

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**KATEDRA GEOLOGIE**

**Nosiče uranu v nivních sedimentech řeky Ploučnice na  
lokality Boreček**

**Diplomová práce**

**Bc. Milan Sekanina**

**Environmentální geologie (N1201)**

**prezenční studium**

**Vedoucí práce: Mgr. Martin Faměra, Ph.D.**

**červen 2019**

## **Bibliografická identifikace**

**Jméno a příjmení autora:** Bc. Milan Sekanina

**Název práce:** Nosiče uranu v nivních sedimentech řeky Ploučnice na lokalitě Boreček

**Typ práce:** Diplomová

**Pracoviště:** Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

**Vedoucí práce:** Mgr. Martin Faměra, Ph.D.

**Rok obhajoby:** 2019

### **Abstrakt:**

Práce se zabývá kontaminací sedimentů nivy řeky Ploučnice uranem na lokalitě Boreček v blízkosti města Mimoně. Kontaminace je převážně antropogenního původu, jako důsledek historické těžby uranu v regionu. Cílem práce je přispět k pochopení vazeb uranu na složky sedimentů Ploučnice a určit jeho případnou mobilitu. V terénní části práce byly žlábkovým vrtákem zhotoveny vrty, na kterých byla v terénu využita ruční XRF analýza. Odebrané vzorky s vysokými obsahy U a dalších rizikových prvků byly použity ke zhotovení výbrusů, které byly analyzovány pomocí elektronové mikrosondy. Pro zjištění vazby U na frakce sedimentů bylo využito extrakčních metod a následné laboratorní XRF analýzy. Pro ověření zrnitosti sedimentu bylo využito metody laserové difrakční granulometrie. Uran je v sedimentu jemně rozptýlen, takže se nepodařilo přímo zobrazit jeho nosiče. Ve studovaném období nedošlo k migraci U, ale byla zjištěna změna jeho speciace.

**Klíčová slova:** Uran, Ploučnice, říční niva, XRF, elektronová mikrosonda, chemická extrakce, laserová granulometrie

**Počet stran:** 54

**Počet příloh:** 0

**Jazyk:** Čeština

## **Bibliographical identification**

**Author's first name and surname:** Bc. Milan Sekanina

**Title:** Uranium bearing fractions in floodplain sediments of Ploučnice river at the Boreček site

**Type of thesis:** Master's

**Institution:** Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

**Supervisor:** Mgr. Martin Faměra, Ph.D.

**The year of presentation:** 2019

### **Abstract:**

This thesis is focused on uranium contamination of river Ploučnice floodplain sediments at the Boreček site near town Mimoň (Northern Bohemia, Czech Republic). Contamination is predominantly of an anthropogenic origin as a consequence of history of uranium mining in the region. The thesis aims to contribute to an understanding of partitioning of uranium in the sediments and its possible mobility. Field work was focused on collecting of samples using a manual groove corer, the cores were analyzed by hand held XRF. Collected samples with high concentrations of uranium and other hazardous elements were used for scanning electron microscope analysis. Determination of bonds of U on sediment fractions was performed by using extraction analysis and subsequent XRF analysis. Sediment particle size was determined using laser particle size analyzer. Uranium is dispersed in fine fraction thus it isn't possible to depict specific U-bearing fractions. During the time span of this work there wasn't any detected migration of U, however there is apparent change in U speciation.

**Keywords:** Uranium, Ploučnice river, river floodplain, XRF, scanning electron microscope, chemical extraction, particle size analysis

**Number of pages:** 54

**Number of appendices:** 0

**Language:** Czech

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně, pod odborným dohledem vedoucího práce, za použití uvedené literatury.

V Olomouci

.....

Milan Sekanina

## **Poděkování**

Děkuji Mgr. Martinu Faměrovi Ph.D. za odborné vedení diplomové práce a za poskytnutí literatury k tématu práce a metodám. Dále chci poděkovat RNDr. Tomáši Matys Grygarovi, Ph.D. za odbornou konzultaci práce a pomoc při interpretaci výsledků, Petru Vormovi za pomoc při provedení chemických extrakcí a laboratorních XRF analýz. Mgr. Michalu Hoškovi (všichni ÚACH AV ČR v Řeži) za poskytnutí dat z jeho práce. RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. (Přf UPOL, Katedra geologie) děkuji za poskytnutí materiálů k tématu práce a konzultaci.

# Obsah

1. Úvod .....	7
2. Geografická a geologická charakteristika území.....	8
2.1. Geomorfologie .....	8
2.2. Hydrogeologie .....	9
2.3. Geologie.....	10
3. Lokalita Boreček.....	15
3.1. Charakteristika .....	15
3.2. Architektura říční nivy.....	17
3.3. Uranová kontaminace.....	18
4. Uran.....	21
4.1. Geneze a výskyt ložisek uranu.....	23
4.2. Stručná historie těžby uranu v severočeské křídě.....	25
5. Metodika .....	26
5.1. Odběr vzorků.....	26
5.2. Chemické extrakce .....	28
5.3. Laboratorní XRF .....	33
5.4. Rastrovací elektronový mikroskop a detekční fólie.....	34
5.5. Zrnitostní analýza .....	35
6. Výsledky.....	35
6.1. Terénní XRF analýzy.....	35
6.1.1. Vrt 21 .....	36
6.1.2. Vrt 22 .....	37
6.1.3. Vrt 23 .....	39
6.2. Chemické extrakce a laboratorní XRF .....	40
6.2.1. Extrakce vzorků z října 2018.....	41
6.2.2. Extrakce vzorků z března 2019 .....	42
6.3. Minerální složení .....	43
6.4. Zrnitostní analýza .....	44
7. Diskuze .....	46
8. Závěr.....	51
9. Použitá literatura .....	52

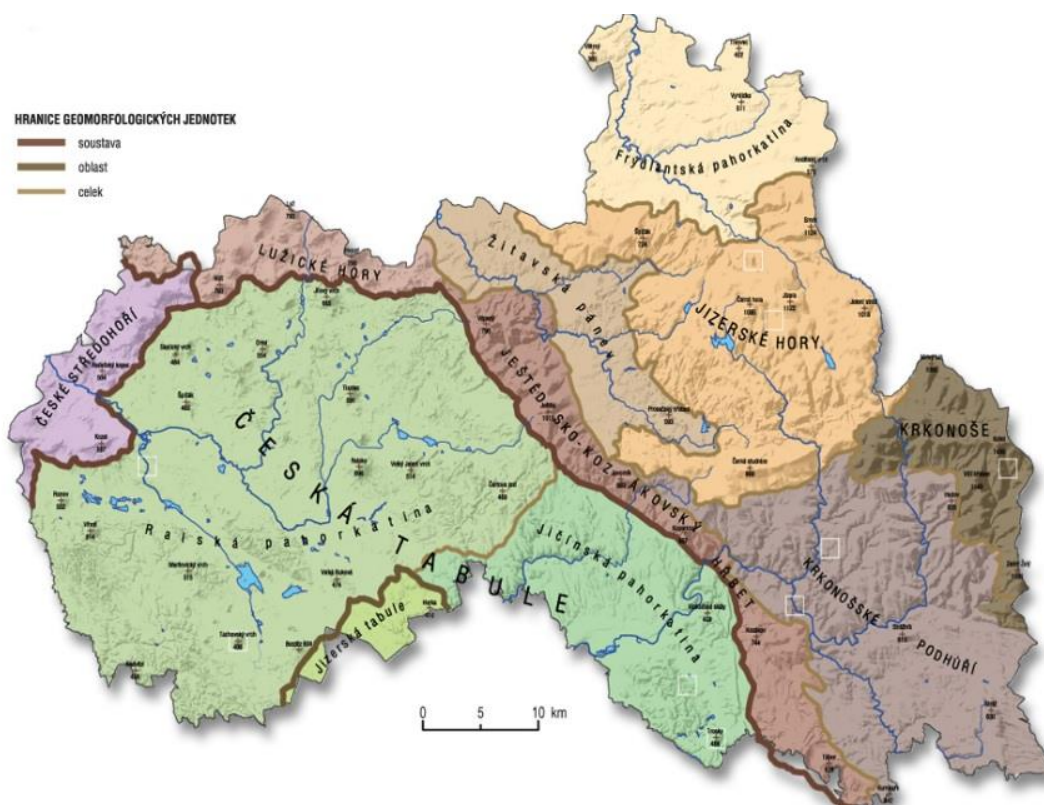
# 1. Úvod

V okolí města Mimoně byly v sedimentech řeky Ploučnice zjištěny vysoké koncentrace uranu. Kontaminace sedimentů na lokalitě Boreček představuje skrytou ekologickou zátěž, která se zdá být „neviditelná“, protože v ČR neexistují legislativní limity pro obsah rizikových prvků v sedimentech. Stejně tak neexistují legislativní limity pro koncentraci U v půdách nebo sedimentech, přestože ČR byla v době studené války jedním z významných producentů U koncentrátu. V důsledku přirozených vlivů, ale také historických průmyslových aktivit, nacházíme v našem životním prostředí zvýšené koncentrace U, kterým jsou vystaveni lidé a ostatní živé organismy. Pro lepší pochopení případných rizik, která jsou spojená se zvýšenými koncentracemi U, je nezbytné získat co nejvíce informací o vazbě tohoto prvku na složky půdy a jeho případnou mobilitu. Tato diplomová práce si klade za cíl přispět k pochopení vazeb uranu na složky sedimentů Ploučnice a jejich mobility. Součástí práce je studie a popis minerálních forem, ve kterých je uran v těchto sedimentech přítomen. V terénní části průzkumu byl proveden odběr sedimentů žlábkovým vrtákem a dále změřeny koncentrace uranu pomocí ručního EDXRF spektrometru. V laboratorní části práce byly ze vzorků sedimentů zhotoveny výbrusy, které byly později analyzovány pod elektronovou mikroskopou. Vazba uranu na složky sedimentu byla zjišťována pomocí chemických extrakcí vybranými činidly a následnou laboratorní EDXRF analýzou. V neposlední řadě byla provedena zrnitostní analýza pomocí laserového difrakčního granulometru.

## 2. Geografická a geologická charakteristika území

### 2.1. Geomorfologie

Zájemové území této práce leží v oblasti tzv. severočeské křídly v libereckém kraji, v bývalém okrese Česká Lípa (Slezák, 2001). Liberecký kraj se nachází na rozhraní dvou geomorfologických soustav, a sice krkonošsko-jesenické soustavy a České tabule. Na severozápadě do území zasahuje oblast podkrušnohorská, konkrétně České středohoří. Mezi krkonošskou podsoustavou (na severu) a Českou tabulí tvoří rozhraní lužický zlom (www1), podél kterého byl ve směru SZ-JV vyzdvižen Ještědsko-kozákovský hřbet (Slezák, 2001). V rámci české křídlové tabule leží zájemové území v Ralské pahorkatině. Ta je charakteristická strukturními plošinami (zpravidla ve výškách 300 až 450 m n. m.), ve kterých se díky hloubkové erozi vyskytují menší skalní města (např. Vranovské skály s Juliinou vyhlídkou). Nejvýraznějšími morfologickými prvky jsou však terciérní vulkanické vrcholy, z nichž nejvyšším je Ralsko (690 m n. m.), které spolu s dalšími solitérními vrcholy (např. Ortel 554 m n. m. nebo Dub 458 m n. m.) vystupují nad rovinný reliéf až o více než 400 m (Slezák, 2001).



Obr. 1 Geomorfologické členění libereckého kraje (www1).

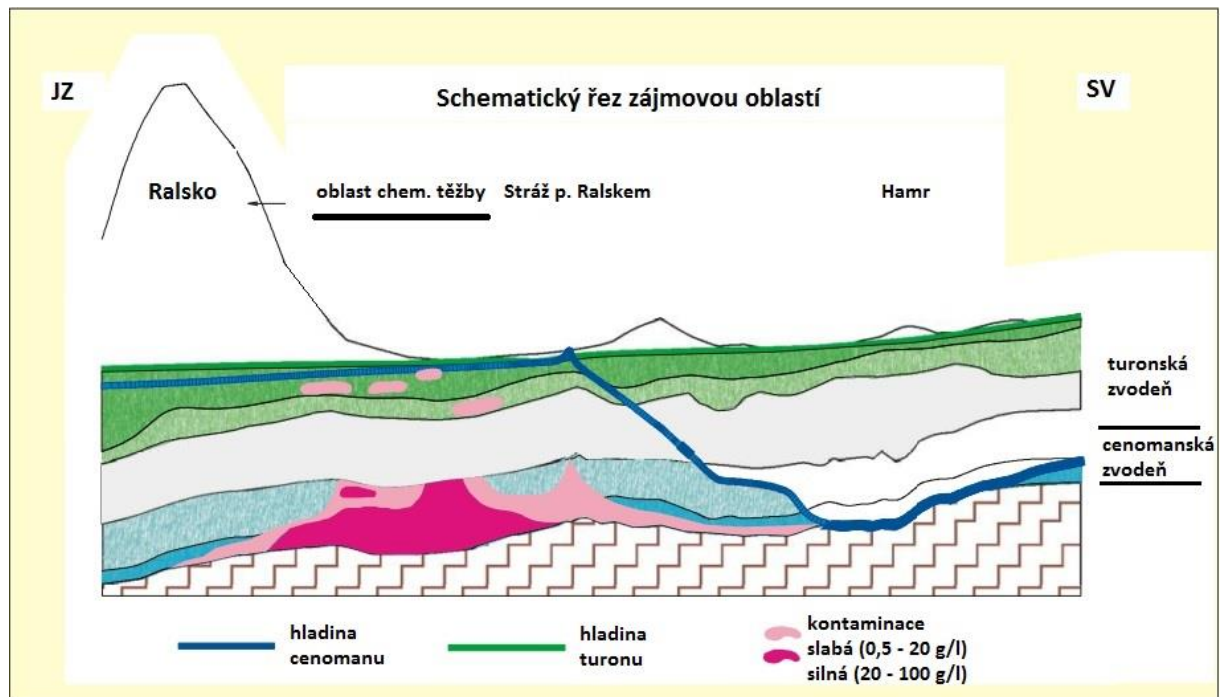


## 2.2. Hydrogeologie

Zkoumané území náleží do povodí Ploučnice, která je pravostranným přítokem Labe. Pramení na úpatí Ještědského hřbetu a po 106 km se vlévá v Děčíně do Labe. Povodí má rozlohu 1194 km<sup>2</sup>, průměrný průtok u Mimoně činí 2,3 m<sup>3</sup>/s. Ploučnice je na Mimoňsku a Českolipsku meandrující řekou s relativně úzkými údolími s šířkou 100-150 m, která jsou vyplněna převážně písčitymi sedimenty. Na středním toku dochází vlivem zmírnění sklonu (v okolí Mimoně na 0,6 ‰) k poklesu unášecí schopnosti a následné sedimentaci a přepracování materiálu. Tento úsek s mírným spádem končí za Žandovem, po vtoku do oblasti Českého středohoří, kde si řeka vytvořila zaříznutím do podloží úzké údolí se spádem 6,4 ‰ (Kühn, 1996). Na vodnatosti Ploučnice se nejvíce podílí její pravostranné přítoky, zejména Panenský potok, Svitava a Sporka. Nejvýznamnějším levostranným přítokem je Robečský potok (Herčík et al., 1999). Nejvýznamnější vodní plochy jsou soustředěny do hradčanské a hamerské soustavy rybníků (Slezák, 2001).

Ve strážském bloku se vyskytují dva podzemní zvodněné kolektory s významnou akumulací a prouděním podzemní vody. Jedná se o turonský a cenomanský kolektor. Vzájemně jsou od sebe zvodně odděleny přibližně 60m formací spodnoturonských jílovců, která se chová jako izolátor (Ekert a Mužák, 2010). Cenomanský kolektor je tvořen středně až jemně zrnitými pískovci nasedajícími na nepropustné podloží. Tento kolektor má artézský charakter zvodnění s infiltrační zónou v oblasti lužického zlomu (Kühn, 1996). Podle Ekerta a Mužáka (2010) činí mocnost cenomanského kolektoru přibližně 70 m. Tyto vrstvy náleží korycanským vrstvám (Slezák, 2001). Piezometrická nadmořská výška hladiny zvodně činí 305 až 320 m n. m. Podle Herčíka et al. (1999) se výskyt uranového zrudnění na bázi cenomanského kolektoru projevuje vysokými obsahy uranu a radia v podzemních vodách mezi Osečnou a Mimoní na ploše 200 km<sup>2</sup>. Hydrochemická těžba uranu v okolí strážského bloku má za následek značnou kontaminaci a snížení pH podzemních vod cenomanského kolektoru až na neuvěřitelně nízkou hodnotu 1,0 (Kühn, 1996; Herčík et al., 1999). Svrchní turonský kolektor je tvořen středněturonskými, jemně až hrubě zrnitými pískovci (Kühn, 1996). Podle Slezáka (2001) vzácněji i s jílovito-prachovitými pískovci s vločkami drob. Mocnost turonského kolektoru

činí přibližně 70 m a doplňován je srážkovými vodami napříč celou oblastí (Ekert a Mužák, 2010). Litostratigraficky patří tyto vrstvy k jizerskému souvrství (Slezák, 2001). Podle Herčíka et al. (1999) mají dnes cenomanský a turonský kolektor podobné chemické složení, což svědčí o jejich hydraulické komunikaci, tj. o vzájemném mísení vod obou kolektorů.



**Obr. 2** Řez zájmovým územím s vyznačenými zvodněmi a kontaminací (Ekert a Mužák, 2011), upraveno.

### 2.3. Geologie

Povodí Ploučnice se nachází v severní části české křídové pánve, která je největší kontinentální pánví českého masivu. Rozpíná se od Saska přes Čechy a Moravu až do Slezska. Vznikla pravděpodobně v období reaktivace hlavních zlomových pásem variského podloží českého masivu ve střední křídě v kombinaci s globální mořskou transgresí. Významnou roli hrály také zlomy labského lineamentu a Jizerský zlom (Čech, 2011). Oblast je tvořena svrchnokřídovými sedimenty, terciérními vulkanity a kvartérními sedimenty. Pro zájmovou oblast je z tektonického hlediska významné pásmo strážského zlomu. Podloží křídě je tvořeno horninami proterozoika (Kühn, 1996), které podle Malkovského et al. (1974) tvoří až 70% podloží permokarbonských a křídových

sedimentů. Dále pak horninami spodního paleozoika (Kühn, 1996), hlavně kambria a ordoviku (15 %) (Malkovský et al., 1974), a svrchního paleozoika. V okolí Mimoně se vyskytují epizonálně metamorfované horniny lugičky, v okolí Hamru a Břevniště se vyskytují granitoidy (Kühn, 1996), přiřčené k lužickému plutonu (Slezák, 2001). Podle Malkovského et al. (1974) tvoří tyto horniny až 15 % podloží svrchní křídly a permokarbonu. Dále se v oblasti vyskytují výběžky mladopaleozoických synsedimentárních pánví vyplněných pískovci (Kühn, 1996) autunského až svrchnostefanského stáří, s tělesy melafyrů a ryolitů (Slezák, 2001).

Svrchnokřídové horniny jsou zastoupeny sedimenty cenomanu (perucko-korycanské souvrství), turonu (bělohorské, jizerské a teplické souvrství) a coniacu (část teplického a řezenského souvrství) (Kühn, 1996). Křídové sedimenty lze přiřadit k lužickému faciálnímu vývoji, jelikož je zde výrazné zastoupení křemenných pískovců s negativně gradační cyklickou stavbou (Slezák, 2001). Svrchnokřídový pokryv se podle Herčíka et al. (1999) v této oblasti vyznačuje specifiky, které jej odlišují od ostatních částí české křídové pánve. Patří mezi ně maximální mocnosti až 1100 m, nejuplněji zachovaný stratigrafický sled, převaha pískovců ve všech jednotkách a rychlé změny v litofaciálním vývoji.

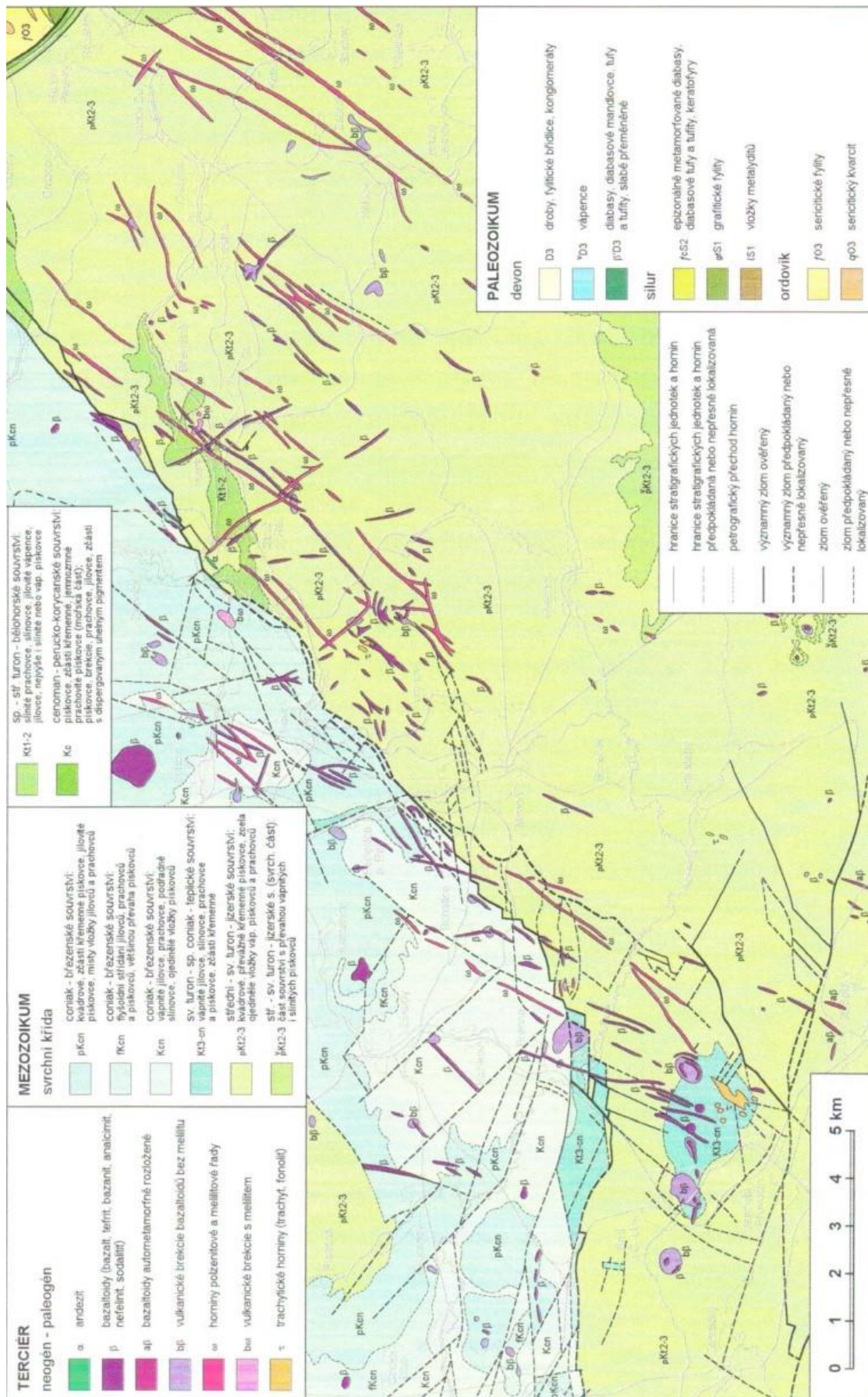
Cenomanské horniny tvoří bázi svrchnokřídového komplexu. Jsou reprezentovány sladkovodními sedimenty převážně lakustrinního a fluviálního původu. Ve vertikálních profilech převažují jemnozrnné až hrubozrnné pískovce a slepence, dále i jílovce a prachovce a celá řada přechodných typů těchto hornin. Sedimenty svrchního cenomanu jsou mořského původu a jsou zastoupeny různými typy jílovitých pískovců a prachovců. Podíl písčité a prachovité složky vertikálně kolísá (Malkovský et al., 1974). Sedimenty cenomanu náležejí peruckému a korycanskému souvrství. Perucké vrstvy mají proměnlivou mocnost s maximem 40 m a mají cyklickou stavbu. Korycanské vrstvy dosahují mocnosti několika desítek metrů, s maximálními mocnostmi kolem 100 m (Herčík et al., 1999).

Podle Malkovského et al. (1974), lze u sedimentů spodního turonu sledovat pestrý litologický vývoj. Mezi základní horninové typy řadí Malkovský et al. (1974) pískovce, prachovce, slínovce, opuky a organodetrické vápence, dále slepence, silicity a jiné. Spodnoturonská mořská transgrese byla plošně velmi rozsáhlá. Na bázi souvrství se lze

setkat s jíly a silně glaukonitickými pískovci a jílovci. Toto bazální souvrství je podle vrtných dat dobře vymezené a výrazně se liší od podložních cenomanských sedimentů. Maximální mocnosti spodního turonu se nachází v oblasti lužického zlomu. Střední turon je zastoupen převážně vápnatými jílovci, slínovci a prachovitými až jílovitými vápenci, dále pak pískovci. Tyto sedimenty jsou vázány opět na dílčí mořskou transgresi. Výrazné mocnosti dosahuje střední turon v oblasti České Lípy a Mimoně, kde byla zjištěna mocnost 310 m. Svrchní turon je tvořen převážně pelitickými sedimenty, jen v malé míře s písčitou a prachovou facií. Svrchnokřídová transgrese se projevila vznikem glaukonitického horizontu téměř na celém území pánve. Svrchní turon má poměrně jednotvárný faciální vývoj (Malkovský et al., 1974).

**Tab. 1 Litostratigrafická tabulka křídly; červeně vyznačeno U zrudnění na rozhraní peruckých a korycanských vrstev (Kühn, 1996), upraveno.**

Chronostratigrafické členění	Litostratigrafické členění	Litostratigrafické členění - popis litologických typů
svrchní coniak	březenské souvrství	Vápňité jílovce až slínovce nebo prachovce, místy s jemnozrnnými až hrubozrnnými pískovci ve vrcholech nahoru hrubnoucích cyklů. V oblasti České Lípy flyšoidní vývoj.
střední coniak		
spodní coniak	teplické souvrství	Vápňité jílovce až prachovce, jemnozrnné až středně zrnité pískovce s vložkami prachovců a jílovců, místy nahoru hrubnoucí.
svrchní turon		
střední turon	jizerské souvrství	<b>svrchní část:</b> Niže jemnozrnné křemenné pískovce s vápnatými vložkami, výše středně až hrubě zrnité pískovce. <b>střední část:</b> Báze z jemnozrnných pískovců, na jihu vápňitých, výše středně až hrubě zrnité pískovce nahoru hrubnoucí, v okolí Mimoně se sekvencí převážně jemnozrnného pískovce. <b>spodní část:</b> Jemnozrnné prachovité pískovce, na bázi bioglyfové a zčásti vápňité, výše přechází do středně až hrubě zrnitých křemenných pískovců se stoupajícím podílem štěrčíku do nadloží.
spodní turon	bělohorské souvrství	Bazální jílovce a prachovce, výjimečně kalové vápence a slínovce, přecházející do kalových vápenců, nad nimiž následují prachovité slínovce až prachovce. Nejsvrchnější jemnozrnné zčásti vápňité bioglyfové pískovce tvoří přechod do jizerského souvrství.
svrchní cenoman	korycanské vrstvy	Bazální brekcie a slepence nebo rozmyvové jílovité prachovce a pískovce, výše rozpadavé nevytříděné pískovce. Ve svrchní části jemnozrnné prachovité pískovce s bioglyfy a nejvýše jílovité prachovce s glaukonitem.
střední cenoman		
spodní cenoman		



Obr. 3 Geologická mapa zájmového území, měřítko 1:200 000 (Kühn, 1996); upraveno

Na jihovýchodě přechází zájmová oblast do jizerské oblasti, ve které je nižší zastoupení křemenných pískovců a převaha slinitých a vápnitých pískovců. Litostratigrafické jednotky vykazují četné nepravidelnosti patrné v pozitivních i negativních gradačních cyklech (Kühn, 1996). Svrchnokřídový komplex byl zastižen v největší mocnosti JZ od Stáže pod Ralskem, kde dosahuje 800 m (Slezák, 2001). Sedimenty v okolí Stráže pod Ralskem, Hamru pod Ralskem a Břevniště pod Ralskem jsou součástí tektonické jednotky strážecký blok, který zaujímá rozlohu 194 km<sup>2</sup> a je po celém okraji lemován tektonickými liniemi lužického zlomu (SV) a strážského zlomu (SZ) (Ekert a Mužák, 2010). Strážský zlom probíhá ve směru JZ k SV k lužické poruše, kde odděluje kru strážského bloku (Kühn, 1996). Dále je strážský blok lemován zónou neovulkanitů Čertových zdí (JV) a Hradčanským zlomem (JZ). Na SZ okraji odděluje strážský zlom strážecký blok od tlusteckého bloku, který je také křídového stáří a je oproti strážeckému bloku poklesnutý o přibližně 600 m (Ekert a Mužák, 2010).

Terciární horniny jsou v zájmové oblasti zastoupeny pouze vulkanity, jejichž výskyt je důsledkem terciární tektonické aktivity. Terciární sedimenty se až na výjimky nezachovaly (Kühn, 1996). Podle Slezáka (2001) probíhal vulkanismus napříč zájmovým územím ve dvou fázích: v iniciální (87-50 mil. let; svrchní křída-paleocén) s převládajícími nefelinity, polzenity, melility a melilolity, a dále v hlavní vulkanické fázi (42-17 mil. let; eocén-miocén), kde převládají bazaltoidy, jejich brekcie a trachytoidy.

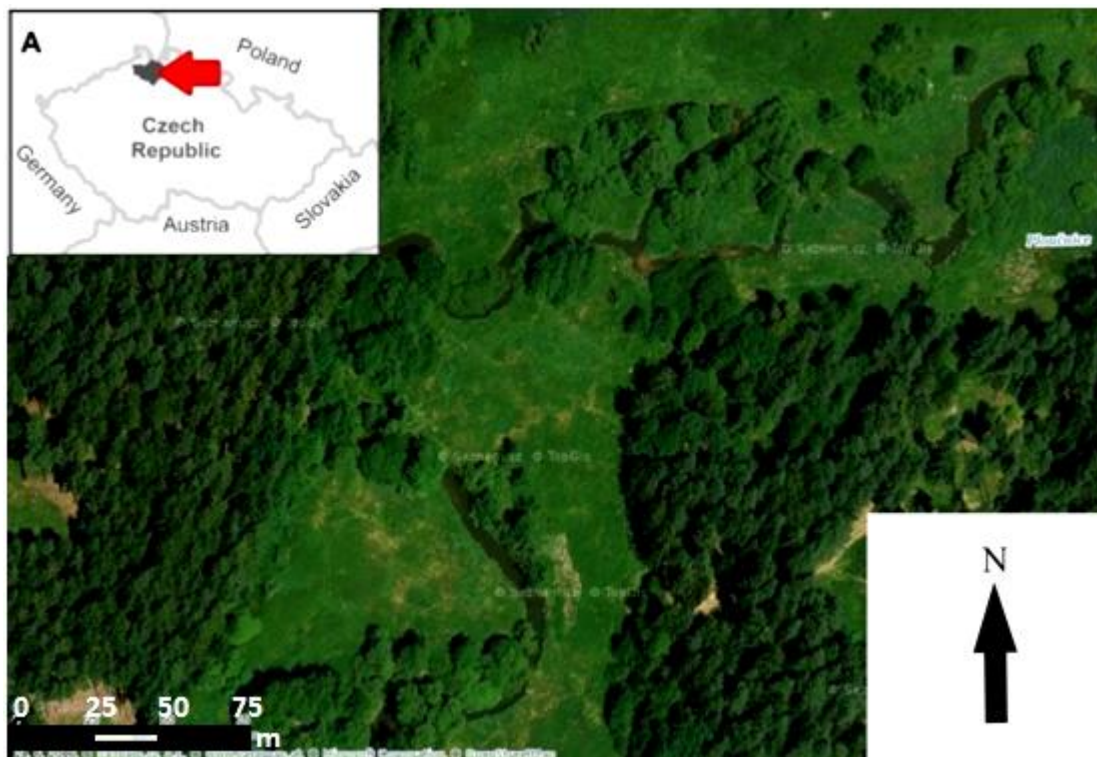
Kvartér je v zájmovém území zastoupen pestrou škálou pleistocenních a holocenních sedimentů (Kühn, 1996) o mocnosti až několik desítek metrů (Slezák, 2001). Vyskytují se zde proluviální a fluviální štěrky středního pleistocénu. Rozsáhlé pokryvy tvoří fluviální štěrky, písky a eolické sedimenty svrchního pleistocénu (Kühn, 1996). Na horním toku Ploučnice dominují štěrkopísky tvořící říční terasy a eolické písky (Hošek, 2014). Holocenní sedimenty s významným podílem organické hmoty vyplňují údolí řeky (Slezák, 2001).

## 3. Lokalita Boreček

### 3.1. Charakteristika

Lokalita Boreček se nachází přibližně 4 km jihozápadně od města Mimoně v říční nivě středního toku řeky Ploučnice v nadmořské výšce 270 m n. m. Niva je zde přibližně 100-150 m široká, pokrytá vegetací zamokřených luk (Obr. 5). Svahy tvoří pískovcové svahy křídového stáří (cenoman, turon, coniak) (Kühn, 1996; Majerová et al., 2013), místy překrytými štěrkem starých říčních teras (Kühn, 1996). Štor et al. (2016) tyto terasy datuje do období svrchního pleistocénu. Kvartérní výplň je tvořena 0,5 až 4 m mocnou vrstvou sedimentů, které jsou směrem do hloubky tvořeny z tenké vrstvy půd fluvialního původu (typicky mocnosti 0,1-1 m), dále písky a méně často štěrkovými písky. Jejich podloží je tvořeno valouny, štěrkem a vrstvami křídových hornin (Majerová et al., 2013). Ploučnice zde má charakter meandrující, v několika místech až anastomózní řeky. Koryto je v průměru 5 m široké se sklonem toku přibližně 0,6 ‰. Lokalita je v intervalu několika let pravidelně zaplavována, ale níže položená místa v nivě mohou být zaplavována každoročně. V posledních desetiletích se zde událo několik povodní (1995, 1999, 2000, 2001, 2005, 2006, 2010, 2013) (Matys Grygar et al., 2014). Povodně jsou většinou rychlé, s kulminací trvající 0,5-1 den. V extrémních případech, jako například v roce 2010, může povodeň trvat až 9 dnů, což je srovnatelné s extrémními povodněmi na Ploučnici v letech 1897 a 1981 (Majerová et al., 2013). Lokalita Boreček leží asi 300-1000 m od konce regulovaného toku jižně od Mimoně, takže zde dochází k rychlému poklesu unášecí schopnosti proudu a ukládání sedimentu v korytovém páse i v nivě. Na materiál ukládaný v nivě ze suspenze jsou mimo jiné vázány těžké kovy i uran, což je hlavní příčinou kontaminace lokality, která je zde nejvyšší v oblasti mimo areál samotné těžby uranu (Kühn, 1996). Proměnlivá šířka nivy na lokalitě má vliv na uložení kontaminovaných sedimentů do několika menších ohnisek, namísto souvislého pokryvu. Hošek et al. (2018) a Elznicová et al. (2019), označili místem ohniska na Borečku bývalou sníženinu v nivě, která mohla být pozůstatkem mělkého paleokoryta. Proces sedimentace byl umocněn hustým vegetačním pokryvem nivy. Studovaná lokalita má poměrně vysoké

koncentrace kontaminantů v některých místech až 80 cm mocné vrstvě (Matys Grygar et al., 2014; Hošek et al., 2018).

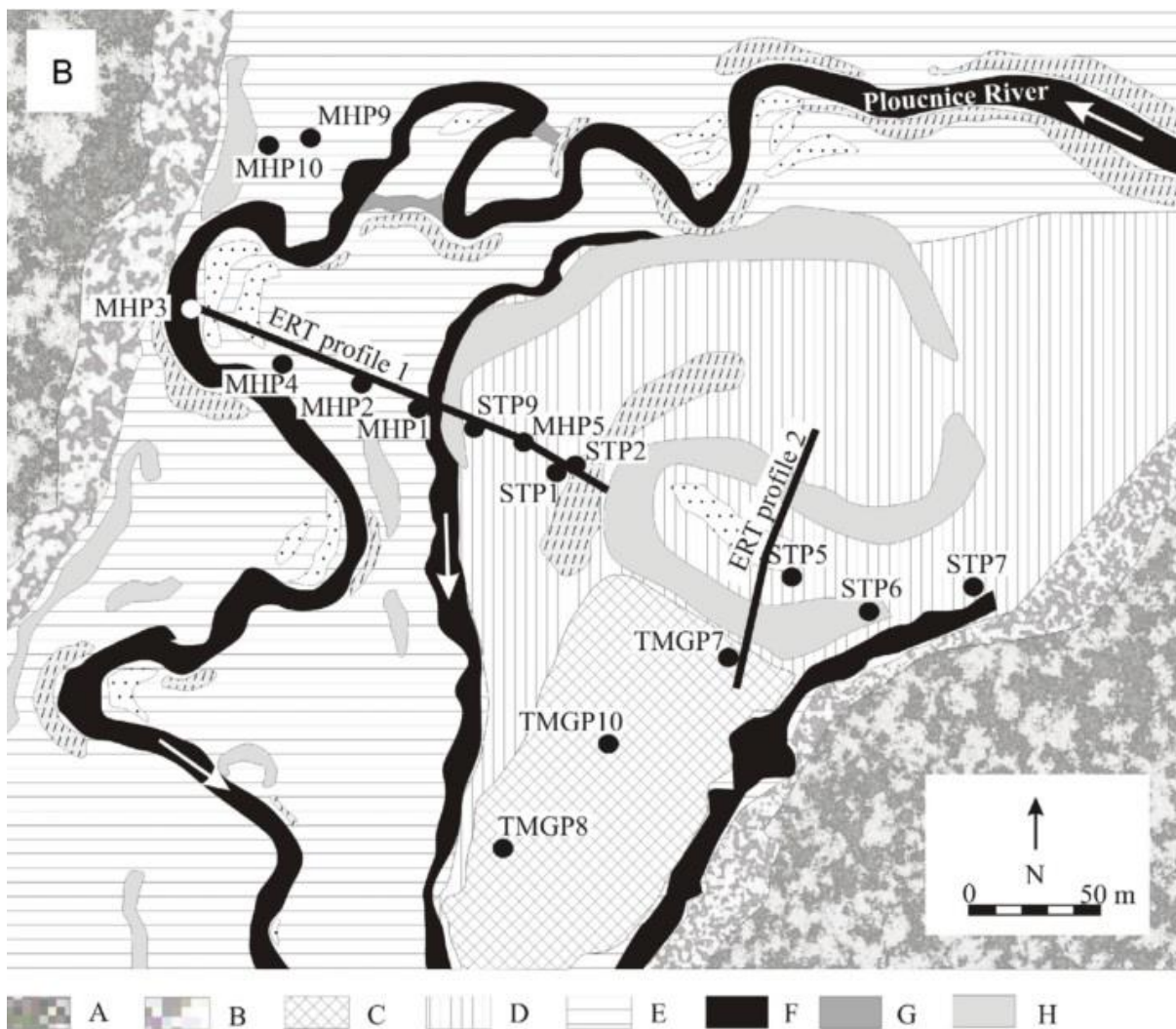


Obr. 4 Ortofotomapa lokality Boreček (www2).



### 3.2. Architektura říční nivy

Matys Grygar et al. (2014) a Hošek et al. (2018) uvádějí na základě litologické, geomorfologické, geofyzikální analýzy a OSL datování (opticky stimulovaná luminescence), že povrch nivy na Borečku může být rozdělen do tří geomorfologických úrovní. Nejvyšší úroveň (Obr. 6, C)(268-269 m n.m.) je říční terasa, která není zaplavována ani stoletou vodou a jejíž litologie a vnitřní struktura je podle ERT diametrálně odlišná od ostatních úrovní nivy. Povrch terasy tvoří slabě vyříděné kohezivní sedimenty s vysokým odporem a mocností až 5 m, jejichž matrix tvoří jíl a písek a skelet štěrku v proměnlivých poměrech. Střední geomorfologická úroveň (Obr. 6, D) (267-268 m n. m.) je Matysem Grygarem et al. (2014) a Hoškem et al. (2018) interpretována jako opuštěná část pozdně holocenní nivy, která může být zaplavována v periodě přibližně pěti let a ve které jsou pozůstatky starého koryta o šířce 10-15 m, se zachovalými pozůstatky jesepů a důkazy eroze okrajů terasy. Litologicky je tato úroveň tvořena písky a prachovitými písky, jejichž mocnost je v rozmezí 2-3 m. Aktivní niva (Obr. 6, E) je reprezentována nejnižší geomorfologickou úrovní (266,5-267,25 m n. m.), která podle Hoška et al. (2018) vznikla v pozdním holocénu. Na této úrovni se nachází několik zákrutů řeky a její postranní koryto. Hlavní koryto je 5 m široké s poloměrem zakřivení přibližně 20 m. Tato úroveň nivy může být kompletně zaplavena v periodě asi pěti let, v nejnižších místech i častěji. Elektrická odporová tomografie (ERT) ukázala několik plochých sedimentárních struktur jílovitého prachu až prachovitého písku o mocnostech 0,5-2 m, což je typické pro meandrující řeky s bočně nestabilními koryty, které přepracovávají nivní výplň. Na severozápadě je aktivní niva lemována skalním úbočím, na jihovýchodě je lemována starou říční terasou a opuštěnou částí nivy (Matys Grygar et al., 2014).



Obr. 5 Topografické úrovně nivy na lokalitě Boreček; C) říční terasa, D) opuštěná holocenní niva, E) aktivní niva; (Matys Grygar et al., 2014)

### 3.3. Uranová kontaminace

V 90. letech 20. století prováděl na lokalitě Boreček výzkum ke své dizertační práci Kühn (1996), v níž se zabýval distribucí uranu a vybraných těžkých kovů v sedimentech nivy Ploučnice. Ve vybraných vzorcích sedimentů zjišťoval celkový obsah prvků, ale také způsob jejich vazby za pomoci metody sekvenční extrakce. Kühn (1996) zjistil, že největší obsahy prvků se vážou na organickou hmotu a oxyhydroxidy železa, méně pak na karbonáty a fosfáty a zcela minimálně na oxyhydroxidy manganu a sorpcí na výměnných místech na povrchu pevných fází. V Kühnově práci byl způsob vazby uranu zjišťován pouze ve vzorcích s nejvyšším obsahem tohoto prvku. Většinou se jednalo o vzorky s vyšším obsahem organické hmoty. Kühn (1996) zjistil, že U se na rozdíl od Cd, Co, Ni

a Zn prakticky vůbec neváže na reziduální minerály (spinelidy, krystalické oxidy, silikáty). Nejvíce se ho váže na oxihydroxidy železa, dále na karbonáty a někdy i významně na organickou složku. Na oxihydroxidy železa je podle Kühna (1996) uran pevně fixován, ale při poklesu pH a v redukčním prostředí může dojít k mobilizaci U z této formy, což může, vzhledem k vysokým obsahům tohoto kovu na lokalitě (až stovky ppm), vést ke kontaminaci povrchových i podzemních vod. Ještě větším rizikem je uran vázaný na karbonáty, kterému k uvolnění stačí pouze pokles pH vody. Kontaminace antropogenního původu spojená s těžbou uranu v blízkosti lokality se kromě vysokých koncentrací U projevuje i zvýšenými koncentracemi Cd, Co, Ni a Zn. Na zvýšeném obsahu Zn na lokalitě Boreček má podíl činnost zinkovny v Brništi v povodí Panenského potoka, odkud v minulosti kovy, zejména Cd a Zn, unikaly. Dnešní stav kontaminace je tedy výsledkem kombinace několika antropogenních vlivů. Největším faktorem v minulosti byla bezesporu těžba uranu a s ní spojený únik škodlivých látek a odpadů do Ploučnice. Jelikož zařízení pro zneškodňování těchto látek byla zřizována až dodatečně po dosažení maxima těžby, docházelo k úniku radioaktivních prvků a těžkých kovů z vrtných výplachů a důlních vod do Ploučnice. To trvalo až do roku 1989, kdy byla zřízena centrální dekontaminační stanice v Hamru, která poprvé od zahájení těžby vypouštěla do Ploučnice vodu s požadovanými limity (Kühn, 1996). Před spuštěním dekontaminační stanice byla používána jako bezpečnostní opatření odkaliště. Kaly se zpracovávaly v chemické úpravně ve Stráži. Při povodni v roce 1981 došlo k vyplavení jednoho z provizorních odkališť, které ještě nebylo napojeno na centrální dekontaminační stanici (Hošek, 2014).

Na kontaminaci na lokalitě Boreček se významně podílela regulace toku Ploučnice, která probíhala od 70. do 80. let v několika etapách a byla ukončena jižně od Mimoně. Při těchto pracích a při povodních pak pravděpodobně došlo ke zviření kontaminovaných sedimentů a jejich následnému uložení v neregulovaném toku Ploučnice na lokalitě Boreček, kde dochází k poklesu unášecí schopnosti.

Riziko uvolnění kontaminantů z nivních sedimentů do povrchových a podzemních vod je v současnosti poměrně malé. Rizikovější by mohly být následky pokusů o sanaci kontaminovaných nivních lokalit. Na lokalitě Boreček, stejně jako na ostatních lokalitách ovlivněných činností uranového průmyslu, byla zjištěna zvýšená hodnota radioaktivity,

ale její úroveň není tak vysoká, aby došlo k ohrožení obyvatel okolních sídel. Největším problémem je tedy vysoký obsah prvků, zejména Cd a U (Kühn, 1996).

Podle Matyse Grygara et al. (2014), započala akumulace jemných záplavových sedimentů v údolí Ploučnice dříve, než došlo k rozvoji průmyslu v oblasti, protože jemné sedimenty ve větších hloubkách ještě nejsou obohaceny kontaminanty. Nejsvrchnější záplavové sedimenty reprezentují časové období od nástupu moderního průmyslu až po současnost. Jemnozrnné záplavové sedimenty (hlíny), pochází ze sedimentu, který je při povodních přinášén na dlouhé vzdálenosti ve formě suspenze. Stratigrafická korelace a profily hloubek kontaminantů v záplavových sedimentech naznačují, že má Ploučnice bohatý sedimentární záznam (Matys Grygar et al., 2014; Hošek et al., 2018). Z tohoto záznamu lze datovat nástup kontaminace spojené s uranovým průmyslem na začátek 70. let s maximem v polovině 80. let (Hanslík et al. 1990 in Matys Grygar et al., 2014). Nástup této kontaminace se vyznačuje nástupem  $^{226}\text{Ra}$  a U jako primárních kontaminantů, společně s masivní kontaminací Zn a Ni. Koncentrace U na lokalitě Boreček (až 600 ppm) překračují mezinárodní limity pro všechny druhy půd, včetně průmyslových, kde je limit stanoven na 300 ppm. Nejedná se ovšem o limit legislativně vyžadovaný. Stejně tak je velmi zvýšený i obsah Zn (více než 1000 ppm), ten překračuje české a evropské limity pro zemědělské půdy. Na studovaném ohnisku znečištění byl zjištěn téměř současný nárůst koncentrací Ni, U a Zn. Na ohnisku je také významná vrstva (2-3 cm mocná), velmi značně obohacená o baryum. Tento prvek je pro povodí Ploučnice specifický, jelikož soli Ba se používaly k dekontaminaci důlních vod, z nichž je  $^{226}\text{Ra}$  vysráženo ve formě  $(\text{Ba,Ra})\text{SO}_4$  zvané radiobaryt. Potvrzení spojitosti této vrstvy s těžbou uranu přináší specifický poměr  $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$  (1,17) v této Ba obohacené vrstvě. Tento poměr izotopů má vysokou hodnotu, díky vysokému obsahu  $^{206}\text{Pb}$ , který je produktem radioaktivního rozpadu U (Matys Grygar et al., 2014).

Podle Kühna (1996), je za hlavní zdroj přítomnosti radionuklidů považována povodeň z roku 1981, která proběhla v době dynamického rozvoje těžby U v oblasti Stráže pod Ralskem. Z tohoto důvodu připisuje Matys Grygar et al. (2014) tento Ba eventový horizont právě této povodni. Pokles úniku polutantů spojených s těžbou uranu na konci 80. let je v sedimentačním záznamu datovaný zvýšenou aktivitou  $^{137}\text{Cs}$  v důsledku Černobylské havárie, ke které došlo shodou okolností takřka ve stejné době

(1986). Nicméně i současné záplavové sedimenty jsou na lokalitě Boreček značně kontaminované, a to především zinkem (Matys Grygar et al., 2014).

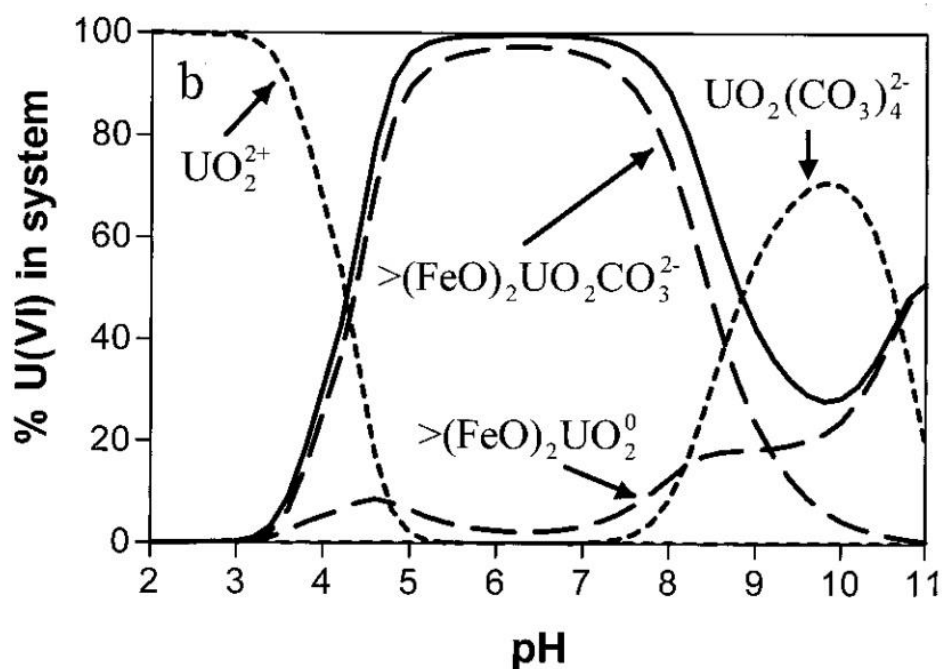
## 4. Uran

Uran je v zemské kůře relativně dosti rozšířeným prvkem. Klark uranu je přibližně  $2-4 \times 10^{-4}$  hmot. %, tedy 2-4 g na 1 tunu (Pauliš et al., 2007). Je to stříbřitě bílý těžký kov s protonovým číslem 92 a průměrnou atomovou hmotností 238,04, který tvoří pouze nestabilní izotopy (Kühn, 1996). Uran má 3 izotopy:  $U^{238}$ ,  $U^{235}$ ,  $U^{234}$ . Nejvýznamnějším je izotop  $U^{238}$ , s poločasem rozpadu  $4,47 \times 10^9$  let, který tvoří mezi izotopy 99,28 atomových % (Pauliš et al., 2007). Izotopy uranu se dlouhodobým rozpadem mění přes řadu dceřiných izotopů na izotopy olova (Kühn, 1996). Charakteristickým rysem uranu je jeho rozptýlenost v horninách a jeho snadná migrace (Pauliš et al., 2007). Uran má vysoce efektivní geochemický mechanismus pro akumulaci, založený na vysoké rozpustnosti oxidovaného šestimocného iontu  $U^{VI}$  a naopak nerozpustnosti čtyřmocného iontu  $U^{IV}$ . Většina uranových rud se vytváří v redoxních podmínkách podzemních vod nebo hydrotermálních systémů. Oxidující vody rozpouštějí uran z primárních minerálů, jako jsou granitoidy nebo granitické sedimenty. Oxidace na šestimocný  $U^{VI}$  činí uran rozpustným ve formě uranylového kationu  $UO_2^{2+}$  nebo jako karbonátových komplexů, jako například  $[UO_2CO_3]^0$  a  $[UO_2(CO_3)]^{2-}$ . Když se uranonosné podzemní vody dostanou do redukčních zón ve zvodni, uran je zredukován zpět do čtyřmocného stavu a vysráží se například ve formě nerozpustného uraninitu  $UO_2$ . Tyto uloženiny se pak mohou nacházet v asociaci s organickým uhlíkem, grafitem a sulfidy. Podmínky pro nahromadění U jsou většinou splněny v klastických sedimentech, kde je vysoká porozita a akumulace  $UO_2$  mohou být značné. Nejvýznamnější ložiska uranu se často nachází na okrajích sedimentárních pánví (Clark, 2015). V případě, že tvoří samostatné minerály, jedná se výhradně o kyslíkaté sloučeniny (Vandenhove et al., 2014).

V krystalických horninách je ve zvýšených obsazích zastoupen v granitoidech, ve kterých je vázán jako izomorfní příměs v zirkonu a apatitu. Z chemického hlediska je primární uran čtyřmocný a v supergenních sloučeninách je reprezentován uranylovým

kationem  $(\text{UO}_2)^{2+}$ , kde figuruje uran šestmocný. Uran může tvořit komplexní sloučeniny s několika ligandy, jako je sulfát, fosfát, karbonát, fluorid a hydroxid. Tvorba komplexů je ovšem vysoce závislá na pH. V podmínkách nízkého pH tvoří dominantní formu uranyl, zatímco v neutrálních pH jsou to komplexy fosfátové a hydroxidové. V alkalických podmínkách jsou dominantní karbonátové komplexy (Vandenhove et al., 2014). Snadná rozpustnost uranu vede ve svrchní části zemské kůry ke vzniku pestré škály uranových minerálů, které jsou vždy kyslíkatými sloučeninami (Pauliš et al., 2007). Podle Kühna (1996) je uran v horninách za normálních podmínek přítomen v chemicky stabilní čtyřmocné formě. Velká variabilita koncentrací uranu ve vodách je mimo jiné způsobena proměnlivostí oxidačně redukčních podmínek. V oxidačním prostředí uran přechází na pěti až šestmocný, který je ve vodním prostředí silně mobilní (Kühn, 1996).

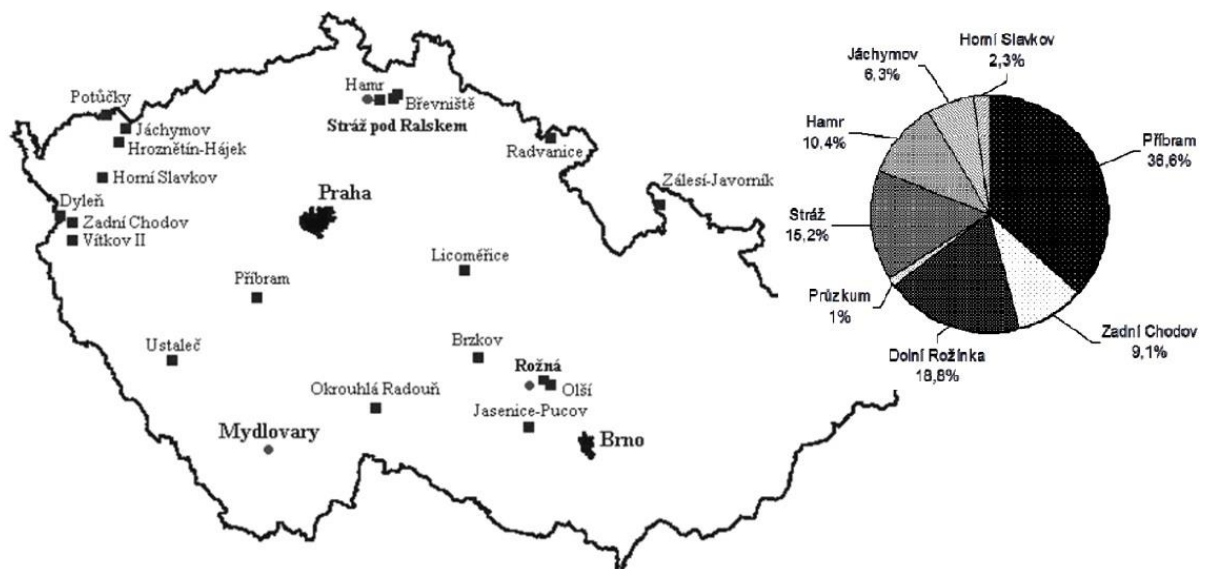
Oxidy a hydroxidy železa jsou považovány za významnou složku půdy, která na sebe váže U fáze. Bylo dokázáno, že vlastnosti jako adsorpce a transport, které jsou závislé na pH, jsou v heterogenních podmínkách podobné díky podobným obsahům Fe ve formě ferrihydritu, s maximem adsorpce při pH 5,5. Přidáním fosfátů a huminových kyselin dochází obecně k posílení adsorpce U na ferrihydrit, a to díky tvorbě ternárních komplexů (Vandenhove et al., 2014).



Obr. 6 Speciace U(VI) v závislosti na pH: rozpuštěné specie (krátká šrafa), adsorbované specie (dlouhá šrafa), celková adsorbovaná koncentrace (plná čára) (Barnett et al., 2002).

Chování a dostupnost uranu v půdě jsou závislé na formě v jaké je U v půdě uložen. Mezi významné vlastnosti půd, které ovlivňují chemické a fyzikální vlastnosti U patří pH, koncentrace Fe a Al oxidů a hydroxidů, koncentrace karbonátů, fosforu a organické hmoty, a také podíl jílové frakce (Vandenhove et al., 2014).

Podle Pauliše et al. (2007) je v České republice v současné době známo 112 uranových minerálů. Druhově nejbohatší lokalitou je Jáchymov se 74 druhy minerálů. Nejhojnějším minerál uranu je pak bezesporu uraninit ( $UO_2$ ), který tvoří černé celistvé, ledvinité až kulovité agregáty a žílovité výplně (smolinec, nasturan). Častá je i práškovitá forma zvaná uranová čerň. Méně zastoupený je pak silikát uranu coffinit ( $U^{4+}[(SiO_4)_2(OH)_4]$ ). Druhotné minerály jsou reprezentovány uranovými slídkami (uranylfosfáty), zejména torbernitom a autunitem ( $Ca(UO_2)_2(PO_4)_2 \cdot 10-12H_2O$ ).



Obr. 7 Uranové doly a ložiska uranových rud a podíl těžebních oblastí na produkci uranu v letech 1946-2004 (Petrová et al., 2013).

#### 4.1. Geneze a výskyt ložisek uranu

V souvislosti se vznikem uranových ložisek v severočeské křídě je nutné, zamyslet se nad jejich původem. Nejčastěji uvažovanými zdroji uranu jsou podle Malkovského et al. (1974), horniny snosných oblastí svrchnokřídových sedimentů. Z těch mají největší význam kyselá granitoidy, ale uvažuje se i uplatnění hornin v podloží křídý. Dále může část uranu pocházet ze samotných křídových sedimentů. Nevylučují se ani hlubinné

zdroje mineralizace, spojené s hydrotermální činností. Ve prospěch teorie hydrotermálního původu svědčí projevy prokázané hydrotermální mineralizace v podloží i ve svrchnokřídových sedimentech. Vyšší teploty roztoků byly prokázány studiem fluidních inkluzí ve fluoritech a barytech. Dalším vlivem na vznik uranových akumulací mohlo být působení terciérních vulkanitů. Průnik vulkanitů do sedimentárního komplexu mohl mít za následek zahřátí cenomanského vodního kolektoru, čímž došlo k ovlivnění chemismu vod. Za těchto mimořádných hydrogeologických podmínek mohlo dojít k migraci a redepozici uranu v horninách svrchní křídly (Malkovský et al., 1974).

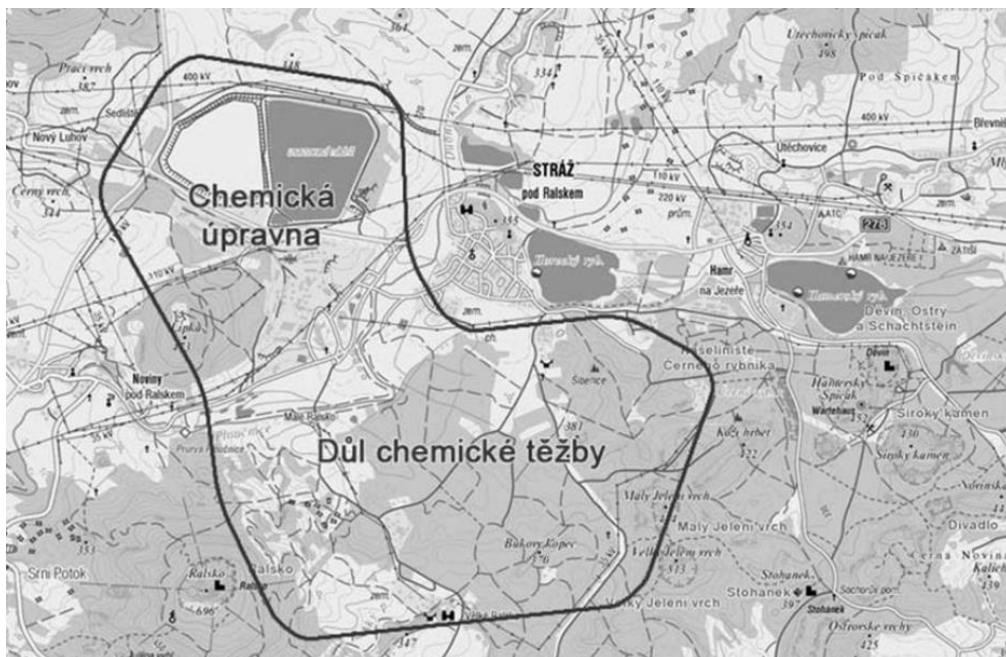
Zvýšené akumulace uranu se nachází na území strážského bloku. Uranové zrudnění se zde vyskytuje v několika rudních polohách na bázi cenomanu, konkrétně v depresích podkřídového reliéfu v horninách sladkovodního cenomanu. Tam, kde není vyvinut sladkovodní cenoman, zasahuje zrudnění lokálně do zvětralých granitoidů v podloží. Při vzniku těchto akumulací se uplatňovaly epigenetické procesy, spojené s cirkulací podzemních vod (Malkovský et al., 1974). Menší a izolované akumulace uranových minerálů se nachází v peruckých vrstvách tvořených říčními a pískovcovými sedimenty. Hlavní zrudnění je vázáno na litologické rozhraní tzv. rozmyvových sedimentů se zvýšeným obsahem organického materiálu a pyritu na rozhraní peruckých a korycanských vrstev cenomanského souvrství. Tato ložiska jsou pískovcového typu (Kühn, 1996). Jedná se především o pískovce, prachovité pískovce, méně pak prachovce, slepence a brekcie. Morfologie rudních poloh je deskovitá nebo čočkovitá. Uranová mineralizace je vázána hlavně na jemný tmel pískovců, méně na zrna alogenních minerálů. Pro výskyt uranu je nutná přítomnost hornin redukčního charakteru, tedy s obsahem pyritu a organické hmoty (Malkovský et al., 1974). Jsou charakteristické prvkovou asociací U-Zr-P-Ti. Zastoupení prvků je nerovnoměrné a podle vzájemného poměru se rozlišují na dva typy zrudnění. V okolí strážského zlomu se jedná o zrudnění uran-zirkonové. Dále od zlomu je vyvinuté zrudnění uranové. Rudní mineralizace je tvořena minerály čtyřmocného uranu: uraninit, ningyolit a uranonosný hydrozirkon. Uran je vázán také na uranonosné titanové leukoxeny. Méně hojný je zde coffinit a vjačeslavit. Doprovodné minerály jsou zde zastoupeny hlavně sulfidy (Kühn, 1996). Jedná se převážně o pyrit. Sulfidy ostatních kovů jsou zde v nevýznamných množstvích, jsou to sulfidy jako markazit, chalkopyrit, galenit, sfalerit, dále pak fosfáty (Malkovský et al., 1974).



## 4.2. Stručná historie těžby uranu v severočeské křídě

Objevení ložisek v oblasti Hamr-Stráž bylo zaznamenáno v roce 1963, kdy bylo při geofyzikálním leteckém průzkumu zjištěno maximum magnetické anomálie. Po tomto objevu následovalo situování strukturního vrtu HJ-1 jižně od obce Hamr. Z výsledků karotážních měření bylo jasné, že anomálie souvisí se zrudněním průmyslového významu. Po objevení anomálie ve vrtu HJ-1 byly v okolí vrtány další vrty, které ověřily uranové zrudnění. Postupně byla objevena ložiska Hamr, Osečná-Kotel, Břevniště, Křižany, Holičky, Stráž, Mimoň a Hvězdov (Slezák, 2001). Objev ložisek v této oblasti měl velký význam a od šedesátých do poloviny osmdesátých let se těžba uranu na území Česka postupně přesouvala právě na tato ložiska, ačkoliv těžba na ostatních ložiskách pokračovala v plné intenzitě. Od roku 1967 došlo na ložisku Hamr k zahájení experimentu s tzv. hydrochemickou těžbou, při které byla do podloží vtlačována středně koncentrovaná kyselina sírová, která rozpouštěla minerály uranu a kyselé výluhy pak byly vrty čerpány na povrch a dále zpracovávány (Pauliš et al., 2007). Těžba uranu v severočeské křídě byla prováděna státním podnikem Československý uranový průmysl (nyní DIAMO, státní podnik) dvěma způsoby. Na ložiscích Břevniště a Hamr klasickou hlubinnou těžbou, s výjimkou pokusných vrtů na lokalitě Hamr. Na ložisku Stráž pod Ralskem a pokusných vrtech ložiska Hamr byla používána metoda podzemního loužení in situ. Chemická těžba vedla ke zvýšení produkce uranu, ale zároveň byly podceněny výzkumné práce na této nové metodě, což negativně ovlivnilo životní prostředí v dané oblasti, zejména pak podzemní vody cenomanského kolektoru a hrozilo nebezpečí kontaminace vod v turonské zvodni, které jsou zdrojem pitné vody vysoké kvality (Slezák, 2001). Podle Pauliše et al. (2007) lze říci, že ze současného pohledu bylo přistoupení k chemické těžbě uranu negativním rozhodnutím, s jehož dopady na životní prostředí se budeme potýkat v dalších desítkách let. Odhaduje se, že v průběhu chemické těžby kolovalo v podzemí až 40 milionů m<sup>3</sup> roztoků kyseliny sírové, které kontaminovaly i horizonty původně pitných vod. V současnosti se na produkci uranu podílí hlavně sanační práce ve Stráži pod Ralskem, kde probíhá od roku 1996 čištění technologických roztoků, likvidační a sanační práce prostřednictvím podniku DIAMO (Pauliš et al., 2007). Podle Slezáka (2001) bylo při provozu chemické těžby v letech 1967 až 1996 použito 4100

kt  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 312 kt  $\text{HNO}_3$ , 112 kt  $\text{NH}_3$ , 23 kt  $\text{HF}$ . Těmito chemikáliemi bylo zasaženo více než  $180 \times 10^6 \text{ m}^3$  podzemních vod cenomanského kolektoru na ploše  $24 \text{ km}^2$ .



Obr. 8 Mapa lokality úpravný a chemické těžby Stráž pod Ralskem (Petrová et al., 2013).

## 5. Metodika

### 5.1. Odběr vzorků

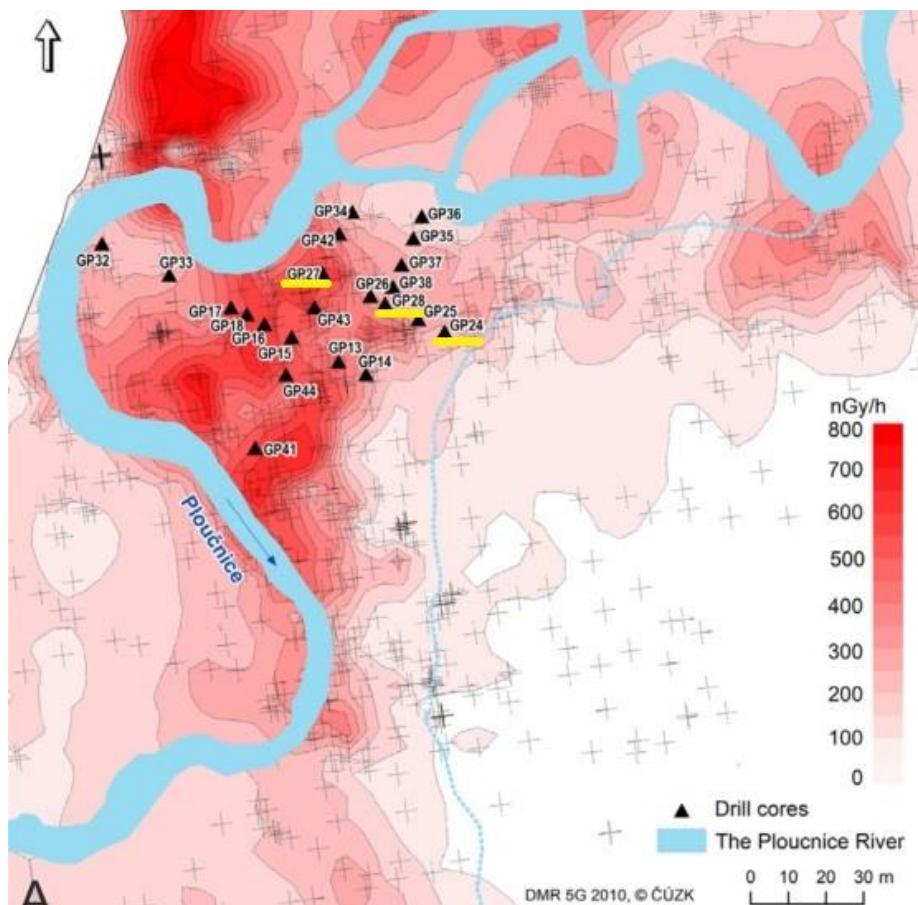
Vzorky sedimentů byly odebrány pomocí žlábkového vrtáku o průměru 3 cm nizozemského výrobce Ejkelkamp. Vrtná jádra byla odebrána do hloubky 1 m a po seříznutí povrchu byla proměřena ručním XRF spektrometrem pro zjištění prvkového složení včetně obsahu uranu. XRF měření na seříznutém vrtném jádře je další verzí XRF analýzy, ovšem bez potřeby konvenčních postupů přípravy vzorků (Hošek et al., 2018). Vzorky sedimentu byly odebrány ve třech terénních etapách.

V listopadu 2017 jsem na místě lokality odebral vzorky, ze kterých byly později vyhotoveny výbrusy pro analýzu na mikrosondě.

V říjnu 2018 jsem na lokalitě odvrstal 3 vrty (21, 22, 23), které jsem vybral podle vysokých koncentrací uranu z výsledků práce Hoška et al. (2018). Na těchto 3 vrtech jsem změřil ručním XRF koncentrace prvků a vrty poté odebral pro potvrzovací XRF měření

v laboratoři, ze kterých jsem později vyhodnotil křivky koncentrací prvků v profilech vrtů a porovnal je s daty z práce Hoška et al. (2018). Na místě vrtu 22 (50°37'86", 14°42'61") jsem na základě nejvyšších koncentrací U vykopal sondu a v půdním profilu znovu proměřil ručním XRF koncentrace uranu. Ze tří míst s nejvyšší koncentrací jsem odebral cca 250g vzorky sedimentu pro chemické extrakce U.

V březnu 2019 proběhly poslední terénní práce, kdy jsem znovu provedl vrty na souřadících vrtů 21 (50°37'86", 14°42'63"), 22 (50°37'86", 14°42'61") a 23 (50°37'87", 14°42'60"). Důvodem byla změna vlhkosti půdy po zimních srážkách, pro případné pozorování vlivu nasycenosti půdy vodou na chování U. Opět jsem provedl ruční měření XRF a na místě vrtu 22 odebral vzorky pro extrakce U a granulometrickou analýzu. Ruční XRF spektrometry jsou schopny během krátké doby přímo v terénu stanovit širokou škálu těžkých kovů. Tento rychlý zisk dat v terénu má určitá omezení, mezi něž patří poměrně vysoké detekční limity, výsledky také nelze vždy brát jako absolutní. To ovšem nemění nic na faktu, že z hlediska rychlého získávání dat v reálném čase a volbě dalšího postupu prací v terénu jsou ruční XRF spektrometry relevantním nástrojem pro stanovení rozsahu kontaminace (www3). V terénu jsem proměřil vrtná jádra (doba každého měření 90 s) a části jader s nejvyššími hodnotami U ppm byly posléze odebrány do plastových sáčků s příslušným označením, pro pozdější laboratorní analýzy.



Obr. 9 Povrchová gama aktivita. Vyznačené vrty, kde byly odebrány vzorky sedimentů: VRT21 (GP24), VRT22 (GP28), VRT23 (GP27) (Hošek, 2014); upraveno.

Tab. 2 Výsledky terénního měření ručním XRF vrtu 22.

VRT 22				
hloubka (cm)	U(ppm)	Pb(ppm)	Zn(ppm)	Fe(ppm)
25	36	546	71	2,55
30	48	612	94	2,65
35	164	579	100	4,73
40	171	532	104	2,93
45	444	396	83	2,77
50	215	540	91	2,53
55	20	227	44	1,73

## 5.2. Chemické extrakce

Již od konce sedmnáctého století je známo, že kvalita půdy je přímo závislá na jejím minerálním složení. Později se však ukázalo, že hlavním měřítkem není minerální obsah, který udává kvalitu a produktivitu půdy, ale spíše chemická forma dané živiny nebo kontaminantu. Ta poté udává jejich dostupnost pro rostliny. Toto zjištění vedlo

k modernímu pojetí chemické frakcionace při prvkové analýze. Stejně jako chemická forma živin určuje bio-dostupnost, mobilita a dostupnost rizikových prvků je závislá na jejich geochemických vazbách na různé složky půdy nebo sedimentu. Tento koncept frakcionace tedy může být aplikován ke studiu chování radioaktivních prvků v půdách a sedimentech životního prostředí (Schultz et al., 1995).

Mezi hlavní rizika spojená s přítomností radionuklidů v životním prostředí patří migrace přírodními systémy a dostupnost pro živé organismy v rámci potravního řetězce. Hlavní obavou je radiace v takových dávkách, které mohou ovlivnit biologické procesy ve vyšších organech. Mobilita a bio-dostupnost radioaktivních prvků v životním prostředí je závislá na fyzikálně-chemických formách prvku, jinak nazývané jako prvkové speciace, jejichž znalost je klíčová k pochopení migračního chování stopových kovů a radionuklidů. Tyto charakteristiky jsou závislé na složce půdy, na které jsou radioaktivní kontaminanty vázány, ale také na místní změně podmínek, jako je pH půdy, teplota, minerální složení, apod. Pomocí extrakcí lze identifikovat speciace daných radionuklidů v půdách. Tato technika umožňuje zjistit loužitelnost radionuklidu v definovaném extrakčním činidle (Schultz et al., 1995).

Důvodem využití metody chemické extrakce je prostý. Umožňuje odhadnout, jaký podíl prvků má vazby na některé významné složky sedimentu, které jsou určujícím faktorem nebezpečnosti těžkých kovů v životním prostředí, jelikož určuje jejich rozpustnost a mobilitu, a také biologickou přístupnost (Kühn, 1996).

Extrakční metody mohou být prováděny s velkou variabilitou proměnných, jako například výběr reakčních činidel, jejich koncentrace, teploty reakcí a doba jejich trvání. Základní principy této metody ovšem zůstávají stejné. Obecně lze říci, že sediment je vystaven chemickým úpravám, které mají za úkol narušit specifickou geochemickou složku (fázi) vzorku sedimentu. V průběhu chemické extrakce je vzorek s reakčním činidlem třepán nebo jinak mechanicky rozrušován za specifické teploty a po určenou dobu (reakční čas). Po doběhnutí reakce jsou pevná a vodná složka odděleny pomocí odstředivky případně filtrací. Zbytek sedimentu se uschová a kapalná fáze je podrobena analýze (Schultz et al., 1997). Jednodušší loužicí postupy pracují s jedním činidlem, které umožňuje oddělení uvolnitelných a reziduálních kovů. Složitější postupy využívají postupnou extrakci vzorků sekvencí vhodně zvolených činidel. Chemické extrakce

umožňují získání množství informací o původu a způsobu vazby kovů na pevnou fázi sedimentu, dále také o jejich fyzikálně chemické a biologické přístupnosti a schopnosti mobilizace a následného transportu. Mezi nevýhody patří pracnost a vysoké nároky na kvalitu zpracování (Kühn, 1996).

Chemické extrakce jsem prováděl s Petrem Vormem z Laboratoře environmentální geochemické analýzy na Ústavu anorganické chemie AV ČR. Pro extrakce byla vybrána tato činidla: podle práce Vandenhove et al. (2014) 0,4M roztok  $\text{MgCl}_2$ , kterým byl vzorek extrahován po dobu 1 hodiny při pokojové teplotě.  $\text{MgCl}_2$  měl za úkol atakovat vodou rozpustné ionty. Dále se používal pufr  $\text{NH}_4\text{OAc-HOAc}$ , kterým byl extrahován U vázaný na karbonáty, po dobu 2 hodin, taktéž při pokojové teplotě. Dalším činidlem byl 1M roztok  $\text{NaHCO}_3$ , který lze podle Routa et al. (2015) použít ke kvantifikaci  $\text{U}^{\text{VI}}$  v sedimentu. Tato extrakce probíhala při pokojové teplotě po dobu 48 hodin.  $\text{NH}_2\text{OH.HCl+HOAc}$  cílil na U vázaný na oxidy Fe a Mn, extrakce probíhala po dobu 6 hodin při  $70^\circ\text{C}$ . Dalším roztokem cílícím na organickou hmotu, byl podle Schultze et al. (1998) použit roztok  $\text{NaClO}$  při teplotě  $96^\circ\text{C}$ . Vzorky pro extrakce byly odebrány z vrtu 22, na jehož místě jsem zhotovil kopanou sondu, z jejíž stěn jsem odebral vzorky v místech s nejvyššími hodnotami obsahu U. Vzorky byly odebrány z hloubek 40 cm (dno, 470 ppm U), 40 cm (stěna, 350 ppm U), 30 cm (278 ppm).

V laboratoři jsem poté z každého vzorku do 3 plastových nádobek odvážil 2 g sedimentu. Tyto navážky jsem poté zalil činidly: 30 ml 0,4 M  $\text{MgCl}_2$  (1hod) 30 ml pufru (2 hod) a 60 ml 1 M  $\text{NaHCO}_3$  (48 hod). Po doběhnutí extrakční doby jsem směs nechal přefiltrovat a zbytek sedimentu na filtračních papírech nechal usušit. Koncentrace U byly měřeny pomocí laboratorního XRF tak, že byla nejprve změřena koncentrace v tzv. „bulku“, tedy v objemu neupraveného vzorku, dále pak koncentrace uranu v sedimentu po extrakcích jednotlivými činidly. Jelikož každé činidlo působilo na U vázaný v různých složkách sedimentu, který poté zůstal ve filtrátu, zjistil jsem obsah uranu v těchto složkách odečtením hodnot nevyloženého zbytku U (%) v pevné fázi od hodnot U v surovém sedimentu (bulku).



**Obr. 10 Chemické extrakce na válcové míchače.**

Z práce Vandenhove et al. (2014) vyplývá, že frakce, extrahovaná pomocí  $\text{MgCl}_2$ , obsahovala ve vodě rozpustné formy, jako například volné uranylové ionty a slabě absorbované formy U. Jako taková reprezentuje tato frakce nejmobilnější a potenciálně nejdostupnější formu U v životním prostředí. Vandenhove et al. (2014) zjistil, že s touto fází je spojeno  $\leq 2\%$  veškerého vyextrahovaného uranu, s výjimkou alkalických půd, kde se podíl pohybuje v hodnotách kolem 20 %. Druhá frakce, získaná extrakcí pufrům  $\text{NH}_4\text{OAc-HOAc}$  obsahovala komplexy uranu a karbonátů. Tvorba těchto komplexů je podle Vandenhoveho et al. (2014) závislá na pH a zvyšuje rozpustnost a dostupnost U. Frakce extrahovaná tímto pufrům se pohybovala v rozmezí 16-48% celkového vyextrahovaného U. Největší výnosy U extrahovaného těmito dvěma činidly byly získány z alkalických půd, což je vysvětleno vysokým pH a obsahem  $\text{CaCO}_3$ , což má za následek tvorbu rozpustných forem, ale také stabilních uranyl-karbonátových komplexů, které snižují sorpci U na půdu. Třetí cílová fáze, extrahovaná směsí 0,1 M  $\text{NH}_2\text{OH}$  v 25% HOAc, byla vázána na redukovatelné oxidy Mn a Fe. Tyto oxidy na sebe mohou navázat kovy pomocí srážení a adsorpce. Vandenhove et al. (2014) uvádí, že největší množství U, extrahovaného třetím činidlem, bylo vázáno na kyselé půdy (11-22%).

**Tab. 3 Přehled extrakčních činidel (Vandenhove et al., 2014); upraveno**

Přehled extrakčních činidel		
Sledovaná frakce	Extrakční činidlo	Reakční doba a teplota
FR1 Vyměnitelné ionty	0,4M MgCl <sub>2</sub>	1 hodina, pokojová teplota
FR2 Karbonáty	NH <sub>4</sub> OAc-HOAc pH=6,6	2 hodiny, pokojová teplota
FR3 Oxidy Fe/Mn	0,1M NH <sub>2</sub> OH v 25%HOAc	6 hodin, 70 <sup>0</sup> C
FR4 Organická hmota	NaClO	1 hodina, 96 <sup>0</sup> C
FR5 Kvantifikace U(VI) U(IV)	1M NaHCO <sub>3</sub>	48 hodin
FR6 U(VI) vázaný na povrch částic	0,05M Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> · 10H <sub>2</sub> O	16 hodin

Pro vylepšení interpretace loužicích experimentů byla po domluvě s konzultantem práce dodatečně provedena alkalická extrakce U pomocí roztoku Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O (borax), tedy alkalickým, ale neoxidačním a nekomplexujícím činidlem. Cílem bylo imitovat pH extrakcí NaHCO<sub>3</sub> a NaClO s tím, že nedojde k oxidaci jako v případě chlornanu ani ke komplexaci jako v případě sody. Navážené 2 g sedimentu (vrt 22) byly smíchány se 40 ml roztoku a následně 16 hodin míchány na válcové míchačce. Suspenze narozdíl od předchozích nesedala ke dnu, což bylo zřejmě způsobeno povrchovým nábojem/nabitím malých částic v pevném podílu suspenze. K filtrování bylo třeba použít odsávání přes keramickou Büchnerovu nálevku a dvě vrstvy filtračních papírů do Erlenmeyerovy baňky. Zbytek sedimentu byl poté analyzován pomocí XRF.

Při vyhodnocování výsledků extrakčních metod je potřeba brát v potaz limity extrakcí (chemických frakcionací). Mezi předpokládanými výsledky a výsledky reálnými mohou být značné rozdíly. Na tento fakt ve své práci upozorňuje Vaněk et al. (2010), který z modelových vzorků (syntetických půd) o známém složení sekvenčně extrahoval thalium. Z jeho práce vyplývá, že slabě kyselá extrakce, která cílí primárně na karbonáty, značně podporuje rozpustnost oxidů Fe(III) a Mn(III,IV) tj. napadá i ferihydrit a goethit. Redukční extrakce cílená na oxidy Fe zase ukázala, že krystalické oxidy Fe se rozpustí jen částečně a k úplnému rozpuštění dojde jen u oxidů amorfních. Z těchto závěrů vyplývá, že je nutné rozlišovat mezi skutečnou frakcí a tzv. operativně definovanou frakcí. Tedy frakcí, ve které jsou zahrnuty produkty rozpustnosti fází, na které daná extrakce primárně necílila, např. ve frakci vyměnitelných iontů se objevují i ve vodě volně rozpustné soli, rozpustí se také část karbonátů. Vaněk et al. (2010) ve své práci rozděluje



tyto operativně definované frakce na: vyměnitelnou/kysele extrahovatelnou (labilní) frakci, redukovatelnou frakci, oxidovatelnou frakci a reziduální frakci.

### **5.3. Laboratorní XRF**

Rentgenová fluorescenční spektroskopie je analytická metoda, která je využívána k identifikaci a kvantifikaci prvků v zájmovém materiálu, především ve vzorcích pevných látek a prášků. Metoda je komerčně využívána od 50. let 20. století a dnes nachází uplatnění ve vědeckém výzkumu i ve výrobních procesech. Principem metody je interakce RTG záření, emitovaného rentgenkou, s měřeným materiálem a následné měření a vyhodnocení sekundárního (fluorescenčního) RTG záření emitovaného materiálem.

Vzorek je při XRF vystaven vysokoenergetickému primárnímu RTG záření, které vyvolá ionizaci atomů prvků zkoumaného materiálu. Při ionizaci dojde k vyražení elektronů z vnitřních elektronových slupek atomu. Vakantní elektronové pozice jsou pak doplněny elektrony z vnějších slupek. Tím dojde ke snížení energie elektronu a tento přebytek energie je uvolněn ve formě kvanta energie - fotonu, tedy sekundárního RTG záření. Sekundární záření je charakterizováno vlnovou délkou, která je pro každý prvek a přeskok mezi dvěma energetickými hladinami v atomu specifická. Prvky jsou charakterizovány souborem emisních čar, které mají danou energii a intenzitu. Ze spektra, konkrétně z intenzit charakteristických záření, lze pak rovněž stanovit kvantitativní zastoupení. Mezi výhody XRF spektrometrie patří její nedestruktivnost a možnost žádné nebo relativně nenáročné přípravy vzorku a měření (www3), přinejmenším v porovnání s rozkladem pro metody atomové spektrometrie. Vzorky zbytků sedimentu po chemických extrakcích byly změřeny ve stolním EDXRF přístroji firmy Malvern Panalytical - Epsilon 3x na Ústavu anorganické chemie Akademie věd ČR v Praze-Řeži. Epsilon 3x umožňuje provádět nedestruktivní prvkovou analýzu práškových, pevných nebo tekutých vzorků.

#### 5.4. Rastrovací elektronový mikroskop a detekční fólie

Elektronová mikrosonda (SEM-scanning electron microscope) je typ elektronového mikroskopu, který zobrazuje povrch vzorku pomocí snímání elektronů a záření po dopadu soustředěného paprsku elektronů. Elektrony interagují s atomy ve vzorku, což má za následek vznik signálů, které obsahují informace o topografii povrchu a složení vzorku. Elektronový paprsek je rastrově snímán a pozice paprsku v kombinaci s detekovaným signálem vytváří obraz. Mikrosonda může rozlišit detaily menší než 1  $\mu\text{m}$ . Celá analýza se provádí ve vakuu.

Pro zobrazení povrchu bylo využito detektoru BSE (zpětně odražených elektronů). Zpětně odražené elektrony jsou proudem elektronů odraženým ze vzorku elastickým rozptylem. Detekce BSE je často využívána při analytickém SEM, protože intenzita BSE signálu je úměrná atomovému číslu vzorku. Těžké prvky odrážejí elektrony silněji než lehké prvky a tím pádem se na snímku zobrazují jako světleji, což lze využít k zjištění kontrastu mezi oblastmi s rozdílným chemickým složením. BSE snímky tak mohou poskytnout informace o distribuci prvků ve vzorku (www4). Elektronová mikrosonda je dále vybavena EDS analyzátozem (energieově disperzní rentgenová spektroskopie), který provádí prvkovou analýzu v reálném čase. Tato metoda je založena na interakci RTG záření a excitaci vzorku, kdy je využito principu, že každý prvek má unikátní atomovou strukturu vyzařující unikátní elektromagnetické emisní spektrum (www5).

Pro zjištění přítomnosti minerálů uranu v sedimentu byly z vrtného jádra jednoho z vrtů (hloubky 45-46 a 46-48), na pobočce ČGS Barrandov, zhotoveny výbrusy, které byly dále pokoveny směsí Au-Pt pro analýzu na mikrosondě. Jelikož při první analýze na mikrosondě nebyly detekovány viditelné minerály U, bylo po konzultaci s Dr. Sulovským přistoupeno k využití detekčních fólií Kodak. Výbrusy jsem položil na detekční fólie pokovenou stranou, na fólii jsem výbrusy obtáhl rýsovací jehlou, označil příslušným číslem a orientací. Takto zatížené byly výbrusy ponechány po dobu 3 měsíců. Stopy zaznamenané detekčními fóliemi nejsou přímo viditelné, musí tedy být zvýrazněny v alkalické lázni. Jako leptací roztok je výrobcem doporučen 10% roztok destilované vody a NaOH. Teplota lázně je doporučena na 60° C. Fólie jsem umístil na nerezový drát

a ponořil do leptací lázně. Leptání probíhá za míchání, přičemž je nutné fólie vizuálně kontrolovat, dokud se neobjeví stopy.

## **5.5. Zrnitostní analýza**

Pro zjištění zrnitosti sedimentu byla použita metoda laserové difrakční granulometrie. Měření jsem provedl na katedře geologie UPOL na analyzátoru Fritsch Analysete 22 MicroTec Plus. Měření proběhlo v rozsahu 0,08-2000  $\mu\text{m}$ . Pro měření zrnitosti byl použit vrt horních 100 cm sedimentu v místě vrtu 22, odkud byly použity vzorky pro chemické extrakce. Vzorky jsem rozdružil ve vodě a posléze naléval suspenzi do ultrazvukové dispergační jednotky analyzátoru. Granulometrickou křivkou semilogaritmickém grafu jsem poté vyjádřil podíly jednotlivých frakcí, tedy obsahy zrn v procentové hmotnosti.

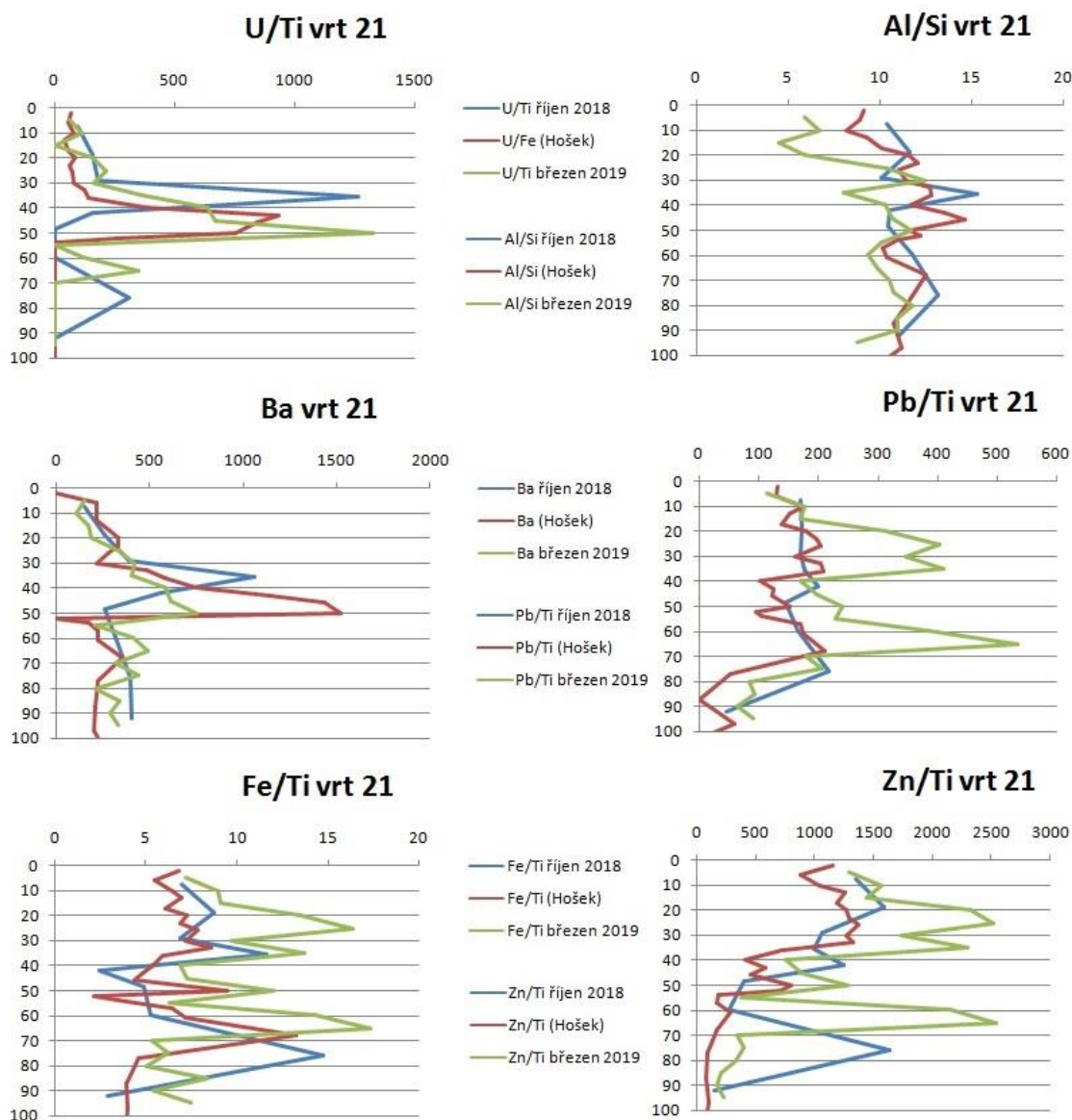
## **6. Výsledky**

### **6.1. Terénní XRF analýzy**

U tří vrtů (21, 22, 23), které byly vybrány a odvrtány na základě výsledků práce Hoška et al. (2018), byla v terénu provedena orientační analýza ručním XRF spektrometrem. Vrty se nachází v jedné linii, která směřuje od nárazového břehu hlavního koryta k malému vedlejšímu korytu na okraji aktivní nivy. Vrty jsou od sebe vzdáleny přibližně 20 m a byly odvrtány do hloubky 100 cm. Vzorky, odebrané na základě terénního měření, byly podrobeny kontrolní XRF analýze v laboratoři s následujícími výsledky. V XRF analýze jsem se soustředil na obsahy U, ale také Pb, Zn, Fe. Dále Ba, které je nemobilní a může sloužit ke stratigrafické kontrole a poměr Al/Si, který lze podle Matyse Grygara et al. (2015) a citací v této práci použít jako proxy zrnitosti.

### 6.1.1. Vrt 21

Vrt 21 leží nejdále od hlavního koryta řeky, u vedlejšího koryta na místě vrtu 24 z práce Hoška et al. (2014). Vrty zde byly odvrtány v listopadu 2017, v říjnu 2018 a březnu 2019. Ve vrtu z října 2018 byl sediment zhutněn o 38 cm v důsledku kompakce sedimentu při vrtání. V březnu 2019 se podařilo díky vyšší vlhkosti půdy odebrat vrt bez kompakce a profil vrtu lze z litologického hlediska popsat následovně: 0-20 cm tvoří vrstva jemně písčité až prachovito-jílovité povodňové hlíny, 20-50 cm je tvoří jílovitý prach a mezi 50 a 100 cm je jádro tvořeno šedou, jílovito prachovou vrstvou s rezavými Fe-konkrecemi. Tato vrstva obsahuje v hloubce 66-67 cm výraznější vrstvu organické hmoty. Z výsledků XRF analýz jsem vytvořil grafy (Obr. 12), kde porovnávám hodnoty mých vrtů, které byly odvrtány v říjnu 2018 (vysušený povrch nivy) a březnu 2019 (promáčený povrch nivy) s hodnotami Hoška et al. (2018). Koncentrace těžkých kovů v ppm jsou vynášeny v poměru ke koncentracím Ti (%). Titan (Ti) zde slouží jako normalizační prvek. V grafu U/Ti můžeme pozorovat migraci U v řádu cca 15 cm mezi říjnem a březnem. Poměr Al/Si lze podle Matyse Grygara et al. (2015) použít jako proxy zrnitosti sedimentu, kdy vysoké koncentrace Si jsou typické pro písčité vrstvy, zatímco vysoké koncentrace Al pro jemný prach a jílové frakce. V grafu Ba pozorujeme shodnou hloubku maximální koncentrace Ba tvořené eventovou vrstvou s radiobarytem, kterou Matys Grygar et al. (2014) a Hošek et al. (2018) připisují povodni z roku 1981. Baryum jako baryt (nebo radiobaryt) nemigruje, lze ho tedy s výhodou použít k hodnocení shody vrtů podle hloubkových profilů jejich prvkového složení. V případě koncentrací Pb, Fe a Zn pozorujeme velmi podobný trend, kdy se maximální hodnoty vyskytují přibližně v místech maxim poměru Al/Si, tedy v místech s vysokým podílem jílových minerálů.

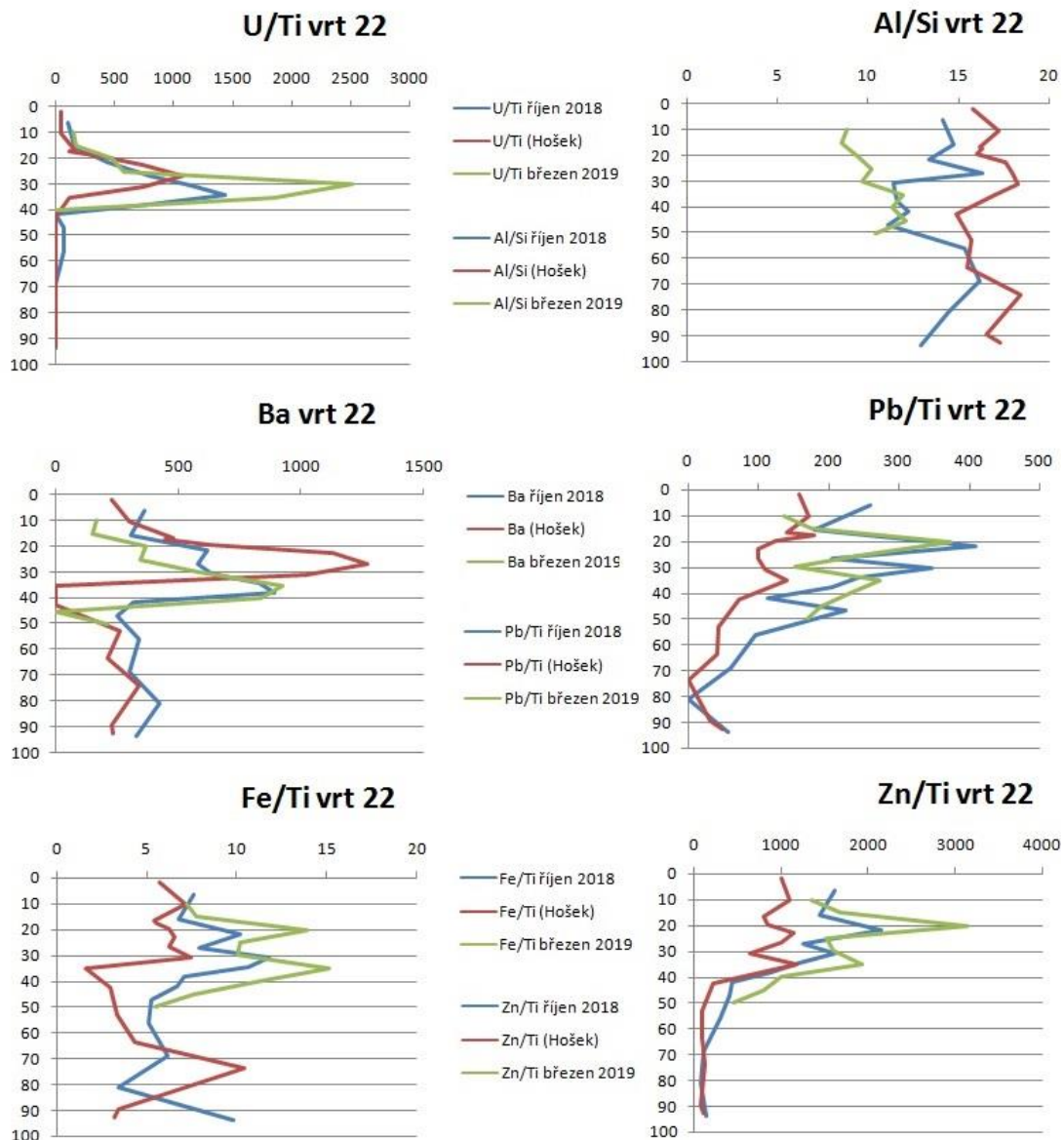


**Obr. 11** Výsledky XRF analýzy z vrtu 21 (ppm)

### 6.1.2. Vrt 22

Vrt 22 se nachází přibližně uprostřed nivy na místě vrtu 28 z práce Hoška et al. (2018). Vrt se nachází uprostřed aktivní říční nivy. Při práci v říjnu byly na tomto místě odebrány vzorky pro extrakce z kopané sondy, v březnu 2019 to v důsledku promáčení půdy nebylo možné a vzorky tak byly odebrány jen z vrtného jádra. Ve vrtu z října 2018 byla při vrtání kompakce 20 cm. V březnu 2019 byl vrt odebrán bez kompakce a litologie lze popsat následovně: v hloubce 0-20 cm se nachází světle hnědý jílovitý prach, v hloubce 40-60 cm se nachází světle šedý jemnější jílovitý prach, mezi 60 a 80 cm je tento sediment rezavý s vysokým obsahem železitých konkréci. Závěr vrtu od 80 do 100

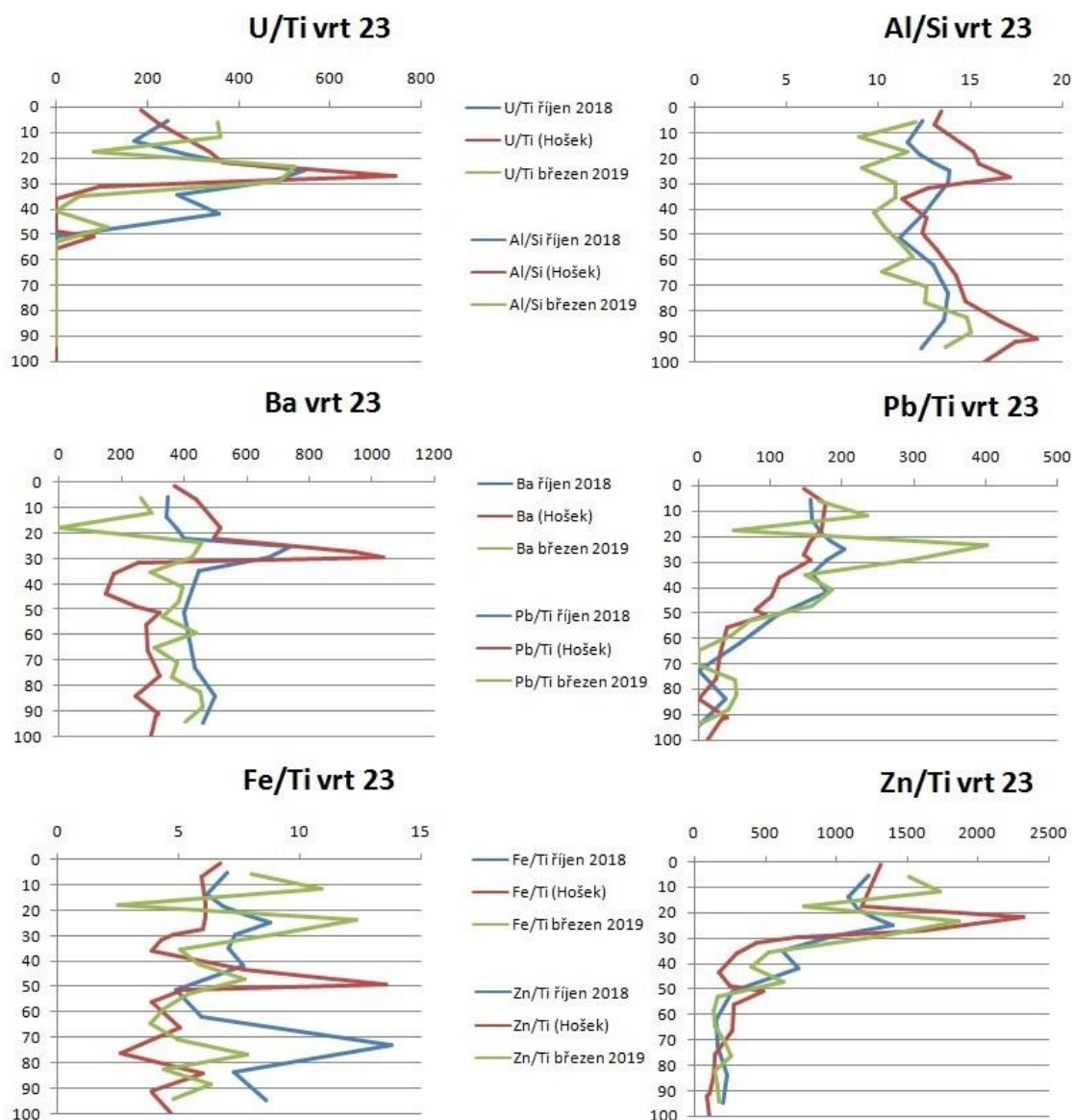
cm je tvořen šedomodrým jílovitým prachem. V případě U pozorujeme maximum v rozmezí 30-37 cm, které přibližně koreluje s eventovou vrstvou Ba, které má maxima v totožné hloubce profilu. V případě Pb a Fe opět pozorujeme trend kumulace přibližně okolo maxima Al/Si v hloubce od 20 do 40 cm. Kumulace Zn se zde jeví jako vrstva při povrchu, s maximem v hloubce 20 cm, která pravděpodobně výrazně nemigruje.



Obr. 12 Výsledky XRF analýzy z vrtu 22 (ppm)

### 6.1.3. Vrt 23

Vrt 23 je nejbliže hlavního koryta Ploučnice, od něhož je vzdálený přibližně 15 m. Odvrtán byl na místě vrtu GP 27 z práce Hoška et al. (2018). Ve vrtu z října 2018 byla kompakce 8 cm a ve vrtu z března 2019 celých 15 cm. Horních 45 cm vrtu bylo tvořeno písčito-prachovitou hlínou, která od 45 cm pozvolně přecházela v jílovitý prach a dále v šedý jemnější jílovitý prach s konkréciemi Fe. V grafech můžeme opět pozorovat shodu maxim hodnot U, tj. nepozorujeme žádnou migraci. Maximum U, je ve stejné hloubce a taktéž bez migrace souhlasně s vrstvou s maximem Ba. Koncentrace Pb a Zn mají velmi podobný průběh s akumulací u horního maxima Al/Si. Obsah Fe se taktéž váže k maximům Al/Si ovšem v celém profilu.



Obr. 13 Výsledky XRF analýzy z vrtu 23 (ppm)

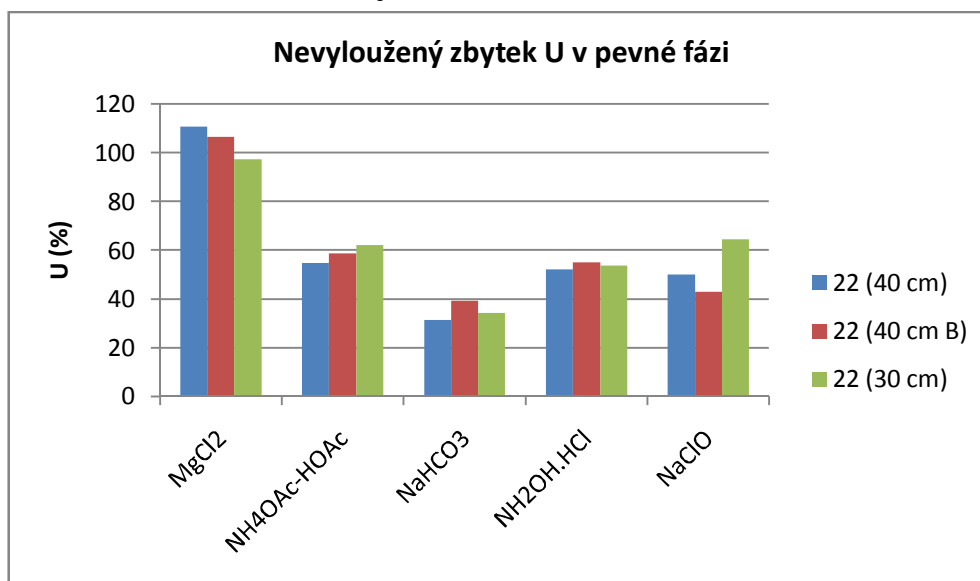
## 6.2. Chemické extrakce a laboratorní XRF

### Kopaná sonda na místě vrtu 22

Vzorky pro extrakce pocházely z kopané sondy na místě vrtu 22. Vzorky z kopané sondy pocházely z hloubek 40cm (severní stěna, 470 ppm U), 40 cm (východní stěna, 350 ppm U), 30 cm (278 ppm). XRF analýza surového sedimentu potvrdila vysoké koncentrace uranu, zjištěné terénním měřením ručním XRF, laboratorní XRF zde naměřilo maximální koncentraci uranu 508 ppm. Sediment byl po oddělení od filtrátu podroben laboratorní XRF. Výsledky v jednotkách cps jsem přepočítal pomocí standardních kalibračních křivek na jednotky ppm. Pomocí laboratorní XRF jsem dále zjistil množství nevyloženého zbytku U v pevné fázi (%). Autoři jako Schultz et al. (1997) doporučují po extrakci analyzovat filtrát pomocí ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), ale jelikož je tato metoda poměrně finančně nákladná, přistoupil jsem k určení množství U v jednotlivých speciích tak, že jsem od celkového množství U v surovém sedimentu (bulku) před extrakcí odečetl nevyložený zbytek U po extrakci, která danou specii extrahovala do filtrátu. Z důvodu různého stupně zamokření nivního sedimentu jsem odběr vzorků pro extrakce provedl na stejném místě (vrt 22) ve dvou etapách, 18. října 2018 a 7. března 2019, aby bylo možné porovnat případné rozdíly způsobené zamokřením půdy. Výsledky jsou uvedeny v následujících kapitolách 6.2.1. a 6.2.2.



### 6.2.1. Extrakce vzorků z října 2018



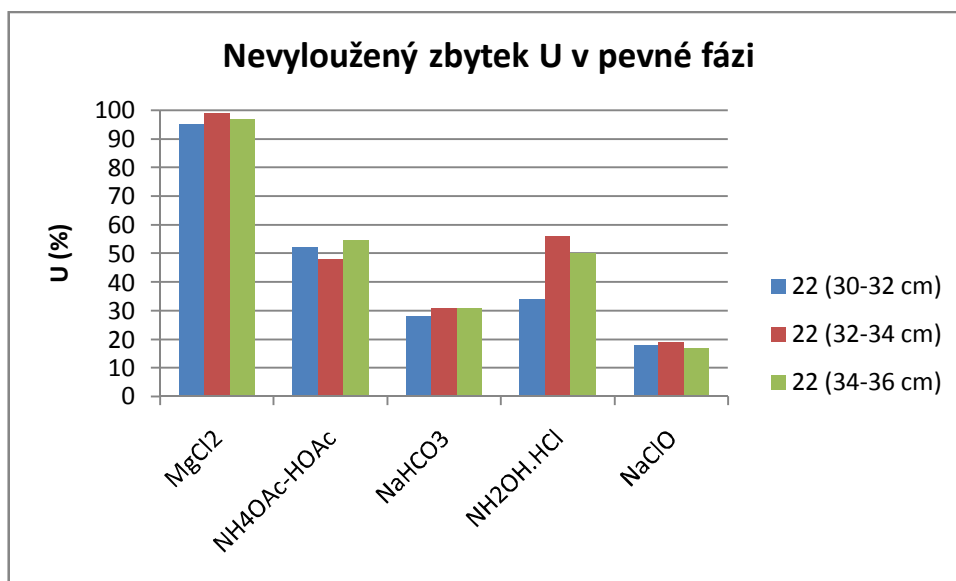
**Obr. 14** Procentuální zastoupení nevyloženého uranu v sedimentu po extrakcích jednotlivými činidly.

Výsledky extrakcí NaHCO<sub>3</sub>, který je podle Routa et al. (2015) vhodným činidlem pro určení poměru množství a poměru oxidačních stavů U (VI) a U (IV) v sedimentu, naznačují, že 65% přítomného U je vázáno v reaktivní formě v oxidačním stavu U(VI) a zbytek je buď vázaný pevněji, nebo je v redukovaném stavu U(IV). Dále bylo zjištěno, že snadno vyměnitelné ionty sorbované na povrchu pevných fází (extrakce MgCl<sub>2</sub>) se v sedimentu vyskytují minimálně nebo vůbec (v rámci nejistoty analýz). Prakticky ve stejném množství je zde uran vázán na oxyhydroxidy Fe (47%) a organickou hmotu (46%). Méně se pak uplatňuje vazba na karbonáty (41%).

**Tab. 4** Koncentrace U (ppm) naměřené v čerstvém sedimentu (bulk) a ve zbytcích sedimentu po provedení extrakcí.

	Bulk	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5
Vzorek		MgCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OAc-HOAc	NH <sub>2</sub> OH.HCl	NaClO	NaHCO <sub>3</sub>
Vrt 22 V stěna 40cm	508	564	279	266	255	160
Vrt 22 S stěna 40cm	486	518	287	268	209	192
Vrt 22 stěna 30cm	289	282	180	156	187	100

## 6.2.2. Extrakce vzorků z března 2019



**Obr. 15** Procentuální zastoupení nevyloženého uranu v sedimentu po extrakcích jednotlivými činidly.

Pro extrakce v březnu 2019 byly použity vzorky z vrtného jádra namísto kopané sondy z důvodu vysoké hladiny vody v době odběru. Laboratorní XRF surového sedimentu opět potvrdilo vysoké koncentrace uranu naměřené ručním XRF v terénu. Maximální koncentrace se nacházela v hloubce 30-32 cm a to 723 ppm.

Výsledky měření XRF po doběhnutí extrakcí ukázaly následující: Po extrakci  $\text{NaHCO}_3$  bylo zjištěno, že 70 % uranu je vázáno v labilní formě v oxidačním stavu U(VI), zbytek pak ve stabilní formě nebo v redukovaném stavu U(IV). Labilní U(VI), který byl extrahován  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  byl změřen na 25% objemu. Ionty sorbované na povrchu pevných částic se zde nachází v zanedbatelném objemu kolem 3 %. Uran, vázaný na karbonáty, byl změřen na 48 % objemu. Podobné množství uranu se vázalo na oxyhydroxidy Fe, přičemž v této specii bylo změřeno 53 % U. Největší množství uranu bylo navázáno na organickou hmotu, a to 82 %.

**Tab. 5 Koncentrace U (ppm) naměřené v čerstvém sedimentu (bulk) a ve zbytcích sedimentu po provedení extrakcí.**

	Bulk	FR1	FR2	FR3	FR4	FR5	FR6
Vzorek		MgCl <sub>2</sub>	NH <sub>4</sub> OAc-HOAc	NH <sub>2</sub> OH·HCl	NaClO	NaHCO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O
Vrt 22, 30-32	723	691	201	132	84	69	373
Vrt 22, 32-34	637	627	191	223	47	103	359
Vrt 22, 34-36	592	577	198	183	57	36	227

### 6.3. Minerální složení

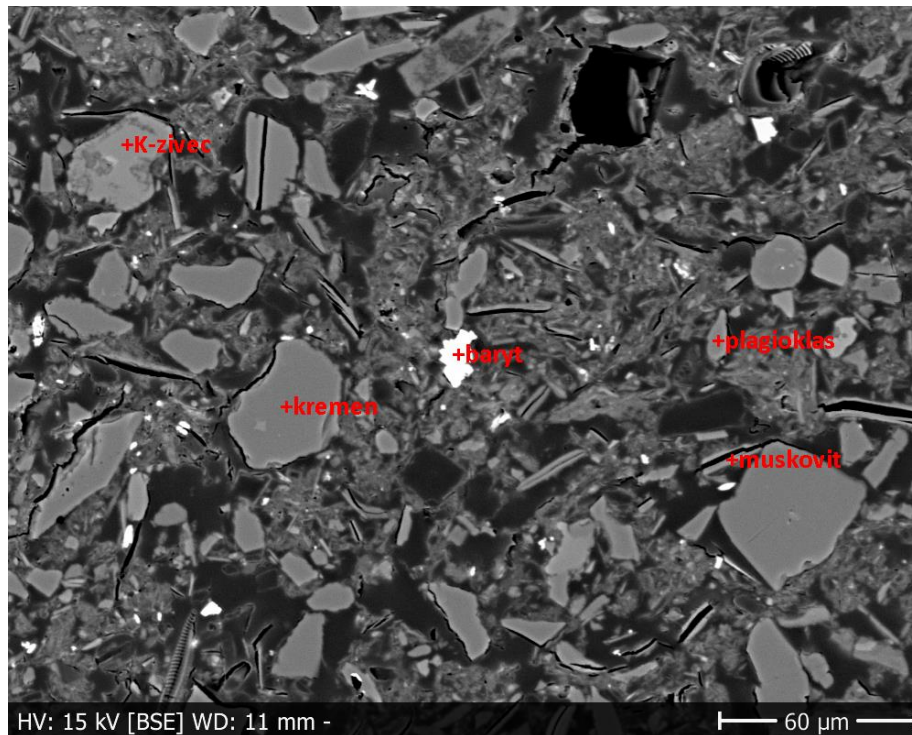
Pro analýzu prvkového, respektive minerálního složení byla využita mikrosonda s detektorem BSE (zpětně odražených elektronů). BSE snímky mi poskytly informace o distribuci minerálů v sedimentu. Analyzovaly se vzorky odebrané na podzim roku 2017. Byly zhotoveny celkem 4 výbrusy, z toho 2 z hloubky 45-46 cm a 2 z hloubky 46-48, které byly dále pokoveny směsí Au/Pt a analyzovány na mikrosondě. Mikrosonda poskytla snímky výbrusů a pomocí EDS analyzátoru určila prvkové (minerální) složení. Na snímcích lze pozorovat, že těžké prvky odrážejí elektrony silněji než lehké prvky a tím pádem se na snímku zobrazují světleji, tohoto kontrastu mezi oblastmi s rozdílným chemickým složením lze využít k rozlišení minerálních fází. Jelikož se při prvním měření na mikrosondě nepodařilo zachytit minerály uranu, přistoupil jsem k použití detekčních fólií (viz. kapitola 5.4.).

#### 45-46 cm

Analýzou byly ve výbrusu z metráže 45-46 cm zjištěny tyto minerály: křemen, chlorit, biotit, K-živec, plagioklas, pyroxen, baryt, apatit. Bohužel se nepodařilo zachytit žádné minerály U, o kterém podle snímků a prvkové mapy předpokládám v souladu s výsledkem zobrazení detekčních fólií, že je rozptýlen v jemné frakci, konkrétní formy navázání U na složky sedimentu pomohly určit chemické extrakce.

## 46-48 cm

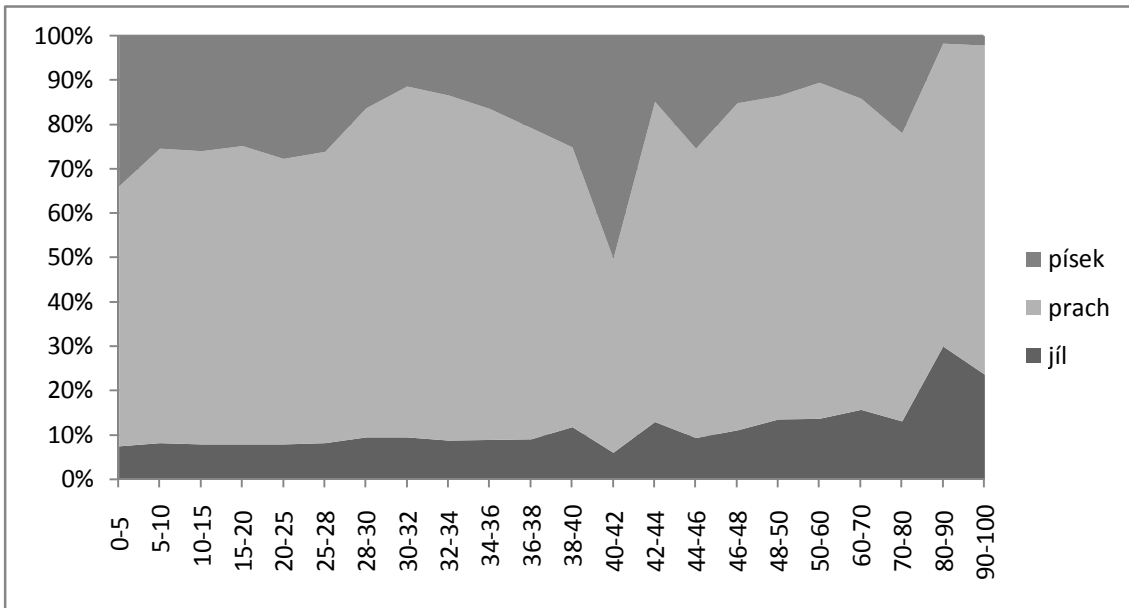
Analýzou byly ve výbrusu z metráže 46-48 cm určeny tyto minerály: křemen, K-živec, albit, muskovit, zirkon, ilmenit, pyroxen, monazit, baryt. Ani v tomto výbrusu se nepodařilo zachytit akumulace U.



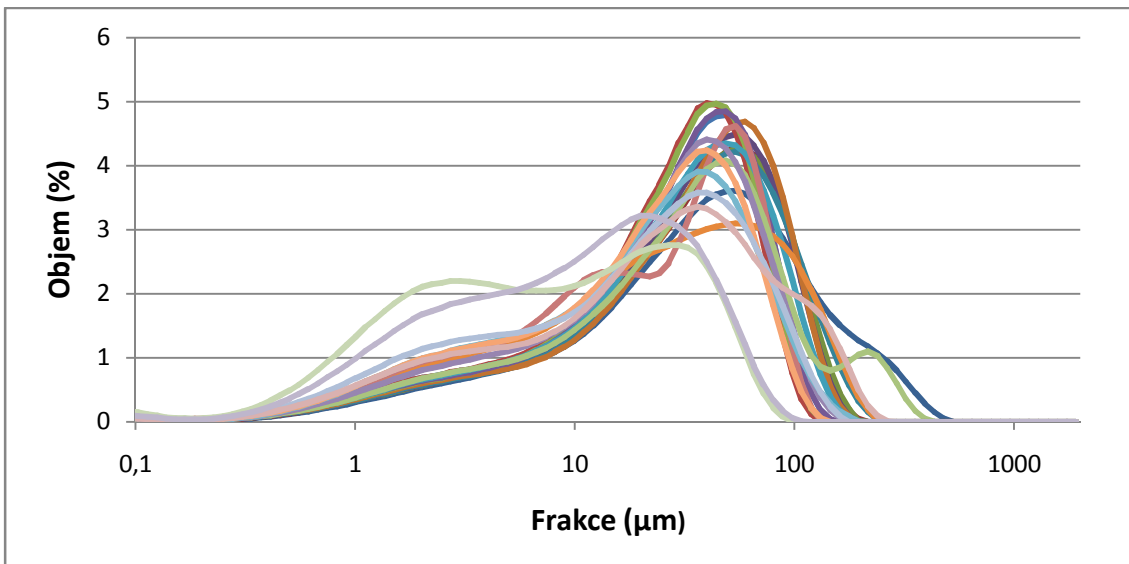
Obr. 16 Výbrus z vrtu 21, metráže 45-46 cm; foto z mikrosondy.

## 6.4. Zrnitostní analýza

Laserová difrakční granulometrie jádra z vrtu 22 ukázala následující: V téměř celé hloubce vrtu, s výjimkou metráže 40-42 cm s převahou písku, pozorujeme jako dominantní prachovitou frakci (v průměru 68,5 %), s maximem 78,9 % v metráži 30-32 cm. Písečná frakce je průměrně zastoupena z 19,9 % s maximem v metráži 40-42 cm (50,2 %). Nejmenší zastoupení má v profilu jílovitá frakce s průměrným zastoupením přibližně 11,6 %, s maximem v metráži 80-90 cm, kde je zastoupena z 30 %.



Obr. 17 Procentuální poměr jednotlivých frakcí v hloubkovém profilu vrtu 22.



Obr. 18 Křivka distribuce jednotlivých frakcí.

## 7. Diskuze

Na počátku práce byla určena tři místa probíhající v linii napříč aktivní říční nivou, kde byly v předchozím výzkum Hoška et al. (2018), odebrány vrty a změřeny obsahy U a dalších těžkých kovů vyskytujících se v sedimentech na lokalitě Boreček. Kromě uranu jsem se soustředil zejména na obsahy Pb, Zn, Fe, Ba a v neposlední řadě na poměr Al/Si, který, jak vyplývá z práce Matyse Grygara et al. (2015), může sloužit jako proxy zrnitosti ke stratigrafické kontrole.

Měření ručním XRF jsem provedl na třech místech, ve dvou etapách v říjnu 2018 a březnu 2019, kde byly odvrtny vrty 21, 22 a 23 ve směru od okraje aktivní nivy směrem k aktivnímu korytu Ploučnice. Vrty byly záměrně situovány do maxim znečištění v rámci celé nivy, které zjistil Hošek et al. (2018).

Při první terénní práci jsem odebral vzorky pro výrobu výbrusů z místa vrtu 21. Výbrusy pocházely ze sedimentu z hloubek 45-46 a 46-48 cm. Výbrusy jsem podrobil analýze pod rastrovacím elektronovým mikroskopem. Prvotním přislíbem využití této metody bylo získání chemického, resp. minerálního složení sedimentu, ale hlavně případné zjištění přítomnosti zrn U-minerálů, pokud by byly dostatečně velké. Mikrosonda se neukázala jako vhodný prostředek k získání dat o přítomnosti uranu, ale poskytla informace o minerálech vyskytujících se v sedimentu, jako např. křemen, chlorit, biotit, K-živce, plagioklas, pyroxen, baryt nebo apatit. Minerály jako jílové minerály, živce, slídy, aj. pocházejí, jak uvádí Kühn (1996), z křídových sedimentů a neovulkanitů nebo vznikají jejich zvětráváním. Část minerálů pravděpodobně z ještědského krystalinika, zejména z diabasů (Kühn, 1996). Pro zjištění a případnou lokalizaci uranových minerálů jsem využil detekční fólie. Při použití této metody jsem předpokládal, že se na fóliích objeví stopy přítomnosti uranu, podle kterých bych mohl minerály uranu vyhledat pod mikrosondou, avšak tato metoda nepřinesla výsledky v podobě detekovatelných stop. Z tohoto důvodu jsem k další analýze výbrusů nepřistoupil, protože předpokládám, že uran je v sedimentu rozptýlen v jemné frakci.

Další metodou byla terénní analýza vrtů ručním XRF, která mi poskytla data o koncentracích U a dalších zájmových prvků, ale také hloubku, ve které se tyto prvky

nachází. Získaná data jsem pak mohl porovnat s daty z práce Hoška et al. (2018), ale také jsem provedl vzájemné porovnání mých měření, která proběhla v říjnu 2018 (suchý sediment) a v březnu 2019 (podmáčený sediment po zimních srážkách), a od kterých jsem si sliboval zjištění případných rozdílů v hloubkách U a zájmových prvků způsobených migrací. V případě vrtu 21, který je nejvzdálenější aktivnímu korytu, je mezi říjnovým a březnovým měřením rozdíl v hloubkách maxim koncentrací uranu přibližně 15 cm, stejně tak je ovšem velký rozdíl u maxim Ba, u kterého se nepředpokládá migrace. Lze tedy předpokládat, že v případě U rozdíl není způsoben migrací, ale tím, že vrty nebyly umístěny ve zcela stejných místech. Niva navíc v době ukládání této vrstvy nebyla dokonale plochá, stejně jako není zcela plochá ani v současnosti. V případě prvků Pb, Fe a Zn, které mají taktéž antropogenní původ, jsem našel shodu maximálních koncentrací v hloubkách 25-35 a 65 cm, které se přibližně shodují s maximy poměru Al/Si, z čehož lze usuzovat, že se tyto kovy váží na jílové minerály. U vrtu 22, ze kterého jsem odebíral vzorky pro chemické extrakce, ukazují výsledky XRF rozdíl v hloubkách maximálních koncentrací U přibližně 5 cm. Stejně tak můžeme pozorovat posun v případě Ba. Opět předpokládám, že nedošlo k migraci U, ale výškový rozdíl je dán jen mírně odlišnou stratografií srovnávaných vrtů. V případě Pb, Fe a Zn opět pozoruji shodu v hloubkách maximálních koncentrací, která přibližně koreluje s křivkou Al/Si. Data z vrtu 23 taktéž nenaznačují migraci U, jehož maximum se nachází v obou případech (říjen, březen) ve stejné hloubce (25 cm). Prvky Pb a Zn se vyznačují téměř identickým průběhem hloubkových křivek s maximy okolo 22 cm hloubky, kde má jedno z maxim i křivka Fe.

Ve vybraných vzorcích z místa vrtu 22 byl zjišťován obsah U, ale také způsob jeho vazby pomocí chemických extrakcí. Pro tuto práci byla vybrána extrakční činidla podle prací Vandenhove et al. (2014), Routa et al. (2015) a Schultze et al. (1998). Výše zmínění autoři používali metodu sekvenční extrakce. Ve své práci jsem využil činidla v jednotlivých krocích a neprováděl extrakce sekvenčně, protože jak uvádí Kühn (1996), extrakce a zejména sekvenční není stoprocentní a je zatížena velkou chybou. To je dáno vlastnostmi pevné fáze a stopových prvků, jejichž vlastnosti se vždy trochu liší. Při extrakci může docházet jak k neúplnému vyloužení prvků z pevné fáze, na kterou příslušné činidlo cílilo, tak k narušení stabilnějších pevných fází, které by v daném činidle měly být stabilní, k čemuž ve své práci došel např. Vaněk et al. (2010). V případě U jsme

se s T. Matysem Grygarem obávali jeho značné reaktivity – lze předpokládat, že např. při redukční extrakci nedojde jen k rozpuštění oxidů Fe, ale také k redukci U(VI) na nerozpustný U(IV), který se může snadno adsorbovat na nějakou jinou složku sedimentu. Poté provedená oxidační extrakce by pak neuvolnila jen původní formy U(IV), ale teprve by rozpustila i formy U(IV) vzniklé během extrakční reakce z U (VI). Takové komplikace běžné extrakční metody neberou v potaz, protože prvky, na které tyto metody byly používány, např. Cu, Pb a Zn, se extrakčními činidly neredukují.

Většina autorů, jako např. Schultz et al. (1998) standardně doporučují po extrakci analyzovat filtrát pomocí ICP-MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), ale z důvodu finanční nákladnosti metody jsem přistoupil k určení množství U v jednotlivých speciích tak, že jsem od celkového množství U v surovém sedimentu („bulku“) před extrakcí odečetl nevyložený zbytek U po extrakci, která danou specii extrahovala do filtrátu.

Extrakcemi bylo ze vzorků sedimentu vylouženo několik frakcí, které by měly ideálně reprezentovat U vázaný: 1) ve formě snadno vyměnitelných iontů na povrch pevné fáze (FR1 viz. tabulky 3-4), 2) U vázaný na karbonáty (FR2), 3) U vázaný na oxihydroxidy Fe (FR3), 4) U vázaný na organickou hmotu (FR4) podle konvenčních extrakčních schémat. K extrakcím jsme navíc zvolili U vázaný v oxidačním stavu U(VI) extrakcí hydrogenukarbonátem (FR5) a v jednom případě i kontrolní extrakci alkalickým činidlem (FR6). Extrakce jsme prováděli se vzorky z října 2018 (FR1–FR5) a března 2019 (FR1–FR6). Výsledky procentuálního navázání U na jednotlivé frakce byly zjištěny měřením laboratorním XRF. Výsledky extrakcí frakce volně vyměnitelných iontů (FR1) se v případě říjnových a březnových vzorků výrazně nelišily, maximální objem těchto iontů se pohyboval kolem 3 %. V případě karbonátové frakce (FR2) lze pozorovat mezi extrakcemi říjnových a březnových vzorků rozdíl, kdy v říjnových bylo na karbonátovou frakci navázáno 41 % U, zatímco v březnových 48 %. Výrazný rozdíl pozorujeme v chlornanové frakci (FR4), kdy v říjnových vzorcích byl objem U změřen na 46 %, zatímco v březnových na 82 % objemu. Z toho lze usuzovat, že v období mezi říjnem (suchá niva) a březnem (podmáčená niva), se přesunula část U do redukováného stavu, a tedy více U se rozpustilo touto oxidační extrakcí.



Výsledky nově provedených extrakcí lze srovnat s výsledky, které získal Kühna (1996) před více než dvaceti lety. Frakce volně vázaných iontů U (FR1) se ve vzorcích z října vyskytovaly v zanedbatelném množství a stejně tak ve vzorcích z března byly zastoupeny pouze 3 %, stejně jako v práci Kühna (1996). Z výsledků je dále zřejmé, že významná je zde vazba na oxyhydroxidy Fe (říjen 47 %, březen 53 %), což se shoduje s výsledky Kühna (1996), který taktéž zjistil významnou vazbu na oxyhydroxidy Fe. Velký význam má podle Kühna (1996) také vazba na organickou hmotu (přesněji v oxidovatelné formě), což mnou získané výsledky potvrzují – množství U vyextrahovaného NaClO (FR4) bylo vyšší než množství vyextrahované redukčně (FR3). Tyto výsledky jsou ve srovnání podobné výsledkům Kühna (1996), tzn. že za přibližně 20 let nedošlo k výrazné změně forem U v sedimentu.

Extrakce březnových vzorků byly doplněny extrakcí  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  (alkalické neoxidační nekomplexující činidlo), kterým mohl být extrahován jen U(VI), a to pouze U(VI) vázaný jen na povrchu částic, jelikož v daném prostředí nedochází k narušení běžných nosičů U ani jiných rizikových prvků. S jistotou lze říct, že ne U vázaný na karbonáty a oxidy Fe, protože ty se alkalickými činidly nenarušují (Matys Grygar, ústní sdělení 2019). Při extrakci tetraboritanem (FR6), tak nedochází k oxidaci jako u NaClO, ani k tvorbě komplexů jako v případě  $\text{NaHCO}_3$ , ale pH všech těchto činidel je srovnatelné, tedy alkalické. Nejreaktivnější U(VI), uvolněný tetraboritanem (FR6) je v sedimentu zastoupen jen 25 %. Toto množství je třeba odečíst od frakce U vyextrahované NaClO (FR4), aby bylo možné odhadnout, kolik U se v alkalickém prostředí rozpustí jen v důsledku oxidace (přibližně 57 %)

Pro nivní prostředí je z hlediska mobilizace patrně nejnebezpečnější vazba U na karbonáty, nebo obecněji obsah FR2, k jehož uvolnění stačí snížení pH. Nivní půda je mírně kyselá a její pH se mění podle redoxního stavu (výšky hladiny vody). Karbonátová frakce byla dosti vysoká před dvaceti lety (Kühn, 1996). Mnou naměřené koncentrace v této frakci se pohybují až kolem hodnot 200 ppm. Tato frakce tedy představuje potenciál pro migraci U v nivním prostředí.

Z místa vrtu 22 jsem odebral také vrt pro zrnitostní analýzu, kterou jsem provedl na katedře geologie UPOL metodou laserové difrakční granulometrie. Výsledky jsem vyhodnotil pomocí Wentworthovy zrnitostní klasifikace, kdy jsem frakce rozdělil na jíl,

prach a písek. V téměř celé hloubce vrtu, s výjimkou metráže 40-42 cm s převahou písku, pozorujeme jako dominantní prachovitou frakci, jejíž průměrná hodnota činí 68,5 % (maximum 78,9 %). Následována je frakcí písčitou, jejíž průměrná hodnota činí 19,9 % (maximum 50,2 %). Nejmenší zastoupení má v profilu jílovitá frakce s průměrným zastoupením přibližně 11,6 % (maximum 30%). Sediment, ve kterém jsou vysoké koncentrace U, tedy obsahuje relativně málo písku, což je pro stabilitu tohoto prvku v sedimentu dobré, protože v písčitých, vodou propustných sedimentech polutanty ochotně migrují.

Pro celkové posouzení migrace U v nivních sedimentech na lokalitě Boreček, je ale kromě potenciálu k migraci nutné posoudit její případný důsledek, tedy změnu hloubky U maxima v průběhu času. Hloubkové profily z vrtů odebraných Hoškem v roce 2017 a mnou v říjnu 2018 a březnu 2019 neukazují na změny hloubky maximálních koncentrací U. Změny polohy maxima U v řádu zhruba 15 cm, jsem pozoroval na profilu vrtu 21 (Obr. 12), kde ale spíš než o migraci šlo o důsledek mírné odchylky v poloze srovnávaných vrtů, jak je vysvětleno ve výsledkové části. Hloubka maxima U se totiž ve všech případech kryje s hloubkou maxima nemigrujícího Ba.

## 8. Závěr

Práce se zabývá uranem kontaminovanými sedimenty údolní nivy řeky Ploučnice. Studovaná lokalita Boreček se nachází přibližně 4 km jihozápadně od města Mimoně a její sedimenty jsou významně kontaminovány uranem, zinkem a dalšími rizikovými prvky. Kontaminace je výrazně ovlivněna antropogenní činností, zejména těžbou uranu v oblasti Stráže pod Ralskem výše po proudu řeky. Studium kontaminace na této lokalitě se již v 90. letech minulého století zabýval Kühn (1996), na jeho práci dále navázali např. Matys Grygar et al. (2014), Majerová et al. (2013) nebo Hošek et al. (2018).

Cílem této práce bylo přispět k pochopení vazby uranu na složky sedimentů na této lokalitě, k čemuž bylo využito metod terénního a laboratorního XRF, chemických extrakcí, dále analýz na elektronové mikrosondě a laserovém granulometru. Uran, uložený v sedimentech nivy Ploučnice, představuje skrytou ekologickou zátěž. Zjištění distribuce vazeb U na jednotlivé frakce sedimentu, je užitečné pro určení případného rizika uvolnění U do spodních vod a jeho následnému vystavení lidem, ostatním živým organismům a v neposlední řadě dalšímu znečištění po proudu řeky. Uran je v sedimentu v tak jemně rozptýleném stavu, že se analýzou na mikrosondě nepodařilo přímo zobrazit jeho nosiče.

Výsledky chemických extrakcí ukázaly, že část U je v nivních sedimentech potenciálně mobilní v mírně kyselém prostředí, což představuje možnou budoucí hrozbu. Výsledky této práce, ale neukazují, že by v období mezi říjnem 2018 a březnem 2019 došlo k migraci maxima U. Chemické extrakce neukázaly při srovnání s více než 20 let starými výsledky Kühna (1996) výrazné změny vazby U v sedimentu, ale byla zjištěna změna speciace U mezi říjnem 2018 a březnem 2019, která by patrně stála za další výzkum.

## 9. Použitá literatura

Barnett M. O., Jardine P. M., Brooks S. C. (2002): U(VI) Adsorption to Heterogeneous Subsurface Media: Application of a Surface Complexation Model. – *Environmental Science and Technology*, 36, 937-942.

Clark I. (2015): *Groundwater Geochemistry and Isotopes*. – CRC Press, Boca Raton.

Čech S. (2011): Palaeogeography and stratigraphy of the Bohemian Cretaceous basin (Czech Republic) - an overview. – In: *Geologické výzkumy (nejen na Moravě a ve Slezsku)*, 18(1). Získáno z <https://journals.muni.cz/gvms/article/view/1676>

Ekert V., Mužák J. (2010): Mining and remediation at the Straz pod Ralskem uranium deposit. – *GeoScience Engineering, VŠB, Volume LVI, No. 3 - Special Issue*.

Elznicová J., Matys Grygar T., Popelka J., Sikora M., Novák P., Hošek M. (2019): Threat of Pollution Hotspots Reworking in River Systems: Case Study of the Ploučnice River (Czech Republic). – *International Journal of Geo-Information*, 8-37.

Herčík F., Herrmann Z., Valečka J. (1999): *Hydrogeologie české křídové pánve*. – Český geologický ústav, Praha.

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

Hošek M., Matys Grygar T., Elznicová J., Faměra M., Popelka J., Matkovič J., Kiss T. (2018): Geochemical mapping in polluted floodplains using in situ X-ray fluorescence analysis, geophysical imaging, and statistics: Surprising complexity of floodplain pollution hotspot. – *Catena*, 171, 632-644.

Kühn J. (1996): *Distribuce uranu a vybraných těžkých kovů v sedimentech údolní nivy Ploučnice*. – Disertační práce, Přírodovědecká fakulta Karlovy univerzity, Praha.

Matys Grygar T., Elznicová J., Bábek O., Hošek M., Engel Z., Kiss T. (2014): Obtaining isochrones from pollution signals in a fluvial sediment record: A case study in a uranium-polluted floodplain of the Ploučnice River, Czech Republic. – *Applied Geochemistry*, 48, 1-15.

Matys Grygar T., Elznicová J., Tůmová Š., Faměra M., Balogh M., Kiss T. (2015): Floodplain architecture of an actively meandering river (the Ploučnice River, the Czech Republic) as revealed by the distribution of pollution and electrical resistivity tomography. – *Geomorphology*, 254, 41-56.

Malkovský M. (1974): *Geologie české křídové pánve a jejího podloží*. – Oblastní regionální geologie ČSR, Academia, Praha.

Majerová L., Matys Grygar T., Elznicová J., Strnad L. (2013): The Differentiation between Point and Diffuse Industrial Pollution of the Floodplain of the Ploučnice River, Czech Republic. – *Water, Air and Soil Pollution*, 224: 1688, 2-20.

Pauliš P., Kopecký S., Černý P. (2007): Uranové minerály České republiky a jejich naleziště: Uranmineralien der Tschechische Republik und ihre Fundstellen. – Kuttna, Kutná Hora.

Petrová Š., Soudek P., Vaněk T. (2013): Remediacce oblastí těžby uranu v České republice. – *Chemické listy*, 107, 283-291.

Rout S., Ravi P. M., Kumar A., Tripathi R. M. (2015): Study on speciation and salinity-induced mobility of uranium from soil. – *Environmental Earth Sciences*, 74, 2273-2281.

Schultz M. K., Burnett W. C., Inn K. G. W., Thomas J. W. L., Lin Z. (1995): Conference Report: NIST Speciation Workshop - Gaithersburg, MD June 13-15, 1995. – *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology*, 101, 5.

Schultz M. K., Burnett W. C., Inn G. W. (1998): Evaluation of a Sequential Extraction Method for Determining Actinide Fractionation in Soils and Sediments. – *Journal of Environmental Radioactivity*, 40, 155-174.

Slezák J. (2001): Historie těžby uranu v oblasti Stráže pod Ralskem v severočeské křídě a hydrogeologie. – *Sborník geologických věd. ČGÚ, Praha*.

Štor T., Sádlo J., Abraham V., Martínek K. (2016): Změny fluvialního stylu během svrchního pleistocénu a holocénu na příkladu nivy řeky Ploučnice v severních Čechách. – *Geoscience Reports, Czech Geological Survey*, 49, Praha.

Vandenhove H., Vanhoudt N., Duequéne L., Antunes K., Wannijn J. (2014): Comparison of two sequential extraction procedures for uranium fractionation in contaminated soils. – *Journal of Environmental Radioactivity*, 137, 1-9.

Vaněk A., Grygar T., Chrastný V., Tejnecký V., Drahotka P., Komárek M. (2010): Assessment of the BCR sequential extraction procedure for thallium fractionation using synthetic mineral mixtures. – *Journal of Hazardous Materials*, 176, 913-918.

#### **Internetové zdroje:**

www1: Geoportál Libereckého kraje. Charakteristika území. Geomorfologie. Dostupné z: <https://prvk.kraj-lbc.cz/geomorfologie> (cit. 7. 4. 2019)

www2:                      Mapy.                      Seznam.                      Dostupné                      z:  
<https://mapy.cz/zakladni?x=14.7088011&y=50.6301325&z=17&base=ophoto&source=ward&id=13620&q=Bore%C4%8Dek> (cit. 7. 4. 2019)

www3: Lacina P. (2017): Využití rentgenové fluorescence pro on-site stanovení rozsahu kontaminace na základě detekce prvkového zastoupení v zeminách-případové studie. Dostupné z: [https://www.geotest.cz/underwood/download/files/lacina\\_geochemia\\_2017.pdf](https://www.geotest.cz/underwood/download/files/lacina_geochemia_2017.pdf) (cit. 7. 4. 2019)

www4: Wikipedia. Main page. Read. Scanning electron microscope. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning\\_electron\\_microscope](https://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope) (cit. 7. 4. 2019)

www5: Wikipedia. Main page. Read. Energy-dispersive X-ray spectroscopy. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy) (cit. 7. 4. 2019)

## Seznam obrázků

Obr. 1 Geomorfologické členění libereckého kraje (www1).....	8
Obr. 2 Řez zájmovým územím s vyznačenými zvodněmi a kontaminací (Ekert a Mužák, 2011), upraveno. ....	10
Obr. 3 Geologická mapa zájmového území, měřítko 1:200 000 (Kühn, 1996); upraveno .....	13
Obr. 4 Ortofotomapa lokality Boreček (www2). ....	16
Obr. 5 Topografické úrovně nivy na lokalitě Boreček; C) říční terasa, D) opuštěná holocenní niva, E) aktivní niva; (Matys Grygar et al., 2014) .....	18
Obr. 6 Speciace U(VI) v závislosti na pH: rozpuštěné specie (krátká šrafa), adsorbované specie (dlouhá šrafa), celková adsorbovaná koncentrace (plná čára) (Barnett et al., 2002). ....	22
Obr. 7 Uranové doly a ložiska uranových rud a podíl těžebních oblastí na produkci uranu v letech 1946-2004 (Petrová et al., 2013). ....	23
Obr. 8 Mapa lokality úpravny a chemické těžby Stráž pod Ralskem (Petrová et al., 2013).....	26
Obr. 9 Povrchová gama aktivita. Vyznačené vrty, kde byly odebrány vzorky sedimentů: VRT21 (GP24), VRT22 (GP28), VRT23 (GP27) (Hošek, 2014); upraveno. ....	28
Obr. 10 Chemické extrakce na válcové míchače.....	31
Obr. 11 Výsledky XRF analýzy z vrtu 21 (ppm) .....	37
Obr. 12 Výsledky XRF analýzy z vrtu 22 (ppm) .....	38
Obr. 13 Výsledky XRF analýzy z vrtu 23 (ppm) .....	39
Obr. 14 Procentuální zastoupení nevyloženého uranu v sedimentu po extrakcích jednotlivými činidly. ....	41
Obr. 15 Procentuální zastoupení nevyloženého uranu v sedimentu po extrakcích jednotlivými činidly. ....	42
Obr. 16 Výbrus z vrtu 21, metráže 45-46 cm; foto z mikrosondy.....	44
Obr. 17 Procentuální poměr jednotlivých frakcí v hloubkovém profilu vrtu 22.....	45
Obr. 18 Křivka distribuce jednotlivých frakcí.....	45