

# DYNAMIKA TĚŽKÝCH KOVŮ V SYSTÉMU NOVOMLÝNSKÝCH NÁDRŽÍ

## Dynamics of heavy metals in Nové Mlýny basins

Pavel Ondráček<sup>1</sup>, Josef Zeman<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ENVI-AQUA, s. r. o., Blatného 1, 616 00 Brno, e-mail: enviaqua@sky.cz

<sup>2</sup>Katedra mineralogie, petrologie a geochemie, PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno

(34-12 Pohořelice, 34-21 Hustopeče)

**Key words:** dynamics, geochemical modeling, mass balance, water

### Abstract:

The concentrations of heavy metals in Nove Mlyny basins were monitored during period of one year. There were evaluated concentration profiles of Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn across basins, calculated mass balance and performed thermodynamic modeling of stability for each heavy metal. The main results are as follows: heavy metal concentrations are higher during cold period of year; the net mass balance is well balanced, the main fraction of each heavy metal is in water as free ion and concentrations of heavy metals in bottom sediments are higher in inflows than in basin sediments. The changes of heavy metals concentrations in water are very fast during the year, the periods of concentration increase are followed by concentration drop, and retention is replaced by release of metals. The net result depends on their reciprocal proportions. In general the Nove Mlyny basins display very stabilizing effect on river system.

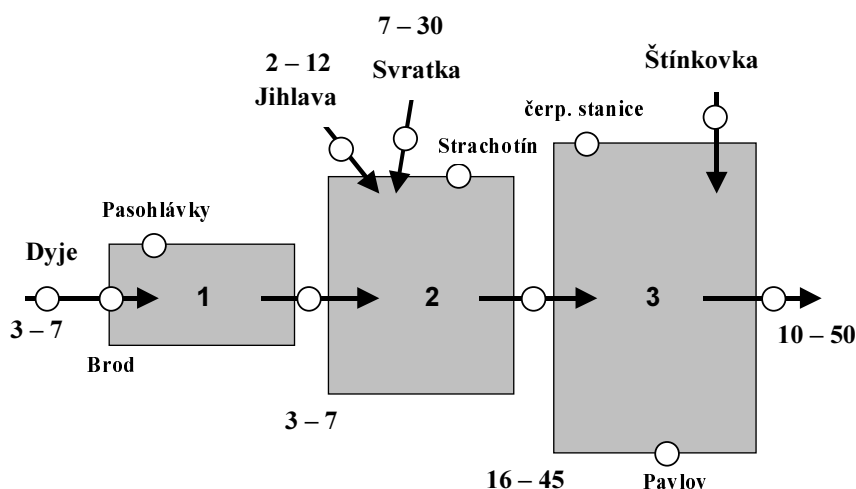
### Úvod

Studium dynamiky těžkých kovů Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn v systému Novomlýnských nádrží bylo řešeno v rámci úkolu "Monitoring změn přírodního prostředí Novomlýnských nádrží", který zpracovávala Agentura ochrany přírody a krajiny, středisko Brno.

V průběhu dvanáctiměsíčního sledování kvality vod a sedimentů Novomlýnských nádrží bylo v období únor 1995 až leden 1996 realizováno 12 sérií vzorkování povrchových vod a 2 série vzorkování recentních sedimentů systému nádrží.

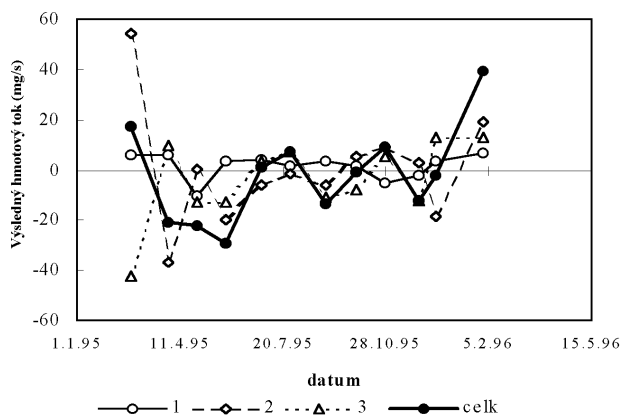
Odběrová místa byla lokalizována tak, aby byly pokud možno zachyceny všechny významné vstupy a výstupy do a ze systému. Konkrétně šlo o hlavní přítoky (Dyje, Jihlava, Svatka a Štítkovka), odtok Dyje z třetí nádrže a propustě mezi nádržemi. Doplnující vzorkování bylo prováděno z hladiny jednotlivých nádrží a to tak, aby byly zachyceny změny chemismu jak v klidných stojatých vodách, tak i v místech zvýšeného proudění vody. Schéma systému Novomlýnských nádrží s lokalizací odběrových míst je zřejmé z obr. 1.

Vzorky vod i sedimentů byly analyzovány laboratoří



Obr. 1 - Schéma systému Novomlýnských nádrží. Legenda: 1 - horní nádrž, 2 - střední nádrž, 3 - spodní nádrž; čísla u označení řek jsou rozsahy průtoků v m<sup>3</sup>/s.

Fig. 1 - Chart of Nove Mlyny basins with marked sampling points. Legend: 1 - upper basin, 2 - middle basin, 3 - lower basin; the numbers at river names are flow rates in cu m/s.



Obr. 2 - Hmotové toky kobaltu v Novomlýnských nádržích v mg/s. 1 - horní nádrž, 2 - střední nádrž, 3 - spodní nádrž, celk - výsledný tok kobaltu pro všechny tři nádrže.

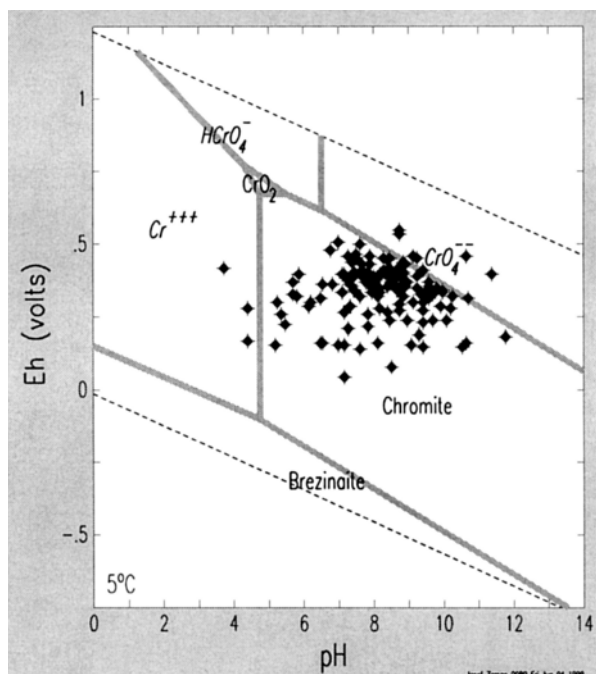
Fig. 2 - Mass flows of cobalt in Nove Mlýny basins. 1 - upper basin, 2 - middle basin, 3 - lower basin, celk - net flow of cobalt for all three basins.

Agentury ochrany přírody a krajiny v Brně podle standardní metodiky. Přímou na odběrovém místě v terénu byla zjišťována teplota vody, pH a Eh.

Na základě výsledků analýz byla vypočtena hmotová bilance prvku a dále byly modelovány migrační schopnosti jednotlivých prvků v podmínkách povrchových vod.

Hmotová bilance prvku byla vypočtena podle vztahu (např. Pačes 1986 a, b)

$$\sum Q_{i,r} = A_i$$



Obr. 3 - pH - Eh diagram chromu. Černé čtverečky vyznačují podmínky pH - Eh, které byly naměřeny ve vodách. Pro koncentrace všech ostatních složek byly použity průměrné naměřené hodnoty.

Fig. 3 - pH - Eh diagram for chromium. Black squares mark pH-Eh conditions measured in the field. For all other species identified in waters were average values used.

kde  $Q_{i,r}$  je tok prvku  $i$  mechanismem  $f$  a  $A_i$  je akumulace nebo úbytek prvku  $i$  v bazénu. Konvenčně je dáno, že vstupy jsou s kladným znaménkem, výstupy pak se záporným. Stacionárního stavu je pak dosaženo, pokud

$$A_i = 0$$

Hmotovou bilanci těžkých kovů v systému Novomlýnských nádrží lze vyjádřit vztahem

$$Q_{i,\text{prít}} - Q_{i,\text{odt}} = A_i$$

kde  $Q_{i,\text{prít}}$  je vstup prvku povrchovými toky,  $Q_{i,\text{odt}}$  množství prvku, který byl odnesen povrchovým tokem z nádrží.

Geochemické modelování složení vod a migračních možností jednotlivých sledovaných složek v podmínkách povrchových vod Novomlýnských nádrží bylo provedeno pomocí modelovacího softwaru Geochemist's Workbench® (Bethke 1994, 1996) s využitím vnitřně konzistentní databáze termodynamických údajů GEMBOCHS pro rozpuštěné látky, plyny a minerály, která je spravována J. W. Johnsonem v Lawrence Livermore National Laboratory, Berkeley, Kalifornie, USA (Johnson 1996). Při geochemickém modelování stabilitních diagramů těžkých kovů byly pro koncentrace všech ostatních identifikovaných složek vod použity jejich průměrné hodnoty, které byly v nádržích naměřeny v průběhu sledovaného období.

## Výsledky

### Kadmium

Zjištěné koncentrace Cd ve vodách byly po celou dobu sledování pod mezí detekce analytické metody, která byla  $0,75 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Nebyla pozorována žádná odchylka od výše uvedené hodnoty v žádném ze vzorkovacích míst. Bilance kadmia nebyla vypočtena.

V recentních sedimentech byly zjištěny koncentrace Cd většinou pod mezí detekce analytické metody  $0,7 \text{ mg.kg}^{-1}$ . Vyšší koncentrace  $3,6 \text{ mg.kg}^{-1}$  byly naměřeny pouze v náplavech Svatky v listopadu 1995.

Z geochemického modelování složení vod vyplývá, že kadmium se v systému nádrží při koncentracích na úrovni meze detekce vyskytuje především jako volný ion  $\text{Cd}^{2+}$ , menší část bude zastoupena jako komplex  $\text{CdCl}_2(\text{NH}_3)_6^0$ , tzn. že obsahy Cd nejsou kontrolovány žádným minerálem a budou volně kolísat podle přínosu a odnosu řekami.

### Kobalt

Průměrná naměřená hodnota koncentrace Co ve vodách byla  $8,88 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Maximálních hodnot bylo dosaženo na přítoku Štínkovka  $28,8 \mu\text{g.l}^{-1}$  v jarních měsících, minimální koncentrace byla dosažena v srpnu na Jihlavě  $6,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Poměrně vysokých hodnot bylo dosahováno na Dyji a následně v první nádrži. V průběhu roku docházelo k postupnému mírnému snižování koncentrací. Trendem je také mírný pokles koncentrace kobaltu podél nádrží ve směru toku. Bilance byla v průběhu roku vyrovnána s výraznějším vyplavováním kobaltu v jarních měsících a v září. Celkově došlo v průběhu jednoho roku k vyplavení  $57,3 \text{ kg Co}$  ze systému nádrží.

Průměrné koncentrace Co v sedimentech dosahovaly  $15,6 \text{ mg.kg}^{-1}$ , maximální hodnota byla zjištěna v náplavech Jihlavy v květnu 1995, minimální ve výpusti mezi

první a druhou nádrží. Vyšší hodnoty byly zjištěny v říčních sedimentech, nižší v uloženinách vlastních nádrží.

Výsledky geochemického modelování korespondují s předcházejícími zjištěními. Převažující formou výskytu Co ve vodě Novomlýnských nádrží je volný ion  $\text{Co}^{2+}$ , omezeně může být kobalt v sedimentech vázán v karbonátech.

### Chrom

Většina zjištěných koncentrací byla pod citlivostí analytické metody, která je  $2,6 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Výjimečně byly naměřeny vyšší hodnoty (na Svatce v únoru  $4,4 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Bilanci Cr nebylo možné vypočítat.

Průměrná koncentrace Cr v sedimentech dosahuje  $49,9 \text{ mg.kg}^{-1}$ , nejvyšší koncentrace byla zjištěna ve dnových sedimentech Jihlavy, minimální ve dnových sedimentech III. nádrže u Pavlova.

Podle výsledků geochemického modelování jsou koncentrace chromu ve vodách nádrží kontrolovány rozpustností oxidů chromu, vázaných především v oxidech a hydroxidech Fe.

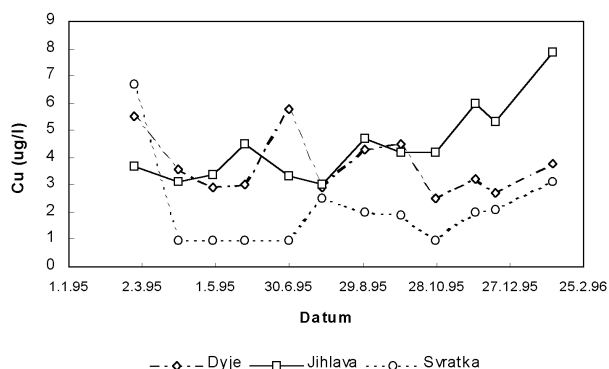
### Měď

Průměrné koncentrace dosahovaly  $3,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Nejvyšších hodnot bylo dosaženo na řece Jihlavě v lednovém termínu. Koncentrace byla  $7,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Často byly koncentrace Cu pod mezí detekce analytické metody, která je  $1,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Výrazné je kolísání koncentrací v průběhu roku, přičemž v zimním období byly obsahy vyšší než v období letním. Pravidelně byly nejvyšší koncentrace dosahovány na řece Jihlavě, nejnižší na řece Svatce. Na výtoku byly hodnoty ztelně nižší než na vtocích. Bilance je s mírnými odchylkami kladná, celkově došlo v průběhu sledování k akumulaci  $1,3 \text{ t Cu}$  v nádržích.

V recentních sedimentech byla zjištěna průměrná koncentrace  $42,2 \text{ mg.kg}^{-1}$ , nejvyšší na Dyji při vtoku do první nádrže, nejnižší ve třetí nádrži u Pavlova. Vysoké koncentrace byly zjištěny v sedimentech Svatky, Dyje a Štítkovky. Z výsledků je patrný postupný záchyt mědi v sedimentech nádrží.

### Nikl

Řada zjištěných koncentrací se pohybovala pod



Obr. 4 - Průběh koncentrací Cu na řekách vtékajících do nádrží.

Fig. 4 - Time behavior of copper concentrations on the rivers inflowing to the Nové Mlýny basins.

mezi detekce analytické metody, která je  $3,4 \mu\text{g.l}^{-1}$  s průměrnou hodnotou  $3,6 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Maxima bylo dosaženo v září na Štítkovce koncentrací  $12,2 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Na Štítkovce byly koncentrace po celou dobu sledování velmi vysoké - průměrná hodnota byla  $9,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Bilance je v průběhu roku silně rozkolísaná, celkově došlo v systému Novomlýnských nádrží v průběhu sledovaného období k akumulaci  $673 \text{ kg Ni}$ .

Koncentrace Ni v sedimentech nádrží byly obecně nižší než ve dnových sedimentech vstupujících řek. Vysoké koncentrace Ni byly zjištěny v sedimentech Jihlavy a v uloženinách druhé nádrže.

Z pH - Eh diagramu niklu vyplývá, že se převážná část z jeho celkového obsahu vyskytuje ve vodách jako volný ion  $\text{Ni}^{2+}$  s malým podílem komplexů  $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ .

### Olovo

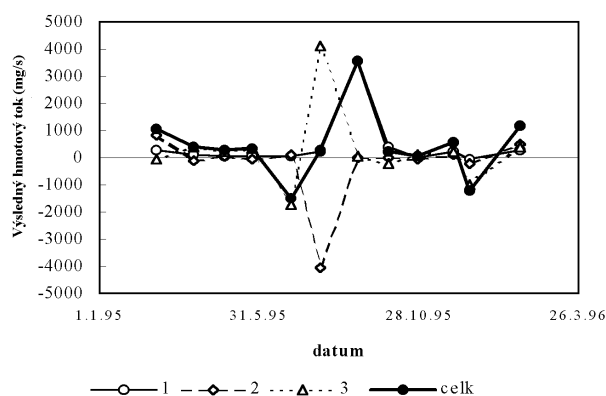
V drtivé většině byly sledované koncentrace pod mezí citlivosti analytické metody, která je  $4,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Vyšších hodnot bylo dosahováno zcela výjimečně. Maximální koncentrace olova byla zaznamenána v únoru na Svatce  $6,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Bilance nebyla vypočtena.

Průměrné obsahy Pb v sedimentech dosahovaly hodnoty  $23,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ , maximum bylo zjištěno na Svatce, minimum pak ve III. nádrži u Pavlova. Vysoké koncentrace Pb byly nalezeny ve dnových sedimentech Svatky, ve druhé nádrži u Strachotína, na Dyji a Štítkovce.

Z modelování převažující existence lze potvrdit zachytávání Pb v systému v karbonátech.

### Zinek

Průměrné koncentrace Zn v průběhu roku dosahovaly  $49,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Nejvyšší hodnoty bylo dosaženo v srpnu na vtoku Dyje a to  $555 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Minimální hodnota byla  $3,4 \mu\text{g.l}^{-1}$  v květnu na výtoku Dyje z třetí nádrže. Dlouhodobě byly nejvyšší koncentrace na vtoku Dyje, kde se průměrný obsah Zn dosáhl hodnoty  $99,9 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Nejnižší průměr byl zaznamenán na první nádrži u Pasohlávek  $28,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ . Bilance zinku je v průběhu jarních měsíců



Obr. 5 - Hmotové toky zinku v Novomlýnských nádržích v mg/s. 1 - horní nádrž, 2 - střední nádrž, 3 - spodní nádrž, celk - výsledný tok zinku pro všechny tři nádrže.

Fig. 5 - Mass flows of cobalt in Nové Mlýny basins. 1 - upper basin, 2 - middle basin, 3 - lower basin, celk - net flow of cobalt for all three basins.

vyrovnaná, v červenci je patrné vyplavování zinku ze druhé nádrže a naopak záchyt v třetí nádrži. Celková bilance je kladná, v průběhu sledovaného období došlo v systému k akumulaci 14 t Zn.

V sedimentech byla průměrná koncentrace Zn 179,8 mg.kg<sup>-1</sup>, maximální obsahy byly zjištěny na Štínkovce, nejnižší v třetí nádrži u Pavlova.

Výsledky bilance Zn v nádržích a jeho koncentrace v sedimentech byly potvrzeny sestrojením pH-Eh diagramů. Z geochemického modelování vyplývá, že jsou koncentrace zinku ve vodách kontrolovány zinkem vázaným v hydroxidech železa dnových sedimentů, tomu odpovídající koncentrace Zn ve vodách jsou tvořeny převážně volnými iony Zn<sup>2+</sup>, z malé části se pak zinek ve vodách vyskytuje v podobě komplexu ZnCl<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>.

### Závěry

Ze zhodnocení koncentračních profilů podél Novomlýnských nádrží, látkových bilancí nádrží a modelování stability složek sledovaných ve vodách novomlýnských nádrží v průběhu let 1995-96 vyplývají následující závěry:

- koncentrace těžkých kovů byly vyšší v chladných měsících roku. Zcela zjevné bylo snižování koncentrací ve směru proudění vody, tzn. na výtoku ze systému nádrží byly obsahy nižší než na vtocích. Tento vývoj je charakteristický pro Cu, Zn a Ni,
- těžké kovy mají v průběhu roku téměř vyrovnanou bilanci

s malými odchylkami na stranu jejich záchytu či vyplavování. Tento vývoj je typický pro Co, Ni, a Zn. Poněkud odlišné je chování Cu, kdy v zimě dochází k její výraznější akumulaci,

- kovy se ve vodách Novomlýnských nádrží vyskytují především ve formě volných iontů (Cd, Co, Ni). Koncentrace chromu a zinku ve vodách jsou kontrolovány především rozpustností jejich hydroxidů vázaných v hydroxidech železa. Koncentrace Pb a částečně Co jsou kontrolovány především rozpustností jejich karbonátů,

- koncentrace těžkých kovů ve dnových sedimentech byly pro většinu sledovaných prvků vyšší na přítocích než v sedimentech vlastních nádrží. U Cr a Zn lze navíc sledovat pokles koncentrací ve směru toku vody od první ke třetí nádrži.

Z pravidelného a detailního sledování geochemie těžkých kovů v povrchových vodách a dnových sedimentech Novomlýnských nádrží v průběhu jednoletého období vyplývá, že vývoj podmínek i koncentrace jednotlivých prvků podléhají velmi dynamickému vývoji. U jednotlivých kovů dochází ke střídání růstu a poklesu koncentrací, ke změnám v zadržování a uvolňování těžkých kovů v systému nádrží v průběhu roku.

Obecně lze konstatovat, že Novomlýnské nádrže mají výrazný stabilizující vliv na charakter vod (zmenšuje se rozdíl mezi maximálními a minimálními hodnotami). Zároveň se projevuje značná samočisticí schopnost nádrží.

### Literatura:

- Bethke, C. M. (1994): The Geochemist's Workbench. Geochemical modeling software for PC Version 2.0. University of Illinois. 213 p.
- Bethke, C. M. (1996): Geochemical Reaction Modeling. Cambridge University Press, 416 p.
- Johnson, J. W. (1996): GEMBOCHS thermodynamic datafile suites for the Geochemist's Workbench (GWB), Version 2.3. <ftp://s122.es.llnl.gov/users/johnson/gwb>.
- Pačes, T. (1986a): Weathering and mass balance in small drainage basins: Environmental applications in the Bohemian massif (Central Europe). Sci. Géol. Bull., 39., 2. pp 131 - 150.
- Pačes, T. (1986b): Rates of weathering and erosion derived from mass balance in small drainage basins. In. Colman S. M., Dethier D. P. eds.: Rates of chemical weathering of rocks and minerals. Academic press, Inc., pp. 531 - 550.