a region with multiple pollution sources. *Journal of Soils and Sediments* 13. 1257-1269.
- Bentley, R. A. 2006: Strontium isotopes from the earth to the archaeological skeleton: A review. *Journal of Archaeological Method and Theory* 13. 135-187.
- Beranová, M. – Kubačák, A. 2010: Dějiny zemědělství v Čechách a na Moravě. Praha. Libri.
- Berner, R. A. 1980: Early Diagenesis: A Theoretical Approach. New York. Princeton University Press.
- Bílek, J. 2001: Kutnohorské dolování 9. Historický přehled. K problematice poddolování, hald a Vrchlické přehrad. Kutná Hora
- Bína, J. – Demek, J. 2012: Z nížin do hor: geomorfologické jednotky České republiky. Praha. Academia.
- Bindler, R. – Segerström, U. – Petterson-Jensen, I.-M. – Berg, A. – Hansson, S. – Holmström, H. – Olsson, K. – Renberg, I. 2011: Early medieval origins of iron mining and settlement in central Sweden: multiproxy analysis of sediment and peat records from the Norberg mining district. *Journal of Archaeological Science* 38. 291-300.
- Bing, H. – Wu, Y. – Sun, Z. – Yao, S. 2011: Historical trends of heavy metal contamination and their sources in lacustrine sediment from Xijiu Lake, Taihu Lake Catchment, China. *Journal of Environmental Science* 23. 1671-1678.

- Bird, G. – Brewer, P. A. – Macklin, M. G. – Serban, M. – Balteanu, D. – Driga, B. 2005: Heavy metal contamination in the Aries river catchment, western Romania: implications for development of the Rosia Montana gold deposit. *Journal of Geochemical Exploration* 86. 26–48.
- Birch, L. – Hanselmann, K. W. – Bachofen, R. 1996: Heavy metal conservation in Lake Cadagno sediments: Historical records of anthropogenic emissions in a meromictic alpine lake. *Water Research* 30. 679-687.
- Bohdálek, P. – Šrein, V. – Šťastný, M. – Bohdálková, L. 2014: Podlesice – geochemický záznam polykulturní historie v aluviu Třebčického potoka. Podletitz – geochemischer Pfad der polykulturellen Geschichte im Alluvium des Fließgewässers Třebčický potok. In: Smolnik, R. (ed.): *Archaeomontan 2013. Krušná krajina – Erz(gebirgs)landschaft – Ore Landscape. Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege* 28. Dresden. Landesamt für Archäologie. 179-188.
- Bolan, N. – Kunhikrishnan, A. – Thangarajan, R. – Kumpiene, J. – Park, J. – Makino, T. – Kirkham, M. B. – Scheckel, K. 2014: Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize? *Journal of Hazardous Materials* 266. 141-166.
- Bolan, N. S. – Naidu, R. – Syers, J. K. – Tillman, R. W. 1999: Surface charge and solute interactions in soils. *Advances in Agronomy* 67. 88–141.
- Borovec, Z. 1995: Zatížení sedimentů Labe a jeho přítoků toxickými prvky. *Sborník České geografické společnosti* 100/4. 268-275.
- Bradl, H. B. (ed.) 2005: *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Interface Science and Technology* 6. Elsevier Academic Press.
- Bradley, S. B. – Cox, J. J. 1986: Heavy metals in the Hamps and Manifold valleys, North Staffordshire, UK: distribution in floodplain soils. *Science of Total Environment* 50. 103–128.
- Breitenlechner, E. – Hilber, M. – Lutz, J. – Katherin, Y. – Unterkircher, A. – Oeggel, K. 2010: The impact of mining activities on the environment reflected by pollen, charcoal and geochemical analyses. *Journal of Archaeological Science* 37. 1458-1467.
- Brenn, R. – Haug, C. – Klar, U. – Zander, S. – Alt, K. W. – Jamieson, D. N. – Lee, K. K. – Schutkowski, H. 1999: Post-mortem intake of lead in 11th century human bones and teeth studied by milli- and microbeam PIXE and RBS. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 158. 270-274.
- Brenn, R. – Müller, W. 2008: Archäometrische analysen zur Bleibelastung. In: Nuber, H. U. – Steuer, H. – Zotz, T. (eds.): *Die mittelalterliche Bergbaubevölkerung des 12. Jahrhunderts von Sulzburg, Kr. Breisgau-Hochschwarzwald. Anthropologische und archäometrische Studien. Freiburger Beiträge zur Archäologie und Geschichte des Ersten Jahrtausends, Band 13.* 89-120.
- Brewer, P. A. – Taylor, M. P. 1997: The spatial distribution of heavy metal contaminated sediment across terraced floodplains. *Catena* 30. 229–249.

- Brzobohatá, H. – Pospíšil, A. – Štaffen, Z. – Velímský, F. 2008: Příspěvek k poznání stavby kostela Nanebevzetí Panny Marie v Sedlci u Kutné Hory. *Průzkumy památek* XV-1. 57-68.
- Cao, R. X. – Ma, L. Q. – Chen, M. – Singh, S. P. – Harris, W. G. 2003: Phosphate-induced metal immobilization in a contaminated site. *Environmental Pollution* 122. 19-28.
- Carlson, L. – Bigham, J.M. – Schwertmann, U. – Kyek, A. – Wagner, F. 2002: Scavenging of As from Acid mine drainage by Schwertmannite and ferrihydrite: a comparison with synthetic analogues. *Environmental Science and Technology* 36. 1712-1719.
- Carr, R. – Zhang, C. – Moles, N. – Harder, M. 2008: Identification and mapping of heavy metal pollution in soils of a sports ground in Galway City, Ireland, using a portable XRF analyser and GIS. *Environmental Geochemistry and Health* 30. 45-52.
- Castelle, S. – Schäfer, J. – Blanc, G. – Audry, S. – Etcheber, H. – Lissalde, J.-P. 2007: 50-year record and solid state speciation of mercury in natural and contaminated reservoir sediment. *Applied Geochemistry* 22. 1359-1370.
- Cerqueira, B. – Covelo, E. F. – Andrade, M. L. – Vega, F. A. 2011a: Retention and Mobility of Copper and Lead in Soils as Influenced by Soil Horizon Properties. *Pedosphere* 21. 603-614.
- Cerqueira, B. – Covelo, E. F. – Andrade, M. L. – Vega, F. A. 2011b: The influence of soil properties on the individual and competitive sorption and desorption of Cu and Cd. *Geoderma* 162. 20-26.
- Cílek, V. 1996: Nechte je žrát kyanidy! Rizika spjatá s těžbou zlatých rud. *Vesmír* 75. 204.
- Ciszewski, D. 2001: Flood-related changes in heavy metal concentrations within sediments of the Biała Przemsza River. *Geomorphology* 40. 205–218.
- Ciszewski, D. 2003: Heavy metals in vertical profiles of the middle Odra River overbank sediments: evidence for pollution changes. *Water, Air and Soil Pollution* 143. 81–98.
- Ciszewski, D. 2004: Pollution of Mała Panew River Sediments by Heavy Metals: Part I. Effect of Changes in River Bed Morphology. *Polish Journal of Environmental Studies* 13. 589-595.
- Ciszewski, D. – Aleksander-Kwaterczak, U. – Kubsik, U. – Kwandrans, J. – Pociecha, A. – Szarek-Gwiazda, E. – Tłoczek, I. – Waloszek, A. – Wilk-Woźniak, E. 2011: Interdisciplinary investigations of contamination effects of pond and stream waters and sediments in the Matylda catchment – an attempt to classification. In: Zieliński, A. (ed.): *Interdisciplinary researches in natural sciences*. Kielce. Jan Kochanowski University. 29-46.
- Ciszewski, D. – Kubsik, U. – Aleksander-Kwaterczak, U. 2012: Long-term dispersal of heavy metals in a catchment affected by historic lead and zinc mining. *Journal of Soils and Sediments* 12. 1445-1462.
- Clark, S. – Menrath, W. – Chen, M. – Roda, S. – Succop, P. 1999: Use of a field portable X-ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 6. 27–32.

- Clorkhill, C. L. – Vaughan, D. J. 2009: Arsenopyrite oxidation – A review. *Applied Geochemistry* 24. 2342-2361.
- Clorkhill, C. L. – Wincott, P. L. – Lloyd, J. R. – Vaughan, D. J. 2008: The oxidative dissolution of arsenopyrite (FeAsS) and enargite (Cu<sub>3</sub>As<sub>4</sub>S<sub>4</sub>) by *Leptospirillum ferrooxidans*. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72. 5616-5633.
- Costa, D. M. 2011: Archaeo-environmental study of the Almas river: mining pollution and the Cerrado biome in the end of the nineteenth century in Mid-Western, Brazil. *Journal of Archaeological Science* 38. 3497-3504.
- Coulthard, T. J. – Macklin, M. G. 2003: Modeling long-term contamination in river systems from historical metal mining. *Geology* 31. 451–454.
- Covelo, E. F. – Vega, F. A. – Andrade, M. L. 2007a: Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components. *Journal of Hazardous Materials* 140. 308-315.
- Covelo, E. F. – Vega, F. A. – Andrade, M. L. 2007b: Heavy metal sorption and desorption capacity of soils containing endogenous contaminants. *Journal of Hazardous Materials* 143. 419-430.
- Covelo, E. F. – Vega, F. A. – Andrade, M. L. 2007c: Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials* 147. 852-861.
- Covelo, E. F. – Vega, F. A. – Andrade, M. L. 2007d: Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils: II. Soil ranking and influence of soil characteristics. *Journal of Hazardous Materials* 147. 862-870.
- Craddock, P. T. – Lang, J. (eds.) 2003: *Mining and Metal Production through the Ages*. London. The British Museum Press.
- Crutzen, P. J. 2002: Geology of mankind. *Nature* 415. 23.
- Čech, F. – Jansa, J. – Novák, F. 1976: Kaňkite, FeAsO<sub>4</sub>·3H<sub>2</sub>O, a new mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 9. 426-436.
- Čech, F. – Jansa, J. – Novák, F. 1978: Zýkaite, Fe<sup>3+</sup> 4(AsO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)(OH)·15H<sub>2</sub>O, a new mineral. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlungen* 3. 134-144.
- Davis, H. T. – Aelion, C. M. – McDermott, S. – Lawson, A. B. 2009: Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environmental Pollution* 157. 2378-2385.
- De Brue, H. – Verstraeten, G. 2014: Impact of the spatial and thematic resolution of Holocene anthropogenic land-cover scenarios on modeled soil erosion and sediment delivery rates. *The Holocene* 24. 67-77.

- Delgado, J. – Nieto, J. M. – Boski, T. 2010: Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 88. 71-83.
- Dennis, I. A. – Coulthard, T. J. – Brewer, P. – Macklin, M. G. 2009: The role of floodplains in attenuating contaminated sediment fluxes in formerly mined drainage basins. *Earth Surface Processes and Landforms* 34. 453-466.
- Dotterweich, M. 2008: The history of soil erosion and fluvial deposits in small catchments of central Europe: Deciphering the long-term interaction between humans and the environment – A review. *Geomorphology* 101. 192-208.
- Dotterweich, M. – Rodzik, J. – Zglobicki, W. – Schmitt, A. – Schmidtchen, G. – Bork, H.-R. 2012: High resolution gully erosion and sedimentation processes, and land use changes since the Bronze Age and future trajectories in the Kazimierz Dolny area (Nałęczów Plateau, SE-Poland). *Catena* 95. 50-62.
- Dotterweich, M. – Schmitt, A. – Schmidtchen, G. – Bork, H.-R. 2003: Quantifying historical gully erosion in northern Bavaria. *Catena* 50. 133-150.
- Dotterweich, M. – Stankoviansky, M. – Minár, J. – Koco, Š. – Papčo, P. 2013: Human induced soil erosion and gully system development in the Late Holocene and future perspectives on landscape evolution: The Myjava Hill Land, Slovakia. *Geomorphology* 201. 227-245.
- Drasch, G. A. – Böhm, J. – Baur, C. 1987: Lead in human bones. Investigations on an occupationally non-exposed population in Southern Bavaria (F.R.G.) I. Adults. *Science of the Total Environment* 64. 303-315.
- Drasch, G. A. – Ott, J. 1988: Lead in human bones. Investigations on an occupational non-exposed population in southern Bavaria (F.R.G.) II. Children. *Science of the Total Environment* 68. 61-68.
- Dreslerová, D. – Břízová, E. 2004: Holocene environmental processes and alluvial archaeology in the middle Labe (Elbe) valley. In: Gojda, M. (ed.): *Ancient Landscape, Settlement Dynamics and Non-Destructive Archaeology. Czech Research Project 1997-2002*. Prague. Academia. 121-171.
- Durali-Mueller, S. – Brey, G. P. – Wigg-Wolf, D. – Lahaye, Y. 2007: Roman lead mining in Germany: its origin and development through time deduced from lead isotope provenance studies. *Journal of Archaeological Science* 34. 1555-1567.
- Eggleton, J. – Thomas, K. V. 2004: A review of factors affecting the release and bioavailability of contaminants during sediment disturbance events. *Environment International* 30. 973-980.
- Egli, M. – Gristina, L. – Wiesenberg, G. L. B. – Civantos, J. M. M. – Rotolo, A. – Novara, A. – Brandová, D. – Raimondi, S. 2013: From pedologic indications to archaeological reconstruction: deciphering land use in the Islamic period in the Baida district (north-western Sicily). *Journal of Archaeological Science* 40. 2670-2685.

- Entwistle, J. A. – Abrahams, P. W. – Dodgshon, R. A. 1998: Multi-element Analysis of Soils from Scottish Historical Sites. Interpreting Land-Use History Through the Physical and Geochemical Analysis of Soil. *Journal of Archaeological Science* 25. 53-68.
- Entwistle, J. A. – Abrahams, P. W. – Dodgshon, R. A. 2000: The Geoarchaeological Significance and Spatial Variability of a Range of Physical and Chemical Soil Properties from a Former Habitation Site, Isle of Skye. *Journal of Archaeological Science* 27. 287-303.
- Ernée, M. 2008: Praveké kulturní souvrství jako archeologický pramen. *Památky archeologické, Supplementum* 20. Praha. Archeologický ústav AV ČR.
- Ernée, M. – Militký, J. – Nováček, K. 1999: Vítkovci a těžba drahých kovů na Českokrumlovsku. Příspěvek k dějinám středověké metalurgie v Čechách. *Mediaevalia Archaeologica* 1. 209-233.
- Ettler, V. – Červinka, R. – Johan, Z. 2009: Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. *Archaeometry* 51. 987-1007.
- Ettler, V. – Komárková, M. – Jehlička, J. – Coufal, P. – Hradil, D. – Machovič, V. – Delorme, F. 2004: Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere* 57. 567-577.
- 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 district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* 142. 409-417.
- Fabig, A. 2002: Spurenelementuntersuchungen an bodengelagertem Skelettmaterial. Validitätserwägungen im Kontext diagenetisch bedingter Konzentrationsänderungen des Knochenminerals. Dizertace. Georg-August-Universität Göttingen. Online: <http://ediss.uni-goettingen.de/handle/11858/00-1735-0000-0006-ABF4-7?show=full&locale-attribute=en>
- Facchinelli, A. – Sacchi, E. – Mallen, L. 2001: Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environmental Pollution* 114. 313-324.
- Fathollahzadeh, H. – Kaczala, F. – Bbhatnagar, A. – Hogland, W. 2015: Significance of environmental dredging on metal mobility from contaminated sediments in the Oskarshamn Harbor, Sweden. *Chemosphere* 119. 445-451.
- Ferguson, J. E. 1990: The heavy elements: chemistry, environmental impact and health effects. Oxford – New York – Seoul. Pergamon Press.
- Filippi, M. – Goliáš, V. – Pertold, Z. 2004: Arsenic in contaminated soils and anthropogenic deposits at the Mokrsko, Roudný, and Kašperské Hory gold deposits, Bohemian Massif (CZ). *Environmental Geology* 45, 716-730.



- Foley, S. F. – Gronenborn, D. – Andreae, M. O. – Kadereit, J. W. – Esper, J. – Scholz, D. – Pöschl, U. – Jacob, D. E. – Schöne, B. R. – Schreg, R. – Vött, A. – Jordan, D. – Lelieveld, J. – Weller, C. G. – Alt, K. W. – Gaudzinski-Windheuser, S. – Bruhn, K.-C. – Tost, H. – Sirocko, F. – Crutzen, P. J. 2013: The Palaeoanthropocene – The beginnings of anthropogenic Environmental change. *Anthropocene* 3. 83-88.
- Fonseca, B. – Figueiredo, H. – Rodrigues, J. – Queiroz, A. – Tavares, T. 2011: Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil: A comparative study. *Geoderma* 164. 232-237.
- Fonseca, B. – Maio, H. – Quintelas, C. – Teixeira, A. – Tavares, T. 2009: Retention of Cr(VI) and Pb(II) on a loamy sand soil: Kinetics, equilibria and breakthrough. *Chemical Engineering Journal* 152. 212-219.
- Förstner, U. – Heise, S. – Schwartz, R. – Westrich, B. – Ahlf, W. 2004: Historical Contaminated Sediments and Soils at the River Basin Scale. Examples from the Elbe River Catchment Area. *Journal of Soils and Sediments* 4. 247-260.
- Foster, G. C. – Chiverrell, R. C. – Harvey, A. M. – Ddearing, J. A. – Dunsford, H. 2008: Catchment hydro-geomorphological responses to environmental change in the Southern Uplands of Scotland. *The Holocene* 18. 935-950.
- Frankenberger, W. T. – Losi, M. E. 1995: Application of bioremediation in the cleanup of heavy elements and metalloids. In: Skipper, H. D. – Turco, R. F. (eds.): *Bioremediation: Science and Applications*. Soil Science Special Publication No. 43. Soil Science Society of America Inc. Madison. 173–210.
- Fuchs, M. – Will, M. – Kunert, E. – Kreutzer, M. – Fischer, M. – Reverman, R. 2011: The temporal and spatial quantification of Holocene sediment dynamics in a meso-scale catchment in northern Bavaria, Germany. *The Holocene* 21. 1093-1104.
- Gäbler, H. E. – Schneider, J. 2000: Assessment of heavy-metal contamination of floodplain soils due to mining and mineral processing in the Harz Mountains, Germany. *Environmental Geology* 39. 774–782.
- Garrido, F. – Serrano, S. – Barrios, L. – Uruñuella, J. – Helmhart, M. 2014: Preferential flow and metal distribution in a contaminated alluvial soil from São Domingos mine (Portugal). *Geoderma* 213. 103-114.
- Garrison, E. G. 2010: *Techniques in Archaeological Geology*. Berlin – Heidelberg. Springer Verlag.
- Ge, L. – Lai, W. – Lin, Y. 2005: Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on in situ XRF analysis. *X-Ray Spectrometry* 34. 28–34.
- Gharbi, L. T. – Merdy, P. – Lucas, Y. 2010a: Effects of long-term irrigation with treated wastewater. Part II: Role of organic carbon on Cu, Pb and Cr behaviour. *Applied Geochemistry* 25. 1711-1721.
- Gojda, M. 2000: *Archeologie krajiny. Vývoj archetypů kulturní krajiny*. Praha. Academia.

- Goldenberg, G. 1996: Umweltbeeinflussung durch das frühe Montanwesen. Beispiele aus dem Schwarzwald. In: Jockenhövel, A. (ed.): Bergbau, Verhüttung und Waldnutzung im Mittelalter. Stuttgart. Steiner. 230-246.
- Goodyear, K. L. – Ramsey, M. H. – Thornton, I. – Rosenbaum, M. S. 1996: Source identification of Pb-Zn contamination in the Allen Basin, Cornwall, S. W. England. *Applied Geochemistry* 11. 61-68.
- Gräfe, M. – Nachtegaal, M. – Sparks, D. L. 2004: Formation of metalarsenate precipitates at the goethite–water interface. *Environmental Science and Technology* 38. 6561-6570.
- Grattan, J. P. – Gilbertson, D. D. – Hunt, C. O. 2007: The local and global dimensions of metalliferous pollution derived from a reconstruction of an eight thousand year record of copper smelting and mining at a desert-mountain frontier in southern Jordan. *Journal of Archaeological Science* 34. 83-110.
- Gruppe, G. 1991: Anthropogene Schwermetalkonzentrationen in menschlichen Skelettfunden. *Zeitschrift für Umweltchemie und Ökotoxikologie* 3. 226-229.
- Gruppe, G. 1998: Trace elements and stable isotopes in prehistoric human skeletons. In: Thornton, I. (ed.): *Geochemistry and health. Proceedings of the second international symposium.* Science Reviews Ltd. Northwood. 155-157.
- Grygar, T. – Světlík, I. – Lisá, L. – Koptíková, L. – Bajer, A. – Wray, D. S. – Ettler, V. – Mihaljevič, M. – Nováková, T. – Koubová, M. – Novák, J. – Máčka, Z. – Smetana, M. 2010: Geochemical tools for the stratigraphic correlation of floodplain deposits of the Morava River in Strážnické Pomoraví. Czech Republic from the last millennium. *Catena* 80, 106-121.
- Gu, Y.-G. – Wang, Z.-H. – Lu, S.-H. – Jiang, S.-J. – Mu, D.-H. – Shu, Y.-H. 2012: Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environmental Pollution* 163. 248-255.
- Hadi, A. – Parveen, R. 2004: Arsenicosis in Bangladesh: prevalence and socio-economic correlates. *Public Health* 118. 559-564.
- Hakeem, K. – Sabir, M. – Ozturk, M. – Murmet, A. (eds.) 2014: *Soil Remediation and Plants.* Elsevier.
- Hamdoun, H. – Leleyter, L. – Van-Veen, E. – Coggan, J. – Basset, B. – Lemoine, M. – Baraud, F. 2015a: Comparison of three procedures (single, sequential and kinetic extractions) for mobility assessment of Cu, Pb and Zn in harbour sediments. *Comptes Rendus Geoscience* 347. 94-102.
- Hamdoun, H. – Van-Veen, E. – Basset, B. – Lemoine, M. – Coggan, J. – Leleyter, L. – Baraud, F. 2015b: Characterization of harbor sediments from the English Channel: assessment of heavy metal enrichment, biological effect and mobility. *Marine Pollution Bulletin* 90. 273-280.
- Hartley, W. – Edwards, R. – Lepp, N. W. 2004: Arsenic and heavy metal mobility in iron oxide-amended contaminated soils as evaluated by short- and long-term leaching tests. *Environmental Pollution* 131. 495-504.

- Hauptman, I. 1995: Výsledky průzkumu obsahu rizikových prvků v lokalitách okresů Příbram, Kolín, Kutná Hora. Nepublikovaná studie dostupná v archivu Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského ([www.ukzuz.cz](http://www.ukzuz.cz)). Brno.
- Hejcman, M. – Müllerová, V. – Vondráčková, S. – Száková, J. – Tlustoš, P. 2014: Establishment of *Bryum argenteum* and concentrations of elements in its biomass on soils contaminated by As, Cd, Pb and Zn. *Plant, Soil and Environment* 60. 489-495.
- Herčík, K. 1959: Těžba dřeva pro kutnohorské báňské podniky v trutnovských a rychnovských lesích ve druhé polovině 16. a počátkem 17. století. *Acta Musei Reginaehradecensis B: Scientiae Sociales* 3. 185-207.
- Hilscherová, K. – Dušek, L. – Kubík, V. – Čupr, P. – Hofman, J. – Klánová, J. – Holoubek, I. 2007: Redistribution of Organic Pollutants in River Sediments and Alluvial Soils Related to Major Floods. *Journal of Soils and Sediments* 7. 167-177.
- Hindell, R. – Schalich, J. – De Vos, W. – Ebbing, J. – Swennen, R. – Van Keer, I. 1996: Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and The Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration* 56. 105–122.
- Hizal, J. – Apak, R. 2006: Modeling of copper(II) and lead(II) adsorption on kaolinite-based clay minerals individually and in the presence of humic acid. *Journal of Colloid and Interface Science* 295. 1-13.
- Hoffmann, R. C. 2013: *An Environmental History of Medieval Europe*. Cambridge. Cambridge University Press.
- Holliday, V. T. – Gartner, W. G. 2007: Methods of soil P analysis in archaeology. *Journal of Archaeological Science* 34. 301-333.
- Holub, M. 2005a: Nakolik mohly chudé, stříbro obsahující rudy zajímat prospektory v polovině 13. století? *Archeologické rozhledy* 57. 573-580.
- Holub, M. 2005b: Několik poznámek ložiskového geologa ke sborníku „Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technologické aspekty“. *Archeologické rozhledy* 57. 390-409.
- Hong, S. – Candelone, J.-P. – Patterson, C. C. – Bourton, C. F. 1996: History of ancient copper smelting pollution during Roman and medieval times recorded in Greenland ice. *Science* 272, No. 5259. 246-249.
- Hong, C. O. – Lee, D. K. – Chung, D. Y. – Kim, P. J. 2007: Liming effects on cadmium stabilization in upland soil affected by gold mining activity, *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 52. 496-502.
- Hong, C. O. – Lee, D. K. – Kim, P. J. 2008: Feasibility of phosphate fertilizer to immobilize cadmium in a field. *Chemosphere* 70. 2009–2015.

- Horák, J. 2010: Mapování, datace a dokumentace historických krajinných struktur v krajině dolního Podoubraví (krajinná památková zóna Žehušicko). Rukopis nepublikované diplomové práce, uloženo na Katedře fyzické geografie a geoekologie PŘF UK v Praze.
- Horák, J. – Hejcman, M. 2013: Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. *Soil and Water Research* 8. 77-86.
- Houdková, J. 1960: Obchod s kutnohorskou mědí v druhé polovině 15. století. Příspěvky k dějinám Kutné Hory I. 87-102.
- Hrubý, P. 2011: Jihlava – Staré Hory. Archeologický výzkum středověkého důlního, úpravnického a obytného areálu v letech 2002-2006. Příspěvek ke studiu středověkého hornictví. Jihlava - Staré Hory (Iglau - Altenberg) : archäologische Ausgrabungen des mittelalterlichen Bergbau-, Aufbereitungs- und Siedlungsplatzes in den Jahren 2002-2006: zum Studium des mittelalterlichen Erzbergbaus. *Dissertationes archaeologicae Brunenses / Pragensesque* 9. Praha, Brno.
- Hrubý, P. – Hejhal, P. – Malý, K. – Kočár, P. – Petr, L. 2014: Centrální Českomoravská vrchovina na prahu vrcholného středověku. Archeologie, geochemie a rozborů sedimentárních výplní niv. Central Bohemian-Moravian Highlands on the threshold of the High Middle Ages. *Archaeology, geochemistry and the analyses of alluvial sediments*. Brno. Masarykova univerzita.
- 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 metal-contaminated river systems. *Environmental Science and Technology* 30, 72–80.
- Hudson-Edwards, K. A. – Macklin, M. G. – Finlayson, R. – Passmore, D. G. 1999a: Mediaeval Lead Pollution in the River Ouse at York, England. *Journal of Archaeological Science* 26, 809-819.
- Hudson-Edwards, K. A. – Macklin, M. G. – Taylor, M. P. 1999b: 2000 years of sediment-borne heavy metal storage in the Yorkshire Ouse basin, NE England, UK. *Hydrological Processes* 13. 1087–1102.
- Hürkamp, K. – Raab, T. – Völkl, J. 2009a: Lead Pollution of Floodplain Soils in a Historic Mining Area— Age, Distribution and Binding Forms. *Water, Air and Soil Pollution* 201. 331-345.
- Hürkamp, K. – Raab, T. – Völkl, J. 2009b: Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis. *Geomorphology* 110. 28-36.
- Hušpauer, M. 2004: Hlízov - Ověření obsahu vybraných těžkých kovů v půdách - lokality 1-3. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 110293

- Charvátová, K. 1998: Dějiny cisterckého řádku v Čechách 1. Fundace 12. století. Praha. Karolinum.
- Charvátová, K. – Valentová, J. – Charvát, P. 1985: Sídliště 13. století mezi Malínem a Novými Dvory, okres Kutná Hora. Památky archeologické 76. 101-167.
- Chlupáč, I. – Brzobohatý, R. – Kovanda, J. – Stráník, Z. 2011: Geologická minulost České republiky. Praha. Academia.
- Izquierdo, M. – Tye, A. M. – Cheney, S. R. 2012: Sources, lability and solubility of Pb in alluvial soils of the River Trent catchment, U. K. Science of the Total Environment 433. 110-122.
- Jiráň, L. – Čujanová-Jílková, E. – Hrala, J. – Hůrková, J. – Chvojka, O. – Koutecký, D. – Michálek, J. – Moucha, V. – Pleinerová, I. – Smrž, Z. – Vokolek, V. 2008: Archeologie pravěkých Čech 8. Doba bronzová. Praha. Archeologický ústav AV ČR v Praze.
- Kadlec, J. – Grygar, T. – Světlík, I. – Ettler, V. – Mihaljevič, M. – Diehl, J. F. – Beske-Diehl, S. – Svitavská-Svobodová, H. 2009: Morava River Floodplain development during the last millennium, Strážnické Pomoraví, Czech Republic. The Holocene 19. 499-509.
- Kalbitz, K. – Wennrich, R. 1998: Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter. Science of the Total Environment 209. 27-39.
- Kalicki, T. 2000: Grain size of the overbank deposits as carriers of paleogeographical information. Quaternary International 72. 107-114.
- Kalicki, T. – Sauchy, S. – Calderoni, G. – Simakova, G. 2008: Climatic versus human impact on the Holocene sedimentation in river valleys of different order: Examples from the upper Dnieper basin, Belarus. Quaternary International 189. 91-105.
- Kalnicky, D. J. – Singhvi, R. 2001: Field portable XRF analysis of environmental samples. Journal of Hazardous Materials 83. 93-122.
- Karimi, R. – Ayoubi, S. – Jalalian, A. – Sheikh-Hoseini, A. R. – Afyuni, M. 2011: Relationships between magnetic susceptibility and heavy metals in urban topsoils in the arid region of Isfahan, central Iran. Journal of Applied Geophysics 74. 1-7.
- Killick, D. 2015: The awkward adolescence of archaeological science. Journal of archaeological Science 56. 242-247.
- Klápště, J. 2005: Proměna českých zemí ve středověku. Praha. Nakladatelství Lidové noviny.
- Klimek, K. 1996: Aluwia Rudy jako wskaźnik 1000-letniej degradacji Płaskowyżu Rybnickiego. In: Kostrzewski, A. (ed.): Geneza, litologia i stratygrafia utworów czwartorzędowych, Tom II. Poznań. 155-166.
- Klimek, K. 1999: A 1000 Year Alluvial Sequence as an Indicator of Catchment / Floodplain Interaction: The Ruda Valley, Sub-Carpathians, Poland. In: Brown, A. G. – Quine, T. A. (eds.): Fluvial Processes and Environmental Change. John Wiley and Sons.

- Klimek, K. 2002: Human-induced Overbank Sedimentation in the Foreland of the Eastern Sudety Mountains. *Earth Surface Processes and Landforms* 27. 391-402.
- Klimek, K. – Zawilińska, L. 1985: Trace elements in alluvia of the upper Vistula as indicators of Palaeohydrology. *Earth Processes and Landforms* 10. 273-280.
- Knox, J. C. 2006: Floodplain sedimentation in the Upper Mississippi Valley: Natural versus human accelerated. *Geomorphology* 79. 286-310.
- Knutti, R. 1982: Die Bleibelastung der Bevölkerung im Mittelalter. In: Schneider, J. – Gutscher, G. – Etter, H. – Hanser, J. (eds.): *Der Münsterhof zu Zürich. Bericht über die vom städtischen Büro für Archäologie durchgeführten Stadtkernforschungen 1977/78. Teil 1. Schweizer Beiträge zur Kulturgeschichte und Archäologie des Mittelalters* 9. Freiburg.
- Kocman, D. – Horvat, M. 2011: Non-point source mercury emission from Idrija Hg-mine region: GIS mercury emission model. *Journal of Environmental Management* 92. 2038-2046.
- Kocourková-Víšková, E. – Loun, J. – Šrámek, O. – Houzar, S. – Filip, J. 2015: Secondary arsenic minerals and arsenic mobility in a historical waste rock pile at Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *Mineralogy and Petrology* 109. 17-33.
- Komárek, K. 1954: Chemický výzkum slavníkovské tavírny kovů, *Časopis Národního musea* 123 - řada historie. 74-80.
- Komárek, M. – Ettler, V. – Chrastný, V. – Mihaljevič, M. 2008: Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International* 34. 562-577.
- Kořan, J. 1950: Dějiny dolování v rudním okrsku kutnohorském. *Geotechnica* 11. Praha
- Kořan, J. 1955: Přehledné dějiny československého hornictví I. Praha.
- Kořan, J. 1984: Kapitoly z dějin hutnictví barevných a drahých kovů I. Z dějin hutnictví 12. 62-73.
- Kozubek, P. – Pácal, Z. 2003: Dořešení obsahu arzenu, kadmia a zinku v půdách a revize šlichových anomálií v prostoru mezi Kaňkem, Veletovem, Starým Kolínem, Hlízovem a Kaňkem. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofundu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 114122
- Králová, L. – Száková, J. – Kubík, S. – Tlustoš, P. – Balík, J. 2010: The variability of arsenic and other risk element uptake by individual plant species growing on contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination* 19. 617-634.
- Kramar, U. 2005: Analytical Procedures for the Detection of Heavy Metals. In: Bradl, H. B. (ed.): *Heavy Metals in the Environment: Origin, Interaction and Remediation. Interface Science and Technology* 6. Elsevier Academic Press. 29-46.
- Kristiansen, S. M. 2001: Present-day soil distribution explained by prehistoric land use: Podzol – Arenosol variation in an ancient woodland in Denmark. *Geoderma* 103. 273-289.

- Kumpiene, J. – Lagerkvist, A. – Maurice, Ch. 2008: Stabilization of As, Cr, Cu, Pb and Zn in soil using amendments – A review. *Waste Management* 28. 215-225.
- Larios, R. – Fernández-Martínez, R. – Álvarez, R. – Rucandio, I. 2012: Arsenic pollution and fractionation in sediments and mine waste samples from different mine sites. *Science of the Total Environment* 431. 426-435.
- Larosse, A. – Coynel, A. – Schäfer, J. – Blanc, G. – Massé, L. – Maneux, E. 2010: Assessing the current state of the Gironde Estuary by mapping priority contamination distribution and risk potential in surface sediment. *Applied Geochemistry* 25. 1912-1923.
- Lecce, S. A. – Pavlowsky, R. T. 2001: Use of mining-contaminated sediment tracers to investigate the timing and rates of historical flood plain sedimentation. *Geomorphology* 38, 85–108.
- Ledr, J. 1884: Děje panství a města Nových Dvůrů. Kutná Hora.
- Lee, C. S. – Li, X. – Shi, W. – Cheung, S. C. – Thornton, I. 2006: Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Science of the Total Environment* 356. 45-61.
- Lewin, J. – Macklin, M. G. 2014: Marking time in Geomorphology: should we try to formalise an Anthropocene definition? *Earth Surface Processes and Landforms* 39. 133-137.
- Li, Y. – Wang, W. – Luo, K. – Li, H. 2008: Environmental behaviors of selenium in soil of typical selenosis area, China. *Journal of Environmental Sciences* 20. 859-864.
- Li, H. – Wang, J. – Teng, Y. – Wang, Z. 2006: Study on the mechanism of transport of heavy metals in soil in western suburb of Beijing. *Chinese Journal of Geochemistry* 25. 173–177.
- Li, S. – Xiao, T. – Zheng, Z. 2012: Medical geology of arsenic, selenium and thallium in China. *Science of the Total Environment* 421-422. 31-40.
- Limpert, E. – Stahel, W. A. – Abbt, M. 2001: Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues. *BioScience* 51. 341-352.
- Lin, Ch. – Shacahr, Y. – Banin, A. 2004: Heavy metal retention and partitioning in a large-scale soil-aquifer treatment (SAT) system used for wastewater reclamation. *Chemosphere* 57. 1047-1058.
- Lipský, Z. – Kukla, P. 2009: Historické změny vodní složky krajiny v dolním Podoubraví. In: Dreslerová, J. (ed.): *Venkovská krajina 2009. Veronice – CZ – IALE*, Brno. 147-153.
- Liu, W. X. – Li, X. D. – Shen, Z. G. – Wang, D. C. – Wai, O. W. H. – Li, Y. S. 2003: Multivariate statistical study of heavy metal enrichment in sediments of the Pearl River Estuary. *Environmental Pollution* 121. 377–388.
- Liu, M. – Liu, X. – Li, J. – Li, T. 2012: Estimating regional heavy metal concentrations in rice by scaling up a field-scale heavy metal assessment model. *International Journal of Applied Earth Observation and Geoinformation* 19. 12–23.

- Liu, X. – Wu, J. – Xu, J. 2006: Characterizing the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS. *Environmental Pollution* 141. 257-264.
- Loun, J. – Pauliš, P. – Novák, F. – Plášil, J. – Ševců, J. 2010: Supergenní As mineralizace odvalu Stará Plimle na Kaňku u Kutné hory (Česká republika). Supergene As mineralization of the Stará Plimle mine dump, at Kaňk near Kutná Hora (Czech Republic). *Bulletin Mineralogicko-petrologického oddělení Národního muzea Praha* 18/1. 73-77.
- Ložek, V. 1973: *Příroda ve čtvrtohorách*. Praha. Academia.
- Ložek, V. 2007: *Zrcadlo minulosti. Česká a slovenská krajina v kvartéru*. Praha.
- Ložek, V. 2011: *Po stopách pravěkých dějů. O silách, které vytvářely naši krajinu*. Praha.
- Lu, P. – Nuhfer, N. T. – Kelly, S. – Li, Q. – Konishi, H. – Elswick, E. – Zhu, C. 2011: Lead coprecipitation with iron oxyhydroxide nano-particles. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 75. 4547–4561.
- Lu, X. – Zhang, Y. – Liu, H. – Xing, M. – Shao, X. – Zhao, F. – Li, X. – Liu, Q. – Yu, D. – Yuan, X. – Yuan, M. 2014: Influence of early diagenesis on the vertical distribution of metal forms in sediments of Bohai Bay, China. *Marine Pollution Bulletin* 88. 155-161.
- Luo, W. – Lu, Y. – Zhang, Y. – Fu, W. – Wang, B. – Jiao, W. – Wang, W. – Tong, X. – Giesy, J. P. 2010: Watershed-scale assessment of arsenic and metal contamination in the surface soils surrounding Miyun Reservoir, Beijing, China. *Journal of Environmental Management* 91. 2599-2607.
- Macklin, M. G. – Bradley, S. B. – Hunt, C. O. 1985: Early mining in Britain: the stratigraphic implications of metals in alluvial sediments. In Fieller, N. G. R. – Gilbertson, D. D. – Ralph, N. C. R. (eds.): *Palaeoenvironmental Investigations; Research Design, Methods and Interpretation*. Oxford. British Archaeological Reports, International Series. 45–54.
- Macklin, M. G. – Klimek, K. 1992: Dispersal, storage and transformation of metal-contaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland. *Applied Geography* 12. 7-30.
- Magesh, N. S. – Chandrasekar, N. – Vetha Roy, D. 2011: Spatial analysis of trace element contamination in sediments of Tamiraparani estuary, southeast coast of India. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 92. 618-628.
- Macháček, J. 2012: Archeologie údolní nivy, aneb proč možná zanikla Velká Morava. *Vesmír* 91. 566-569.
- Machowski, R. – Ruman, M. 2007: Wpływ osiadań górniczych na morfologię i stosunki wodne w obrębie wybranych dolin rzecznych na Wyżynie Śląskiej. The influence of mining settlement on the morphology and water relations within the chosen river valleys in the Silesia Upland. In: Sołtysik, R. (ed): *Systemy dolinne i ich funkcjonowanie. Valley systems and operation of them*. Prace Instytutu Geografii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach, Nr 16. Jan Kochanowski University in Kielce, Works of the Institute of Geography, No. 16. Kielce. 91-101.
- Majer, J. 1991: *Po kovových stezkách dějin Československa*. Praha.



- Malec, J. 1999: Komplexní zhodnocení starých hald po těžbě rud na Kutnohorsku. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 097359
- Malec, J. 2003: Orientační zhodnocení kontaminace prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 112196
- Malec, J. – Pauliš, P. 1995: Kontaminace zemědělských půd rizikovými prvky v kutnohorském rudním revíru. Kutná Hora. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 134685
- Malec, J. – Pauliš, P. 2000: Obsahy a nositelé stříbra v rudách z ložiska Kutná Hora. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 3. 29-35.
- Malec, J. – Rezek, K. 2000: Posouzení dlouhodobého vlivu důlních vod a Fe-okrů s vysokým obsahem arsenu na vodoteče a přilehlé pozemky pod štolou „14 pomocníků“ v Kutné Hoře. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 098972
- Malec, J. – Rezek, K. 2001: Formy vystupování As a Cd v kontaminovaných půdách v okolí Kutné Hory a faktory přirozené dekontaminace. Kutná Hora. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 101543
- Malec, J. – Štefan, V. – Rezek, K. 1999: Vliv složení starých hutních strusek z území kutnohorského revíru na kontaminaci horninového prostředí rizikovými prvky. Nepublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 097360
- Markl, G. – Lorenz, S. 2004: Silber Kupfer Kobalt. Bergbau im Schwarzwald. Filderstadt.
- Massard-Guilbaud, G. 2010: Histoire de la pollution industrielle: France, 1789-1914. Paris. Éditions de l'EHESS.
- Matschullat, J. – Ellminger, F. – Agdemir, N. – Cramer, S. – Ließmann, W. – Niehoff, N. 1997: Overbank sediment profiles — evidence of early mining and smelting activities in the Harz mountains, Germany. Applied Geochemistry 12. 105–114.
- Matys Grygar, T. 2011: Co zaznamenal sedimentární archiv ve Strážnickém Pomoraví. Vesmír 90. 708-711.

- 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. – Nováková, T. – Mihaljevič, M. – Strnad, L. – Světlík, I. – Koptíková, L. – Lisá, L. – Brázdil, R. – Máčka, Z. – Stachoň, Z. – Svitavská-Svobodová, H. – Wray, D. S. 2011a: Surprisingly small increase of the sedimentation rate in the floodplain of Morava River in the Strážnice area, Czech Republic, in the last 1300 years. *Catena* 86. 192-207.
- Matys Grygar, T. – Sedláček, J. – Bábek, O. – Nováková, T. – Strnad, L. – Mihaljevič, M. 2011b: Regional Contamination of Moravia (South-Eastern Czech Republic): Temporal Shift of Pb and Zn loading in Fluvial Sediments. *Water, Air and Soil Pollution* 223. 739-753.
- McGowen, S. L. – Basta, N. T. – Brown, G. O. 2001: Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil. *Journal of Environmental Quality* 30. 493–500.
- McKibben, M. A. – Tallant, B. A. – del Angel, J. K. 2008: Kinetics of inorganic arsenopyrite oxidation in acidic aqueous solutions. *Applied Geochemistry* 23. 121-135.
- Meduna, P. 2004: The Labe (Elbe) valley after prehistory. Notes on the reconstruction of the late medieval landscape of the Mělník region. In: Gojda, M. (ed.): *Ancient Landscape, Settlement Dynamics and Non-Destructive Archaeology. Czech Research Project 1997-2002*. Prague. Academia. 185-188.
- Middelkoop, H. – Erkens, G. – van der Perk, M. 2010: The Rhine delta — a record of sediment trapping over time scales from millennia to decades. *Journal of Soils and Sediments* 10. 628-639.
- Mighall, T. – Martínez Cortizas, A. – Sánchez, N. S. – Foster, I. D. L. – Singh, S. – Bateman, M. – Pickin, J. 2014: Identifying evidence for past mining and metallurgy from a record of metal contamination preserved in an ombrotrophic mire near Leadhills, SW Scotland, UK. *The Holocene* 24. 1719-1730.
- Mighall, T. M. – Timberlake, S. – Clark, S. H. E. – Caseldine, A. E. 2002: A Palaeoenvironmental Investigation of Sediments from the Prehistoric Mine of Copa Hill, Cwmystwyth, mid-Wales. *Journal of Archaeological Science* 29. 1161-1188.
- Mighall, T. M. – Timberlake, S. – Foster, I. D. L. – Krupp, E. – Singh, S. 2009: Ancient copper and lead pollution records from a raised bog complex in Central Wales, UK. *Journal of Archaeological Science* 36. 1504-1515.
- Mihaljevič, M. – Zuna, M. – Ettler, V. – Šebek, O. – Strnad, L. – Goliáš, V. 2006: Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Science of the Total Environment* 372. 334-344.
- Miller, J. R. 1997: The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration* 58. 101-118.

- Miller, J. R. – Rowland, J. – Lechler, P. J. – Desilts, M. – Hsu, L.-C. 1996: Dispersal of mercury-contaminated sediments by geomorphic processes, sixmile canyon, Nevada, USA: Implications to site characterization and remediation of fluvial environments. *Water, Air and Soil Pollution* 86. 373-388.
- Misarti, N. – Finney, B. P. – Maschner, H. 2011: Reconstructing site organization in the eastern Aleutian Islands, Alaska using multi-element chemical analysis of soils. *Journal of Archaeological Science* 38. 1441-1455.
- Mísař, Z. – Dudek, A. – Havlena, V. – Weiss, J. 1983: *Geologie ČSSR I. Český masív*. Praha.
- Moncur, M. C. – Jambor, J. L. – Ptacek, C. J. – Blowers, D. W. 2009: Mine drainage from the weathering of sulfide minerals and magnetite. *Applied Geochemistry* 24. 2362-2373.
- Monna, F. – Hamer, K. – Lévêque, J. – Sauer, M. 2000: Pb isotopes as a reliable marker of early mining and smelting in the Northern Harz province (Lower Saxony, Germany). *Journal of Geochemical Exploration* 68. 201-210.
- Moriarty, M. M. – Lai, V. W.-M. – Koch, I. – Cui, L. – Combs, Ch. – Krupp, E. M. – Feldmann, J. – Cullen, W. R. – Reimer, K. J. 2014: Speciation and toxicity of arsenic in mining-affected lake sediments in the Quinsam watershed, British Columbia. *Science of the Total Environment* 466-467. 90-99.
- Morse, J. W. – Luther III, G. W. 1999: Chemical influences on trace metal-sulfide interactions in anoxic sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 63. 3373-3378.
- Müllerová, V. – Hejcman, M. – Hejcmanová, P. – Pavlů, V. 2014: Effect of fertilizer application on *Urtica dioica* and its element concentrations in a cut grassland. *Acta Oecologica* 59. 1-6.
- Naidu, R. – Bolan, N. S. – Kookana, R. S. – Tiller, K. G. 1994: Ionic-strength and pH effects on the adsorption of cadmium and the surface charge of soils. *European Journal of Soil Science* 45. 419–429.
- Naidu, R. – Kookana, R. S. – Sumner, M. E. – Harter, R. D. – Tiller, K. G. 1997: Cadmium sorption and transport in variable charge soils: a review. *Journal of Environmental Quality* 26. 602-617.
- Němeček, J. – Smolíková, L. – Kutílek, M. 1990: *Pedologie a paleopedologie*. Praha. Academia.
- Nia, Y. – Garnier, J.-M. – Rigaud, S. – Hanna, K. – Ciffroy, P. 2011: Mobility of Cd and Cu in formulated sediments coated with iron hydroxides and / or humic acids: A DGT and DGT-PROFS modeling approach. *Chemosphere* 85. 1496-1504.
- Nocete, F. – Álex, E. – Nieto, J. M. – Sáez, R. – Bayona, M. R. 2005: An archaeological approach to regional environmental pollution in the south-western Iberian Peninsula related to Third millennium BC mining and metallurgy. *Journal of Archaeological Science* 32. 1566-1576.
- Notebaert, B. – Berger, J.-F. – Brochier, J. L. 2014: Characterization and quantification of Holocene colluvial and alluvial sediments in the Valdaine Region (southern France). *The Holocene* 24. 1320-1335.

- Notebaert, B. – Verstraeten, G. 2010: Sensitivity of West and Central European river systems to environmental changes during the Holocene: A review. *Earth-Science Reviews* 103. 163-182.
- Notebaert, B. – Verstraeten, G. – Houbrecht, G. – Petit, F. 2013: Holocene floodplain deposition and scale effects in a typical European upland catchment: A case study from the Amblève catchment, Ardennes (Belgium). *The Holocene* 23. 1184-1197.
- Nováček, K. 2001: Nerostné suroviny středověkých Čech jako archeologický problém (bilance a perspektivy výzkumu se zaměřením na výrobu a zpracování kovů). *Archeologické rozhledy* 53. 279-309.
- Nováček, K. 2004: Středověká výroba „falešného stříbra“ v Kutné Hoře? K interpretaci technologií v hutnické dílně mezi Malínem a Novými Dvory na Kutnohorsku. In: Nováček, K. (ed.): *Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technologické aspekty. The mining and processing of precious metals: settlement and technological aspects. Mediaevalia archaeologica* 6. Praha – Brno – Plzeň. 211-221.
- Novák, F. – Povondra, P. – Vtělenský, J. 1967: Bukovskýite,  $\text{Fe}_3+ 2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , from Kaňk, near Kutná Hora – a new mineral. *Acta Universitatis Carolinae, Geologica* 4. 297-325.
- 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. 460-473.
- Ok, Y. S. – Oh, S. E. – Ahmad, M. – Hyun, S. – Kim, K. R. – Moon, D. H. – Lee, S. S. – Lim, K. J. – Jeon, W. T. – Yang, J. E. 2010: Effects of natural and calcined oyster shells on Cd and Pb immobilization in contaminated soils. *Environmental Earth Sciences* 61. 1301-1308.
- Ondruš, P. – Skála, R. – Viti, C. – Veselovský, F. – Novák, F. – Jansa, J. 1999: Parascorodite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  – a new mineral from Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *American Mineralogist* 84. 1439-1444.
- Opravil, E. 1983: Údolní niva v době hradištní. *Studie Archeologického ústavu Československé akademie věd v Brně XI/2*. Praha. Academia.
- Oraský, F. 1987: Tisíc let kutnohorského dolování a mincování. Kutná Hora.
- Orzechowski, S. – Suliga, I. (ed.) 2006: 50 Years of Research on Ancient Metallurgy of the Świętokrzyskie Mountains Region. *Archaeology – Metallurgy – Education*. Kielce. The Learned Society of Kielce.
- Osher, L. J. – Leclerc, L. – Wiersma, G. B. – Hess, C. T. – Guisepppe, V. E. 2006: Heavy metal contamination from historic mining in upland soil and estuarine sediments of Egypt Bay, Maine, USA. *Estuarine, Coastal and Shelf Science* 70. 169-179.

- Outridge, P. M. – Sanei, H. 2010: Does organic matter degradation affect the reconstruction of pre-industrial atmospheric mercury deposition rates from peat cores? — A test of the hypothesis using a permafrost peat deposit in northern Canada. *International Journal of Coal Geology* 83. 73-81.
- Pantsar-Kalio, M. – Manninen, P. K. G. 1997: Speciation of mobile arsenic in soil samples as a function of pH. *Science of the Total Environment* 204. 193-200.
- Paradelo, M. – Pérez-Rodríguez, P. – Fernández-Calviño, D. – Arias-Esével, M. – López-Periágo, J. E. 2012: Coupled transport of humic acids and copper through saturated porous media. *European Journal of Soil Science* 63. 708-716.
- Park, S. W. – Huang, C. P. 1989: Chemical substitution reaction between Cu(II) and Hg(II) and hydrous CdS(s). *Water Research* 23. 1527-1534.
- Park, J. H. – Choppala, G. K. – Bolan, N. S. – Chung, J. W. 2011: Biochar reduces the bioavailability and phytotoxicity of heavy metals. *Plant and Soil* 348. 439-451.
- Park, S. J. – Vlek, P. L. G. 2002: Environmental correlation of three-dimensional soil variability: a comparison of three adaptive techniques. *Geoderma* 109. 117-140.
- Parkin, T. B. – Robinson, J. A. 1992: Analysis of Lognormal Data. In: Stewart, B. A. (ed.): *Advances in Soil Science* 20. New York. Springer. 193-235.
- Pauliš, P. 1998: Minerály kutnohorského rudního revíru. Kuttna. Kutná Hora.
- Pauliš, P. 1999a: Literatura s geologicko-mineralogickou tematikou. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 1. 54-59.
- Pauliš, P. 1999b: Přehled montanistické literatury vztahující se k okresu Kutná Hora z let 1989-1998. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 2. 59-60.
- Pauliš, P. 2000a: Intoxikace životního prostředí v kutnohorském rudním revíru. Intoxication of environment in Kutná Hora ore region. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 3. 36-40.
- Pauliš, P. 2000b: Výběr z geologicko-mineralogické a historicko-montanistické literatury kutnohorského rudního revíru do roku 1988. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 3. 48-60.
- Percival, J. B. – Outridge, P. M. 2013: A test of the stability of Cd, Cu, Hg, Pb and Zn profiles over two decades in lake sediments near the Flin Flon Smelter, Manitoba, Canada. *Science of the Total Environment* 454-455. 307-318.
- Perdue, P. C. 1987: *Exhausting the Earth: State and Peasant in Hunan, 1500-1850 A.D.* Harvard University Press.
- Peters, K. E. – Walters, C. C. – Moldowan, J. M. 2005: *The Biomarker Guide. I. Biomarkers and Isotopes in the Environment and Human History.* Cambridge University Press.
- Phan, K. – Kim, K.-W. – Jamal, H. H. 2014: Environmental arsenic epidemiology in the Mekong river basin of Cambodia. *Environmental Research* 135. 37-41.

- Pili, E. – Tisserand, D. – Bureau, S. 2013: Origin, mobility, and temporal evolution of arsenic from a low-contamination catchment in Alpine crystalline rocks. *Journal of Hazardous Materials* 262. 887-895.
- Piorek, S., 1997. Field-portable X-ray fluorescence spectrometry: past, present and future. *Field Analytical Chemistry and Technology* 1, 317–329.
- Pleiner, R. 2000: Iron in Archaeology. The European Bloomery Smelters. Praha.
- Pleiner, R. 2006: Iron in Archaeology. Early European Blacksmiths. Praha.
- Pokorný, P. 2004: The effect of local human-impact histories on the development of Holocene vegetation. Case studies from central Bohemia. In: Gojda, M. (ed.): *Ancient Landscape, Settlement Dynamics and Non-Destructive Archaeology. Czech Research Project 1997-2002*. Prague. Academia. 171-185.
- Pokorný, P. 2011: *Neklidné časy. Kapitoly ze společných dějin přírody a lidí*. Praha. Dokořán.
- Pongratz, R 1998: Arsenic speciation in environmental samples of contaminated soil. *Science of the Total Environment* 224. 133-141.
- Porter, S. K. – Scheckel, K. G. – Impellitteri, C. A. – Ryan, J. A. 2004: Toxic metals in the environment: thermodynamic considerations for possible immobilisation strategies for Pb, Cd, As, and Hg. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 34. 495-604.
- Prohaska, T. – Wenzel, W. W. – Stingeder, G. 2005: ICP-MS-based tracing of metal sources and mobility in a soil depth profile via the isotopic variation of Sr and Pb. *International Journal of Mass Spectrometry* 242. 243-250.
- Raab, T. – Beckmann, S. – Richard, N. – Völkel, J. 2005: Methodological approaches for reconstruction of floodplain evolution in (pre)historic mining areas— the Vils River case study. *Die Erde* 136. 47–63.
- Rapp, G. – Hill, C. L. 1998: *Geoarchaeology. The Earth-Science Approach to Archaeological Interpretation*. New Haven – London. Yale University Press.
- Redman, A. D. – Macalady, D. L. – Ahmann, D. 2002: Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite. *Environmental Science and Technology* 36. 2889-2896.
- Reimann, C. – Arnoldussen, A. – Englmaier, P. – Filzmoser, P. – Finne, T. E. – Garrett, R. G. – Koller, F. – Nordgulen, Ø. 2007: Element concentrations and variations along a 120-km transect in southern Norway – Anthropogenic vs. geogenic vs. biogenic element sources and cycles. *Applied Geochemistry* 22. 851-871.
- Reimann, C. – de Caritat, P. 2005: Distinguishing between natural and anthropogenic sources for elements in the environment: regional geochemical surveys versus enrichment factors. *Science of the Total Environment* 337. 91-107.

- Reimann, C. – Filzmoser, P. 2000: Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for the statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology* 39. 1001-1014.
- Reimann, C. – Filzmoser, P. – Fabian, K. – Hron, K. – Birke, M. – Demetriades, A. – Dinelli, E. – Ladenberger, A., the GEMAS Project Team 2012: The concept of compositional data analysis in practice – Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Science of the Total Environment* 426. 196-210.
- Reimann, C. – Filzmoser, P. – Garrett, R. G. 2005: Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Science of the Total Environment* 346. 1-16.
- Reimann, C. – Filzmoser, P. – Garrett, R. – Dutter, R. 2008: *Statistical Data Analysis Explained. Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley and Sons.
- Reimann, C. – Garrett, R. G. 2005: Geochemical background – concept and reality. *Science of the Total Environment* 350. 12-27.
- Reinhardt, K. – Ghazi, M. 1992: Evaluation of lead concentrations in 18th century Omaha Indian skeletons using ICP-MS. *American Journal of Physical Anthropology* 89. 183-195.
- Renberg, I. – Bindler, R. – Brännvall, M.-L. 2001: Using the historical atmospheric lead-deposition record as a chronological marker in sediment deposits in Europe. *The Holocene* 11. 511-516.
- Renberg, I. – Persson, M. W. – Emteryd, O. 1994: Pre-Industrial atmospheric lead contamination in Swedish lake sediments. *Nature* 368. 323-326.
- Resongles, E. – Casiot, C. – Freydier, R. – Dezileau, L. – Viers, J. – Elbaz-Poulichet, F. 2014: Persisting impact of historical mining activity to metal (Pb, Zn, Cd, Tl, Hg) and metalloid (As, Sb) enrichment in sediments of the Gardon River, Southern France. *Science of the Total Environment* 481. 509-521.
- Rippon, S. – Cloughton, P. – Smart, Ch. 2009: *Mining in a Medieval Landscape. The Royal Silver Mines of the Tamar Valley*. Exeter.
- Rieuwerts, J. S. – Mighanetara, K. – Braungardt, C. B. – Rollinson, G. K. – Pirrie, D. – Azizi, F. 2014: Geochemistry and mineralogy of arsenic in mine wastes and stream sediments in a historic metal mining area in the UK. *Science of the Total Environment* 472. 226-234.
- Roberts, N. 1989: *The Holocene. An Environmental History*. 2nd edition, Blackwell Publishers.
- Robson, T. C. – Braungardt, Ch. B. – Rieuwerts, J. – Worsfold, P. 2014: Cadmium contamination of agricultural soils and crops resulting from sphalerite weathering. *Environmental Pollution* 184. 283-289.
- Robson, T. C. – Braungardt, Ch. B. – Keith-Roach, M. J. – Rieuwerts, J. S. – Worsfold, P. J. 2013: Impact of arsenopyrite contamination on agricultural soils and crops. *Journal of Geochemical Exploration* 125. 102-109.

- Ross, S. M. 1994: Retention transformation and mobility of toxic metals in soils. In: Ross, S. M. (ed.): Toxic Metals in Soil–Plant Systems. Wiley. New York. 63–152.
- Ruby, M. V. – Davis, A. – Nicholson, A. 1994: In Situ Formation of Lead Phosphates in Soils as a Method to Immobilize Lead. *Environmental Science and Technology* 28. 646-654.
- Růžičková, E. – Zeman, A. (eds.) 1994: Holocene flood plain of the Labe River. Contemporary state of research in Czech Republic. Praha.
- Samuels, E. R. – Meranger, J. C. – Tracy, B. L. – Subramanian, K. S. 1989: Lead concentrations in human bones from the Canadian population. *Science of the Total Environment* 89. 261-269.
- Sáňka, M. – Malec, J. 2002: Přehled dosavadních poznatků o kontaminaci prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory a jejich orientační zhodnocení. Nепublikovaná studie uložená v archivu Geofondu České geologické služby, Kostelní 26, Praha (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) pod signaturou P 111632
- Sastre, J. – Hernandez, E. – Rodriguez, R. – Alcobe, X. – Vidal, M. – Rauret, G. 2004: Use of sorption and extraction tests to predict the dynamics of the interaction of trace elements in agricultural soils contaminated by a mine tailing accident. *Science of the Total Environment* 329. 261-281.
- Segers-Glocke, C. (ed.) 2000: Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft. *Naturraum – Mensch – Umwelt im Harz*. Niedersächsisches Amt für Denkmalpflege. Arbeitshefte für Denkmalpflege in Niedersachsen 21.
- Serrano, S. - O’Day, P. A. – Vlassopoulos, D. – García-González, M. T. – Garrido, F. 2009: A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73. 543-558.
- Shiralipour, A. – Ma, L. – Cao, R. 2002: Effects of compost on arsenic leachability in soils and arsenic uptake by a fern. Florida Centre for Solid Hazardous Waste Management, State University System of Florida, Gainesville, Florida. Report #02-04.
- Shotyk, W. – Weiss, D. – Appleby, P. G. – Cheburkin, A. K. – Frei, R. – Gloor, M. – Kramers, J. D. – Reese, S. – van der Knaap, W. O. 1998: History of Atmospheric Lead Deposition Since 12,370 14C yr BP from a Peat Bog, Jura Mountains, Switzerland. *Science* 281. 1635-1640.
- Schmidt-Wygasch, C. – Schamuhn, S. – Meurers-Balke, J. – Lehmkuhl, F. – Gerlach, R. 2010: Indirect dating of historical land use through mining: Linking heavy metal analyses of fluvial deposits to archaeobotanical data and written accounts. *Geoarchaeology: An International Journal*. 25. 837-856.
- Schmitt, A. – Dotterweich, M. – Schmidtchen, G. – Bork, H.-R. 2003: Vineyards, hoggardens and recent afforestation: effects of late Holocene land use change on soil erosion in northern Bavaria, Germany. *Catena* 51. 241-254.



- Schmitt, A. – Rodzik, J. – Zglobicki, W. – Russok, Ch. – Dotterweich, M. – Bork, H.-R. 2006: Time and scale of gully erosion in the Jedliczny Dol gully system, south-east Poland. *Catena* 68. 124-132.
- Schneider, P. – Reincke, H. 2006: Contaminated Sediments in the Elbe Basin and its Tributary Mulde. In: Merkel, B. J. – Hasche-Berger, A. (eds): *Uranium in the Environment. Mining Impact and Consequences*. 655-661.
- Schulz-Zunkel, Ch. – Krueger, F. – Rupp, H. – Meissner, R. – Gruber, B. – Gerish, M. – Bork, H.-R. 2013: Spatial and seasonal distribution of trace metals in floodplain soils. A case study with the Middle Elbe River, Germany. *Geoderma* 211-212.198-137.
- Schutkowski, H. 1994: Spurenelementanalysen. In: Herrmann, B. (ed.): *Archäometrie*. Berlin. Springer. 67-86.
- Schutkowski, H. 1999: Mittelalterliches Schadstoffrisiko – das Beispiel der Sulzburger Bergleute. In: Steuer, H. (ed.): *Alter Bergbau im Sulzbachtal, Südschwarzwald. Archäologische Nachrichten aus Baden* 61-62. Freiburg im Breisgau. 114-116.
- Schutkowski, H. – Fabig, A. – Herrmann, B. 2000a: Schwermetallbelastung bei Goslarer Hüttenleuten des 18. Jahrhunderts. In: Segers-Glocke, C. (ed.): *Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft. Naturraum – Mensch – Umwelt im Harz. Niedersächsisches Amt für Denkmalpflege. Arbeitshefte für Denkmalpflege in Niedersachsen* 21. 96-99.
- Schutkowski, H. – Fabig, A. – Herrmann, B. 2000b: Nahrung und Subsistenz der Goslarer Hüttenleute anhand anthropologische Untersuchungen. In: Segers-Glocke, C. (ed.): *Auf den Spuren einer frühen Industrielandschaft. Naturraum – Mensch – Umwelt im Harz. Niedersächsisches Amt für Denkmalpflege. Arbeitshefte für Denkmalpflege in Niedersachsen* 21. 70-71.
- Siegel, F. R. 2002: *Environmental Geochemistry of Potentially Toxic Metals*. Springer.
- Singh, R. P. – Agrawal, M. 2007: Effects of sewage sludge amendment on heavy metal accumulation and consequent responses of *Beta vulgaris* plants, *Chemosphere* 67. 2229-2240.
- Singh, R. – Singh, S. – Parihar, P. – Singh, V. P. – Prasad, S. M. 2015: Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 112. 247-270.
- Smolnik, R. (ed.) 2014: *Archeomontan 2013. Krušná Krajina – Erz(gebirgs)landschaft – Ore Landscape. Arbeits- und Forschungsberichte zur sächsischen Bodendenkmalpflege. Beiheft 28*. Dresden. Landesamt für Archäologie.
- Smrčka, V. 2005: *Trace elements in bone tissue*. Praha. Univerzita Karlova v Praze – Karolinum.
- Sollitto, D. – Romic, M. – Castrignanò, A. – Romic, D. – Bakic, H. 2010: Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate analysis. *Catena* 80. 182-194.

- Sołtysik, R. (ed.) 2007: Systemy dolinne i ich funkcjonowanie. Valley systems and operation of them. Prace Instytutu Geografii Akademii Świętokrzyskiej w Kielcach, Nr 16. Jan Kochanowski University in Kielce, Works of the Institute of Geography, No. 16. Kielce.
- Sparks, D. L. 2003: Environmental Soil Chemistry. Academic Press.
- Sposito, G. 1984: The Surface Chemistry of Soils. Oxford University Press. New York.
- Stanton, M. R. – Gemery-Hill, P. A. – Shanks III, W. C. – Taylor, C. D. 2008: Rates of zinc and trace metal release from dissolving sphalerite at pH 2.0–4.0. *Applied Geochemistry* 23. 136-147.
- Starý, J. – Šanderová, J. – Tomášek, M. 2004: Kulturní krajina – středověké a raně novověké Čáslavsko. Evidence lokalit s pozůstatky montánní činnosti. In: Nováček, K. (ed.): Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technické aspekty. *Mediaevalia Archaeologica* 6. 11-42.
- Stehlík, F. – Kadlec, J. 2012: Dolní tok Moravy v holocénu aneb Co řeka napsala do svého archivu. *Vesmír* 91. 100-102.
- Szalinska, E. – Dominik, J. – Vignati, D. A. L. – Bobrowski, A. – Bas, B. 2010: Seasonal transport pattern of chromium (III and VI) in a stream receiving wastewater from tanneries. *Applied Geochemistry* 25. 116-122.
- Šarapatka, B. 2014: Pedologie a ochrana půdy. Olomouc. Univerzita Palackého v Olomouci.
- Šrein, V. – Bohdál, P. – Šťastný, M. – Bohdálková, L. 2012: Těžba rud v jáchymovském rudním revíru podle geochemického záznamu v aluviálních sedimentech řeky Bytčice. Případová studie. In: Smolnik, R. (ed.): *ArchaeoMontan 2012: Erkunden, Erfassen, Erforschen: internationale Fachtagung, Dippoldiswalde 18. bis 20. Oktober 2012. Průzkum, evidence, interpretace: mezinárodní konference, Dippoldiswalde, 18. až 20. říjen 2012. Dresden.* 91-100.
- Taylor, M. P. – Macklin, M. G. – Hudson-Edwards, K. 2000: River sedimentation and fluvial response to Holocene environmental change in the Yorkshire Ouse Basin, northern England. *The Holocene* 10. 201-212.
- Terrado, M. – Barceló, D. – Tauler, R. 2006: Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70. 691-704.
- Thayer, J. S. – Brinckman, F. E. 1982: The biological methylation of metals and metalloids. *Advances in Organometallic Chemistry* 20. 313–356.
- Thevenon, F. – Guédron, S. – Chiaradia, M. – Loizeau, J.-L. – Poté, J. 2011: (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. *Quaternary Science Reviews* 30. 224-233.
- Thorndycraft, V. R. – Pirrie, D. – Brown, A. G. 2004: Alluvial Records of Medieval and Prehistoric Tin Mining on Dartmoor, Southwest England. *Geoarchaeology: An International Journal* 19, 219-236.
- Tolasz, R. et al. 2007: Klimatický atlas Česka. Praha – Olomouc.

- Tournassat, C. – Charlet, L. – Bosbach, D. – Manceau, A. 2002: Arsenic (III) oxidation by birnessite and precipitation of manganese (II) arsenate. *Environmental Science and Technology* 36. 493-500.
- Turek, R. 1956: Po stopách libické mincovny. *Numismatické listy* 11. 164-166.
- Tylecote, R. F. 1987: *The Early History of Metallurgy in Europe*. London. Longman.
- Tyszka, R. – Kirczak, J. – Pietranik, A. – Ettler, V. – Mihaljevič, M. 2014: Extensive weathering of zinc smelting slag in a heap in Upper Silesia (Poland): Potential environmental risks posed by mechanical disturbance of slag deposits. *Applied Geochemistry* 40. 70-81.
- Tukey, J. W. 1977: *Exploratory Data Analysis*. Reading. Addison-Wesley.
- Umali, B. P. – Oliver, D. P. – Forrester, S. – Chittleborough, D. J. – Hutson, J. L. – Kookana, R. S. – Ostendorf, B. 2012: The effect of terrain and management on the spatial variability of soil properties in an apple orchard. *Catena* 93. 38-48.
- Vaněk, A. – Ettler, V. – Grygar, T. – Borůvka, L. – Šebek, O. – Drábek, O. 2008: Combined chemical and mineralogical evidence for heavy metal binding in mining- and smelting-affected alluvial soils. *Pedosphere* 18. 464-478.
- Vašků, Z. 2014: *Hold Slunci, dešti, půdě a pluhu*. Pranostikon. Praha. Academia.
- Vega, F. A. – Andrade, M. L. – Covelo, E. F. 2010: Influence of soil properties on the sorption and retention of cadmium, copper and lead, separately and together, by 20 soil horizons: Comparison of linear regression and tree regression analyses. *Journal of Hazardous Materials* 174. 522-533.
- Vega, F. A. – Covelo, E. F. – Andrade, M. L. 2006: Competitive sorption and desorption of heavy metals in mine soils: Influence of mine soil characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science* 298. 582-592.
- Vega, F. A. – Covelo, E. F. – Andrade, M. L. 2009: Hysteresis in the individual and competitive sorption of cadmium, copper, and lead by various soil horizons. *Journal of Colloid and Interface Science* 331. 312-317.
- Venclová, N. – Čulíková, V. – Dreslerová, D. – Gregerová, M. – Hložek, M. – Kovačiková, L. – Kyselý, R. – Malkovský, M. – Marek, F. – Peške, L. – Zavřel, A. 2008: *Hutnický region Říčansko*. Praha. Archeologický ústav AV ČR.
- Venclová, N. – Neustupný, E. – Malkovský, M. – Žáková, B. – Valterová, P. 2001: *Výroba a sídla v době laténské*. Projekt Loděnice. Praha. Archeologický ústav AV ČR.
- Veron, A. – Novák, M. – Břízová, E. – Štěpánová, M. 2014: Environmental imprints of climate changes and anthropogenic activities in the Ore Mountains of Bohemia (Central Europe) since 13 cal. kyr BP. *The Holocene* 24. 919-931.
- Veselý, J. – Almquist-Jacobson, H. – Miller, L. M. – Norton, S. A. – Appleby, P. – Dixit, A. S. – Smol, J. P. 1993: The history and impact of air pollution at Čertovo Lake, south-western Czech Republic. *Journal of Paleolimnology* 8. 211-231.

- Veselý, J. – Gürtlerová, P. 1996: Mediaeval Pollution of Fluvial Sediment in the Labe (Elbe) River, Bohemia. *Věstník Českého geologického ústavu* 71, 51-56.
- Villanueva, U. – Raposo, J. C. – Madariaga, J. M. 2013: A new methodological approach to assess the mobility of As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni and Pb in river sediments. *Microchemical Journal* 106. 107-120.
- Violante, A. – del Gaudio, S. – Pigna, M. – Ricciardella, M. – Banerjee, D. 2007: Coprecipitation of arsenate with metal oxides. 2. Nature mineralogy, and reactivity of iron (III) precipitates. *Environmental Science and Technology* 41. 8275–8280.
- Víšková, E. 2013: Studium arzenové supergenní mineralizace na odvalech polymetalických ložisek centrální části Českomoravské vrchoviny [online]. Brno. [cit. 2016-04-15]. Doctoral theses, Dissertations. Masaryk University, Faculty of Science. Thesis supervisor doc. RNDr. Zdeněk Losos, CSc. Available from: <http://theses.cz/id/t9b1xh/>.
- Vítková, M. – Komárek, M. – Tejnecký, V. – Šillerová, H. 2015: Interactions of nano-oxides with low-molecular-weight organic acids in a contaminated soil. *Journal of Hazardous Materials* 293. 7-14.
- Vondráčková, S. – Hejzman, M. – Tluštoš, P. – Száková, J. 2013: Effect of Quick Lime and Dolomite Application on Mobility of Elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe and Mn) in Contaminated Soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 22. 577-589.
- Wedepohl, K. H. 1995: The composition of the continental crust. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 59. 1217-1232.
- West, S. – Charman, D. J. – Grattan, J. P. – Cherburkin, A. K. 1997: Heavy metals in Holocene peats from South West England: detecting mining impacts and atmospheric pollution. *Water, Air and Soil Pollution* 100. 343–353.
- Wiatrowski, H. A. – Ward, P. M. – Barkay, T. 2006: Novel reduction of mercury (II) by mercury-sensitive dissimilatory metal reducing bacteria. *Environmental Science and Technology* 40. 6690–6696.
- Wilson, C. A. – Davidson, D. A. – Cresser, M. S. 2005: An evaluation of multielement analysis of historic soil contamination to differentiate space use and former function in and around abandoned farms. *The Holocene* 15. 1094-1099.
- Wilson, C. A. – Davidson, D. A. – Cresser, M. S. 2008: Multi-element soil analysis: an assessment of its potential as an aid to archaeological interpretation. *Journal of Archaeological Science* 35. 412-424.
- Wilson, C. A. – Davidson, D. A. – Cresser, M. S. 2009: An evaluation of the site specificity of soil elemental signatures for identifying and interpreting former functional areas. *Journal of Archaeological Science* 36. 2327-2334.

- Xia, P. – Meng, X. – Yin, P. – Cao, Z. – Wang, X. 2011: Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea. *Environmental Pollution* 159: 92-99.
- Xiao, H. – Ji, W. 2007: Relating landscape characteristics to non-point source pollution in mine waste-located watersheds using geospatial techniques. *Journal of Environmental Management* 82. 111-119.
- Zenteno, M. D. C. – de Freitas, R. C. A. – Fernandes, R. B. A. – Fontes, M. P. F. – Jordão, C. P. 2013: Sorption of cadmium in some soil amendments for in situ recovery of contaminated soils. *Water, Air, & Soil Pollution* 224. 1418–1426.
- Zhang, M. – Zhang, H. 2010: Co-transport of dissolved organic matter and heavy metals in soils induced by excessive phosphorus applications. *Journal of Environmental Sciences* 22. 598-606.
- Zhao, S. – Feng, Ch. – Wang, D. – Liu, Y. – Shen, Z. 2013: Salinity increases the mobility of Cd, Cu, Mn, and Pb in the sediments of Yangtze Estuary: Relative role of sediments' properties and metal speciation. *Chemosphere* 91. 977-984.
- Zýka, V. 1974: Stopové prvky v popelu rostlin ze starých hald kutnohorských rudných dolů. *Sborník geologických věd. Technologie, geochemie* 12. 145-155.
- Zýka, V. 1977: Vliv hornické a hutnické činnosti na chemické složení přirozené vegetace a kulturních rostlin v Kutné Hoře. *Sborník geologických věd. Technologie, geochemie* 14. 83-110.

## 11. Přílohy

## 11.1. Přílohy k výzkumu Svatoanenský rybník

### 11.1.1. Text publikované studie

Tato studie byla publikována v časopisu Soil and Water Research v roce 2013.

Citace:

Horák, J. – Hejcman, M. 2013: Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. Soil and Water Research 8. 77-86.

Link: <http://www.agriculturejournals.cz/publicFiles/91846.pdf>

## Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating

Jan Horák<sup>1,2</sup> Michal Hejzman<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Department of Ecology, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences, Kamýcká 129, CZ-165 21 Prague 6 - Suchbát, Czech Republic*

<sup>2</sup>*Institute of Prehistory and Early History, Faculty of Arts, Charles University, Celetná 20, CZ-116 36 Prague 1, Czech Republic*

### Key words

Archaeological methods, heavy metals, historic metallurgy, human impact, landscape development, Middle Ages

### Abstract

We examined whether it is possible to relate concentrations of trace elements in alluvial sediments with records concerning the intensity of mining, and use it as a means of dating. We conducted our research in the medieval mining district of the town of Kutná Hora in the Czech Republic. Samples were collected under the pond dam and analysed for clay, silt and sand content and for As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V and Zn concentrations. We observed two main peaks of element concentrations (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn), independent of grain fractions. The peaks were interpreted as the result of human activity. The concentration curves, stratigraphy and location of the dam/alluvium boundary were compared with historical records of mining production. This means of dam dating into the 16<sup>th</sup> century agreed with historical dating from written sources. Trace elements were also successfully used as stratigraphic markers. The comparison between concentration patterns of V and other well interpreted elements (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Pb and Zn) enabled to recognize a material directly originating from the mines. The elements thus helped to interpret local sedimentation history.



## Introduction

The variability in concentrations of trace elements in sedimentary records is frequently connected with human mining and smelting activities. In this paper, we concentrate on the use of trace elements from medieval mining for the dating and chronological analysis of alluvial sediments. It requires the correlation of element concentrations with historical records concerning mining and/or smelting activities. This correlation is mostly provided in papers focused on mining of the 19<sup>th</sup> and 20<sup>th</sup> centuries (e.g. BING *et al.* 2011; MIHALJEVIČ *et al.* 2006; KNOX 2006; LECCE and PAVLOWSKY 2001; XIA *et al.* 2011).

THORNDYCRAFT *et al.* (2004) was probably the closest to correlating medieval records concerning the intensity of mining activities with concentrations of trace elements in sediments. In this study, well dated concentration curves of Sn in alluvial sediments were provided, together with data concerning medieval Sn production. Despite this fact, the correlation was not provided. Also SCHMIDT-WYGASH *et al.* (2010) used trace element concentrations as a means of dating related to written sources, but they did not provide a production–concentration relation. We therefore considered whether concentrations of trace elements in alluvial sediments could be used for the numerical dating of sediments and landscape structures in medieval mining and/or smelting areas.

To answer this question, we determined concentrations of trace elements in alluvial sediments in the region of Kutná Hora (Kuttenberg in medieval German sources), a medieval centre of Ag and Cu mining in the Czech Kingdom. VESELÝ and GÜRTLEROVÁ (1996) documented that medieval mining increased the concentration of trace elements in alluvial sediments 20 km below the Kutná Hora mining area, but they did not provided production–concentration correlation.

In our study, we performed an analysis of the alluvial sediment collected beneath a historically dated fish pond dam built in the 16<sup>th</sup> century, to obtain medieval sedimentary records not disturbed by any modern human activities.

The aim of this paper was to answer the following questions: 1) Is it possible to relate the concentration of trace elements in alluvial sediments with historic records of mining production? 2) If so, is it possible to use the concentration as a mean of sediment dating? 3) Which elements are the best indicators of past mining activities, are there some information-bearing differences between the elements?

## Materials and Method

### Study Site

The studied dam of the deserted St. Anne's fish pond is located 4 km northeast of the town of Kutná Hora and 1 km north of the village of Nové Dvory (Figure 1; N 49°58'51.457'', E 15°19'31.206''). The fish pond was built on the Klejnárka River, which originally flowed through the area of the pond in a northeast direction. The Alluvium was influenced by sewage waters from mines of Kutná Hora and Kaňk Mt. (352 m a.s.l.) by Vrchlice River, which collected most of these waters.

The sampling site is situated in the broad alluvium of Klejnárka and Old Klejnárka River (Figure 1, numbers 9, 11 and 12). The geological bedrock is formed mainly by Pleistocene sediments covering the Mesozoic rocks. The cover is formed by fine-grained fluvial sediments. In the southern part of St. Anne's fish pond are also loess and the deluvial sediments of loess and sand-gravel Pleistocene terrace of Nové Dvory area. Other Pleistocene terraces are located on the hillsides of Kaňk Mt. and also of the ridge eastward of fish pond area. Loessic sediments are located mostly westward and southwestward from fish pond area, on the both sides of lower Vrchlice River. The main soil types in the alluvium are mostly Fluvisols and Phaeozems.

The ore bearing rocks of Kaňk Mt. are formed by gneiss of various kinds (both types of mica, biotitic, micacitic), micacites, migmatites and migmatitized orthogneiss. The main metal-bearing minerals are native Ag, and high quality ores with minerals as tetradrite-freibergite, argentite, proustite, pyrargyrite and galenite and also sulphides of Fe, Zn, As, Cu and Pb (BARTOŠ 2004; CENIA 2012). The altitude of the study site is 205 m a. s. l., the average annual air temperature is between 8 and 9 °C and the average annual precipitation is between 550 and 600 mm (TOLASZ *et al.* 2007).

Based on the historical records, St. Anne's fish pond was built between 1501 and 1552 (LEDR 1884). The pond was drained in 1775 and its area was transformed into arable land (LIPSKÝ and KUKLA 2009).

The intensity of Ag and Cu mining greatly changed in the Kutná Hora district over time (KOŘAN 1950: 84-92). Written sources which can be used for detailed documentation of metal production exist from the second half of the 15<sup>th</sup> century. Production before the 15<sup>th</sup> century was reconstructed on the basis of indirect sources, such as royal taxes and rates of metal trading.

The mining of Ag reached its first and highest peak in the 13<sup>th</sup> and 14<sup>th</sup> centuries (Figure 2). The following decline in mining was caused by technical factors and then by economic chaos during

Hussite wars in the first half of the 15<sup>th</sup> century (KOŘAN 1950: 86; BÍLEK 2001; BARTOŠ 2004). Subsequently there was a renewal of mining activities. In the half of the 16<sup>th</sup> century, the main mine of Osel zone was closed and the total production rapidly decreased (KOŘAN 1950: 84-92; BARTOŠ 2004).

### Field Sampling

The sampling site was located in an area of the original Klejnárka River stream, reconstructed according to historical maps and field observations, on the outer side of the dam. We used a 50 x 150 cm probe, dug through the dam and alluvial sediments beneath. The depth of the profile analysed was 160 cm (Figure 3). Beside this probe, other four probes were made in various points of the pond dam to obtain more information about stratigraphy and sediment conditions (see the location of probes on the Figure 1).

The sediment samples for trace elements analysis were taken from 75 to 150 cm depth at regular distances of 5 cm, and we collected 16 samples. The fresh weight of each sediment sample ranged from 300 to 500 g.

### Data Analysis

Sediment samples were sent to the laboratory of the Research Institute for Soil and Water Conservation ([www.vumop.cz](http://www.vumop.cz)). Twelve trace elements were determined (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V, Zn). The samples were treated according to norm ISO 11464 (dried, ground to a size of 0.25 mm or less and dried again). Eleven elements were determined in Varian AA240 apparatus (Varian Inc., [www.varianinc.com](http://www.varianinc.com)) after extraction of the sample in 2M HNO<sub>3</sub> solution with a proportion of soil to agent of 1:10. Concentrations of Hg were determined by combustion and amalgamation in AMA254 apparatus (LECO Corporation, [www.leco.com](http://www.leco.com)). The content of clay (<0.002 mm), silt (0.002-0.05 mm) and sand (0.05-2.0 mm) was analysed by sieving and sedimentation methods according to norm ISO 11277. We analysed three categories of elements according to their content in mined ores (ORASKÝ 1987): 1) abundant elements in mined ores (As, Cu, Pb and Zn), 2) attendant and rare elements (Be, Cd, Co, Hg, Mo and Ni) and 3) very rare elements (V).

The complex of elements has methodical importance for interpretation vertical record of elements concentration. One of the most frequent objections to this type of research is about potential mobility of elements through the sedimentary environment. The complex of elements contain the elements of various (and contradictory) modes of mobility (ADRIANO 1986: 14-15). We use the complex of elements to avoid the problems with possible mobility or to minimize its influence.

In order to evaluate the relationship between the concentrations of all analysed elements and the grain fractions, we used PCA analysis in Canoco for Windows 4.5 (TER BRAAK and ŠMILAUER 2002) and the CanoDraw programs. We also used linear least square regression in the Statistica 9.0 program ([www.statsoft.com](http://www.statsoft.com)).

## Results

The dug probe (see Figure 3) discovered the body of the dam and also the alluvium beneath. The dam was made of silty homogenized material of Munsell colour 10 YR 4/3. The structure was mainly blocky (both angular and sub-angular), with aggregates size about 1 cm. The roots systems and disturbance was observed. The alluvium was mainly made of clay (or silty-clay) and was characterized by changing of blackish (10 YR 2/1) and brownish (10 YR 3/3) horizons. These horizons indicated repeated flooding and A horizon development on the alluvial surface. The structure was prismatic; the size of aggregates was about 1 to 2 cm, rarely up to 5 cm. The roots systems extent and disturbance was observed only rarely (see Figure 3), much less than in the dam body. No animal disturbance was observed.

Silt and clay material in the dam body was characteristic also in other dug probes with the exception of the most eastern one. There was visibly higher content of sand fraction.

Stratigraphic boundary between dam and alluvium was distinguished due to change in texture and structure of the sediments and also due to identification of alluvium indicated by repeated A horizon development. This boundary indicated also by darker horizon was found also in the most eastern probe. Other probes did not reach the boundary.

The mean proportion of clay, silt and sand over the analysed profile was 50, 40 and 10%, respectively, and this proportion was relatively stable within the profile (Figures 4 and 5). The sediment was classified as clay to silty-clay.

Concentrations of elements reached hundredths (Hg), tenths (Cd and Mo), mg/kg (Be and Co), and tens of mg/kg (As, Cr, Cu, Ni, Pb, V and Zn). The PCA analysis explained the 42.4% variability of analysed data on the first axis and 88.9% variability on the four ordination axes together (Figure 6). According to the diagram, similar chemical properties were recorded in samples collected from depths ranging from 85 to 90 and 130 to 150 cm, as marks for these depths were close together in the diagram. The second cluster of similar samples was recorded for depths ranging from 95 to 120

cm. Samples collected from depths of 75, 80 and 125 cm highly differed in chemical properties from the above mentioned clusters.

The relationships between element concentrations and grain fractions content are depicted in the Table I (only significant results with  $p < 0.05$ ). Using all data available, the relationship to clay was observed for Cu and Hg, to silt for Cu and Hg and to sand for As. Using the data without outlying samples (125, 80 and 75 cm) the relationship to clay was observed for As, Be, Cr, Cu, Zn, to silt for Be, Cr, Zn, to sand for As, Be, Cu, Ni and Zn.

Concentrations of individual elements are given in Figures 4 and 5. There was a group of elements with a similar development pattern of positive (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb and Zn) and negative (V) peaks not respecting the content of grain fractions. These peaks were found at depths of 125 cm and from 80 to 75 cm (see Figure 6), and were the most significant for Cu (Figure 7). For some of above mentioned elements, both peaks were recorded (Be, Cr, Cu, Pb, V and Zn), but for others only the first (Co and Mo) or the second (Hg) peak was recorded.

Negative peaks for V inversely followed positive peaks of many other elements. In the case of Mo, the peak was also recorded at a depth of 150 cm. Concentrations of As, Cd and Ni did not follow an obvious development pattern with respect to the peaks of other elements.

## Discussion

### Results Interpretation

Concentrations of many elements are in general related to the content of different fractions in sediments (ADRIANO 1986: 14-18); therefore we performed as a preliminary step the identification of variability in concentrations of elements caused by the content of clay, silt and sand in samples of sediment. The depths with concentrations of elements out of any natural relationship with grain fractions were interpreted as a result of mining and smelting activities. These depths were found to be 125, 80 and 75 cm.

The analysed sedimentary profile was according to concentrations of elements and also according to chronological development divided into several phases. The first phase represented samples from 150 to 130 cm, forming a separate cluster on diagram on Figure 6. This phase clearly followed natural relations to grain fractions, and therefore there was no obvious effect of mining and smelting activities. Sediments at these depths were probably deposited before the second half of the 13<sup>th</sup>

century. The first peak in concentrations of many elements (Be, Co, Cr, Cu, Mo, Pb, V and Zn) was found at a depth of 125 cm. We interpreted this as the start of mining at the end of the 13<sup>th</sup> century. The next phase was represented by samples collected from depths from 120 to 95 cm. In this phase, the samples created the clearly separate cluster from other depths (see Figure 6), where the concentrations were not related to clay fraction. We interpreted this as a record of human impact, but not as distinctive as the peak at 125 cm depth. Depths of 90 and 85 cm created the same cluster with depths ranging from 150 to 130 cm. We interpreted it as result of no or minimal mining activities. This corresponds well with historical records of minimal mining during and after the Hussite Wars in the first half of the 15<sup>th</sup> century (KOŘAN 1950: 86; BÍLEK 2001; BARTOŠ 2004). The last phase was represented by depths of 80 and 75 cm. This peak of elements (Be, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn) was interpreted as a record of renewed mining activities in the second half of the 15<sup>th</sup> century.

Some elements (Co, Hg and Mo) only reached one peak, and this was probably due to mining of partly different ores at different times, or because of the different technologies used during manufacturing.

There were also element concentration curves which we do not know how to interpret (As, Cd and Ni). These elements do not follow the pattern of other elements of clear peaks (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Pb, V and Zn). The fact, that majority of elements follow some clear pattern is the reason to see some objective agent (mining activities in this case) and to see the concentrations as not-random. Then why these three elements do not follow the pattern as the other do. The concentrations of As, Cd and Ni can be random, or these elements are bound in molecules prone to vertical mobility, or they record mining activities more precisely than the other elements. These questions demand using more methods of analyse and can be the topic to future research. Also Mo and its peak at 150 cm depth does not enable clear interpretation, whether is it caused by human or natural factors.

#### Dating of St. Anne`s Fish Pond Foundation

The stratigraphic boundary between the dam and the alluvial sediments (Figure 3), which represents the origin of the dam, was recorded in the descending part of the second peak of trace element concentrations (at depths of 80 and 75 cm). We interpreted this decrease in concentrations as a result of the decrease in mining in the first half of the 16<sup>th</sup> century (Figure 2). The historical dating of the dam construction into intervals between the years of 1501 and 1552 thus agrees with the indirect dating by means of concentrations of trace elements. The crucial factor in the numerical dating of sediments according to concentrations of trace elements is the possibility to correlate the

curves of concentrations of many elements with historical or archaeological records, documenting mining and/or smelting activities and their intensity. In the case of our profile, the use of any independent dating method was not possible because no organic materials suitable for  $^{14}\text{C}$  analysis were discovered. The dating in the case of our sedimentary record is therefore only based on the correlation of concentrations of trace elements in the sediment and records available about the intensity of mining in the study area.

#### Vanadium Concentration Interpretation

The opposite development pattern of V than for many other elements well reflected the low V concentration in ores from the mining district. A low concentration of V was therefore a good indicator of mining in the study area and the sedimentation of mined materials. The high concentration of V in sediments represents the sedimentation of materials coming from sources other than mines. The concentration of V in sediments was therefore a very useful tool for interpreting the sedimentary history of the study area.

#### Conclusions

We demonstrated that it is possible to relate concentrations of trace elements in alluvial sediments with historic records of mining production. Therefore concentrations of trace elements can be used for the dating of alluvial sediments in mining areas, although the accuracy and correctness of dating according to trace elements highly depends on initial independent dating, sedimentation history and the quality of written sources.

From twelve elements analysed, eight (Be, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn) helped identify the human mining impact on the sedimentary record. Absolute values of element concentration are not determinative for the analysis. Different sources of sediments were distinguished by V concentrations. Trace elements can be thus successfully be used as stratigraphic markers in archaeological studies.

#### Acknowledgements

Jan Horák was supported by the Grant Agency of Charles University by project number GAUK 259087, by an internal project of the Faculty of Arts of Charles University in Prague, number 263101/2011, and by IGA FŽP ČZU 20124251. Michal Hejcman was supported by project NAZV QJ1210211.

## References

- ADRIANO D.C. (1986): Trace Elements in the Terrestrial Environment. Springer, New York.
- BARTOŠ M. (2004): Medieval mining in Kutná Hora. In: NOVÁČEK K. (ed.): Mining and processing of noble metals: settlement and technological aspects. *Mediaevalia archaeologica* **6**. Archaeological Institute in Prague, Archaeological institute in Brno, Muzeum of western Bohemia, Prague, Brno, Plzeň. 157-201. (in Czech)
- BÍLEK J. (2001): The mining of Kutná Hora 9. Historical overview. *Historický přehled*. The issues of undermining, slag heaps and the Vrchlice River reservoir. Kuttna, Kutná Hora. (in Czech)
- BING H., WU Y., SUN Z., YAO S. (2011): Historical trends of heavy metal contamination and their sources in lacustrine sediment from Xijiu Lake, Taihu Lake Catchment, China. *Journal of Environmental Sciences* **23**: 1671-1678.
- CENIA (2012): Online map server of Czech Environmental Information Agency. Available at: <http://geoportal.gov.cz/web/guest/map>
- TER BRAAK C.J.F., ŠMILAUER P. (2002): CANOCO Reference manual and CanoDraw for Windows user's guide: Software for Canonical Community Ordination (version 4.5). Microcomputer Power, Ithaca.
- KNOX J.C. (2006): Floodplain sedimentation in the Upper Mississippi Valley: Natural versus human accelerated. *Geomorphology* **79**: 286-310.
- KOŘAN J. (1950): The history of mining in the ore district of Kutná Hora. *Geotechnica* **11**. Vědecko-technické nakladatelství, Praha. (in Czech)
- LECCE S. A., PAVLOWSKY R. (2001): Use of mining-contaminated sediment tracers to investigate the timing and rates of historical flood plain sedimentation. *Geomorphology* **38**: 85-108.
- LEDR J. (1884): The history of domain and town of Nové Dvory. Kutná Hora. (in Czech)
- LIPSKÝ Z., KUKLA P. (2009): Historical changes of the water component of landscape in the lower Doubrava region. In: DRESLEROVÁ J. (ed.): *Rural landscape 2009*. Lesnická práce, Brno. 125-130. (in Czech)
- MIHALJEVIČ M., ZUNA M., ETTLER V., ŠEBEK O., STRNAD L., GOLIÁŠ V. (2006): Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Science of the Total Environment* **372**: 334-344.
- ORASKÝ F. (1987): Thousand years of Kutná Hora mining and minting. *Rudné doly*, Kutná Hora. (in Czech)
- POKORNÝ P., BOENKE N., CHYTRÁČEK M., NOVÁKOVÁ K., SÁDLO J., VESELÝ J., KUNEŠ P., JANKOVSKÁ V. (2006): Insight into the environment of a pre-Roman Iron Age hillfort at Vladař, Czech Republic, using a multi-proxy approach. *Vegetation History and Archaeobotany* **15**: 419-433.



- SCHMIDT-WYGASCH C., SCHAMUHN S., MEURERS-BALKE J., LEHMKUHL F., GERLACH R. (2010): Indirect dating of historical land use through mining: Linking heavy metal analyses of fluvial deposits to archaeobotanical data and written accounts. *Geoarchaeology: An International Journal* **25**: 837-856.
- THORNDYCRAFT V.R., PIRRIE D., BROWN A.G. (2004): Alluvial records of medieval and prehistoric tin mining on Dartmoor, Southwest England. *Geoarchaeology: An International Journal* **19**: 219-236.
- TOLASZ R. *et al.* (2007): *Climate Atlas of Czechia*. Czech hydrometeorological Institute and Palacký University in Olomouc, Prague, Olomouc.
- VESELÝ J., GÜRTLEROVÁ P. (1996): Mediaeval pollution of fluvial sediment in the Labe (Elbe) River, Bohemia. *Věstník Českého geologického ústavu* **71**: 51-56.
- XIA P., MENG X., YIN P., CAO Z., WANG X. (2011): Eighty-year sedimentary record of heavy metal inputs in the intertidal sediments from the Nanliu River estuary, Beibu Gulf of South China Sea. *Environmental Pollution* **159**: 92-99.

11.1.2. Obrázky – tištěná verze studie

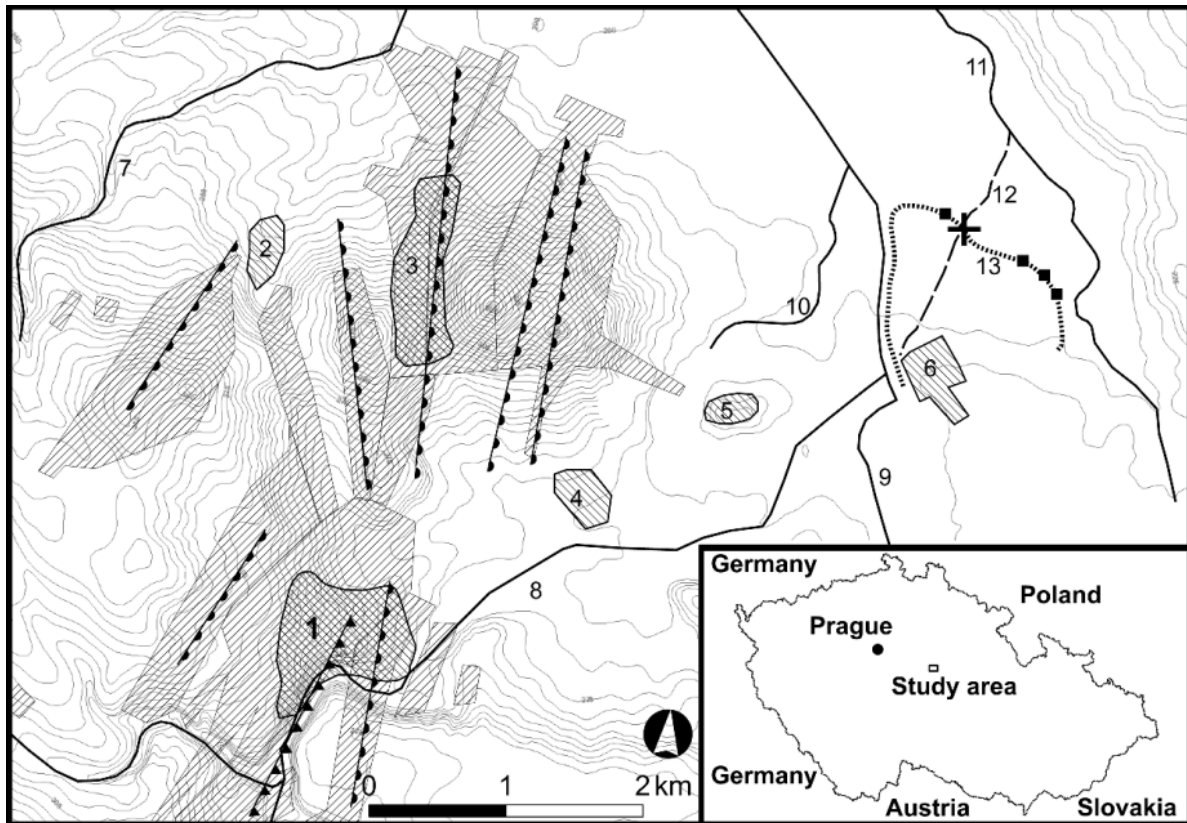


Figure 1. Location of the study site in the Czech Republic and detail plan of the study site. Numbered features: hatched left to right indicate Kutná Hora town (1), mining vilages Grunta (2) and Kaňk (3), Sedlec monastery (4), Malín (5) and Nové Dvory (6). Full lines indicate Hořanský stream (7), Vrchlice River (8), Klejnárka River (9), Beránka stream (10), Old Klejnárka stream (11) and by the dashed line is indicated original Klejnárka stream (12). The dotted line indicates the St. Anne's fish pond dam (13). Not numbered features: hatched from right to left indicate undermined areas, lines with semi-circles indicate main ore zones; line with triangles indicates the Osel ore zone. The cross in intersection of stream (12) and pond dam (13) indicates the position of the sampling site. The squares on the dotted line (13 – fish pond dam) indicate four other dug probes. The fine full lines indicate contour lines with the spacing of 5 meters.

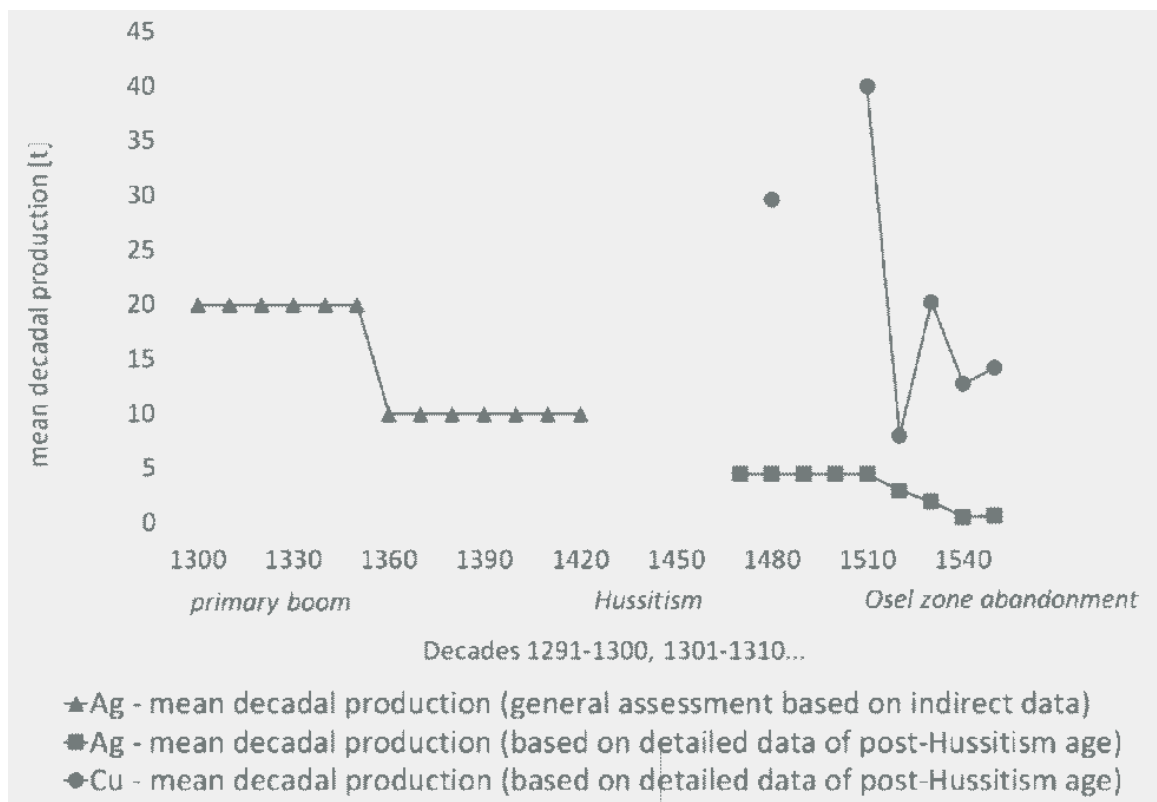


Figure 2. Historical mining production in Kutná Hora mines according to Kořan (1950). Silver and copper production was reconstructed according to direct and indirect historical sources. Primary boom indicates the first boom of mining in the 14th century. Hussitism indicates a mining decrease during the Hussite revolution in the first half of the 15th century. Osel zone abandonment indicates the termination of mining activities in one of the most important ore zones, the Osel zone. It corresponds with the decrease in metal production after 1510.

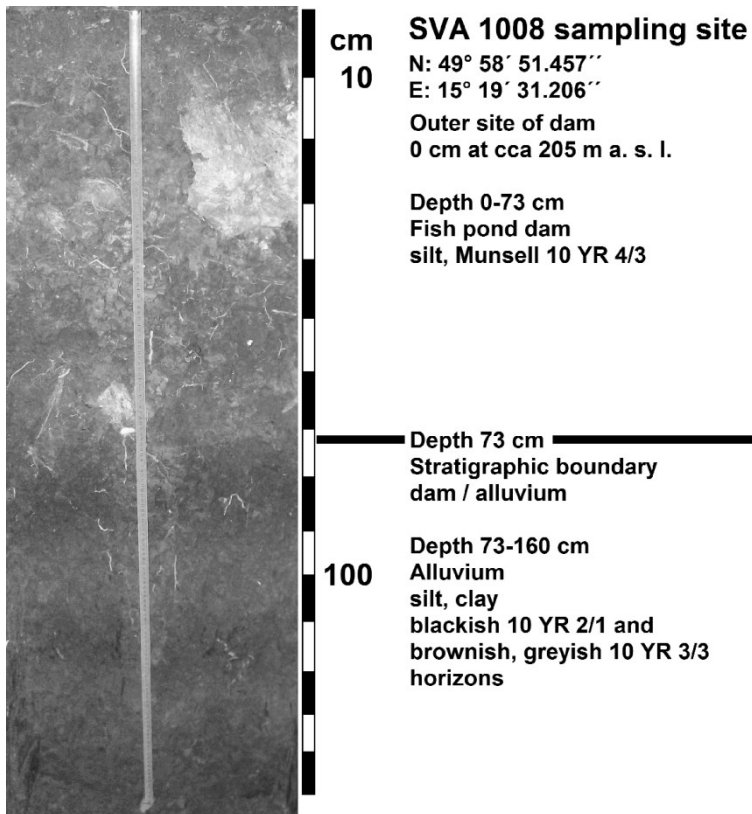


Figure 3. Photograph of the analysed alluvial profile.

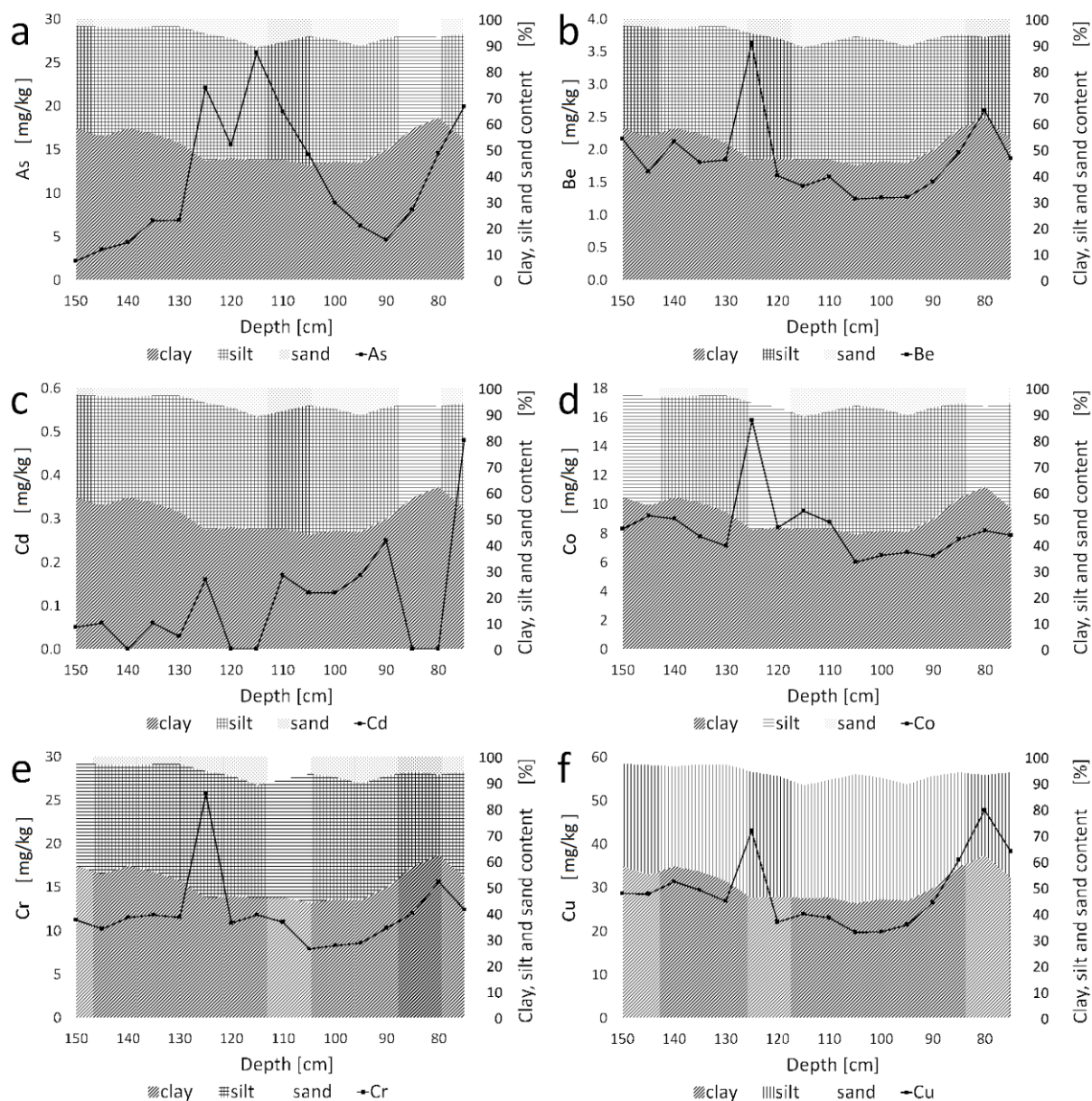


Figure 4. Concentration of a) As, b) Be, c) Cd, d) Co, e) Cr and f) Cu in the analysed profile. The right y axis indicates the proportion (in %) of clay, silt and sand at the particular depth. The charts represent heavy metal content values at depths between 150 and 75 cm. At 73 cm depth was the stratigraphic boundary between the dam and alluvium (see Figure 3 for details).



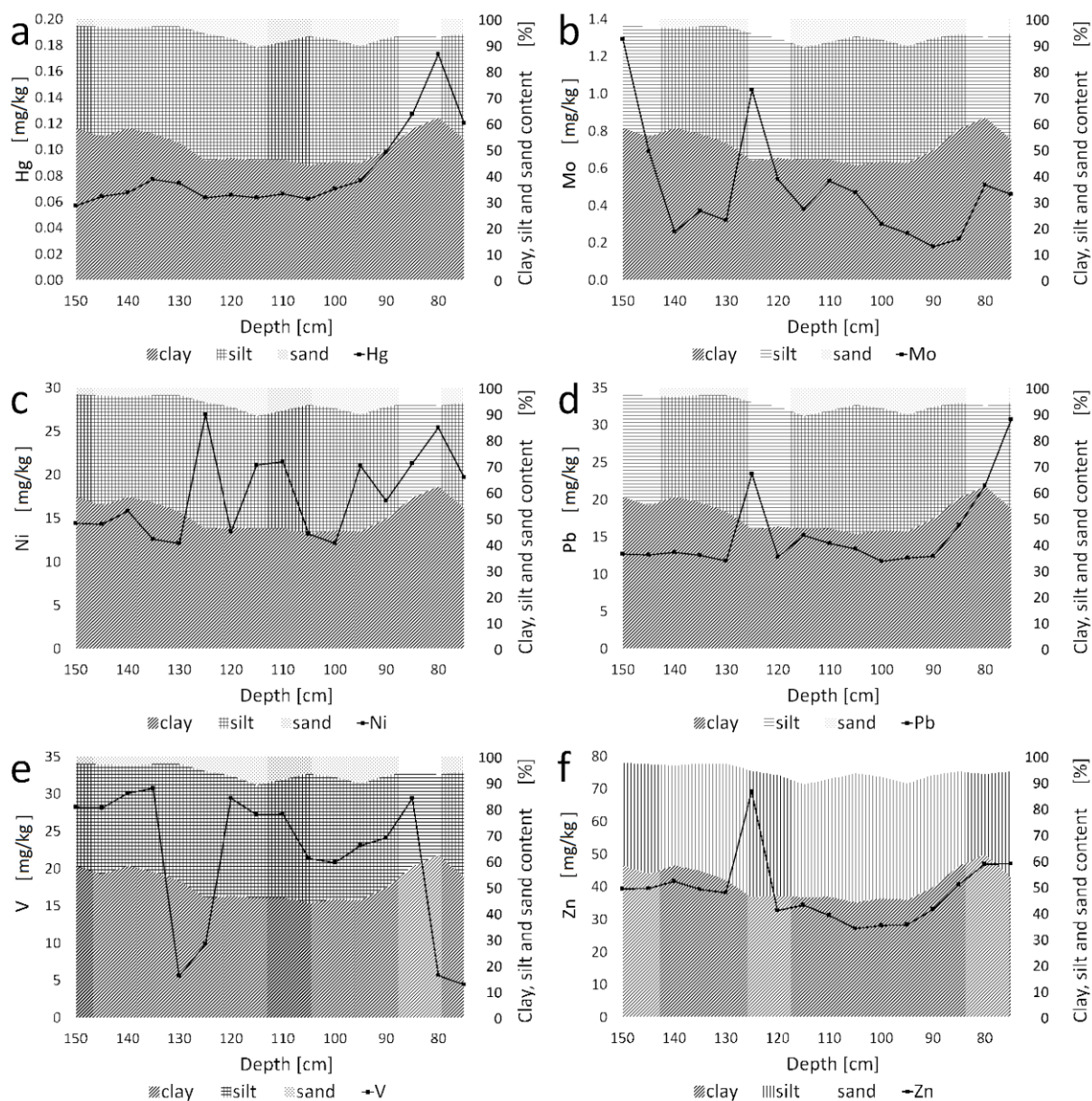


Figure 5. Concentration of a) Hg, b) Mo, c) Ni, d) Pb, e) V and f) Zn in the analysed profile. The right y axis indicates the proportion (in %) of clay, silt and sand at the particular depth. The charts represent heavy metal content values at depths between 150 and 75 cm. A 73 cm depth was the stratigraphic boundary between the dam and alluvium (see Figure 3 for details).

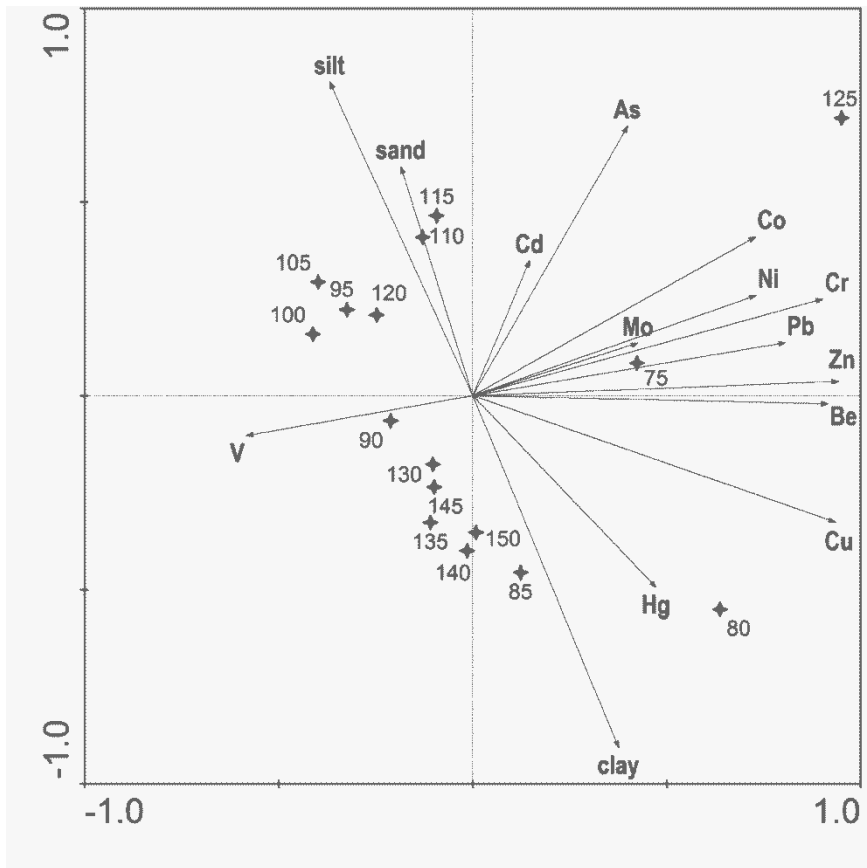


Figure 6. Ordination diagram showing the results of PCA analysis. The number of each sediment sample corresponds with the sample depth in the analysed profile (see Figure 3 for details, and also Figures 4 and 5, where the depths of samples are displayed on the x axis).

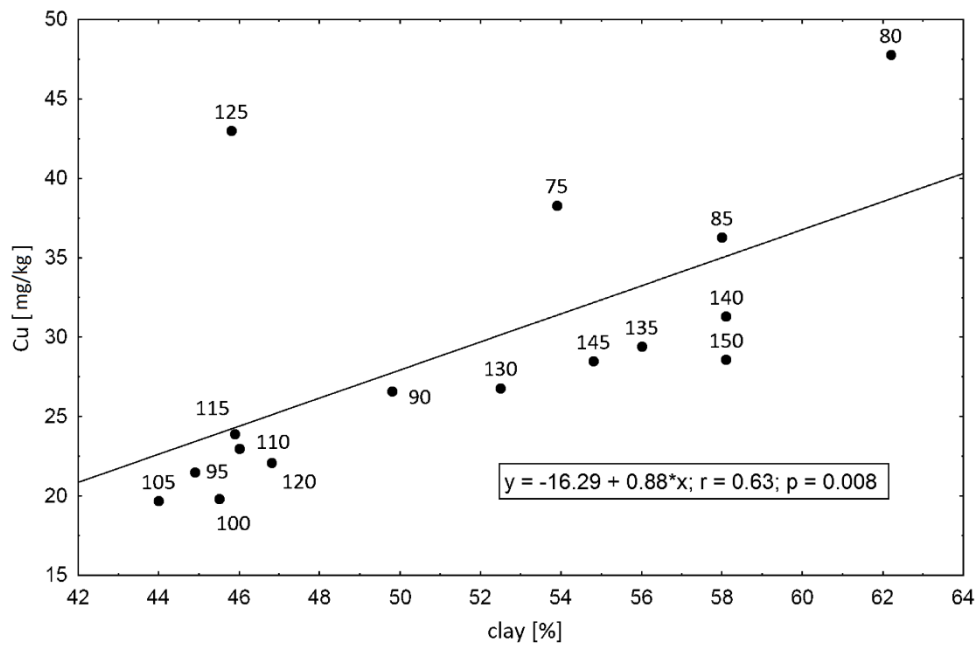


Figure 7. Relationship between the concentration of Cu in sediment samples and content of clay fraction in the sediment. Analysis for all available data together.

### 11.1.3. Tabulky – tištěná verze studie

<b>Table 1. Linear regression between concentrations and grain fractions</b>						
<b>element</b>	<b>fraction</b>	<b>analysis</b>	<b>a</b>	<b>b</b>	<b>r</b>	<b>P</b>
As	clay	without	50.43	-0.80	-0.64	0.020
	sand	without	0.06	1.61	0.68	0.011
	sand	all	2.20	1.54	0.55	0.027
Be	clay	without	-0.95	0.05	0.92	<0.001
	sand	without	2.12	-0.08	-0.74	0.004
	silt	without	4.65	-0.07	-0.81	0.001
Cr	clay	without	2.35	0.16	0.64	0.018
	silt	without	22.26	-0.27	-0.70	0.008
Cu	clay	without	-14.78	0.80	0.92	<0.001
	clay	all	-16.29	0.88	0.63	0.008
	sand	without	31.82	-0.97	-0.59	0.034
	silt	without	80.41	-1.26	-0.94	<0.001
	silt	all	76.31	-1.11	-0.63	0.009
Hg	clay	all	-0.07	0.00	0.57	0.021
	silt	all	0.30	-0.01	-0.76	0.001
Ni	sand	without	11.31	0.80	0.63	0.022
Zn	clay	without	-9.16	0.87	0.94	<0.001
	sand	without	42.57	-1.28	-0.74	0.004
	silt	without	87.02	-1.21	-0.85	<0.001

Only significant results ( $\alpha=0.05$ ) are presented. All marks that all data was in analysis input. Without mark the analyses without data from depths 75, 80 and 125 cm. Other marks: a, b = coefficients of regression equation  $y = a+bx$ .



## 11.2. Přílohy k výzkumu Mladý Hlízov

Mladý Hlízov je výzkum vertikálního profilu v nivních sedimentech Klejnéřky poblíž osady Mladý Hlízov (viz obrázek 1).

### 11.2.1. Cíle výzkumu

Cílem tohoto výzkumu bylo získat orientační údaje o chování jednotlivých prvků ve vertikálním profilu pro srovnání s daty ze Svatoanenského rybníka, který byl prozatím jediným podrobněji zkoumaným vertikálním profilem na Kutnohorsku.

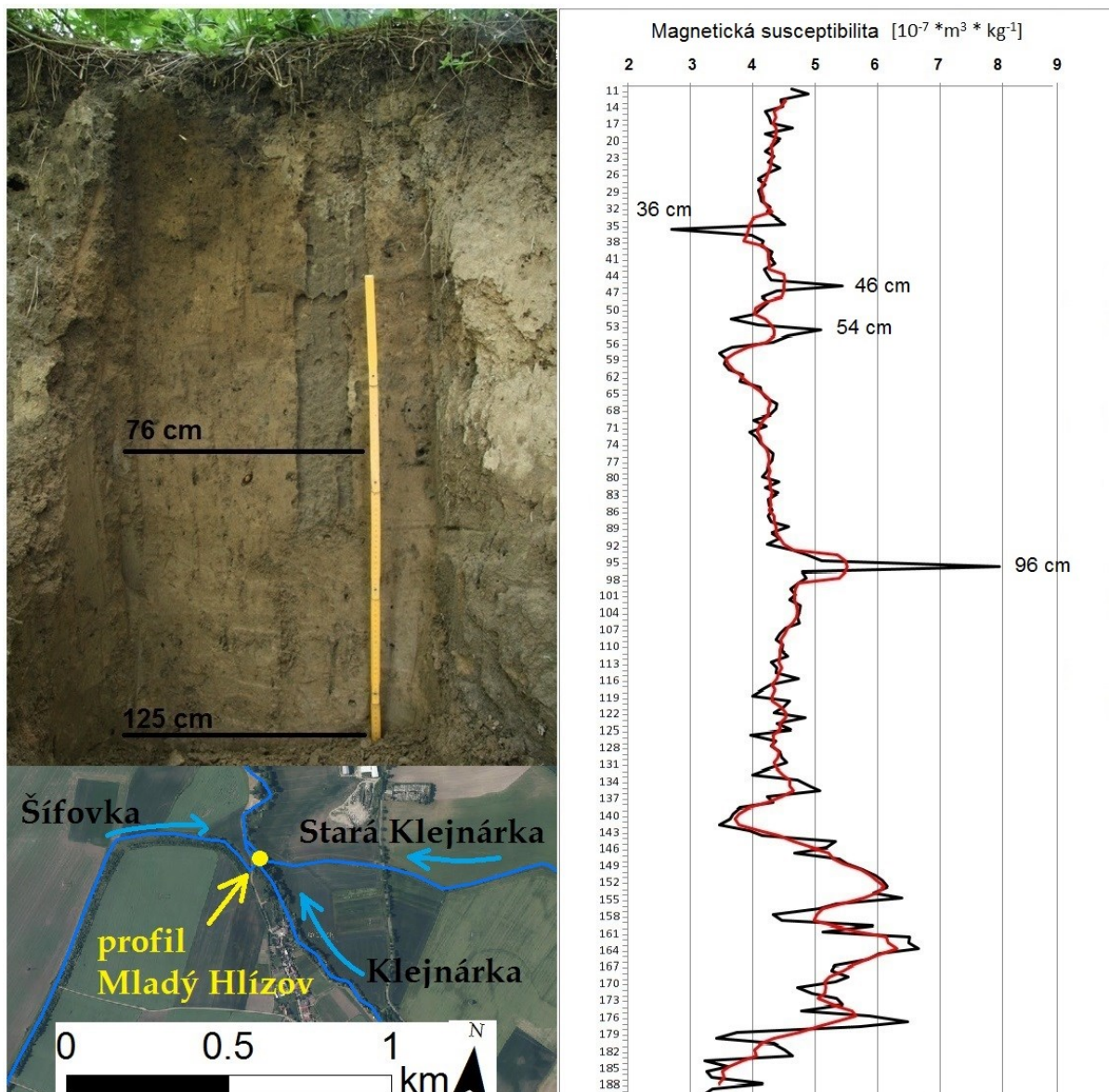
Dalším cílem bylo využití měření magnetické susceptibility a její případné shody s trendem vertikálního vývoje koncentrace kontaminantů.

### 11.2.2. Popis výzkumu

Byl vybrán profil v břehové nátrži poblíž soutoku Klejnéřky, Staré Klejnéřky a Šířovky (viz obrázek 1). V profilu převládá prachový a prachovitopísčítý sediment, zhruba od hloubky 140 cm směrem dolů převládala písčítá frakce. Odběr vzorků probíhal dvojím způsobem dle zamýšlených analýz. Pro analýzu magnetické susceptibility byly odebírány vzorky po 1 cm mezi hloubkami 11 až 190 cm. Pro analýzu obsahu kontaminantů a pro další analýzy (pH v H<sub>2</sub>O a KCl; obsah oxidovatelného uhlíku) byly odebírány vzorky po 5 cm. Na základě analýz magnetické susceptibility bylo vybráno 10 vzorků odebraných v rozmezí hloubek 76 až 125 cm, na nichž byly provedeny ostatní analýzy. Obsah kontaminantů (As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni, Pb, V a Zn) byly prováděny v laboratořích Výzkumného ústavu meliorací a ochrany půd, v. v. i., analýzy magnetické susceptibility byly provedeny v laboratoři Katedry geologie PŘF UPOL. Hodnoty byly přepočteny na hmotnost vzorku. Ostatní analýzy byly provedeny v laboratoři Katedry pedologie a ochrany půd FAPPZ ČZU.

### 11.2.3. Výsledky

Vývoj magnetické susceptibility můžeme rozčlenit do 2 fází (obrázek 1). V hloubce 140-190 cm je značně rozkolísaná, od 140 cm (v jemnozrnném aluviu) naopak stabilní. Tuto stabilitu narušují pouze vzorky z hloubek 36, 46, 54 a 96 cm. Nejvýraznější je odchylka v 96 cm, kde dosahuje dvounásobku většiny hodnot.

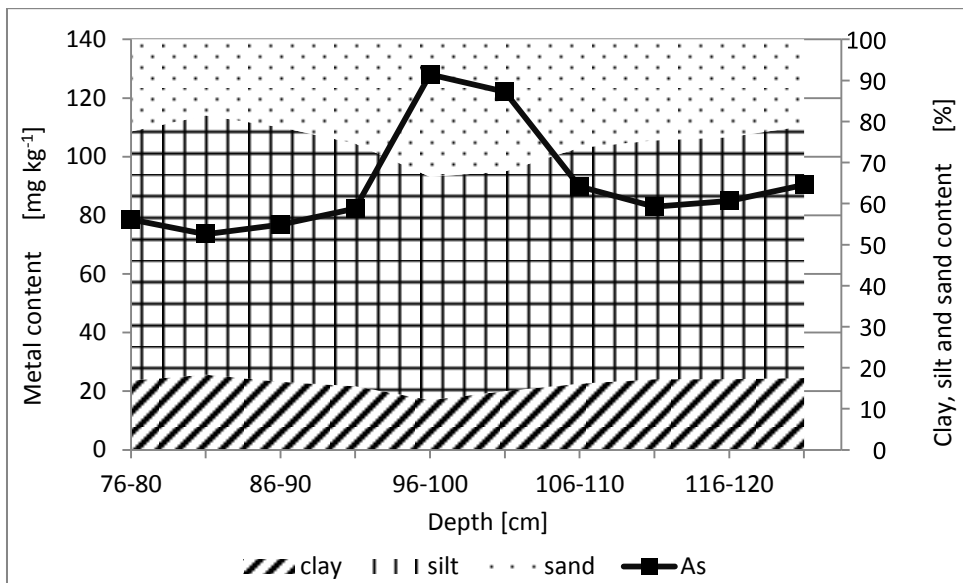


Obrázek 1. Profil v lokalitě Mladý Hlízov. Vyznačen úsek v hloubce 76 až 125 cm, z něhož byly analyzovány vzorky. Graf magnetické susceptibilita: černá linie představuje jednotlivé hodnoty, červená linie představuje klouzavý průměr z pěti hodnot.

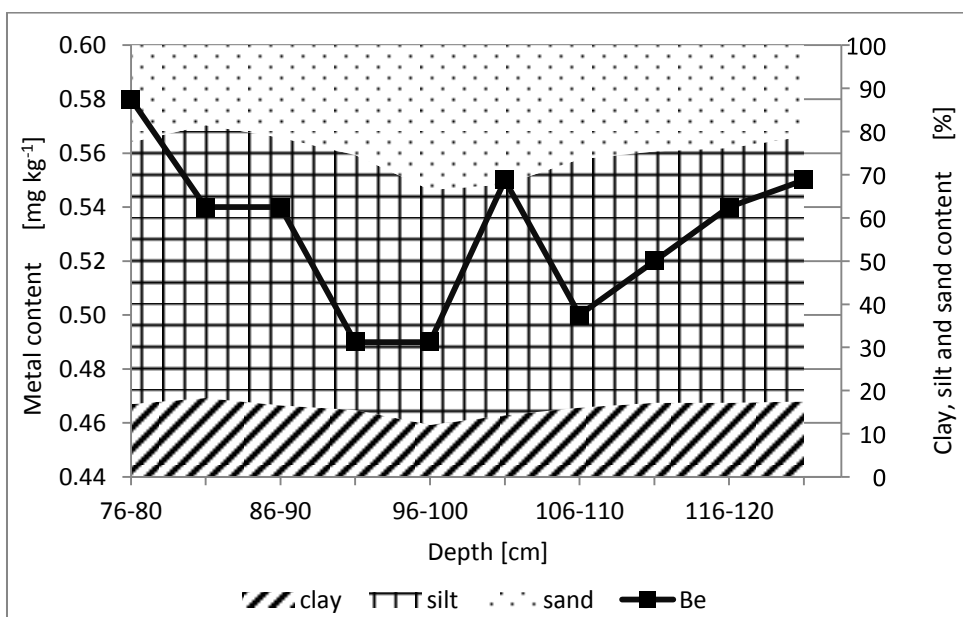
Vzorky z hloubek 76-125 cm:

Hodnoty pH jsou poměrně stabilní, obsah oxidovatelného uhlíku mírně stoupá (viz obrázky 14 a 15). Prvky se stoupavou tendencí směrem od podloží k povrchu jsou: Mo, Ni, V. Prvky víceméně stabilní jsou Cd, Co, Cr, Pb a Zn. Cu má klesavou tendenci směrem k povrchu. Hg zaznamenává výrazný nárůst ve vzorcích z hloubek 81 až 90 cm. As zaznamenává pozitivní výkyv ve střední části zkoumaného profilu. Záznam s nejednoznačným vývojem má Be. Vztah k zrnitostním frakcím byl sledován především u As, který patrně pozitivně koreluje s písčitou frakcí. Vztah vůči magnetické susceptibilitě je patrný rovněž pouze u As. Ostatní prvky ji nereflektují, svých maxim v hloubce 96 až 100 cm dosahují Co, Mo a Zn, nicméně tvary křivek jejich koncentrací jako celku neodpovídají. Nebylo zjištěno ani podobné seskupení prvků s podobným vývojem jako v lokalitě Svatoanenský rybník.

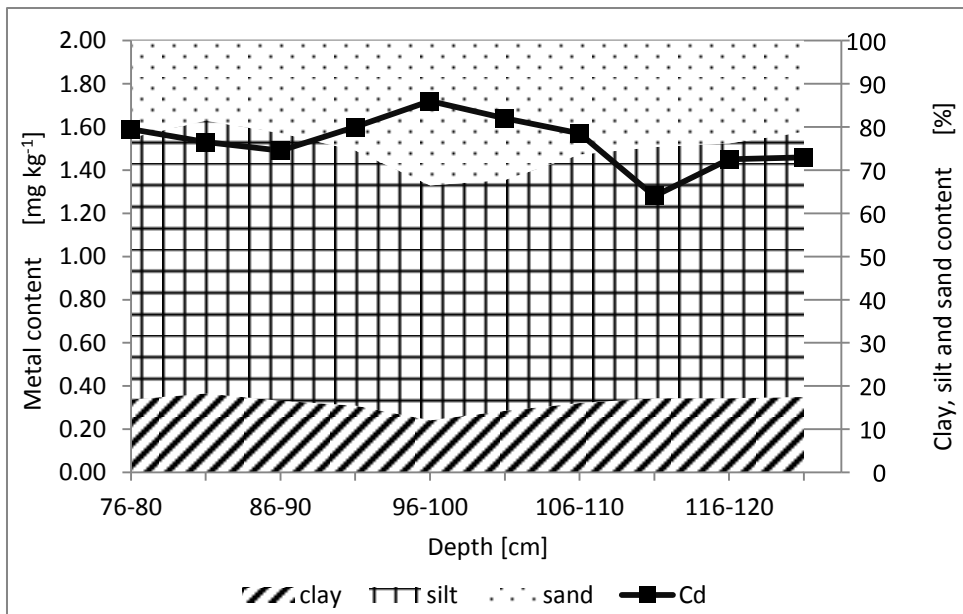
Obrázky 2 až 13 dokumentují vertikální trend koncentrací, obrázky 14 a 15 pak trendy pH a obsahu oxidovatelného uhlíku.



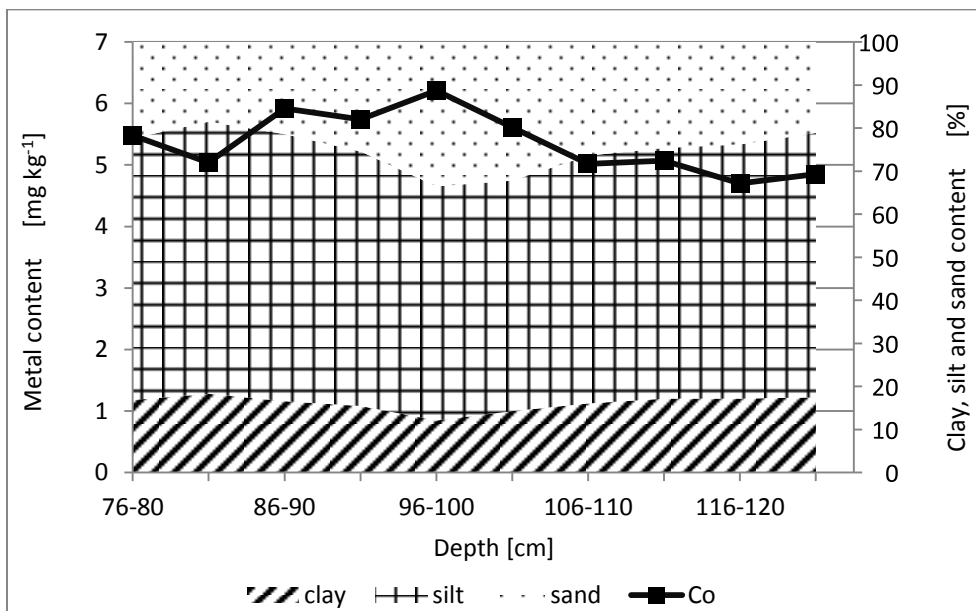
Obrázek 2. Koncentrace As ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



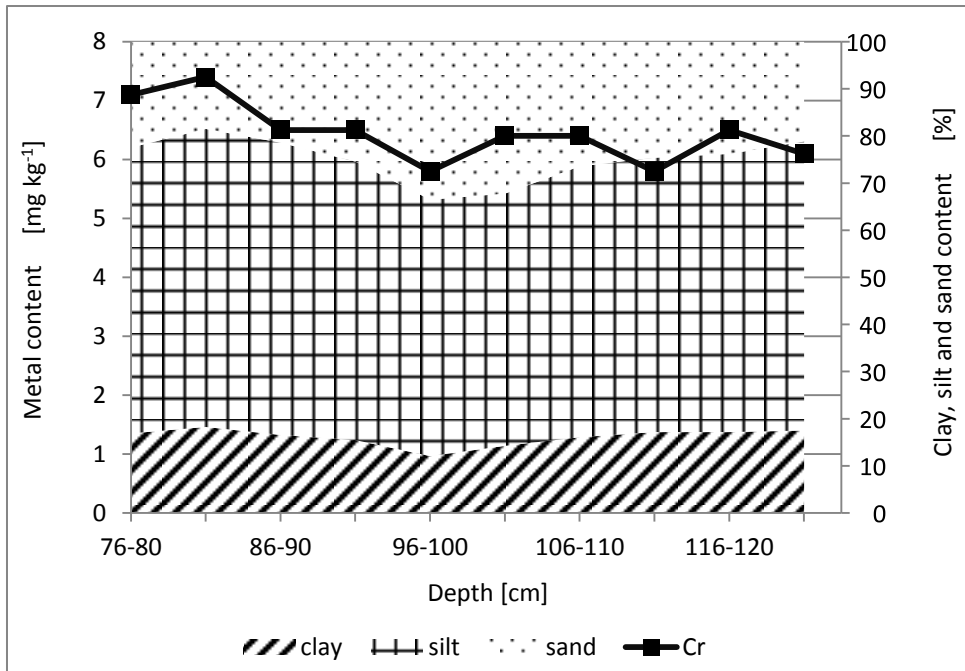
Obrázek 3. Koncentrace Be ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



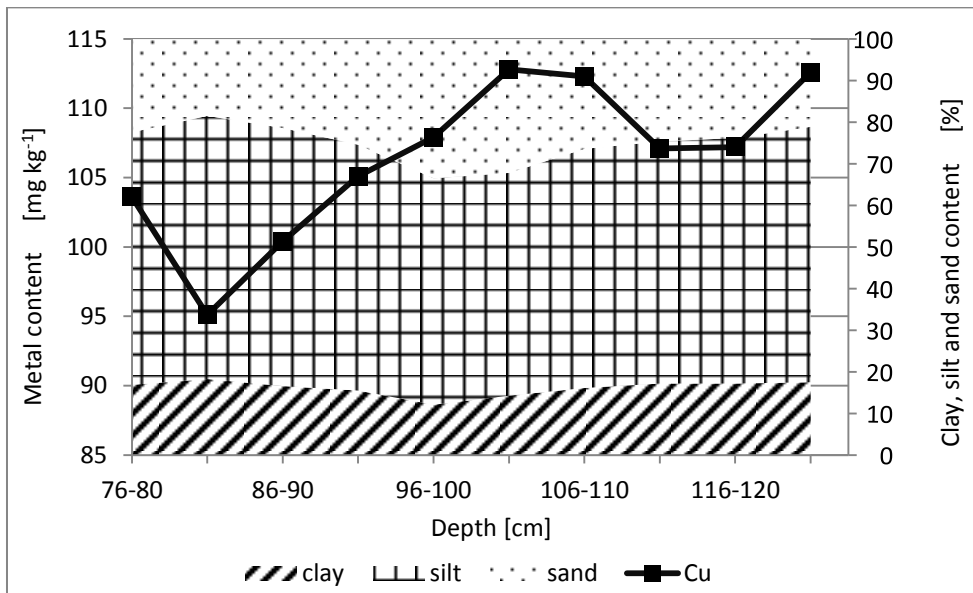
Obrázek 4. Koncentrace Cd ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



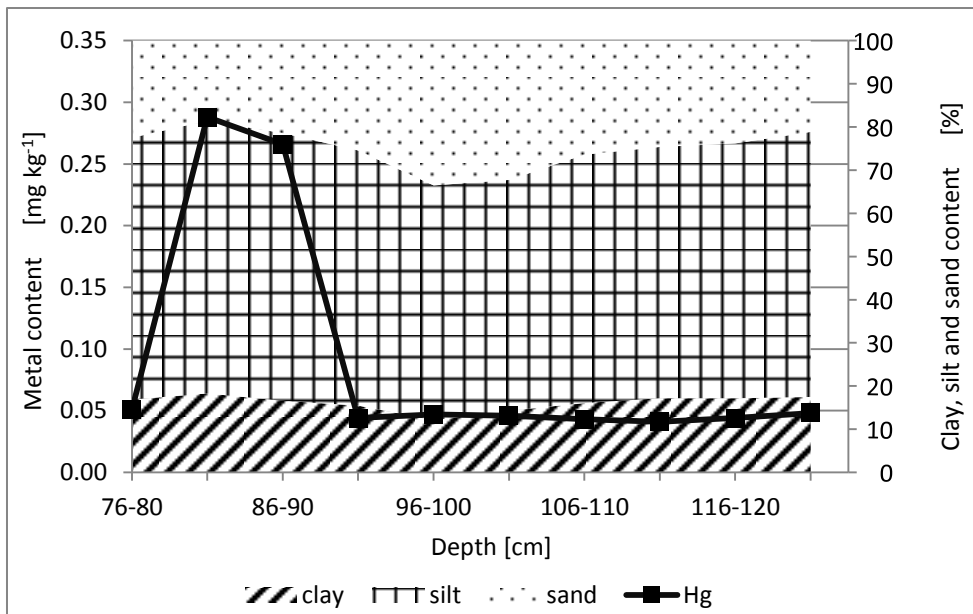
Obrázek 5. Koncentrace Co ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



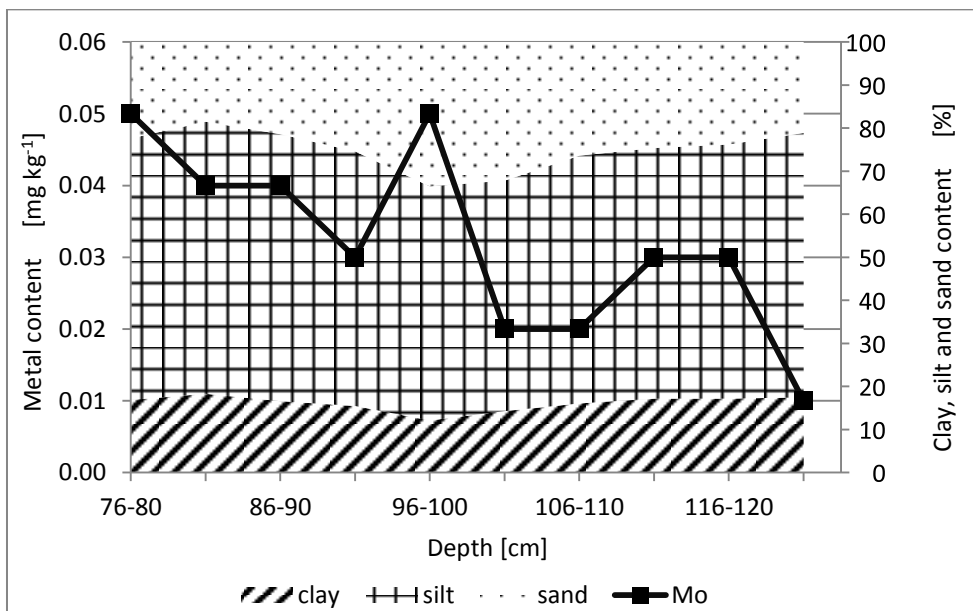
Obrázek 6. Koncentrace Cr ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



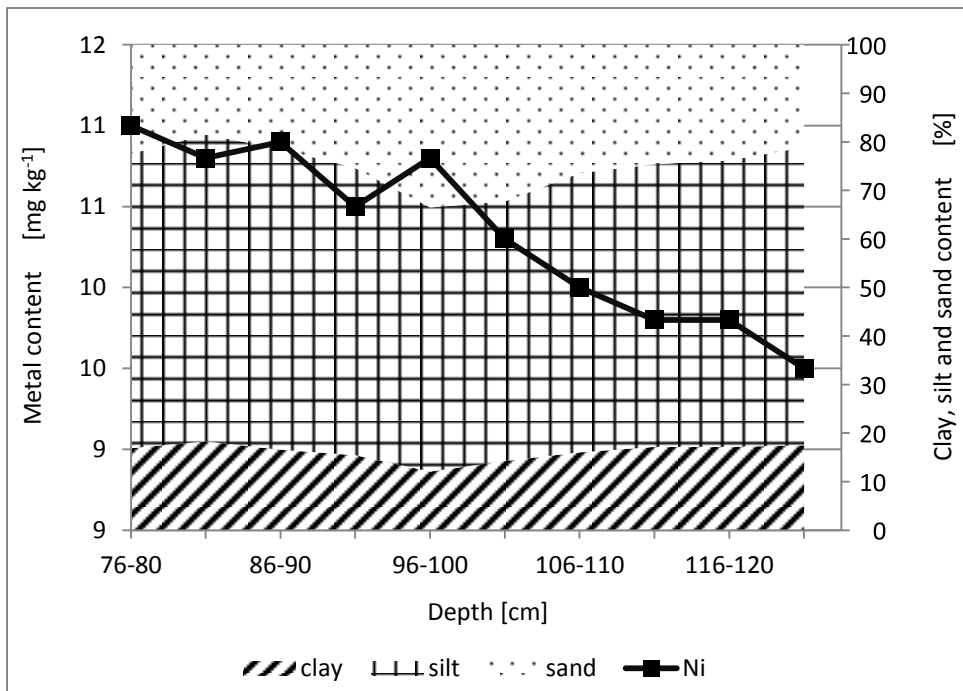
Obrázek 7. Koncentrace Cu ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



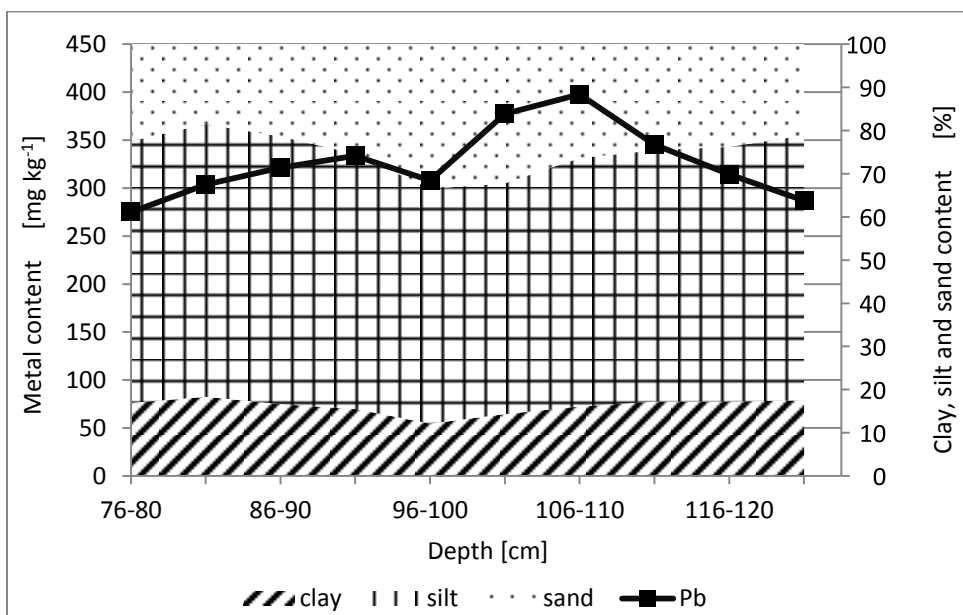
Obrázek 8. Koncentrace Hg ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



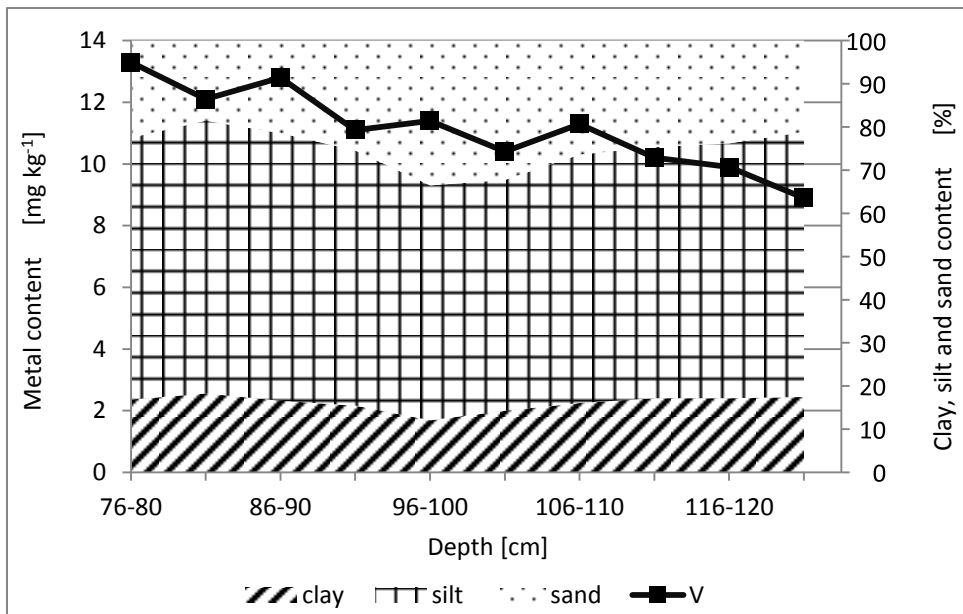
Obrázek 9. Koncentrace Mo ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



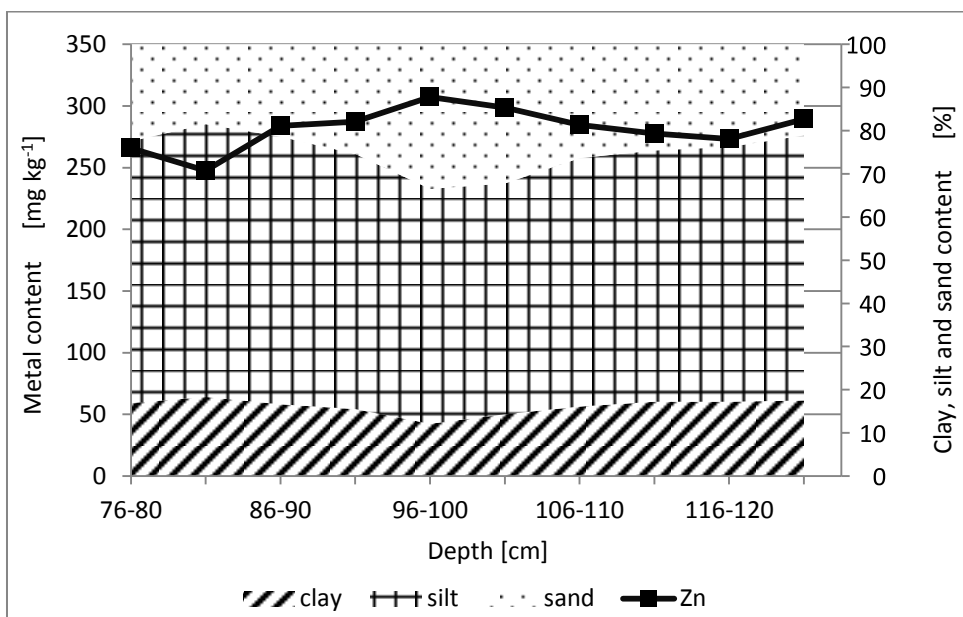
Obrázek 10. Koncentrace Ni ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



Obrázek 11. Koncentrace Pb ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.

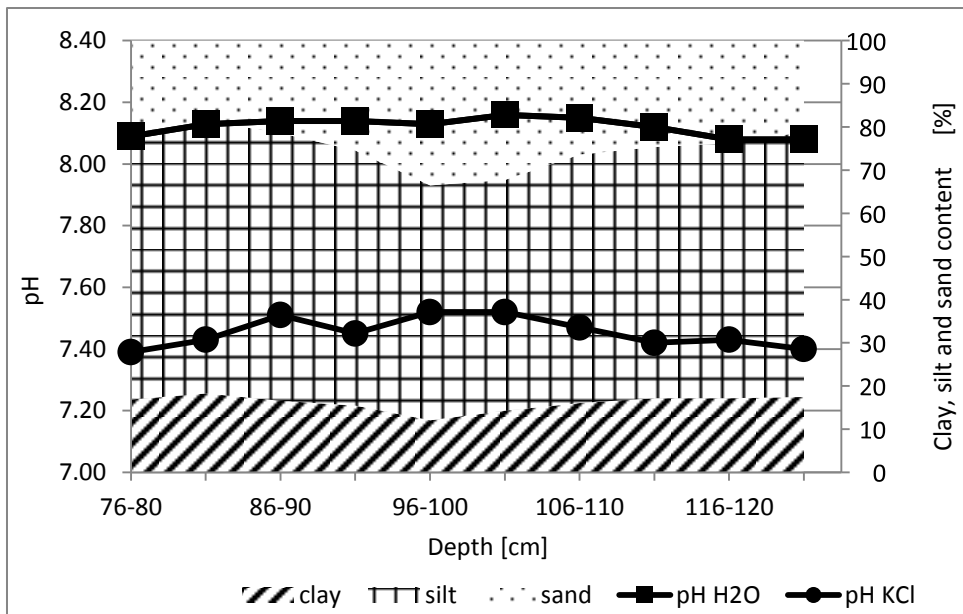


Obrázek 12. Koncentrace V ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.

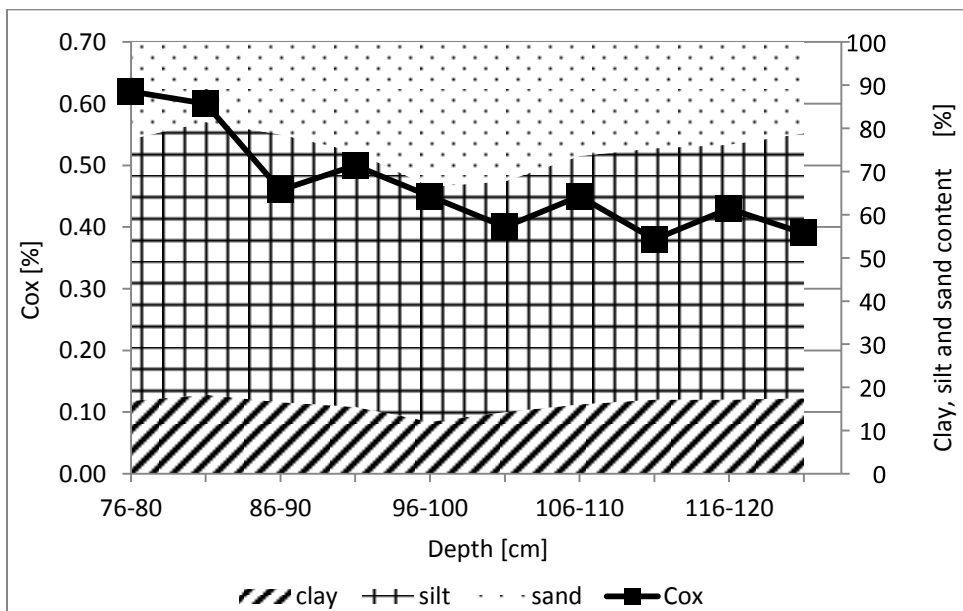


Obrázek 13. Koncentrace Zn ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.





Obrázek 14. Hodnoty pH ve vzorcích z lokality Mladý Hlízov.



Obrázek 15. Obsah oxidovatelného uhlíku ze vzorků z lokality Mladý Hlízov.

#### 11.2.4. Závěr

Analýza vzorků z vertikálního profilu u Mladého Hlízova nepřinesla výsledky podobné těm ze Svatoanenského rybníka. Nebylo zjištěno žádné podobné seskupení prvků se stejným trendem vývoje koncentrací jako u Svatoanenského rybníka. Překvapila nezávislost koncentrací prvků na pH a Cox. Prvky zaznamenávající shodu (například tvar křivky Zn s pH) jsou spíše výjimkou. Rovněž zajímavým, nicméně patrně lokálním jevem je korelace mezi As, písčitou frakcí a magnetickou susceptibilitou.

### 11.3. Přílohy k výzkumu Metaanalýza

#### 11.3.1. Text publikované studie

Tato studie byla přijata k publikaci v časopisu Journal of Soils and Sediments, publikováno „first online“ 16. prosince 2015, tiskem v květnovém čísle roku 2016.

Citace:

Horák, J. – Hejcman, M. 2016: 800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic) – spatial and multivariate meta analysis of contamination studies. Journal of Soils and Sediments 16. 1584-1598.

Link: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11368-015-1328-7>

800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic) – spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies

**Jan Horák • Michal Hejcman**

J. Horák (✉) · M. Hejcman

Department of Ecology, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences,  
Kamýcká 129, 165 21 Prague 6 - Suchdol, the Czech Republic  
e-mail: horakjan@fzp.czu.cz

(✉) **Corresponding author:**

Jan Horák

e-mail: horakjan@fzp.czu.cz

phone: +420 724 226 158

## Abstract

**Purpose:** Kutná Hora was a centre of medieval mining and remains an important contamination source in the present day. Surprisingly, very little attention has been paid to the associated contamination. Although some studies have been performed, the majority of information regarding contamination is only accessible in the archives and no overview has been published. The purpose of this study is to perform a meta-analysis of all accessible data and to shed light on this topic.

**Materials and methods:** The data mainly come from analyses of HNO<sub>3</sub> solutions of sediments. We used statistical analyses (exploratory data analysis, PCA). The results were visualised and evaluated in the GIS environment.

**Results and discussion:** The complex of heavy metals: As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V, Zn can be divided into three main groups of different interpretation 1) uninfluenced by mining activities – Be, Co, Cr, Hg, V; 2) smelting processes – Cu, Pb, Zn; 3) mining – As and Cd. These groups also show different spatial distribution patterns, absolute concentration values and binding with different environmental types – landscape features.

**Conclusions:** The contamination of Kutná Hora can be characterised by elements grouping and also by spatial diversification. This could be used in future research as a bearer of proxy information.

Surprisingly, it also seems that the spatial range of contamination of sediments could be shorter than is generally presumed.

**Keywords** Alluvial development • GIS analysis • Historical contamination • Human impact • Spatial dispersion • Trace elements • Landscape features • Proxy information

## 1. Introduction

Mining and smelting activities influence landscape characteristics in both space and time. Contamination is one of the heavily studied topics linked with mining and smelting. Almost every region, where these activities took place, is being studied. Although regions of past historical mining are not the exception, the majority of contamination studies are focused on contamination over the last two hundred years – since the beginning of the industrial era (e.g. Knox 2006; Mihaljevič et al. 2006; Bábek et al. 2011; Bing et al. 2011). The relevance of older contamination lies not only in the historical view – even old remnants of mining and smelting can function as a secondary source of contamination (e.g. Förstner et al. 2004).

There are many regions of historical mining and smelting activities in Central Europe (for historical, see e.g. Hrubý 2011). There are numerous contamination studies concerning southern Poland (Macklin and Klimek 1992; Aleksander-Kwaterczak and Rybicka 2004; Ciszewski 2004; Ciszewski et al. 2012; Tyszka et al. 2014). Within the Czech Republic, there have been a number of studies focused on the Příbram region (Ettler et al. 2004; Ettler et al. 2006; Ettler et al. 2009a) or Morava River basin (Hilscherová et al. 2007; Bábek et al. 2008; Nováková et al. 2013).

Nevertheless, only a few studies have been published on the topic of contamination in the region of Kutná Hora (Fig. 1). Kutná Hora was one of the main centres of mining and smelting in the central European region in the era from the 13<sup>th</sup> to 16<sup>th</sup> century. Later, it was of lesser and decreasing importance, but it lasted almost continually until the last decade of the 20<sup>th</sup> century. There are also studies (published mostly in Czech or even unpublished) focusing mostly on geological and mineralogical topics (Novák and Vrbová 1996; Ondruš et al. 1999; Pauliš 1998; for lists of literature, see Pauliš 1999a, 1999b, 2000b), and a few studies on topics of contamination influence on plants, animals and people (Zýka 1977, 1979). The situation has got better in recent years (Horák and Hejzman 2013; Kocourková-Víšková et al. 2015; Králová et al 2010; Vondráčková et al 2013; Ash et al. 2014). Contamination studies have been performed since the 1990s, but mostly only for hygienic purposes. These studies have not been published; they are only accessible in the archives. This lack of published contamination studies of one of the most important mining centres of Central Europe is surprising. Another historical mining centre in the Czech Republic – Příbram region, is paid more

attention (e. g. Ettler et al. 2004; 2005; 2006; 2009a; 2009b; Mihaljevič et al. 2006; Vítková et al. 2009).

Contamination is studied for many reasons. The first reason is the contamination itself, and then the sources of contamination – recent sources (Terrado et al. 2006; Xiao and Ji 2007) and the sources with origin in the past (Förstner et al. 2004; Lottermoser 2002). Also, multivariate and GIS analyses of trace element concentrations are used for differentiation of the spatial patterns of different activities, differently contaminated sediments and so on. Contamination data are used more as proxy information. The majority of such studies only focus on surface strata of sediments (Fachinelli et al. 2001; Liu et al. 2006; Sollito et al. 2010). The focus to study both vertical and horizontal aspects (trends, distribution, abrupt changes) of contamination in sedimentary bodies (e.g. alluvial plains) is rarer (Park and Vlek 2002; Hürkamp et al. 2009). Contamination data are used as landscape development proxy information, regarding not only its localisation (Dennis et al. 2009), but also its connection with landscape features (Macklin and Klimek 1992; Klimek 1996; Horák and Hejcman 2013), i. e. specific contamination levels or composition in different parts of landscape (e.g., an alluvial plain diversified horizontally by a flood-control dam, or vertically by changes in sedimentation). There have also been studies dealing with contamination development over long periods of time (Thorndycraft et al. 2004; Grattan et al. 2007; Thevenon et al. 2011). The contamination data are also used as proxy information in archaeological stratigraphy (Hudson-Edwards et al. 1999).

We decided to collect all of the data and perform a meta-analysis. The aims were focused on both the general survey of the situation and the assessment of potential contamination information to be used as proxy data for other types of research (mainly landscape history, sedimentation markers and so on). The Kutná Hora region has a potential for the studies of contamination itself (e. g. Vondráčková et al. 2014) and also of contamination as landscape development proxy information (e. g. Lipský et al. 2011). Despite this potential and the studies (non-numerous) already performed in the region, the knowledge about contamination in Kutná Hora region remains on general level. The composition of contamination elements, or its spatial distribution, remains unknown. We would like to use the contamination data as proxy information in future studies in Kutná hora region, this study thus aims to provide answer about its usability in this way. But the information about contamination itself should be useful in other fields, such as environment protection and remediation (Kutná Hora is a town of ca 20 thousands inhabitants), ecological topics (spatial distribution of plant damage / resistance) and so on. The aims of this paper were: 1) To present the current state of contamination data in the region, as its presentation and general knowledge / availability do not correspond to its importance; 2) To provide answers to the following questions: a) Can we distinguish more types of contamination (factors by factor analysis)? This is crucial for using contamination data as proxy

information; b) Are these factors spatially (horizontally) and chronologically (vertically) differentiated and thus usable i.e. as marker of stratigraphic positions? c) Can we associate different types of contamination with specific environments, e.g. fluvial sediments, mine drainage channels, slopes of Kaňk Mountain (mining area mountain), Old Klejnárka alluvial sediments? d) Is there a real contrast pattern of Vanadium – opposition to other elements as it was observed previously (Horák and Hejčman 2013)? Could it be used as distinctive proxy information or a stratigraphic marker in this region?

## 2. Materials and methods

### 2.1. Study area

The studied area was situated in the surroundings of Kutná Hora town in central Bohemia (Fig. 1; coordinates: 49°56'57"N, 15°16'03"E). The area is dominated by Kaňk Mountain (352 m above sea level; Fig. 1), which is surrounded by flat landscape of its foothills and floodplains of Vrchlice, Klejnárka and smaller streams (Fig. 1, No. 16-21), flowing to the Labe (Elbe) River (Fig. 1, No. 15). All of these places were affected by mining contamination and have been studied by many researchers. The geological bedrock of the area is formed mainly by Quaternary sediments covering the Mesozoic rocks (sandstones, siltstones, and claystones, all partly calcareous). Only Kaňk Mountain is formed partly by Paleozoic or Precambrian rocks (gneiss of various kinds - both types of mica, biotitic and micacitic gneiss, micacites, migmatites and migmatitised orthogneiss) and partly by Mesozoic rocks (marlstones and siltstones). For the geological and soil maps, please see Supplementary Online Material, directory maps\_general.

The Quaternary cover is comprised of sands and gravels of terraces (slopes of Kaňk Mountain, southern and eastern borders of the study area), and loess and loessic sediments (mainly in the southern part of the study area). There are also deluvial sediments on the Kaňk slopes and on the foothills of ridges bordering the area on the East. About half of the area is formed of floodplain alluvia of the Labe, Klejnárka and Vrchlice Rivers. The Labe River valley is also covered by aeolian sands.

The geology of Kaňk Mountain, from the mining point of view, is generally divided into two groups: northern and southern ore zones, which are differentiated by the degree of metamorphism. The northern group is formed by migmatites and migmatitised orthogneiss, while the southern, less metamorphosed part is mainly formed of micacites. The main metal-bearing minerals of northern group are sulphides of As, Cu, Fe, Pb and Zn. The metal-bearing minerals of the southern group are mainly native Ag and high quality ores with minerals such as tetraedrite-freibergite, argentite, proustite and also galena (Bartoš 2004, for detailed lists of minerals, see Malec and Pauliš 2000; Pauliš 1998). The northern group is mainly located in the Kaňk Mountain area (Fig. 1, around No. 12),

while the southern group is located in the historic centre of Kutná Hora town and southwards (Fig. 1, No. 11). A substantial part of Kutná Hora minerals is made up by secondary minerals, mostly originating on mining heaps. Four minerals of As were firstly observed here: bukovskýite, kaňkit, parascorodite and zýkait (Čech et al. 1976; Čech et al. 1978; Novák et al. 1967; Ondruš et al. 1999). Secondary mineralization is usually mentioned mainly with mining heaps on Kaňk Mountain. There were also heaps (mainly slag heaps) in the southern part of the mining district in the Vrchlice River valley, but these mostly ceased to exist being reused as terrain levelling material (Malec et al. 1999). Mineral parageneses are described mainly in work of Pauliš (1998).

The main soil types in the alluvium and flat parts of the area are Fluvisols, Phaeozems, Chernozems and Luvisols (see Supplementary Online Material, directory maps\_general), on the slopes there are mainly Leptosols (partly rendzic and calcic). Average annual air temperature is between 8 and 9°C and the average annual precipitation is between 550 and 600 mm (Tolasz et al. 2007; CENIA 2013, Czech Geological Survey 2015).

## 2.2. History of mining

The mining in this region started in the 13th century. The first boom bound up with Ag mining was reached in the 14th century, while the 15th century brought a decrease in production. The second peak was reached in the 16th century (the main product was Cu), and then the mining decreased rapidly with only sporadic attempts at renewal until the 20<sup>th</sup> century. Then there was mining in the Turkaňk mine on NE slopes of Kaňk Mountain until the 1990s (Kořan 1950; Houdková 1960; Pauliš 2000a; Bílek 2001; Bartoš 2004; for information about other literature sources, see Supplementary Online Material).

## 2.3. History of research and data characterisation

Most of the research in the region has been performed in the last 60 years. Most of the knowledge was very well summarised in the study by Bartoš (2004), with a detailed bibliography. The research focused on contamination has been performed mainly in the last 20 years. The general situation was summarised by Pauliš (2000a) and Malec (1999, 2003), where some previously published studies were also cited.

In our meta-analysis, we used our vertical profile sampling data from the site of St Anne`s fishpond (Horák and Hejcman 2013) and the site of Mladý Hlízov (Fig. 1, indicated by exclamation marks); we also used the data from Klejnárka and Labe confluence (Fig. 1, environment 10). We also used other studies: Hauptman 1995; Malec and Pauliš 1995; Malec and Štefan and Rezek 1999; Malec and Rezek 2000, 2001; Kozubek and Pácal 2003; Hušpauer 2004. Please see also the map depicting the source

study of sampling sites used in this meta-analysis in Supplementary Online Material, directory maps\_general.

All presented data were obtained by extraction in HNO<sub>3</sub> solution. Other characteristics of the data complex are diversified - sampling site environment, analysed variables, and method of sampling (different depths, horizontal and vertical sampling, number of samples per site). There are only few connections between elements concentrations and its mineral origin in the source studies without quantification. For the general state of data of As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V, and Zn, see Table 1. We labelled these elements as “main elements”, because they dominate the analysed variables. Other variables analysed in the source studies (in far lesser numbers) are: pH, Fe, Mo, Ni, Sb, grain fraction content, and magnetic susceptibility. Only a small part of the samples (83 samples) came from sediments deeper than 30 cm. All data presented in the study are values of mg\*kg<sup>-1</sup> after HNO<sub>3</sub> extraction (Table 1) except for the transformed data in group 1 (log10 transformed) and the data in groups 2 and 3 (clr transformed data). For more information and data, please see section 2.4 Methods of analysis and also see Supplementary Online Material.

## 2.4. Methods of analysis

### 2.4.1 Samples complexes

We used three input data complexes (marked as group 1, 2, 3 or G1, G2, G3), because the data were very heterogeneous. The basic complex (group 1 or G1) was made up by all “main elements” As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn and also all samples (478). This group contained many “no data” values. The second group (group 2 or G2) was made up by all “main elements” as well, but it was restricted only to samples, in which all the elements were recorded. Therefore there were only 218 samples in the second group. The last group (group 3 or G3) was made up by 5 elements (As, Cd, Cu, Pb and Zn) which were all recorded in at least 254 samples. We also performed analyses of other samples (following the pattern “the less analysed variables, the more analysed samples”), but these did not bring more information, therefore we did not include them into the paper.

### 2.4.2 Statistical analyses and GIS interpolations

The input data was made up of 10 variables and 478 samples. In this data complex, there were many “no data” data points (see Table 1). Therefore we divided the complex into three groups (G1- G3) and managed them differently. The geochemical data can be generally characterised as (usually) of non-normal distribution (Limpert et al 2001; Reimann and Filzmoser 2000) and as compositional data (Reimann et al. 2008; Reimann et al. 2012). According to Reimann et al. 2008, we decided to preferably use clr-transformed data (see lower).



Group 1 contained many “no data” values therefore we decided not to perform multivariate analyses of this group. The elements were treated separately; we performed the analyses on concentration values as well as on log<sub>10</sub> transformed values. We performed basic boxplot and histogram visualisation of data and table presentation of main measures. We used median and median absolute deviation (MAD) instead of mean and standard deviation to describe the location and scale characteristics following recommendation by Reimann et al. (2005; 2008). To compare the differences between the types of environment, we used simple boxplot and histograms instead of ANOVA, since the homoscedasticity of the data was questionable (please see plots and their description in Supplementary Online Material, directory G1=all and file Supplementary Online Material info). We performed interpolation of the concentration values of the elements (Fig. 2, for all elements in coloured and higher resolution version, see Supplementary Online Material, directory G1=all).

Group 2 consisted of the same 10 elements, but we reduced the number of samples to 218. Therefore, there were no blank cells in the data matrix. We worked only with clr-transformed values in this group. Abbreviation “clr” stands for centred log-ratio: the data were divided by a geometric mean of the whole matrix and then the values were log<sub>10</sub> transformed. This process helps to avoid problems with compositional data, where the variable cannot reach any value, but is limited by values of other variables (Reimann et al. 2008). Beside analyses by boxplots, histograms and residuals, we also performed multivariate analyses. We used principal component analysis (PCA) with the elements’ clr transformed data as variables, and with the types of environment as supplementary environment variable. For PCA results, please see Supplementary Online Material, file Tables. Group 3 was made by lowering the number of variables (As, Cd, Cu, Pb and Zn) with simultaneous increase of samples to 254. We performed the same analyses as in group 2.

We tried to avoid problems of using data which do not fulfil the assumptions of parametric tests by avoiding these tests (e. g. using boxplots instead of ANOVA) or by using transformed data. Possible violation of the assumption of data inter-independency could not be solved by us, as this belongs to data sampling design. We could think that using samples from one vertical soil profiles could violate this assumption, but there are minority of such samples. Majority come from different sites or from vertical profiles of alluvial sediments, which is quite a different situation than the usual soil profile. Moreover, the samples from soil profiles come in majority from very different depths and we cannot easily relate samples from topsoil and from C horizons (Reimann et al. 2005). Geochemical samples usually are spatially correlated and this should be taken into account in interpretations (Reimann et al. 2008). There is also a possibility to avoid the problems of PCA and inter-independency of samples by not using these analyses and performing only the basic exploratory data analysis with visual checking of concentration maps. We performed the boxplots, histograms, residuals plots and

summary tables in R, version 3.1.2 (2014-10-31) -- "Pumpkin Helmet" Copyright (C) 2014 The R Foundation for Statistical Computing (R Core Team 2014). PCA was performed on Statistica 12.0 (www.statsoft.com). We used kriging by ArcGIS 10.1 for interpolations and map visualisations.

#### 2.4.3 Environment types

We distinguished eight types of environment (see Fig. 1 and Table 1). Type 1 marked the Kaňk Mountain area – hilltop and slopes. Type 2 marked the samples directly and literally coming from material from slags and heaps. Type 3 was represented by samples coming from channels and channel sediments of drain channels coming from the mines. Type 4 marked the samples coming from the 30 m buffer of the drains. Type 5 marked the samples from “plain”. It was a relatively flat landscape around Kaňk Mountain. Type 6 is made up of samples coming from the floodplain and the channel of Old Klejnárka. Type 7 is represented by samples coming from the Labe River floodplain and channel. Type 10 was made of samples coming from confluence of the Klejnárka and Labe Rivers.

### 3. Results

#### 3.1. Multivariate analyses – principal component analysis and factor analysis

PCA of group 2 data extracted two main components (explaining 84 % of variability). All variables were negatively correlated to the first one. The second component (explaining 32 %) divided the variables into these subgroups: negatively correlated As, Cd, Cu, Pb and Zn; positively correlated Be, Co, Cr, Hg, V and types of environment. PCA of group 3 extracted one main component explaining 77 % of variability. The elements were negatively correlated to this component, while types of environment stood separately as not correlated to this component. As and Cd stood separately on other axes. For the results of both PCA, please see Supplementary Online Material, file Tables.

#### 3.2. Concentrations and transformed values in types of environments

Group 1 allowed us to compare majority of types of environment, especially in cases of As, Cd, Cu, Pb and Zn (please see Supplementary Online Material). Boxplots generally present the same situation as the results of PCA: some of the elements did not respect the environment types (or only slightly), some of them did respect it well (Be, Co, Cr, Hg and V). The reason for positive correlation with the component two of PCA was the radically distinctive pattern between the environments 1 and 5 against the environments 6 and 10. As and Cd reached the highest values in the environments 2, 3 and 4. Cu, Pb and Zn were the highest in the environment 2. We observed no important distinctiveness of elements values according to environment types. Histograms of some of the elements (Cd, Cu, Pb and Zn) indicated that there could be two populations of concentration values (especially in the environments 6 and 10). We compared concentration values with data of mean

cadastral values in the Kutná Hora region, presented by Sářka and Malec (2002). The values (of Cd, Cr, Cu, Hg, Pb and Zn) coming from Kutná Hora were higher than those from the surrounding cadastral areas. Only the values of Cr from Kutná Hora were the same as those of the surroundings. Situation in groups 2 and 3 was similar.

### 3.3. Interpolation of element concentrations and of factor scores

Group 1 (Fig. 2, for all elements, please see Supplementary Online Material, directory G1=all) repeated the PCA division. Some elements were clearly manifested mainly in mining area: As and Cd on Kaňk and its southern neighbourhood, Cu, Pb and Zn mainly in the areas to the south and southeast from Kutná Hora centre. Strong manifestation of As in the area of Beránka stream was determined by extreme concentrations of contaminants in the area of old mining drift mouth opening to Beránka stream. Other elements were clearly spatially linked with different regions: they were manifested mainly in the area of confluence of the Klejnárka and Labe Rivers, and in some cases also in the area of St. Anne's fishpond (Be). Unlike boxplots, spatial diversity was much better manifested than the diversity between environmental types. Group 2 (Fig. 3) reached very similar results, maybe even worse. The number of input samples was lower and they were clearly missing in the area of historical centre of Kutná Hora. Group 3 (Fig. 4) showed probably the most interesting results. The values of Cd after clr transformation revealed unforeseen spatial structure not detectable on interpolation of concentrations or of clr transformed, but not numerous samples.

### 3.4. Vertical development of contamination – historical view on contamination

The profile of St Anne's fishpond site was replaced with an artificial dam in the 16<sup>th</sup> century (Horák and Hejcman 2013). This profile recorded contamination; its pattern was interpreted as a record of mining activities. The results were different from the findings presented here: the record was made by Be, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn; i.e. elements were strictly divided into two groups. The profile from Mladý Hlízov comes from open landscape alluvium. It recorded no clear pattern; also, it is different from other data when looking at PCA results (no close relations or clear patterns among elements, no clusters of samples) and factor analysis (mixture of elements). The samples from Mladý Hlízov were in agreement with other topsoil samples from the studied region.

## 4. Discussion

### 4.1. Elements concentrations, parts of elements complex, spatial distribution

The whole complex of elements was divided into 3 parts for interpolation: 1) elements not related to Kutná Hora geology and mining processes (Be, Co, Cr, Hg and V) and Kutná Hora contaminants: 2) Cu, Pb, Zn, 3) As, Cd.

Elements not related to Kutná Hora geology and mining – we interpreted this part as not influenced by Kutná Hora mining processes or the anthropogenic disturbances of environment. It was due to its homogeneity in the region and the rapid and distinctive change of values on the eastern and northern frontiers of the researched area. All of these elements were evenly distributed, with a very small decreasing gradient from Kaňk Mountain area or Kaňk Mountain/Kutná Hora area to the Labe River, where it rapidly increased. We compared the values of Cr (see Table 1) to mean cadastral values presented by Sáňka and Malec (2002):  $4.36 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ . Also, Malec and Pauliš (1995) stated that Cr concentrations were similar to background in Kutná Hora region. These elements (except for Hg) led us to interpret them as natural background (i. e. uninfluenced by human activity), but this term should be used with values, not the elements themselves.

The presence of Hg in this part is not surprising considering the spatial distribution presented on maps. Concentrations of Hg in Kutná Hora region (without the high values from its frontiers i. e. without the environment 10) corresponded with the findings of Malec and Pauliš (1995): Hg values were similar to background and surroundings – the mean of the studied area was  $0.12 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , while the mean of cadastral averages was  $0.09 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  (Sáňka and Malec 2002). Its interpolated values were very homogenous and probably not influenced by focal activities and processes. The values from the confluence area (environment 10) were all outstandingly higher than other values (mean of the environment 10 was  $4.34 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ; mean of the studied area with the environment 10 was  $2.05 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). We interpreted this as contamination not associated with Kutná Hora mining. It was probably local contamination or contamination which came from the Labe River catchment.

The contamination part of Cu, Pb and Zn was spatially related mainly to the southern part of the mining region; it was closely related to the environment of slags and slag heaps. Secondary places were the western parts of Kaňk Mountain area (where also were the slag heaps) and mainly the areas alongside the Vrchlice and Klejnárka streams. We do not know why these elements (primarily Cu and Pb) show low values and manifest on Kaňk Mountain. Both are found in the ores (Cu was the main product of the second wave of mining after the first half of the 15<sup>th</sup> century). Pb was found frequently, mainly in the form of galena (PbS). This is probably due to the use of Pb in the processing of Ag and the elimination of Cu from mining areas. We interpreted this part as a representative of processing activities more than of mining. However, there was also an indication of closer relation to ores of Pb and Zn: higher concentrations in the environment 3 (see boxplots in Supplementary Online Material, directories G1=all, G3\_5\_elements) and a note by Kozubek and Pácal (2003) about higher values of Zn in Beránka stream.

The contamination parts of As and Cd reached their highest values on Kaňk Mountain top and hillsides, and around the Vrchlice River (interpolation maps of group 2); extreme values of As have been recorded in the outfalls of the mines draining the system. The connection with environments

led to this part being interpreted as a representative of mining activities (due to the high values in drains and heaps on Kaňk and its surroundings). As and Cd were joined in interpretation mainly by their bond to Kaňk Mountain area. The spatial distribution of As and Cd led us to interpret it as representative of the source area and its rocks and material, as well as of the initial steps of processing, i.e. mining. However, there were also differences – Cd was also bound more to slag and heap materials like Cu, Pb and Zn (see interpolation of Cd in group 3 in Supplementary Online Material).

The tight relationship of As and Cd is in opposition to the previous finding of Malec et al. (1999), who found tight correlations between As and Pb and between Cd and Zn. The presented meta-analysis found (in the environment 2 – slags and heaps) only two significant correlations with  $p < 0.05$ : As-Cd (0.71) and Cd-Pb (-0.64). Other correlations among As, Cd, Cu, Pb and Zn were not significant with all coefficients less than 0.5. But we should mention here as well, that it is questionable to use linear correlation between two variables in compositional data (Reimann et al. 2008). Kozubek and Pácal (2003) mentioned an uncontrolled outflow of mine water from shafts to the Beránka stream, leading to an increase in the concentrations of As, Cd, Fe, Zn and sulphates in this area. However, only As concentrations were measured there (see Fig. 1, Beránka stream No. 21).

This interpretation of elemental complex can be compared to other similar studies (even though they do not focus on historical mining). Studies with mainly similar results are: Bednářová et al. (2013) (Natural: Ni, Co, V; Anthropogenic: Cu, Pb, Zn; Anthropogenic: Cr, Cd, Sb, Hg), Bindler et al. (2011) (N: Fe, Zr; A: Cu, Zn), Bing et al. (2011) (N: Cr; A: Cd, Cu, Hg, Pb, Zn), Costa (2011) (A: Cu, Hg, Pb, Zn), Davis et al. (2009) (N: Ba, Be, Mn; A: Hg, Pb; N/A: As, Cr, Cu, Ni), Delgado et al. (2010) (N: Al, Fe, Mn, Co, Cr; A: As, Cd, Cu, Pb, Ni, Zn), Facchinelli et al. (2001) (N: Co, Cr, Ni; A: Cu, Pb, Zn), Gu et al. (2012) (N: Fe, Al, Li, Co; A: Cu, Hg, N, P, Pb, Sr, Zn), and Sollito et al. (2010) (N: Ca, Ni; A: Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) and studies with partially similar or not similar results are: Lee et al. (2006) (urban N: Co, Al, Ca, Mn, Mg, Fe; A: Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn; suburban N: Cr, Co, Ni, Al, Mg, Fe; N/A: Cd, Cu, Pb, Zn, Ca, Mn; country N: Cd, Cr, Ni, Fe, Al; N/A: Co, Cu, Pb, Zn, Ca, Mg, Mn), and Luo et al. (2010) (N: Cd, Cu, Zn, Ni; A: As, Cr, Ni, Pb). The profile of Veselý and Gürtlerová (1996) reached similar results: Be, Co, Cr, Ni, and Rb were in the natural group, Ag and Pb were influenced by mining, and Cd, Hg and Zr were influenced mainly by sorbents content; hence, this was not interpreted clearly.

#### 4.2. Spatial distribution of contamination

There were some patterns of spatial distribution distinguished. Almost all contamination elements were distributed along Vrchlice and Klejnárka streams. As and Cd were also distributed along Šífovka stream (Fig. 1, No. 20). Surprisingly, they reached minimal values along Hořanský stream (Fig. 1, No. 16). It seemed that the Kutná Hora contamination could influence the environment downstream of

the Labe River. However, this influence should be verified, not only for Hořanský stream. We could see that the elements in the area of confluence (environment 10) were represented by values comparable to those from the environment 5 (plains). In some cases, these values were even higher (Cd, Hg). These higher values were probably the result of other contamination sources than Kutná Hora mining. The values of As decreased in the Labe floodplain; the values of Cu, Pb and Zn indicated a spatial heterogeneity there.

This can be interpreted in the following ways: a) geochemical characteristics of the Labe River alluvium are different and the mining traces are diluted here, b) the majority of samples come from topsoil, which is less influenced by mining than the deeper and older levels, c) mining contamination factors are still well readable in the Labe River alluvium, but this record is spatially restricted – the analysed samples come from places, where not only contaminated sediments from different parts of the Labe catchment are found, and d) mining contamination factors can still be readable in the Labe River alluvium, but modern activities (ploughing) cause the dilution of this trace.

Other researches from the Czech Republic showed that contaminants have different abilities to disperse; some of them can be successfully identified kilometres away from the source (Příbram region, see e.g. Ettler et al. 2006).

This finding has great importance for the general study of contamination in river alluvium. Can we interpret all higher values of trace elements downstream in the Labe River sediments as an influence of Kutná Hora mining? Or, can we interpret the hiatus of low values between two high values as a result of a decrease in mining/contamination activity, or is it only sediment coming from uncontaminated parts of the river catchment? The finding about different ability to disperse of Cu (low), Pb (high) and Zn (medium) alongside water streams was not similar to the findings of Malec (2003): the high ability to disperse (sulphates of Zn and Cd), medium (As, Cu), and low (Ag, Pb, Sb). There were differences in classification of Cu, Pb and Zn. But it has to be mentioned that this classification was not based on quantified data. It also has to be mentioned that possible dispersion along the streams should be verified to avoid possible false signal based on sampling pattern. Also, some of the most contaminating activities – smelting areas – were naturally placed in the Vrchlice River valley. Therefore the gradients of concentrations could be based on the gradients of activities. The spatial distribution was also influenced not only by natural processes (river transport and sedimentation), but also by secondary anthropogenic activities (slag heaps material was used for terrain levelling mainly in the southern parts of the studied area – Malec et al. 1999; Pauliš 1998).

#### 4.3. Types of environment

The results of the environment-focused analyses have brought these findings: 1) the elements of part 1 (Be, Co, Cr, Hg, V) distinguished well differences in geology (probably) and could therefore be used for distinguishing sediments in the area of the Old Klejnárka River (eastern frontier of the studied area). A question was raised by landscape development research, whether or not the Old Klejnárka corresponds to the channel of the original Klejnárka. There is also a question of position of the Vrchlice River in medieval and early modern era. 2) Cu, Pb and Zn were very well distinguished in the environment type 2 (slags and heaps), especially in group 3 (see boxplots in Supplementary Online Material, directory G3\_5\_elements). They could be very well used for identification of slag material in the fields, where no terrain remnants of heap are visible. 3) Cd seemed to reflect very well the slag heaps in the interpolation of group 3 clr transformed values. 4) Drainages (type 3) and slag and heaps (type 2) were outstanding environments. The values from slags and heaps corresponded with values published in the study of one slag heap southern of Kutná Hora (Ash et al. 2014), with the exception of As, which reached ca. ten times lower values on this one slag heap. 5) There were no significant differences between Kaňk Mountain area and plains (the types 1 and 5 of environment). 6) The uninfluenced elements (Be, Co, Cr, Hg, V) should also be tested in the area of Kutná Hora, concerning their role in stratigraphy of historical terrains. These points have shown that the contamination data can be used as proxy information in landscape research not only by itself (values of concentrations), but also by its diversification into element complexes of different spatial distribution patterns. We would like to emphasize here the points 1, 3 and 6. On the other hand it seemed that As has no distinguished potential as it reached very similar values in boxplots in majority of the environment types.

It is also useful to study contamination together with the information about its localisation – its environment, landscape features and so on. Macklin and Klimek (1992) and Klimek (1996) analysed features such as modern floodplain, old floodplain with terminated flood activity (by dam construction), terrace niveaux and so on. Dennis et al. (2009) presented contamination distribution in floodplains following the pattern of previous channels, sporadic flooding channels and so on. Environmental types of landscape features are clearly distinguishable in contamination analyses.

#### 4.4. Vertical profiles

The profiles from St Anne's fishpond and Mladý Hlízov showed that contamination in deeper levels of alluvia can be different from the topsoil situation. The profile of St Anne's fishpond (Horák and Hejcman 2013) was interpreted as a record of mining contamination by Be, Co, Cr, Cu, Hg, Pb, V and Zn. It appears that the clear pattern was built-up by elements uninfluenced by mining and smelting activities. The development of contamination by As and Cd was not observed there. If the pattern

was misinterpreted, what was the cause of that pattern? Also, V opposition recorded that there was nothing observed anywhere else. This situation was not clear: it indicated sediment affiliation to conditions different from Kutná Hora despite its localisation to alluvia of the Klejnárka River. This suggested that the lower part of the Vrchlice River was originally placed where the Beránka stream is today. The site of Mladý Hlízov recorded different situations: no pattern or clustering. The profile near Kolín (several kilometres downstream of the Labe River) published by Veselý and Gürtlerová (1996) indicated that contamination could be identified further from the source, although the situation is affected by influences from different parts of the Labe catchment. However, this was in opposition to the interpolation of concentrations resulting in low values in the areas of the Klejnárka and Labe confluence.

## 5. Conclusions

The contamination in Kutná Hora region was divided into three main groups. These groups were then characterised by different spatial distribution and connection to different environmental types and possibly also by the ability to disperse through the landscape. The groups were: 1) Be, Co, Cr, Hg and V (not related to mining, homogeneously distributed in the region, rapid increase of concentrations in the frontier of the studied area, could be used as normalisation elements to contaminants); 2) Cu, Pb and Zn related primarily to processing and smelting activities, and partly to mining environments; 3) As and Cd (related to primary sources and Cd also to slag heaps, bound with historical mining activities on Kaňk Mountain and its nearest neighbourhood, low ability of dispersion).

Contamination was differentiated both horizontally and vertically. Some of the elements could be used as proxy information in landscape research (Be, Co, Cr, Hg, V), some of the elements can be used for identification sites of vanished slag heaps (Cu, Pb, Zn, after clr transformation also Cd). We also did not find any other complex of samples, where V would be manifested in the opposite pattern to other elements, apart from St. Anne's fishpond site (Horák and Hejzman 2013). Also changes in trends of contamination data values of vertical profiles in alluvial environments can be very rapid. This should be taken into account in interpretations.

## 6. Acknowledgements

This study was supported by grants of Internal Grant Agency of Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences in Prague, project no. 20144237. We would like to thank the reviewers for their useful and inspiring comments.



## 7. References

- Aleksander-Kwaterczak U, Rybicka H (2004) Rozmieszczenie metali ciężkich w pionowych profilach osadów rzecznych Małej Panwi. (Heavy metals distribution in the river sediment depth profile of the Mała Panew River (southern Poland)). *Geologia* 30:153-164
- Ash C, Borůvka L, Tejnecký V, Nikodem A, Šebek O, Drábek O (2014) Potentially toxic element distribution in soils from the Ag-smelting slag of Kutná Hora (Czech Republic): Descriptive and prediction analyses. *J Geochem Explor* 144:328-336
- Bábek O, Faměra M, Hilscherová K, Kalvoda J, Dobrovolný P, Sedláček J, Machát J, Holoubek I (2011) Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. *Catena* 87:281-290
- Bábek O, Hilscherová K, Nehyba S, Zeman J, Faměra M, Franců J, Holoubek I, Machát J, Klánová J (2008) Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. Morava River (Danube catchment area), Czech Republic. *J Soils Sediments* 8:165-176
- Bartoš M (2004): Středověké dobývání v Kutné Hoře. Der mittelalterlicher Bergbau in Kuttenberg. In: Nováček K (ed) *Těžba a zpracování drahých kovů: sídelní a technologické aspekty. The mining and processing of precious metals: settlement and technological aspects. Mediaevalia archaeologica* 6. Praha, Brno, Plzeň, pp 157-201
- Bednářová Z, Kuta J, Kohút L, Machat J, Klánová J, Holoubek I, Jarkovský J, Dušek L, Hilscherová K (2013) Spatial patterns and temporal changes of heavy metal distributions in river sediments in a region with multiple pollution sources. *J Soils Sediments* 13:1257-1269
- Bílek J (2001) Kutnohorské dolování 9. Historický přehled. K problematice poddolování, hald a Vrchlické přehrady. Kutná Hora mining 9. Historical overview. On problems of undermining, slag heaps and of the Vrchlice reservoir. Kutná Hora
- Bindler R, Segerström U, Petterson-Jensen I-M, Berg A, Hansson S, Holmström H, Olsson K, Renberg I (2011) Early medieval origins of iron mining and settlement in central Sweden: multiproxy analysis of sediment and peat records from the Norberg mining district. *J Archaeol Sci* 38:291-300
- Bing H, Wu Y, Sun Z, Yao S (2011) Historical trends of heavy metal contamination and their sources in lacustrine sediment from Xijiu Lake, Taihu Lake Catchment, China. *J Environ Sci* 23:1671-1678
- CENIA 2013: Online map server of Czech Environmental Information Agency. Available at: <http://geoportal.gov.cz/web/guest/map>
- Ciszewski D (2004) Pollution of Mała Panew River Sediments by Heavy Metals: Part I. Effect of Changes in River Bed Morphology. *Pol J Environ Stud* 13:589-595

- Ciszewski D, Kubsik U, Aleksander-Kwaterczak U (2012) Long-term dispersal of heavy metals in a catchment affected by historic lead and zinc mining. *J Soils Sediments* 12:1445-1462
- Costa D M (2011) Archaeo-environmental study of the Almas river: mining pollution and the Cerrado biome in the end of the nineteenth century in Mid-Western, Brazil. *J Archaeol Sci* 38:3497-3504
- Czech Geological Survey 2015: Online maps application. Available at: <http://www.geology.cz/extranet-eng/maps/online>
- Čech F, Jansa J, Novák F (1976) Kaňkite,  $\text{FeAsO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral. *Neues Jb Miner Abh* 9: 426-436
- Čech F, Jansa J, Novák F (1978) Zýkaite,  $\text{Fe}_4^{3+}(\text{AsO}_4)_3(\text{SO}_4)(\text{OH}) \cdot 15\text{H}_2\text{O}$ , a new mineral. *Neues Jb Miner Abh* 3: 134-144
- Davis HT, Aelion CM, McDermott S, Lawson AB (2009) Identifying natural and anthropogenic sources of metals in urban and rural soils using GIS-based data, PCA, and spatial interpolation. *Environ Pollut* 157:2378-2385
- Delgado J, Nieto JM, Boski T (2010) Analysis of the spatial variation of heavy metals in the Guadiana Estuary sediments (SW Iberian Peninsula) based on GIS-mapping techniques. *Estuar Coast Shelf Sci* 88:71-83
- Dennis IA, Coulthard TJ, Brewer P, Macklin MG (2009) The role of floodplains in attenuating contaminated sediment fluxes in formerly mined drainage basins. *Earth Surf Process Landf* 34:453-466
- Ettler V, Červinka R, Johan Z (2009a) Mineralogy of medieval slags from lead and silver smelting (Bohutín, Příbram district, Czech Republic): towards estimation of historical smelting conditions. *Archaeom* 51:987-1007
- Ettler V, Komárková M, Jehlička J, Coufal P, Hradil D, Machovič V, Delorme F (2004) Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions—implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere* 57:567-577
- 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 district of Příbram, Czech Republic. *Environ Pollut* 142:409-417
- Ettler V, Mihaljevič M, Šebek O, Strnad L (2005) Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *J Hazard Mater* 121: 149-157
- Ettler V, Vrtišková R, Mihaljevič M, Šebek O, Grygar T, Drahota P (2009b) Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids—Simulators of rhizospheric soil solutions. *J Hazard Mater* 170: 1264-1268
- Facchinelli A, Sachci E, Mallen L (2001) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify heavy metal sources in soils. *Environ Pollut* 114:313-324

- Förstner U, Heise S, Schwartz R, Westrich B, Ahlf W (2004) Historical contaminated sediments and soils at the river basin scale. Examples from the Elbe River catchment area. *J Soils Sediments* 4:247-260
- Grattan JP, Gilbertson DD, Hunt CO (2007) The local and global dimensions of metalliferous pollution derived from a reconstruction of an eight thousand year record of copper smelting and mining at a desert-mountain frontier in southern Jordan. *J Archaeol Sci* 34:83-110
- Gu Y-G, Wang Z-H, Lu S-H, Jiang S-J, Mu D-H, Shu Y-H (2012) Multivariate statistical and GIS-based approach to identify source of anthropogenic impacts on metallic elements in sediments from the mid Guangdong coasts, China. *Environ Pollut* 163:248-255
- Hauptman I (1995) Výsledky průzkumu obsahu rizikových prvků v lokalitách okresů Příbram, Kolín, Kutná Hora. The Results of research of risk elements content on sites of districts Příbram, Kolín, Kutná Hora. Unpublished study available at archive of Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský ([www.ukzuz.cz](http://www.ukzuz.cz)). Brno
- Hilscherová K, Dušek L, Kubík V, Čupr P, Hofman J, Klánová J, Holoubek I (2007) Redistribution of organic pollutants in river sediments and alluvial soils related to major floods. *J Soils Sediments* 7:167-177
- Horák J, Hejcman M (2013) Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. *Soil & Water Res* 8:77-86
- Houdková J (1960) Obchod s kutnohorskou mědí v druhé polovině 15. století. Příspěvky k dějinám Kutné Hory I. Trade with copper from Kutná Hora in second half of 15<sup>th</sup> century. Contributions to history of Kutná Hora I, pp 87-102
- Hrubý P (2011) Jihlava – Staré Hory. Archeologický výzkum středověkého důlního, úpravnického a obytného areálu v letech 2002-2006. Příspěvek ke studiu středověkého hornictví. Jihlava - Staré Hory (Iglau - Altenberg): archäologische Ausgrabungen des mittelalterlichen Bergbau-, Aufbereitungs- und Siedlungsplatzes in den Jahren 2002-2006: zum Studium des mittelalterlichen Erzbergbaus. *Dissertationes archaeologicae Brunenses/Pragensesque* 9. Praha, Brno
- Hudson-Edwards KA, Macklin MG, Finlayson R, Passmore DG (1999) Mediaeval Lead Pollution in the River Ouse at York, England. *J Archaeol Sci* 26: 809-819
- Hürkamp K, Raab T, Völkl J (2009) Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis. *Geomorphol* 110:28-36

- Hušpauer M (2004) Hlízov - Ověření obsahu vybraných těžkých kovů v půdách - lokality 1-3. Verification of content of chosen heavy metals in soils – sites 1-3. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 110293
- Klimek K (1996) Aluwia Rudy jako wskaźnik 1000-letniej degradacji Płaskowyżu Rybnickiego. In: Kostrzewski A (ed) Geneza, litologia i stratygrafia utworów czwartorzędowych, Tom II. Poznań, pp 155-166
- Knox JC (2006) Floodplain sedimentation in the Upper Mississippi Valley: Natural versus human accelerated. *Geomorphol* 79:286-310
- Kocourková-Víšková E, Loun J, Šrāček O, Houzar S, Filip J (2015) Secondary arsenic minerals and arsenic mobility in a historical waste rock pile at Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *Miner Petrol* 109: 17-33
- Kořan J (1950) Dějiny dolování v rudním okrsku kutnohorském. The History of mining in ore region of Kutná Hora. *Geotechnica* 11. Praha
- Kozubek P, Pácal Z (2003) Dořešení obsahu arzenu, kadmia a zinku v půdách a revize šlichových anomálií v prostoru mezi Kaňkem, Veletovem, Starým Kolínem, Hlízovem a Kaňkem. Solving of content of arsenic, cadmium and zinc in soils and revision of anomalies in area between Kaňk, Veletov, Starý Kolín, Hlízov and Kaňk. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 114122
- Králová L, Száková J, Kubík S, Tlustoš P, Balík J (2010) The variability of arsenic and other risk element uptake by individual plant species growing on contaminated soil. *Soil Sediment Contam* 19:617-634
- Lee CS, Li X, Shi W, Cheung SC, Thornton I (2006) Metal contamination in urban, suburban, and country park soils of Hong Kong: A study based on GIS and multivariate statistics. *Sci Total Environ* 356:45-61
- Limpert E, Stahel WA, Abbt M (2001) Log-normal Distributions across the Sciences: Keys and Clues. *BioScience* 51: 341-352
- Lipský Z, Šantrůčková M, Weber M, et. al. (2009) Vývoj krajiny Novodvorska a Žehušicka ve středních Čechách. Praha. Karolinum
- Liu X, Wu J, Xu J (2006) Characterising the risk assessment of heavy metals and sampling uncertainty analysis in paddy field by geostatistics and GIS. *Environ Pollut* 141:257-264
- Lottermoser BG (2002) Mobilization of heavy metals from historical smelting slag dumps, North Queensland, Australia. *Mineral Mag* 66:475-490

- Luo W, Lu Y, Zhang Y, Fu W, Wang B, Jiao W, Wang W, Tong X, Giesy JP (2010) Watershed-scale assessment of arsenic and metal contamination in the surface soils surrounding Miyun Reservoir, Beijing, China. *J Environ Manag* 91:2599-2607
- Macklin MG, Klimek K (1992) Dispersal, storage and transformation of metal-contaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland. *Appl Geogr* 12:7-30
- Malec J (1999) Komplexní zhodnocení starých hald po těžbě rud na Kutnohorsku. Comprehensive evaluation of old slag heaps of mining in Kutná Hora region. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 097359
- Malec J (2003) Orientační zhodnocení kontaminace prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory. Indicative evaluation of contamination of environment by arsenic and heavy metals in region of Kutná Hora. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 112196
- Malec J, Pauliš P (1995) Kontaminace zemědělských půd rizikovými prvky v kutnohorském rudním revíru. Kutná Hora. Contamination of agricultural soils by risk elements in Kutná Hora ore region. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 134685
- Malec J, Pauliš P (2000) Obsahy a nositelé stříbra v rudách z ložiska Kutná Hora. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 3: 29-35
- Malec J, Rezek K (2000) Posouzení dlouhodobého vlivu důlních vod a Fe-okrů s vysokým obsahem arsenu na vodoteče a přilehlé pozemky pod štolou "14 pomocníků" v Kutné Hoře. Evaluation of long-term impact of mine water and Fe-ochres with high content of arsenic on water streams and nearby areas under the drift of "14 helpers" in Kutná Hora. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 098972
- Malec J, Rezek K (2001) Formy vystupování As a Cd v kontaminovaných půdách v okolí Kutné Hory a faktory přirozené dekontaminace. Kutná Hora. The forms of arsenic and cadmium in contaminated soils in environs of Kutná Hora and natural factors of decontamination. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 101543

- Malec J, Štefan V, Rezek K (1999) Vliv složení starých hutních strusek z území kutnohorského revíru na kontaminaci horninového prostředí rizikovými prvky. The impact of composition of old smelting slags on the contamination of environment by risk elements. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 097360
- Mihaljevič M, Zuna M, Ettler V, Šebek O, Strnad L, Goliáš V (2006) Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Sci Total Environ* 372:334-344
- Novák F, Povonda P, Vtělenský J (1967) Bukovskýite,  $\text{Fe}^{3+}_2(\text{AsO}_4)(\text{SO}_4)(\text{OH})\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , from Kaňk, near Kutná Hora – a new mineral. *Acta Univ Carol, Geol* 4: 297-325
- Novák JK, Vrbová H (1996) Petrogenesis and geochemistry of mafic rocks from the Kutná Hora Crystalline Complex and the neighbouring part of the Rataje Micaschist Zone. *Geolines* 4: 1-41
- 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. *J Soils Sediments* 13:460-473
- Ondruš P, Skála R, Vít C, Veselovský F, Novák F, Jansa J (1999) Parascorodite,  $\text{FeAsO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  – a new mineral from Kaňk near Kutná Hora, Czech Republic. *Am Mineral* 84: 1439-1444
- Park SJ, Vlek PLG (2002) Environmental correlation of three-dimensional soil variability: a comparison of three adaptive techniques. *Geoderma* 109:117-140
- Pauliš P (1998) Minerály kutnohorského rudního revíru. Kuttna. Kutná Hora
- Pauliš P, (1999a) Literatura s geologicko-mineralogickou tematikou. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 1: 54-59
- Pauliš P, (1999b) Přehled montanistické literatury vztahující se k okresu Kutná Hora z let 1989-1998. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 2: 59-60
- Pauliš P (2000a) Intoxikace životního prostředí v kutnohorském rudním revíru. Intoxication of environment in Kutná Hora ore region. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 3:36-40
- Pauliš P, (2000b) Výběr z geologicko-mineralogické a historicko-montanistické literatury kutnohorského rudního revíru do roku 1988. Kutnohorsko – vlastivědný sborník 3:48-60
- R Core Team (2014) R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- Reimann C, Filzmoser P (2000) Normal and lognormal data distribution in geochemistry: death of a myth. Consequences for statistical treatment of geochemical and environmental data. *Environmental Geology* 39: 1001-1014

- Reimann C, Filzmoser P, Garrett RG (2005) Background and threshold: critical comparison of methods of determination. *Sci Total Environ* 346: 1-16
- Reimann C, Filzmoser P, Garrett R, Dutter R (2008) *Statistical Data Analysis Explained. Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley and Sons
- Reimann C, Filzmoser P, Fabian K, Hron K, Birke M, Demetriades A, Dinelli E, Ladenberger A and the GEMAS Project Team (2012) The concept of compositional data analysis in practice – Total major element concentrations in agricultural and grazing land soils of Europe. *Sci Total Environ* 426: 196-210
- Reimann C, Garrett RG (2005) Geochemical background – concept and reality. *Sci Total Environ* 350: 12-27
- Sáňka M, Malec J (2002) Přehled dosavadních poznatků o kontaminaci prostředí arsenem a těžkými kovy v okolí Kutné Hory a jejich orientační zhodnocení. The review of findings up to now of the contamination of environment by arsenic and heavy metals in environs of Kutná Hora and the indicative evaluation of them. Unpublished study available in archive of Geofond of Czech Geological Survey, Kostelní Street 26, Prague (<http://www.geology.cz/extranet-eng/services/lending-services/geofond-archive>) under signature P 111632
- Sollito D, Romic M, Castrignanò A, Romic D, Bakic H (2010) Assessing heavy metal contamination in soils of the Zagreb region (Northwest Croatia) using multivariate analysis. *Catena* 80:182-194
- Terrado M, Barceló D, Tauler R (2006) Identification and distribution of contamination sources in the Ebro river basin by chemometrics modelling coupled to geographical information systems. *Talanta* 70: 691-704
- Thevenon F, Guédron S, Chiaradia M, Loizeau J-L, Poté J (2011) (Pre-) historic changes in natural and anthropogenic heavy metals deposition inferred from two contrasting Swiss Alpine lakes. *Quat Sci Rev* 30:224-233
- Thorndycraft VR, Pirrie D, Brown AG (2004) Alluvial records of Medieval and Prehistoric tin mining on Dartmoor, Southwest England. *Geoarchaeol Int J* 19:219-236
- Tolasz R et al. (2007) *Climate Atlas of Czechia*. Prague, Olomouc
- Tyszka R, Kirczak J, Pietranik A, Ettler V, Mihaljevič M (2014) Extensive weathering of zinc smelting slag in a heap in Upper Silesia (Poland): Potential environmental risks posed by mechanical disturbance of slag deposits. *Appl Geochem* 40:70-81
- Veselý J, Gürtlerová P (1996) Mediaeval Pollution of Fluvial Sediment in the Labe (Elbe) River, Bohemia. *Věstník Českého geologického ústavu* 71/1:51-56
- Vítková M, Ettler V, Šebek O, Mihaljevič M, Grygar T, Rohovec J (2009) The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J Hazard Mater* 167: 427-433

- Vondráčková S, Hejcman M, Száková J, Müllerová V, Tlustoš P (2014) Soil chemical properties affect the concentration of elements (N, P, K, Ca, Mg, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, and Zn) and their distribution between organs of *Rumex obtusifolius*. *Plant Soil* 379: 231-245
- Vondráčková S, Hejcman M, Tlustoš P, Száková J (2013) Effect of Quick Lime and Dolomite Application on Mobility of Elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe and Mn) in Contaminated Soils. *Pol J Environ Stud* 22:577-589
- Xiao H, Ji W (2007) Relating landscape characteristics to non-point source pollution in mine waste-located watersheds using geospatial techniques. *J Environ Manage* 82: 111-119
- Zýka V (1974) Stopové prvky v popelu rostlin ze starých hald kutnohorských rudných dolů. Trace elements in ashes of plants from old slag heaps of Kutná Hora mines. *Sborník geologických věd. Technologie, geochemie. Journal of Geological Sciences, Technology, Geochemistry* 12:145-155
- Zýka V (1977) Vliv hornické a hutnické činnosti na chemické složení přirozené vegetace a kulturních rostlin v Kutné Hoře. The impact of mining and smelting activities on chemical composition of natural vegetation and cultural plants in Kutná Hora. *Sborník geologických věd. Technologie, geochemie. Journal of Geological Sciences, Technology, Geochemistry* 14:83-110



### 11.3.2. Obrázky – tištěná verze studie

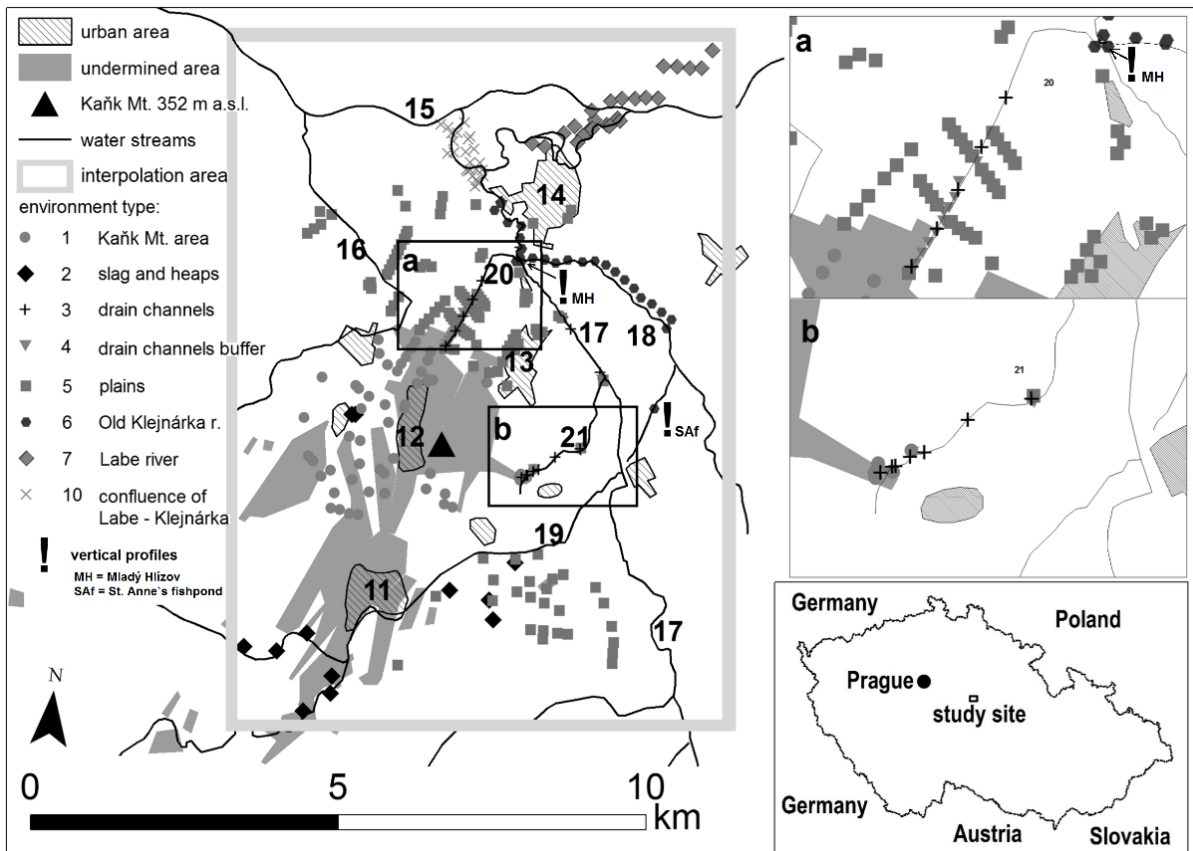


Figure 1: Researched area by Kutná Hora town. Sample sites (290 sites with 429 analysed samples) are differentiated by their environment (No. 1 – 7 and 10). Other numbered features are urbanized areas (11 – Kutná Hora historic centre, 12 – Kaňk, 13 – Mladý Hlízov, 14 – Starý Kolín) and water streams (15 – the Labe River, 16 – the Hořanský Stream, 17 – the Klejnárka River, 18 – the Old Klejnárka River, 19 – the Vrchlice River, 20 – the Šifovka Drain, 21 – the Beránka Drain). Kaňk Mountain is represented by big black triangle. Exclamation marks: vertical profiles Mladý Hlízov (confluence of Klejnárka and Old Klejnárka) and St. Anne's fish pond. Letters "a" and "b": enlarged cut-outs

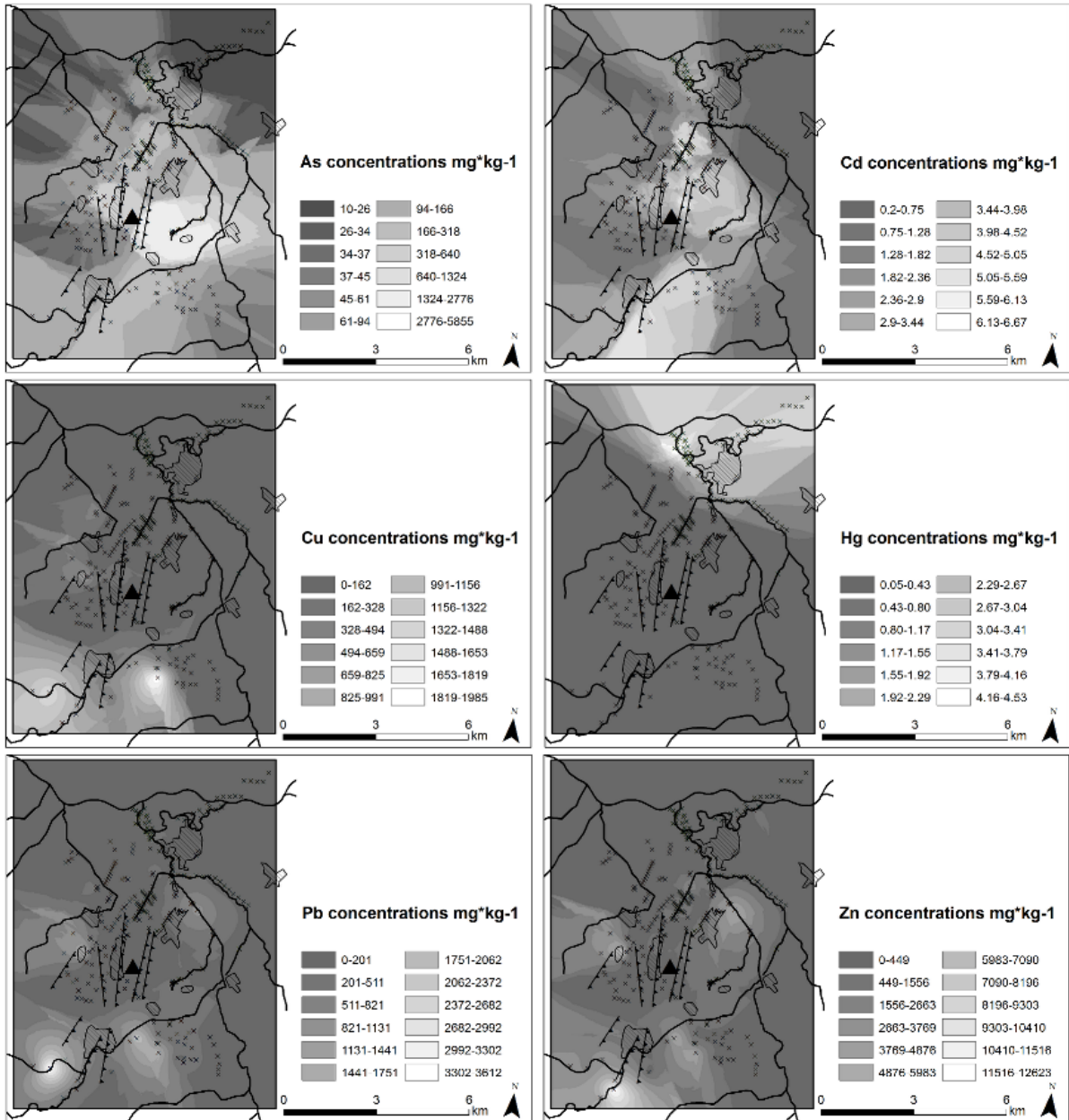


Figure 2: Interpolations of element concentrations of As, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn from group 1 (all elements, all samples). Crosses indicate sampling sites used for interpolation. Numbers and map features description are the same as in Fig. 1. Values of elements are mg\*kg<sup>-1</sup>. For coloured and higher resolution versions of all elements, please see Supplementary Online Material, directory G1=all.

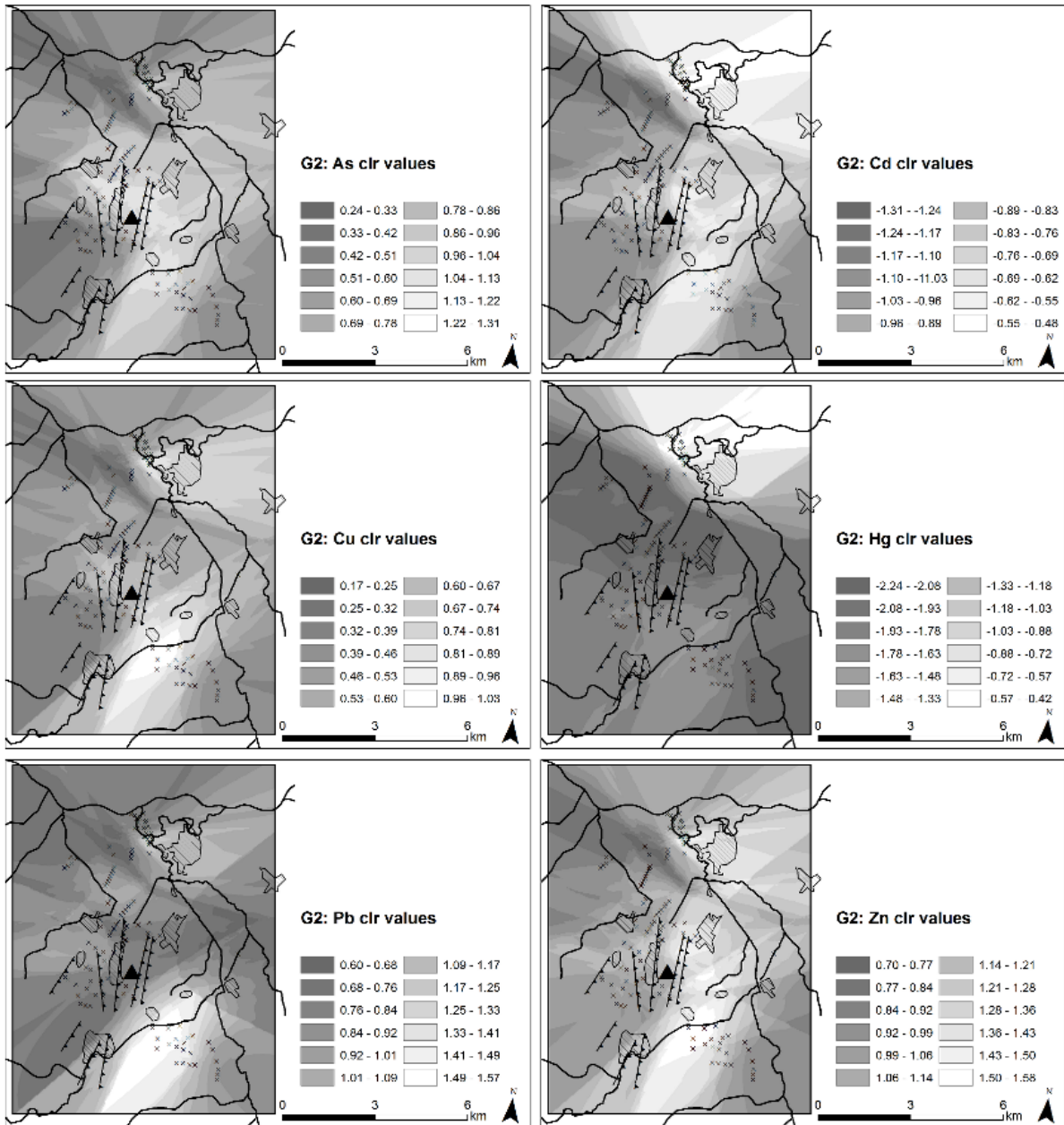


Figure 3: Interpolations of clr transformed values of group 2 (10 elements, 218 samples). Crosses indicate sampling sites used for interpolation. Numbers and map features description are the same as in Fig. 1. Values represent clr transformed data. For coloured and higher resolution versions, please see Supplementary Online Material, directory G2=10\_elements.

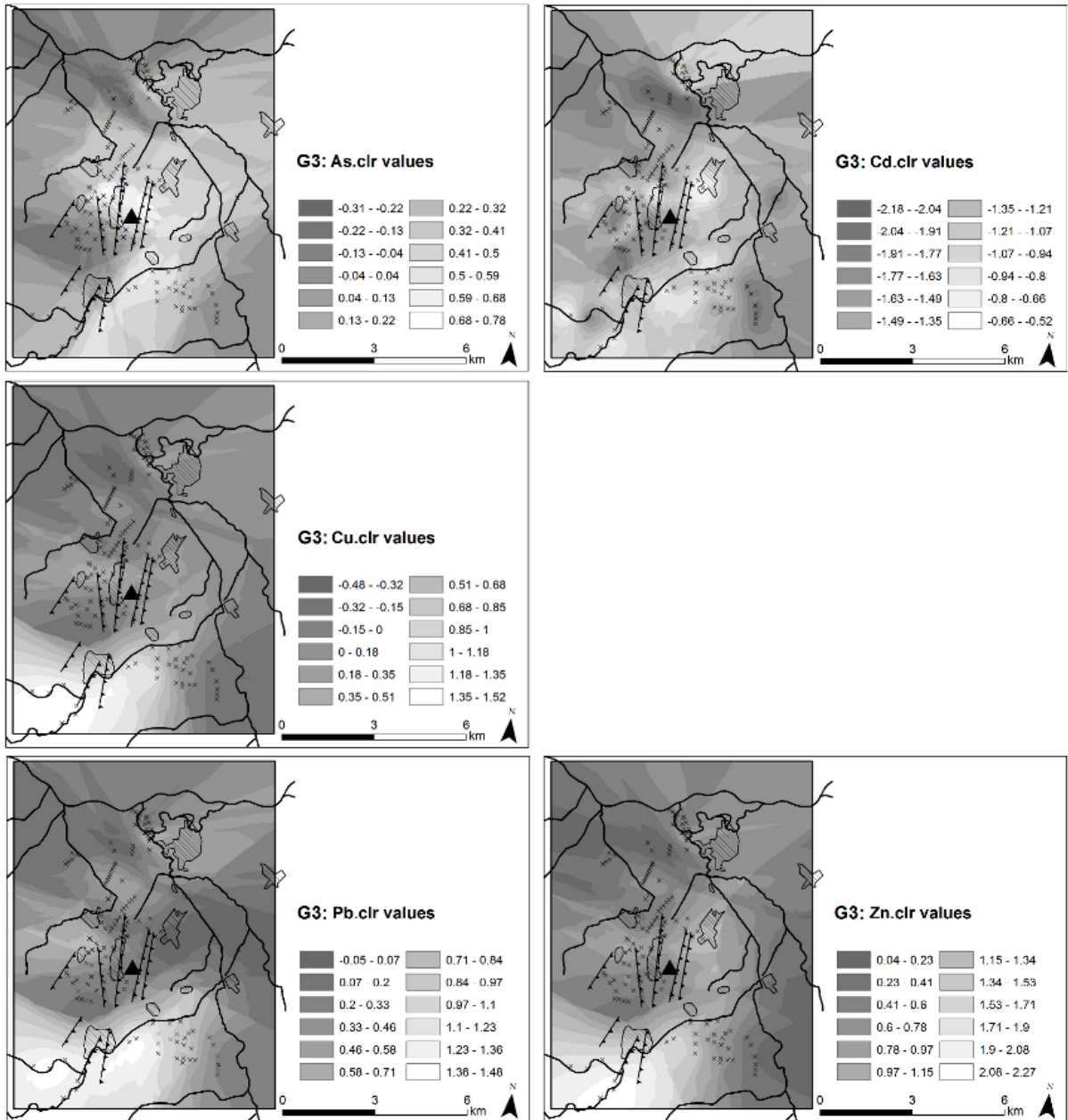


Figure 4: Interpolations of clr transformed values of group 3 (5 elements, 254 samples). Crosses indicate sampling sites used for interpolation. Numbers and map features description are the same as in Fig. 1. Values represent clr transformed data. For coloured and higher resolution versions, please see Supplementary Online Material, directory G3=5\_elements.

### 11.3.3. Obrázky – Supplementary online material ke studii

#### 11.3.3.1. General maps

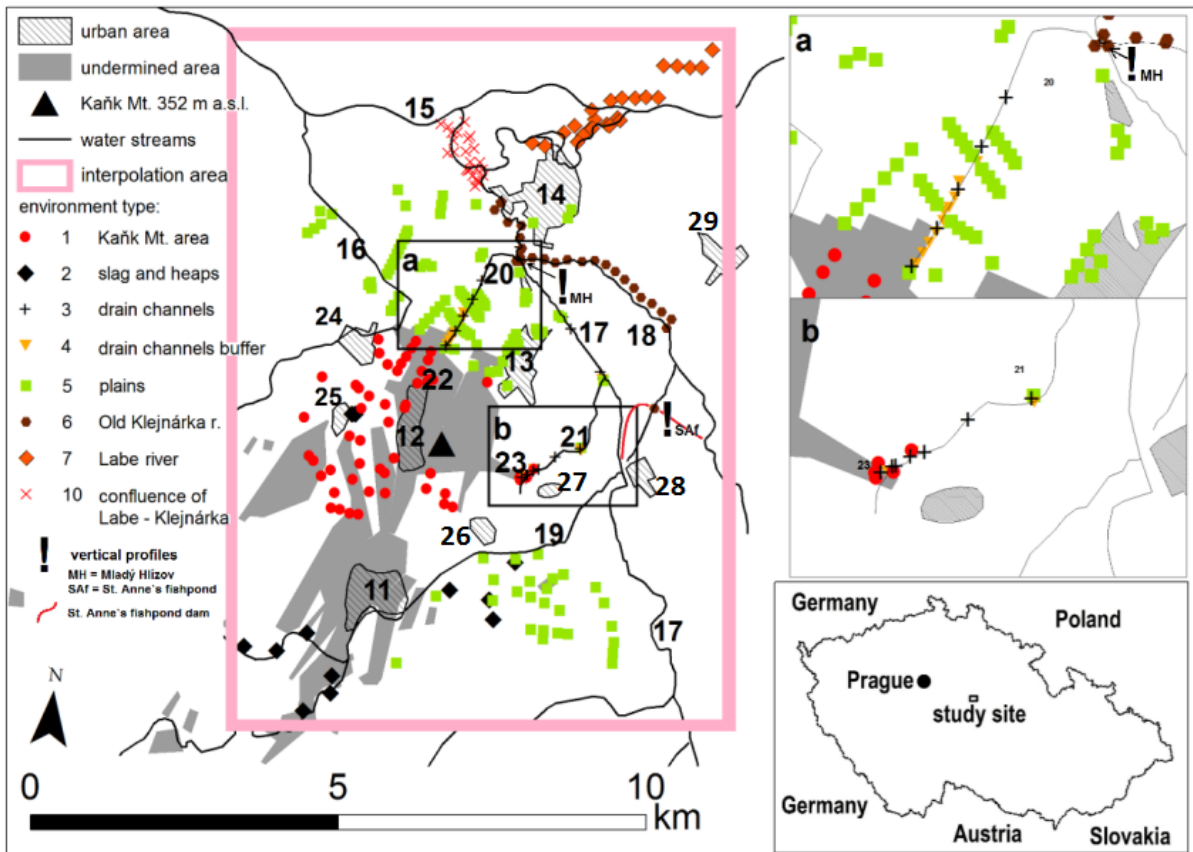


Figure 5: Researched area by Kutná Hora town (coloured version). Sample sites (290 sites with 429 analysed samples) are differentiated by their environment (No. 1 – 7 and 10). Other numbered features are urbanized areas (11 – Kutná Hora historic centre, 12 – Kaňk, 13 – Mladý Hlízov, 14 – Starý Kolín) and water streams (15 – the Labe River, 16 – the Hořanský Stream, 17 – the Klejnárka River, 18 – the Old Klejnárka River, 19 – the Vrchlice River, 20 – the Šífovka Drain, 21 – the Beránka Drain). Kaňk Mountain is represented by big black triangle. Exclamation marks: vertical profiles Mladý Hlízov (confluence of Klejnárka and Old Klejnárka) and St. Anne's fish pond. Letters "a" and "b": enlarged cut-outs



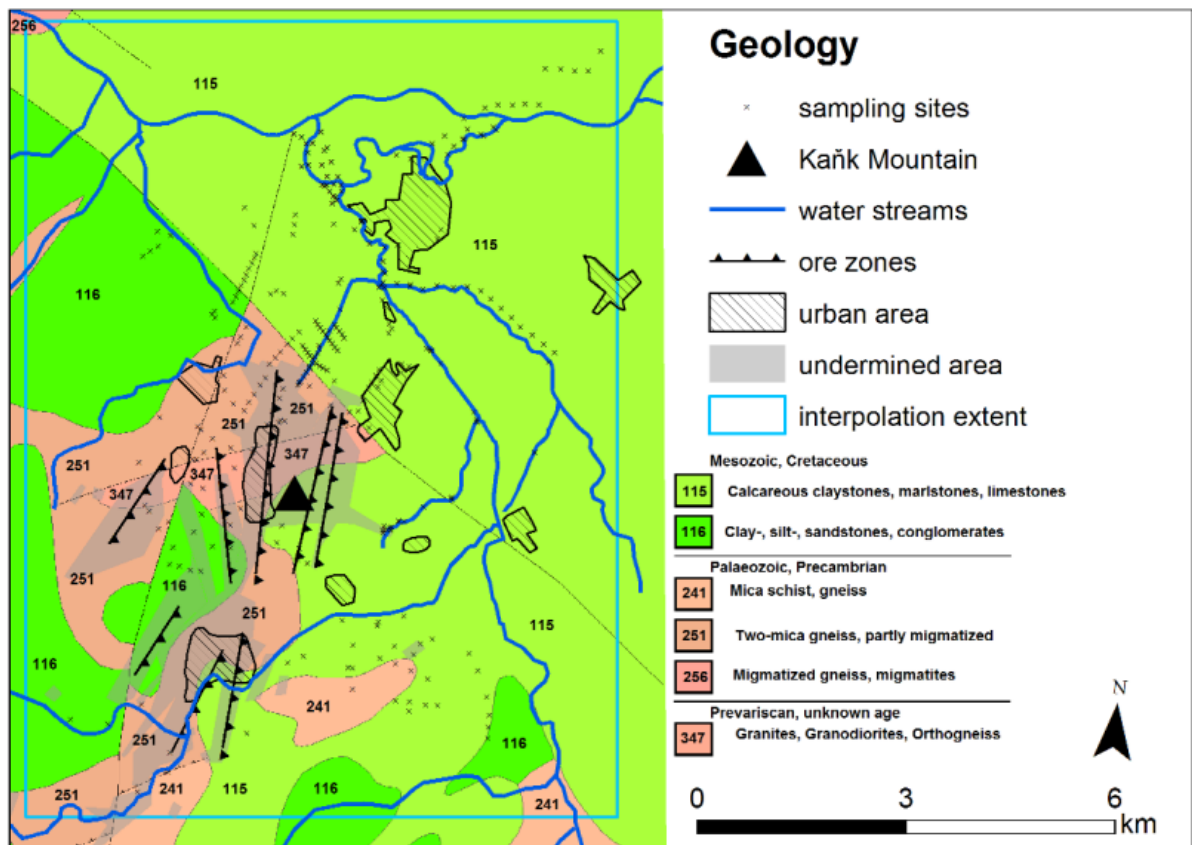


Figure. 6: The geological background of researched area. Features and description please see Figure 1 captions and text of geological description. Data source: Czech Geological Survey 2015, geological map 1:500000;

wms server: <http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Inspire/GM500K/MapServer/WMServer?>

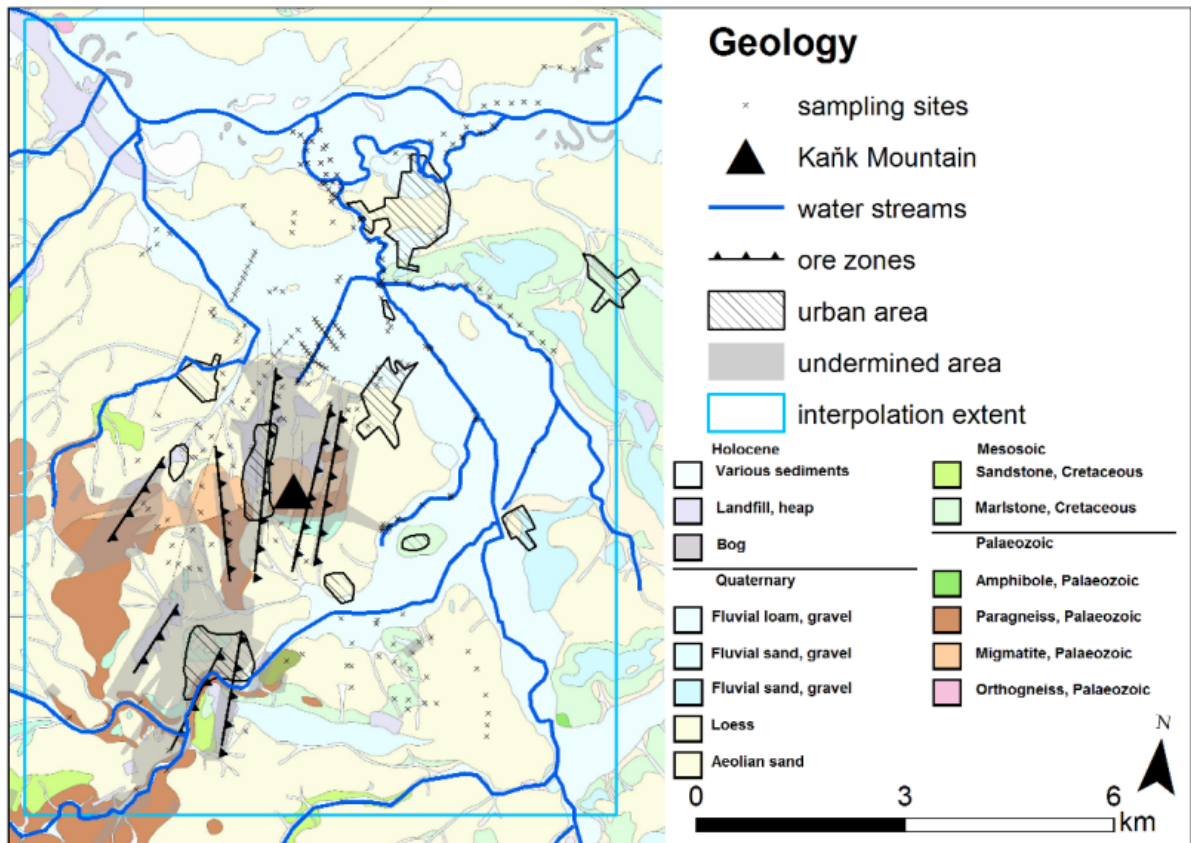


Figure 7: The geological background of researched area. Features and description please see Figure 1 captions and text of geological description. Data source: Czech Geological Survey 2015, geological map 1:50000; wms server: <http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Geologie/geocr50/MapServer/WmsServer?>

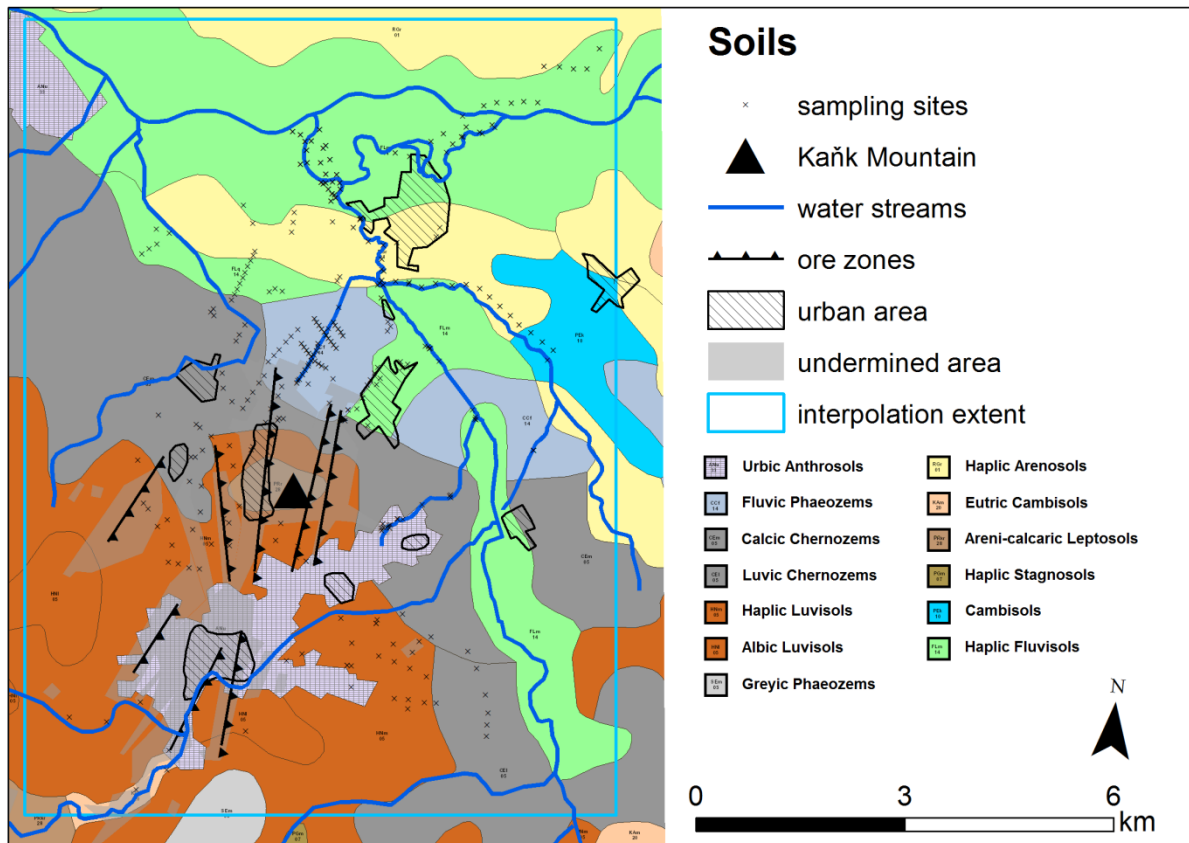


Figure 8: The geological background of researched area. Features and description please see Figure 1 captions and text of geological description. Data source: CENIA, Czech Environmental Information Agency 2015.

WMS Server:

[http://geoportal.gov.cz/ArcGIS/services/CENIA/cenia\\_tpy\\_pud/MapServer/WMServer?](http://geoportal.gov.cz/ArcGIS/services/CENIA/cenia_tpy_pud/MapServer/WMServer?)



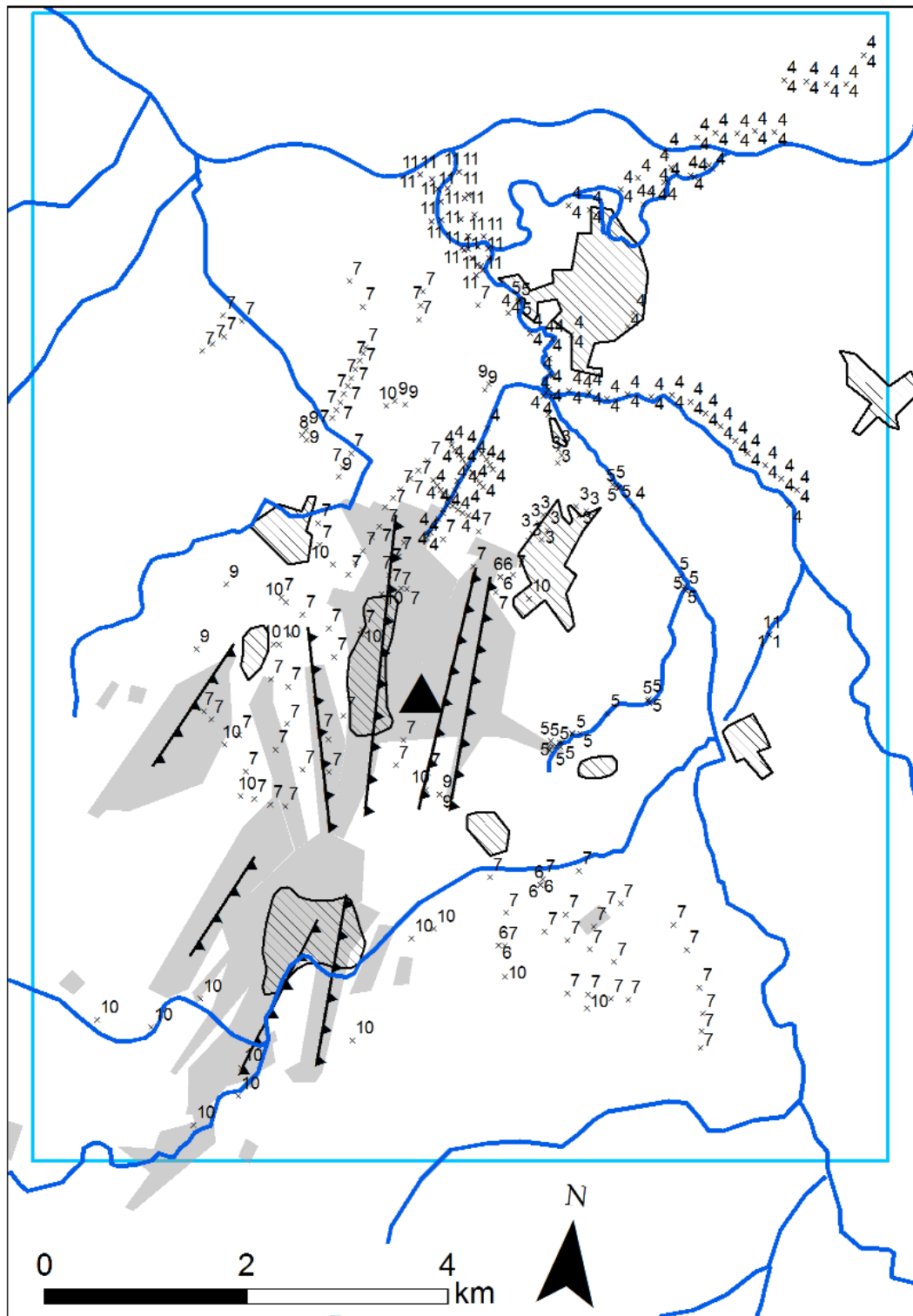


Figure 9: Map depicting source studies and researches of all samples: 1: Horák and Hejzman 2013; 2: Horák, field research, not yet published data; 3: Hušpauer 2004; 4: Kozubek and Pácal 2003; 5: Malec and Rezek 2000; 6: Malec and Rezek 2001; 7: Hauptmann 1995; 8: Malec and Pauliš 2001; 9: Malec and Rezek 2001; 10: Malec and Štefan and Rezek 1999; 11: Horák, field research, not yet published data. Other features same as on Figure 1.

11.3.3.2. PCA

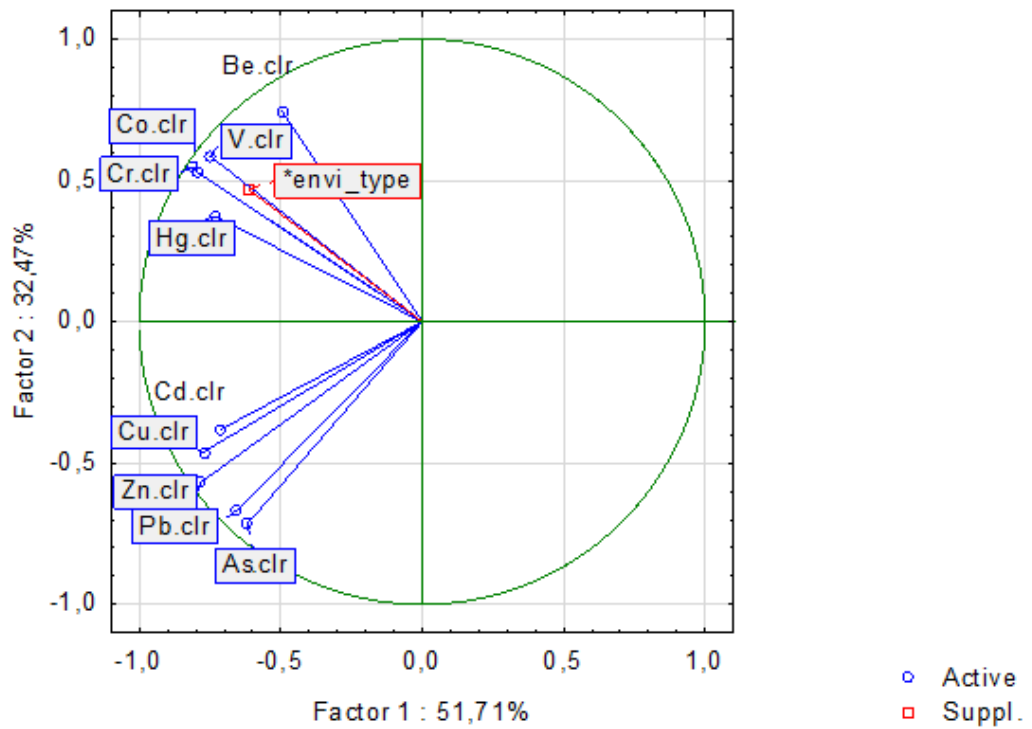


Figure 10. PCA diagram of G2 data group. First and second axis.

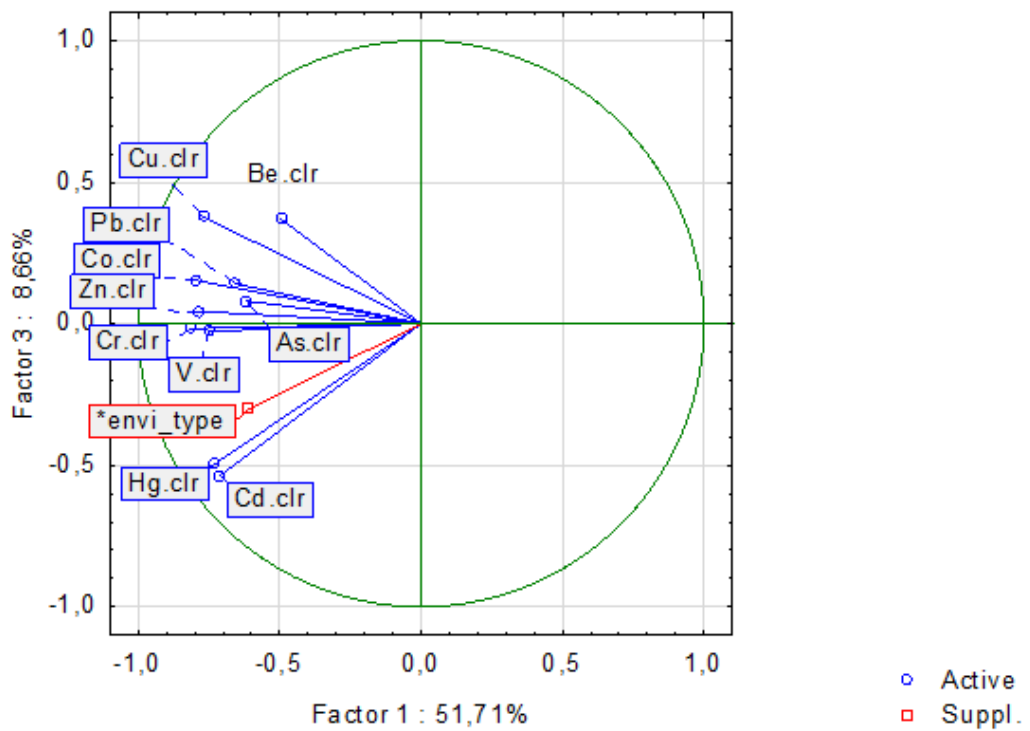


Figure 11. PCA diagram of G2 data group. First and third axis.

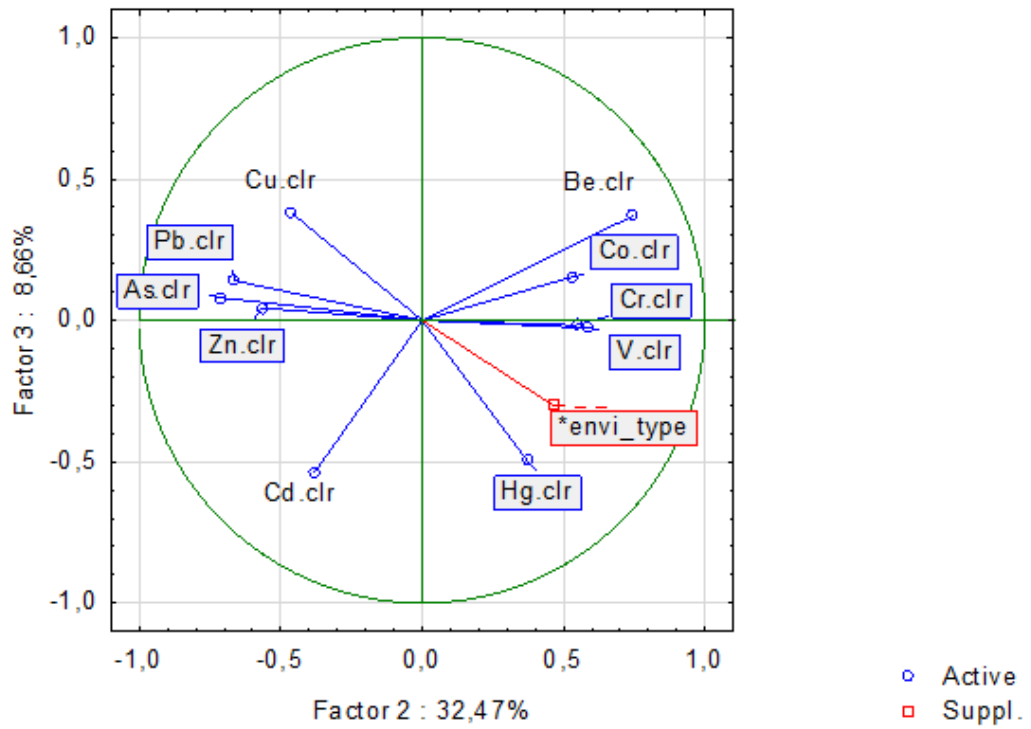


Figure 12. PCA diagram of G2 data group. Second and third axis.

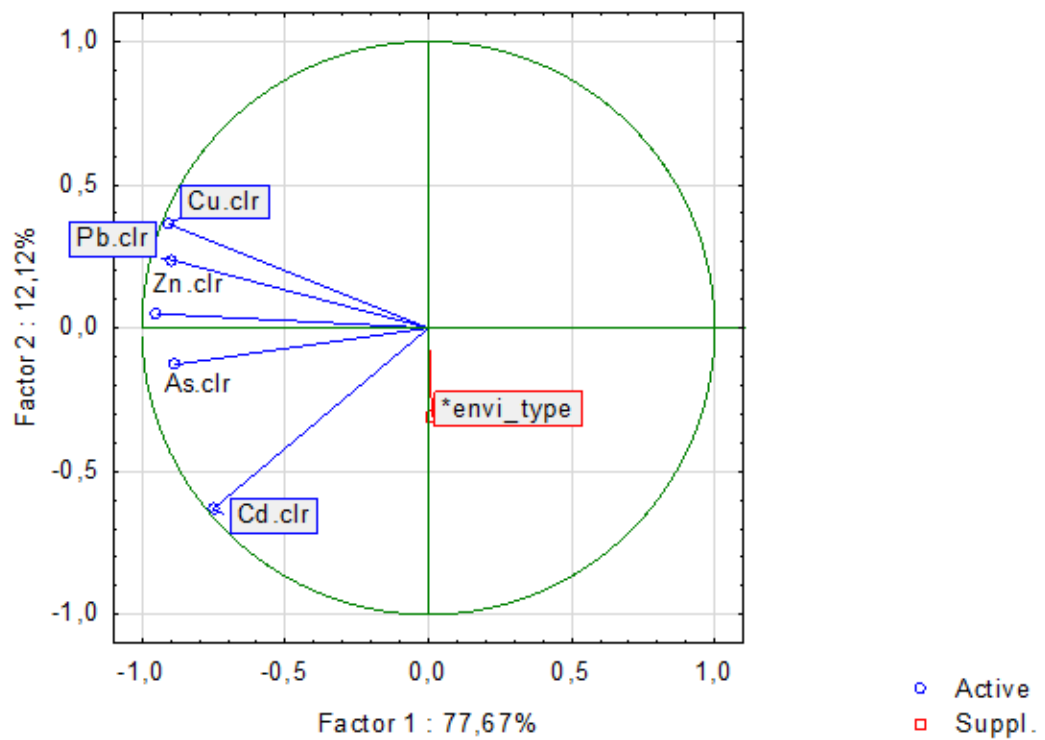


Figure 13. PCA diagram of G3 data group. First and second axis.

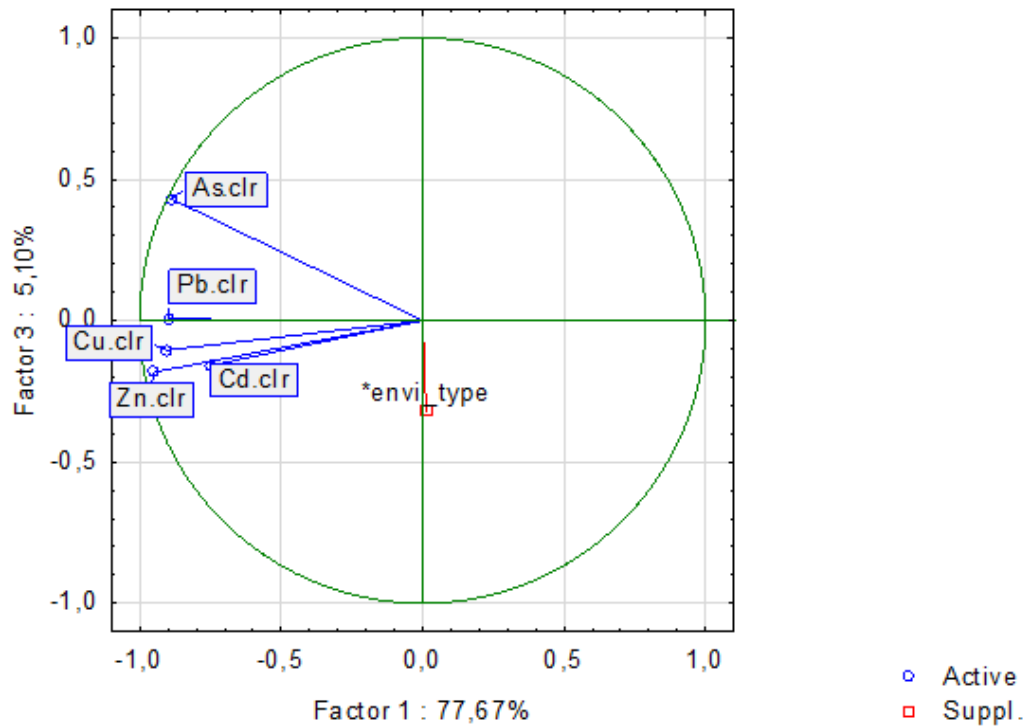


Figure 14. PCA diagram of G3 data group. First and third axis.

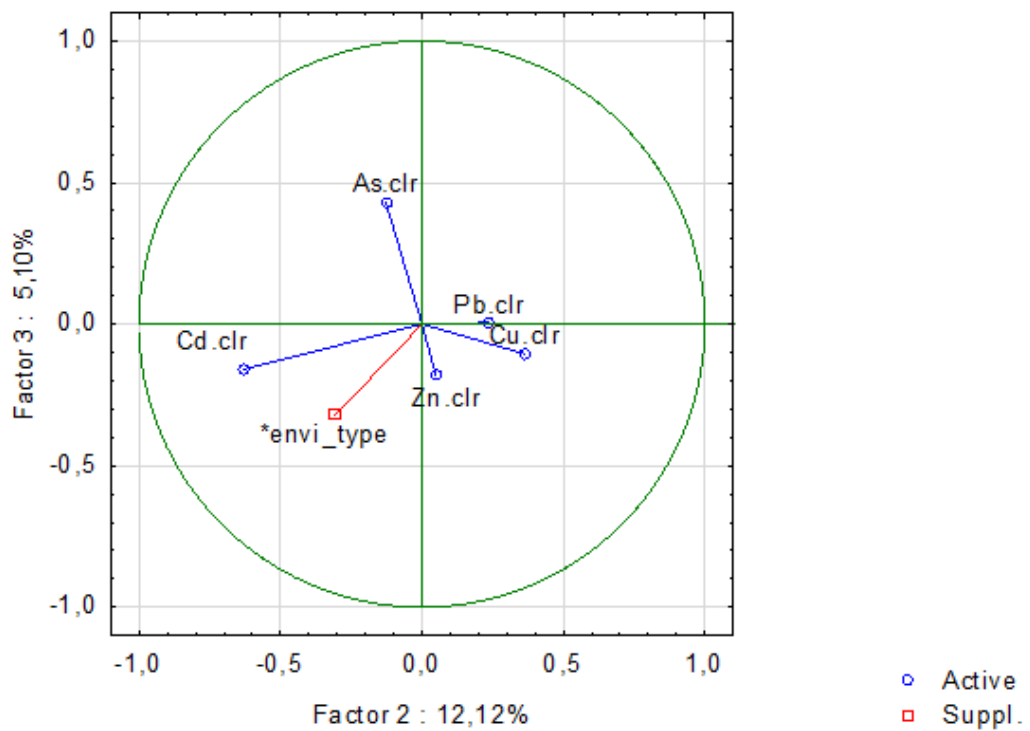


Figure 15. PCA diagram of G3 data group. Second and third axis.

11.3.3.3. Group G1 = all data

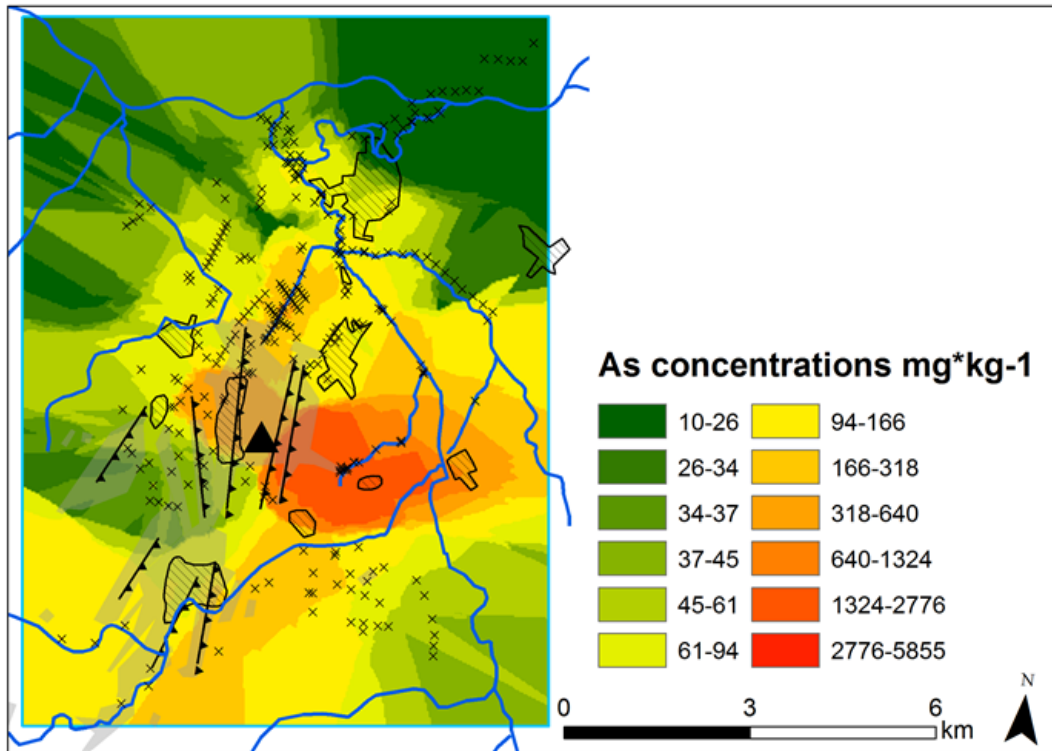


Figure 17: Interpolated concentrations, group G1, As. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

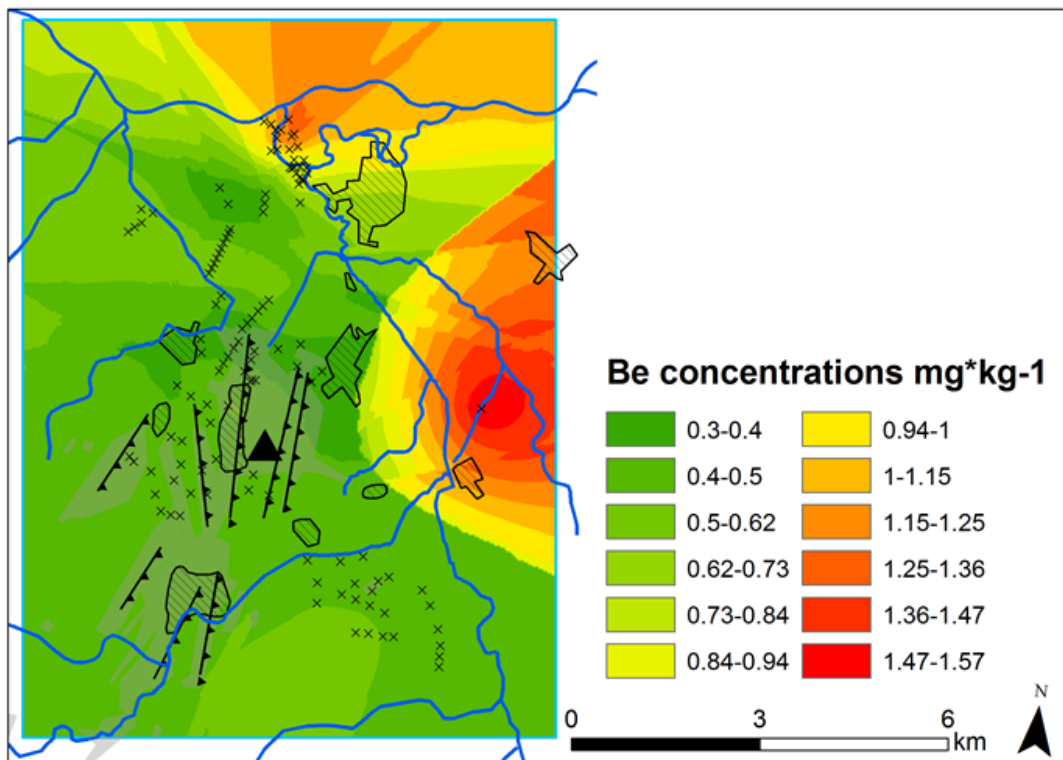


Figure 18: Interpolated concentrations, group G1, Be. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

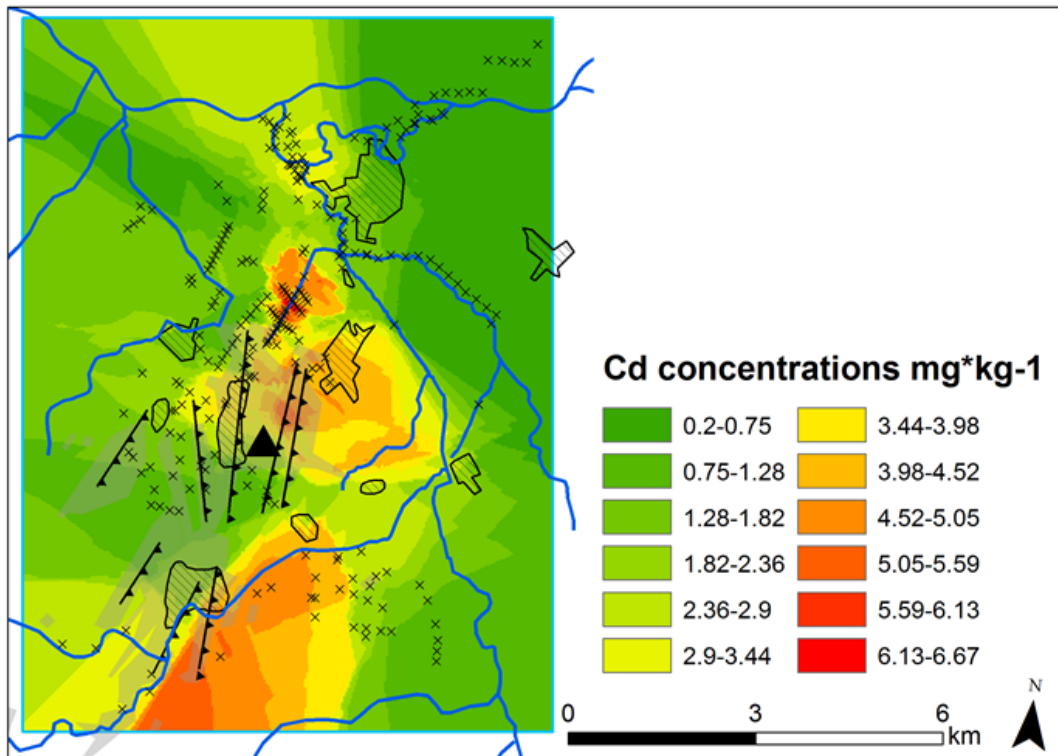


Figure 19: Interpolated concentrations, group G1, Cd. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

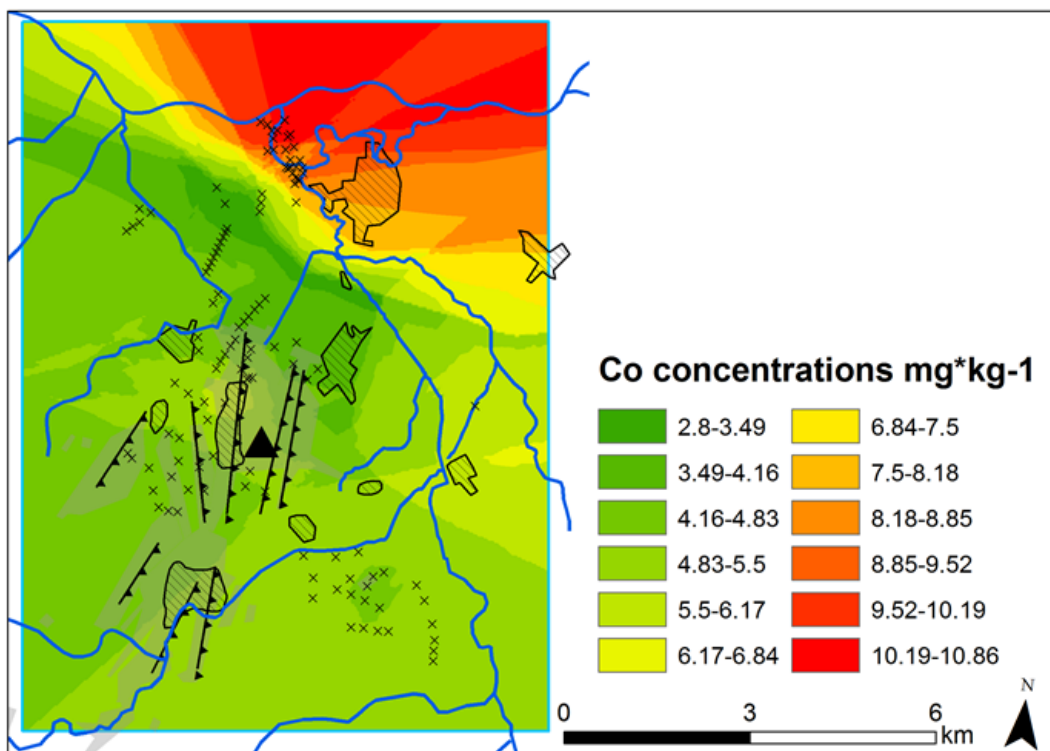


Figure 20: Interpolated concentrations, group G1, Co. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

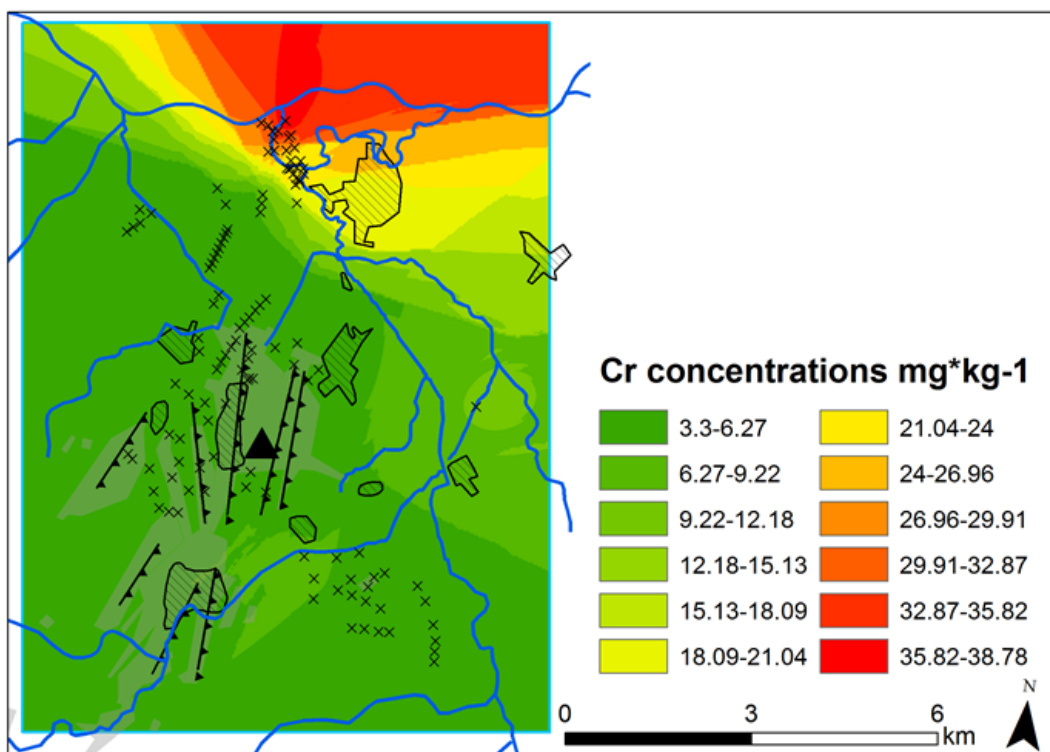


Figure 21: Interpolated concentrations, group G1, Cr. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

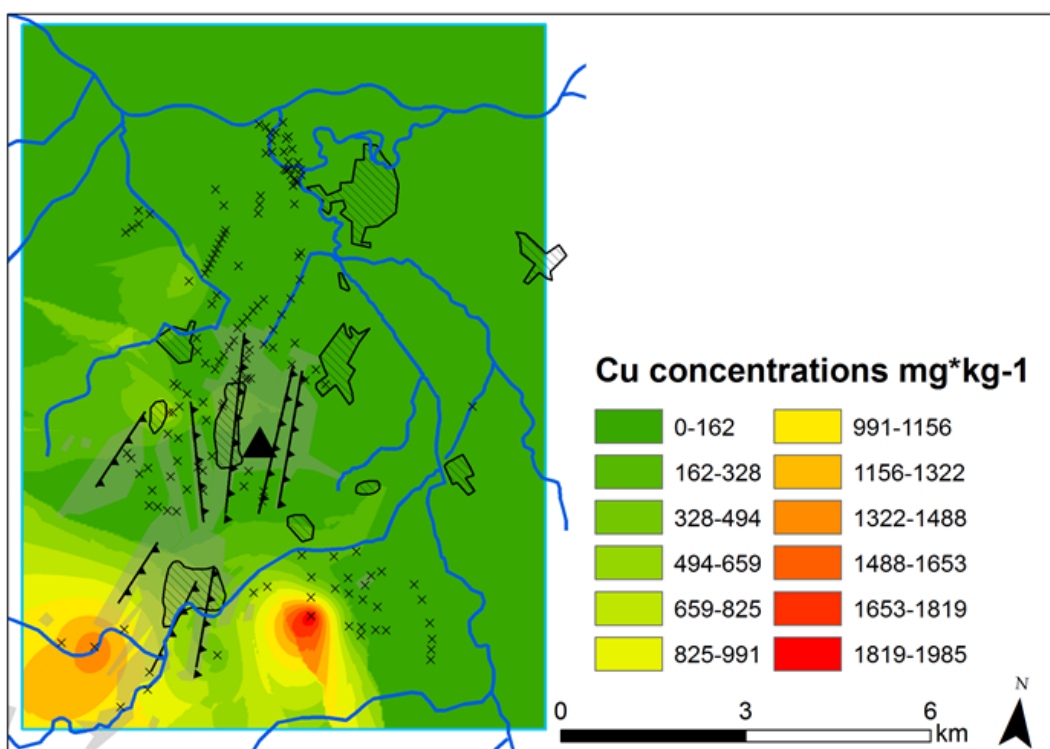


Figure 22: Interpolated concentrations, group G1, Cu. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.



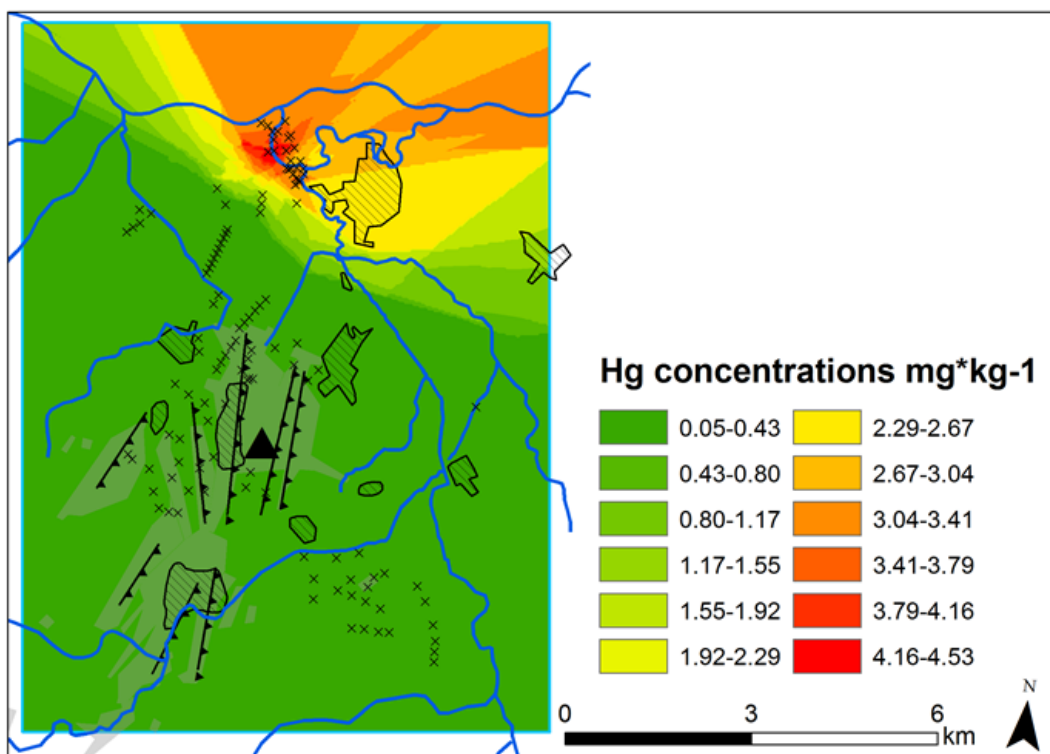


Figure 23: Interpolated concentrations, group G1, Hg. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

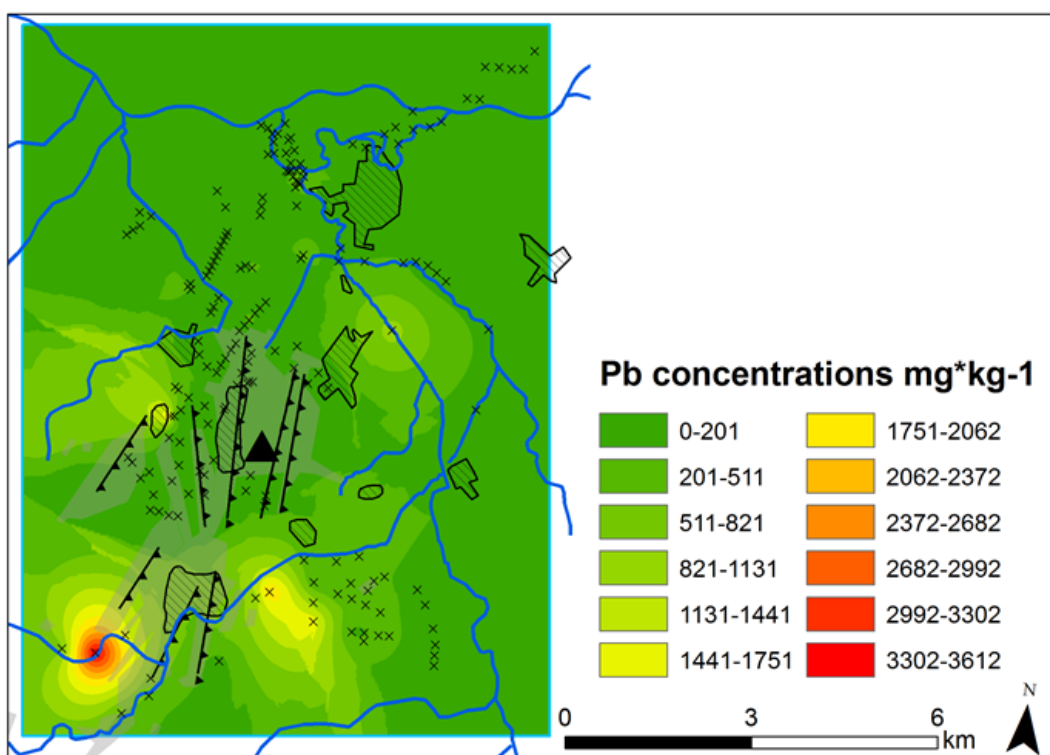


Figure 24: Interpolated concentrations, group G1, Pb. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.



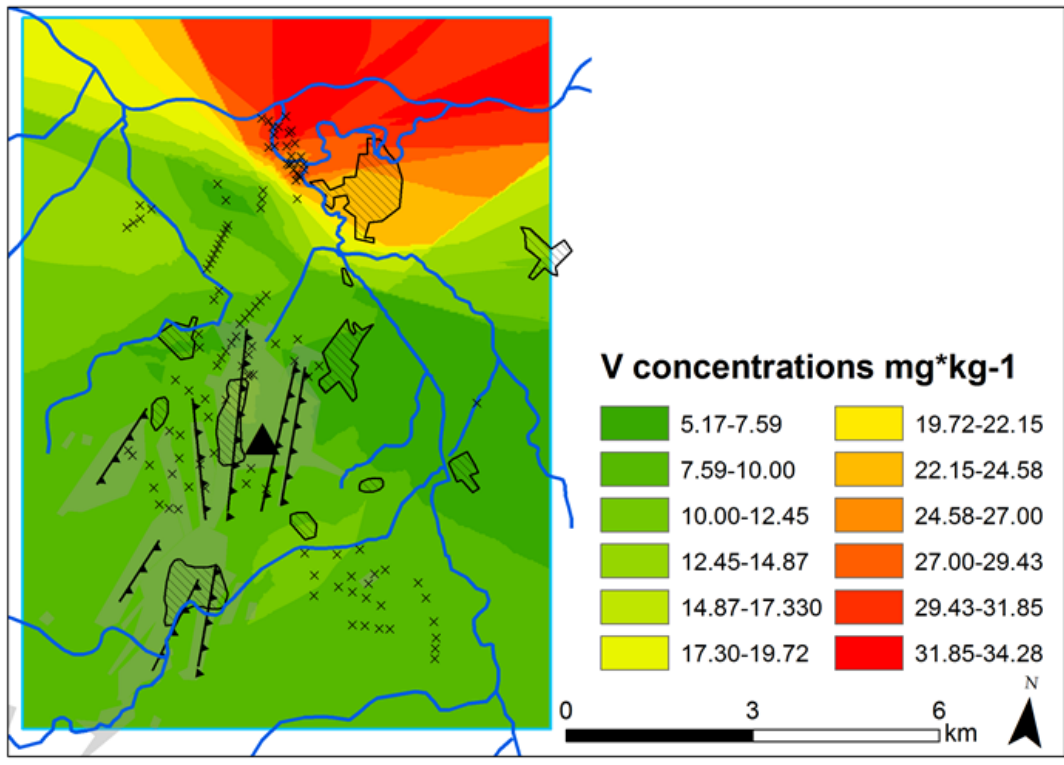


Figure 25: Interpolated concentrations, group G1, V. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

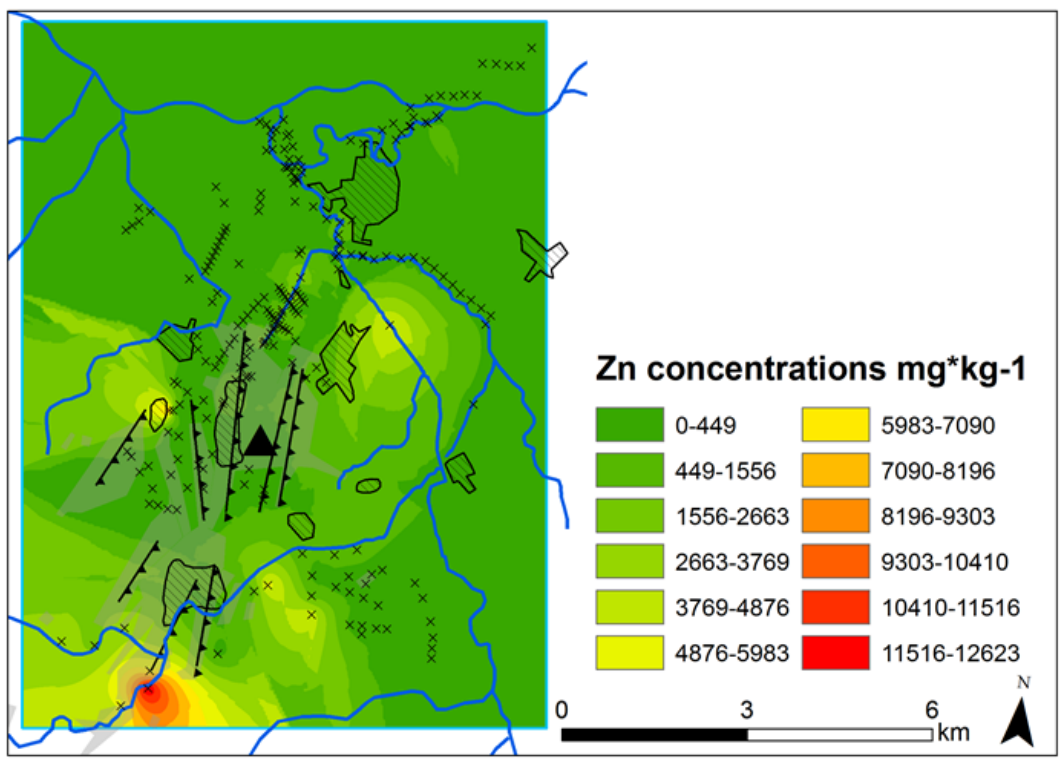


Figure 26: Interpolated concentrations, group G1, Zn. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

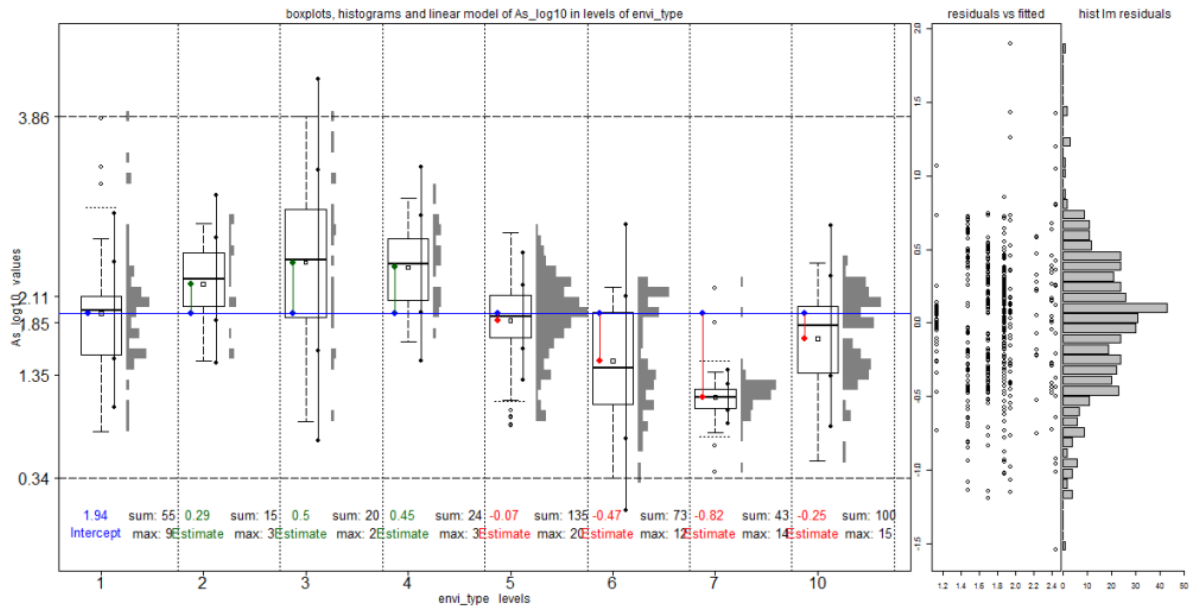


Figure 27. Group G1, As, in Environmental types. Boxplots and histograms of log10 transformed concentrations ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ ). Axis y on the left shows characteristics of all data (min, 25<sup>th</sup> percentile, median, 75<sup>th</sup> percentile, max). Boxes represent 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentiles and medians, whiskers marks outliers up to 1.5 of box range. Blue, green and red lines mark linear model. Vertical lines in right parts of boxes mark median  $\pm$  1 MAD and  $\pm$  2 MAD. The right part of Figure depicts histogram of residuals for all data.

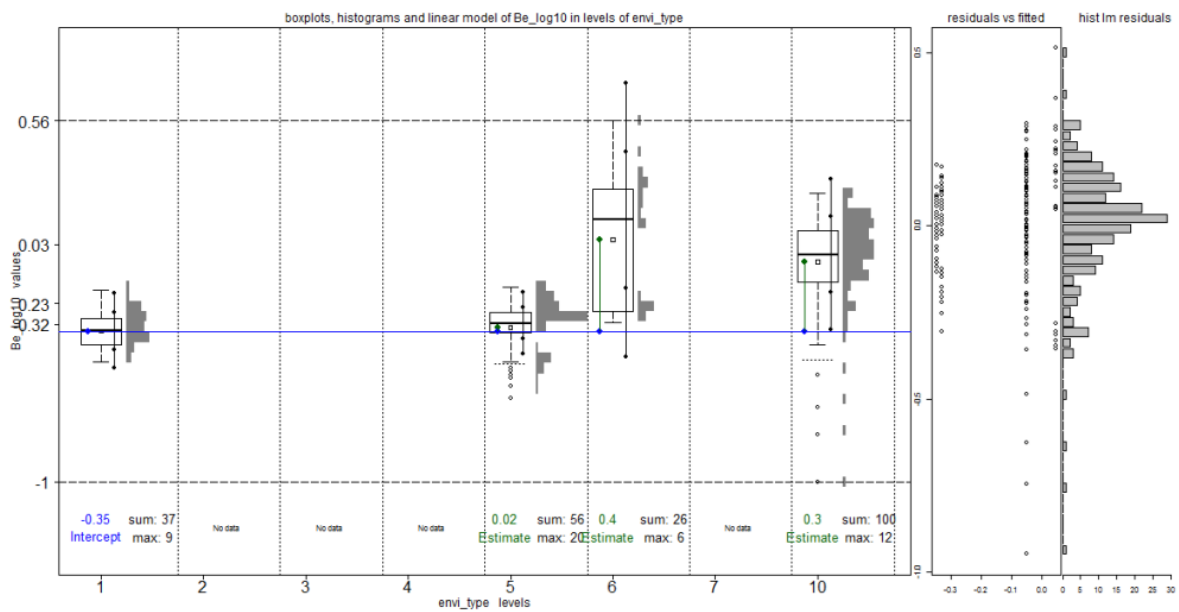


Figure 28. Group G1, Be, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

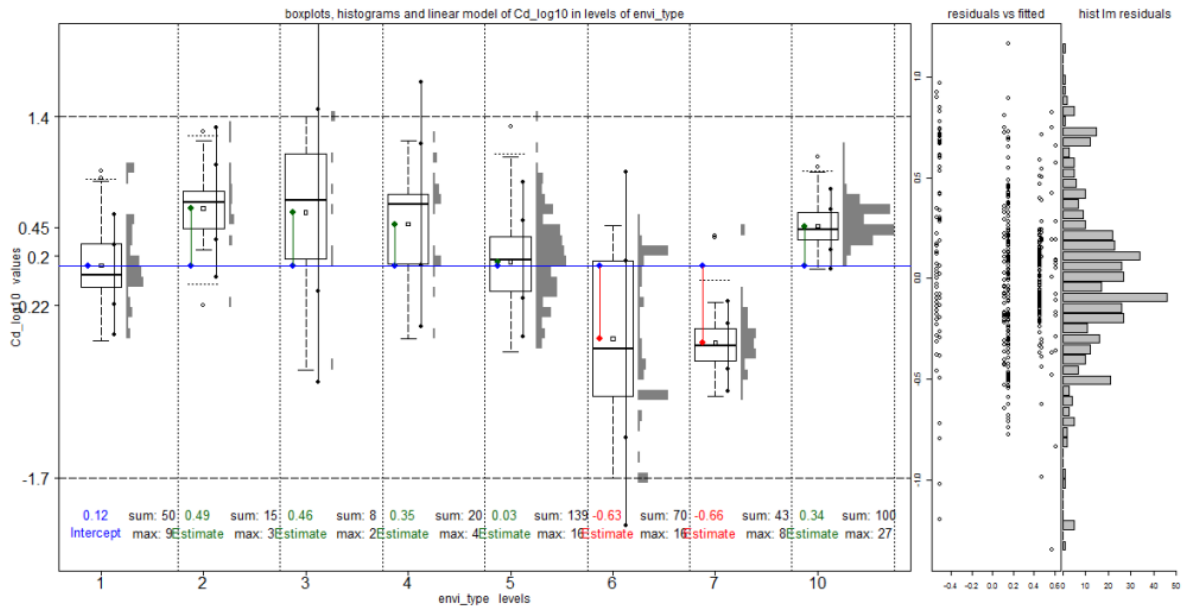


Figure 29. Group G1, Cd, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

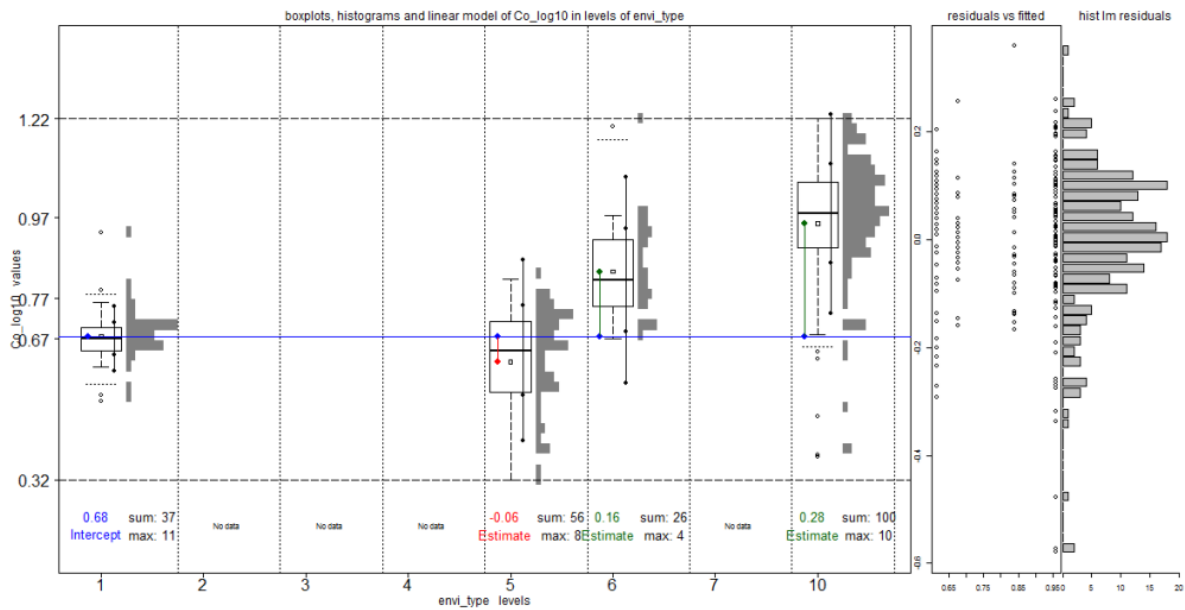


Figure 30. Group G1, Co, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

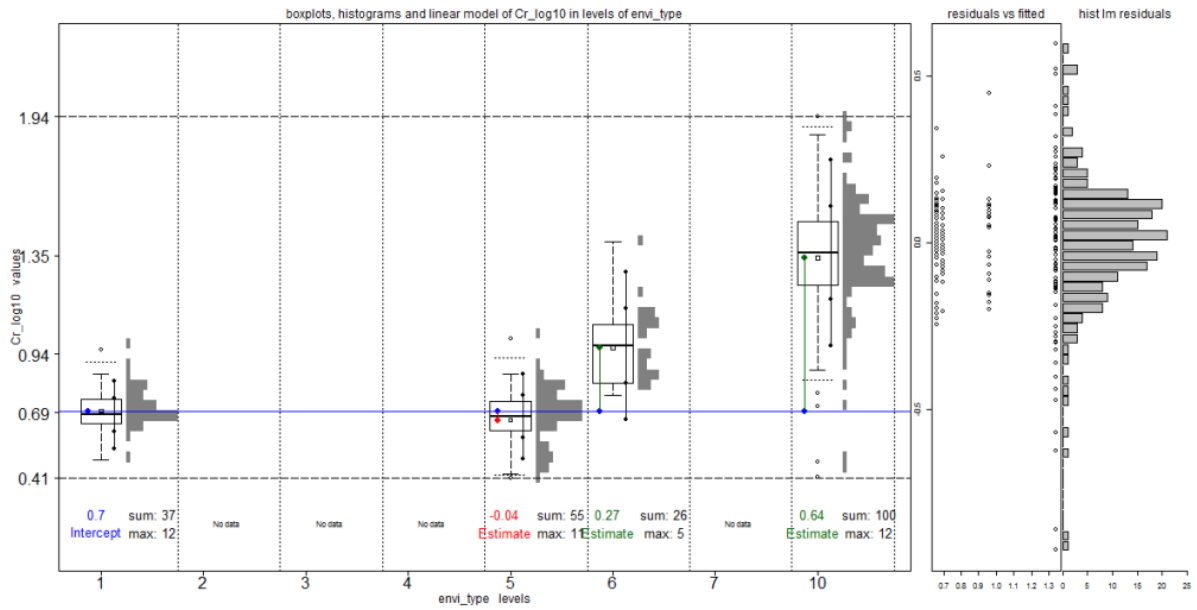


Figure 31. Group G1, Cr, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

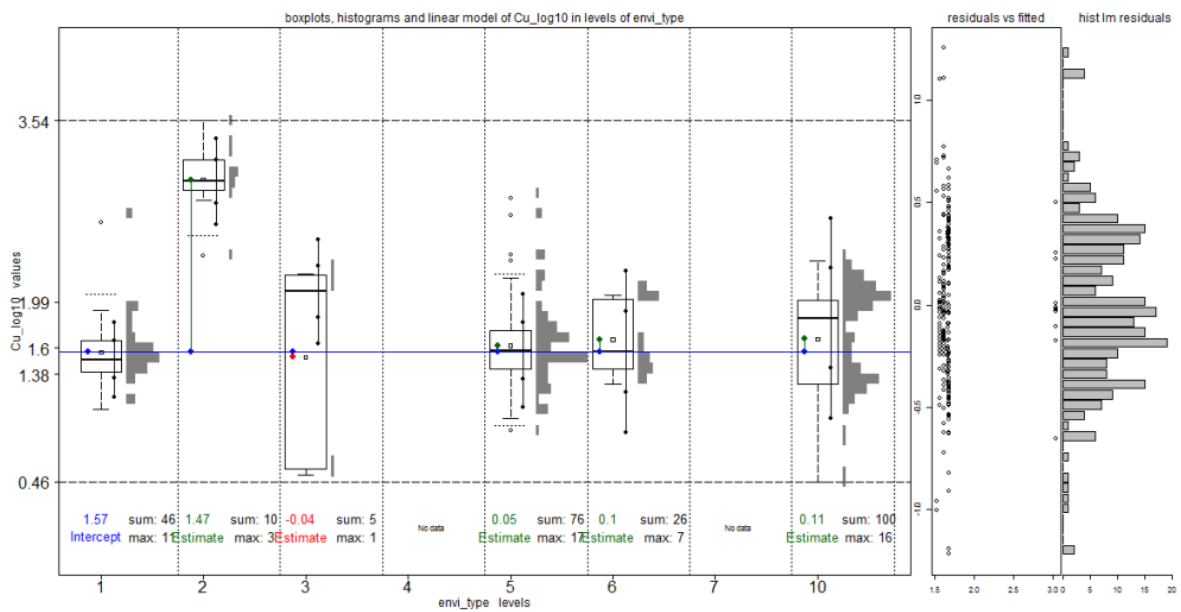


Figure 32. Group G1, Cu, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

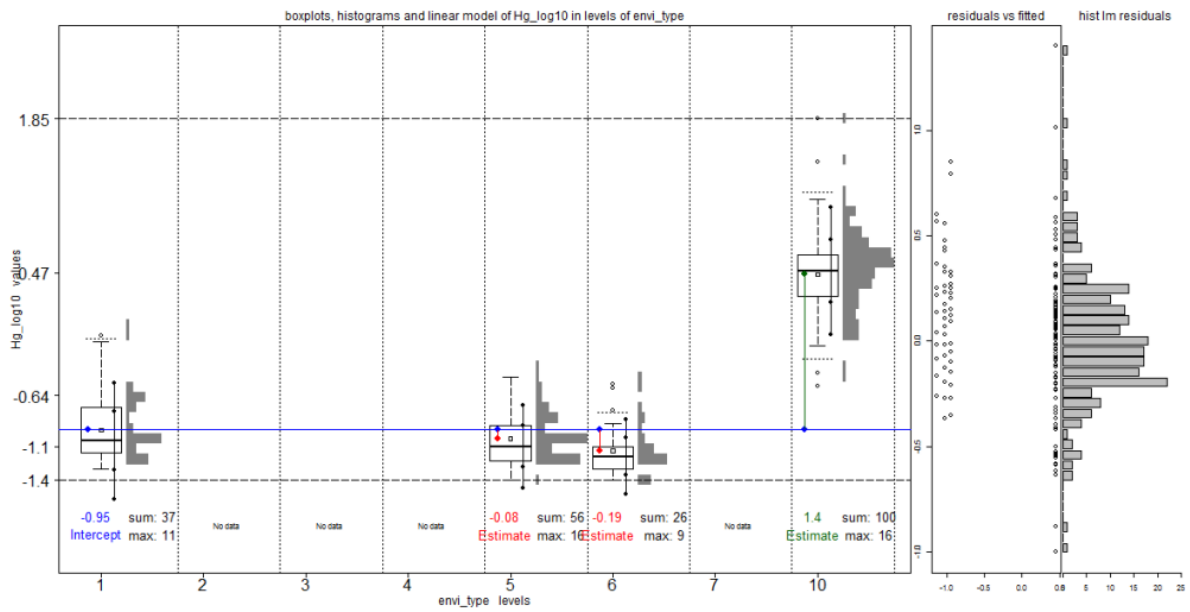


Figure 33. Group G1, Hg, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

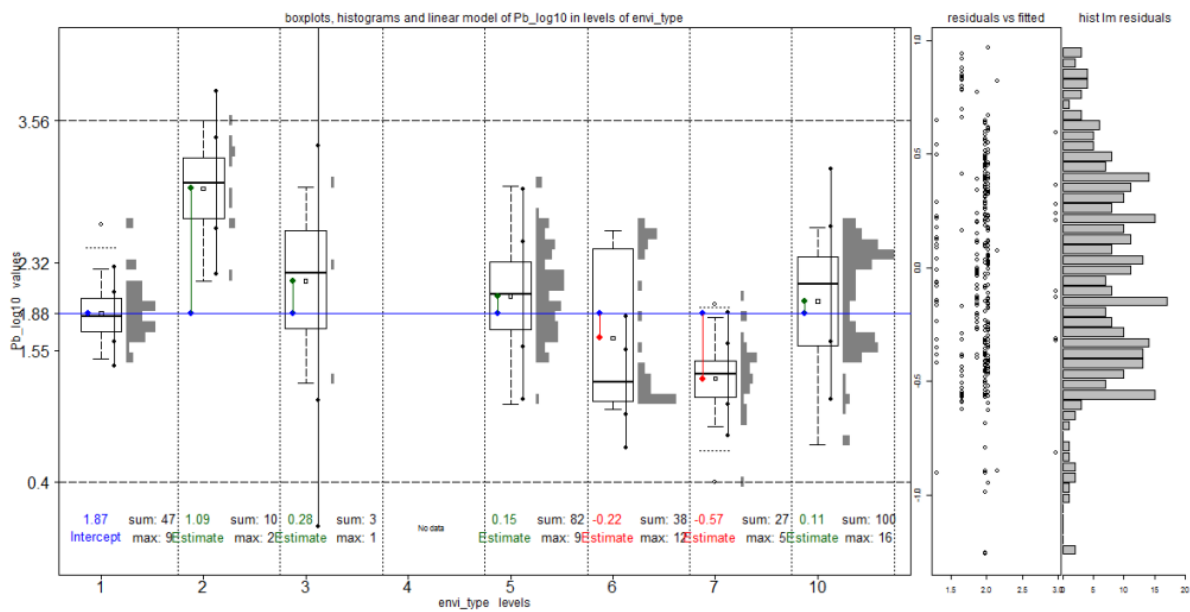


Figure 34. Group G1, Pb, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

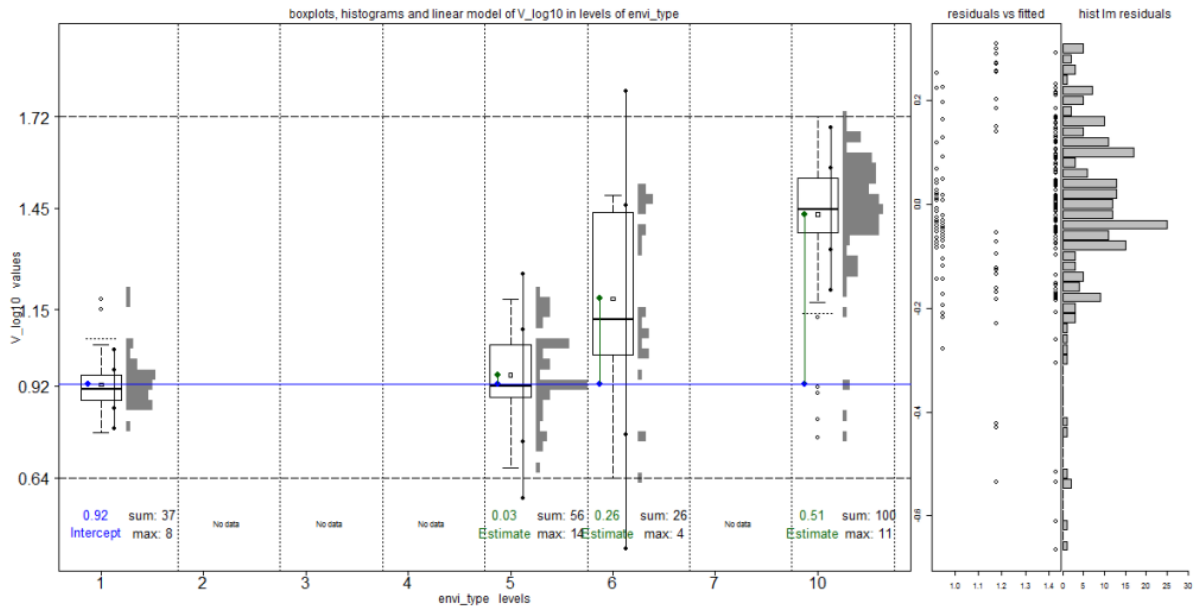


Figure 35. Group G1, V, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

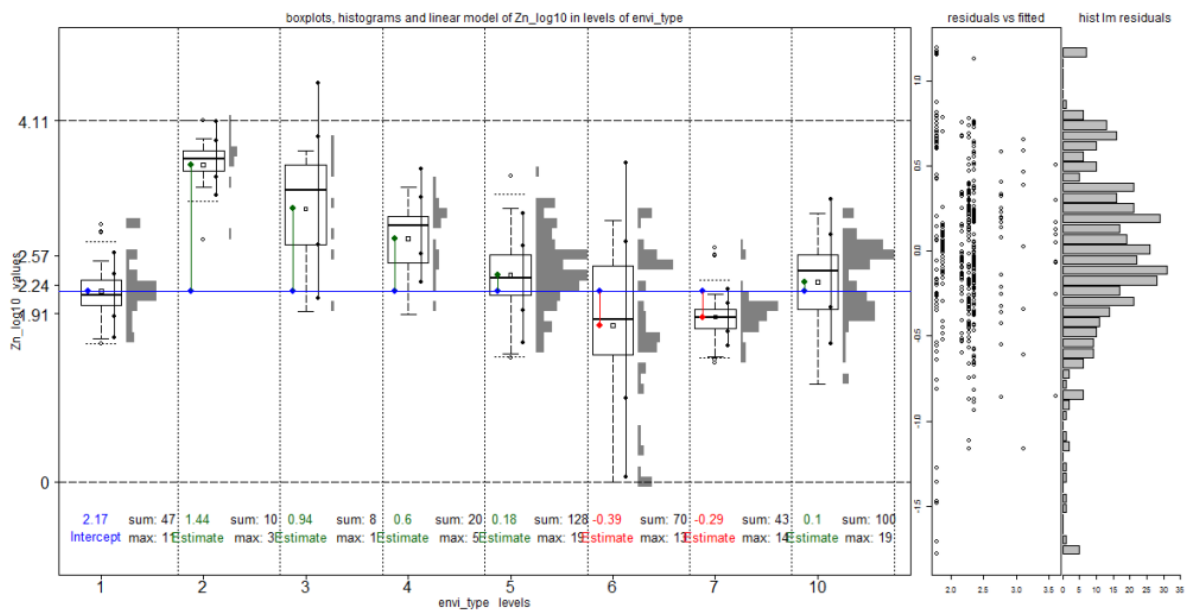


Figure 36. Group G1, Zn, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

11.3.3.4. Group G2 = 10 elements

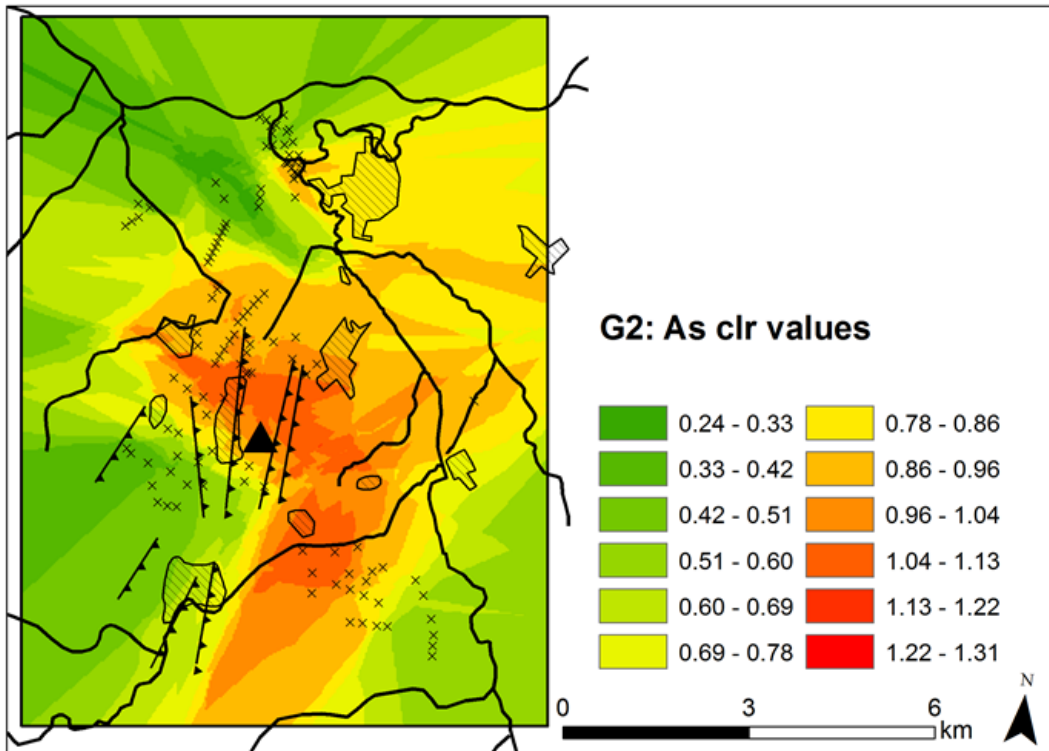


Figure 37: Interpolated clr transformed values, group G2, As. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

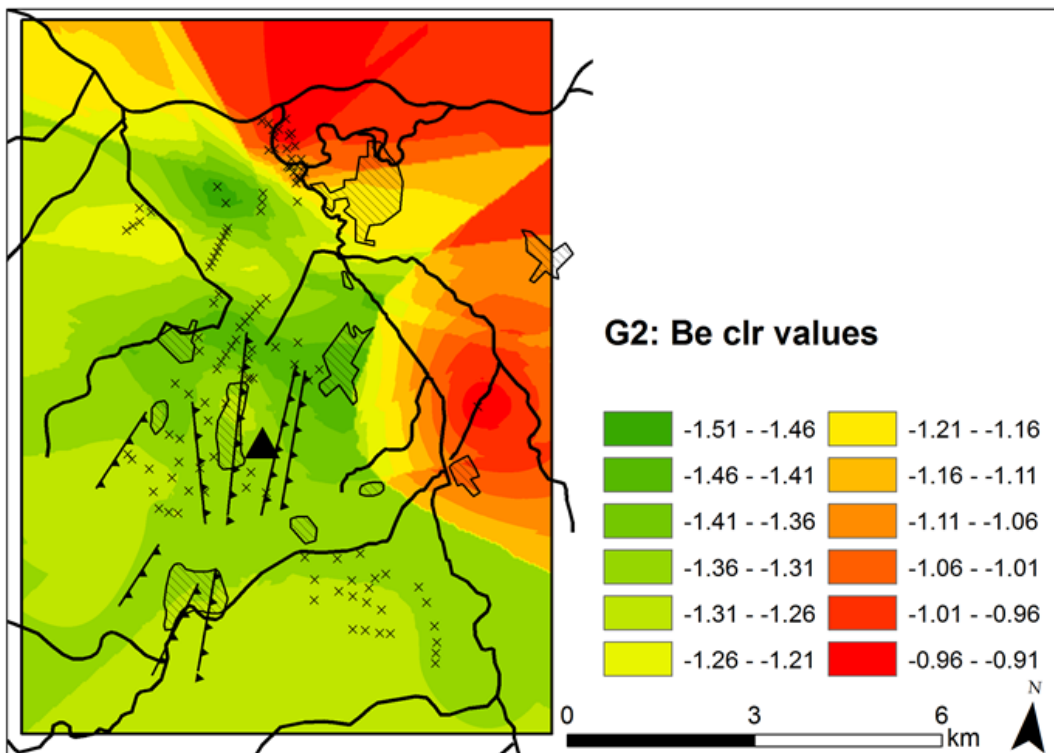


Figure 38: Interpolated clr transformed values, group G2, Be. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

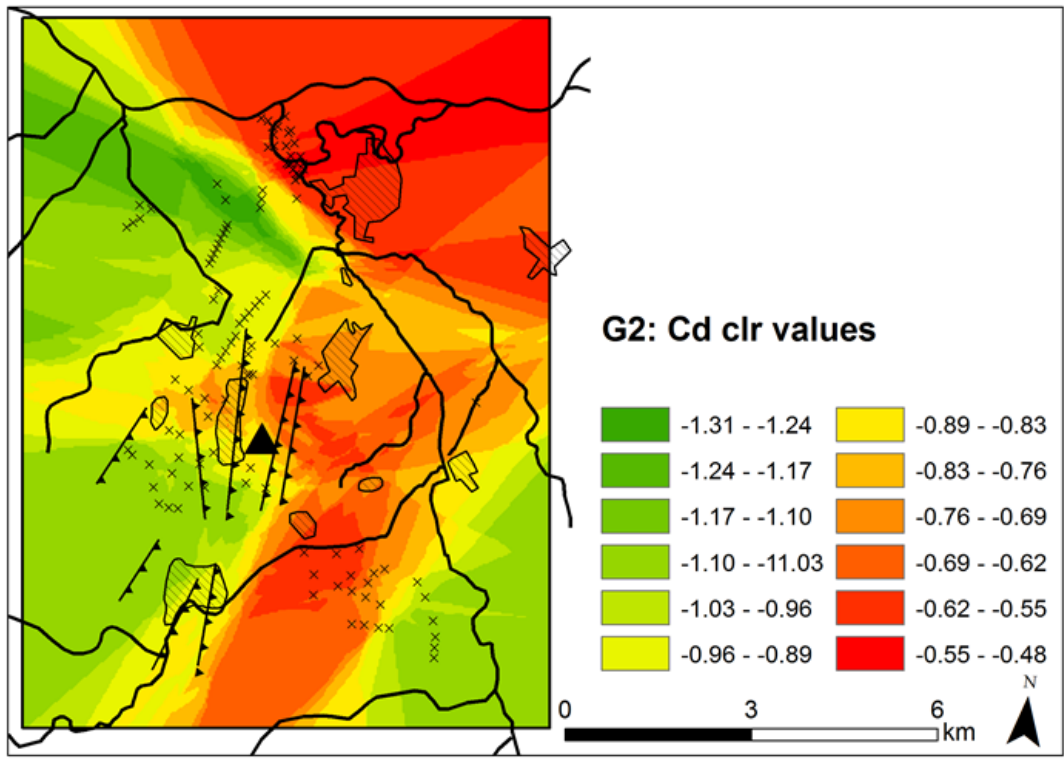


Figure 39: Interpolated clr transformed values, group G2, Cd. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

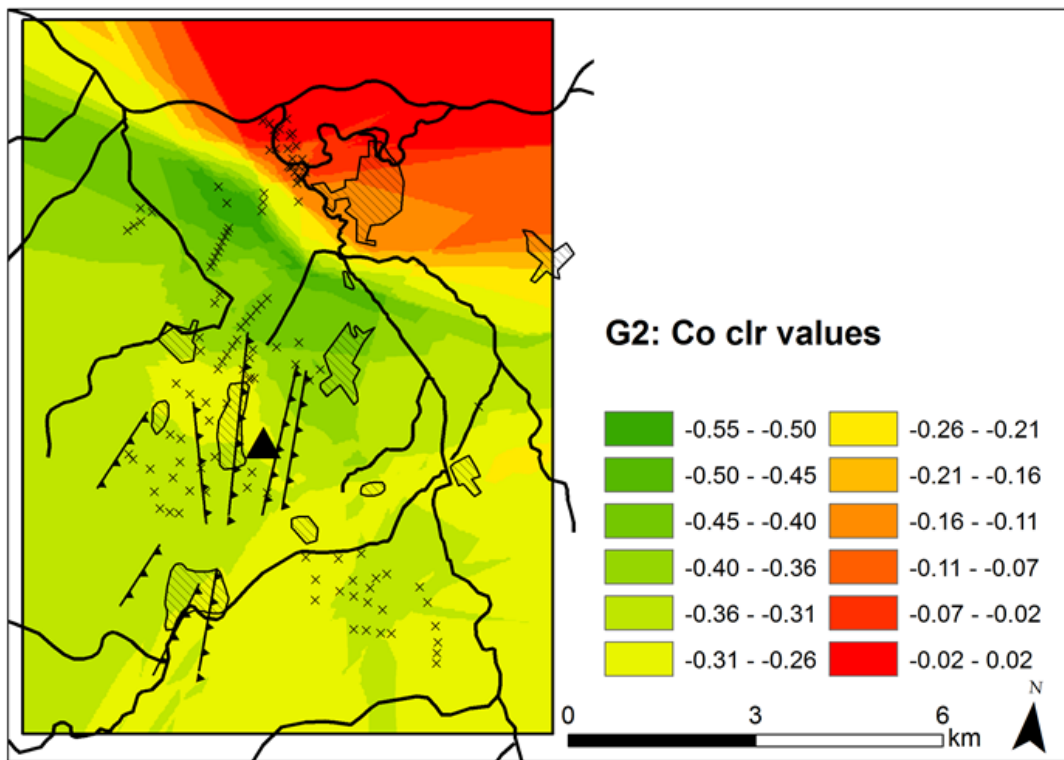


Figure 40: Interpolated clr transformed values, group G2, Co. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.



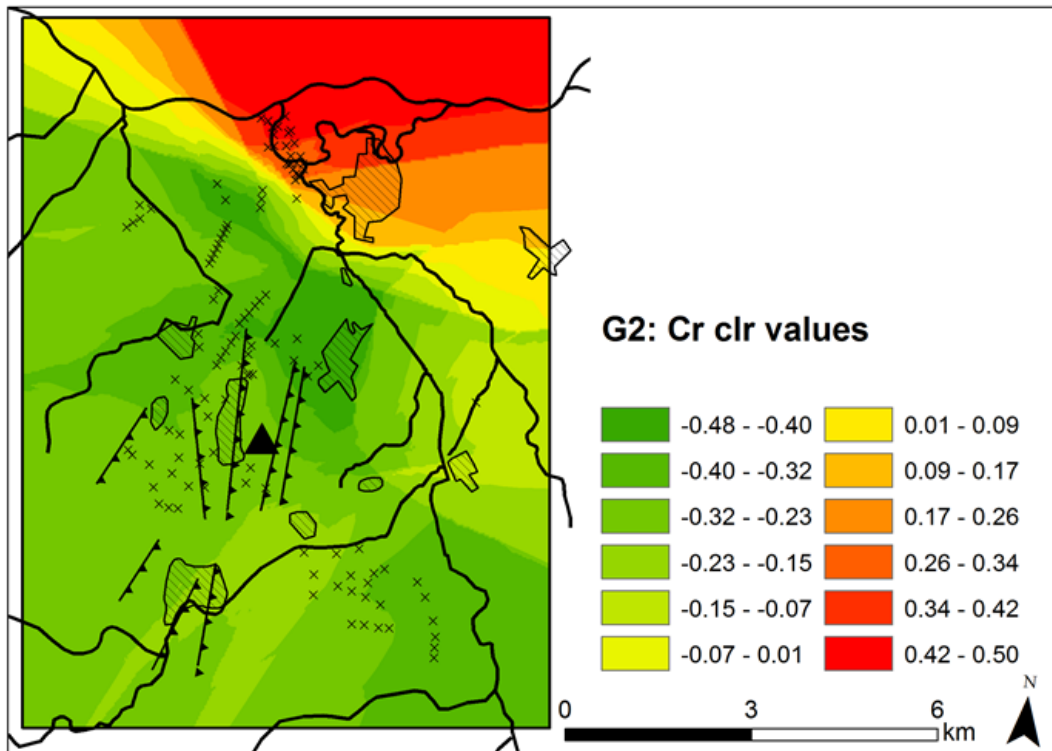


Figure 41: Interpolated clr transformed values, group G2, Cr. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

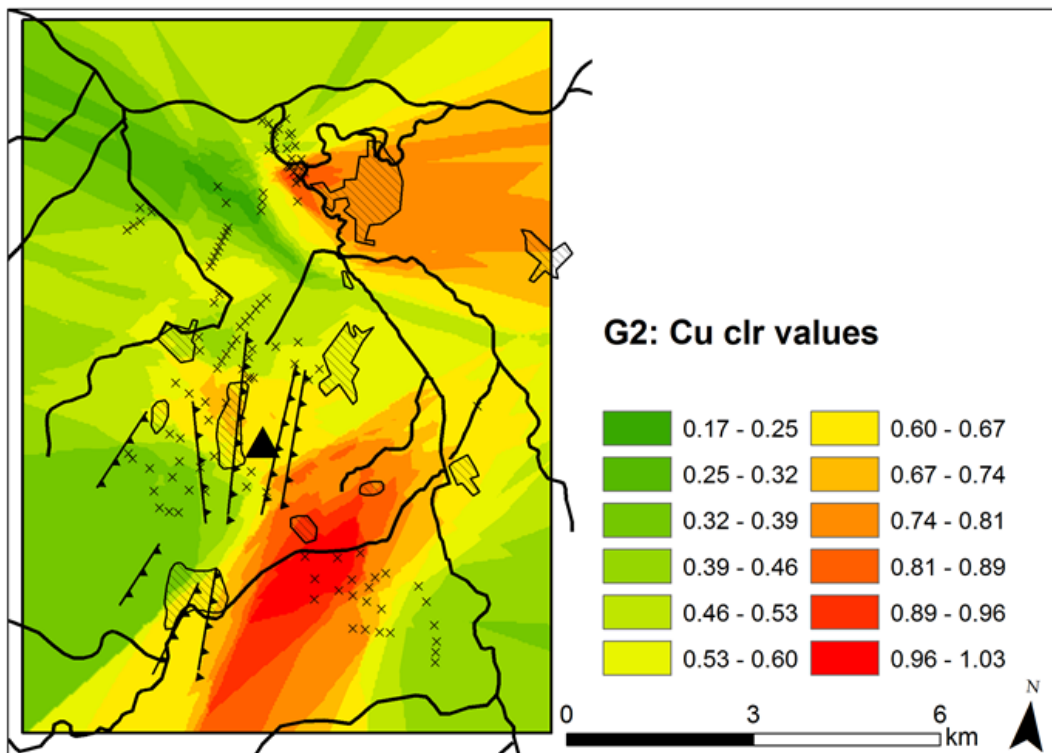


Figure 42: Interpolated clr transformed values, group G2, Cu. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

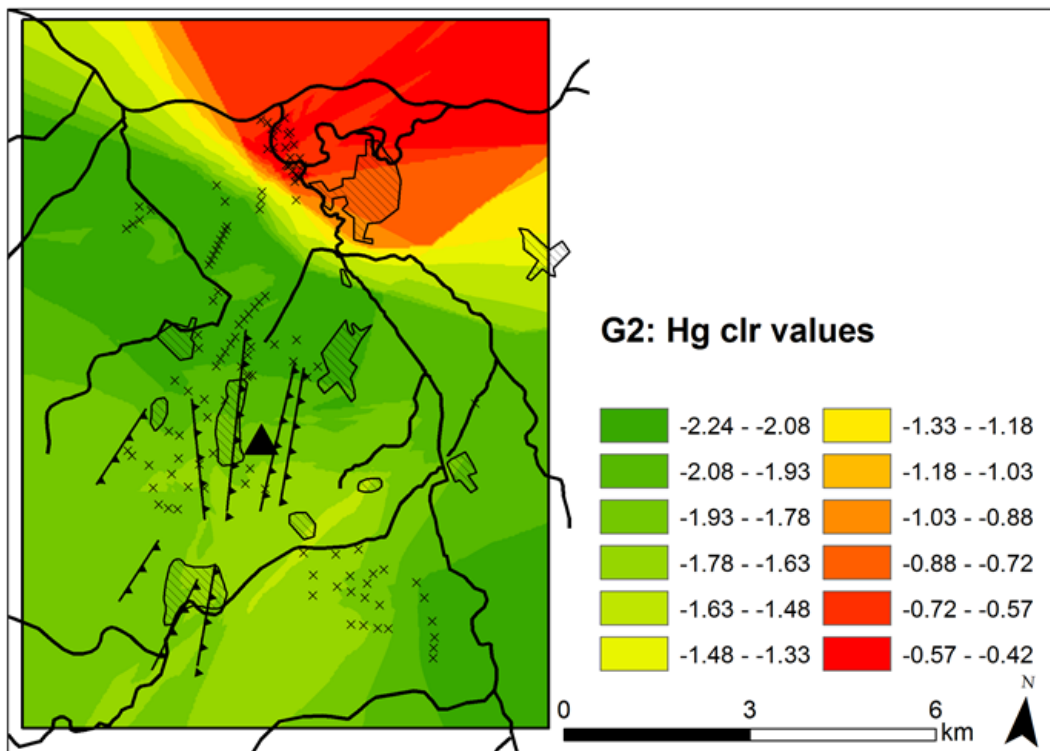


Figure 43: Interpolated clr transformed values, group G2, Hg. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

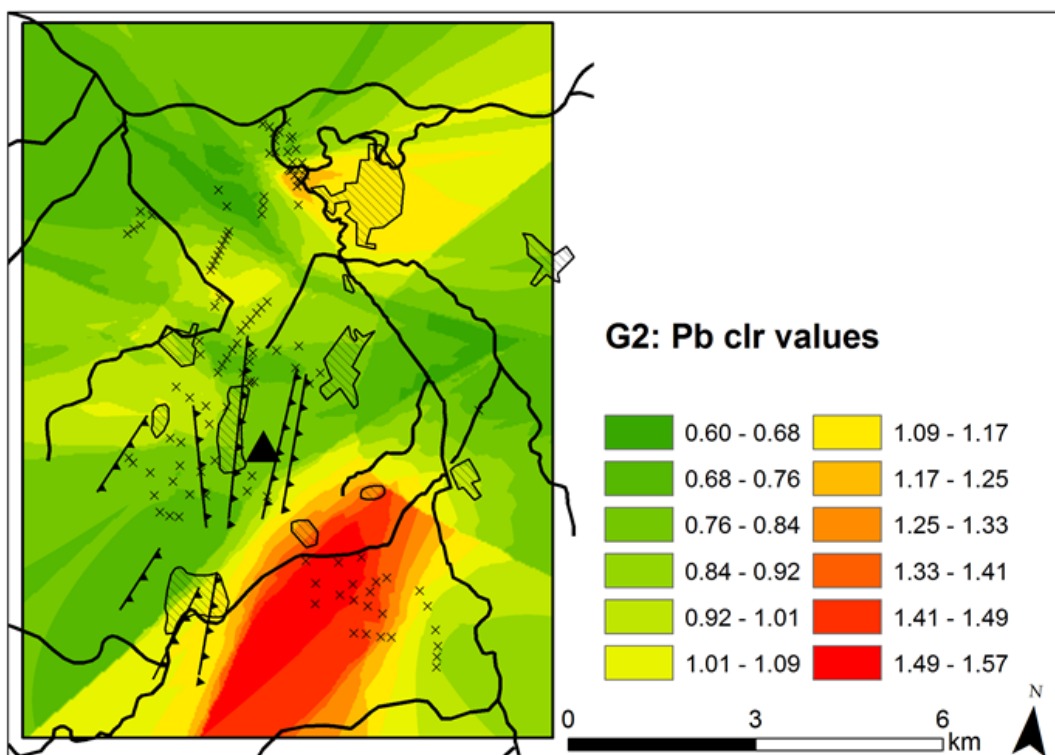


Figure 44: Interpolated clr transformed values, group G2, Pb. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

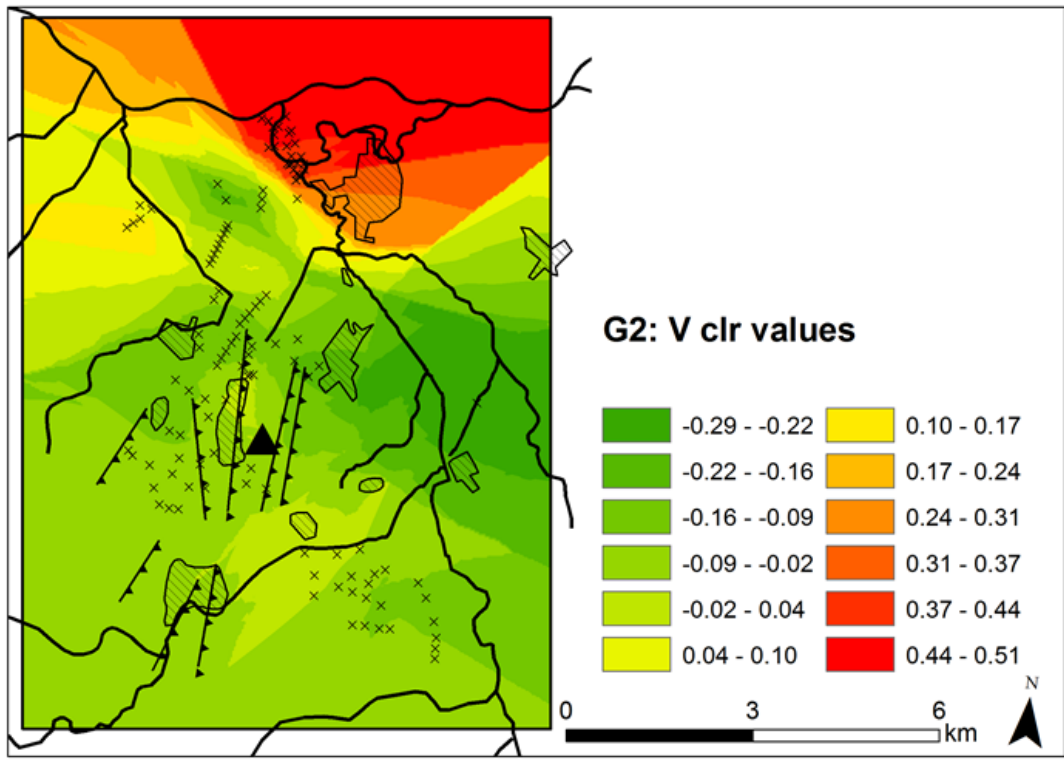


Figure 45: Interpolated clr transformed values, group G2, V. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

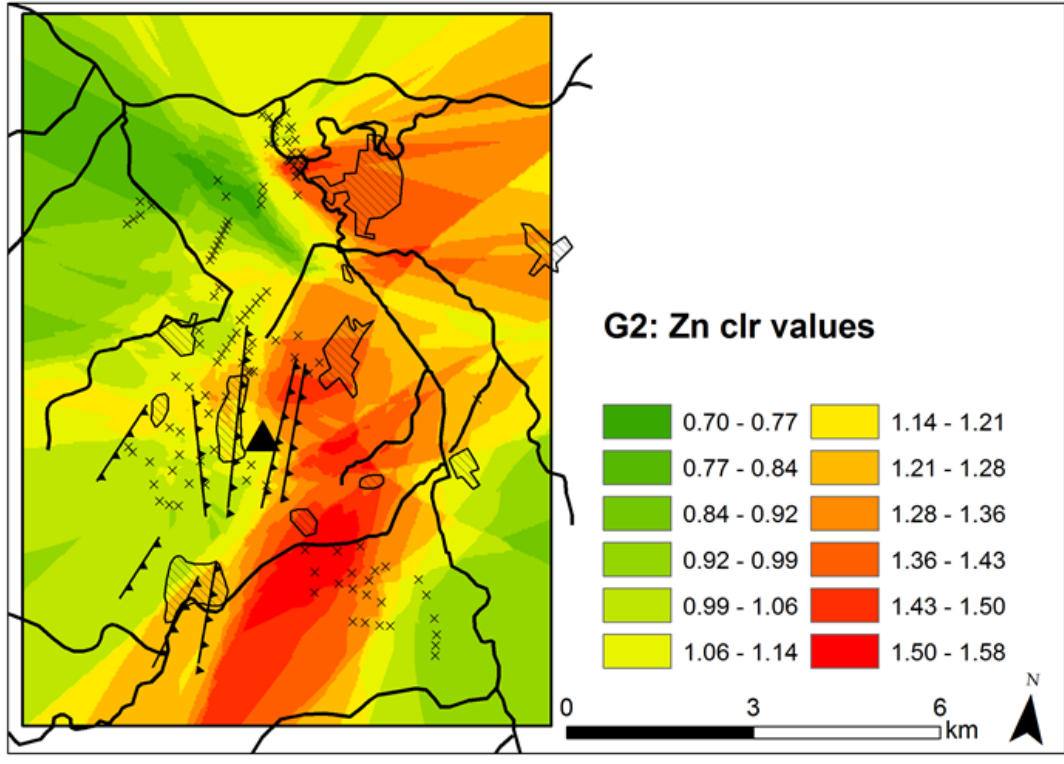


Figure 46: Interpolated clr transformed values, group G2, Zn. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

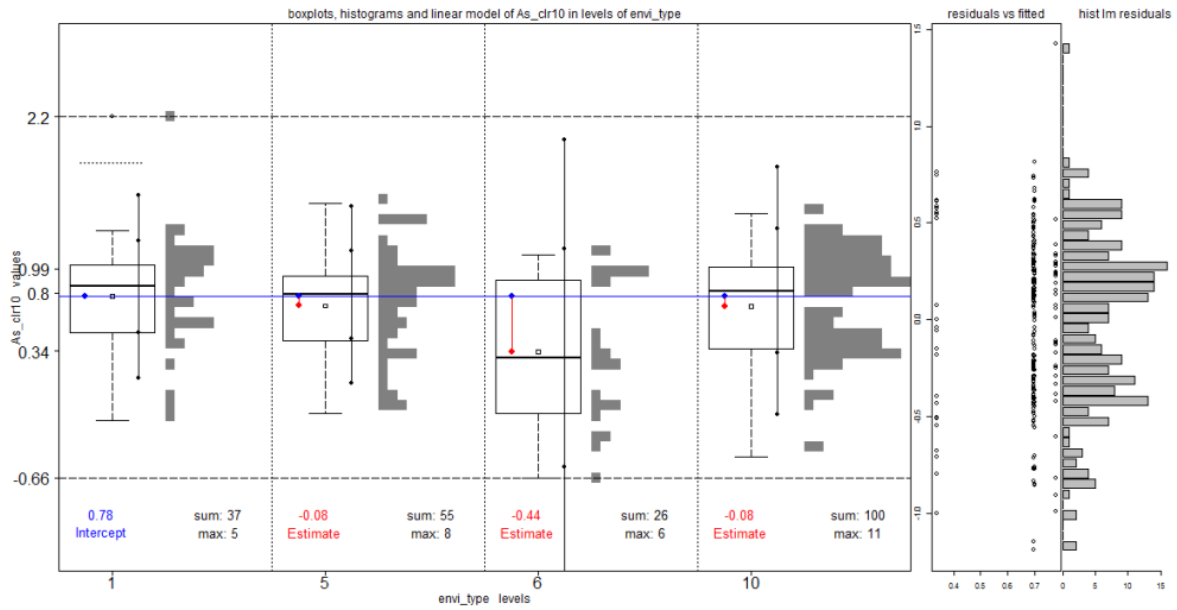


Figure 47. Group G2, As, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

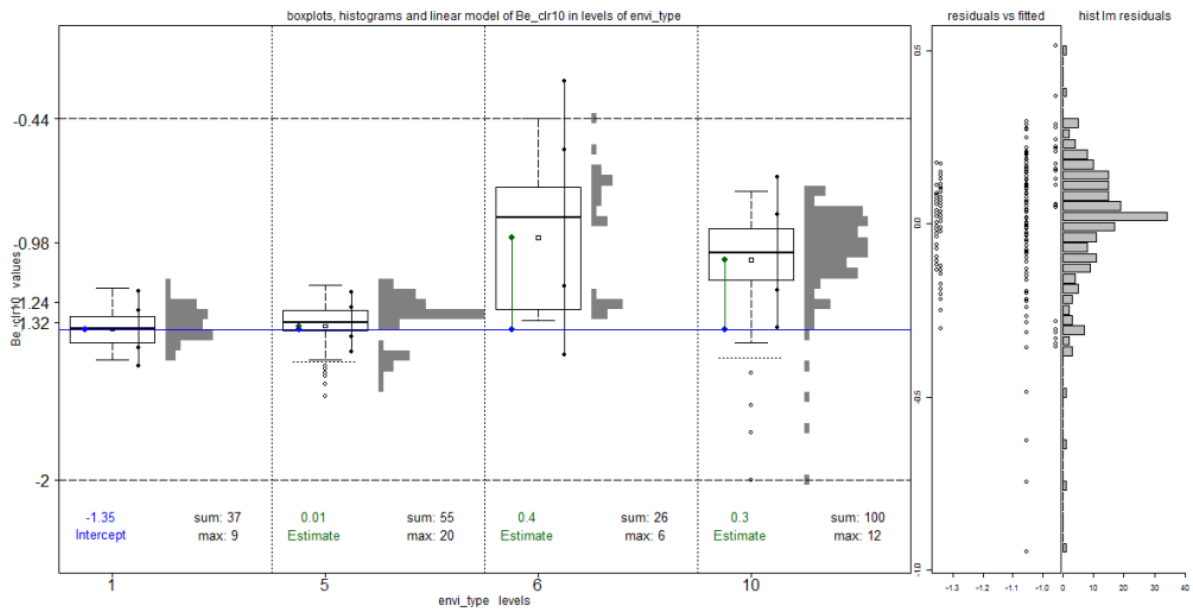


Figure 48. Group G2, Be, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

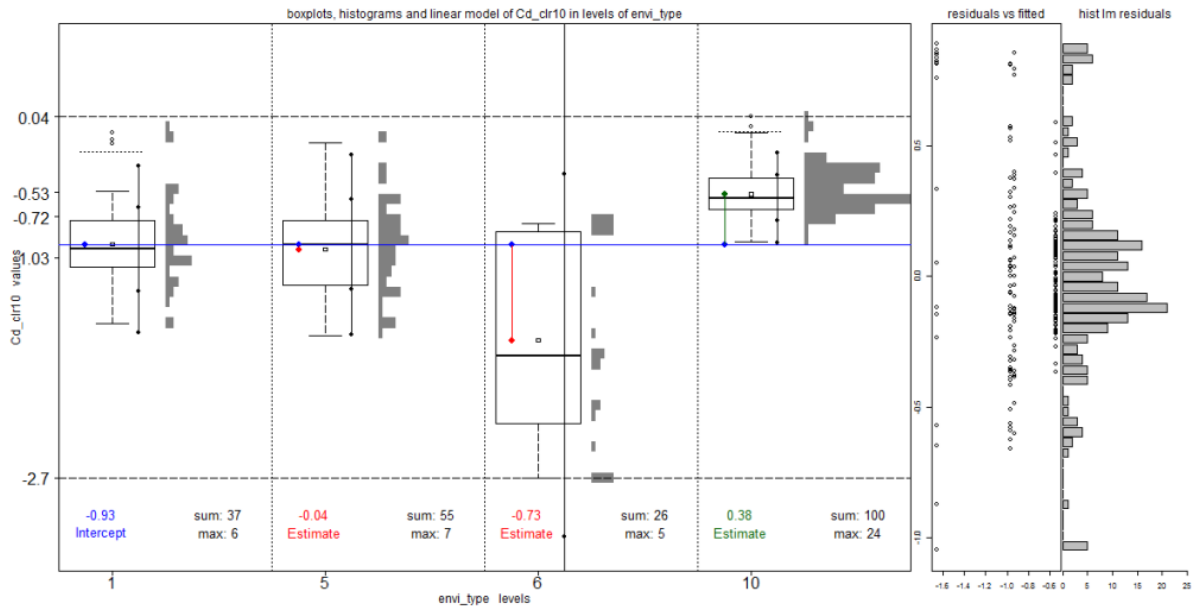


Figure 49. Group G2, Cd, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

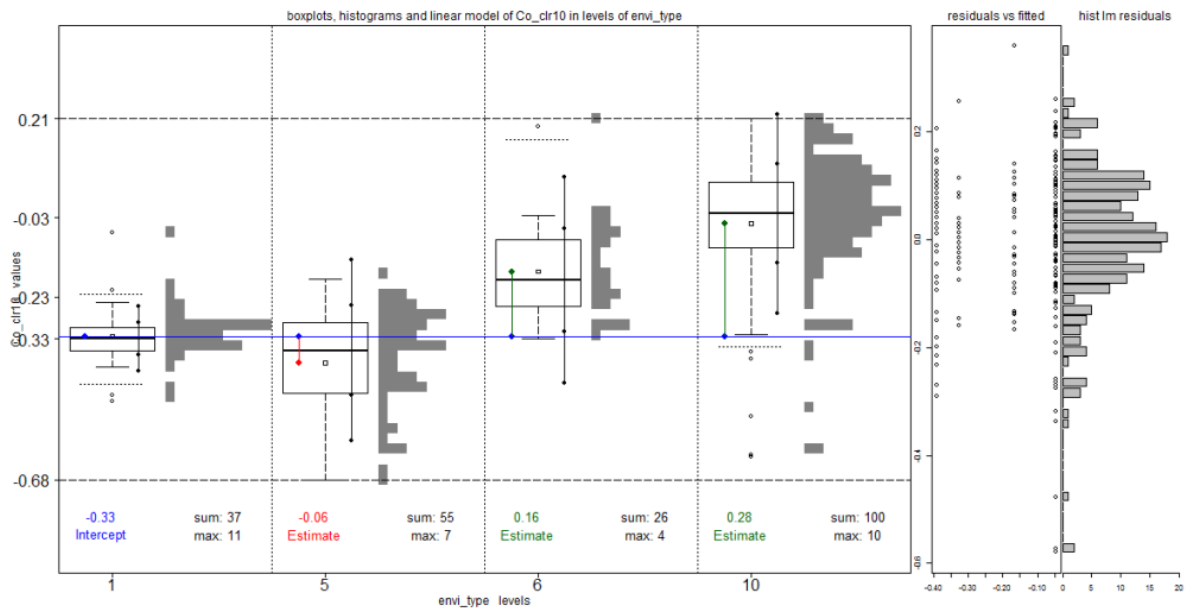


Figure 50. Group G2, Co, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

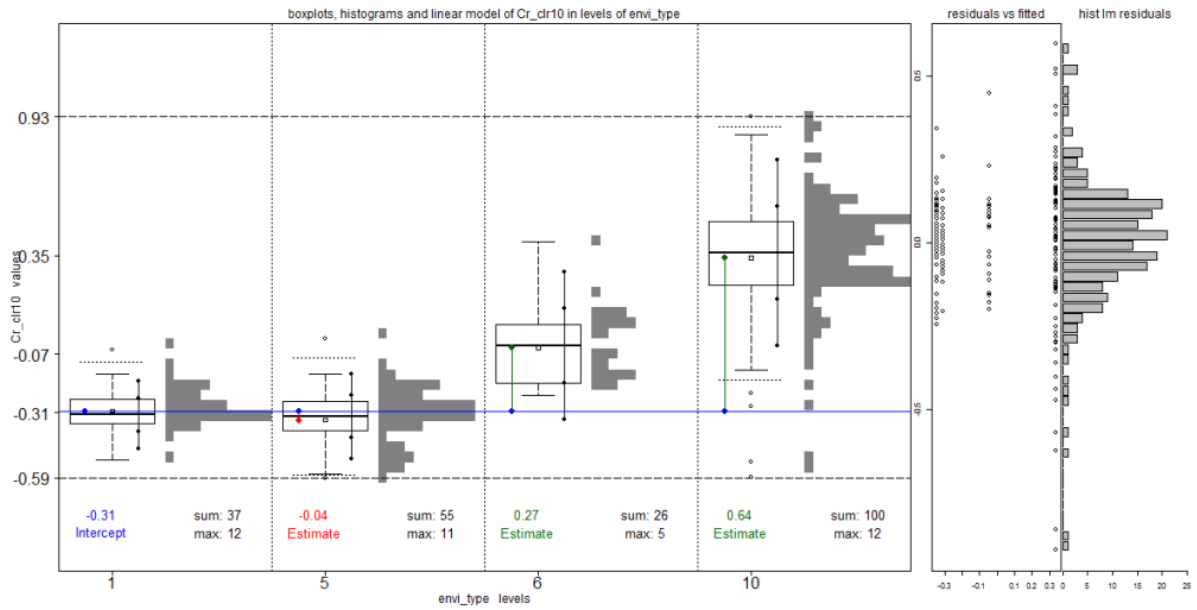


Figure 51. Group G2, Cr, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

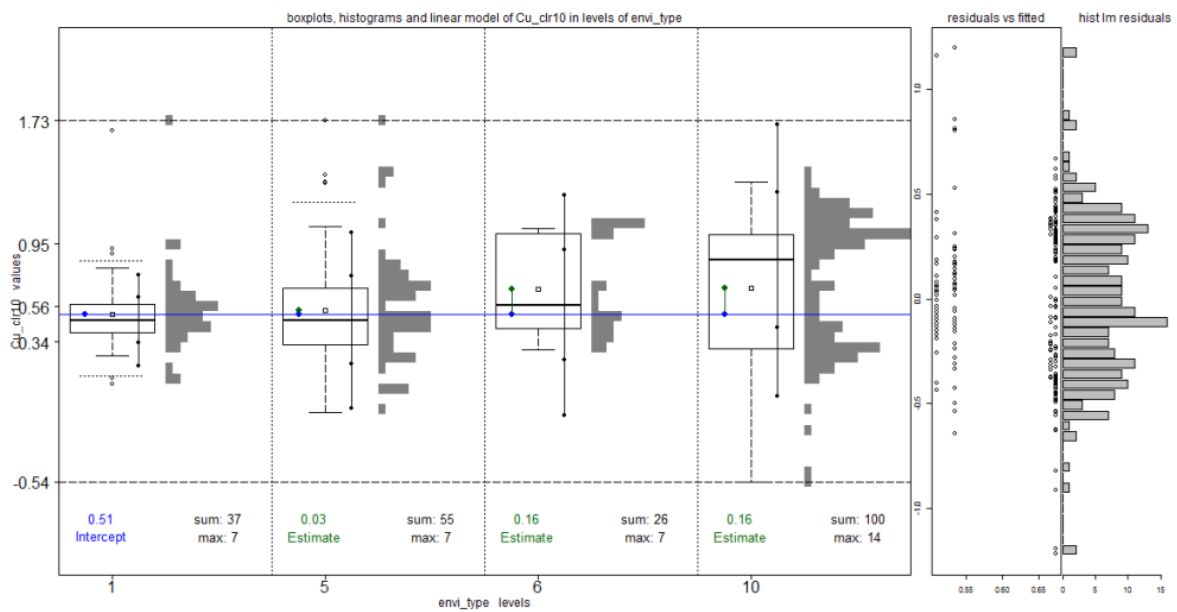


Figure 52. Group G2, Cu, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

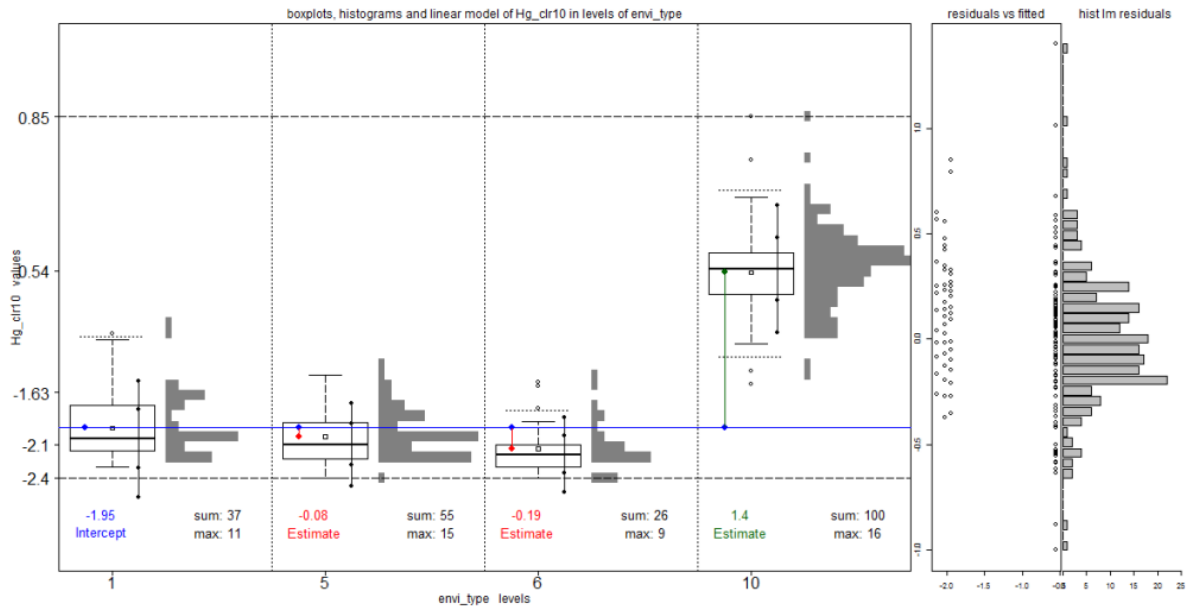


Figure 53. Group G2, Hg, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

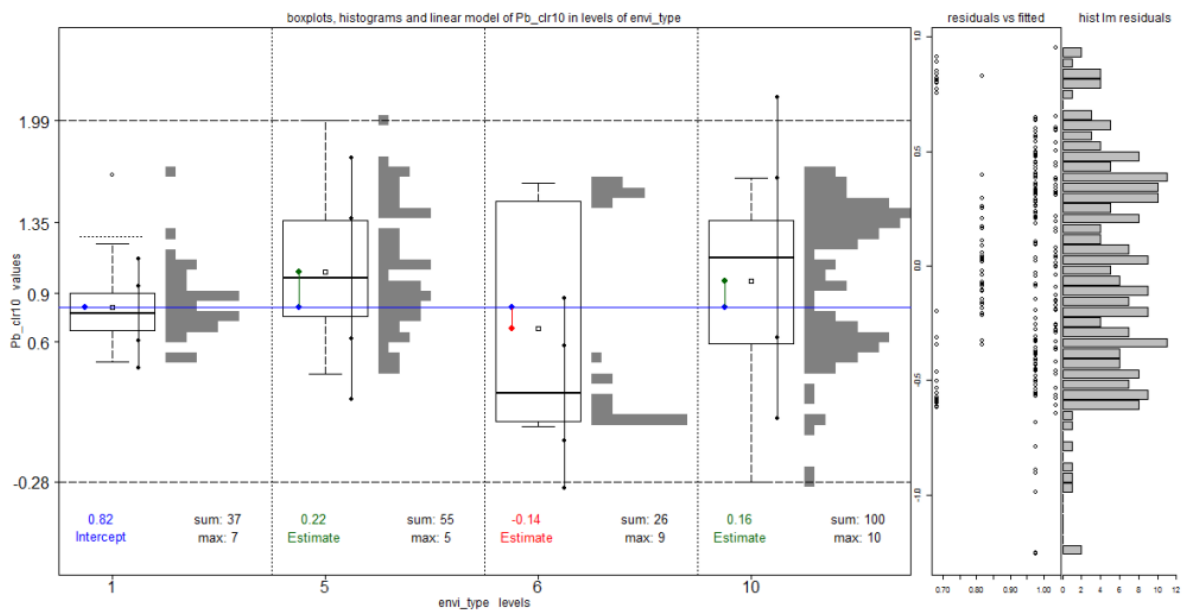


Figure 54. Group G2, Pb, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

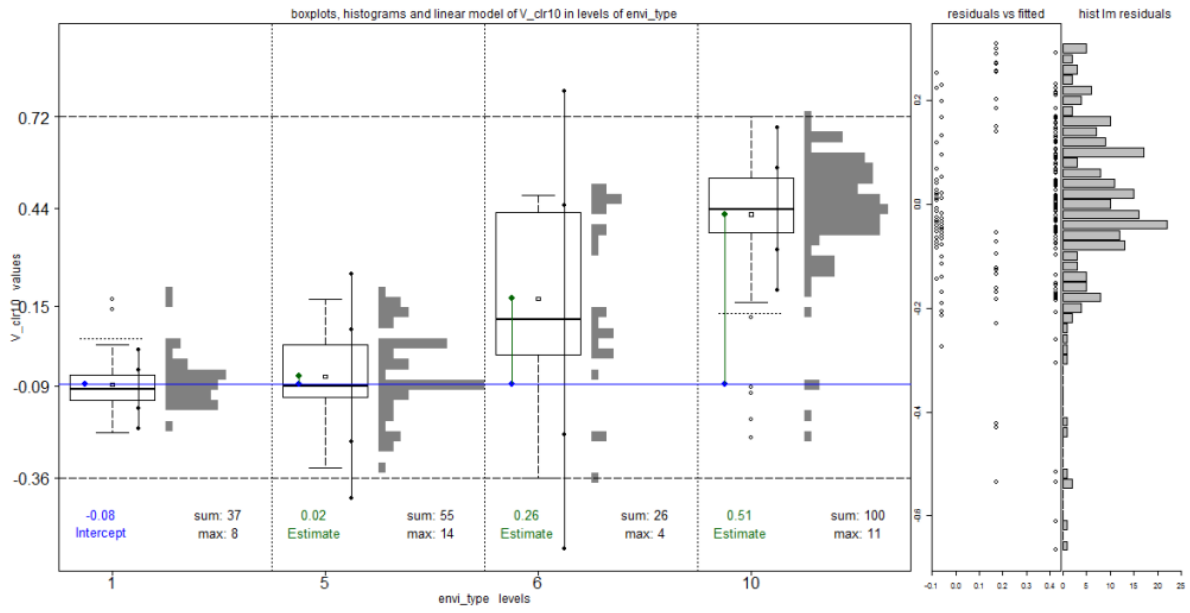


Figure 55. Group G2, V, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

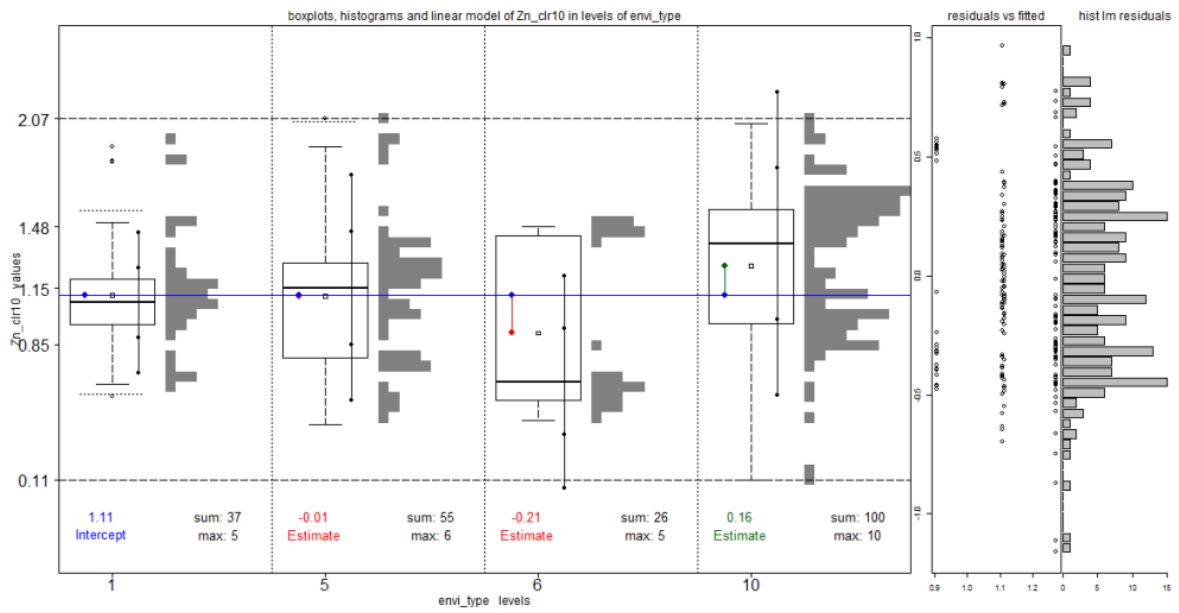


Figure 56. Group G2, Zn, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.



11.3.3.5. Group G3 = 5 elements

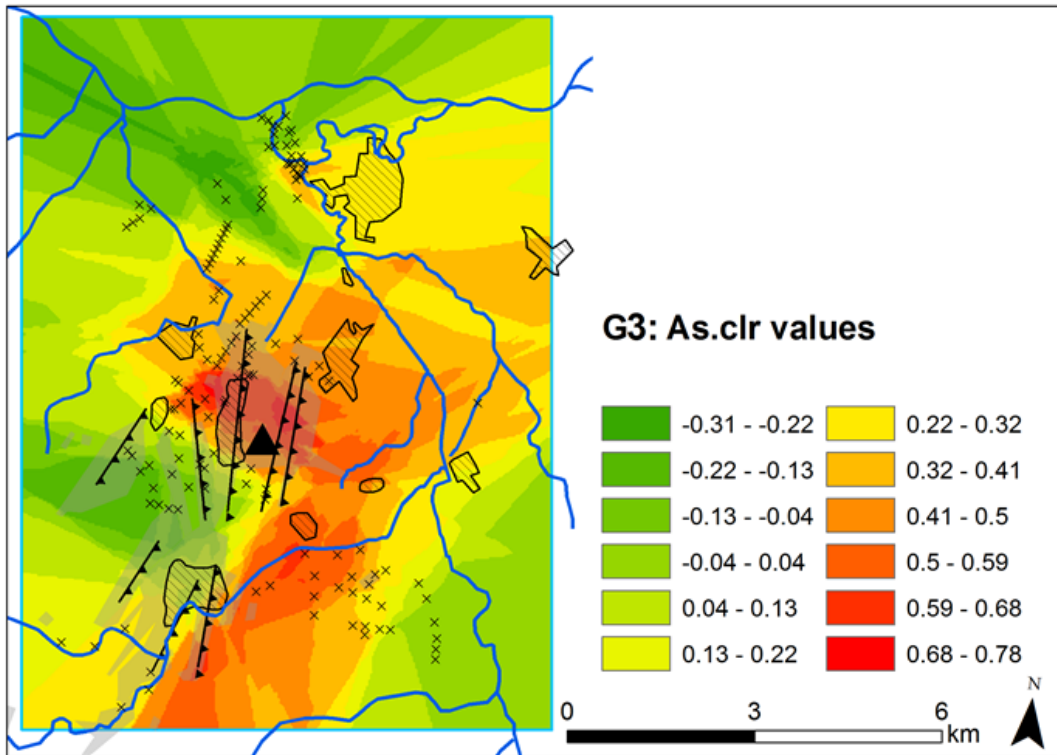


Figure 57: Interpolated clr transformed values, group G3, As. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

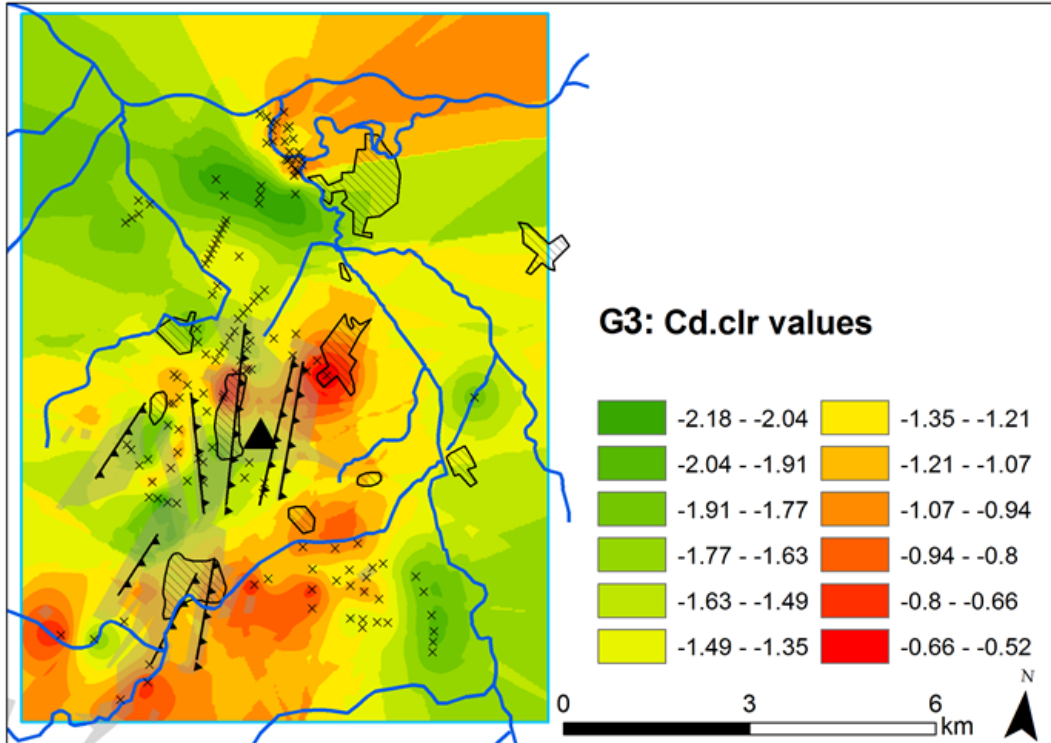


Figure 58: Interpolated clr transformed values, group G3, Cd. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

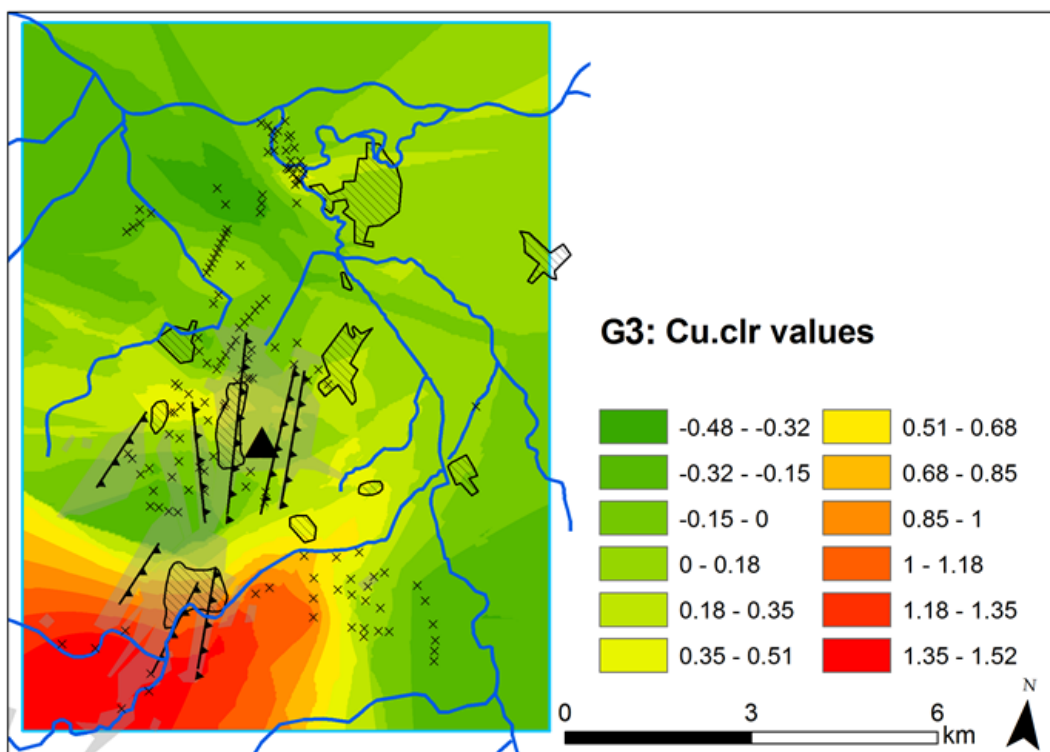


Figure 59: Interpolated clr transformed values, group G3, Cu. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

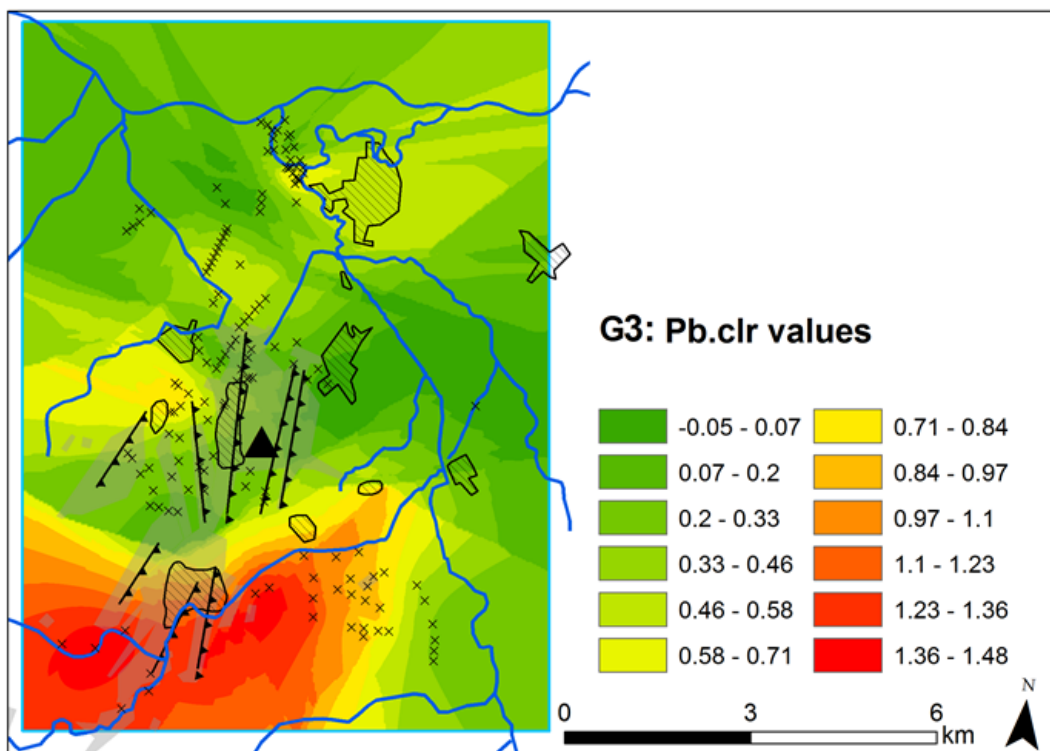


Figure 60: Interpolated clr transformed values, group G3, Pb. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

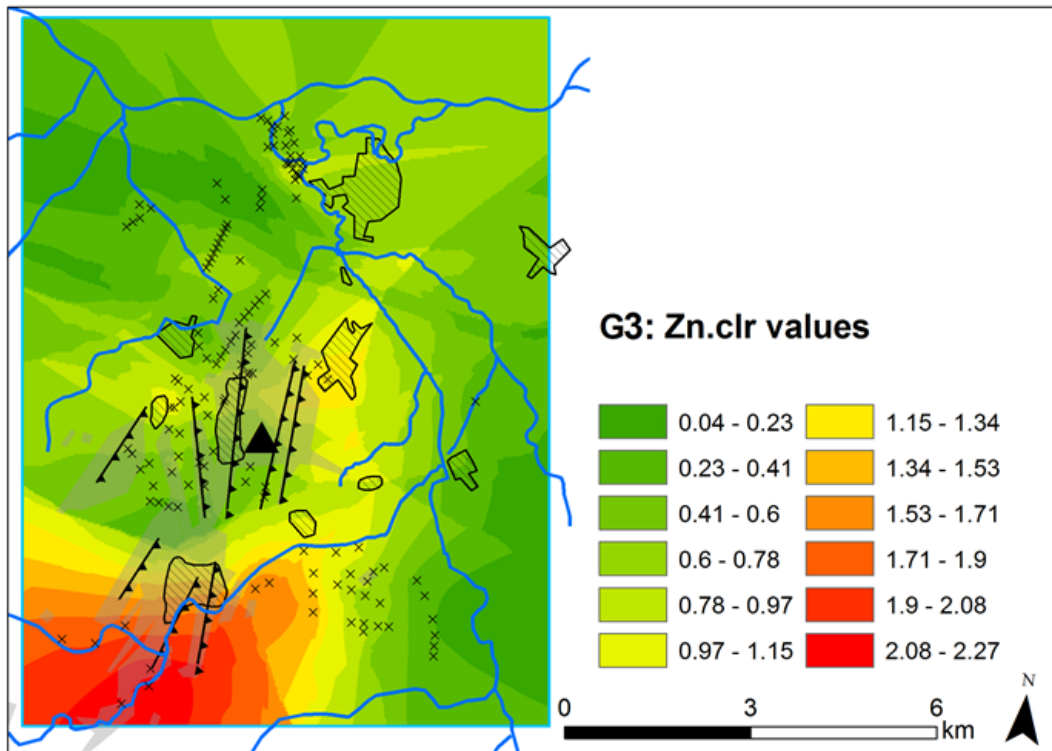


Figure 61: Interpolated clr transformed values, group G3, Zn. Only sites used as input for interpolation are depicted by crosses.

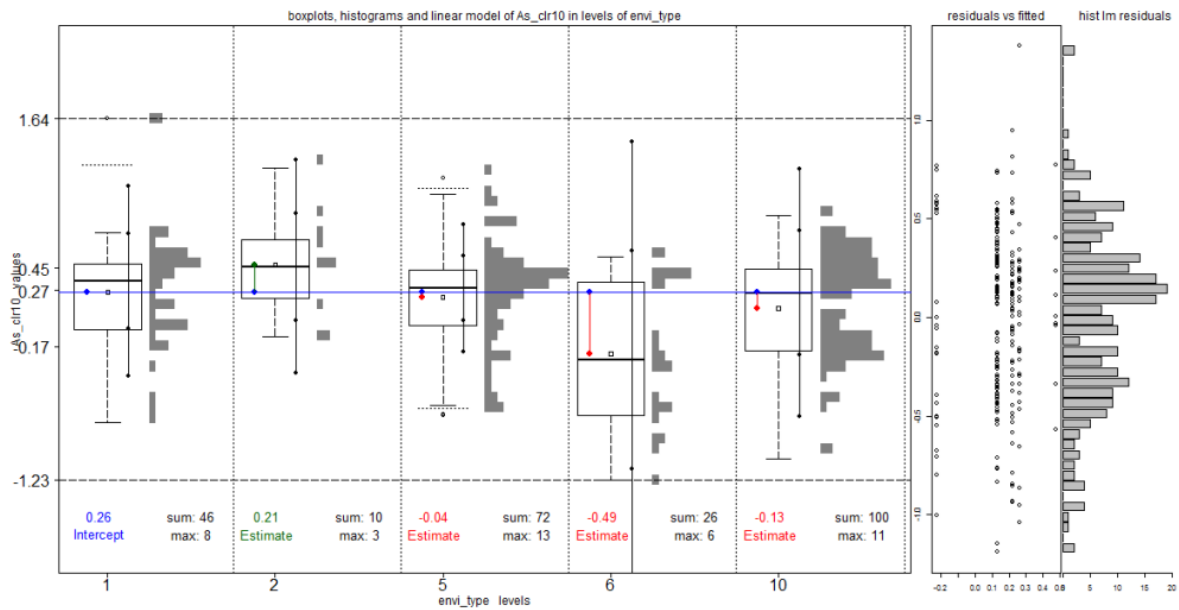


Figure 62. Group G3, As, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

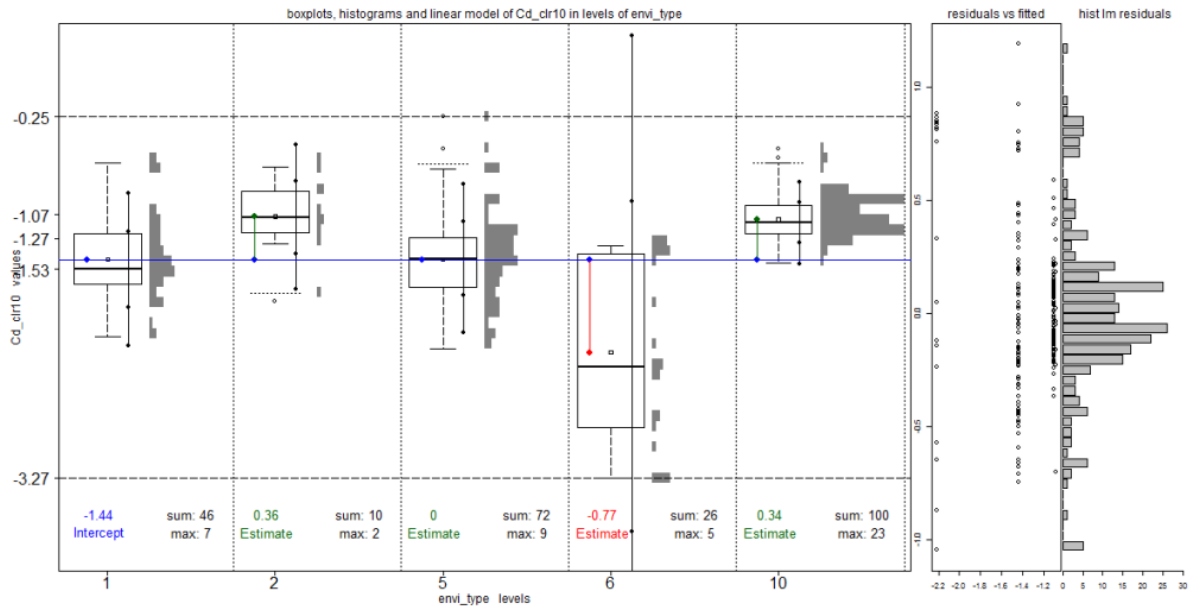


Figure 63. Group G3, Cd, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

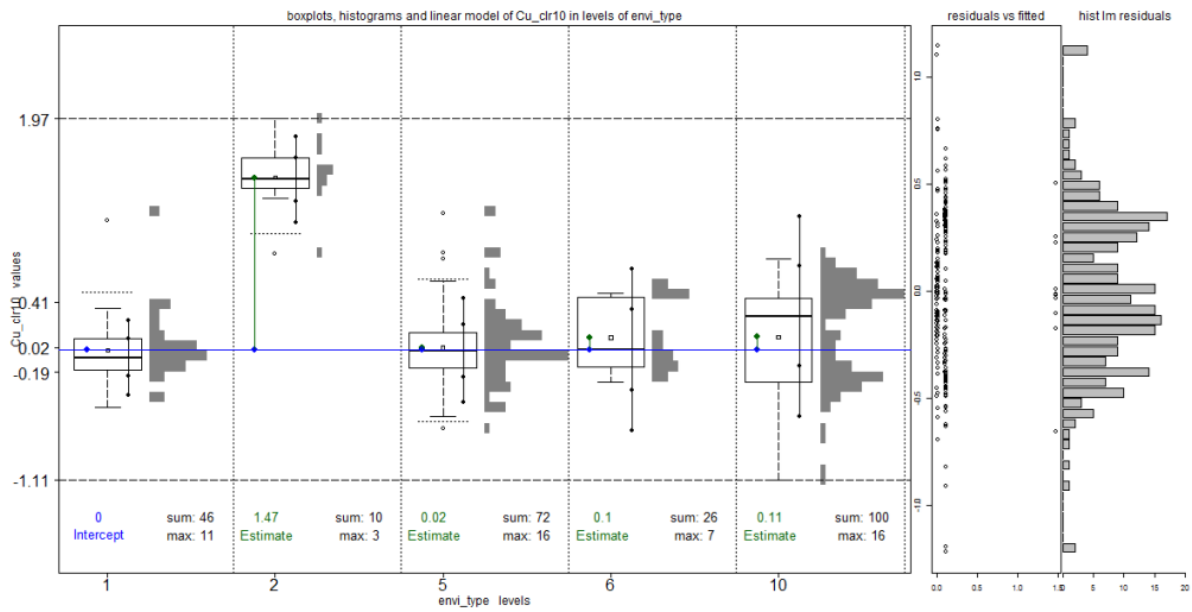


Figure 64. Group G3, Cu, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

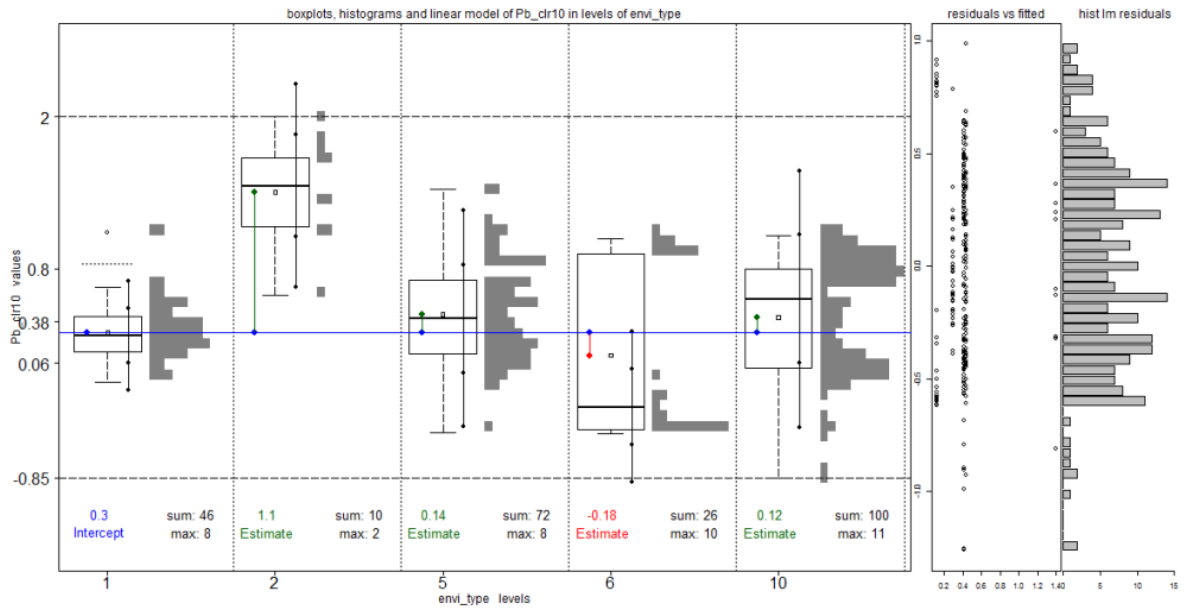


Figure 65. Group G3, Pb, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

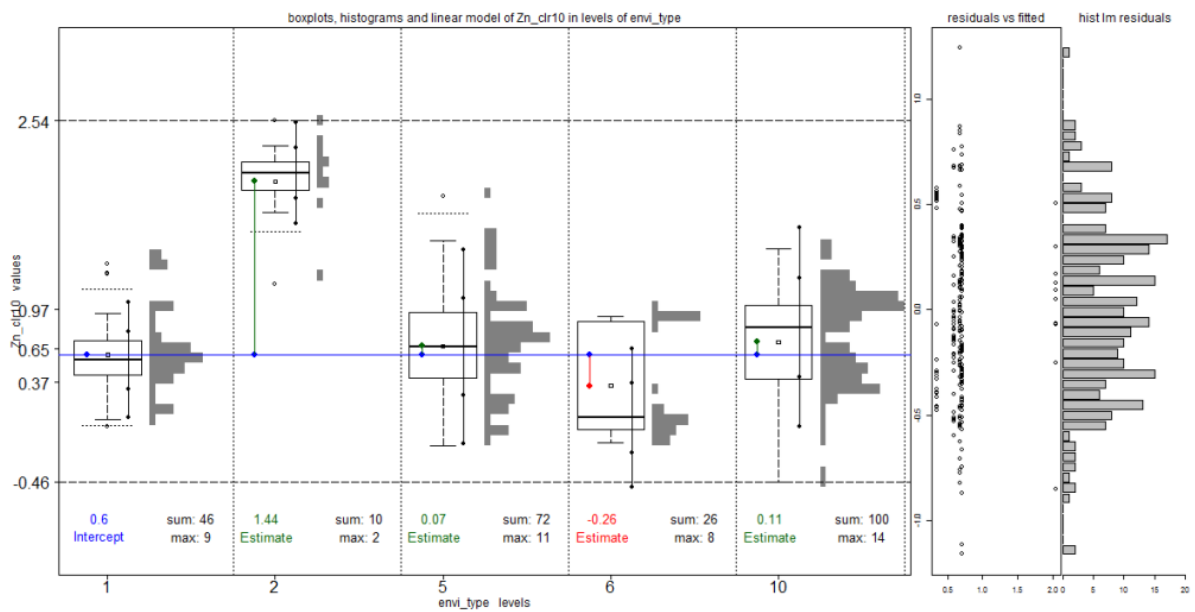


Figure 66. Group G3, Zn, in Environmental types. Plots features same as on Figure 26.

### 11.3.4. Tabulky – tištěná verze studie

Table 1a: Summary characteristics of group G1 variables (10 elements, 478 samples).											
envi_type	measures	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Pb	V	Zn
Limit	Light	4.5	2	0.4	10	40	30		50	220	50
Limit	other	4.5	2	1	25	40	50		70	50	100
All	length	478	478	478	478	478	478	478	478	478	478
All	count	465	219	445	219	218	263	219	307	219	426
All	NAs	13	259	33	259	260	215	259	171	259	52
All	Max	7270	3.63	25	16.52	86.3	3470	70.96	3650	52.82	12900
All	median	71.43	0.59	1.6	5.92	8.63	40	0.23	75	14	173.5
All	MAD	76.25	0.3	1.57	2.97	6.65	33.06	0.27	82.14	10.82	183.84
All	Min	2.19	0.1	0.02	2.1	2.6	2.89	0.04	2.5	4.4	1
1	length	59	59	59	59	59	59	59	59	59	59
1	count	55	37	50	37	37	46	37	47	37	47
1	NAs	4	22	9	22	22	13	22	12	22	12
1	Max	6890	0.67	8.5	8.6	9	470	0.8	445	15	840
1	median	94	0.45	1.1	4.7	4.8	32	0.09	70	8.1	133
1	MAD	80.06	0.09	0.7	0.44	0.74	10.38	0.04	35.58	1.04	63.75
1	Min	6.2	0.33	0.3	3.3	3.1	12	0.05	30	6	37
2	length	15	15	15	15	15	15	15	15	15	15
2	count	15		15			10		10		10
2	NAs		15		15	15	5	15	5	15	5
2	Max	653		18.6			3470		3650		12900
2	median	190		4.6			1050		1110		4765
2	MAD	198.67		2.67			380.29		968.88		1964.44
2	Min	30		0.6			242		143		568
3	length	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
3	count	20		8			5		3		8
3	NAs		20	12	20	20	15	20	17	20	12
3	Max	7270		25			171		949		5777
3	median	296.5		4.87			121		169		2253
3	MAD	392.81		6.16			74.13		223.58		2675.35
3	Min	7.84		0.17			3.31		18.2		87.9
4	length	24	24	24	24	24	24	24	24	24	24
4	count	24		20							20
4	NAs		24	4	24	24	24	24	24	24	4
4	Max	1170		15.5							2236
4	median	265.5		4.43							830
4	MAD	250.86		4.4							618.99
4	Min	46.4		0.31							80.8

Limit indicates hygienic limits of 13/1994 regulation of Ministry of environment of Czech Republic. Light indicates light soils (sandy soils). Values of elements are mg\*kg<sup>-1</sup> after extraction in HNO<sub>3</sub>. Length indicates number of samples, count indicates number of element values, NAs indicates number of no values, MAD indicates median absolute deviation.

Table 1b: Summary characteristics of group G1 variables (10 elements, 478 samples).

envi_type	measures	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Pb	V	Zn
Limit	Light	4.5	2	0.4	10	40	30		50	220	50
Limit	other	4.5	2	1	25	40	50		70	50	100
5	length	144	144	144	144	144	144	144	144	144	144
5	count	135	56	139	56	55	76	56	82	56	128
5	NAs	9	88	5	88	89	68	88	62	88	16
5	Max	540	0.69	20.7	6.6	10	751	0.34	980	15	3029
5	median	81.3	0.48	1.49	4.4	4.7	37.75	0.08	109.5	8.3	209
5	MAD	57.38	0.07	1.13	1.19	1.04	20.02	0.03	91.11	2.82	189.18
5	Min	7.1	0.23	0.24	2.1	2.6	7.9	0.04	12	4.7	26
6	length	73	73	73	73	73	73	73	73	73	73
6	count	73	26	70	26	26	26	26	38	26	70
6	NAs		47	3	47	47	47	47	35	47	3
6	Max	160	3.63	2.92	15.76	25.7	112.8	0.29	397.7	30.7	937
6	median	26.1	1.36	0.26	6.57	9.4	37.3	0.06	18.7	13.05	69.8
6	MAD	31.86	1.14	0.35	2.07	3.56	22.98	0.02	9.93	11.27	102
6	Min	2.19	0.49	0.02	4.7	5.8	19.7	0.04	10.8	4.4	1
7	length	43	43	43	43	43	43	43	43	43	43
7	count	43		43					27		43
7	NAs		43		43	43	43	43	16	43	
7	Max	156		2.4					89.4		457
7	median	13.5		0.27					22		75.2
7	MAD	4.45		0.1					12.31		27.43
7	Min	2.5		0.1					2.5		22.5
10	length	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	count	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
10	NAs										
10	Max	275.26	1.76	11.18	16.52	86.3	221.58	70.96	424.95	52.82	1121.62
10	median	66.65	0.96	2.7	9.59	23.02	71.78	3.03	134.95	27.96	248.9
10	MAD	63.1	0.34	1.07	2.66	10.01	71.94	1.85	143.92	7.81	226.84
10	Min	3.23	0.1	1.24	2.39	2.63	2.89	0.28	5.27	5.8	12.94

Limit indicates hygienic limits of 13/1994 regulation of Ministry of environment of Czech Republic. Light indicates light soils (sandy soils). Values of elements are  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  after extraction in  $\text{HNO}_3$ . Length indicates number of samples, count indicates number of element values, NAs indicates number of no values, MAD indicates median absolute deviation.

### 11.3.5. Tabulky – Supplementary Online Material ke studii

Table 2: Summary characteristics of group G2

measures	Envi_type	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Pb	V	Zn
length	All	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
count	All	218	218	218	218	218	218	218	218	218	218
NAs	All	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	All	1600	3,63	11,18	16,52	86,3	540	70,96	980	52,82	1190
median	All	63,92	0,58	1,94	5,96	8,63	36,65	0,24	80,27	14,37	142,5
MAD	All	59,26	0,3	1,48	2,91	6,65	27,65	0,27	78,42	11,14	139,36
Min	All	2,19	0,1	0,02	2,1	2,6	2,89	0,04	5,27	4,4	12,94
length	1	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
count	1	37	37	37	37	37	37	37	37	37	37
NAs	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	1	1600	0,67	8,5	8,6	9	470	0,8	445	15	840
median	1	72	0,45	1,1	4,7	4,8	30	0,09	60	8,1	119
MAD	1	60,79	0,09	0,71	0,44	0,74	10,38	0,04	22,24	1,04	54,86
Min	1	6,2	0,33	0,3	3,3	3,1	12	0,05	30	6	37
length	5	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
count	5	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55
NAs	5	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	5	330	0,69	7,1	6,6	10	540	0,34	980	15	1190
median	5	62	0,48	1,19	4,4	4,7	30	0,08	100	8,3	143
MAD	5	45,96	0,07	0,9	1,19	1,04	19,27	0,03	81,54	2,82	114,16
Min	5	7,1	0,23	0,24	2,1	2,6	7,9	0,04	25	4,7	26
length	6	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
count	6	26	26	26	26	26	26	26	26	26	26
NAs	6	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	6	128	3,63	1,72	15,76	25,7	112,8	0,29	397,7	30,7	307,3
median	6	19,64	1,36	0,17	6,57	9,4	37,3	0,06	19,25	13,05	44,25
MAD	6	22,51	1,14	0,22	2,07	3,56	22,98	0,02	10,75	11,27	23,8
Min	6	2,19	0,49	0,02	4,7	5,8	19,7	0,04	11,7	4,4	27,2
length	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
count	10	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
NAs	10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Max	10	275,26	1,76	11,18	16,52	86,3	221,58	70,96	424,95	52,82	1121,62
median	10	66,65	0,96	2,7	9,59	23,02	71,78	3,03	134,95	27,96	248,9
MAD	10	63,1	0,34	1,07	2,66	10,01	71,94	1,85	143,92	7,81	226,84
Min	10	3,23	0,1	1,24	2,39	2,63	2,89	0,28	5,27	5,8	12,94

Values of elements are  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  after extraction in  $\text{HNO}_3$ . Length indicates number of samples, count indicates number of element values, NAs indicates number of no values, MAD indicates median absolute deviation.



Table 3: Summary characteristics of group G3

measures	Envi_type	As	Cd	Cu	Pb	Zn
Length	All	254	254	254	254	254
Count	All	254	254	254	254	254
NAs	All					
Max	All	1600	20,7	3470	3650	12900
Median	All	69,24	2	39	89,35	165
MAD	All	61,14	1,48	31,36	88,89	167,03
Min	All	2,19	0,02	2,89	5,27	12,94
Length	1	46	46	46	46	46
Count	1	46	46	46	46	46
NAs	1					
Max	1	1600	8,5	470	445	840
Median	1	82	1,1	32	69,5	133
MAD	1	65,23	0,75	10,38	34,1	63,01
Min	1	6,2	0,3	12	30	37
Length	2	10	10	10	10	10
Count	2	10	10	10	10	10
NAs	2					
Max	2	653	7,9	3470	3650	12900
Median	2	107,5	3	1050	1110	4765
MAD	2	99,33	2,08	380,29	968,88	1964,44
Min	2	30	0,6	242	143	568
Length	5	72	72	72	72	72
Count	5	72	72	72	72	72
NAs	5					
Max	5	540	20,7	540	980	3029
Median	5	72,55	1,36	36,75	94,5	172
MAD	5	43	0,96	19,27	79,24	137,14
Min	5	7,1	0,24	7,9	12	26
Length	6	26	26	26	26	26
Count	6	26	26	26	26	26
NAs	6					
Max	6	128	1,72	112,8	397,7	307,3
Median	6	19,64	0,17	37,3	19,25	44,25
MAD	6	22,51	0,22	22,98	10,75	23,8
Min	6	2,19	0,02	19,7	11,7	27,2
Length	10	100	100	100	100	100
Count	10	100	100	100	100	100
NAs	10					
Max	10	275,26	11,18	221,58	424,95	1121,62
Median	10	66,65	2,7	71,78	134,95	248,9
MAD	10	63,1	1,07	71,94	143,92	226,84
Min	10	3,23	1,24	2,89	5,27	12,94

Values of elements are  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  after extraction in  $\text{HNO}_3$ . Length indicates number of samples, count indicates number of element values, NAs indicates number of no values, MAD indicates median absolute deviation.

Table 4. PCA of group G2. Components eigenvalues.

component	Eigenvalue	% variability	cumulative eigenvalue	cumulative % variability
1	5.171226	51.71226	5.17123	51.7123
2	3.247098	32.47098	8.41832	84.1832
3	0.866483	8.66483	9.28481	92.8481
4	0.208908	2.08908	9.49372	94.9372
5	0.134036	1.34036	9.62775	96.2775
6	0.123287	1.23287	9.75104	97.5104
7	0.096454	0.96454	9.84749	98.4749
8	0.069758	0.69758	9.91725	99.1725
9	0.045817	0.45817	9.96307	99.6307
10	0.036932	0.36932	10.00000	100.0000

Table 5. PCA of group G2. Variables coordinates.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
As.clr	<u>-0.61</u>	<b>-0.71</b>	0.08
Be.clr	-0.49	<b>0.74</b>	0.37
Cd.clr	<b>-0.70</b>	-0.37	<u>-0.53</u>
Co.clr	<b>-0.79</b>	<i>0.52</i>	0.15
Cr.clr	<b>-0.81</b>	<i>0.54</i>	-0.01
Cu.clr	<b>-0.77</b>	-0.46	0.37
Hg.clr	<b>-0.73</b>	0.37	-0.49
Pb.clr	<u>-0.65</u>	<u>-0.66</u>	0.14
V.clr	<b>-0.75</b>	<u>0.58</u>	-0.02
Zn.clr	<b>-0.78</b>	<u>-0.57</u>	0.04
*envi_type	<u>-0.61</u>	0.46	-0.30

**Bold values** are <-0.7 or >0.7, underlined italics values are between 0.5 and 0.7 or -0.5 and -0.7

Table 6. PCA of group G3. Components eigenvalues.

component	Eigenvalue	% variability	cumulative eigenvalue	cumulative % variability
1	3.883736	77.67472	3.883736	77.6747
2	0.605948	12.11897	4.489685	89.7937
3	0.255008	5.10015	4.744692	94.8938
4	0.198808	3.97615	4.943500	98.8700
5	0.056500	1.13000	5.000000	100.0000

Table 7. PCA of group G3. Variables coordinates.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3
As.clr	<b>-0.88</b>	-0.12	0.43
Cd.clr	<b>-0.75</b>	<u>-0.63</u>	-0.15
Cu.clr	<b>-0.90</b>	0.36	-0.10
Pb.clr	<b>-0.89</b>	0.23	0.01
Zn.clr	<b>-0.94</b>	0.04	-0.18
*envi_type	0.01	-0.30	-0.32

**Bold values** are <-0.7 or >0.7, underlined italics values are between 0.5 and 0.7 or -0.5 and -0.7

## 11.4. Přílohy k výzkumu soutok Klejnárky a Labe

### 11.4.1. Text publikované studie

Tato studie byla přijata k publikaci v časopisu Soil and Water Research, momentálně (duben 2016) v tisku.

Citace:

Horák, J. – Hejčman, M. 2016: Contamination characteristics of the confluence of polluted and unpolluted rivers – range and spatial distribution of contaminants of a significant mining centre (Kutná Hora, Czech Republic). Soil and Water Research.

Link na web časopisu: <http://www.agriculturejournals.cz/web/swr.htm>

Link na seznam článků „in press“:

<http://www.agriculturejournals.cz/web/swr.htm?type=futureArticles>

Contamination characteristics of the confluence of polluted and unpolluted rivers – range and spatial distribution of contaminants of a significant mining centre (Kutná Hora, Czech Republic)

Jan Horák<sup>1\*</sup>, Michal Hejcman<sup>1</sup>

<sup>1</sup>*Department of Ecology, Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences, Kamýcká 129, CZ-165 21 Prague 6 - Suchbát, Czech Republic*

\* corresponding author Jan Horák

- email: horakjan@fzp.czu.cz, jan\_horak@email.cz
- phone: +420 724 226 158

second author prof. Michal Hejcman

- email: hejcman@fzp.czu.cz
- phone: +420 224 382 129

## Abstract

The study brings new insights into the topic of the contamination characteristics of the mining region of Kutná Hora (central Bohemia). The previous meta-analysis of the contamination studies showed that there could be a surprisingly low spatial range of contaminated river sediment downstream of Kutná Hora. The study should answer the question as to whether it is justifiable to interpret the presence of contaminants as a result of Kutná Hora mining.

There was found a rapid increase in concentrations between the background area and contaminated Kutná Hora. Increase of medians of As: 33 mg\*kg<sup>-1</sup> and 148, Cu: 34 and 57, Pb: 35 and 82, Zn: 85 and 232; means increased ca 10 times. Then a decrease between the contaminated area and the confluence area was observed. But this decrease was influenced by a presence of extreme values in the contaminated area and therefore it was observed only in means. Medians of the elements concentrations did not decrease. The concentrations of the elements decreased after the confluence to lower values, but they stayed at the contaminated area levels. The background levels were observed only in the probes related to Labe alluvium. But also in these probes, the contamination was traced by multivariate analyses – by clear separation of As, Cu, Pb, Zn from other elements. The

contamination was manifested in probes after the confluence mainly in the topsoil levels of alluvium, ca in 10 to 40 cm. The original starting point of this study, that the contamination is not firmly manifested in the areas after the confluence, based on meta-analysis of regional studies, is not valid.

#### Key words

trace elements; magnetic susceptibility; spatial analysis; 3D analysis; river sediments; pollutant distribution

#### 1. Introduction

Many studies concern rivers and their alluvia as an important environment for both transport and the storage of metal contaminants (e.g. BIRD et al., 2005; BREWER and TAYLOR, 1997; ETTLER et al., 2006; HILSCHEROVÁ et al., 2007; KNOX, 2006; MACKLIN and KLIMEK, 1992; MARTIN, 2015; MILLER, 1997; RAAB et al., 2005; TAYLOR and OWENS, 2009). The storage can be long term (GRATTAN et al., 2007; TYLECOTE, 1987). Floodplain storage can be changed into a contamination source, e. g. by its erosion (COULTHARD and MACKLIN, 2003; CRADDOCK and LANG eds., 2003; FÖRSTNER et al., 2004; GÄBLER and SCHNEIDER, 2000; HÜRKAMP et al., 2009a). Some studies focus on contamination distribution in both horizontal and vertical dimension, but they are few (e.g. DENNIS et al., 2009; HÜRKAMP et al., 2009b; PARK and VLEK, 2002). The region of Kutná Hora was a significant centre of mining and smelting (especially from 13<sup>th</sup> to 16<sup>th</sup> century, see BARTOŠ, 2004, Kořan 1950) and therefore it is strongly contaminated, mainly by As, Cu, Pb and Zn. These contaminants can be divided into subgroups of As, of Cd and of Cu, Pb and Zn with different spatial patterns and probably different source of mining and smelting activities (Ash et al., 2014; *HORÁK and HEJCMAN unpublished study*; KRÁLOVÁ et al., 2010; VONDRÁČKOVÁ et al., 2013). This source of contamination also lies in the proximity of the Labe River – the main river of Bohemia flowing through an intensively inhabited and agriculturally used region. The Labe River is variably contaminated along the stream (BOROVEC 1995), which is also interpreted as a result of Kutná Hora mining and smelting activities (VESELÝ and GÜRTLEROVÁ, 1996). The meta-analysis of the contamination studies from Kutná Hora (soil samples, values obtained by HNO<sub>3</sub> solution) showed that there are probably very low values of the contaminants in the confluence area of Klejnárka and Labe Rivers (*HORÁK and HEJCMAN unpublished study*). This study was focused on this confluence area. The aims were to specify: 1) if there is a detectable Kutná Hora contamination signal after the confluence of Klejnárka and Labe Rivers, 2) if there is a change in the character of the contamination. 3) if there are changes in the contamination distribution in horizontal and vertical directions.

## 2. Materials and Methods

**Study area.** We studied the area of the confluence of the Klejnárka River and a secondary channel of the Labe River (called Černá strouha – “Black gutter / drain”) and then the main channel of the Labe River (Figure 1; geographical coordinates: 50°0′44.152″N, 15°16′49.725″E). The Klejnárka River is the main drainage river of the Kutná Hora mining and smelting area. There was no outstanding historical mining centre in the Labe River catchment. There was some mining activity e. g. in Giant Mountains (ca 15<sup>th</sup> to 19<sup>th</sup> century), but nothing comparable to Kutná Hora. Also the previous study (*Horák and Hejzman unpublished study*) revealed that there should be no contamination comparable in Labe environment.

The geological background of the confluence area mostly comprises Mesozoic rocks, Pleistocene and Holocene Aeolian and river sediments. All the probed sites are located in the Holocene alluvial sediments. The soil cover mostly comprises Fluvisols, minor representations of Chernozems and soil formed by gleyic processes. The probed sites are in arable land; the neighbouring areas are covered by *Pinus* sp. forests. The geologic and natural background of the Kutná Hora area is made partly of Palaeozoic or Precambrian rocks (gneiss of various) and partly of Mesozoic rocks (marlstones, siltstones). The soils are represented mainly by Cambisols.

**Research design.** We have taken the samples of the soil in the area of the fluvial sediments of both rivers. Only the arable land was probed. There were also forest areas, but mostly elevated and sandy (aeolian sand dunes) and no other land cover area was in the confluence area (Figures 5 to 7 in ESM). We made 25 vertical probes with Ejkelkamp soil probe (Figures 1, 5 to 7 in ESM). Every probe contained one main probe and two sub-probes in 1 m distance to eliminate random divergences (i.e. we made 75 drilled cores totally). We sampled the soil every 10 cm deep to the depth of 80 cm. The majority of samples came from silty to silty/loamy sediments. We also took samples in Kutná Hora town to obtain data from the contaminated area - topsoil and archaeological sediments. We also sampled the areas of probably no human induced contamination (“background”) from the topsoil, colluvial and alluvial sediments.

**Analysis methods.** All the sampled material was air dried. Only fraction under 2 mm was then analysed. All measurements were performed by a portable ED-XRF spectrometer (Innov X Delta) to obtain near-total concentrations (for application of XRF spectrometry see CLARK et al., 1999; HÜRKAMP et al., 2009b; KALNICKY and SINGHVI, 2001; PIOREK, 1997). The quality of the device measurements was successfully tested by BAS Rudice Ltd. ([www.bas.cz](http://www.bas.cz)) on 55 reference materials (e. g. SRM 2709a, 2710a, 2711a, OREAS 161, 164, 166, RTC 405, 408). All the samples from the confluence area were analysed on the Kappabridge Kly-2 (Agico, Brno, Czech Republic) to obtain magnetic susceptibility (laboratory of the Department of Geology, Faculty of Science, Palacký University in Olomouc), which has been used as a contamination marker or tracer (BÁBEK et al., 2008 and 2011; HILSCHEROVÁ et al.,

2007). Only part of material from every sample (by sample we mean sampled sediment from one site and depth) was measured three times; in case of unusual value one additional part from the sample was measured. In some cases from the confluence area, there was also no or little usable material from sampled depth due to hiatus or coarse material (e. g. no samples from probe 3, depth 80 cm). Arithmetic mean of every part measurements was used in all following analyses. The number of measured sample parts in analyses input data (i. e. number of data points) was: confluence 645, contaminated area: 85 and background: 52. For the confluence area interpolations it was a mean from the means of main probe and two subprobes spatially related to main probe.

For the analyses, we used only magnetic susceptibility and As, Cu, Pb and Zn as these are the elements representing Kutná Hora contamination (*Horák and Hejčman unpublished study*). These were the main Kutná Hora contaminants successfully measured by ED-XRF - i. e. above limit of detection. Due to this limit, we were not able to analyse Cd concentrations. For multivariate analyses we used these elements: Al, As, Ca, Cu, Fe, K, Ni, P, Pb, Rb, Si, Sr, Ti, V, Zn, Zr and LE (which stands for "light elements", i. e. all elements lighter than Mg combined) to build a matrix. We have chosen these elements due to their high number of successful measurements (above detection limit). We used boxplots for assessment of relations of data among the background, the contaminated and the confluence areas. For more detailed analyses and for better presentation we also divided the probes from the confluence areas into three groups ("high", "middle", "lower") in rough accordance to median values of As, Cu, Pb and Zn together (see Figure 1). The boxplots were based on the concentrations and on the enrichment factors of the elements normalized to Al concentration. Normalized values of every sample part were divided by a mean of background normalized values. For detailed analysis of the confluence data, we used mainly multivariate analyses (principal component analysis – PCA and factor analysis – FA) of the data after clr transformation and GIS kriging interpolation. We used PCA mainly to obtain eigenvalues as basis for FA design. We used FA for its suitability for easier interpretation of results, yet we presented the PCA results as well.

The clr transformation was performed according to Reimann et al. (2008). This transformation is based on division of element concentration by a geometric mean of the elements complex matrix and then on logarithmic transformation of the resulting value. This processing is suitable for the geochemical data, since they are of compositional nature. The geometric mean of the matrix was 1403.091. The multivariate analyses were performed also on the data subsets of "high", "middle" and "lower" probes respectively. For interpolations, we used ordinary kriging method with spherical variogram model (for more specifications based on Geostatistical wizard function of ArcGIS 10.1 see [kriging.pdf](#) in ESM). For visualization of the interpolated raster we used geometric intervals and 12 classes. Beside ArcGIS 10.1 we used also Statistica 10 and R 3.1.2 (R Core Team 2014) software.

### 3. Results

Multivariate analyses extracted the contamination elements (As, Cu, Pb and Zn) standing separately in the elemental complex of the confluence area. PCA did not extract this separation in analysis of the “high” probes data only. Factor analysis extracted this separation in all cases (for the results, see the PCA\_FA.xlsx file in ESM). The division of the contamination elements into subgroups was not extracted. The scatterplots of magnetic susceptibility and the contamination elements did not show any clearly strong relation (Figures 23 and 24 in ESM). The boxplots of elements values on gradient background – contaminated – confluence areas (Figure 2 and Figures 9 to 13 in ESM) revealed the highest values in the contaminated area. The “high” probes data was generally in accordance to the contaminated area. The values after the confluence of Klejnárka and Labe secondary channel decreased. The values in the deeper levels of alluvium were more variable than the values in the topsoil. The boxplots analyses of enrichment factors have brought similar results to those of concentrations (see Figure 8 in ESM). The interpolation revealed this general pattern: concentrations were mostly manifested by high values in the area on the left bank of Klejnárka above the confluence. The values decreased under the confluence, but stayed manifested along the channel mainly in the topsoil levels. Interpolations of clr transformation values have shown that there was some manifestation of the elements also in the deeper levels, e. g. in 80 cm of probes 21 and 23 (see Figures 3 and 4 and Figures 14 to 22 in ESM).

### 4. Discussion

We interpreted the results of multivariate analyses as a prove of Kutná Hora contamination manifestation in the area of the confluence. The absence of division into sub-factors was interpreted as a result of mixing of the contamination sub-factors by transport (but there was no special research done on topic of main medium of transport). The contamination diversity in Kutná Hora was also based on spatial relation to particular areas of Kutná Hora – the factor naturally not acting in the confluence area – the contamination should be mixed here without relation to transport media. We observed the decrease of values between the contaminated and the confluence areas (Figure 2 and Figures 8 to 12 in ESM). There were no values such as outliers or extremes in the confluence areas. Table 1 showed, that only means of concentrations decreased in majority of contaminated-confluence couples. Outliers and extremes had strong influence on the contaminated mean value. By medians, majority of the sample parts from the contaminated and the confluence areas reached similar or even higher values in the confluence area. Therefore, the only difference would be the presence of outliers and extreme values in the contaminated area. The strong influence of extreme contaminated values was observed also in the increase between the background and the contaminated areas – medians increased ca 2 to 5 times, means increased ca 10 times. It could also



be the result of presence of non-contaminated (and sampled) sediments in the contaminated area of Kutná Hora town. The values of the contaminated area could be, for example, compared to those published recently by ASH et al. (2014) from a slag heap to the south of Kutná Hora. The As reached ten to hundred times lower values than older samples from Kutná Hora, Pb was of similar values and Cu and Zn were higher.

The major pattern in the confluence area itself was the decrease after the confluence of Klejnárka with Labe secondary channel (difference between “high” and “middle” probes). We interpreted this as a result of dilution of the contaminated water and material transported by Labe water and material. This decrease and change was more distinctive in the deeper levels: from 40 to 80 cm. The manifestation of the contamination in the area after the confluence was observed more in the topsoil levels (ca from 10 to 40 cm). We would interpret the low values probes as Labe environment, uninfluenced by the contaminated Klejnárka water as concentrations were of comparable values to background values. But, performing PCA and FA on probes subdatasets (see PCA\_FA.xlsx in ESM), we have also found a contamination factor in Labe alluvium environment (“lower” probes). Also, the clr transformed data enabled interpretation of deeper levels interpolations, where only the concentrations were not easy to interpret due to unsuitable variograms. A fine manifestation in 80 cm depth in probes 21 and 23 (Figures 14, 16, 18, 20 in ESM) was observed there. The magnetic susceptibility spatial distribution was generally the same, but correlation between it and the elements was not convincing (Figures 23 and 24 in ESM).

HÜRKAMP et al. (2009b) found, that the decrease in the contaminants need not be correlated with the distance from the stream; BREWER and TAYLOR (1997) found, that palaeochannels could be more contaminated than floodplains. We found similar patterns to the findings of HUDSON-EDWARDS et al. (1996): the decrease in the contamination was probably caused by the dilution of the contaminated water, transported material and sediment after the confluence. As it was presented in some of the previous studies (VESELÝ and GÜRTLEROVÁ 1996, HORÁK and HEJCMAN 2013), vertical trends in Kutná Hora region can record outstanding peaks or diversified vertical trends. The trends found in the probes of the confluence area recorded no outstanding peaks (compare values for every probe on Figures 9 to 13 in ESM). Vertical developments have been published e.g. by NOVÁKOVÁ et al. (2013): both the values of Pb concentration and of magnetic susceptibility increased in the published profiles. They interpreted the increase as a result of continual pollution in the recent decades. A similar situation was observed by HÜRKAMP et al. (2009a) – the highest values in the topsoil – or by CISZEWSKI et al. (2012) – vertically diversified values, which were partially caused by different profile environments (stream channel, floodplain, fish pond). Vertical differences were also found in the studies of CISZEWSKI (2003), or of LECCE and PAWLOWSKY (2001). Usually, the contamination peaks,

interpreted as a result of anthropogenic activities, were bound with similar elements as in our study – Pb, Cu, Zn (HINDEL et al., 1996; MATSCHULLAT et al., 1997)

We did not find such a situation – i. e. the opposition to the previous findings from St. Anne's fish pond or Mladý Hlízov, sites in the Klejnárka floodplain closer to Kutná Hora, with differences in the vertical development (HORÁK and HEJCMAN 2013). The absence of distinctive peaks could be interpreted as a result of no active contamination source in Kutná Hora region at the time of sedimentation of these alluvial layers. Or, the contamination was homogenized during transport and sedimentation.

## 5. Conclusions

The contamination coming from Kutná Hora (represented by As, Cu, Pb and Zn) can be traced in the area of the confluence of the Klejnárka and Labe Rivers. By the concentration values and by contaminants ratios to normalizing elements, this contamination can be traced mainly in the nearness of the channel. But in Labe alluvium environment ("lower" probes) it can be traced not by concentrations, but by multivariate analyses. The contamination was more manifested in the topsoil levels, but the clr transformed data helped to find finer manifestations in the deeper levels too. It was revealed that the original starting point of the study, that the contamination was not manifested in the areas after the confluence (based on meta-analysis of regional studies), was not valid.

## 6. Acknowledgements

This study was supported by a grant from the Internal Grant Agency of the Faculty of Environmental Sciences, Czech University of Life Sciences in Prague, project no. 20144237. We also want to thank the Department of Geology of Palacký University in Olomouc and to the environmental chemistry laboratory of the Czech University of Life Sciences in Prague.

## 7. References

- Ash C., Borůvka L., Tejnecký V., Nikodem A., Šebek O., Drábek O. (2014): Potentially toxic element distribution in soils from the Ag-smelting slag of Kutná Hora (Czech Republic): Descriptive and prediction analyses. *Journal of Geochemical Exploration*, 144: 328–336.
- Bábek O., Faměra M., Hilscherová K., Kalvoda J., Dobrovolný P., Sedláček J., Machát J., Holoubek I. (2011): Geochemical traces of flood layers in the fluvial sedimentary archive; implications for contamination history analyses. *Catena*, 87: 281–290.

- Bábek O., Hilscherová K., Nehyba S., Zeman J., Faměra M., Francú J., Holoubek I., Machát J., Klánová J. (2008): Contamination history of suspended river sediments accumulated in oxbow lakes over the last 25 years. Morava River (Danube catchment area), Czech Republic. *Journal of Soils and Sediments* 8: 165–176.
- Bartoš M. (2004): The medieval mining in Kutná Hora. In: Nováček K (ed): The mining and processing of precious metals: settlement and technological aspects. *Mediaevalia archaeologica* 6. Praha, Brno, Plzeň. Archeologický Ústav AV ČR: 157–201. (in Czech)
- Bird G., Brewer P.A., Macklin M.G., Serban M., Balteanu D., Driga B. (2005): Heavy metal contamination in the Aries river catchment, western Romania: implications for development of the Rosia Montana gold deposit. *Journal of Geochemical Exploration* 86: 26–48.
- Borovec Z. (1995): Toxic Elements in River Sediments: Case Study Elbe and Its Tributaries. *Sborník České geografické společnosti* 100/4: 268-275. (in Czech)
- Brewer P.A., Taylor M.P. (1997): The spatial distribution of heavy metal contaminated sediment across terraced floodplains. *Catena* 30: 229–249.
- Ciszewski D. (2003): Heavy metals in vertical profiles of the middle Odra River overbank sediments: evidence for pollution changes. *Water, Air and Soil Pollution* 143: 81–98.
- Ciszewski D., Kubsik U., Aleksander-Kwaterczak U. (2012): Long-term dispersal of heavy metals in a catchment affected by historic lead and zinc mining. *Journal of Soils and Sediments* 12: 1445–1462.
- Clark S., Menrath W., Chen M., Roda S., Succop P. (1999): Use of a field portable X-ray fluorescence analyzer to determine the concentration of lead and other metals in soil samples. *Annals of Agricultural and Environmental Medicine* 6: 27–32.
- Coulthard T.J., Macklin M.G. (2003): Modeling long-term contamination in river systems from historical metal mining. *Geology* 31: 451–454.
- Craddock P.T., Lang J. (Eds.) (2003): *Mining and Metal Production through the Ages*. The British Museum Press, London.
- Dennis I.A., Coulthard T.J., Brewer P., Macklin M.G. (2009): The role of floodplains in attenuating contaminated sediment fluxes in formerly mined drainage basins. *Earth Surface, Processes and Landforms* 34: 453–466.
- 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 district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* 142: 409–417.
- Förstner U., Heise S., Schwartz R., Westrich B., Ahlf W. (2004): Historical contaminated sediments and soils at the river basin scale. Examples from the Elbe River catchment area. *Journal of Soils and Sediments* 4: 247–260.

- Gäbler H.E., Schneider J. (2000): Assessment of heavy-metal contamination of floodplain soils due to mining and mineral processing in the Harz Mountains, Germany. *Environmental Geology* 39: 774–782.
- Grattan J.P., Gilbertson D.D., Hunt C.O. (2007): The local and global dimensions of metalliferous pollution derived from a reconstruction of an eight thousand year record of copper smelting and mining at a desert-mountain frontier in southern Jordan. *Journal of Archaeological Science* 34: 83–110.
- Hilscherová K., Dušek L., Kubík V., Čupr P., Hofman J., Klánová J., Holoubek I. (2007): Redistribution of organic pollutants in river sediments and alluvial soils related to major floods. *Journal of Soils and Sediments* 7: 167–177.
- Hindel R., Schalich J., De Vos W., Ebbing J., Swennen R., Van Keer I. (1996): Vertical distribution of elements in overbank sediment profiles from Belgium, Germany and The Netherlands. *Journal of Geochemical Exploration* 56: 105–122.
- Horák J., Hejcman M. (2013): Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. *Soil & Water Research* 8: 77–86.
- Horák, J., Hejcman, M., unpublished study: Kutná Hora region (Czech Republic) – 800 years of mining and smelting – spatial and multivariate meta-analysis of contamination studies.*
- 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 metal-contaminated river systems. *Environmental Science and Technology* 30: 72–80.
- Hürkamp K., Raab T., Völkl J. (2009a): Lead pollution of floodplain soils in a historic mining area – Age, distribution and binding forms. *Water, Air and Soil Pollution* 201: 331–345.
- Hürkamp K., Raab T., Völkl J. (2009b): Two and three-dimensional quantification of lead contamination in alluvial soils of a historic mining area using field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analysis. *Geomorphology* 110: 28–36.
- Kalnicky D.J., Singhvi R. (2001): Field portable XRF analysis of environmental samples. *Journal of Hazardous Materials* 83: 93–122.
- Kořan J. (1950): The History of mining in the ore region of Kutná Hora. *Geotechnica* 11. Praha
- Knox J.C. (2006): Floodplain sedimentation in the Upper Mississippi Valley: Natural versus human accelerated. *Geomorphology* 79: 286–310.
- Králová L., Száková J., Kubík S., Tlustoš P., Balík J. (2010): The variability of arsenic and other risk element uptake by individual plant species growing on contaminated soil. *Soil and Sediment Contamination*. 19: 617–634.

- Lecce S.A., Pavlowsky R.T. (2001): Use of mining-contaminated sediment tracers to investigate the timing and rates of historical flood plain sedimentation. *Geomorphology* 38: 85–108.
- Macklin M.G., Klimek K. (1992): Dispersal, storage and transformation of metal-contaminated alluvium in the upper Vistula basin, southwest Poland. *Applied Geography* 12: 7–30.
- Martin C.W. (2015): Trace metal storage in recent floodplain sediments along the Dill River, central Germany. *Geomorphology* 235: 52–62.
- Matschullat J., Ellminger F., Agdemir N., Cramer S., Ließmann W., Niehoff N. (1997): Overbank sediment profiles – evidence of early mining and smelting activities in the Harz mountains, Germany. *Applied Geochemistry* 12: 105–114.
- Miller J.R. (1997): The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration* 58: 101–118.
- 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: 460–473.
- Park S.J., Vlek P.L.G. (2002): Environmental correlation of three-dimensional soil spatial variability: a comparison of three adaptive techniques. *Geoderma* 109: 117–140.
- Piorek S. (1997): Field-portable X-ray fluorescence spectrometry: past, present and future. *Field Analytical Chemistry and Technology* 1: 317–329.
- R Core Team (2014): R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <http://www.R-project.org/>.
- Raab T., Beckmann S., Richard N., Völkel J. (2005): Methodological approaches for reconstruction of floodplain evolution in (pre)historic mining areas – the Vils River case study. *Die Erde* 136: 47–63.
- Reimann C. Filzmoser P. Garrett R. Dutter R. (2008): *Statistical Data Analysis Explained. Applied Environmental Statistics with R*. John Wiley and Sons.
- Taylor K.G., Owens P.N. (2009): Sediments in urban river basins: a review of sediment-contaminant dynamics in an environmental system conditioned by human activities. *Journal of Soils and Sediments* 9: 281–303.
- Tylecote R.F. (1987): *The Early History of Metallurgy in Europe*. Longman, London.
- Veselý J., Gürtlerová P. (1996): Mediaeval pollution of fluvial sediment in the Labe (Elbe) River, Bohemia. *Věstník Českého geologického ústavu* 71/1: 51–56.
- Vondráčková S., Hejcman M., Tluštoš P., Száková J. (2013): Effect of quick lime and dolomite application on mobility of elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe and Mn) in contaminated soils. *Polish Journal of Environmental Studies* 22: 577–589.

11.4.2. Obrázky – tištěná verze studie

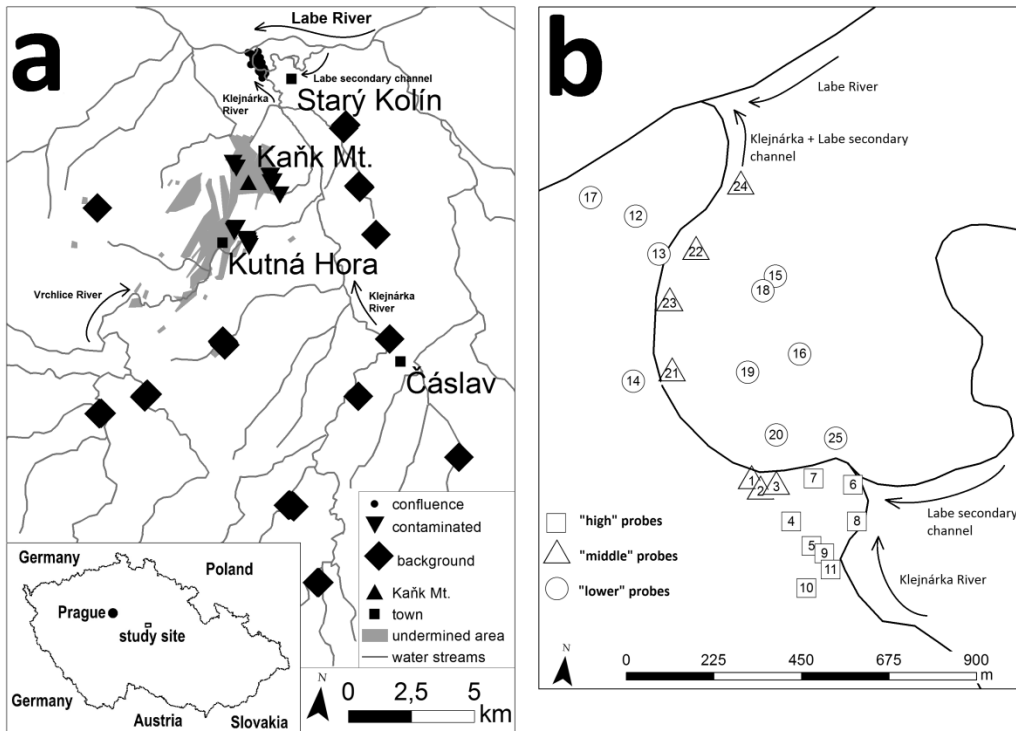


Figure 1. A: studied area of Kutná Hora mining region, its uncontaminated background and of confluence area of Klejnárka and Labe Rivers. B: detailed plan of confluence area. Probes with prevailing high concentrations of As, Cu, Pb and Zn are represented by square marks, probes with middle values are represented by triangles and probes with low values are represented by circles. Same symbolization is used on other figures and on boxplots.

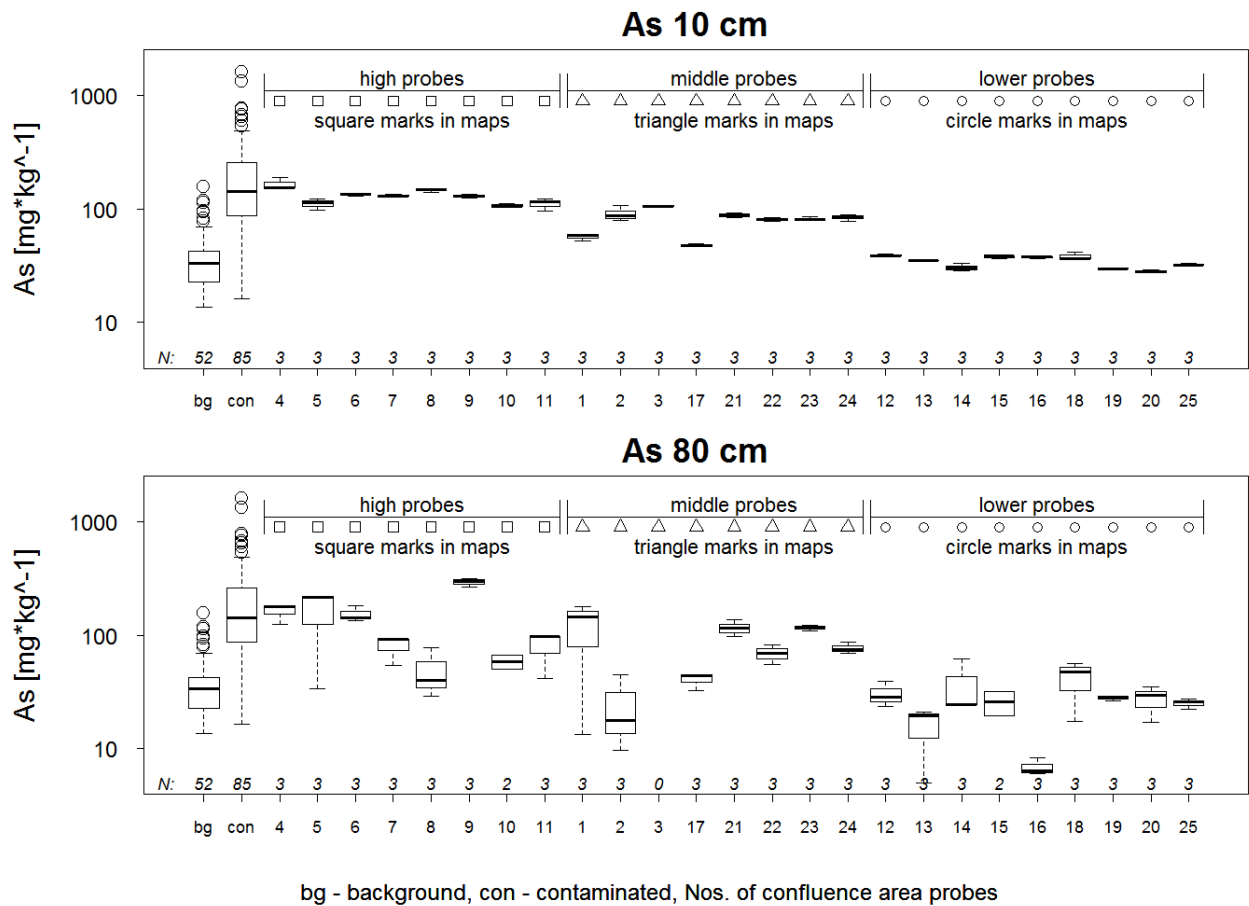


Figure 2. Boxplots of As concentrations on gradient background area – contaminated area – probes of confluence area. Probes are sorted in accordance to “high”, “middle” and “lower” probes and then ascending. Numbers in *italics* represent number of data points (sample parts) in input data for every box. Values are in  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . Boxplots indicate median, 25<sup>th</sup> and 75<sup>th</sup> percentile, thresholds for outliers (circles) are stated as 1,5 of box height. Boxplots for As, Cu, Pb, Zn and magnetic susceptibility for all depths see Figures 8 to 13 in ESM.

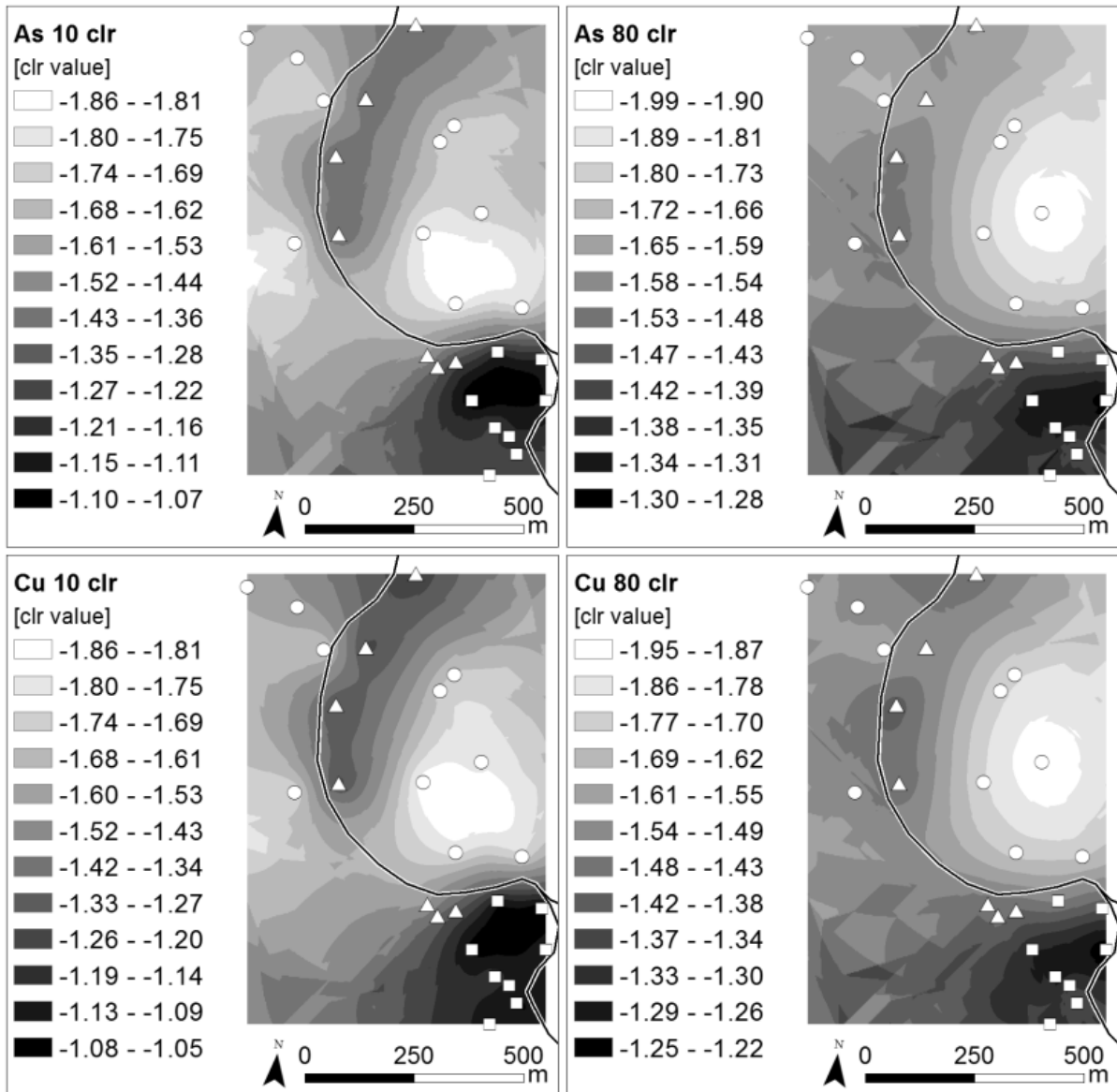


Figure 3. Visualization of the spatial diversity of As and Cu clr values (concentration divided by geometric mean 1403.091 and then log10 transformed). Probes symbolization same as on figure 1b.



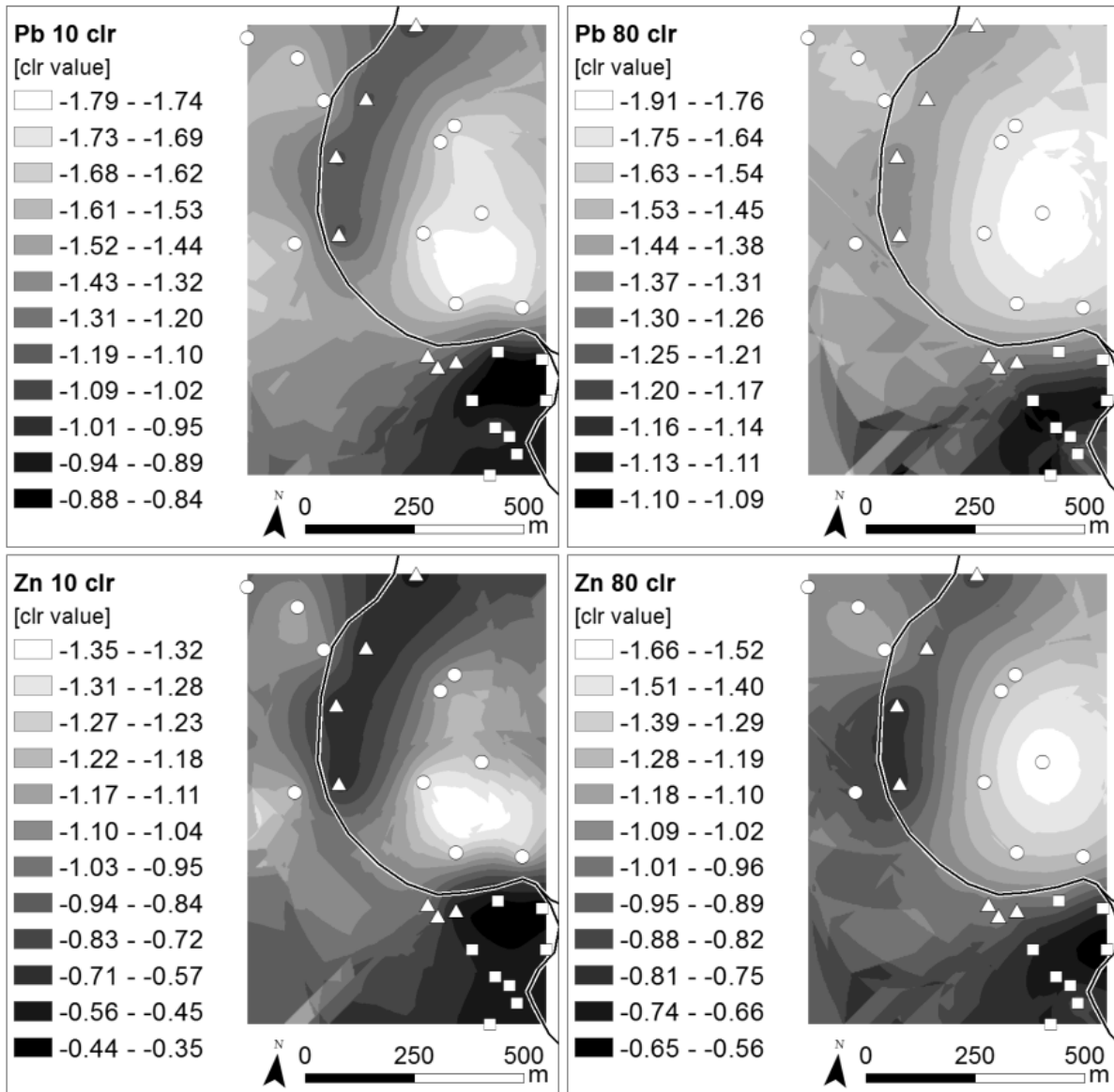


Figure 4. Visualization of the spatial diversity of Pb and Zn clr values (concentration divided by geometric mean 1403.091 and then log10 transformed). Probes symbolization same as on figure 1b.

### 11.4.3. Obrázky – Electronic Supplementary Material ke studii

#### 11.4.3.1. General maps

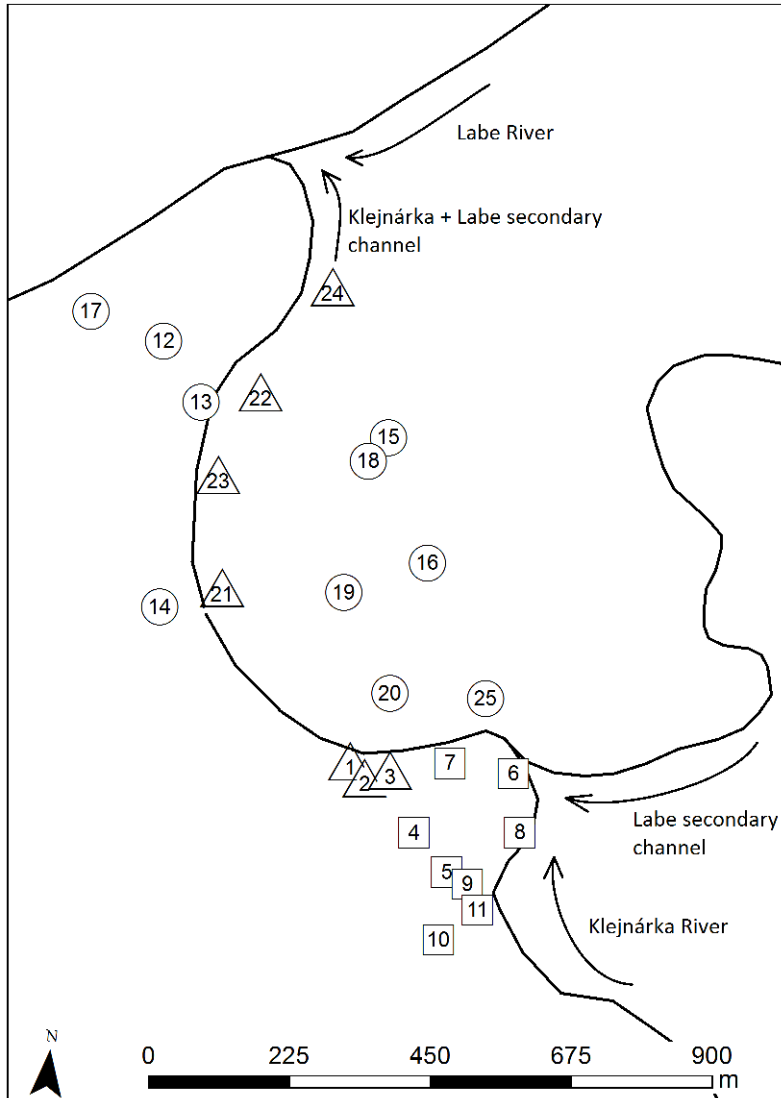


Figure 5. Detailed plan of confluence area.

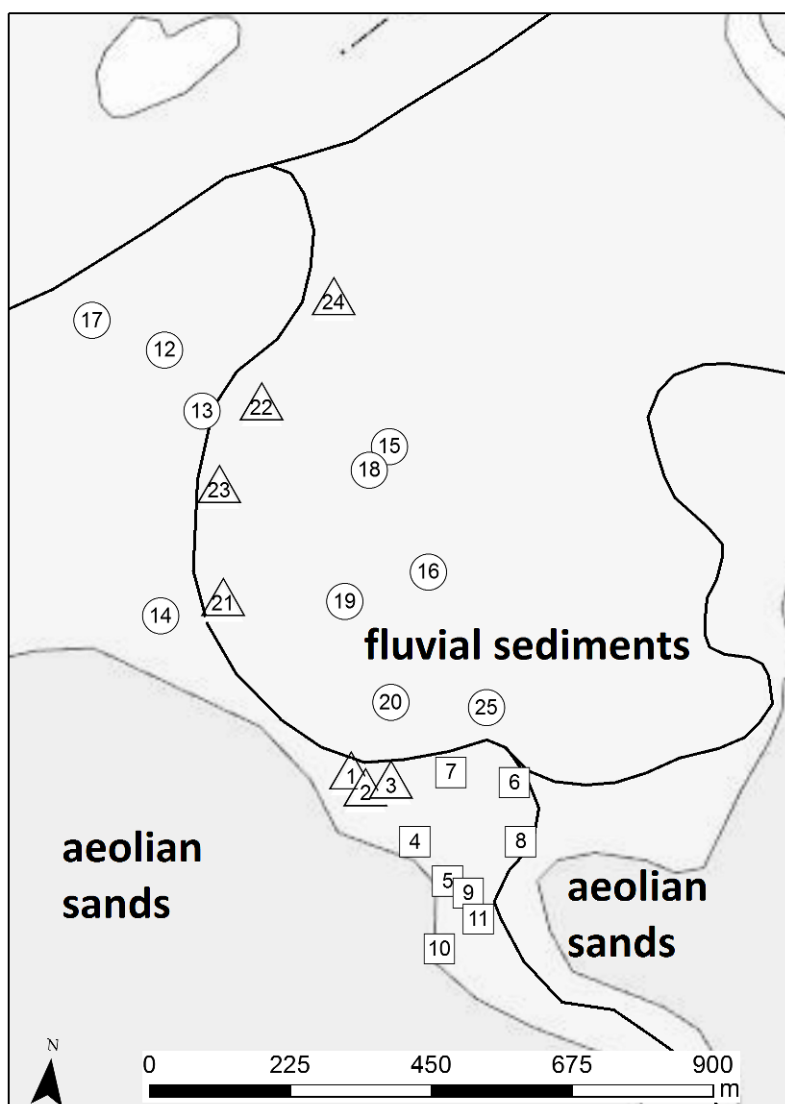


Figure 6. Detailed plan of confluence area with depiction of spatial distribution of main sedimentary bodies – aeolian sands and fluvial sediments. Source of geological layer: Czech Geological Survey, geological map 1:50000; web map service:

<http://mapy.geology.cz/arcgis/services/Geologie/geocr50/MapServer/WmsServer?>

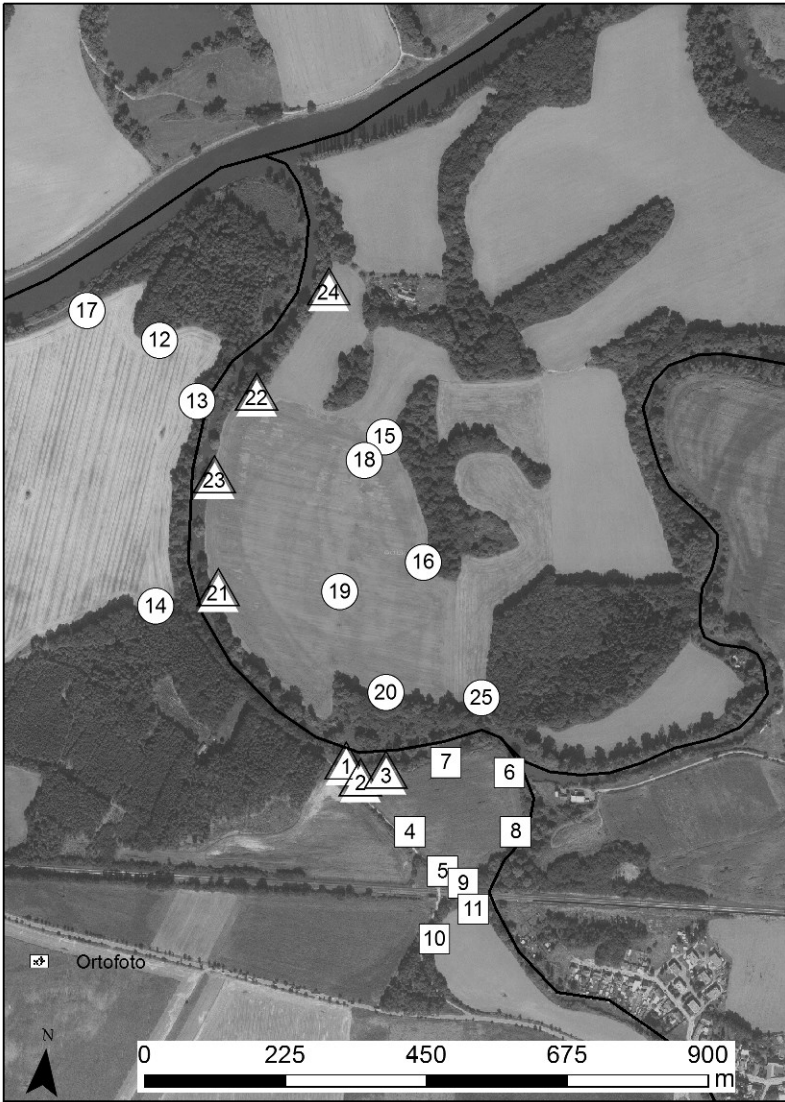


Figure 7. Detailed plan of confluence area with depiction of surface landscape features. Source of orthophotographical layer: Czech Cadastral of Real Estate, web map service:

[http://geoportal.cuzk.cz/WMS\\_ORTOFOTO\\_PUB/WMSservice.aspx?](http://geoportal.cuzk.cz/WMS_ORTOFOTO_PUB/WMSservice.aspx?)

### 11.4.3.2. Boxplots

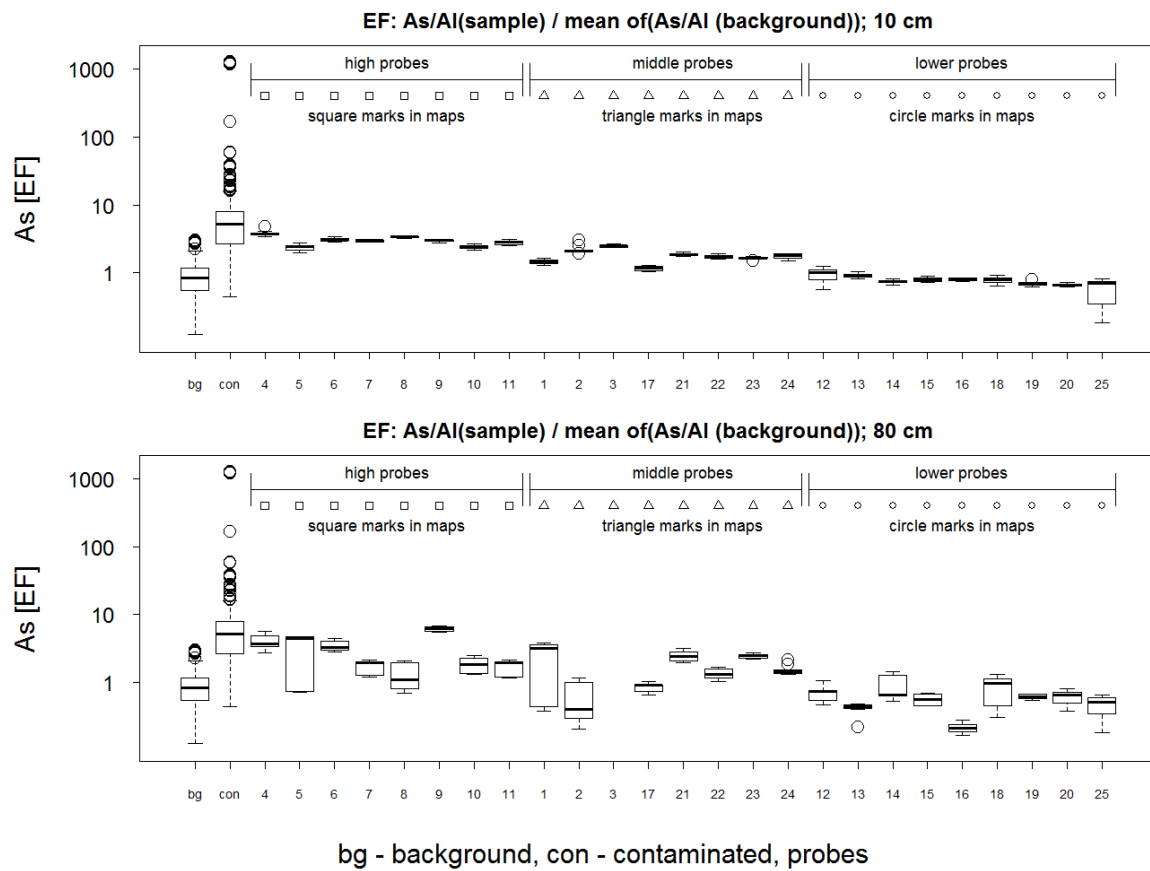


Figure 8. Boxplots depicting an example of enrichment factor pattern on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Arsenic in depths 10 and 80 cm was chosen for depiction. Plot features are the same as on Figure 2.

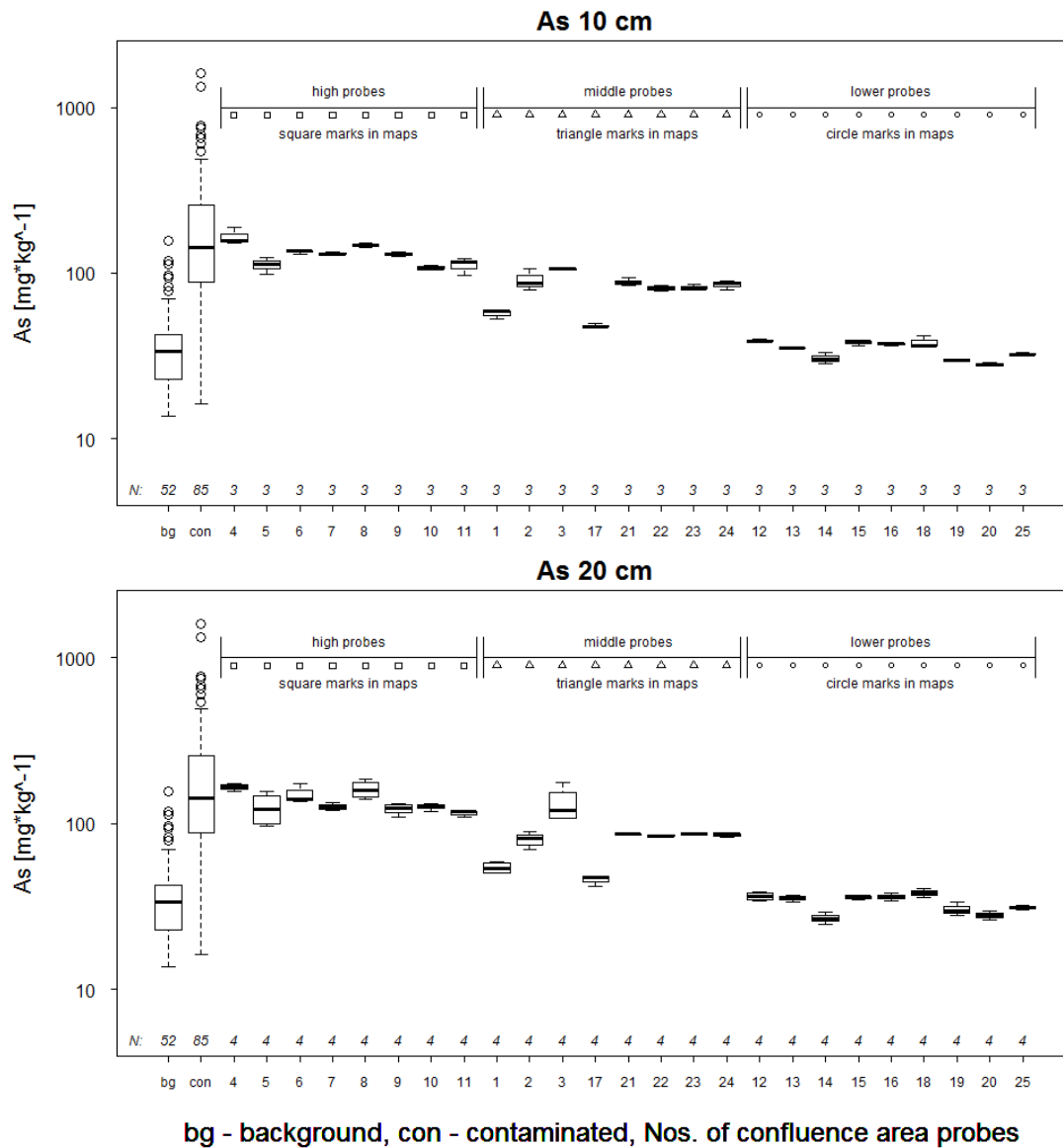


Figure 9.1. Boxplots depicting pattern of Arsenic concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

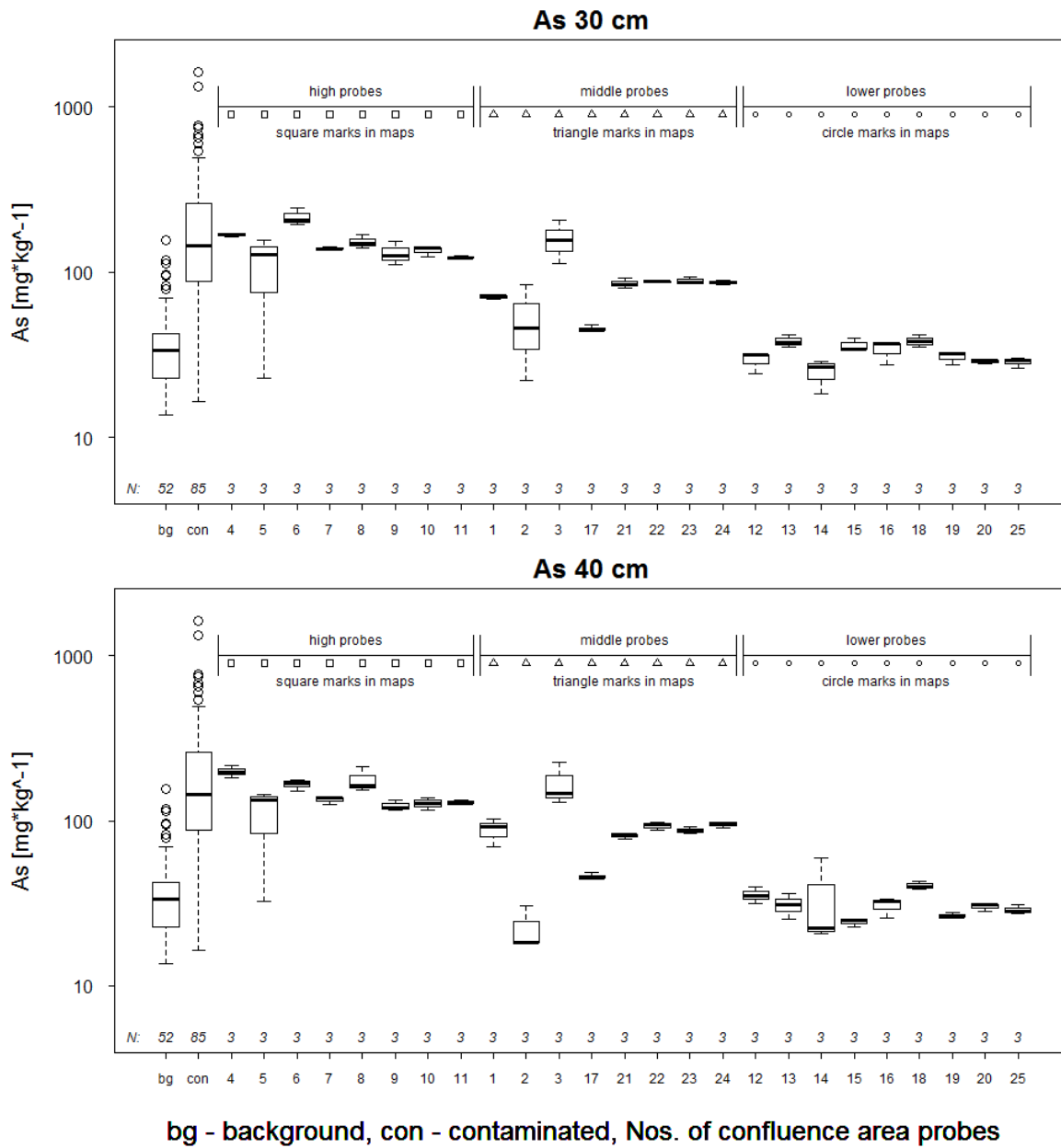


Figure 9.2. Boxplots depicting pattern of Arsenic concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

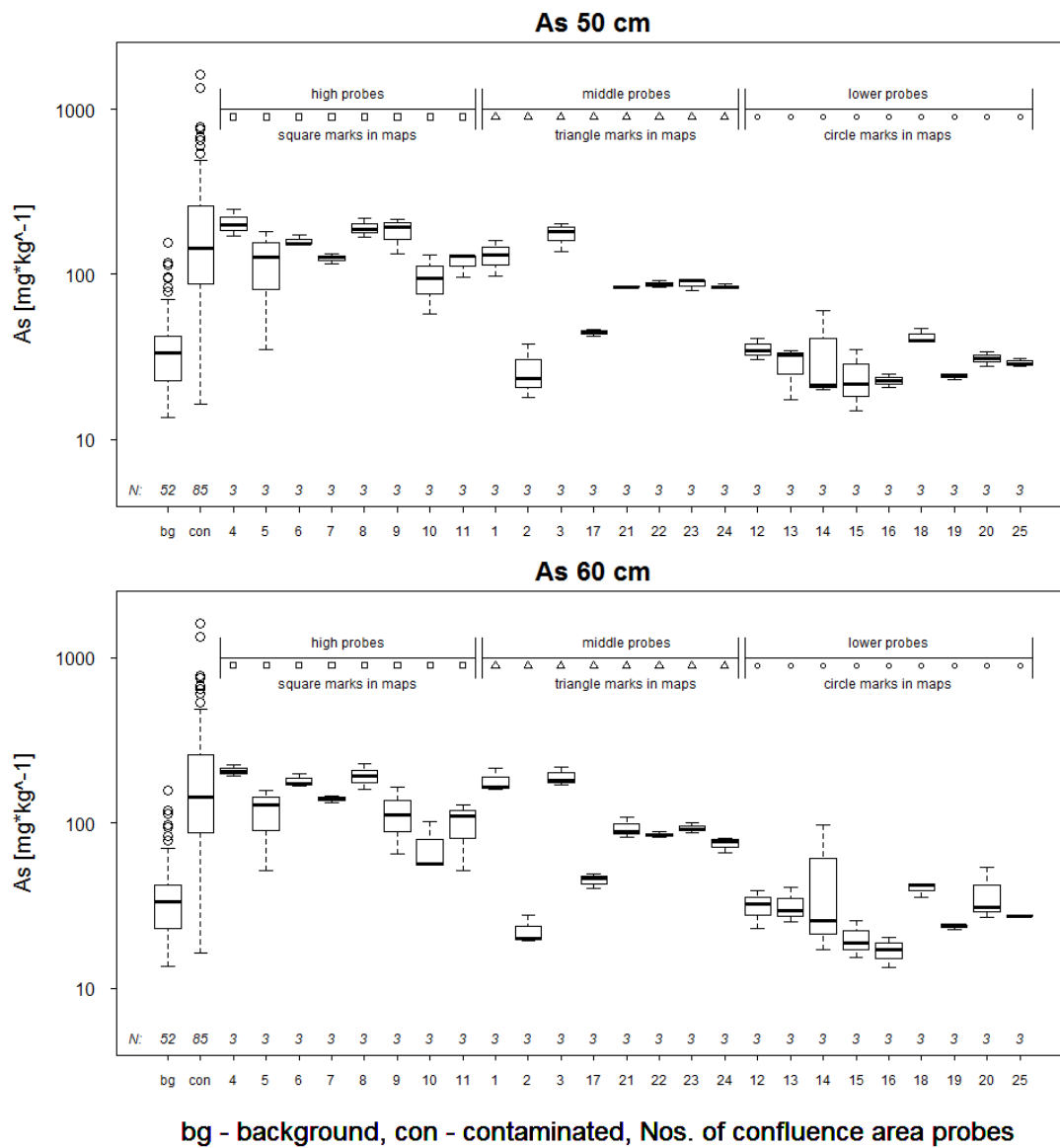


Figure 9.3. Boxplots depicting pattern of Arsenic concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.



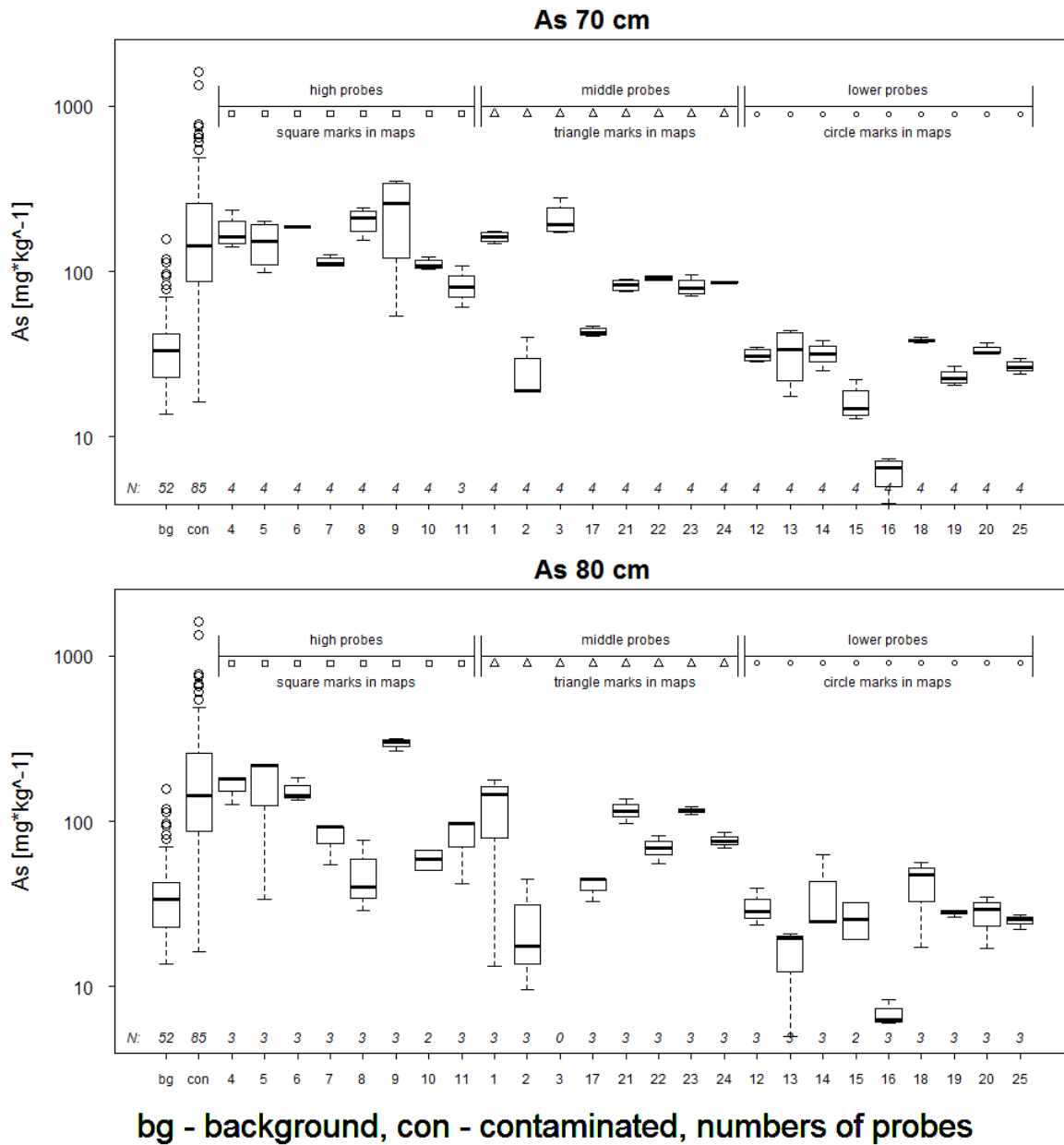
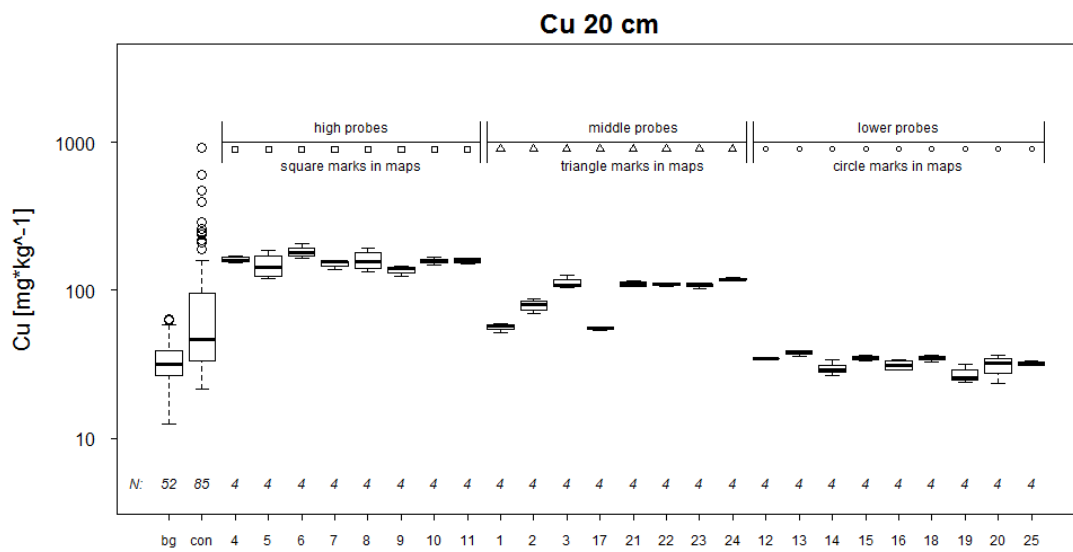
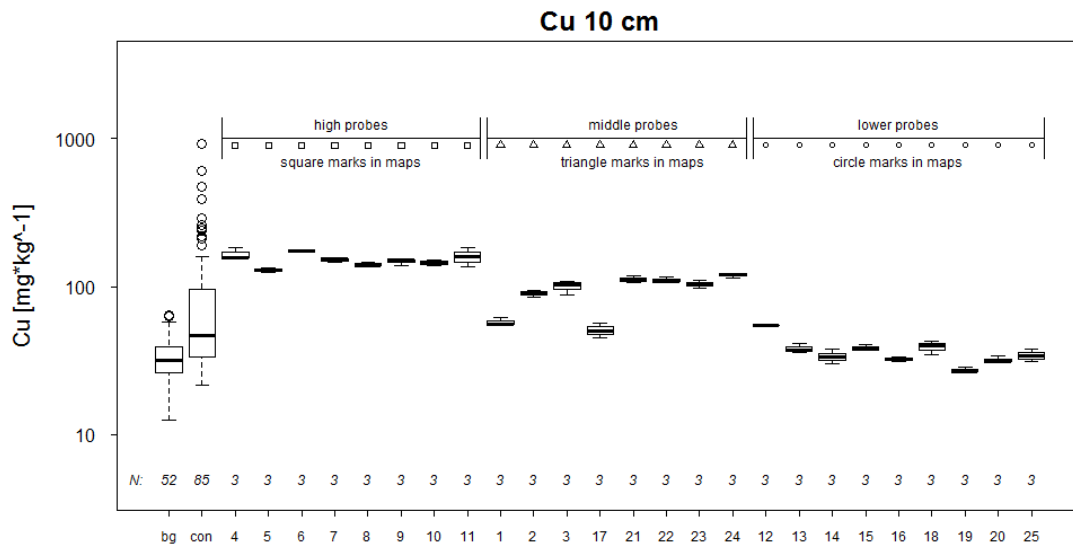


Figure 9.4. Boxplots depicting pattern of Arsenic concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.



**bg - background, con - contaminated, Nos. of confluence area probes**

Figure 10.1. Boxplots depicting pattern of Copper concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

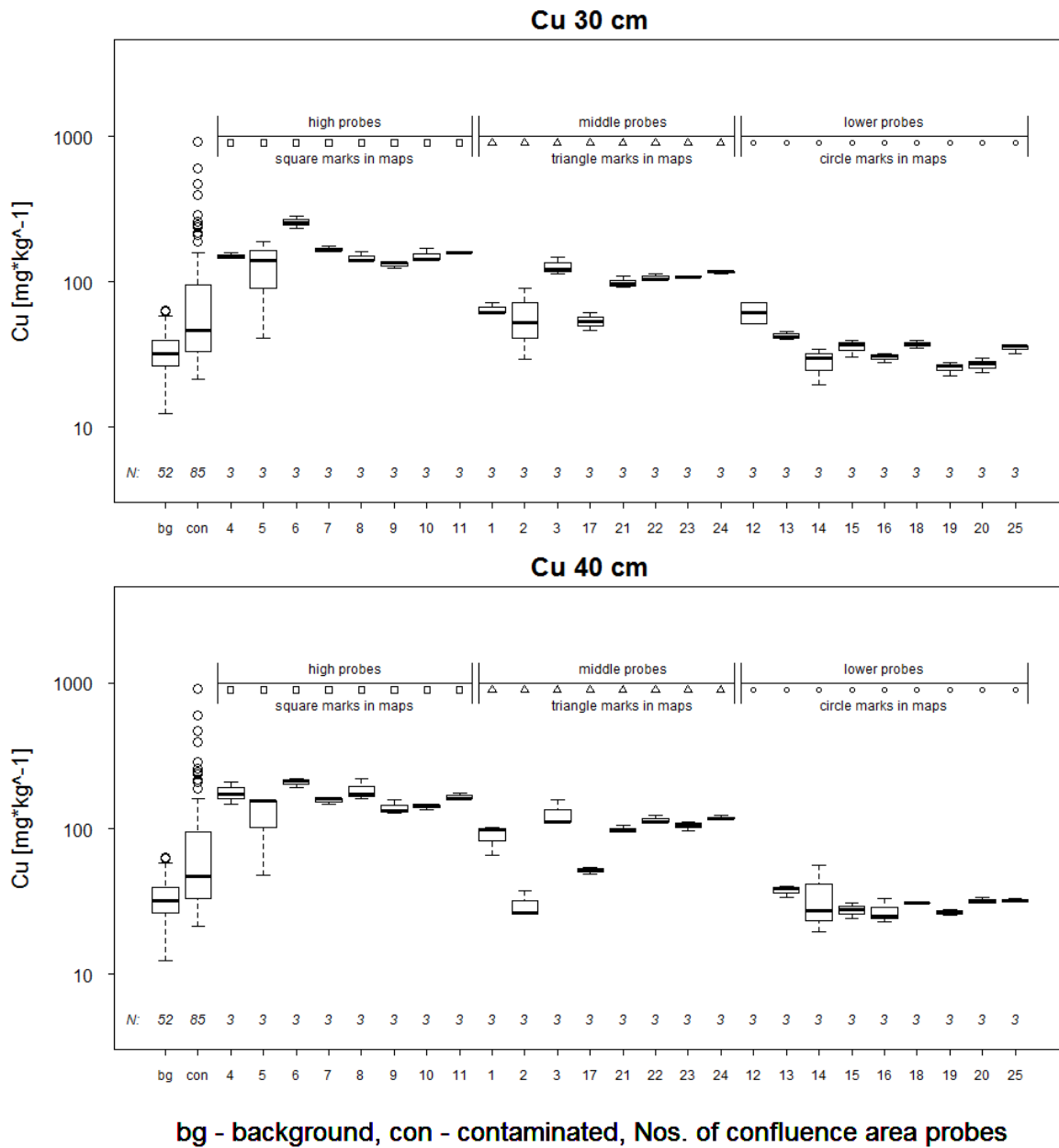


Figure 10.2. Boxplots depicting pattern of Copper concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

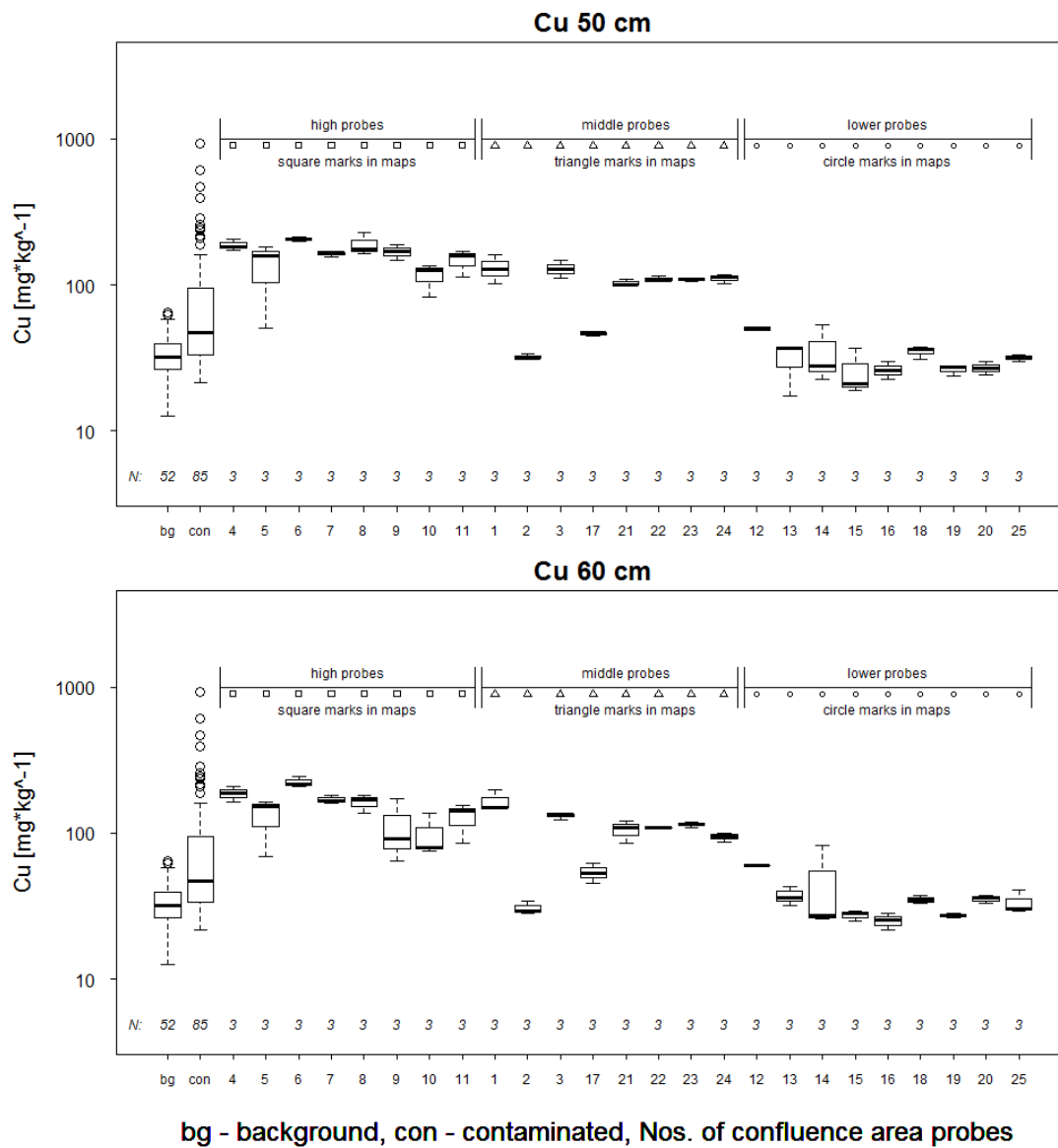


Figure 10.3. Boxplots depicting pattern of Copper concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

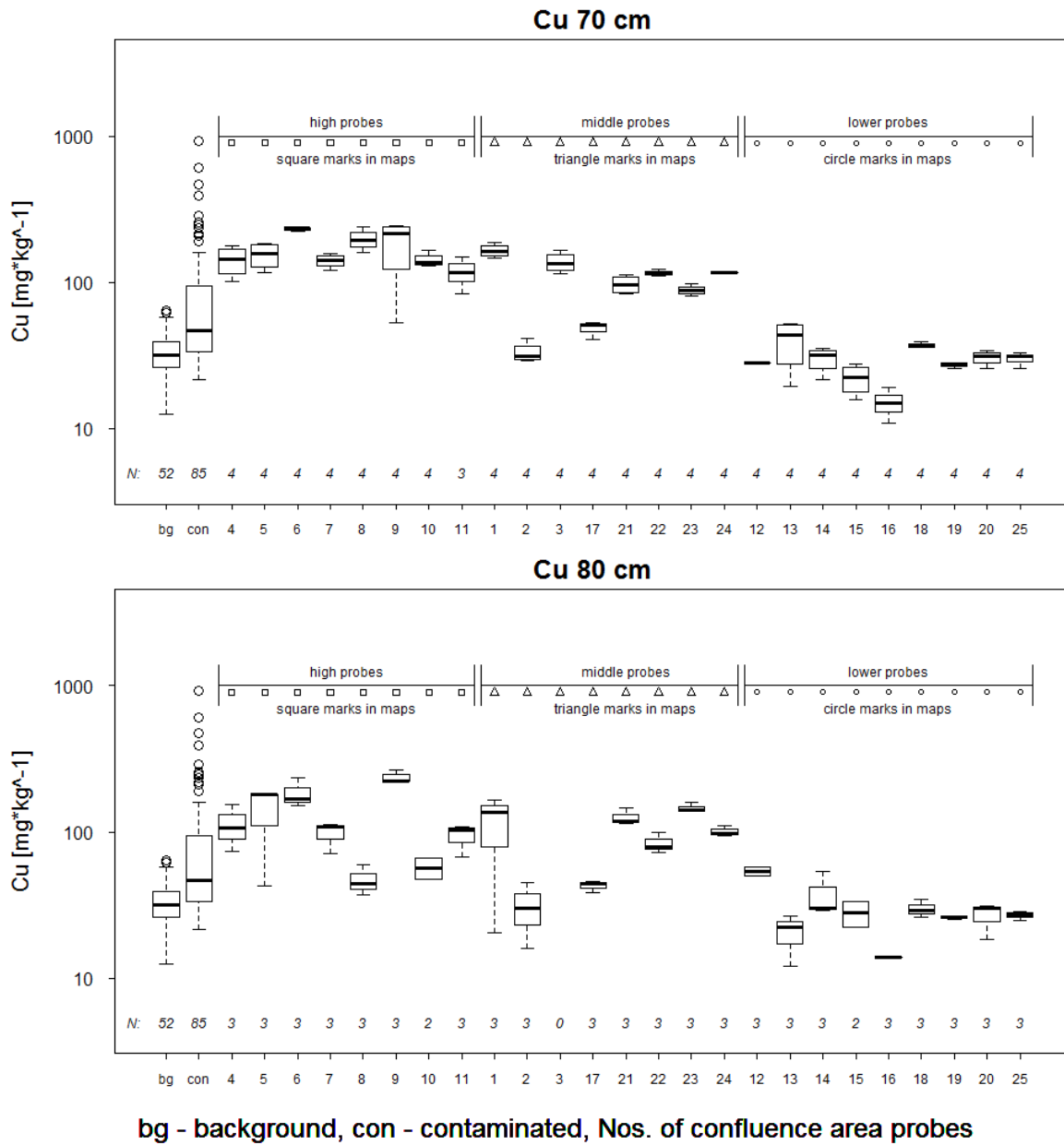


Figure 10.4. Boxplots depicting pattern of Copper concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

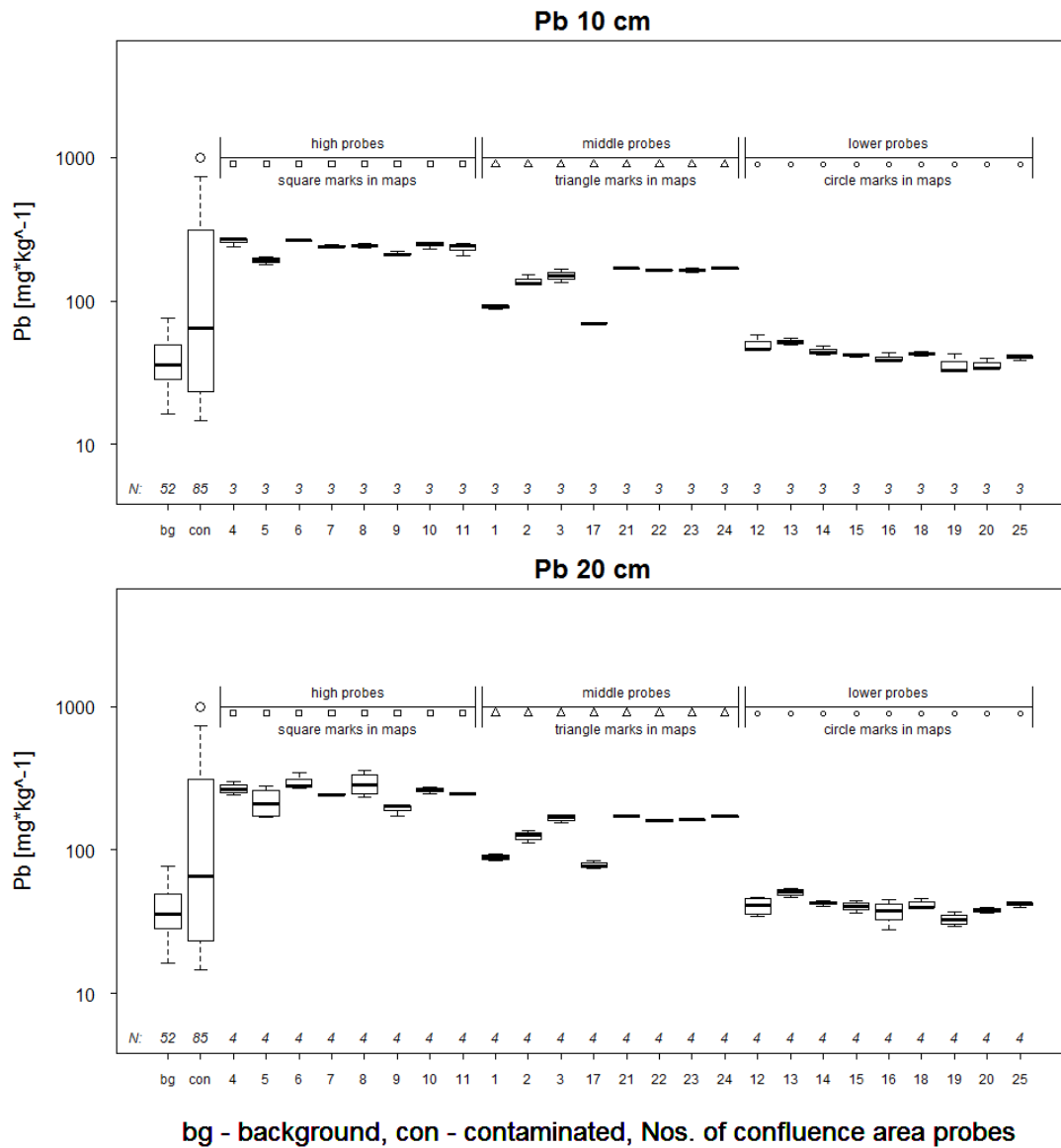


Figure 11.1. Boxplots depicting pattern of Lead concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

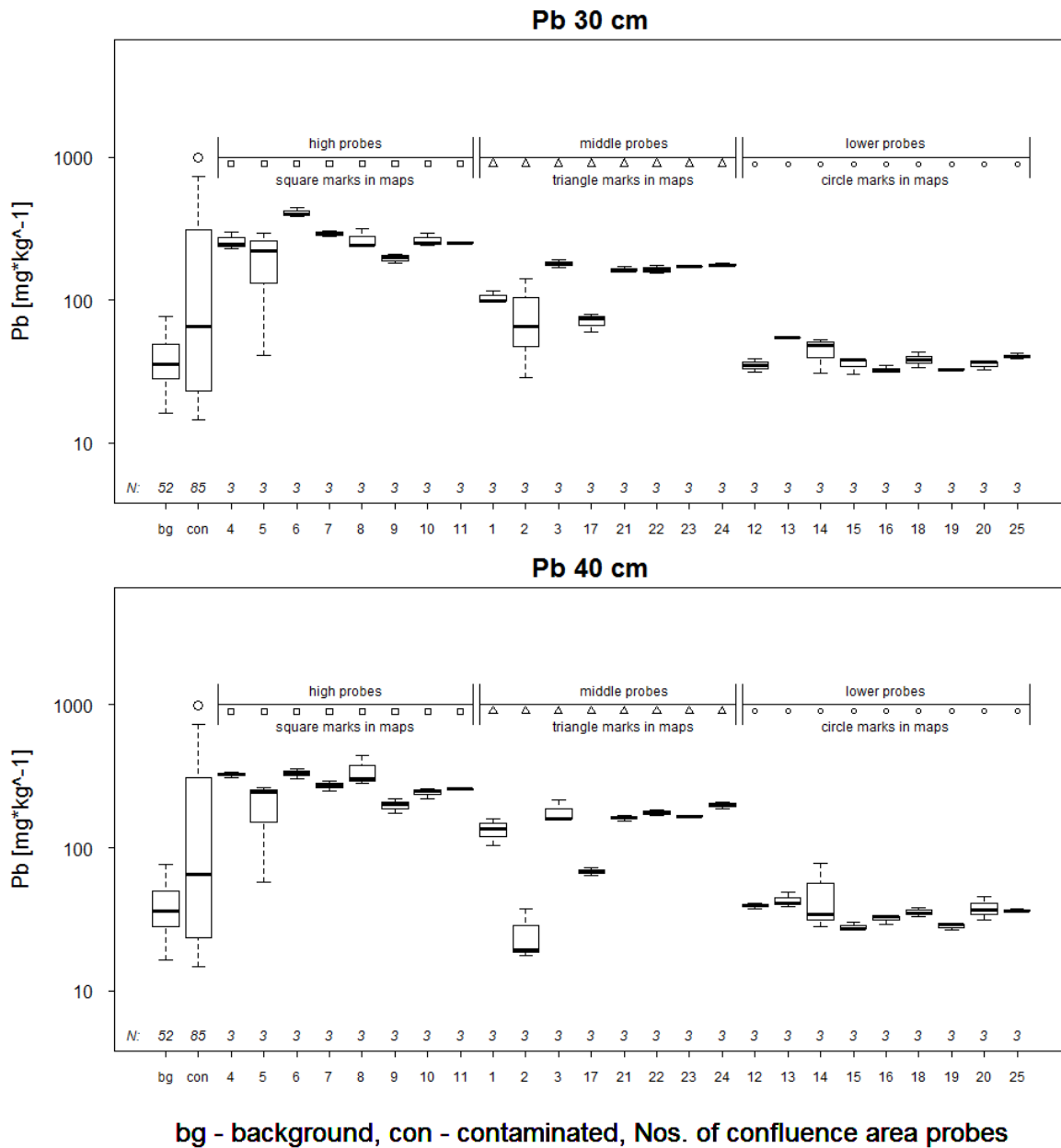
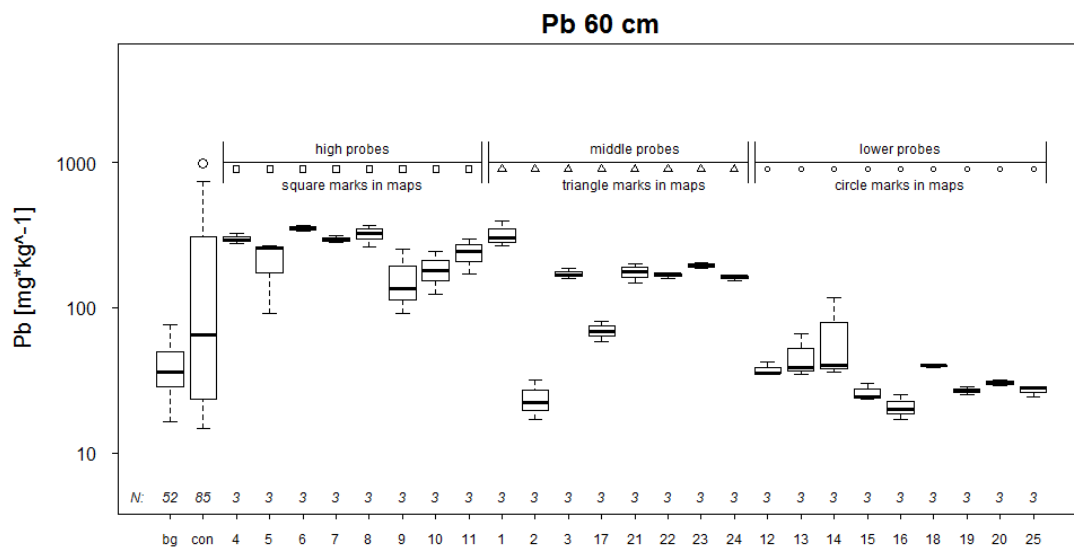
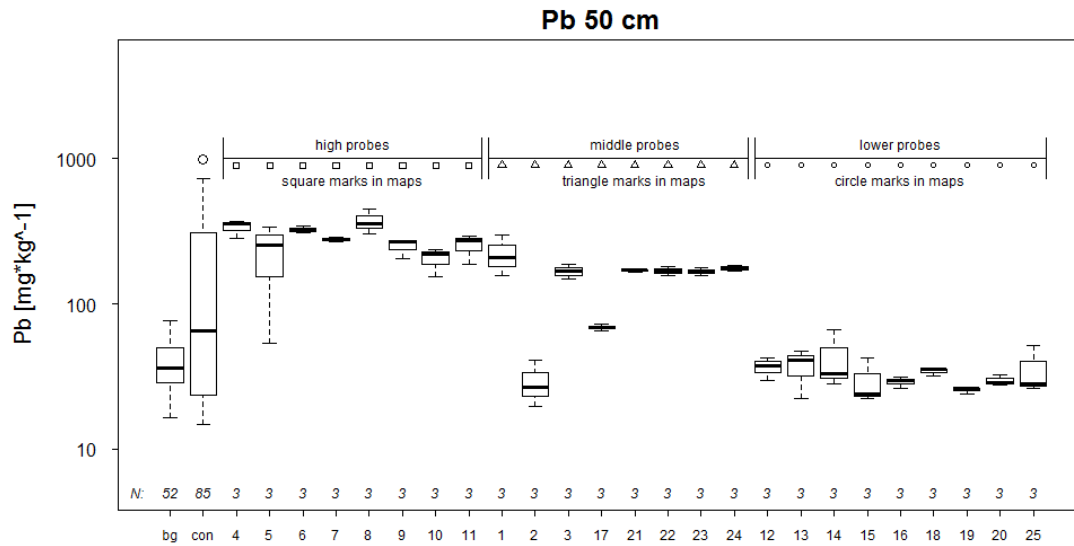


Figure 11.2. Boxplots depicting pattern of Lead concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.



**bg - background, con - contaminated, Nos. of confluence area probes**

Figure 11.3. Boxplots depicting pattern of Lead concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.



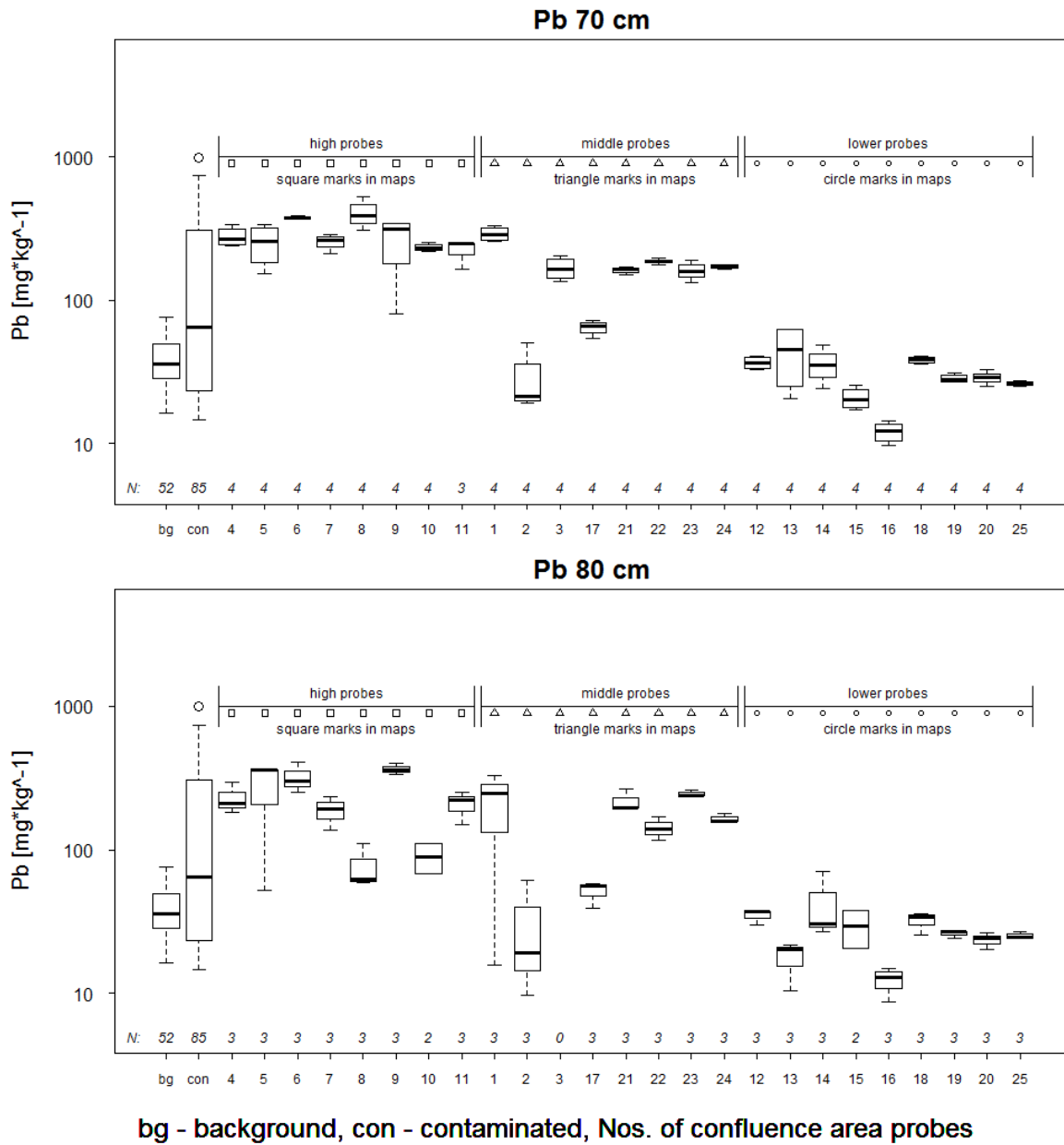


Figure 11.4. Boxplots depicting pattern of Lead concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

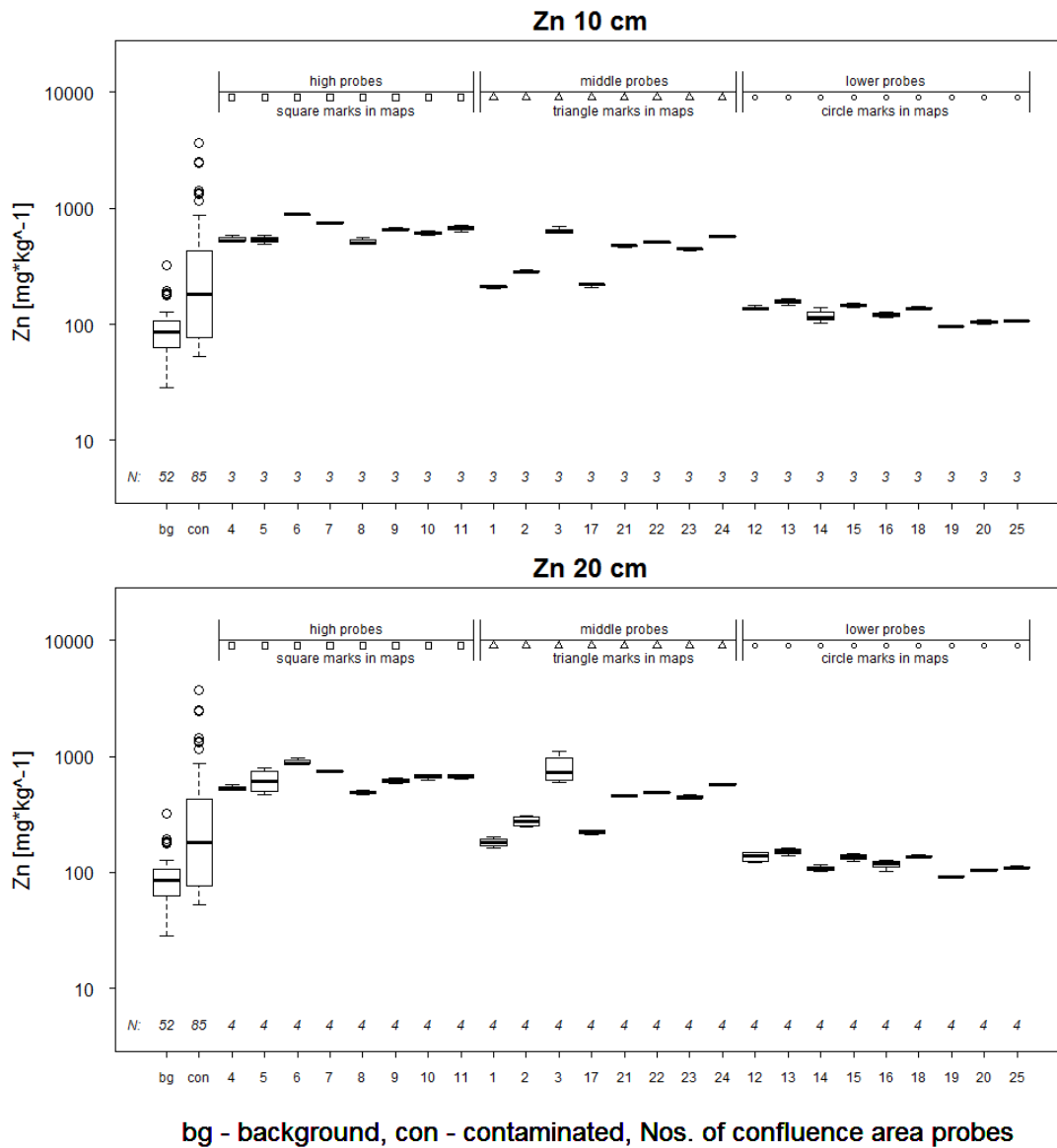


Figure 12.1. Boxplots depicting pattern of Zinc concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

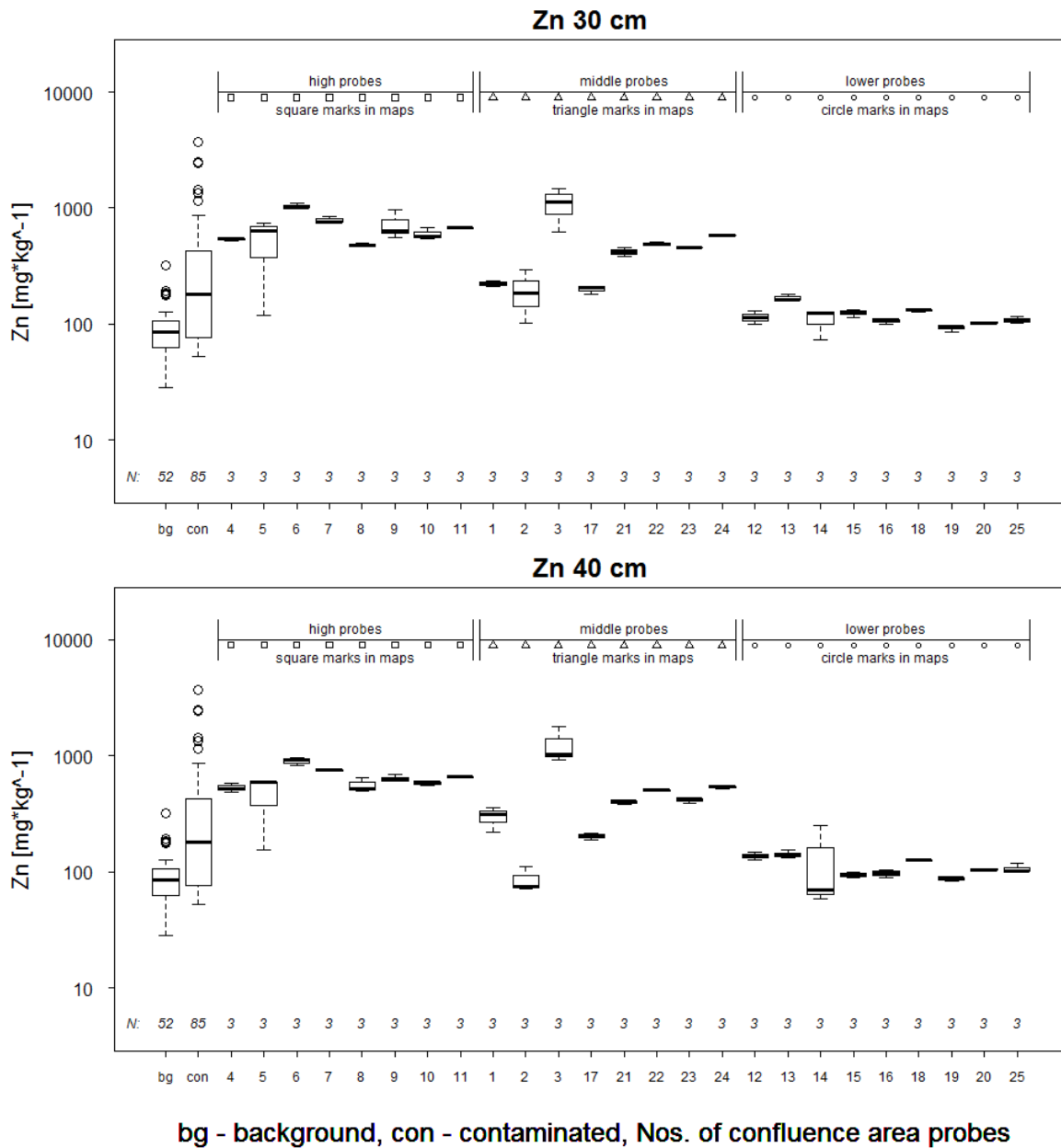
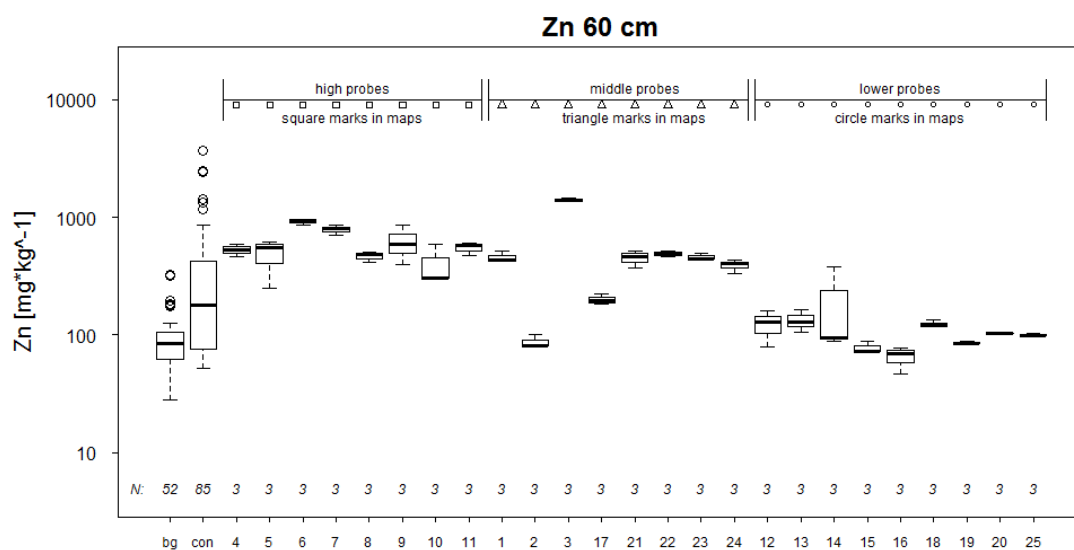
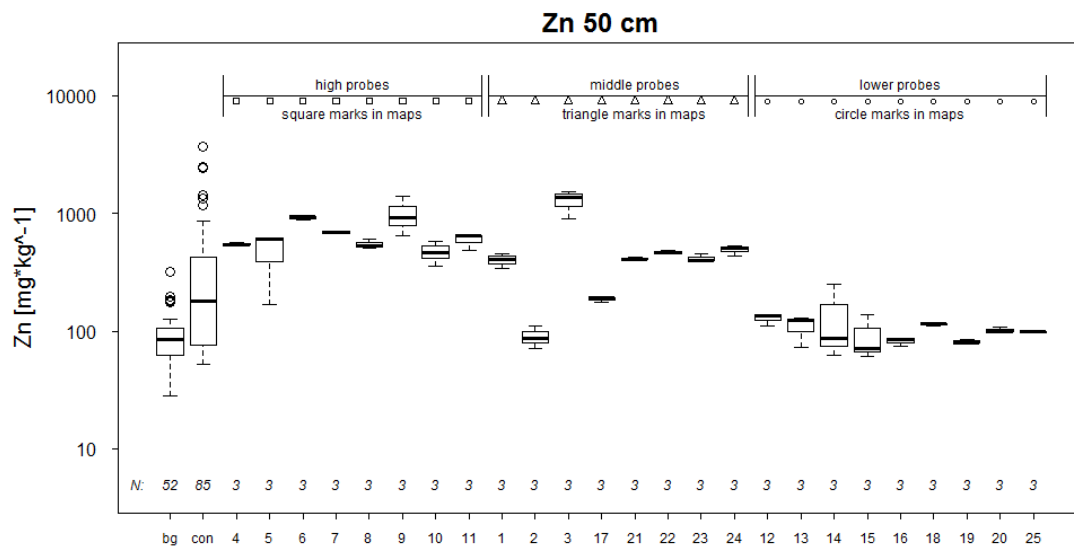


Figure 12.2. Boxplots depicting pattern of Zinc concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.



**bg - background, con - contaminated, Nos. of confluence area probes**

Figure 12.3. Boxplots depicting pattern of Zinc concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

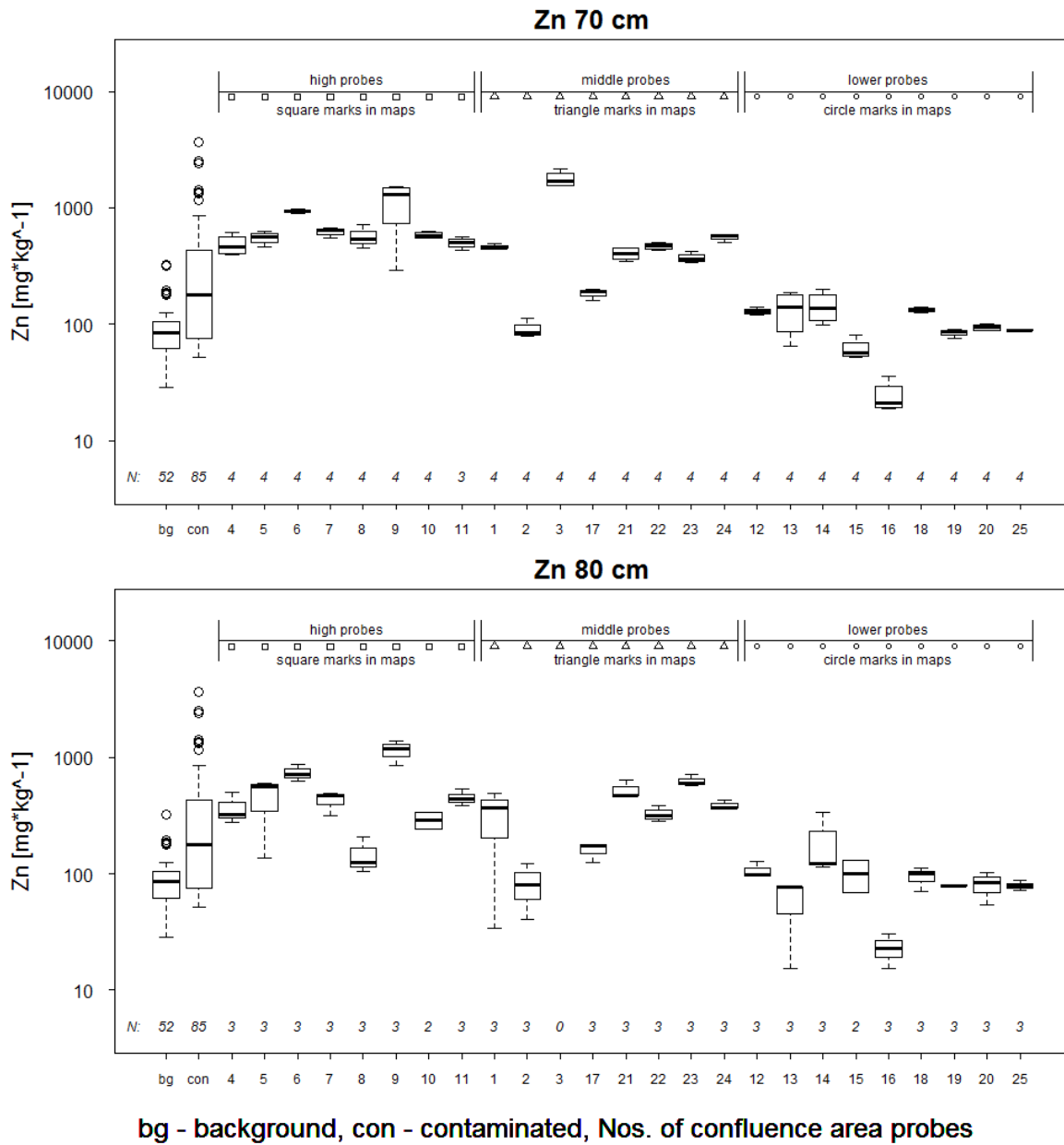


Figure 12.4. Boxplots depicting pattern of Zinc concentrations on gradient background area – contaminated area – confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. The data from other areas are the same on all plots. Plot features are the same as on Figure 2.

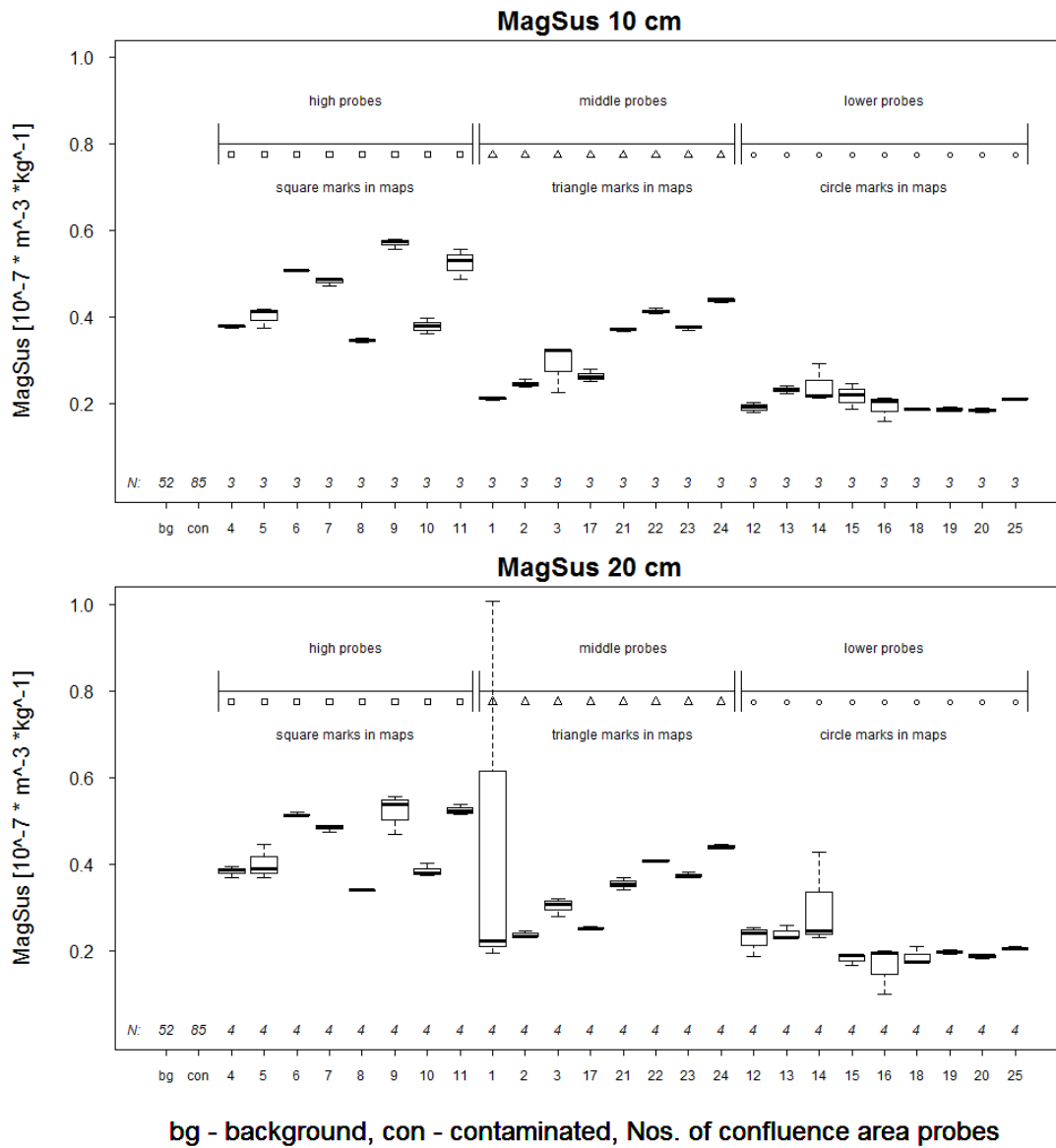


Figure 13.1. Boxplots depicting pattern of magnetic susceptibility on gradient of confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. Plot features are the same as on Figure 2.

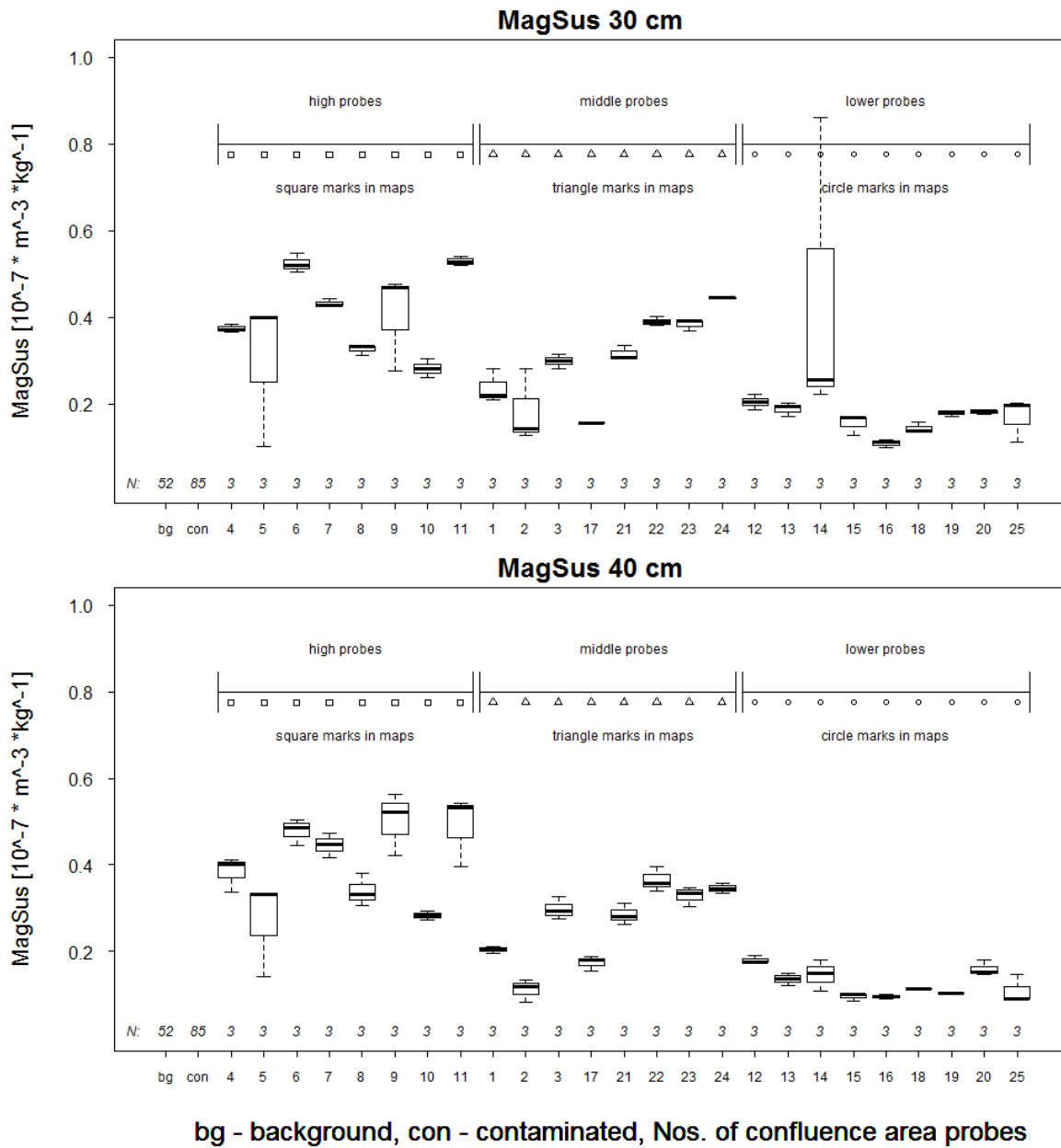


Figure 13.2. Boxplots depicting pattern of magnetic susceptibility on gradient of confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. Plot features are the same as on Figure 2.

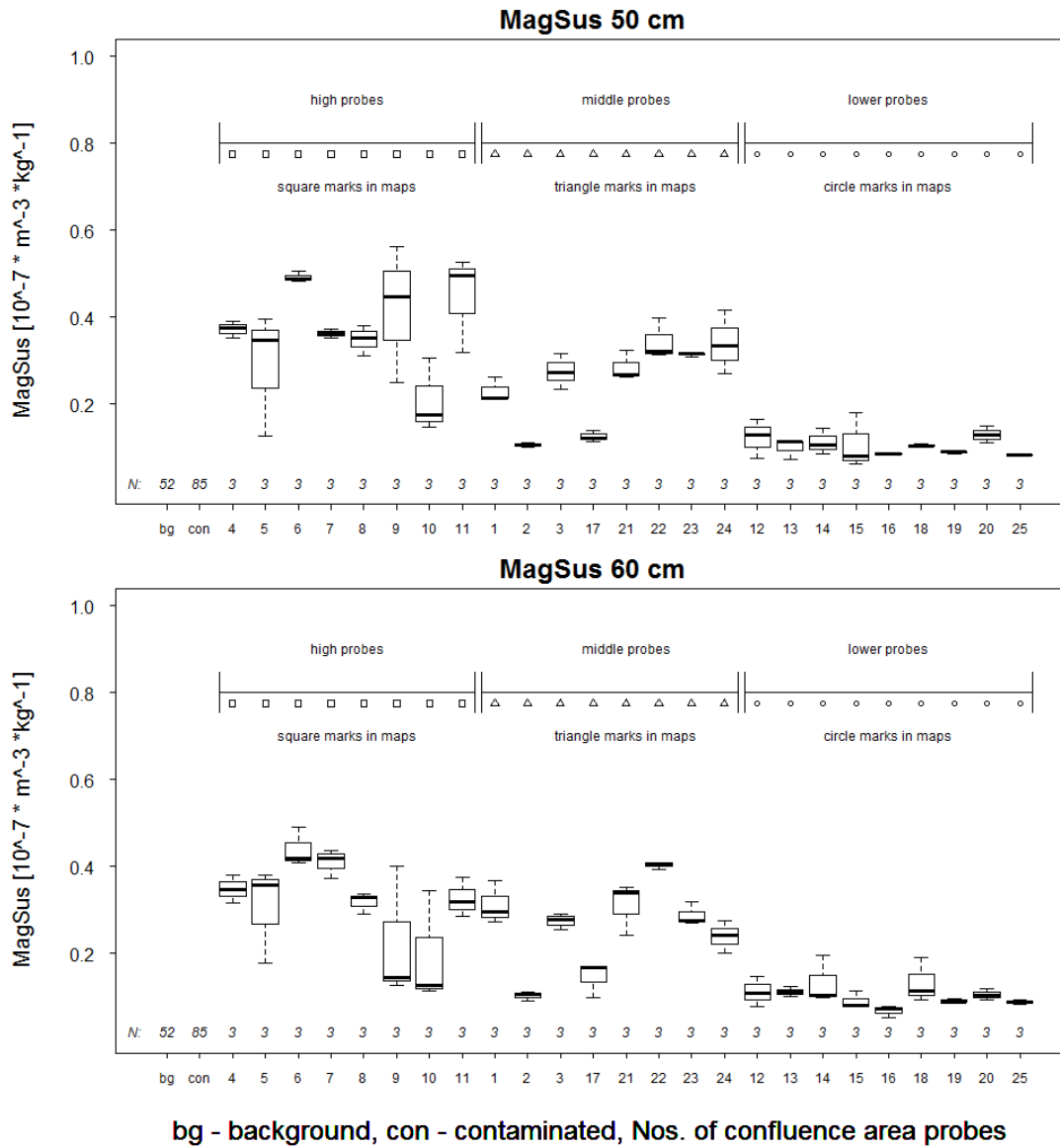


Figure 13.3. Boxplots depicting pattern of magnetic susceptibility on gradient of confluence area probes. Plots depict the situation in two depth levels of confluence area. Plot features are the same as on Figure 2.





### 11.4.3.3. Interpolation maps

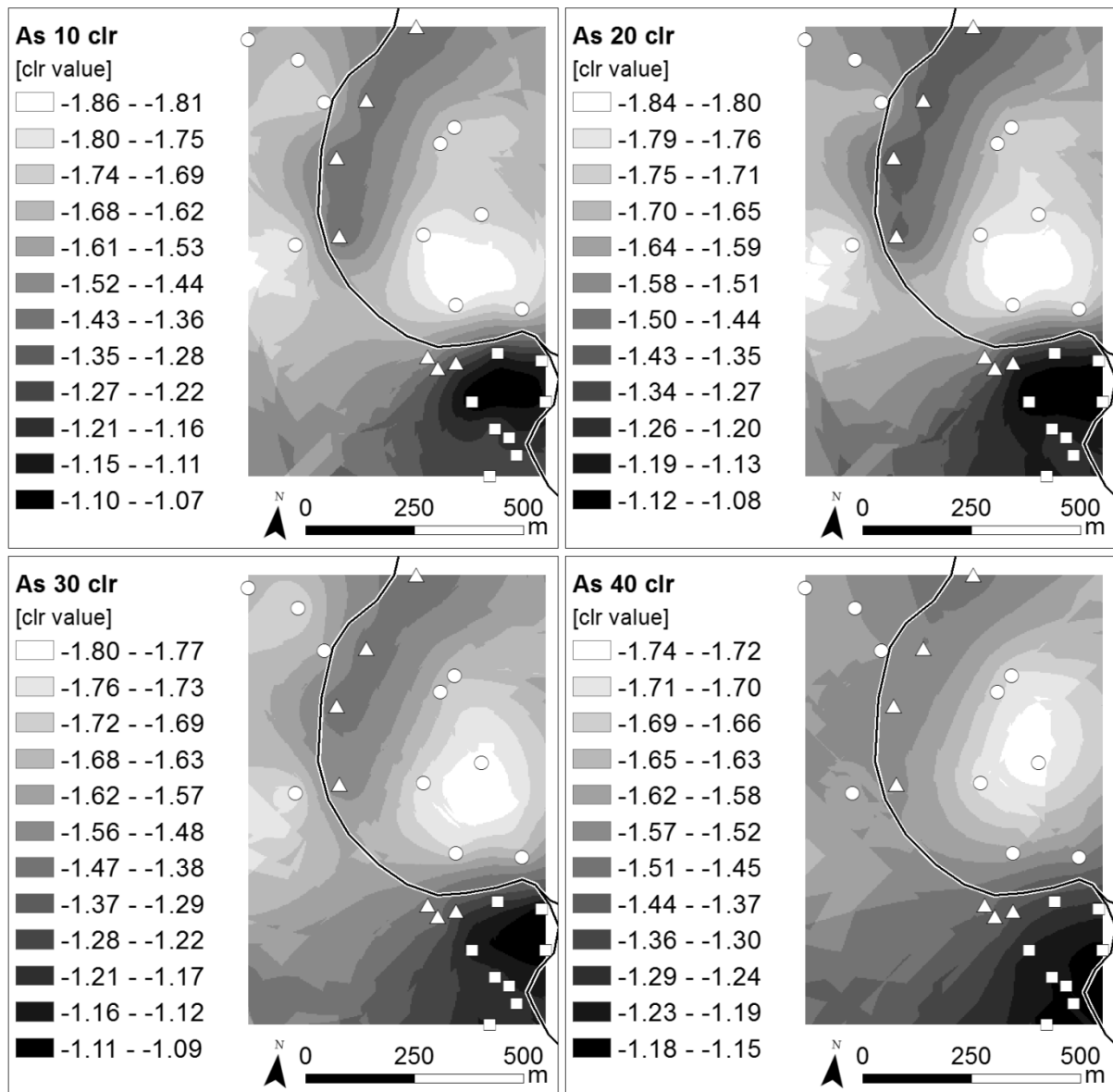


Figure 14.1. Interpolation of Arsenic clr transformation values in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

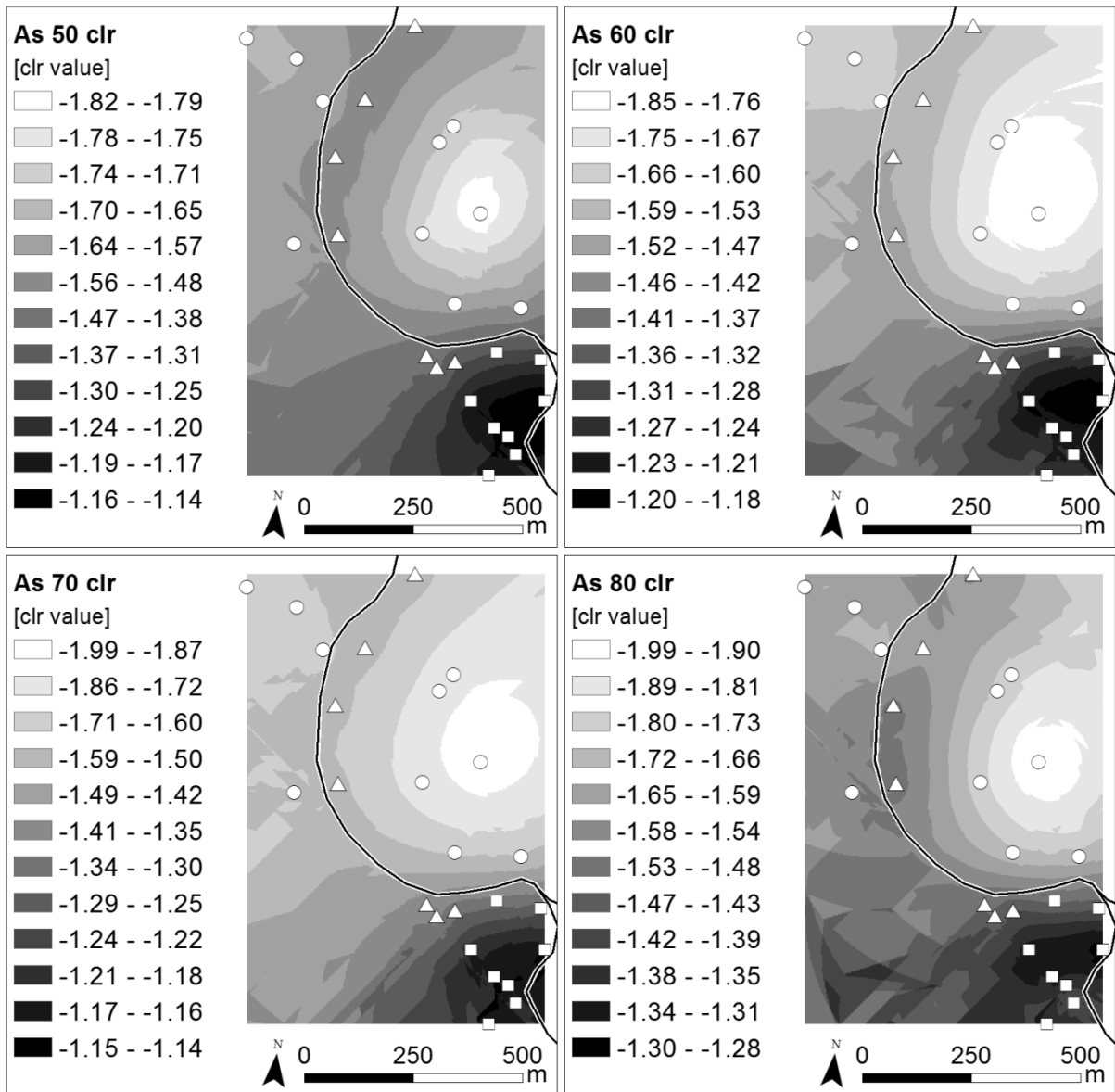


Figure 14.2. Interpolation of Arsenic clr transformation values in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

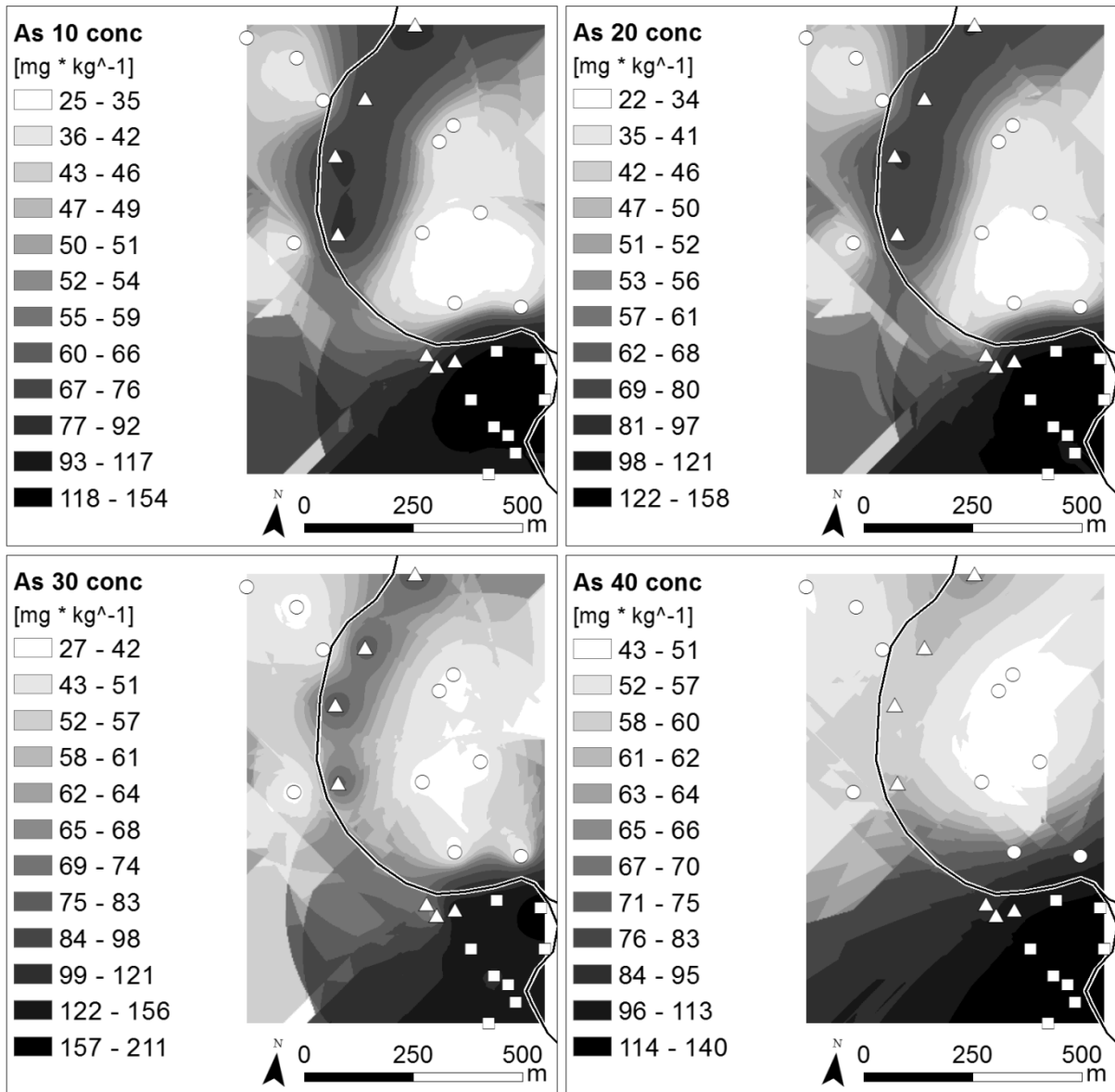


Figure 15.1. Interpolation of Arsenic concentrations in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

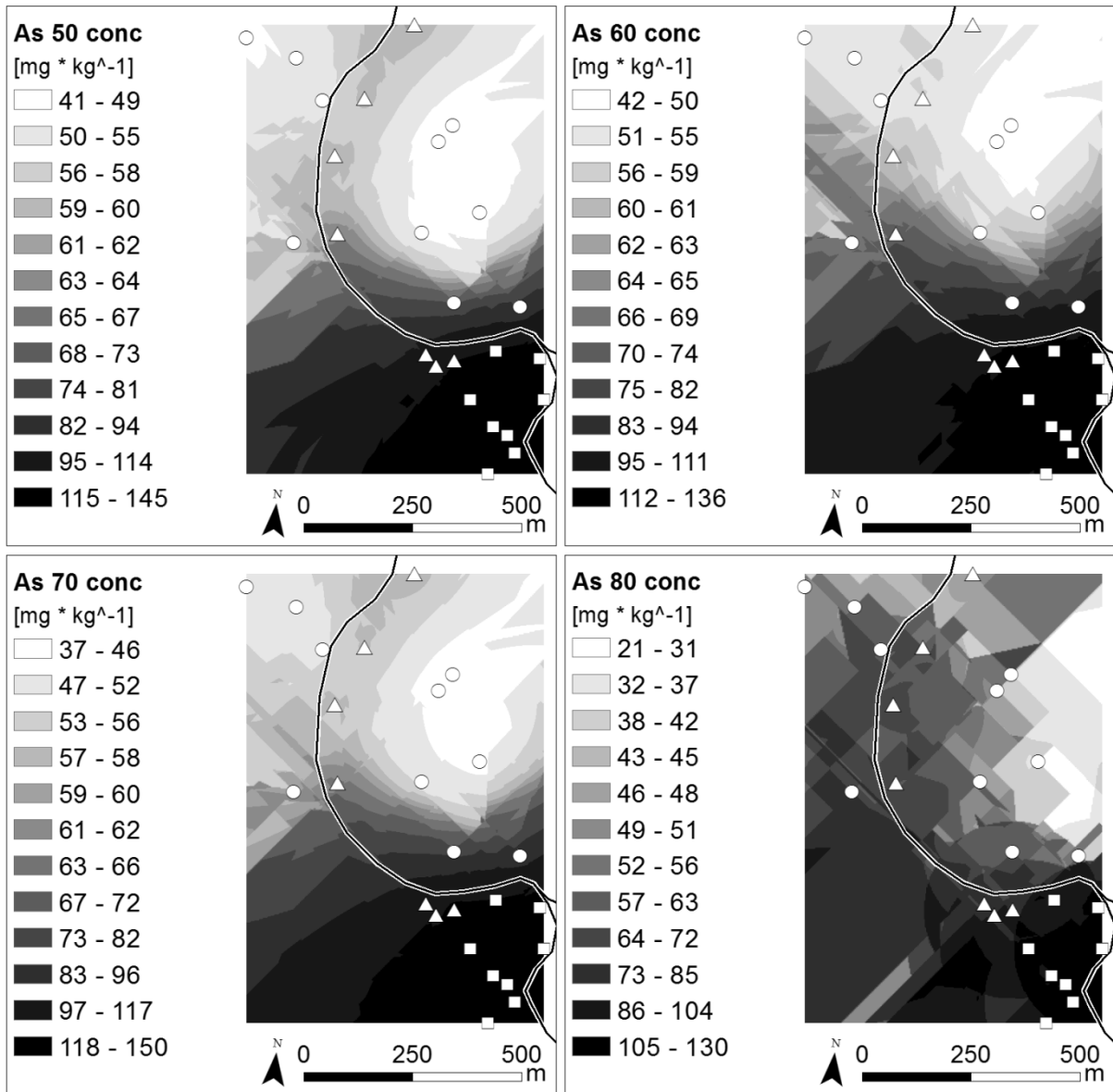


Figure 15.2. Interpolation of Arsenic concentrations in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

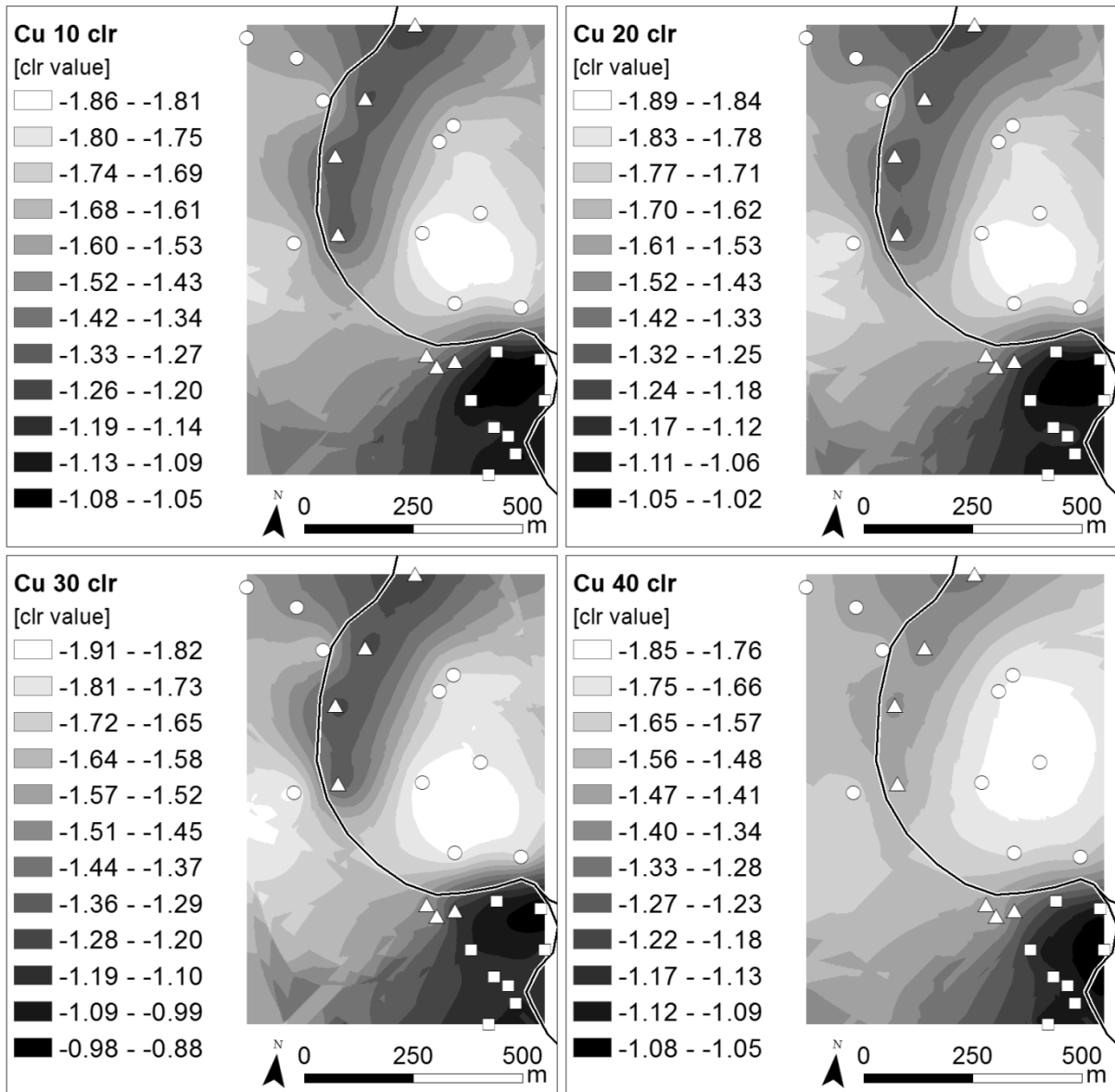


Figure 16.1. Interpolation of Copper clr transformation values in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

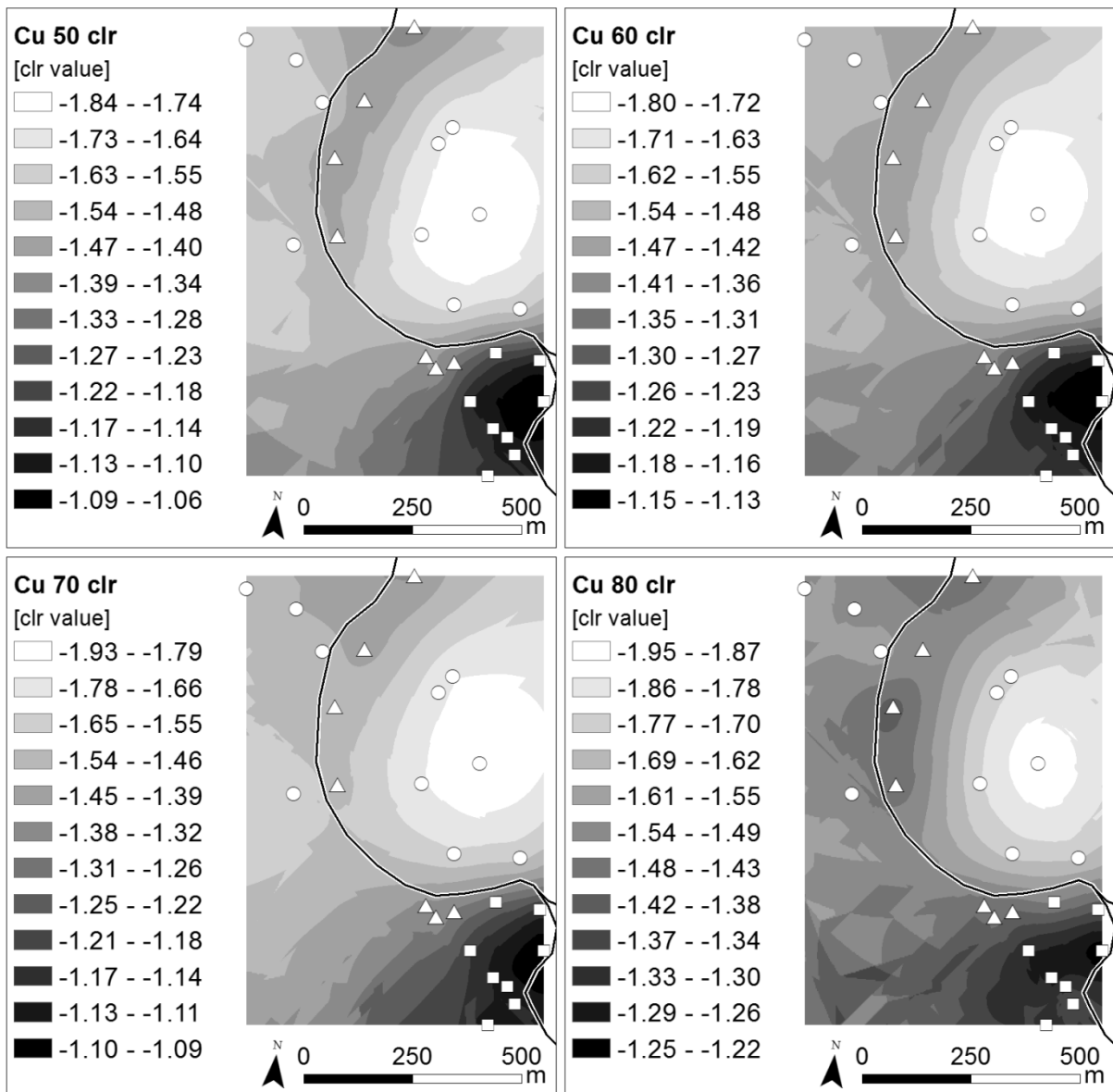


Figure 16.2. Interpolation of Copper clr transformation values in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

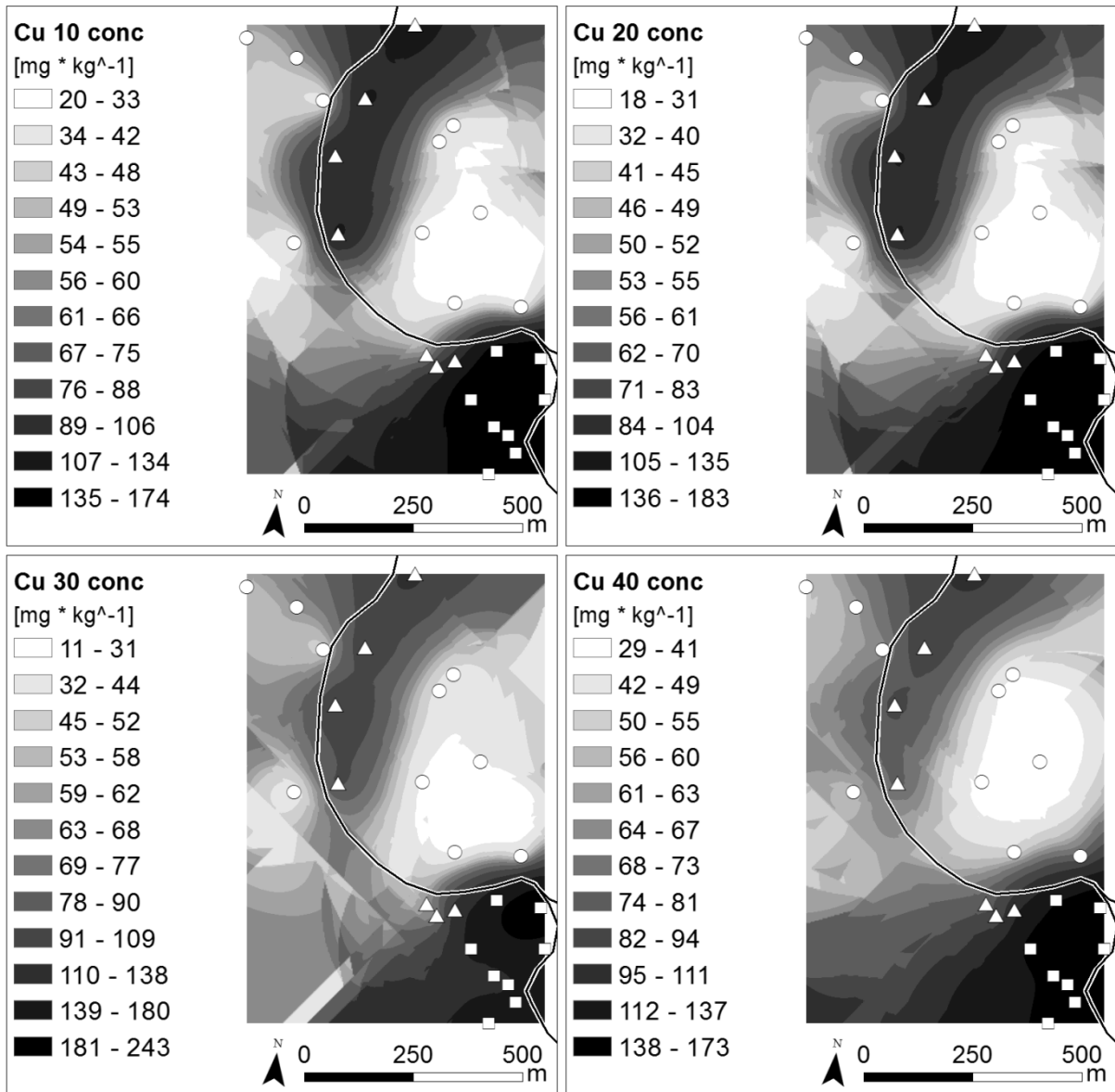


Figure 17.1. Interpolation of Copper concentrations in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.



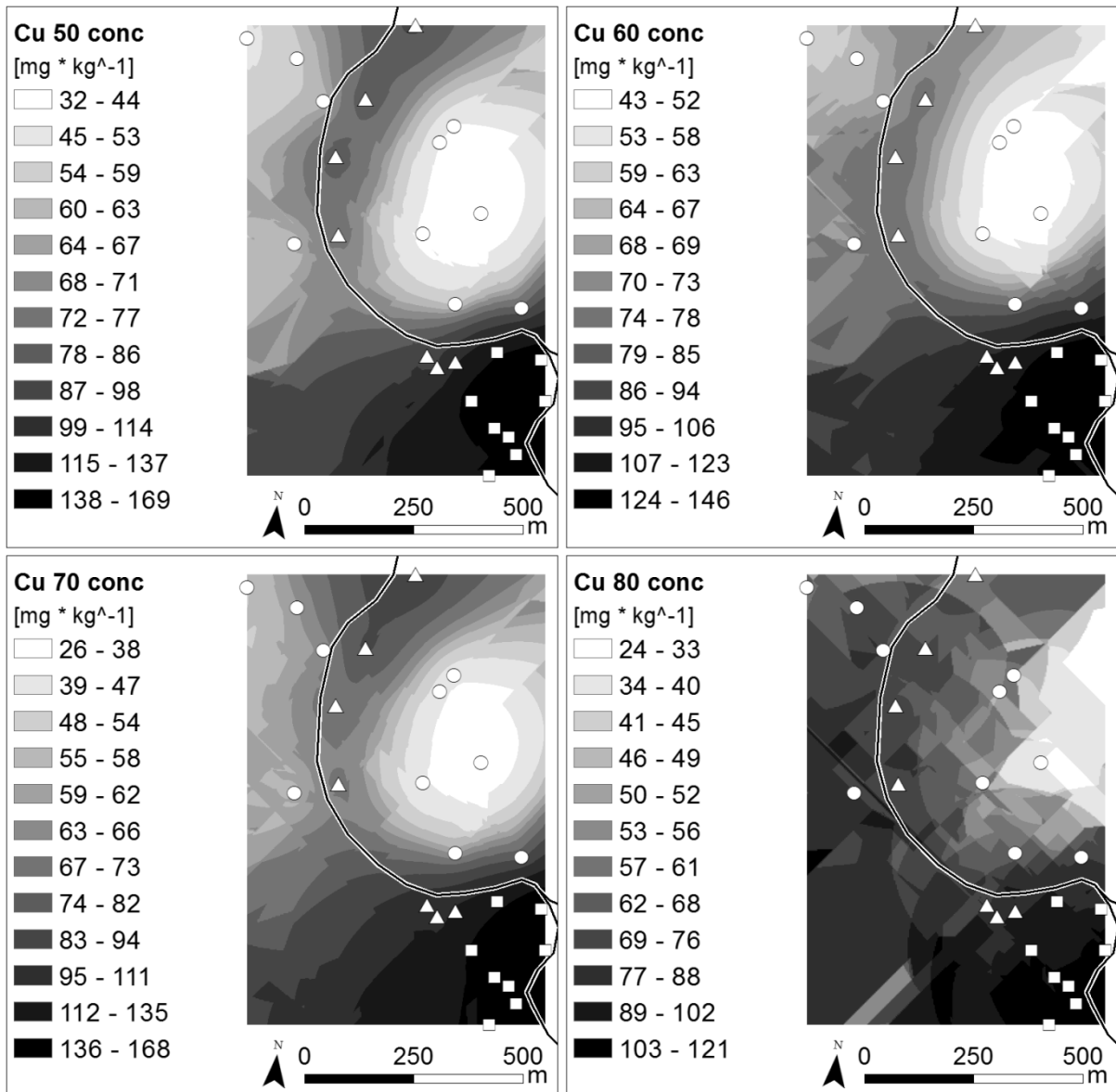


Figure 17.2. Interpolation of Copper concentrations in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

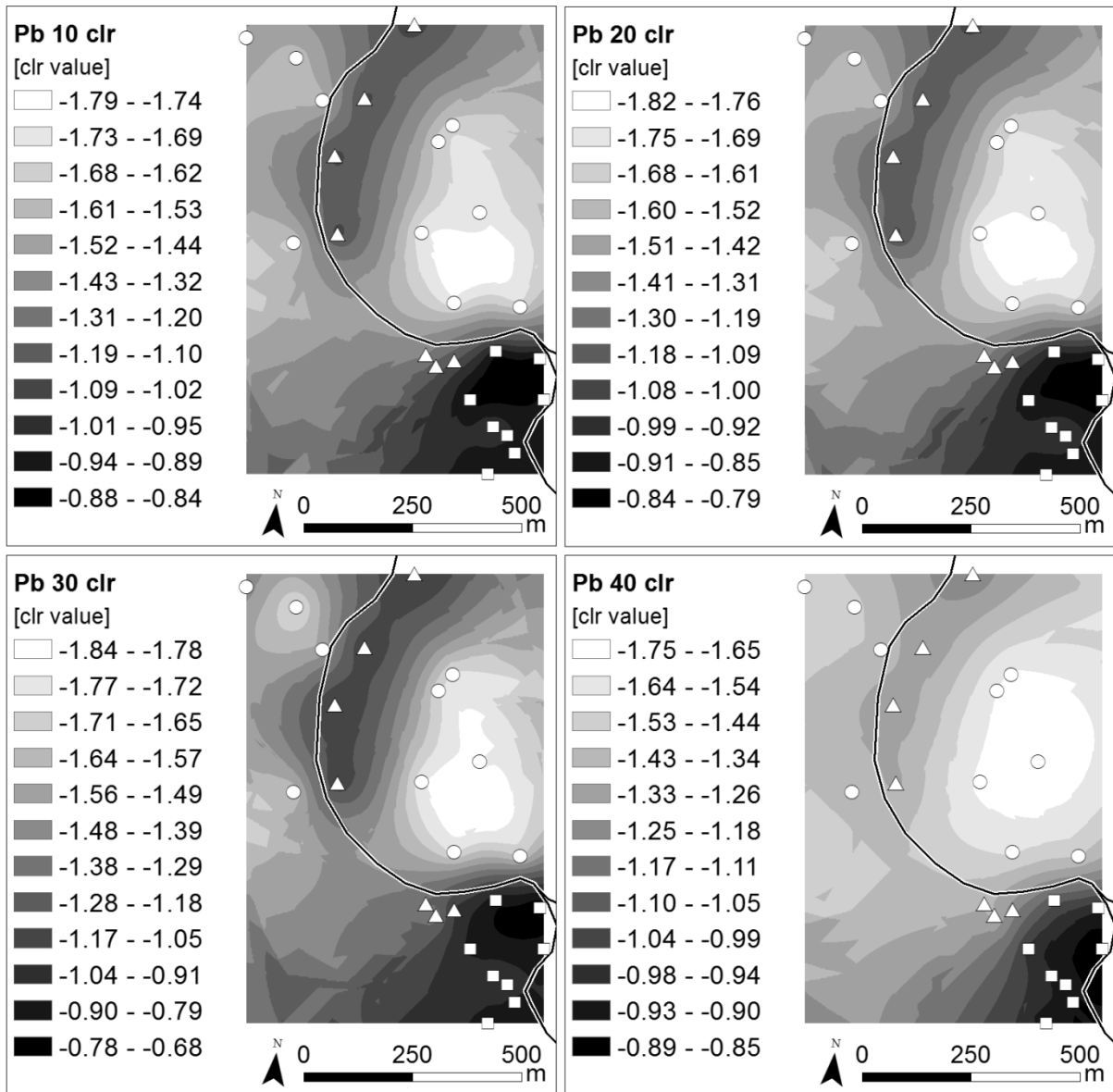


Figure 18.1. Interpolation of Lead clr transformation values in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

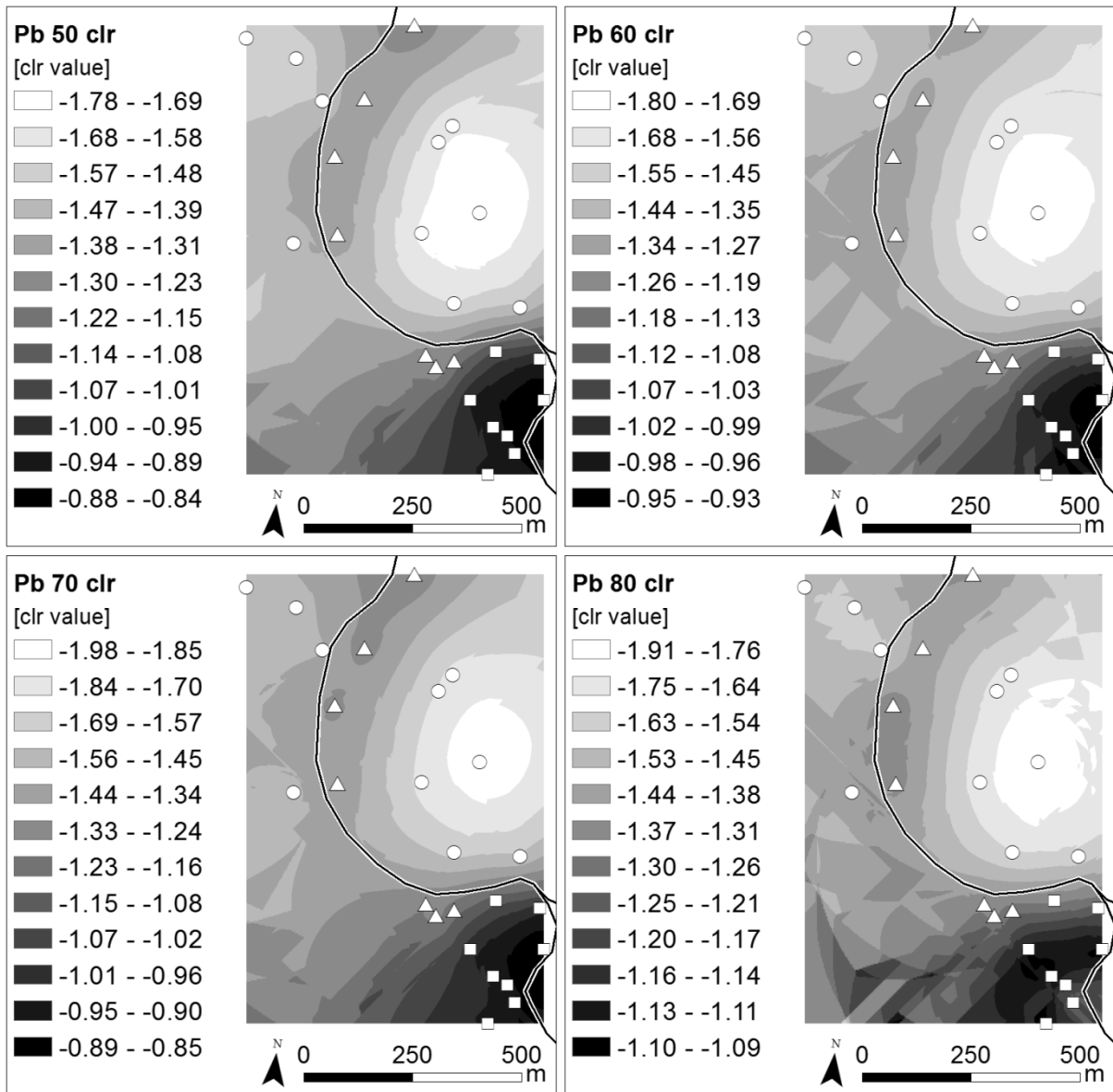


Figure 18.2. Interpolation of Lead clr transformation values in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

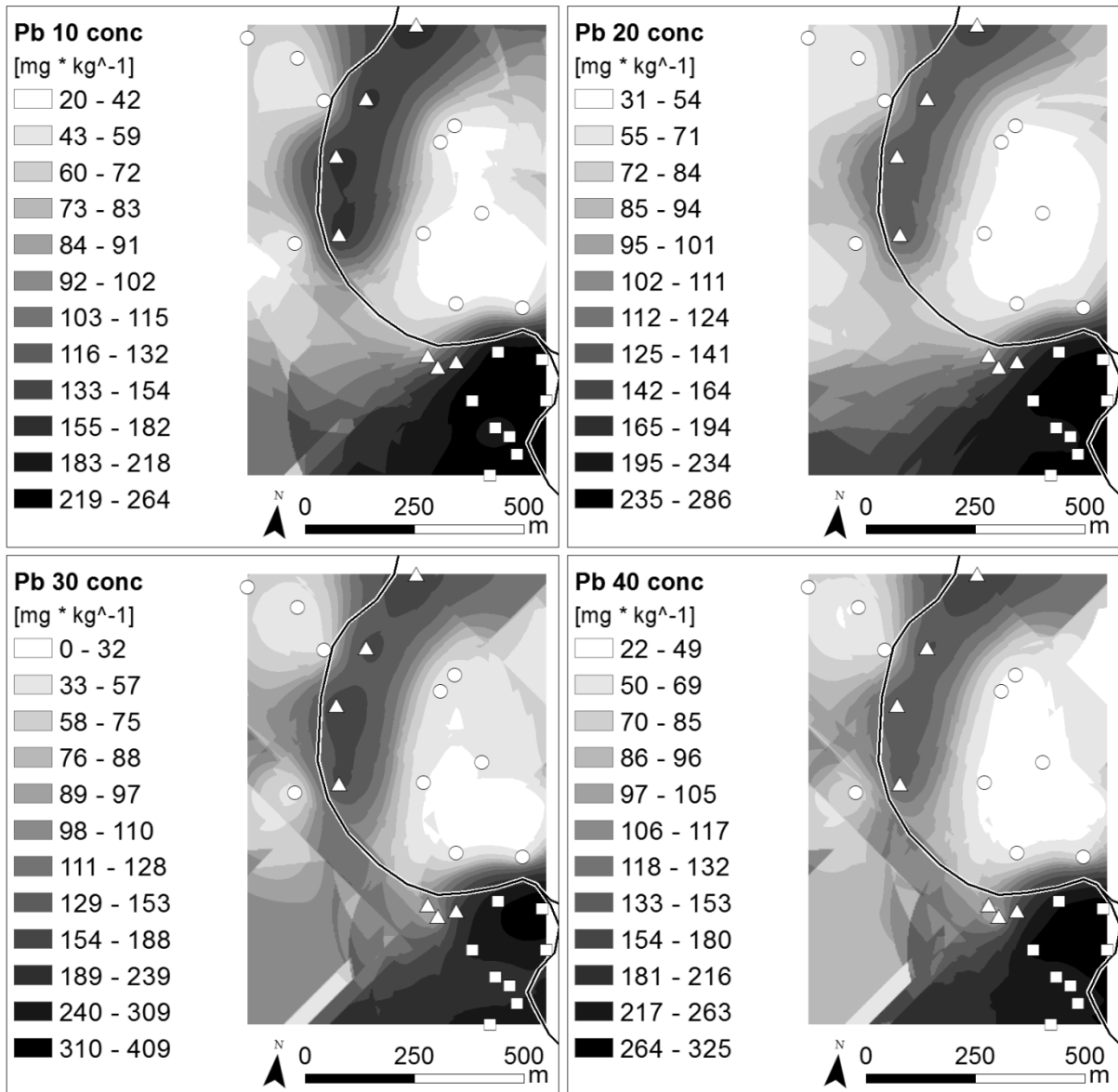


Figure 19.1. Interpolation of Lead concentrations in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

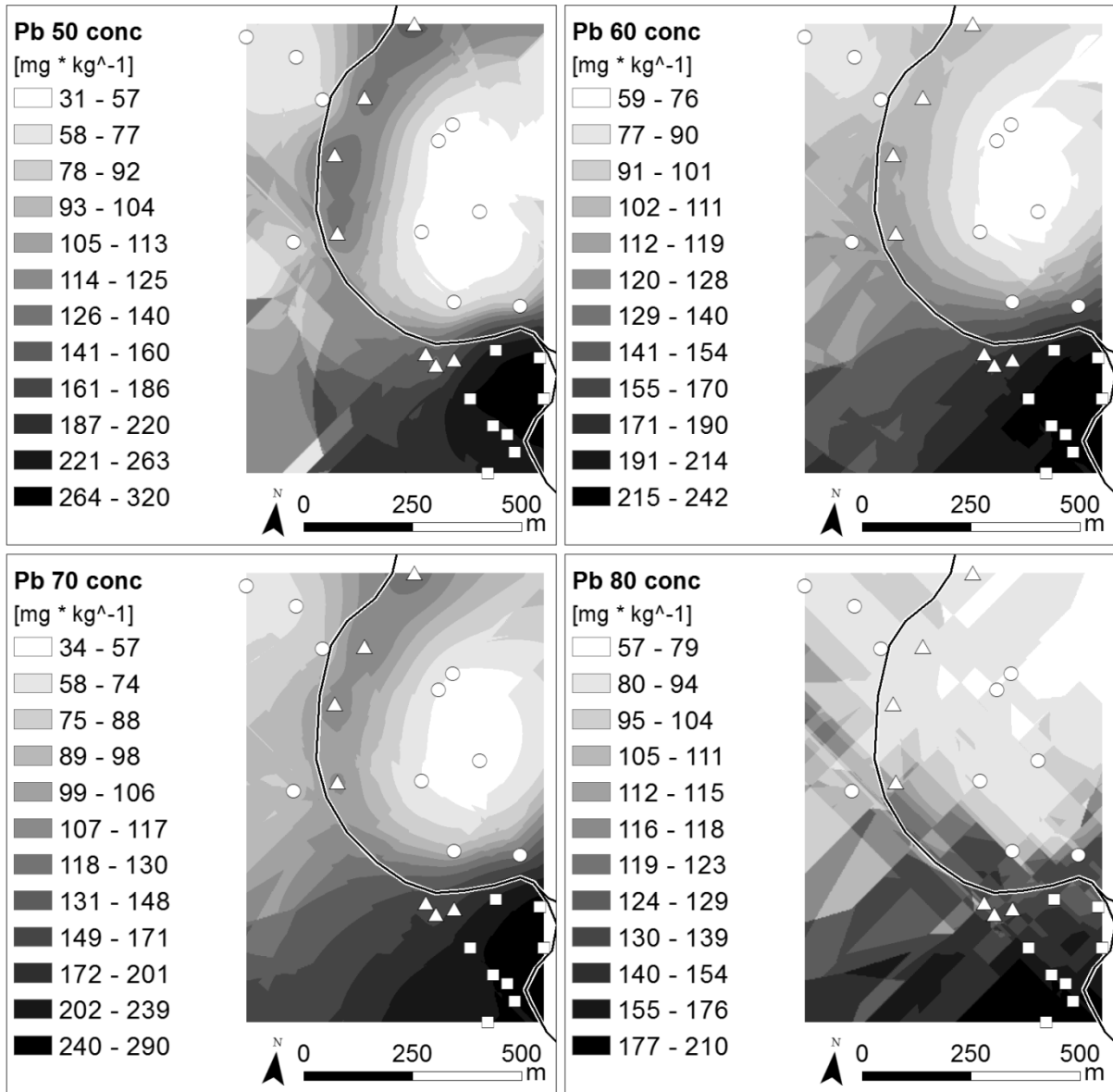


Figure 19.2. Interpolation of Lead concentrations in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

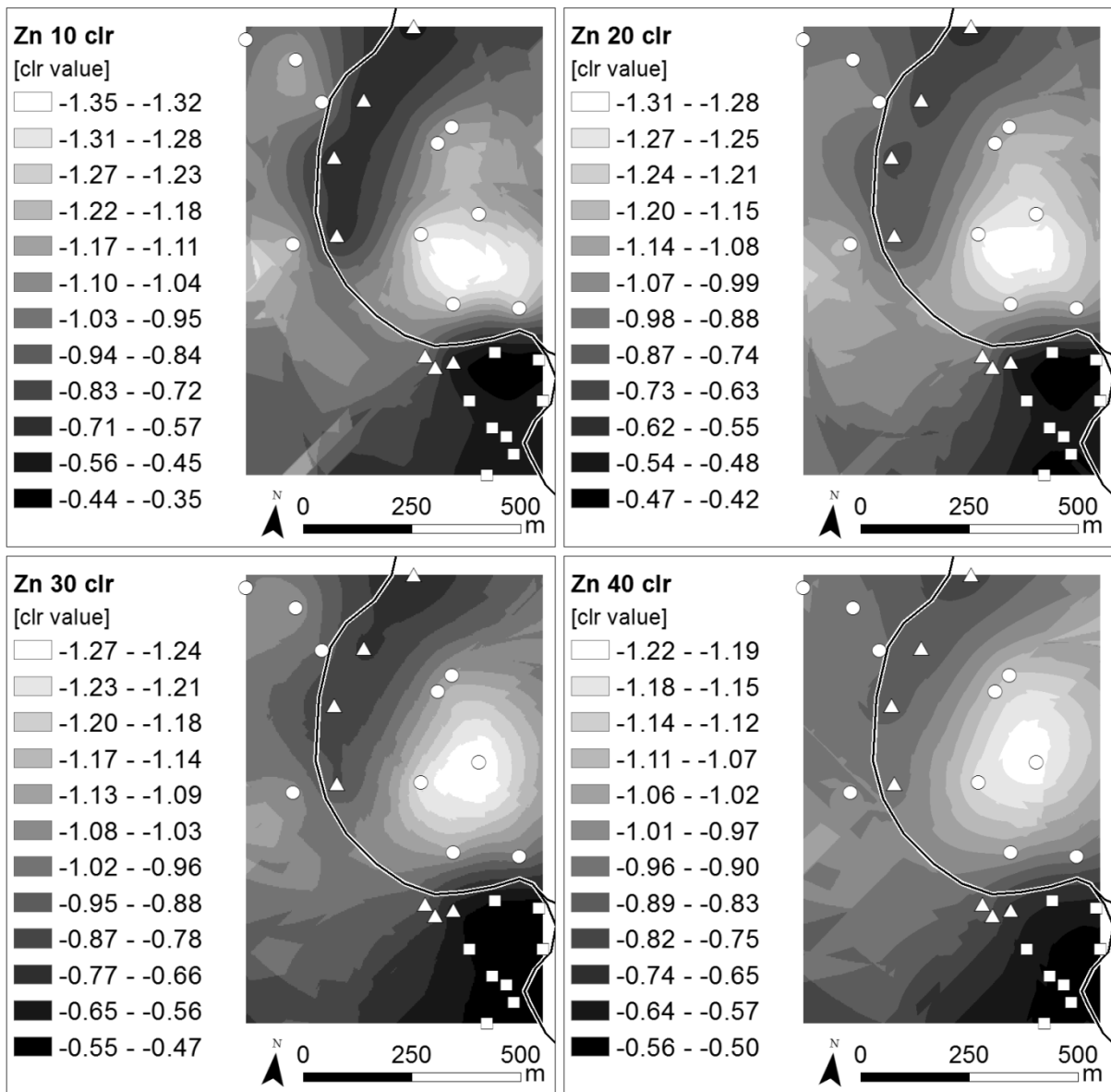


Figure 20.1. Interpolation of Zinc clr transformation values in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

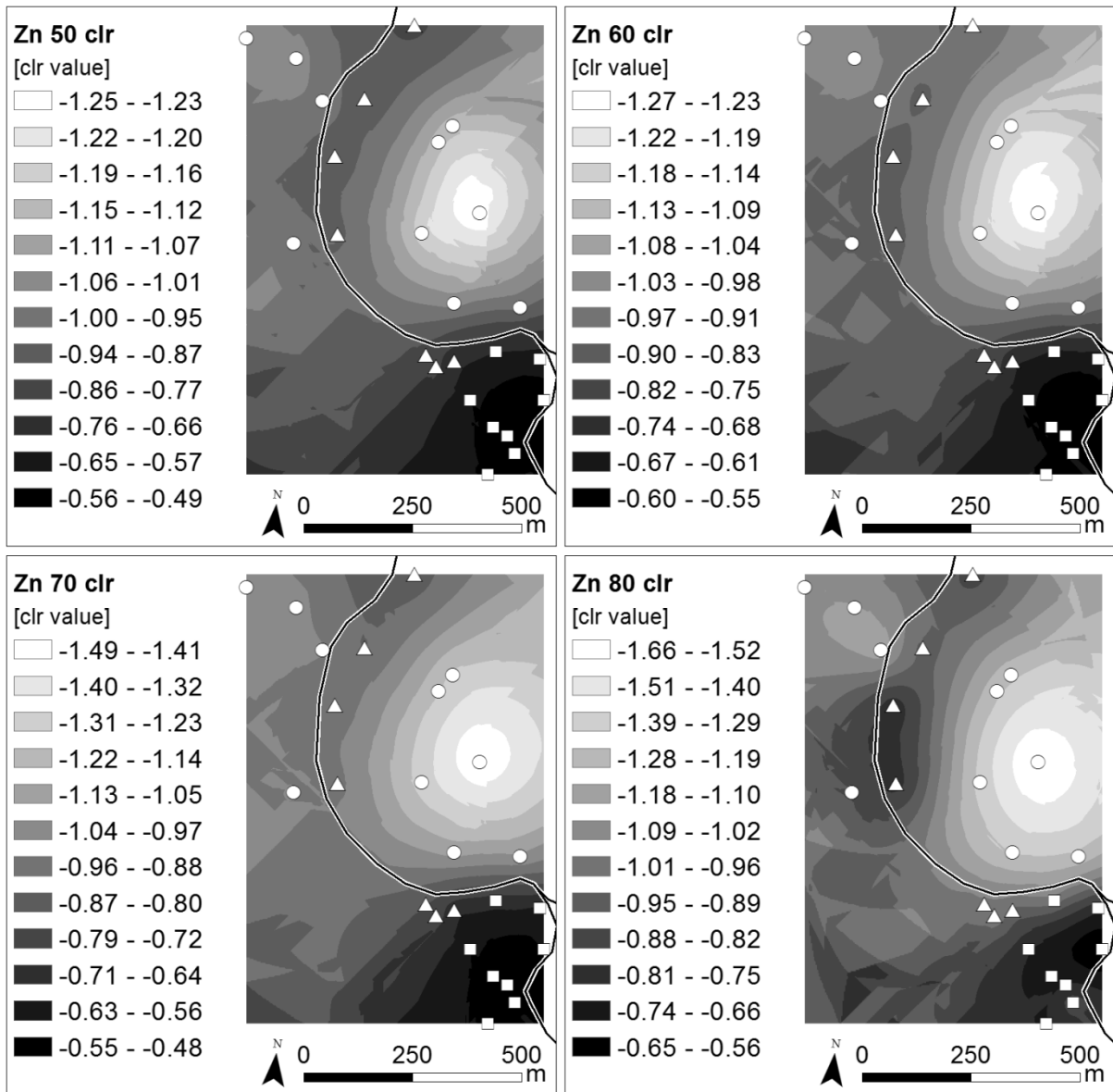


Figure 20.2. Interpolation of Zinc clr transformation values in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

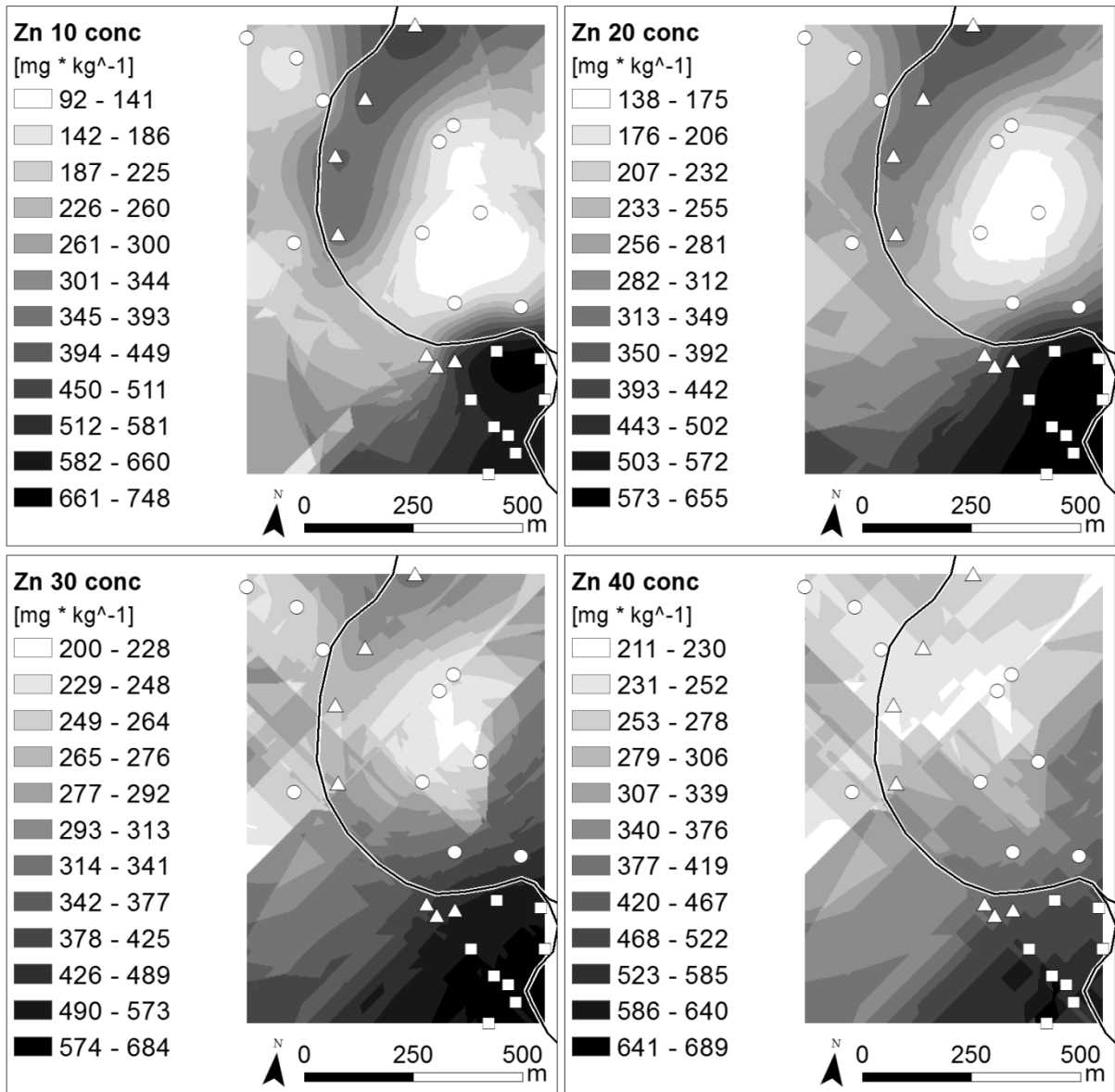


Figure 21.1. Interpolation of Zinc concentrations in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.



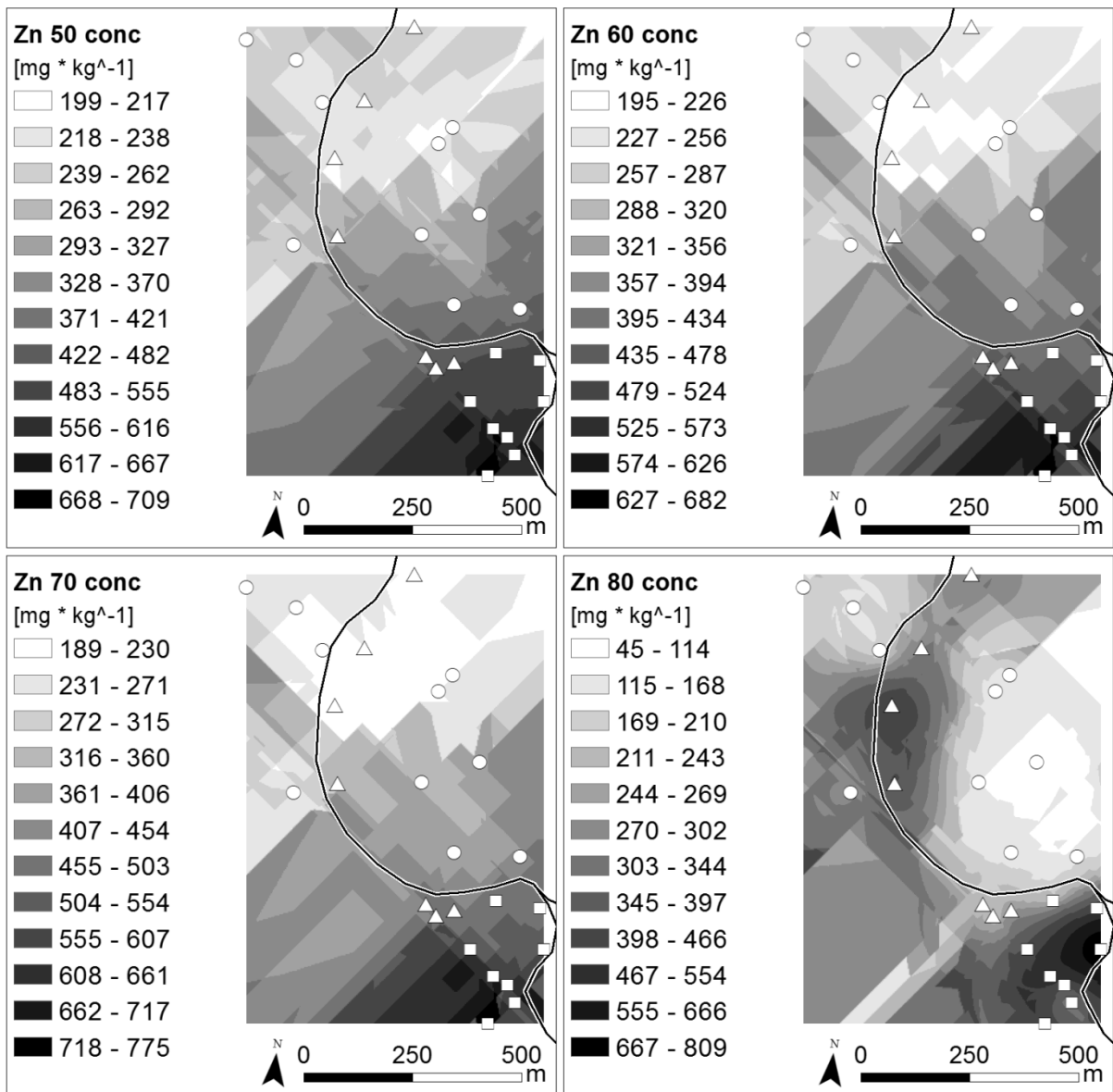


Figure 21.2. Interpolation of Zinc concentrations in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

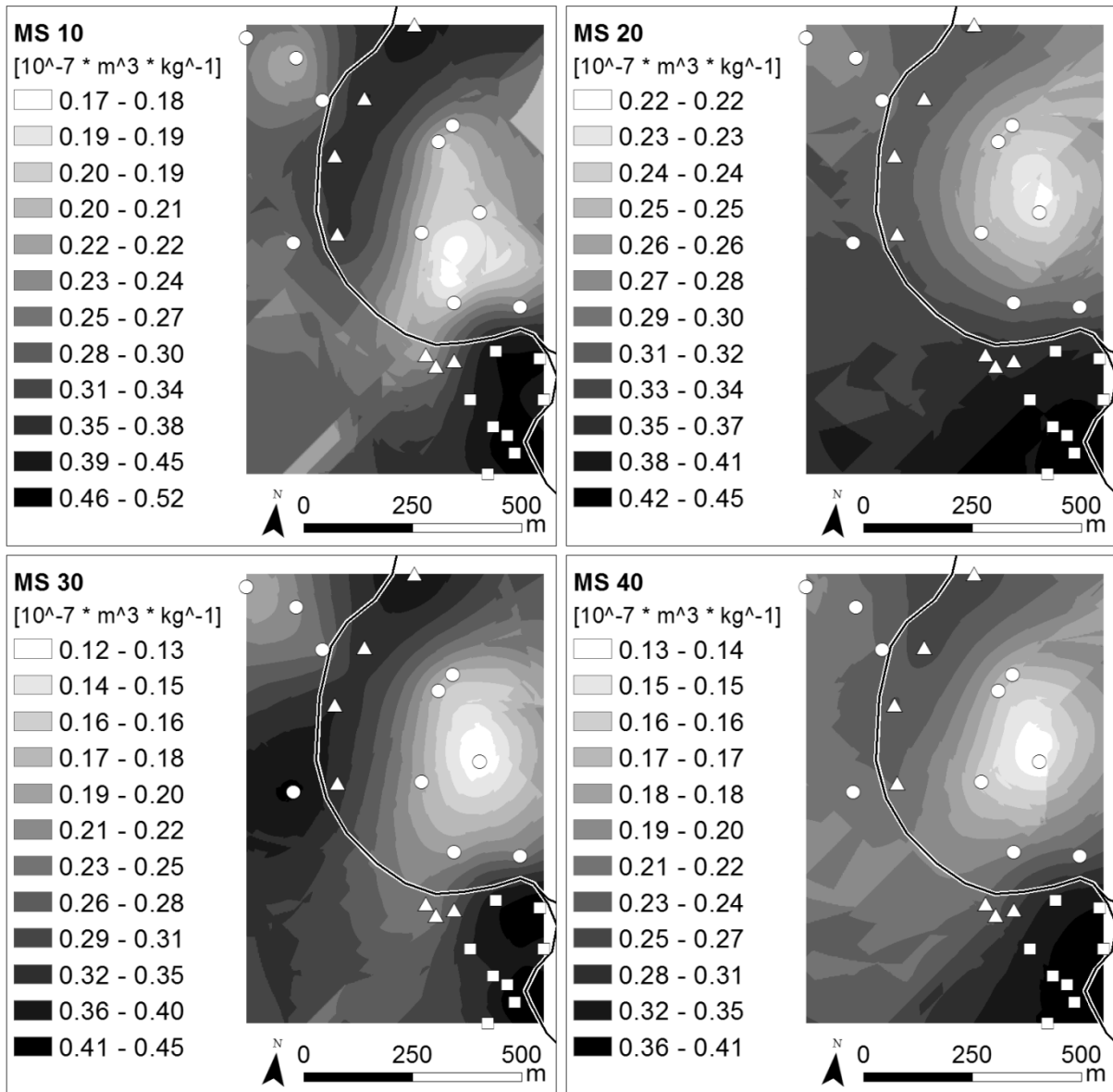


Figure 22.1. Interpolation of magnetic susceptibility values in depths 10 to 40 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

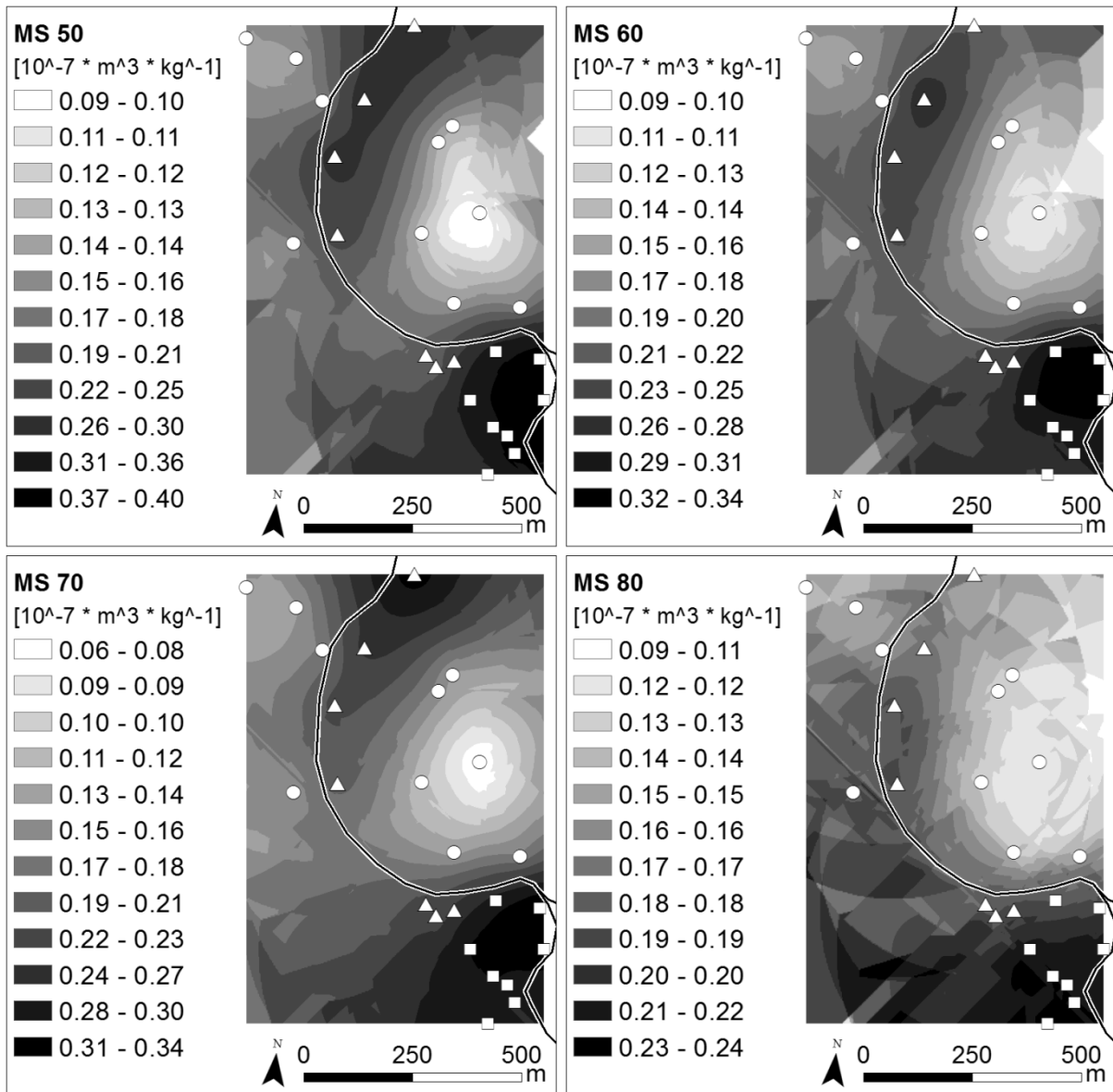


Figure 22.2. Interpolation of magnetic susceptibility values in depths 50 to 80 cm of confluence areas. Features except the interpolation raster are the same as on Figure 1.

#### 11.4.3.4. Scatterplots

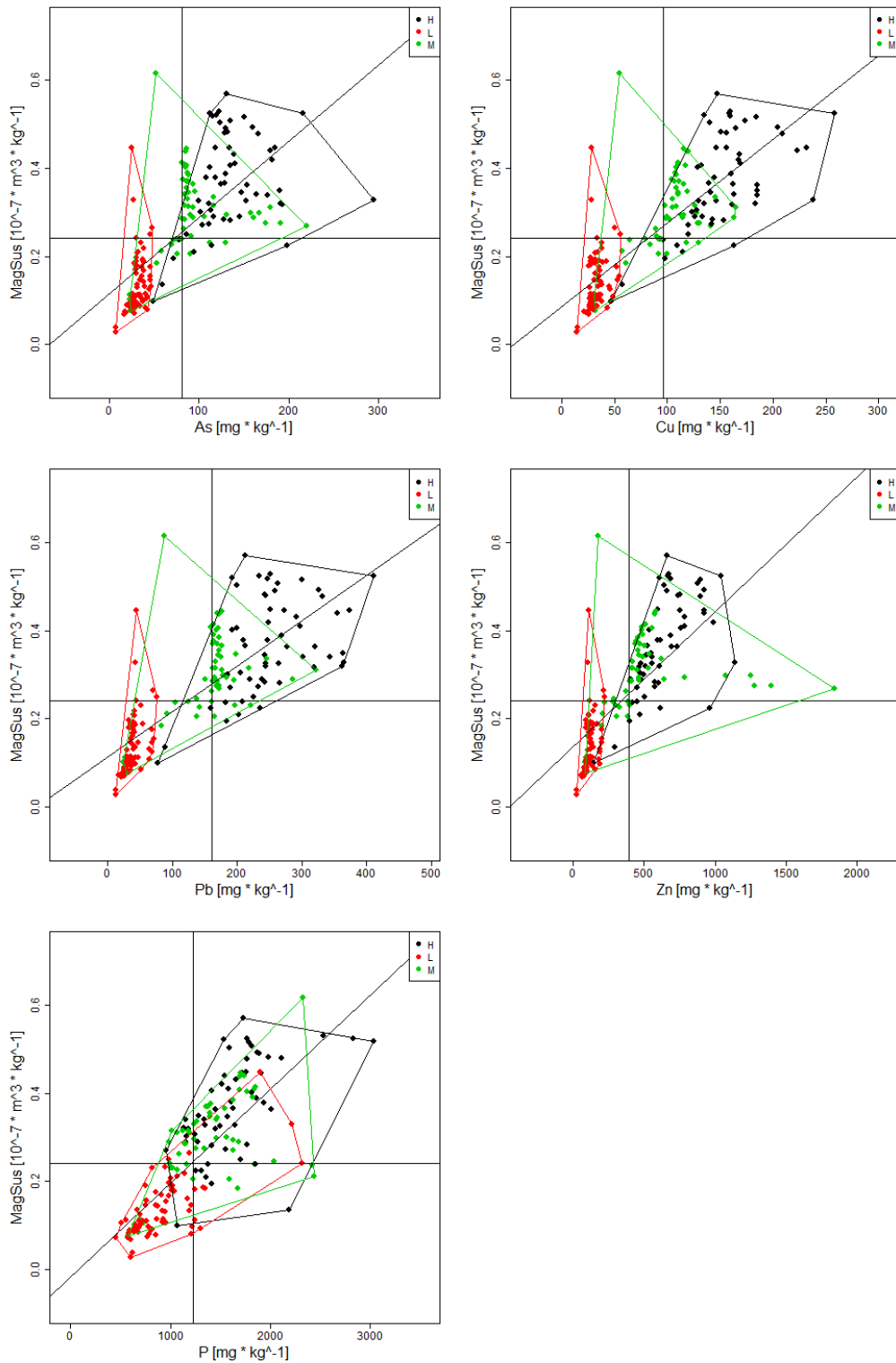


Figure 23. Scatterplots of magnetic susceptibility and concentrations of As, Cu, Pb, Zn and P. Points are distinguished by colours: black indicate values from “higher” probes (H), green indicate values from “middle” probes (M) and red indicate values from “lower” probes (L). Black lines indicate medians positions and linear regression.

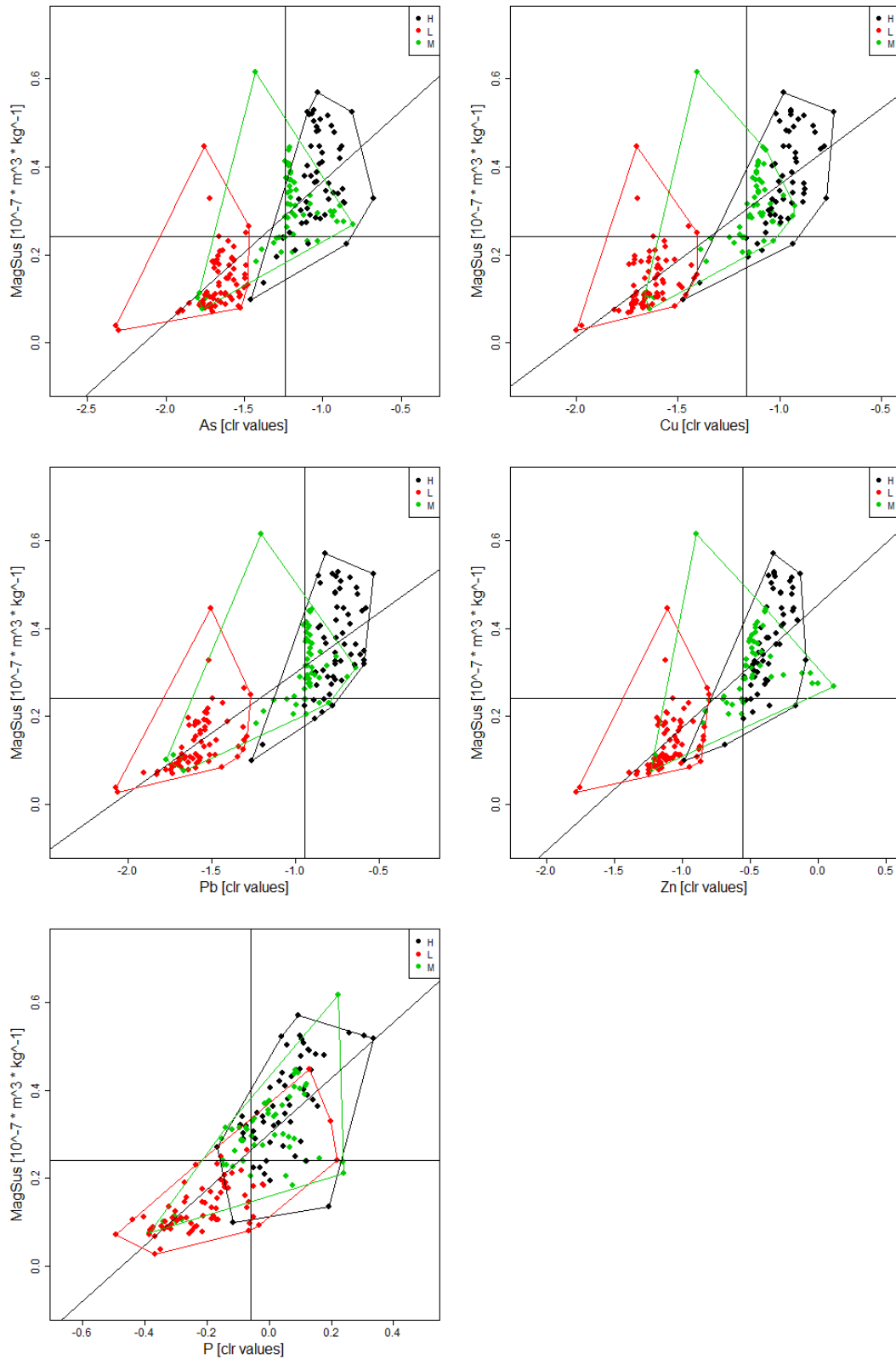


Figure 24. Scatterplots of magnetic susceptibility and clr transformation values of As, Cu, Pb, Zn and P. Points are distinguished by colours: black indicate values from “higher” probes (H), green indicate values from “middle” probes (M) and red indicate values from “lower” probes (L). Black lines indicate medians positions and linear regression.

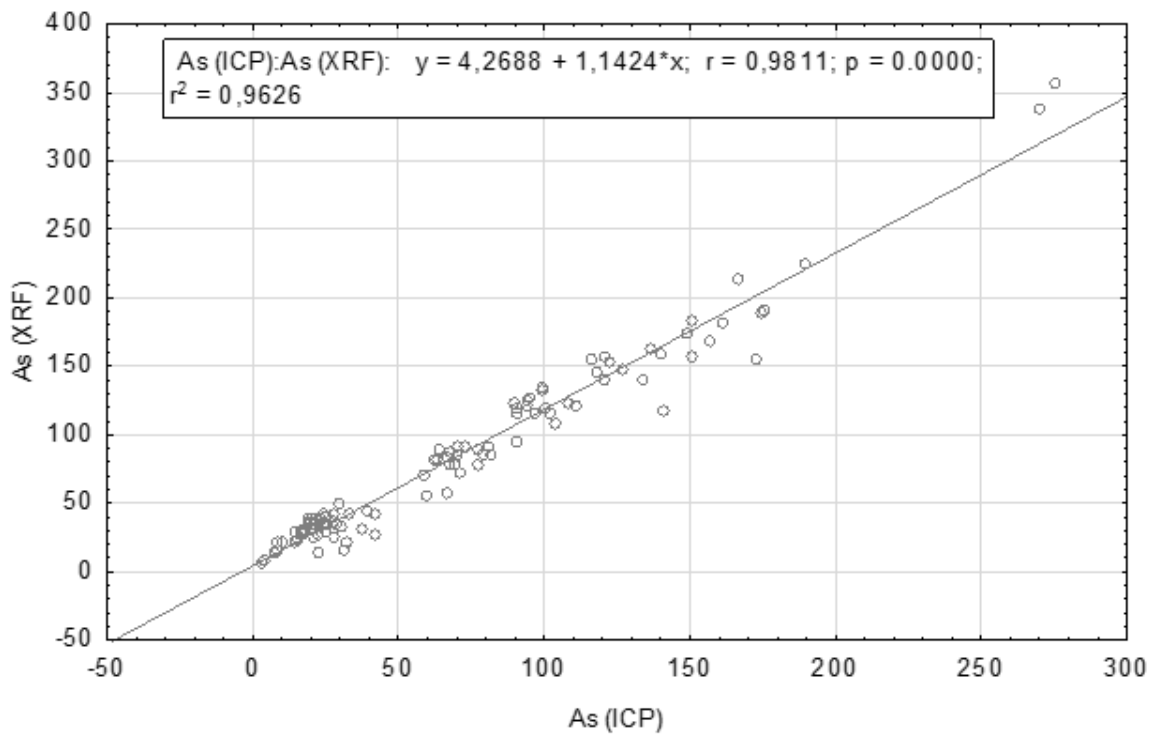


Figure 25. Linear regression between two methods of As measuring. XRF marks total concentrations obtained by X-ray fluorescence, ICP marks values obtained by ICP-OES after nitric acid extraction.

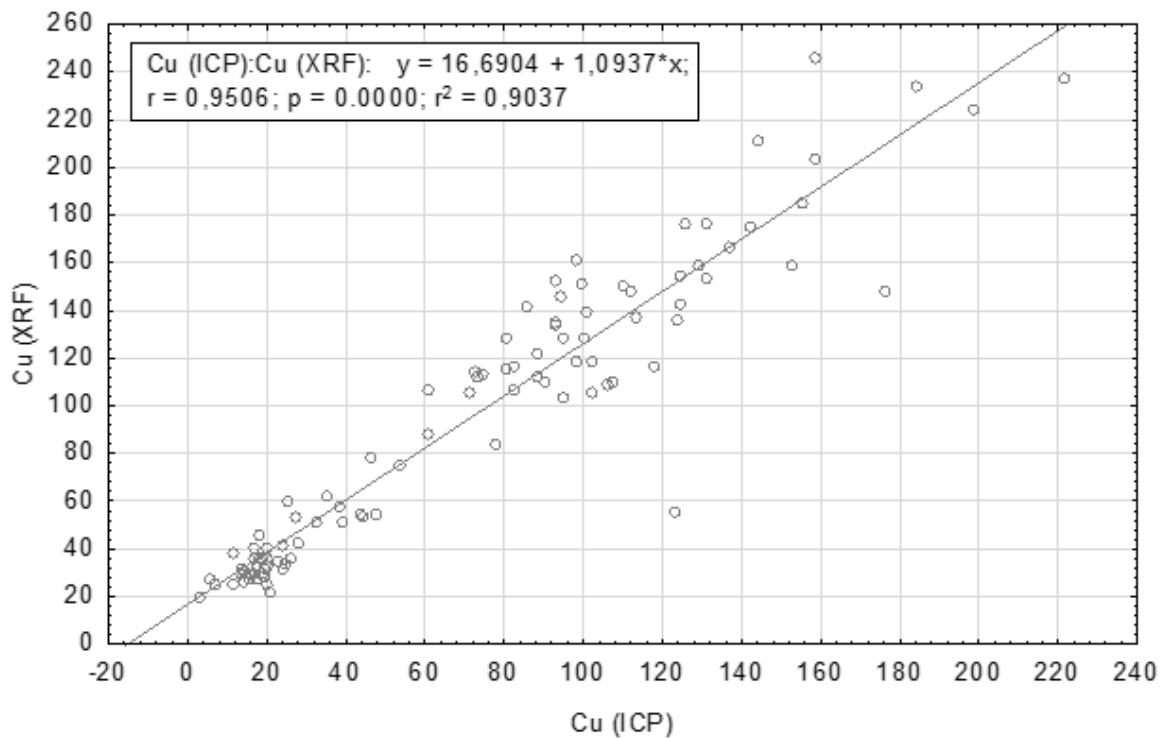


Figure 26. Linear regression between two methods of Cu measuring. XRF marks total concentrations obtained by X-ray fluorescence, ICP marks values obtained by ICP-OES after nitric acid extraction.

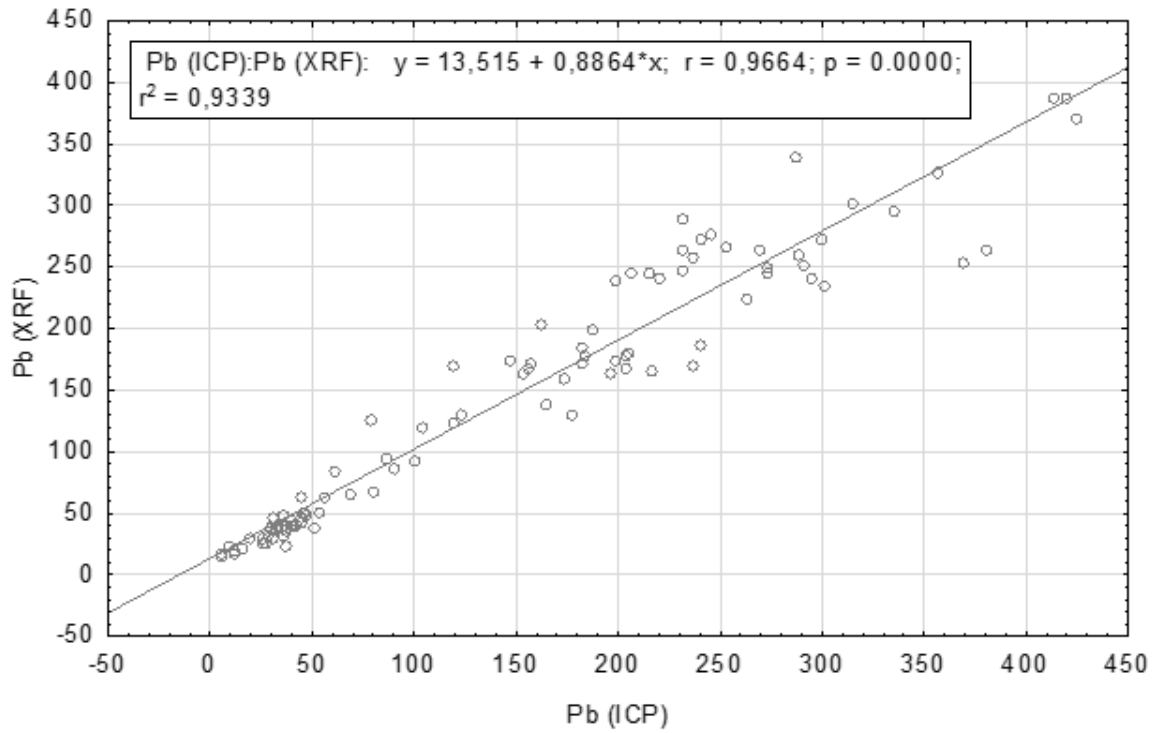


Figure 27. Linear regression between two methods of Pb measuring. XRF marks total concentrations obtained by X-ray fluorescence, ICP marks values obtained by ICP-OES after nitric acid extraction.

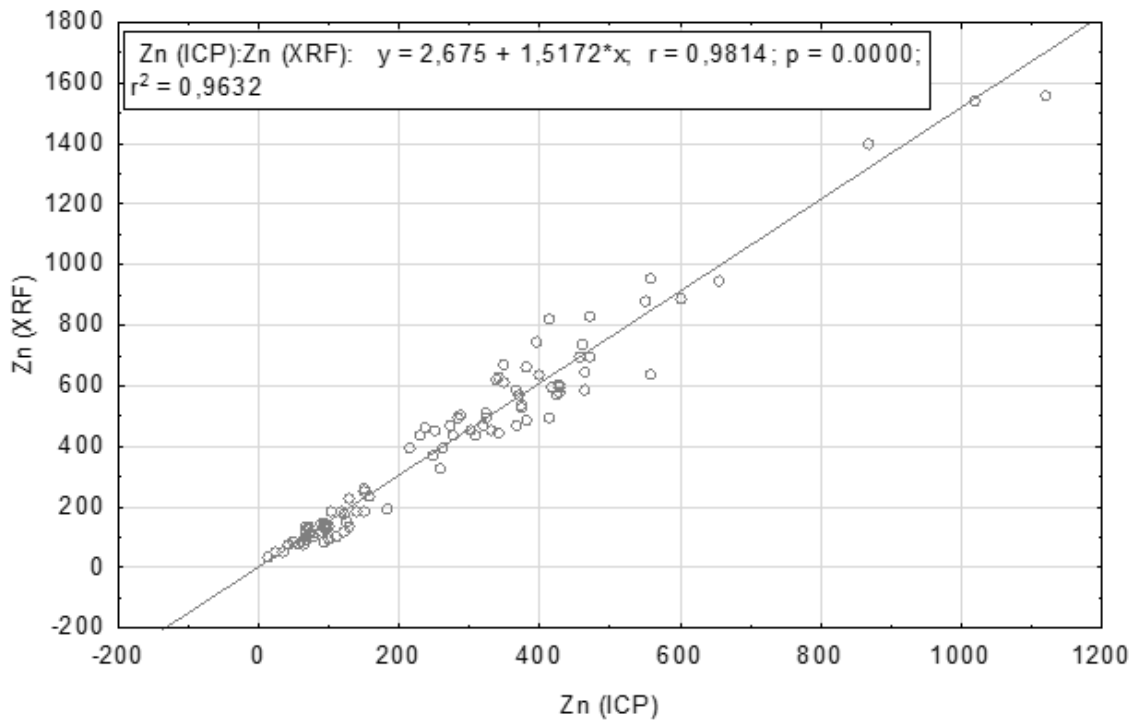


Figure 28. Linear regression between two methods of Zn measuring. XRF marks total concentrations obtained by X-ray fluorescence, ICP marks values obtained by ICP-OES after nitric acid extraction.

11.4.3.5. PCA

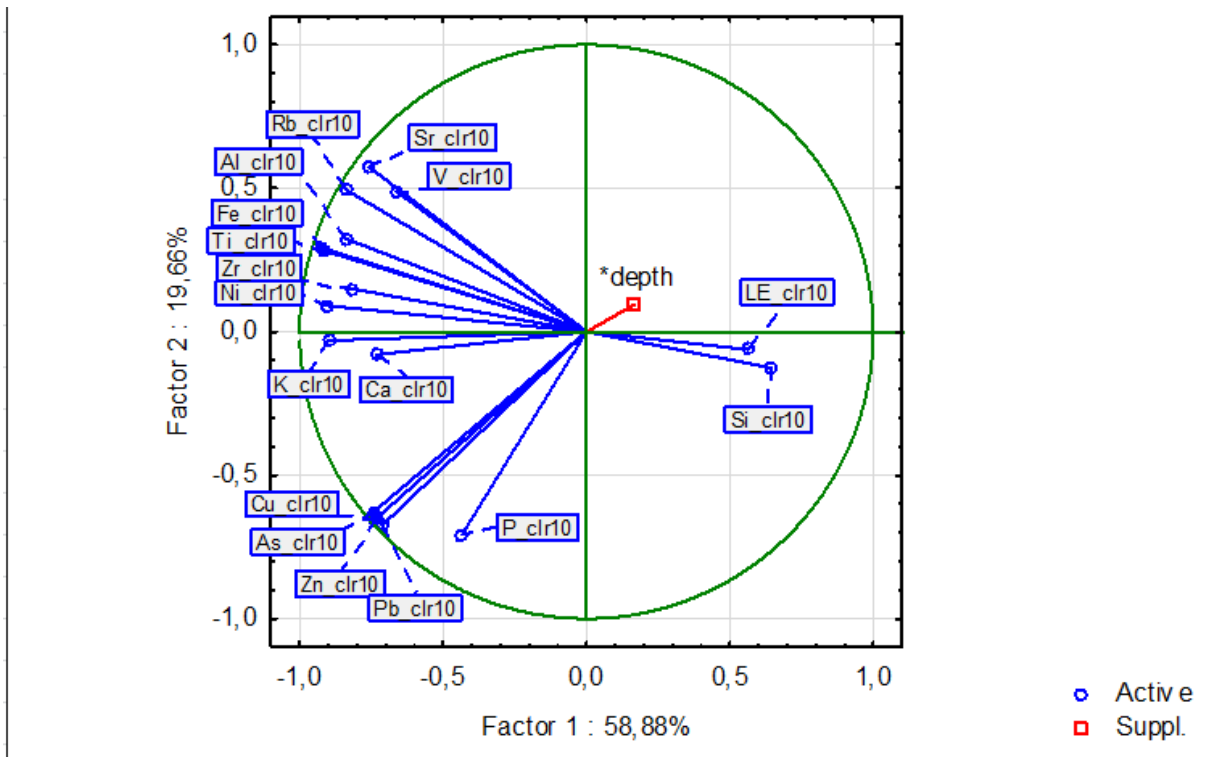


Figure 29. PCA of all probes data.

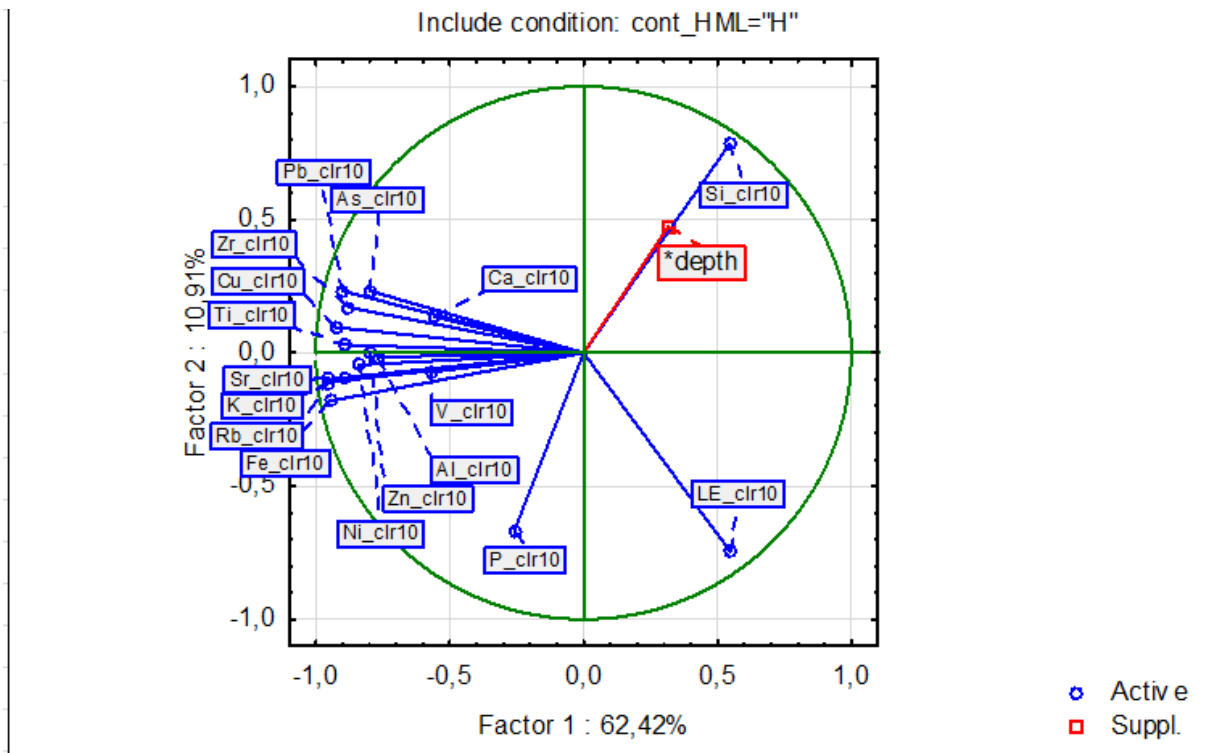


Figure 30. PCA of High probes data.



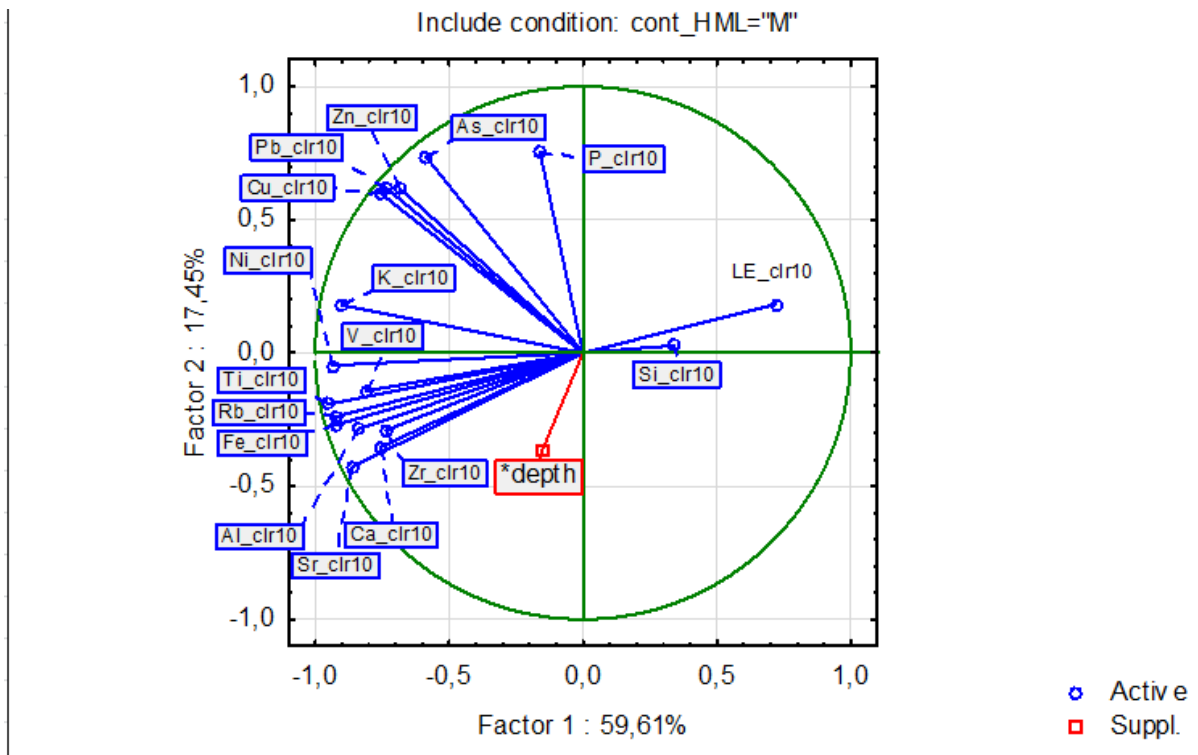


Figure 31. PCA of Middle probes data.

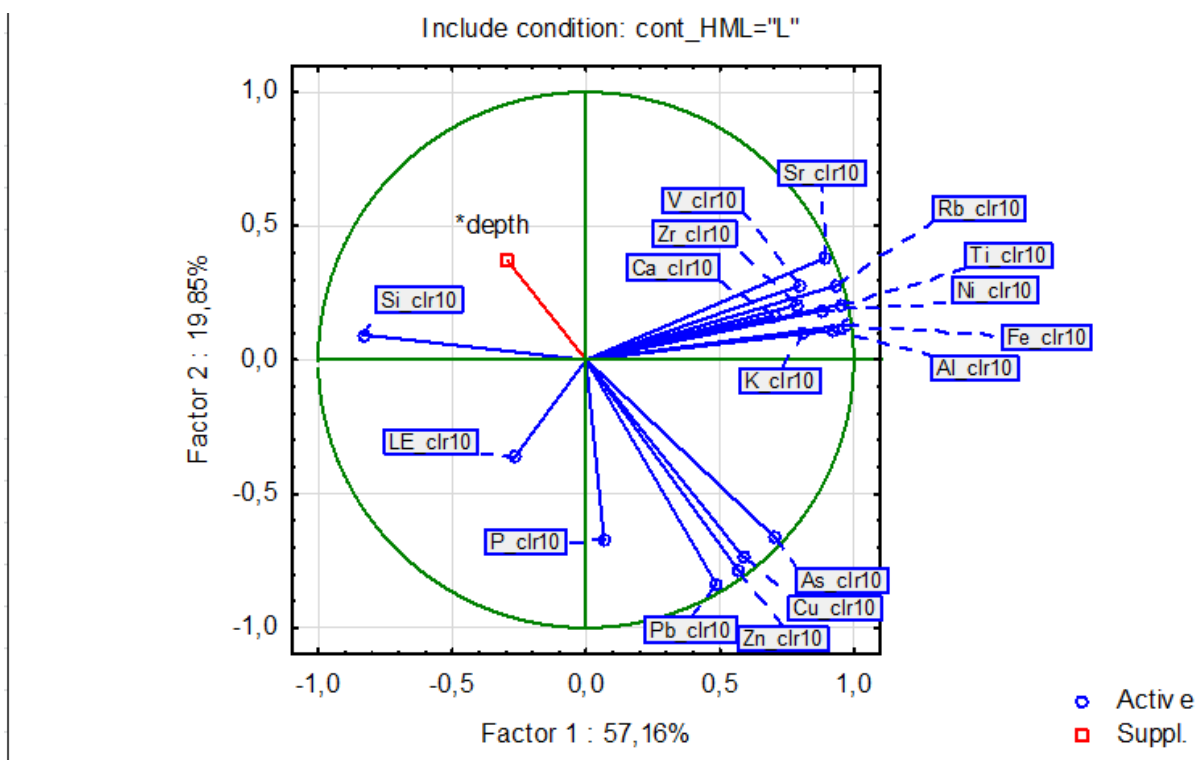


Figure 32. PCA of Lower probes data.

#### 11.4.4. Tabulky – tištěná verze studie

	Area	count	max	mean	median	min	MAD
As	Background	158	159	40	33	10	16.31
	Contaminated	306	24753	<b>581</b>	<b>148</b>	13	117.87
	"high" probes	638	357	<b>140</b>	<b>135</b>	15	37.06
	"middle" probes	586	285	<b>94</b>	<b>87</b>	8	16.31
	"lower" probes	857	103	<b>31</b>	<b>31</b>	4	10.38
Cu	Background	148	68	34	34	12	11.86
	Contaminated	293	3167	<b>264</b>	57	18	40.03
	"high" probes	637	298	<b>152</b>	155	34	32.62
	"middle" probes	583	226	<b>102</b>	108	13	20.76
	"lower" probes	778	92	<b>33</b>	32	11	8.90
Pb	Background	158	79	37	35	13	14.83
	Contaminated	293	4744	<b>428</b>	82	12	94.89
	"high" probes	638	528	<b>256</b>	254	40	60.05
	"middle" probes	586	403	<b>160</b>	166	8	22.24
	"lower" probes	860	119	<b>37</b>	36	7	11.86
Zn	Background	158	333	94	85	25	31.13
	Contaminated	302	19140	<b>1425</b>	232	23	246.85
	"high" probes	638	1548	<b>627</b>	605	101	151.97
	"middle" probes	586	2186	<b>490</b>	449	30	134.92
	"lower" probes	868	386	<b>116</b>	108	14	35.58

All values in mg\*kg<sup>-1</sup>. **Bold values** mark those cases, where we found decrease from contaminated to confluence area. "High", "middle" and "lower" probes indicate probes of confluence area. MAD indicates median absolute deviation – we used this parameter following recommendations by Reimann et al. (2008).

### 11.4.5. Tabulky – Electronic Supplementary Material ke studii

Table 2. PCA of all probes. Components eigenvalues.

	Eigenvalue	% Total (variance)	Cumulative (Eigenvalue)	Cumulative (%)
1	10.00980	58.88117	10.00980	58.8812
2	3.34176	19.65739	13.35156	78.5386
3	1.34592	7.91720	14.69748	86.4558
4	0.77691	4.57005	15.47439	91.0258
5	0.42044	2.47320	15.89483	93.4990
6	0.37626	2.21331	16.27110	95.7123
7	0.19722	1.16012	16.46832	96.8725
8	0.18037	1.06100	16.64869	97.9335
9	0.09983	0.58725	16.74852	98.5207
10	0.08657	0.50926	16.83509	99.0300
11	0.04607	0.27098	16.88116	99.3009
12	0.03804	0.22378	16.91920	99.5247
13	0.02530	0.14880	16.94450	99.6735
14	0.02048	0.12048	16.96498	99.7940
15	0.01433	0.08427	16.97931	99.8783
16	0.01306	0.07683	16.99237	99.9551
17	0.00763	0.04490	17.00000	100.0000

Table 3. PCA of all probes. Variables coordinates.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al_clr10	<b>-0.84</b>	0.32	0.13	-0.21
Si_clr10	<u>0.64</u>	-0.12	<b>0.73</b>	0.01
P_clr10	-0.43	<b>-0.70</b>	-0.21	-0.27
K_clr10	<b>-0.89</b>	-0.03	0.20	-0.26
Ca_clr10	<b>-0.73</b>	-0.07	0.01	<u>0.55</u>
Ti_clr10	<b>-0.91</b>	0.28	-0.02	0.05
V_clr10	<u>-0.66</u>	0.48	-0.05	-0.28
Fe_clr10	<b>-0.92</b>	0.29	-0.12	-0.01
Ni_clr10	<b>-0.90</b>	0.09	0.05	-0.06
Cu_clr10	<b>-0.73</b>	<u>-0.65</u>	0.01	0.04
Zn_clr10	<b>-0.73</b>	<u>-0.64</u>	-0.02	0.01
As_clr10	<b>-0.74</b>	<u>-0.62</u>	0.01	-0.02
Rb_clr10	<b>-0.83</b>	0.49	-0.05	-0.09
Sr_clr10	<b>-0.75</b>	<u>0.57</u>	-0.10	0.13
Zr_clr10	<b>-0.81</b>	0.14	0.07	0.39
Pb_clr10	<b>-0.71</b>	<u>-0.67</u>	0.01	0.01
LE_clr10	<u>0.56</u>	-0.06	<b>-0.80</b>	0.02
*depth	0.16	0.09	<u>0.58</u>	0.17

**Bold values** are < -0.7 or > 0.7, *underlined italics values* are between 0.5 and 0.7 or -0.5 and -0.7

Table 4. PCA of High probes. Components eigenvalues.

	Eigenvalue	% Total (variance)	Cumulative (Eigenvalue)	Cumulative (%)
1	10.61123	62.41901	10.61123	62.4190
2	1.85404	10.90612	12.46527	73.3251
3	1.64409	9.67109	14.10936	82.9962
4	0.92656	5.45036	15.03592	88.4466
5	0.57325	3.37206	15.60917	91.8186
6	0.38646	2.27329	15.99563	94.0919
7	0.32778	1.92810	16.32341	96.0200
8	0.22179	1.30465	16.54520	97.3247
9	0.18165	1.06853	16.72685	98.3932
10	0.10392	0.61131	16.83077	99.0045
11	0.05778	0.33987	16.88855	99.3444
12	0.04581	0.26949	16.93436	99.6139
13	0.02642	0.15542	16.96078	99.7693
14	0.01462	0.08600	16.97540	99.8553
15	0.01355	0.07970	16.98895	99.9350
16	0.00813	0.04784	16.99708	99.9828
17	0.00292	0.01715	17.00000	100.0000

Table 5. PCA of High probes. Variables coordinates.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al_clr10	<b>-0.77</b>	-0.01	<u>0.51</u>	-0.16
Si_clr10	<u>0.54</u>	<b>0.78</b>	-0.15	0.13
P_clr10	-0.25	<u>-0.66</u>	<u>-0.60</u>	0.18
K_clr10	<b>-0.94</b>	-0.11	0.03	0.07
Ca_clr10	<u>-0.55</u>	0.13	<u>-0.59</u>	<u>-0.50</u>
Ti_clr10	<b>-0.89</b>	0.03	0.27	-0.17
V_clr10	<u>-0.57</u>	-0.07	<u>0.53</u>	-0.05
Fe_clr10	<b>-0.94</b>	-0.18	0.02	-0.10
Ni_clr10	<b>-0.84</b>	-0.04	-0.09	0.08
Cu_clr10	<b>-0.92</b>	0.09	-0.08	0.28
Zn_clr10	<b>-0.80</b>	0.01	-0.33	0.27
As_clr10	<b>-0.80</b>	0.23	0.11	0.48
Rb_clr10	<b>-0.94</b>	-0.09	0.13	-0.03
Sr_clr10	<b>-0.88</b>	-0.09	-0.23	-0.19
Zr_clr10	<b>-0.87</b>	0.17	-0.02	-0.21
Pb_clr10	<b>-0.89</b>	0.23	-0.06	0.19
LE_clr10	<u>0.54</u>	<b>-0.74</b>	0.22	0.12
*depth	0.31	0.47	-0.04	-0.06

**Bold values** are <-0.7 or >0.7, underlined italics values are between 0.5 and 0.7 or -0.5 and -0.7

Table 6. PCA of Middle probes. Components eigenvalues.

	Eigenvalue	% Total (variance)	Cumulative (Eigenvalue)	Cumulative (%)
1	10.13441	59.61419	10.13441	59.6142
2	2.96639	17.44936	13.10080	77.0636
3	1.60942	9.46716	14.71022	86.5307
4	1.08171	6.36297	15.79193	92.8937
5	0.35242	2.07304	16.14434	94.9667
6	0.27317	1.60689	16.41751	96.5736
7	0.23511	1.38298	16.65262	97.9566
8	0.12910	0.75942	16.78172	98.7160
9	0.06944	0.40847	16.85116	99.1245
10	0.04722	0.27779	16.89838	99.4023
11	0.03788	0.22285	16.93627	99.6251
12	0.02569	0.15110	16.96196	99.7762
13	0.01286	0.07564	16.97481	99.8518
14	0.01209	0.07114	16.98691	99.9230
15	0.00684	0.04024	16.99375	99.9632
16	0.00351	0.02063	16.99726	99.9839
17	0.00274	0.01614	17.00000	100.0000

Table 7. PCA of Middle probes. Variables coordinates.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al_clr10	<b>-0.84</b>	-0.28	0.16	-0.35
Si_clr10	0.33	0.02	0.90	-0.23
P_clr10	-0.16	<b>0.75</b>	-0.32	-0.43
K_clr10	<b>-0.90</b>	0.17	0.01	-0.30
Ca_clr10	<b>-0.75</b>	-0.35	0.02	0.29
Ti_clr10	<b>-0.95</b>	-0.19	-0.01	0.01
V_clr10	<b>-0.81</b>	-0.14	-0.20	-0.25
Fe_clr10	<b>-0.92</b>	-0.27	-0.17	0.01
Ni_clr10	<b>-0.93</b>	-0.04	-0.02	-0.05
Cu_clr10	<b>-0.76</b>	<u>0.60</u>	0.10	0.15
Zn_clr10	<u>-0.68</u>	<u>0.61</u>	-0.02	0.23
As_clr10	<u>-0.58</u>	<b>0.73</b>	0.18	0.23
Rb_clr10	<b>-0.92</b>	-0.24	-0.20	-0.12
Sr_clr10	<b>-0.86</b>	-0.42	-0.19	0.03
Zr_clr10	<b>-0.73</b>	-0.28	0.27	<u>0.50</u>
Pb_clr10	<b>-0.73</b>	<u>0.61</u>	0.11	0.05
LE_clr10	<b>0.72</b>	0.18	<u>-0.61</u>	0.23
*depth	-0.15	-0.37	<u>0.55</u>	0.17

**Bold values** are <-0.7 or >0.7, underlined italic values are between 0.5 and 0.7 or -0.5 and -0.7

Table 8. PCA of Lower probes. Components eigenvalues.

	Eigenvalue	% Total (variance)	Cumulative (Eigenvalue)	Cumulative (%)
1	9.717164	57.15979	9.71716	57.1598
2	3.374276	19.84868	13.09144	77.0085
3	1.494052	8.78854	14.58549	85.7970
4	0.832627	4.89781	15.41812	90.6948
5	0.461236	2.71316	15.87936	93.4080
6	0.391860	2.30506	16.27122	95.7130
7	0.245340	1.44317	16.51656	97.1562
8	0.192759	1.13388	16.70931	98.2901
9	0.086270	0.50747	16.79559	98.7976
10	0.058139	0.34199	16.85372	99.1396
11	0.046004	0.27061	16.89973	99.4102
12	0.031828	0.18722	16.93156	99.5974
13	0.025575	0.15044	16.95713	99.7478
14	0.018781	0.11048	16.97591	99.8583
15	0.012184	0.07167	16.98810	99.9300
16	0.006909	0.04064	16.99501	99.9706
17	0.004995	0.02938	17.00000	100.0000

Table 9. PCA of Lower probes. Variables coordinates.

	Factor 1	Factor 2	Factor 3	Factor 4
Al_clr10	<b>0.91</b>	0.11	0.22	0.06
Si_clr10	<b>-0.83</b>	0.09	0.45	-0.25
P_clr10	0.06	<u>-0.67</u>	0.17	0.64
K_clr10	<b>0.80</b>	0.10	0.48	0.06
Ca_clr10	<u>0.69</u>	0.16	-0.41	-0.26
Ti_clr10	<b>0.95</b>	0.20	-0.08	-0.02
V_clr10	<b>0.80</b>	0.27	-0.02	0.06
Fe_clr10	<b>0.97</b>	0.13	-0.05	0.11
Ni_clr10	<b>0.88</b>	0.18	0.11	0.10
Cu_clr10	<u>0.58</u>	<b>-0.73</b>	0.03	-0.29
Zn_clr10	<u>0.56</u>	<b>-0.78</b>	0.08	-0.16
As_clr10	<b>0.70</b>	<u>-0.66</u>	0.11	-0.01
Rb_clr10	<b>0.93</b>	0.27	-0.03	0.10
Sr_clr10	<b>0.89</b>	0.38	-0.13	0.08
Zr_clr10	<b>0.79</b>	0.20	-0.13	-0.22
Pb_clr10	0.48	<b>-0.83</b>	-0.03	-0.16
LE_clr10	-0.26	-0.36	<b>-0.84</b>	0.18
*depth	-0.29	0.37	0.40	-0.42

**Bold values** are <-0.7 or >0.7, underlined italics values are between 0.5 and 0.7 or -0.5 and -0.7

## Mgr. et Mgr. Jan Horák - CV

Narozen: 4. září 1981 v Hradci Králové

e-mail: jan\_horak@email.cz

Vzdělání: 2011- Česká zemědělská univerzita, Fakulta životního prostředí, doktorské studium ekologie, téma disertace: Kontaminace rizikovými prvky na Kutnohorsku a možnosti jejího využití v paleoenvironmentálním výzkumu, školitel: prof. RNDr. Michal Hejcman, Ph.D. et Ph.D.

2010- Univerzita Karlova v Praze, Filozofická fakulta, doktorské studium archeologie, téma disertace: Středověká společnost a krajina, jejich vzájemné vztahy a působení, školitel: prof. PhDr. Jan Klápště, CSc.

2007-2010 Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, obor Fyzická geografie a geoekologie, studium zakončeno titulem Mgr.

2004-2007 Univerzita Karlova v Praze, Filozofická fakulta, obor Archeologie pravěká a raně středověká, studium zakončeno titulem Mgr.

2001-2004 Univerzita Karlova v Praze, Filozofická fakulta, obor Archeologie pravěká a raně středověká, studium zakončeno titulem Bc.

### Podpořené projekty:

2015-2016 – GAUK č. 307415, projekt „Nový pohled na funkční strukturu plužin zaniklých osad a vztah lidských aktivit a přírodního prostředí prostřednictvím pedochemických metod“

2014 – interní grant IGA FŽP ČZU (20144237), projekt „Dlouhodobé charakteristiky vývoje kontaminace antropogenních i přirozených sedimentů v prostředí historických těžebních a hutních areálů“

2013 – interní grant IGA FŽP ČZU (20134223), projekt „Kontaminace sedimentů rizikovými prvky a její využití při analýze sedimentárního záznamu říčních niv“

2012 – interní grant IGA FŽP ČZU (20124251), projekt „Vliv středověké společnosti na vybrané prvky ekosystému – těžké kovy v sedimentech niv“

2011 – interní grant FF UK, projekt „Středověká společnost a krajina, jejich vzájemné vztahy a působení“

2009 – projekt GAUK č. 259087 „Mapování, datace a dokumentace historických krajinných struktur v krajině dolního Podoubraví, (krajinná památková zóna Žehušicko)“ v rámci studia fyzické geografie na PřF UK

Zaměstnání (tučně stále probíhající):

2014 Ústav pro archeologii UK FF (spolupráce na grantových projektech ústavu – především výzkum zaniklého středověkého osídlení, aplikace geochemických a pedologických metod)

**2013- Katedra ekologie FŽP ČZU**

2013 Ústav pro archeologii UK FF

2007-2011 Labrys o.p.s. – archeolog, environmentalista, zpracovávání strategií environmentálního vzorkování při archeologických výzkumech, zpracovávání zpráv o environmentálním pozadí archeologických lokalit, provádění záchranných výzkumů a autorství nálezových zpráv, zpracovávání archeologických rešerší a hodnocení území z hlediska archeologie pro potřeby stavebních projektů

2004-2006 Muzeum východních Čech v Hradci Králové – archeolog, provádění záchranných výzkumů

2001-2002 Státní ústav památkové péče – zpracovávání podkladů pro Státní archeologický seznam

Přednášky:

2015 – Environmentální archeologie (1 semestr, Ústav pro archeologii UK FF)

2013 – Environmentální archeologie (2 semestry, Ústav pro archeologii UK FF)

Vedení studentských prací:

2015 – Petr Herčík (ČZU) Možnosti výzkumu kontaminace sedimentů v oblastech s historickou těžební a hutní aktivitou

Konzultace studentských prací:

2015 – Martin Janovský (FFUK) Geochemické metody v archeologii středověku:

Testování v areálu zaniklé vsi Hol (Hl.m. Praha)



Další:

- 2015 – Konference environmentální archeologie, České Budějovice, 2 prezentace, 2 postery
- 2014 – konference Kvartér, Brno, poster
- 2014 – konference SAS – Stowarzyszenie Archeologii Środowiskowej, Łódź, příspěvek, poster
- 2014 – konference International Conference of Environmental pollution and remediation, Praha, příspěvek
- 2014 – Konference environmentální archeologie, Olomouc, poster
- 2013 – účast na konferenci Kvartér, poster
- 2013 – účast na konferenci Stříbrná Jihlava, Jihlava, příspěvek
- 2013 – účast na konferenci European Association of Archaeologists, Plzeň, poster
- 2013 – účast na konferenci Geoarchaeology of river valleys, Kielce, příspěvek
- 2013 – účast na Konferenci environmentální archeologie, České Budějovice, poster
- 2012 – účast na konferenci Kvartér, příspěvek
- 2012 – účast na Konferenci environmentální archeologie, Praha, příspěvek
- 2011 – účast na Konferenci environmentální archeologie, Brno, poster
- 2010 – účast na konferenci Kvartér, příspěvek
- 2010 – účast na geografické studentské konferenci New Wave, příspěvek
- 2008 – účast na Letní škole kvartérních studií pořádané Štátnym geologickým ústavem Dionýza Štúra v Bratislavě, Slovenskou geologickou spoločnosť a Přírodovědeckou fakultou Univerzity Komenského
- 2004-2007 spoluorganizátor konferencí Archeologie a veřejnost
- 2000 – účast v celostátním kole Středoškolské odborné činnosti s prací „Svaté Pole – cisterciácký klášter u Třebechovic pod Orebem (3. místo)
- 1998/99 – účast v zemském kole soutěže Certamen Latinum

Publikace v recenzním řízení:

Horák, J. – Klír, T.: Pedogenesis, pedochemistry and the functional structure of the field system of a deserted medieval village (Spindelbach, Czech Republic) – **under review** in Journal of Archaeological Science: Reports

Publikace IN PRINT:

Horák, J. – Hejcman, M.: Contamination characteristics of the confluence of polluted and unpolluted rivers – range and spatial distribution of contaminants of a significant mining centre (Kutná Hora, Czech Republic) – **accepted** in Soil and Water Research

Bibliografie evidovaná na WOS:

Horák, J. – Hejcman, M. 2013: Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. Soil and Water Research 8. 77-86.

Horák, J. – Hejcman, M. 2016: 800 years of mining and smelting in Kutná Hora region (the Czech Republic) – spatial and multivariate meta analysis of contamination studies. Journal of Soils and Sediments 16. 1584-1598.

Bibliografie celková:

Horák, J. 2014: Heavy metal contamination as a useful source in palaeoenvironmental research. In: Kittel, P. – Ludwisiak, K. – Twardy, J. – Nowak, I. (eds.): Naturalne i archeologiczno-historyczne uwarunkowania osadnictwa średniowiecznego. Łódź. 47.

Horák, J. 2013: Floodplain dynamics and heavy metal contamination. In: Kalicki, T. – Krupa, J. (eds.): Geoarchaeology of river valleys. 13-15 May 2013, Kielce – Suchedniów, Poland. Abstract book and field guide. Kielce. 53-54.

Horák, J. – Hejcman, M. 2013: Use of trace elements from historical mining for alluvial sediment dating. Soil and Water Research 8. 77-86.

Horák, J. 2012: Kutnohorská těžba, kontaminace a možnosti jejího využití při analýze nivního prostředí. In: Uhlířová, H. – Malíková, R. – Ivanov, M. (eds.): Sborník abstraktů 18. Konference Kvartér konané 23. 11. 2012, PŘF MU, Brno. 20-21.

Horák, J. 2012: Možnosti datace historické krajiny, Svatoanenský rybník na Kutnohorsku. In: Součková, K. – Hejcman, M. (eds.): Zemědělství pohledem environmentální archeologie. Sborník abstraktů 8. Konference environmentální archeologie konané ve dnech 1. – 3. 2. 2012, ČZU, Praha. 35.

- Horák, J. 2010: Mapování, datace a dokumentace historických krajinných struktur v krajině dolního Podoubraví (krajinná památková zóna Žehušicko). Rukopis nepublikované diplomové práce, uloženo na Katedře fyzické geografie a geoekologie PŘF UK v Praze.
- Horák, J. – Kvietok, M. – Kublek, P. – Holub, M. – Kuchařík, M. 2009: Birituální pohřebiště kultury zvoncovitých pohárů v Praze – Jinonicích. *Archaeologica Pragensia* 19, 5-30.
- Horák, J. 2008: Svaté pole. Cisterciácký klášter u Třebechovic pod Orebem. Hradec Králové.
- Horák, J. 2007: Archeologický výzkum dvorku č.p. 40 ve Filištině ulici v Chrudimi, rukopis nepublikované diplomové práce, uloženo v Ústavu pro pravěk a ranou dobu dějinnou UK FF v Praze.
- Horák, J. 2006: Pascal Acot: Historie a změny klimatu (Praha 2005), *Archeologické rozhledy* LVIII. 849-850 (recenze).
- Horák, J. 2006: Klaus Humpert – Martin Schenk: Entdeckung der mittelalterlichen Stadtplanung. Das Ende vom Mythos der „gewachsenen Stadt“. (Stuttgart 2001). *Archeologické rozhledy* LVIII. 178-181 (recenze).
- Horák, J. – Novák, M. 2005: Záchranný archeologický výzkum na trase vodovodu Lochenice - Holohlavy, *Zpravodaj Muzea v Hradci Králové* 31. 141-157.
- Horák, J. 2004: Dějiny staveb 2001. Sborník vybraných referátů z konference Dějiny staveb 2001 (Plzeň 2002). Dějiny staveb 2002. Sborník vybraných referátů z konference v Nečtinách konané ve dnech 5. 4. – 7.-4. 2002 (Plzeň 2003), *Archeologické rozhledy* LVI, 476-478 (recenze).
- Horák, J. 2004: Středověké osídlení v povodí Dědiny, rukopis nepublikované bakalářské práce, uloženo v Ústavu pro pravěk a ranou dobu dějinnou UK FF v Praze.
- Horák, J. 2003: PhDr. Antonín Hejna. In: Sláva a pád hradu Vízmburka.
- Horák, J. 2002: Nálezy z hradu Vlčince u Police nad Metují. *Zpravodaj Muzea v Hradci Králové* 28. 220-226.