



**Monitoring chemismu srážkových  
vod na území NPČŠ  
Závěrečná zpráva za rok 2010**

**Geologický ústav AV ČR, v.v.i.  
Rozvojová 269, 165 00 Praha 6**

**Monitoring srážkových vod na  
území NPČŠ  
Závěrečná zpráva za rok 2010**

*Praha  
02 2011*

**Geologický ústav AV ČR, v.v.i.**  
Rozvojová 269, 165 00 Praha-Lysolaje

# **Monitoring srážkových vod na území NPČŠ**

## **Závěrečná zpráva za rok 2010**

č. úkolu GLÚ AV ČR: 7214

.....  
RNDr. Václav Cílek, CSc.  
Ředitel GLÚ AV ČR

.....  
RNDr. Tomáš Navrátil, PhD.  
Hlavní řešitel

.....  
RNDr. Tomáš Navrátil, PhD.

Tomáš Navrátil. Osvědčení o odborné způsobilosti č. 2082/2008 projektovat, provádět a vyhodnocovat geologické práce v oborech geochemie a zkoumání geologické stavby podle zákona č. 62/1988 Sb. ve znění pozdějších předpisů a vyhlášky MŽP č. 206/2001 Sb.

Geologický ústav AV ČR, v.v.i.  
Rozvojová 269  
165 00 Praha 6-Lysolaje

## **Monitoring srážkových vod na území NPČŠ. Závěrečná zpráva za rok 2010.**

### **Zprávu připravil:**

*Navrátil T.*

### **Spolupracovníci:**

*Dobešová I.  
Rohovec J.  
Hubičková S.*

**Odběratel:** ČR – Správa národního parku České Švýcarsko  
**Název firmy:** ČR – Správa národního parku České Švýcarsko  
**Ulice a číslo:** Pražská 52  
**PSC a město:** 407 46, Krásná Lípa

### **Anotace/abstrakt:**

Primární data shromážděná za celou dobu projektu tzn. od května 2008 do prosince 2010 pokrývají období 31 měsíců. Odebráno, zpracováno a analyzováno bylo 30 vzorků srážek z každé lokality. Konečná databáze o depozici a látkových tocích na území NPČŠ obsahuje 3120 údajů.

Depozice  $\text{SO}_4^{2-}$  na volné ploše na sledovaných lokalitách v rámci NPČŠ se pohybovala od 12,6 do 16,7  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , zatímco v zalesněných územích dosahuje více než dvojnásobné úrovně 44,7  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ . Depozice sloučenin dusíku  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  na volné ploše se na sledovaných lokalitách v rámci NPČŠ se pohybovala od 16,0 do 20,7  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a 4,3 do 7,0  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ .

## Obsah

1. Úvod .....	6
2. Lokality odběru vzorků .....	6
3. Metody odběru vzorků, jejich úpravy a analýzy .....	7
4. Výsledky.....	9
4.1 Srážková bilance .....	9
4.2 Chemismus srážek a depoziční látkové toky.....	11
4.2 Sezónní změny koncentrací ve srážkách na volné ploše.....	13
4.3 Statistická analýza .....	14
4.4 Experimentální část .....	17
5 Souhrn .....	18
6 Literatura .....	19
7 Přílohy a tabulky .....	20

### Seznam tabulek

Tabulka 1 Detekční limity pro stanovení vybraných kationtů a aniontů .....	7
Tabulka 2 Porovnání průměrných ročních látkových toků na sledovaných lokalitách v rámci území NPČŠ za období od 2002 do 2010 .....	12
Tabulka 3 Korelační koeficienty pro koncentrace analytů ve srážkách na volné ploše z lokalit SS, DM a KV z období 2002 – 2010.....	16

### Seznam obrázků

Obrázek 1 Pozice monitorovaných lokalit v rámci území NP České Švýcarsko.....	6
Obrázek 2 Roční srážkové úhrny na lokalitách SS, DM, KV a KV-thsf .....	10
Obrázek 3 Průměrné měsíční srážkové úhrny pro období 2002 až 2010 na lokalitách SS, DM a KV .....	10
Obrázek 4 Procentuální zastoupení hlavních rozpuštěných látek ve srážkách na volné ploše po přepočtení na ekvivalentní koncentrace, data jsou průměrem ze všech tří lokalit SS, DM a KV na území NPČŠ.....	11
Obrázek 5 Změny objemu srážek (mm dk), hodnot pH a koncentrací prvků Na, Cl, $\text{NH}_4^+$ , $\text{SO}_4^{2-}$ , Ca a Al pro jednotlivé měsíce.....	13
Obrázek 6 Snímek odparku průsakových vod z lokality Březák pořízený na elektronovém mikroskopu.....	17

### Seznam příloh

Tabulky koncentrací analytů ve srážkových vodách a měsíční látkové toky
Tabulky ročních látkových toků za období 2002 až 2010
Protokoly o zpracování vzorků
Laboratorní protokoly GLÚ
Laboratorní protokoly ČGS

## 1. Úvod

Nová etapa monitoringu atmosférické depozice vybraných hlavních a stopových prvků v oblasti Národního parku České Švýcarsko začala v květnu roku 2008 a dle uzavřené smlouvy trvala do konce roku 2010. Tato zpráva obsahuje získané údaje a data od počátku až do prosince roku 2010. Monitoring atmosférických srážek sleduje současný stav atmosférické depozice srážek na území NPČŠ.

## 2. Lokality odběru vzorků

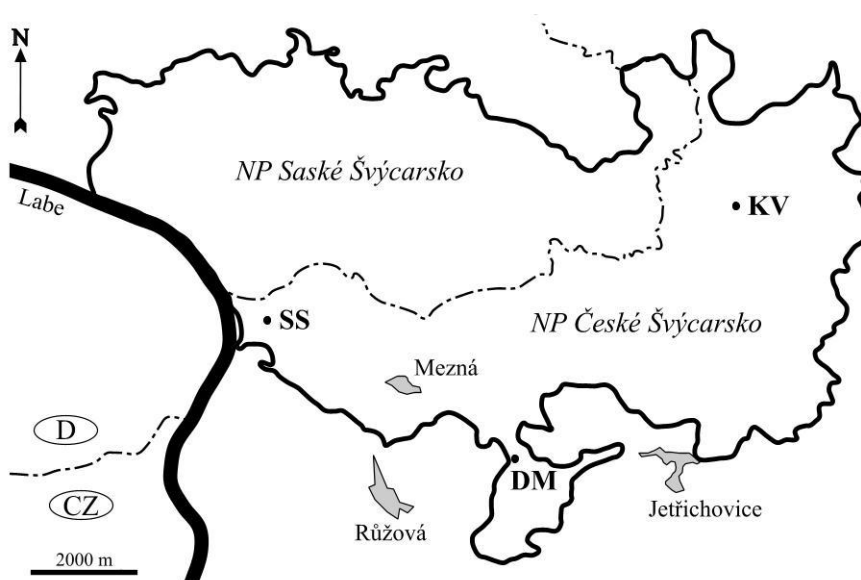
Geochemický monitoring složení kumulativních vzorků srážek na volné ploše a pod korunami stromů (tzv. throughfall) probíhal v období od května 2008 do prosince 2010 na čtyřech lokalitách (Obr. 1):

**Lokalita SS** – srážky na volné ploše na loučce pod Stříbrnými stěnami (SS).

**Lokalita DM** – srážky na volné ploše na loučce u rašeliniště Dolský mlýn (DM).

**Lokalita KV** – srážky na volné ploše na loučce Kuní vrch (KV).

**Lokalita KV-thsf** – podkorunové srážky smrkové na lokalitě Kuní Vrch (KV) uvnitř zalesněné oblasti.



Obrázek 1 Pozice monitorovaných lokalit v rámci území NP České Švýcarsko

### 3. Metody odběru vzorků, jejich úpravy a analýzy

Kumulativní vzorky srážek byly odebírány v měsíčních intervalech klasickými odběráky VOSS pro stanovení základního chemismu a upravenými VOSS se skleněnými nálevkami pro stanovení stopových prvků (Skřivan et al. 2000). Vzorek byl kumulován na každé lokalitě do 1 l polyetylenových lahví upevněných v držácích 1,5 m nad zemí.

V laboratoři byly lahve váženy pro stanovení objemu srážek (nezbytné pro výpočet depozičních toků), byla změřena vodivost a pH srážkových vod a konečně byly vzorky filtrovány membránovými filtry (nitrocelulóza, velikost pórů 0.45 µm).

Koncentrace Ca, K, Mg, Na, Al, Fe, Cu, Sr a Mn byly stanovovány na optickém emisním spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES) značky Iris Intrepid II fy. Thermo, s použitím koncentrického zmlžovače a axiálního pozorování plazmy.

Koncentrace Cd, Pb a Rb byly stanovovány atomovou absorpční spektrometrií (AAS) na přístroji VARIAN SpectrAA 300 elektrotermickou atomizací (ETA) na grafitové kyvetě. Koncentrace As ve vzorcích od roku 2008 do 2009 byly stanovovány na tomtéž přístroji technikou generování hybridů (VGA). Na vzorcích z roku 2010 byl obsah As analyzován metodou ICP-MS na přístroji Element2 fy. Thermo. Použitá metoda je řádově citlivější než původní metoda VGA - hydridová generace.

Tabulka 1 Detekční limity pro stanovení vybraných kationtů a aniontů

Analyt	Det. limit [µg/L]	Analyt	Det. limit [µg/L]
Al	0,6	Zn	10
Fe	0,6	As	0,5
Mn	0,5	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,02
Cu	0,5	Si	20
Ca	0,05	P	2,0
K	10,0		
Mg	0,1	Analyt	Det. limit [mg/L]
Na	1,0	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,3
Cd	0,04	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,5
Pb	0,5	Cl <sup>-</sup>	0,15
Rb	0,5	F <sup>-</sup>	0,02
Sr	0,5	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,6

Koncentrace  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{F}^-$  byly stanoveny iontově selektivní elektrodou fy. CRYTUR. Koncentrace hlavních aniontů ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) byly stanoveny chromatograficky metodou HPLC na přístroji fy. KNAUER v laboratořích Geologického ústavu AV ČR, Praha.

Do konce dubna 2010 byly koncentrace hlavních aniontů a  $\text{NH}_4^+$  stanovovány v laboratořích České geologické služby, Praha.

## 4. Výsledky

Primární data shromážděná za celou dobu projektu tzn. od května 2008 do prosince 2009 jsou obsažena v tabulkách (kapitola Přílohy a tabulky) spolu se srážkovými úhrny, hodnotami pH a konduktivity. Ze základních údajů o chemickém složení vzorků srážek byly vypočteny denní depoziční látkové toky (uváděné v  $\text{ug.m}^{-2}.\text{den}^{-1}$ , kapitola Přílohy a tabulky). Denní látkové toky mohou být přepočteny na měsíční či roční látkové toky (uváděné v  $\text{ug.m}^{-2}.\text{rok}^{-1}$ , kapitola Přílohy a tabulky).

Monitoring v rámci tohoto díla trval 980 dní, odebráno, zpracováno a analyzováno bylo 30 vzorků z každé lokality tzn. že celkový počet vzorků v rámci projektu byl 120. Na každém ze vzorků bylo provedeno 26 stanovení fyzikálně chemických parametrů tzn. že celkově byla databáze o depozici na území NPČŠ obohacena nejméně o 3120 údajů.

Soubor dat umožňuje provést výpočet depozice za kalendářní roky 2009 a 2010. Výsledky byly statisticky zpracovány na přítomnost trendů v depozici a na vztahy mezi jednotlivými složkami srážek.

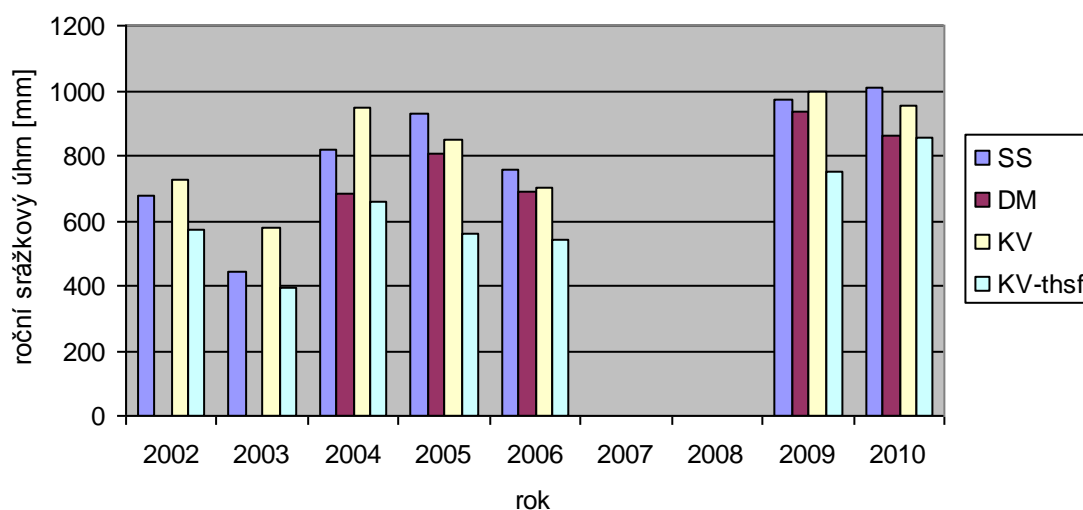
Nad rámec projektu byly provedeny odpařovací experimenty na zbytku ze dvou dodaných vzorků srážek z NPČŠ a také na průsakových vodách odebraných na území NPČŠ. Výsledky experimentu spolu s výsledky o depozici byly zapracovány do publikace v impaktovaném periodiku Water Air Soil and Pollution (Vařilová et al. 2011).

### 4.1 Srážková bilance

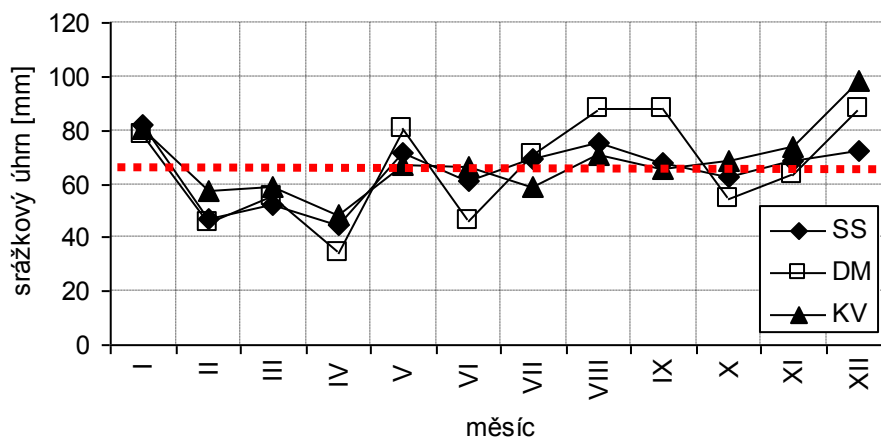
Roční úhrny srážek bylo možné kvantifikovat pouze pro kalendářní roky 2009 a 2010, protože jen v těchto letech byly k dispozici kompletní potřebné údaje. Průměrné úhrny srážek z jednotlivých lokalit SS, DM, KV a KV-thsf dosáhly v období od roku 2002 do 2010 (údaje za roky 2007 a 2008 chybí) 799, 794, 821 a 620 mm (Obr. 2). Hodnoty srážkových úhrnů na lokalitách SS, DM a KV odpovídají dlouhodobým průměrným hodnotám uváděným pro území NP České Švýcarsko - 800 mm (Hartel 2005). Nicméně jak je patrné z grafu (Obr. 1) roky 2009 i 2010 byly srážkově nadprůměrné.

Na stanovišti se smrkovým porostem KV-thsf činil roční srážkový úhrn v období od roku 2002 do 2010 (údaje za roky 2007 a 2008 chybí) 75% z úhrnů na volné ploše – konkrétně na nejbližší lokalitě KV. V roce 2010 byl srážkový úhrn ve smrkovém

porostu vysoký, ale je možné že údaj obsahuje chybu zanesenou nutností extrapolace dat za měsíce 12/2009, 01/2010 a 02/2010. V období měsíců 12/2009, 01/2010 a 02/2010 totiž nebylo možné odebírat vzorky vzhledem ke komplikovaným meteorologickým podmínkám. Jednak výška sněhové pokrývky neumožnila dosažení některých lokalit a navíc odběrové lahve za velmi nízkých teplot zamrznou ve stojanech a nelze je vyměnit za nové. Nálevky odběrových lahví pak jsou přeplněny sněhem a zatímco informaci o chemickém složení odebraného vzorku po 3 měsících lze víceméně použít jako průměr za dané období, u srážkového úhrnu nelze. Proto byly srážkové výšky vypočteny s použitím dat ze stanice Tokaň poskytnutých pracovníky správy NPČŠ.



Obrázek 2 Roční srážkové úhrny na lokalitách SS, DM, KV a KV-thsf

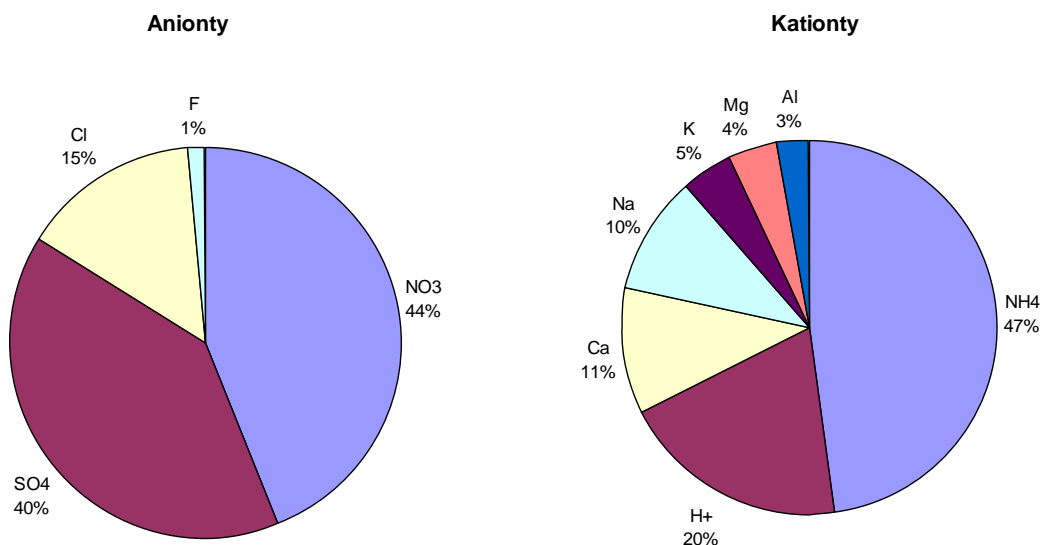


Obrázek 3 Průměrné měsíční srážkové úhrny pro období 2002 až 2010 na lokalitách SS, DM a KV

Průměrné měsíční srážkové úhrny na lokalitách SS, DM a KV jsou si navzájem podobné a dosáhly 68, 67 a 71 mm pro období od roku 2002 do 2010. Srážkově nadprůměrné pak ve sledovaném období byly zejména měsíce leden, květen, srpen a prosinec (Obr. 3). Na lokalitě DM byl zaznamenán nadprůměrný měsíční úhrn i v září.

## 4.2 Chemismus srážek a depoziční látkové toky

Přítomnost hlavních aniontů ve srážkách na volné ploše z lokalit SS, DM a KV lze charakterizovat posloupností  $\text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{F}^-$ , zatímco u kationtů je charakteristická řada  $\text{NH}_4^+ > \text{H}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Na}^+$  (Obr. 4). Doposud se v literatuře uváděl jako hlavní aniont ve srážkách na území bývalého černého trojúhelníku  $\text{SO}_4^{2-}$  (Zimmermann et al. 2006), ale dle našich výsledků je již koncentrace  $\text{NO}_3^-$  přinejmenším srovnatelná a u některých vzorků vyšší.



**Obrázek 4** Procentuální zastoupení hlavních rozpuštěných látek ve srážkách na volné ploše po přepočtení na ekvivalentní koncentrace, data jsou průměrem ze všech tří lokalit SS, DM a KV na území NPCŠ

Byl proveden teoretický výpočet koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$ , které pocházejí z depozice mořských sprejů tzn. nepocházejí z antropogenních zdrojů např. spalování fosilních paliv. Výpočet je založen na předpokladu, že celková koncentrace Na ve srážkách pochází právě z mořské vody. Samozřejmě tento předpoklad má své limity, nicméně

jako přiblížení se v praxi běžně používá (Zimmermann et al. 2006). Z výsledků výpočtu vyplývá, že pouze 2 až 7% z celkové depozice  $\text{SO}_4^{2-}$  na volné ploše pochází z moře. Naopak tedy lze konstatovat, že 93 až 98% z celkové depozice  $\text{SO}_4^{2-}$  pochází z antropogenních zdrojů.

**Tabulka 2 Porovnání průměrných ročních látkových toků na sledovaných lokalitách v rámci území NPČŠ za období od 2002 do 2010**

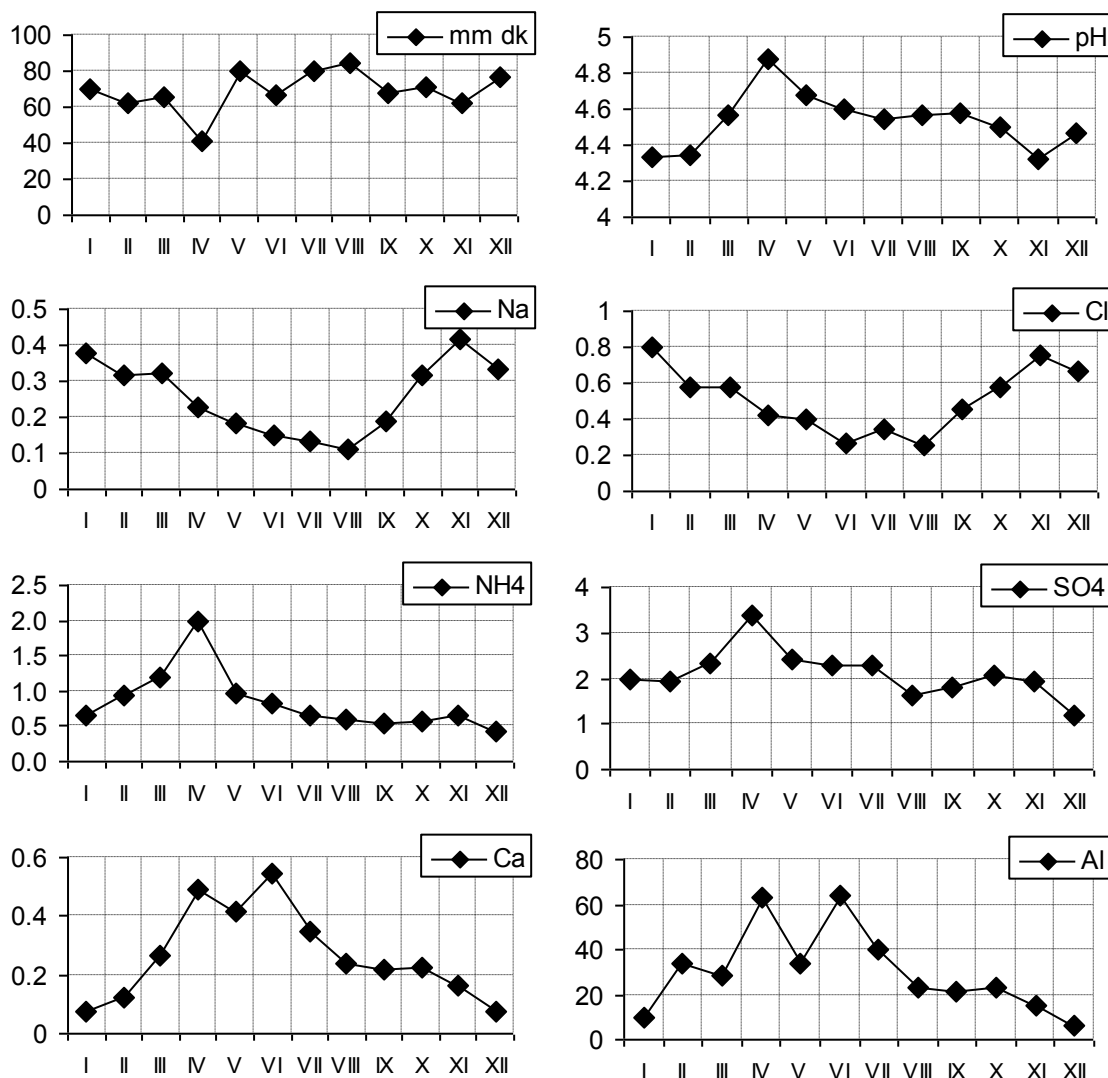
Jedn.	Analyt	SS	DM	KV	KV-thsf
mm	srážky	799	794	821	632
kg.ha <sup>-1</sup>	$\text{NO}_3^-$	20.71	15.98	20.09	47.99
"	$\text{SO}_4^{2-}$	16.71	12.57	16.50	44.66
"	$\text{NH}_4^+$	7.04	4.29	5.33	11.74
"	$\text{Cl}^-$	4.13	3.21	4.18	10.17
"	Na	2.11	1.55	2.02	4.06
"	Ca	1.94	1.29	1.70	8.72
"	K	1.58	1.18	1.33	18.54
"	Fe	1.29	0.23	1.87	4.52
"	Mg	0.52	0.37	0.44	1.74
"	$\text{H}^+$	0.25	0.23	0.27	0.38
"	Al	0.19	0.12	0.18	0.37
"	$\text{F}^-$	0.17	0.17	0.17	0.54
"	Mn	0.15	0.07	0.07	0.87
g.ha <sup>-1</sup>	Zn	69.8	44.0	52.8	95.6
"	Cu	25.2	7.7	4.7	15.8
"	Sr	14.1	12.2	9.8	27.2
"	Pb	10.0	5.9	9.1	5.9
"	Rb	7.0	6.6	10.7	60.8
"	As	4.2	2.9	5.1	4.1
"	Cd	0.6	0.4	0.5	0.7

Při vzájemném porovnání průměrných ročních depozičních látkových toků na lokalitách SS, DM a KV za období od roku 2002 do 2010 se jako podobně imisně zatížené stanice jeví SS a KV (Tab. 2). Na stanici DM je depozice mírně snižená, ale může to být způsobeno tím, že počátek měření na lokalitě DM nebyl v roce 2002, ale v roce 2004. Co se týká depozice  $\text{NH}_4^+$  tak ta dosahuje největší úrovně na lokalitě SS. Může se jednat o lokální vlivy vzhledem k blízkosti obce Hřensko a silnice č.62 v údolí Labe nebo pozice vzhledem ke vzdálenějším zdrojům znečištění např. Děčín. Dalšími prvky se zvýšenou depozicí na lokalitě SS byly Mn, Zn, Pb a Cd. Původ kombinace prvků Mn, Zn, Pb a Cd může pocházet ze spalovacích procesů či drobné průmyslové činnosti apod.

Depozice acidifikantů S a N na zalesněných územích pak dosahuje více než dvojnásobné úrovně než na volné ploše (Tab. 2). Suchá depozice se tedy na území NPČŠ stále poměrně významně projevuje. Velké rozdíly v depozičních tocích v podkorunových srážkách oproti volné ploše v případě K a Mn (v menší míře i Ca a Rb) vyplývají z metabolických procesů vegetace.

## 4.2 Sezónní změny koncentrací analytů ve srážkách na volné ploše

Změny v Na a Cl pro jednotlivé měsíce indikují, že tyto analyty se v nejvyšších koncentracích vyskytují ve srážkách zejména v období listopadu až března (Obr.5).



Obrázek 5 Změny objemu srážek (mm dk), hodnot pH a koncentrace analytů Na, Cl, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca a Al pro jednotlivé měsíce. Hodnoty jsou aritmetickým průměrem měsíčních koncentrací zjištěných v období 2002 – 2010. Koncentrace prvků jsou v mg.l<sup>-1</sup> pouze u Al ug.l<sup>-1</sup>.

Z toho můžeme usuzovat, že zdrojem Na a Cl ve srážkách je prašnost vznikající při solení silnic. Ovšem za předpokladu, že v zimním období není vyšší počet situací za kterých přichází srážky ze severu, kde se nachází nejbližší moře. Nejvyšší koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NH}_4^+$  byly zaznamenány pro měsíc duben, avšak při kontrole srážkových úhrnů v měsíci dubnu je patrné, že tyto zvýšené koncentrace jsou velmi pravděpodobně důsledkem nejnižší srážkové výšky. Atmosféra se promývá v menší míře, a proto jsou koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NH}_4^+$  ve srážkách vznikající v důsledku vymývání přítomných aerosolů vyšší než v měsících s vyšší srážkovou výškou. Konečně zvýšené koncentrace Ca a Al jsou typické pro období duben až červen, což jsou měsíce s velmi rozdílnými srážkovými výškami tzn. nelze tyto koncentrace mimo měsíce dubna vysvětlit malým srážkovým objemem. Mohlo by se jednat o vyšší prašnost v důsledku zvýšeného turistického ruchu nebo zemědělské činnosti.

### **4.3 Statistická analýza**

Korelační statistická analýza byla provedena na koncentracích jednotlivých analytů ze všech tří lokalit SS, DM a KV v letech 2002 – 2010. Vztahy mezi jednotlivými analyty mohou napovědět při pátrání po jejich původu nebo společném zdroji. Celkový počet hodnot pro korelační analýzu byl 237, v případě že daný parametr nebyl nikdy pod mezí detekce. Hodnoty pod mezí detekce nebyly v korelační analýze použity. Nejnižším uváděným koeficientem korelace pro hladinu pravděpodobnosti  $p < 0.001$  je  $\pm 0.32$  pro soubor hodnot s počtem 102 párů, ale datový soubor o chemismu srážek na volné ploše počet párů značně převyšuje, proto byly pro účely této práce vybrány intervaly  $r$  od 1,00 – 0,75, 0,74 – 0,50, 0,49 – 0,32 (Tab. 3). Při této analýze nebyl zhodnocen vliv hodnot pod mezí detekce takže korelační koeficienty pro stopové prvky je třeba hodnotit s opatrností.

Nejvyšší stupeň korelace byl zjištěn mezi pro koncentrace Na a Cl (0,85) a Ca a Al (0,82). Společným zdrojem pro Na a Cl může být marinní aerosol (Vach et al. 2004) nebo prašnost obsahující částice sole používané pro údržbu komunikací v zimním období, která vzniká v suchém období (Vařilová et al. 2011). Zajímavostí je poměrně značná korelace mezi koncentracemi Ca a Al, pravděpodobným vysvětlením tohoto vztahu je lokální prašnost (např. depozice částec solných výkvětů unášených při větrné erozi skal). Korelace mezi koncentracemi Ca a Al ve srážkách je neobvyklým jevem, který je velmi pravděpodobně charakteristický pro

oblast NPČŠ.

Vysoký stupeň korelace byl zaznamenán pro koncentrace  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  (0,85), který může být důsledkem společného emisního zdroje (spalování fosilních paliv) nebo také změnami koncentrací při vysokých a nízkých srážkových úhrnech (Vařilová et al. 2011).

Korelujících párů koncentrací na nejnižší zvolené úrovni pravděpodobnosti je více (Tab. 3). Za zmínku stojí poměrně nízká korelace mezi Ca a Mg (0,55), oproti jiným lokalitám v ČR např. v oblasti středních Čech, kde dosahuje hodnot  $r = 0,85$  (Vach et al. 2004). Je pravděpodobné, že tento vztah je narušen právě v důsledku existence zmíněného vztahu mezi Ca a Al. Deponovaná prašnost obsahující Ca a Al pravděpodobně neobsahuje Mg nebo jen velmi nízké koncentrace.

Vzájemná korelace mezi  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  může být primární tzn. že z podstatné části oba pocházejí ze stejného zdroje, ale zároveň může být důsledkem bakteriálních transformačních procesů zejména v letním období nebo dokonce může vyplývat ze vzniku sekundárních aerosolů v atmosféře (Zimmermann et al. 2006).

**Tabulka 3 Korelační koeficienty pro koncentrace analytů ve srážkách na volné ploše z lokalit SS, DM a KV z období 2002 – 2010, zvýrazněné hodnoty indikují analyty jejichž koncentrace vzájemně korelují. Nejvyšší stupeň korelace  $r > \pm 0,75$  – hodnoty tučně, vysoký stupeň korelace  $r > \pm 0,50$  – hodnoty tučně kurzívou, korelující hodnoty  $r > \pm 0,32$  – hodnoty kurzívou.**

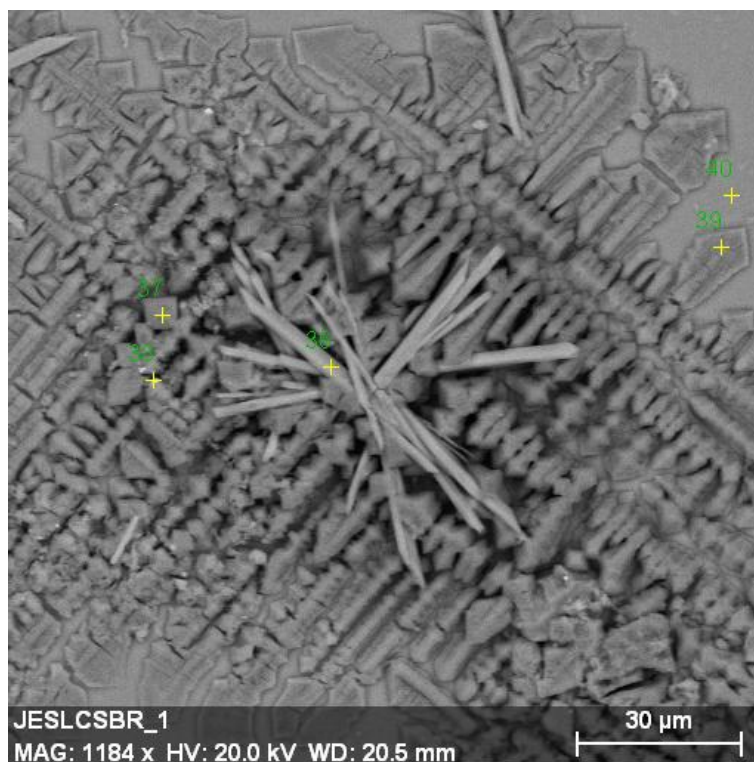
n=243, p<0.001, r=0.32

	H+	Na	K	Ca	Mg	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	F	Cl	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Al	As	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Rb	Sr	Zn
H+	<b>1,00</b>																			
Na	0,09	<b>1,00</b>																		
K	-0,34	-0,02	<b>1,00</b>																	
Ca	-0,37	-0,03	0,43	<b>1,00</b>																
Mg	-0,26	0,30	<b>0,56</b>	<b>0,55</b>	<b>1,00</b>															
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	-0,37	0,09	0,41	0,40	<b>0,51</b>	<b>1,00</b>														
F	0,03	-0,11	0,04	0,07	-0,03	-0,03	<b>1,00</b>													
Cl	0,17	<b>0,85</b>	-0,01	-0,09	0,26	0,01	-0,02	<b>1,00</b>												
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	0,15	0,26	0,19	0,32	0,27	<b>0,50</b>	0,03	0,34	<b>1,00</b>											
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	-0,07	0,10	0,36	<b>0,56</b>	0,44	<b>0,53</b>	0,07	0,18	<b>0,72</b>	<b>1,00</b>										
Al	-0,24	0,06	0,28	<b>0,82</b>	0,45	0,37	0,03	-0,01	0,34	0,46	<b>1,00</b>									
As	-0,16	0,05	0,12	0,38	0,14	0,36	-0,12	-0,04	0,13	0,20	0,25	<b>1,00</b>								
Cd	0,01	0,05	0,06	0,13	0,03	0,26	-0,10	0,01	0,31	0,27	0,34	0,42	<b>1,00</b>							
Cu	-0,21	-0,07	0,16	0,24	0,11	0,13	-0,06	-0,02	0,02	0,22	0,11	0,23	-0,01	<b>1,00</b>						
Fe	-0,09	-0,09	-0,01	0,00	-0,07	-0,03	-0,08	-0,13	-0,05	-0,01	0,03	-0,02	-0,02	-0,06	<b>1,00</b>					
Mn	-0,02	0,11	0,32	0,23	0,29	0,32	-0,01	0,09	0,27	0,34	0,40	0,42	<b>0,57</b>	0,11	0,01	<b>1,00</b>				
Pb	0,14	0,07	0,14	0,48	0,25	0,22	0,00	0,04	0,46	<b>0,53</b>	0,49	0,04	0,23	0,18	-0,01	0,15	<b>1,00</b>			
Rb	-0,15	0,04	<b>0,57</b>	0,21	0,39	0,37	-0,07	0,04	0,21	0,28	0,27	0,00	0,22	0,10	0,16	0,48	0,02	<b>1,00</b>		
Sr	-0,15	-0,18	0,17	0,06	0,05	0,08	0,05	-0,12	-0,17	-0,01	0,01	0,02	0,07	0,33	-0,09	0,11	-0,11	0,07	<b>1,00</b>	
Zn	-0,07	0,14	0,16	0,28	0,16	0,43	-0,11	0,10	0,39	0,44	0,31	<b>0,67</b>	0,42	<b>0,56</b>	0,02	<b>0,60</b>	0,30	0,32	0,04	<b>1,00</b>

#### 4.4 Experimentální část

Známým fenoménem na území NPČŠ jsou solné výkvěty na pískovcových horninách a s nimi spojená nežádoucí eroze a rozrušování skalních útvarů (Přikryl et al. 2007). Nejvýznamnějšími minerály ze kterých jsou solné krusty jsou sírany - konkrétně se jedná sádrovec ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a kamenec ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ). Zatímco jako zdroj síry v těchto solích byly prokázány prostřednictvím izotopové analýzy antropogenní emise ze spalování fosilních paliv (Schweigstilllová et al. 2009), u prvků jako je Ca, K a Al zdroj prokázán doposud nebyl.

Pro publikaci Vařilová et al. (2011) bylo nezbytné provést ověřovací experimenty nejen s použitím vzorků srážek, ale také pro vzorku průsakových vod. Prostřednictvím těchto experimentů byla ověřena jako možný zdroj Ca jeho atmosférická depozice. Naopak absence kamence v odparku ze srážek a jeho přítomnost v odparku průsakových vod potvrdila, že zdrojem Al (pravděpodobně i K) je pískovec. Na obr. 6 solný výkvět vzniklý odpařením vzorku průsakových vod z lokality Březák. Uprostřed obr. 6 hvězdicovitý útvar krystaly sádrovce ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) a v okolí deskovitě vykrystalizovaný kamenec ( $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ).



Obrázek 6 Snímek odparku průsakových vod z lokality Březák pořízený na elektronovém mikroskopu

## 5 Souhrn

Z výsledků o atmosférické depozici látek na území NPČŠ lze vybrat tyto závěry:

- V rámci projektu bylo odebráno 120 vzorků srážek, na kterých bylo provedeno 26 stanovení
- Databáze z tohoto projektu tedy obsahuje 3120 naměřených údajů
- Srážkové úhrny na území NPČŠ průměrně dosahovaly 799, 794 a 821 mm na lokalitách SS, DM a KV, kde byly srážky odebírány na volné ploše
- Na lokalitě KV-thsf se smrkovým porostem byl srážkový úhrn nižší v důsledku evapo-transpirace a dosahoval průměrně 620 mm
- Hlavním aniontem ve srážkách na území NPČŠ byly dusičnany ( $\text{NO}_3^-$ ), následované sírany ( $\text{SO}_4^{2-}$ )
- Hlavním kationtem ve srážkách na území NPČŠ byl amonný iont ( $\text{NH}_4^+$ ), následovaný vodíkovým kationtem ( $\text{H}^+$ )
- Teoretický výpočet indikuje, že 93-98% z deponovaných sulfátů ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) pochází z antropogenních zdrojů
- Depozice  $\text{SO}_4^{2-}$  na volné ploše na sledovaných lokalitách v rámci NPČŠ se pohybovala od 12,6 do 16,7  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , zatímco v zalesněných územích dosahuje až 2,4 násobné úrovně 44,7  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$
- Depozice sloučenin dusíku  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{NH}_4^+$  na volné ploše se na sledovaných lokalitách v rámci NPČŠ se pohybovala od 16,0 do 20,7  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$  a 4,3 do 7,0  $\text{kg}\cdot\text{ha}^{-1}$ , respektive
- Nejnižší srážkové úhrny jsou typické pro měsíc duben, a jsou doprovázeny zvýšenými koncentracemi  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NH}_4^+$
- Nejvyšší koncentracemi Na a Cl jsou typické pro chladné měsíce od listopadu do března
- Korelační analýza koncentrací prvků v měsíčních vzorcích srážek indikuje silnou korelaci mezi dvojicemi prvků Na-Cl, Ca-Al a  $\text{NO}_3^-$ - $\text{SO}_4^{2-}$
- Odpařovací experimenty umožnil stanovit pravděpodobné zdroje Ca, K a Al pro solné výkvěty.

## 6 Literatura

- Hartel H. (2005) Podnebí. [http://www.labskepiskovce.cz/public/npcs\\_lp/cz/\\_podnebi.html](http://www.labskepiskovce.cz/public/npcs_lp/cz/_podnebi.html)
- Schweigstillova J, Novotna M, Prikryl R (2009) Chemical and isotopic composition of salt efflorescence from the sandstone castellated rocks of the Bohemian Cretaceous Basin (Czech Republic) Environ Geol, Online First
- Skřivan P., Minařík L., Burian M., Martínek J., Žigová A., Dobešová I., Kvídová O., Bendl J., Navrátil T., Fottová D. (2000): Biogeochemistry of beryllium in an experimental forested landscape of the “Lesní potok “ catchment in Central Bohemia, Czech Republic. GeoLines 12, 41 – 62
- Vach, M., Fišák, J., Navrátil, T., Fottová, D., Špičková, J., Skřivan, P. (2004). The precipitation chemistry over central Bohemia, sources and pathways. Stud. Geophys. Geodaet., 48, 791-809
- Vařilová, Z., Navrátil, T., Dobešová, I. (2011). Recent Atmospheric Deposition and its Effects on Sandstone Cliffs in Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic. Water Air Soil Poll., (Online First).
- Zimmermann, F., Matschullat, J., Bruggemann, E., Plessow, K., Wienhaus, O. (2006). Temporal and elevation-related variability in precipitation chemistry from 1993 to 2002, Eastern Erzgebirge, Germany. Water Air Soil Poll., 170, 123–141.

## **7 Přílohy a tabulky**