

Hliníkem bohaté vody z nenasycené zóny pískovců: atmosférickou depozicí nejvíce acidifikované prostředí v ČR?

Jiří Bruthans¹, Jana Schweigstillová²

¹ Karlova Univerzita v Praze, Přírodovědecká fakulta, Albertov 6, Praha CZ 128 43 - bruthans@natur.cuni.cz

² Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR, v. v. i., V Holešovičkách 41, 182 09 Praha 8

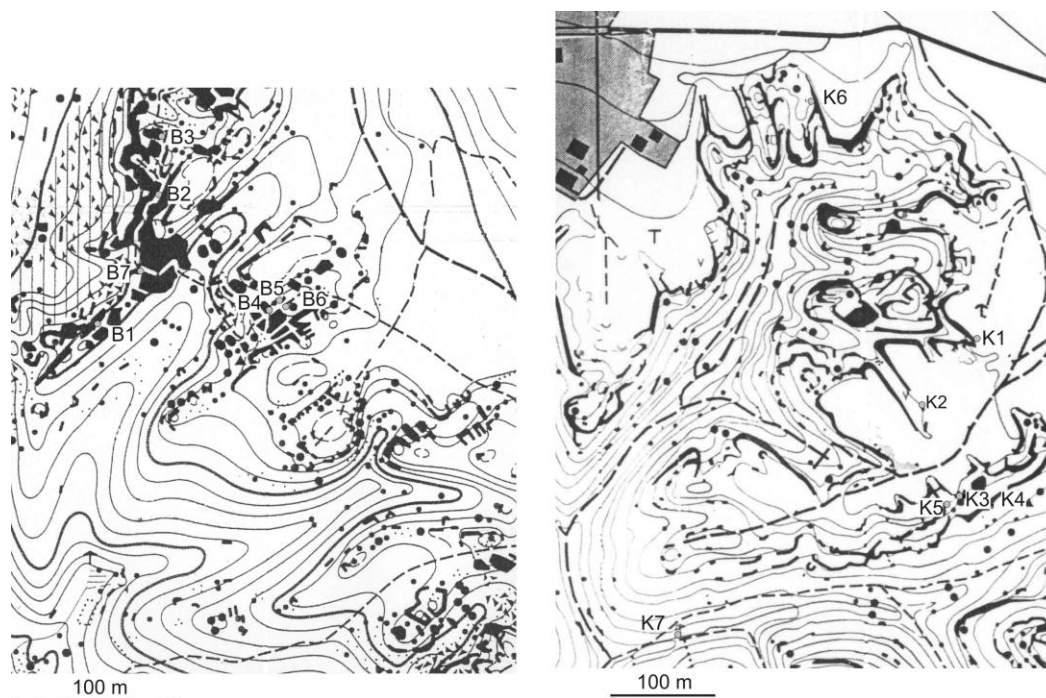
Klíčová slova: acidifikace, nenasycená zóna, Al speciace, pískovce

ÚVOD

Oblast Střední Evropy neblaze proslula extrémními intenzitami depozice oxidů síry a dusíku. Acidifikace podzemní vody a půdní vody v pískovcích ve Střední Evropě byla studována např. BAUREM a FEGEREM (1992). PATZELT (2007) ukázal, že vody nenasycené zóny pískovců mohou mít vysoké koncentrace hliníku, zinku a kadmia.

Hlavním cílem této práce bylo popsat chemizmus vody nenasycené zóny pískovců v závislosti na rozsahu půdního a vegetačního krytu na pískovcích a mocnosti nenasycené zóny.

Obr. 1. Studované lokality se zákresem odběrových míst. Vlevo oblast Besedických skal, vpravo Klokočské skály. Upraveno podle mapy orientačních běžců.



Byly studovány dvě lokality v severní části Českého ráje (obr. 1): 1) Klokočské skály, kde pískovce tvoří plošinu ohraničenou kolmými stěnami. Půda a vegetace zde pokrývá celý povrch plošiny. Půdní pokryv je při hranici planiny několik decimetrů mocný; 2) Besedické skály, kde vystupují jednotlivé skalní bloky a věže. Část z nich je holá, část má mělký půdní kryt nebo je pokrytá jen spadaným listím a organickými zbytky. Každá oblast tak prezentuje prostředí s odlišným rozsahem půdy a vegetace (tab. 1). Na druhou stranu obě oblasti jsou tvořeny stejným pískovcem a také klimatické podmínky jsou velmi podobné. Jedná se o křemenný pískovec s jílovou základní hmotou, s malým podílem živců a slíd. V jílové frakci pískovce a půdy převládá křemen, dále kaolinit a živce (RTG).

Bylo vzorkováno několik druhů vody (tab. 1): A) Voda proudící tělesem pískovce, která byla vzorkována ze skapových míst pod pískovcovými převisy (míst kde voda odkapává). U každého skapového místa bylo prověřeno, že voda vyvěrá z porů pískovce a nejedná se o proudění trhlinami z nadložní půdy. B) Voda vyvěrající z báze půdy na hranici s pískovcovým podložím. C) Směs obou výše uvedených druhů vod (protože čistě půdní voda byla zachycena jen v jediném vzorku). Všechny

výše uvedené typy vody byly vzorkovány několik desítek metrů vysoko nad regionální hladinou podzemní vody v pískovcích, danou úrovní pramenů a vodních toků. Pro srovnání byla odebrána i podzemní voda z pramene ze saturované zóny (vzorek K7pv).

Tab. 1. Popis vzorkovaných míst(*vč. opadu a organických zbytků)

Skapové místo	Typ vody z nenasycené zóny	Popis	Mocnost nenasycené zóny (m)	Míra pokrytí půdou %	Míra pokrytí vegetací (%)
B1	pískovec	skalní věž	5	80%	80%
B2	pískovec	skalní věž	10	50%	50%
B3	pískovec	skalní věž	6	0%	0%
B4	pískovec	skalní věž	9	0%	0%
B5	pískovec	skalní věž	7	< 20%	5% (30%*)
B6	pískovec	balvan	2	20%	20% (50%*)
B7	pískovec	balvan	1	100%	50%
K1	půda+pískovec	okraj plošiny	10	100%	100%
K2	půda	okraj plošiny	0,2	100%	100%
K3	pískovec	převís pod plošinou	15	100%	100%
K4	půda+pískovec	převís pod plošinou	7 - 12	100%	100%
K5	pískovec	převís pod plošinou	7 - 15	100%	100%
K6	pískovec	převís pod plošinou	4	100%	100%
K7pv	saturovaná zóna	pramen ve dně údolí	50	> 95%	100%

METODIKA

Voda odkapávající z pískovce a půdy byla zachycována do plastových nádob, pečlivě vymytých deionizovanou a poté vzorkovanou vodou. Na každém vzorkovaném místě byl popsán vegetační kryt, míra pokrytí nadloží půdou a mocnost nenasycené zóny. Voda z nenasycené zóny byla vzorkována po dobu 1 roku v čtvrtletním intervalu. Na místě byla měřena konduktivita, teplota a pH vody (Cond 340i and pH 330i, fy. WTW). Vzorky na analýzu kationtů a aniontů byly ihned po odběru filtrovány (0.45µm Milipore, Nalgene 300) a kationty stabilizovány ultračistou kyselinou dusičnou.

Chemické složení vod bylo analyzováno metodami FAAS (Varian 280 FS), HPLC (Dionex ICS-2000) v Laboratořích geologických ústavů (PřF, Univerzita Karlova v Praze) a fy. ALS. Formy hliníku byly separovány v laboratoři Geologického ústavu AV ČR pomocí kationtové výměnné kolony (DOW 50 Wx4 100-200 mesh NH₄ cyklus) při pufraci pH na úroveň původního roztoku. Tento postup umožňuje oddělit rozpuštěné anorganické a organicky vázané formy Al. Labilní formy Al (Al_i = Al³⁺, Al(OH)²⁺, Al(OH)₂⁺, AlF₂⁺, AlF₂⁺ a Al(SO₄)⁺) jsou zachyceny v koloně. V této studii označujeme veškerý hliník, který prošel kolonou za organicky vázaný, tj. Al_o. TOC (celkový organický uhlík) a TN (celkový dusík) byly analyzovány pomocí přístroje Tekmar-Dohrmann TOC-TN na Geologické službě.

Vzorky na aktivitu tritia byly nabohaceny 1:10 a změřeny na kapalinovém scintilačním spektrometru Tri Carb 3170Tr/SI v izotopové laboratoři na Univerzitě Karlově v Praze. Vzorky na stabilní izotopy O a H byly měřeny na hmotovém spektrometru Delta Plus na Brigham Young University v USA. Speciace a míra nasycení vod vůči minerálům byla studována pomocí PHREEQC verze 2.14 s databází phreeqc.

VÝSLEDKY

Chemické a izotopové složení vod

Skap vody z pískovců se vyskytuje zejména během zimy a jara. V červnu 2008 bylo již několik míst suchých a v koncem srpna byl aktivní skap již jen na jediném vzorkovaném místě.

Izotopový signál O a H vody z nenasycené zóny leží na lokální meteorické linii. V zimě a na jaře byly zjištěné hodnoty izotopů blízké průměrnému složení srážek, zatímco v létě byly zjištěny vody s vyšším podílem letních srážek. Výrazné změny izotopového složení na skapových místech během roku indikují, že doba zdržení významné části vody v nenasycené zóně dosahuje pouhých několik měsíců. Aktivita tritia také odpovídá současným srážkám (vodě infiltrované během posledních 20 let). Vody z nenasycené zóny mají nízkou konduktivitu 41 - 168 µS/cm (25 °C) a nízké pH (3,6 - 4,6). TOC dosahuje v průměru 31 mg/l. Hliník je nejvíce zastoupeným kationtem, s výjimkou vzorků B4-B7, kde převládá kalcium (meq/l). Z aniontů převládají sírany, následované nitráty (jen Besedické

skály) a chloridy. Zn, Pb a Cu byly přítomny v několika vzorcích v měřitelných koncentracích, zatímco Cr, Ni byly ve všech případech pod detekčním limitem (DL 9 a 15 µg/l). Co a Be byly zjištěny jen ve skapu K3 (10 a 2 µg/l). Naopak podzemní vody z nasycené zóny (vzorek K7pv) mají zcela jiné chemické složení.

Tab. 2. Výběr z chemických analýz

lokality	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	K1	K2	K3	K4	K5	K6	K7pv
tv (oC)	6,0	4,8	5,8	5,6	5,6	5,9	3,8	4,3	4,7	4,1	4,2	4,0	4,0	6,5
pH	3,9	4,0	4,6	4,3	4,0	4,2	3,6	3,9	4,1	4,5	4,1	4,4	4,6	5,3
K (mg/L)	3,2	0,4	0,7	0,5	2,7	0,7	0,9	0,5	0,4	1,8	0,2	0,4	0,9	3,2
Na (mg/L)	1,2	0,7	0,8	0,3	0,6	0,3	1,6	2,8	1,4	1,8	1,4	1,3	2,4	3,0
Ca (mg/L)	3,4	1,1	1,1	1,3	2,0	1,4	4,5	1,2	0,7	1,3	0,4	1,1	1,3	13,5
Mg (mg/L)	0,7	0,2	0,2	0,1	0,4	0,1	0,4	0,2	0,2	0,4	0,2	0,1	0,6	4,2
Mn (mg/L)	1,36	0,04	0,20	0,04	0,42	0,49	0,67	0,03	0,01	0,15	0,03	0,08	0,02	0,05
Al (mg/L)	0,9	0,8	1,0	0,1	0,4	0,2	0,9	2,0	3,8	5,9	3,8	3,1	3,4	0,3
Si (mg/L)	1,7	1,2	0,3	0,2	0,8	0,3	2,9	4,7	6,8	3,9	6,0	7,0	7,7	5,2
Fe (mg/L)	0,2	0,1	<0,009	0,0	0,4	0,3	0,4	0,8	0,9	0,0	0,9	0,3	0,0	<0,009
F (mg/L)	0,2	0,1	<0,1	<0,1	0,2	<0,1	0,2	0,3	0,4	0,6	0,3	0,3	0,5	<0,1
Cl (mg/L)	3,1	1,7	1,9	0,4	1,3	0,4	3,3	4,4	2,1	4,7	3,0	3,0	4,2	4,7
SO ₄ (mg/L)	14,0	9,5	10,0	3,7	8,1	3,2	13,0	13,0	15,0	43,0	16,0	15,0	31,0	66,0
NO ₃ (mg/L)	15,0	3,4	3,3	3,4	5,8	4,7	7,2	0,9	<0,3	7,9	<0,3	<0,3	0,7	3,8
PO ₄ (mg/L)	1,2	0,24	0,14	0,52	0,84	0,83	0,26	0,051	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040	<0,040
NH ₄ (mg/L)	0,24	<0,05	<0,05	0,3	0,24	0,073	0,21	<0,05	0,088	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05
Zn (ug/L)	85	13	41	4	23	7	75	25	42	38	15	21	4	8
Cu (ug/L)	6	<4,5	5	<4,5	<4,5	<4,5	5	5	<4,5	<4,5	<4,5	5	<4,5	<4,5
Pb (ug/L)	<15	51	<15	54	<15	<15	38	58	32	67	28	48	60	<15
TOC (mg/L)	31,44	16,3	4,06	4,54	42,82	16,43	96,35	52,26	58,56	9,77	48,55	34,46	10,87	3,46
TN (mg/L)	3,62	1,06	0,77	1,08	2,56	1,29	3,09	1,17	0,82	1,49	1,35	0,49	0,33	0,68
N org %	1%	24%	4%	8%	42%	13%	42%	79%	>83%	0%	>92%	>78%	43%	0%
organické Al (%)	13	17	1	4	14	16	27	11	9	1	10	9	1	13
BC/Al _{tot}	5,8	1,5	1,5	9,8	8,4	7,5	4,3	0,7	0,2	0,4	0,2	0,4	0,6	59,0
molární Ca/Al _i	2,9	1,1	0,8	6,8	3,6	5,4	4,4	0,4	0,1	0,1	0,1	0,3	0,3	39,0

Hliník v anorganické formě (Al_i) se na množství celkového hliníku podílí v jednotlivých vzorcích 73 až 99%, v průměru 90%. Podle speciace v PHREEQC se Al_i vyskytuje převážně ve formách: Al³⁺ (47 až 91%), AlF²⁺ (do 41%) a AlSO₄⁺ (6-29%). Křemík se podle speciace vyskytuje ve formě H₄SiO₄. Molární poměr bazických kationtů (K + Ca + Mg) k celkovému rozpuštěnému hliníku (BC:Al_{tot}) dosahuje pouhých 0,14-0,7 v případě vzorků K1-K6. U ostatních studovaných vod se pohybuje mezi 1-9. BC:Al_{tot} s hodnotou pod 1 přitom může ohrožovat vegetaci díky fytotoxicitě (PANNATIER et al. 2004). Molární poměr Ca: Al_i (BAUR a FEGGER 1992) je 0,08-0,44 v Klokočských skalách a 0,5-7 v Besedických skalách. Studované vody z nenasyčené zóny jsou tak extrémně acidifikované. Obsah hliníku v těchto vodách je daleko vyšší, než v jiných silně acidifikovaných povodích v ČR (srov. např. HARDEKOPF et al. 2007).

Byla zjištěna vysoká korelace mezi koncentrací hliníku a iontovou silou roztoku (r_{xy} 0,91). Korelace mezi koncentrací železa a TOC (r_{xy} 0,63; 0,92 pokud je vyloučen vzorek B7) může indikovat transport železa v komplexu s huminovými kyselinami.

Většina vzorků vod byla nenasyčená vůči všem minerálů v databázi phreeqc s výjimkou křemene a chalcedonu, ke kterým jsou přesyceny, resp. nasyceny. Obsah křemíku ve vodě je zřejmě kontrolován srážením opálových sintrů. Tyto sraženiny byly pozorovány na skapových místech B7 a K3. Několik vzorků vody vykazuje nasycení/přesycení vůči alunitu, basalunitu, jurbanitu, MnHPO₄, kaolinitu a gibbsitu (PHREEQC).

Srovnáním chemizmu vod z nenasyčené zóny pískovců se srážkovou vodou z nejbližší stanice ČHMÚ se ukazuje, že obsah hliníku a křemíku ve vodách je 6-200 krát vyšší než obsah ve srážkové vodě navýšený o evapotranspiraci. Oba ionty mohou pocházet buď z kaolinitu či živců které se rozpouštějí již při pH<5. Hliník může být též derivován z gibbsitu, alunitu či jurbanitu nebo z výměnných

komplexů či organické hmoty. V oblasti Besedic byly zjištěny i velmi vysoké obsahy manganu, oproti obsahům ve srážkové vodě navýšené o evapotranspiraci.

Vliv vegetačního a půdního krytu na chemismus vod

Půdní vody a voda z pórů pískovce se chemickým složením příliš neliší. Výjimkou je obsah železa, který je vyšší ve vodách pocházejících zcela (K2) nebo částečně (K1, K4) z půdní zóny. Koncentrace křemíku a TOC jsou rovněž mírně vyšší v půdní vodě. PO₄ a NH₄ jsou přítomné pouze v místech, kde je nesouvislý půdní kryt, nebo voda odvozená z půdy.

Byla zjištěna korelace mezi mírou půdního a vegetačního pokryvu a koncentrací sodíku (0,75 a 0,7), křemíku (0,75 a 0,76), chloridů (0,69 a 0,63), hliníku (0,6 a 0,63), fluoridů (0,56 a 0,61) a síranů (0,52 a 0,53). Na druhou stranu mezi mocnostmi nenasycené zóny nad skapovým místem a chemickými či fyzikálními parametry žádná výraznější korelace zjištěna nebyla.

Zatímco koncentrace sodíku a chloridů je zřejmě dána mírou evapotranspirace, která je zhruba úměrná zastoupení půdního krytu nad skapovým místem (malá evapotranspirace na holém pískovci), u druhé skupiny iontů se uplatňují i další procesy, které se odehrávají pouze pod úplným půdním krytem.

ZÁVĚR

Byly vzorkovány a analyzovány vody z půdy a nenasycené zóny pískovců na dvou lokalitách v Českém ráji, které se lišily rozsahem půdního a vegetačního krytu. Vody zčásti patří pod chemický typ Al-SO₄, hliník je často hlavním kationtem (meq/l) a navíc převládá jeho fyto toxická forma Al³⁺. BC:Al_{tot} poměr vody je často blízký 1 či dokonce nižší.

Studované vody jsou tak příkladem extrémně acidifikovaných vod. Důvodem je souhra dvou faktorů: 1) extrémní depozice oxidů síry a dusíku v oblasti „černého trojúhelníku“ ve Střední Evropě v minulosti a 2) velmi malý obsah vyloužitelných bazických kationtů v křemenném pískovci s kaolinizovanými živci. BC:Al_{tot} je tak vyšší než v prostoru silně acidifikovaných Brd a výrazně vyšší než v pohraničních horách ČR. Naopak prameny a podzemní vody (saturovaná zóna) nemívají v oblasti vyšší obsahy hliníku, protože vody jsou v kontaktu se slínovcových izolátorem, který obsahuje CaCO₃, čímž dochází ke zvýšení pH a vysrážení Al. Nelze však vyloučit, že drobné zavěšené zvodně v některých oblastech kvádrových pískovců, mohou být kontaminovány Al a mohou být zachyceny některými studnami.

Izotopové složení H a O studovaných vod leží na lokální linii meteorické vody. Relativně výrazná variabilita izotopového složení během roku ukazuje, že doba zdržení významné části vody dosahuje pouhých několika měsíců. Při porovnání s chemizmem srážek je zřejmé, že křemík, hliník a mangan pochází z naprosté většiny z nenasycené zóny pískovce, zatímco koncentrace ostatních iontů mohou být vysvětleny atmosférickou depozicí a nabohacením evapotranspirací.

Studie ukázala, že v nenasycené zóně pískovců mohou existovat silně acidifikované vody, aniž by přítom acidifikaci vykazovaly vody ze saturované zóny stejného pískovce. Ukazatelem silné acidifikace prostředí je přítomnost solí tvořených Al, např. kamenců na povrchu pískovců.

Výzkum byl financován z projektu IAA300130806 GA AV ČR a výzkumného záměru MSM00216220855. Děkujeme Petrovi Jenčovi za velkou pomoc při odběru vzorků.

LITERATURA

BAUR S, FEGER KH. *Importance of natural soil processes relative to atmospheric deposition in the mobility of aluminium in forested watersheds of the Black Forest.*-Environmental pollution 1992; 77: 99-105.

HARDEKOPF DW, HORECKÝ J, KOPÁČEK J, STUHLÍK E. *Predicting long-term recovery of a strongly acidified stream using MAGIC and climate model (Litavka, Czech Republic).*-Hydrolog. Earth Syst. Sci. Discuss 2007; 4: 3285-3315.

PANNATIER EG, WALTHERT L, BLASER P. *Solution chemistry in acid forest soils: Are the BC:Al ratios as critical as expected in Switzerland?* Journal of Plant Nutrition and Soil Science 2004; 167 (2):160-168.

PATZELT Z. *Groundwater chemistry of the Bohemian Switzerland National Park (Czech Republic).* In: Härtel H, Čílek V, Herben T, Jackson A, Williams R (eds.): Sandstone Landscapes. Administration of the Bohemian Switzerland National Park and Academia, Prague, 2007, pp. 93-96