

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE**

**GEOCHEMICKÉ ASPEKTY ACIDIFIKACE
ZPŮSOBENÉ VLIVEM KYSELÝCH EMISÍ
V ČESKÉ REPUBLICĚ**

Bakalářská práce

Sabina CHOVANCOVÁ
Environmentální geologie (B1201)
Prezenční studium
Vedoucí práce: doc. Ing. Ondřej Šráček, M.Sc., Ph.D.
Olomouc 2012

Čestně prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechna použitá literatura je řádně citována.

V Olomouci dne 11. května 2012

.....

podpis

Na tomto místě bych ráda věnovala poděkování především vedoucímu práce doc. Ing. Ondřeji Šráčkovi, M.Sc., Ph.D. za trpělivost, cenné rady a konzultace mé práce. Také bych velmi ráda poděkovala RNDr. Pavlu Krámovi, Ph.D. z České geologické služby za cenná data z dlouhodobého monitoringu malých lesních povodí ve Slavkovském lese, poskytnutí řady studijních materiálů k vypracování této práce a v neposlední řadě přátelský přístup a pomoc v terénu během mé návštěvy obou povodí.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Sabina Chovancová

Název práce: Geochemické aspekty acidifikace způsobené vlivem kyselých emisí v České republice

Typ práce: bakalářská práce

Pracoviště: Katedra geologie PřF UP

Vedoucí práce: doc. Ing. Ondřej Šrámek, M.Sc., Ph.D.

Rok obhajoby: 2012

Abstrakt: Tato bakalářská práce se zabývá na základě odborné literatury geochemickými aspekty acidifikace, která je v České republice způsobená vlivem kyselých emisí. Blíže je práce zaměřena na projevy acidifikace ve dvou povodích s kontrastním geologickým podložím (leukogranit a serpentinit) ve Slavkovském lese. Rychlost zvětrávání a složení horniny se odráží v chemismu povrchových vod a schopnosti odolávat dlouhodobým vlivům kyselé atmosférické depozice. V povodí Lysina s leukogranitovým podložím propukla chronická acidifikace, přičemž část kyselin byla neutralizována a vyplavena v podobě rozpustných síranových solí společně s bazickými kationty a část byla akumulována v půdách. Nízká saturace půd bazickými kationty na Lysině zabránila kompletně neutralizovat příchozí kyseliny, a proto došlo ke snížení hodnoty pH na úroveň, která umožňuje mobilizaci toxického kationtu hliníku Al^{3+} . Povodí Pluhův Bor na serpentinitu je vůči acidifikaci odolné a kompletně příchozí vodíkové ionty neutralizuje.

Klíčová slova: kyselá vstupy, neutralizace, acidifikace, pokles pH, vyplavování Al^{3+}

Počet stran: 40

Počet příloh: 0

Jazyk: Český jazyk

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Sabina Chovancová

Title: Geochemical aspects of acidification in the Czech republic caused by effect of acid emissions

Type of thesis: bachelor's thesis

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

Supervisor: doc. Ing. Ondřej Šráček, M.Sc., Ph.D.

The year of presentation: 2012

Abstract: This thesis deals with geochemical aspects of acidification in the Czech republic caused by acidic atmospheric deposition, further is focused on the comparison of impacts of acidification in two contrasting monolithologic watersheds in the Slavkovský Forest which are underlain by leucogranite and serpentinite. Weathering rates and chemical composition of bedrock both influence streamwater chemistry and sensitivity to the longterm acidic atmospheric inputs. The leucogranite watershed represents site with chronic acidification where a part of acids was buffered and leached as sulphates together with base cations initially present in soils and next part was stored in the soils or leached without buffering. Low level of basic saturation of soils in Lysina cause decreasing pH and the release toxic ions of aluminum to soils and streamwater. Pluhův Bor watershed shows high resistance to acid inputs and efficient neutralization of hydrogen ions by the weathering of Mg-rich silicates.

Key words: acid inputs, neutralization, acidification, decrease of pH, Al^{3+} leaching

Number of pages: 40

Number of appendices: 0

Language: Czech

Obsah

1. Úvod.....	6
2. Zdroje emisí	7
2.1. Emise sloučenin síry	7
2.2. Emise sloučenin dusíku	7
2.3. Emise alkalických částic	8
3. Kyselá atmosférická depozice	9
4. Vstup kyselé atmosférické depozice do lesních ekosystémů.....	10
5. Geochemické aspekty působení kyselých emisí v půdách lesních ekosystémů.....	11
5.1. Retence síranových iontů v půdě	11
5.2. Organicky vázaná síra.....	12
5.3. Pufrační mechanismy.....	12
5.3.1. Uhličitan vápenatý.....	13
5.3.2. Zvětrávání silikátových hornin.....	13
5.3.3. Výměna kationtů	13
5.3.4. Uvolňování hliníku.....	14
5.4. Biologická fixace dusíku	15
6. Acidifikace malých lesních povodí ve Slavkovském lese	17
6.1. Získávání a zpracování dat.....	18
6.1.1. Měření srážek a suché depozice	18
6.1.2. Měření okamžitého průtoku odebrání vzorků pro chemickou analýzu.....	19
6.1.3. Úprava datových souborů.....	19
6.2. Geologická stavba širšího okolí.....	19
6.3. Fyzicko-geografická charakteristika Slavkovského lesa	20
6.4. Povodí Lysina a Pluhův Bor	21
6.5. Vývoj acidifikace a současný stav povodí v pozorovaném období 1990 – 2010 ..	22
6.6. Vývoj závislosti koncentrací síranů na velikosti průtoku.....	26
6.6.1. Povodí Pluhův Bor	27
6.6.2. Povodí Lysina.....	28
6.7. Vývoj hodnot pH	31
7. Závěry.....	34
8. Seznam použité literatury.....	36

1. Úvod

Středoevropský region během 20. století celosvětově proslul zhoršenou kvalitou životního prostředí. Konkrétně oblast severních Čech, Dolního Slezska a Saska, známá jako Černý trojúhelník, se zapsala začátkem 60. let do povědomí široké veřejnosti jako místo s největší produkcí oxidu siřičitého do ovzduší na světě. V období poválečného hospodářského růst bylo zvyšování spotřeby energie řešeno spalováním hnědého uhlí s vysokým obsahem síry a do ovzduší se začala dostávat obrovská množství emisí. Kvalita životního prostředí klesala společně se zvyšujícím se množstvím exhalací. Vrchol znečištění nastal v 80. letech, kdy Československo emitovalo do atmosféry 1,5 mil. tun síry za rok. Důsledkem bylo přímé a nevratné poškození především lesních ekosystémů. Dlouhodobé vstupy kyselých iontů dokázala většina středoevropských půd dlouho neutralizovat, ale postupně začalo v silně znečištěných oblastech České republiky docházet k acidifikaci vodních ekosystémů. Acidifikace potoků a jezer se u nás projevila mnohem později než například ve Skandinávii, kde se vyskytují přirozeně kyselé a málo mocné půdy. K výraznému zlepšení začalo docházet především se změnou politického systému v roce 1989.

Cílem bakalářské práce je v rešeršní části zpracování odborné literatury o vlivu kyselých emisí na půdy, lesní a vodní ekosystémy. V minulosti byly hlavní oblastí výzkumu acidifikace v lesních ekosystémech především problémy spojené s vysokými koncentracemi kyselých emisí v ovzduší, které škodlivě působily přímo na povrchu vegetace. V posledních 20 letech se výzkum v České republice zaměřuje na pozorování nepřímého působení dlouhodobé kyselé depozice z hlediska látkových toků. Vlivem kulturně-politických změn v 90. letech proběhlo odsiřování v uhelných elektrárnách, což ale neznamená, že je acidifikace ekosystémů v České republice minulostí. Mezi zkoumané a acidifikací silně postižené oblasti patří například Jizerské, Krušné a Orlické hory. Má bakalářská práce se blíže zabývá oblastí Slavkovský les, kde více než 20 let probíhá monitoring látkových toků v malých povodích, realizovaný Českou geologickou službou, především Pavlem Krámem a Jakubem Hruškou. V rámci práce jsem v průběhu dvou dnů pomáhala odebírat vzorky potoční vody a atmosférické depozice pro chemickou analýzu a seznámila jsem se s povodími. Data získaná dlouhodobým pozorováním jsou cenným zdrojem informací o povaze mechanismů acidifikace a také o rychlosti zotavení ekosystémů z kyselé zátěže. V případě Slavkovského lesa můžeme porovnávat reakci dvou litologicky odlišných povodí, protože byla vystavena obdobným atmosférickým tokům kyselé depozice.

2. Zdroje emisí

Hlavními antropogenními sloučeninami, které okyselují životní prostředí, jsou kyselina sírová a dusičná (Hruška a Cienčala, 2003; Driscoll et al., 2003).

2.1. *Emise sloučenin síry*

Přírodní zdroje emisí síry jsou v České republice na zanedbatelné úrovni v porovnání s antropogenními. Zdrojem může být například oxidace sulfanu (H_2S) při mikrobiálním rozkladu odumřelé biomasy v půdách. Antropogenní činností se do ovzduší dostávají sloučeniny síry především spalováním fosilních paliv, která obsahují síru ve variabilním množství v závislosti na místě původu a druhu paliva. Z obsahu síry se odvíjí kvalita. S rozvojem těžkého průmyslu v České republice se zdrojem síry stalo spalování hnědého uhlí, které pocházelo ze sokolovské, severočeské a mostecké pánve. Dlouhodobý trend emisí oxidu siřičitého (SO_2) vykazoval od začátku 50. let 20. stol., kdy Československo produkovalo 1 mil. tun za rok, rychlou vzestupnou tendenci. Počátkem 60. let dosáhly emise 2 mil. tun ročně. Nárůst pokračoval až do začátku 80. let, kdy dosáhla hodnota emisí po dokončení výstavby tepelných elektráren v severních Čechách 3 mil. tun za rok. Následující desetiletí se množství celkových emisí (SO_2) výrazně neměnilo (Moldan et al., 1990). Pozitivní kvantitativní změna byla zaznamenána v 90. letech po vlně odsiřování tepelných elektráren. Hodnoty emisí (SO_2) na konci 90. let dokonce nepřesahovaly limity stanovené Gothenburgským protokolem pro rok 2010.

2.2. *Emise sloučenin dusíku*

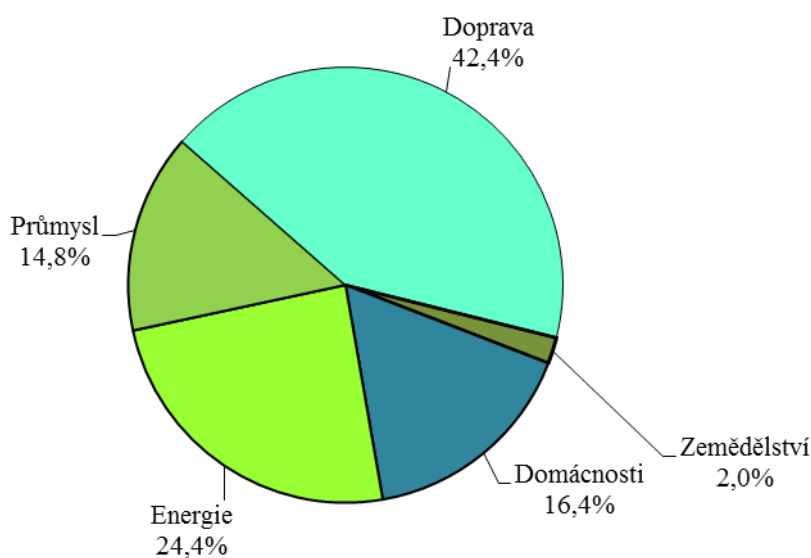
Dusík je hlavním atmosférickým plynem, který se na objemu atmosféry podílí ze 78 %. Přírodním zdrojem oxidů dusíku¹ (NO_x) je činnost nitrifikačních bakterií, lesní a stepní požáry, atmosférické výboje a vulkanismus, přičemž emitované množství dusíku do ovzduší přírodními zdroji na území Evropy dosahuje pouze 3 % emisí antropogenního původu (Hruška, Kopáček 2009) a tento trend má stále rostoucí charakter. Antropogenní činností vznikají (NO_x) přímou oxidací vzdušného dusíku při spalování fosilních paliv za vysokých teplot. Hodnota emisí záleží nejen na množství paliva, ale i na způsobu jeho spalování.

Atmosféru znečišťují emise dusíku pocházející z průmyslových výroben kyseliny dusičné, dusíkatých hnojiv, elektráren apod. Největší množství emisí (NO_x) v Evropě pochází z dopravy (Obr. 1). Přesto, že docházelo po roce 1989 ke snižování koncentrací oxidů

¹ Především oxid dusný (NO) a oxid dusičitý (NO_2)

dusíku v ovzduší, tak s nárůstem dostupnosti automobilové dopravy koncentrace (NO_x) stagnují a do budoucna lze počítat s jejich mírným růstem (ISSaR, 2010).

Další formou dusíku je amoniak (NH_3), který se v atmosféře vyskytuje jen v nepatrných koncentracích, přesto je považován za významného činitele acidifikace půd a povrchových toků. Hlavní podíl na celkových emisích (NH_3) do atmosféry (až 90 – 95 %) představuje zemědělství. Zdrojem (NH_3) je biologický rozpad organické hmoty a od první poloviny 20. století, v souvislosti s rozvojem Haber – Boschovy syntézy amoniaku, i hojné používání dusíkatých hnojiv.



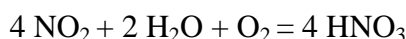
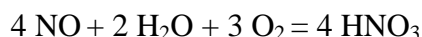
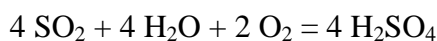
Obr. 1: Emise NO_x v Evropě podle zdrojů v roce 2011. Převzato a upraveno podle www.eea.europa.eu.

2.3. Emise alkalických částic

V atmosféře se vyskytují i značná množství alkalických částic jak přírodního, tak antropogenního původu, jejichž koncentrace v průběhu 90. let také výrazně poklesly. Jejich význam by měl být brán v úvahu, protože neutralizují kyseliny přímo v atmosférických srážkách (Larssen a Carmichael 2000). Množství alkalických částic ve střední a severozápadní Evropě může dosahovat až 25 % úrovně kyselých vstupů a jsou produktem větrné eroze, lesních požárů, dopravy, spalování uhlí a ropy a konečně je jejich množství výsledkem využití a způsobu obdělávání půdy (Draaijers et al. 1997a, 1997b). V České republice se antropogenní emise prachu a popílku v ovzduší snížily oproti 80. letům o více než 90 % jako důsledek užívání odlučovačů popílku.

3. Kyselá atmosférická depozice

Prostřednictvím fotochemických a chemických reakcí v atmosféře a na zemském povrchu vznikají z oxidu siřičitého a oxidů dusíku kyseliny sírová a dusičná podle následujících reakcí (zjednodušeno):



Hodnota pH srážkové vody může kolísat a dosahovat velmi nízkých hodnot. Kyselá voda má pH nižší než 7, ale za kyselé atmosférické srážky můžeme považovat srážky s pH nižším než 5,6 (Hůnová a Janoušková, 2004). Příčinou je rovnováha mezi obsahem rozpuštěného oxidu uhličitého (CO_2) v systému voda – vzduch. Podle Kalače a Třísky (1998) mohou být za kyselé atmosférické srážky považovány hodnoty pH nižší než 4,6. V České republice se donedávna pH atmosférických srážek pohybovalo mezi nízkými hodnotami 3,5 – 4,5 (Hruška a Kopáček 2009).

Atmosférickou depozici můžeme definovat jako proces, který zajišťuje přenos látek z ovzduší na zemský povrch, přesněji je vyjádřený jako hmotnost sledované látky na jednotku plochy za určitou časovou jednotku ($\text{g} \cdot \text{m}^{-2}$ za rok, $\text{kg} \cdot \text{km}^{-2}$ za rok). Mokrá atmosférická depozice představuje hmotnost atmosférické příměsi, která je uložena na plochu zemského povrchu v důsledku procesů vymývání příměsí z atmosféry. Suchá atmosférická depozice představuje hmotnost atmosférické příměsi, která je uložena na plochu zemského povrchu v důsledku jiných procesů samočištění ovzduší než procesů vymývání. (Sobíšek 1993). Suchá depozice polutantů se uplatňuje především v oblastech blízko emisních zdrojů (městské a průmyslové aglomerace) a v České republice převyšuje mokrou depozici. Je rozhodujícím faktorem okyselování zalesněných oblastí (Hruška et al., 2009; Novák et al., 2005; Hruška a Cienciala, 2003).

Atmosférická depozice dále obsahuje soli kyseliny sírové a dusičné. Amoniak (NH_3) má schopnost vázat vodíkový iont (H^+). Produktem této reakce je amonný iont (NH_4^+), jehož přítomnost v atmosféře snižuje kyselost srážek za vzniku síranu amonného ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) a dusičnanu amonného (NH_4NO_3). Pokles množství emisí oxidu siřičitého, oxidů dusíku i bazických kationtů způsobil kvantitativní změny koncentrací polutantů v ovzduší během 90. let, avšak poměrné zastoupení okyselujících a neutralizačních složek zůstalo stejné, což se zprvu výrazně pozitivně neprojevalo na vzrůstu pH atmosférických srážek a posléze i pH povrchových vod (Hruška a Kopáček 2009; Fiala a Ostanická, 2003).

4. Vstup kyselé atmosférické depozice do lesních ekosystémů

Největší množství polutantů zachycuje smrkové jehličí. Listnaté lesy zachycují polutantů méně v důsledku menšího specifického povrchu a fenologického cyklu v průběhu roku (Mayer, 1998; Ulrich, 1991). Depozice do půdy je v případě smrkového lesa 2 – 3 krát větší než v případě bukového lesa a dokonce 4 krát vyšší než v oblasti bez lesního porostu (Hruška a Kopáček, 2009). Atmosférickou depozici ovlivňují fyzicko-geografické faktory. Díky větrným proudům dochází k transportu polutantů v řádu stovek kilometrů. Ve vyšších nadmořských výškách jsou koncentrace škodlivin daleko menší než v nížinách, ale dochází zde k jejich kumulaci a negativní působení kyselé atmosférické depozice se zde projevuje mnohem výrazněji.

Odpovědí na interakci atmosféry s ekosystémem prostřednictvím kyselé depozice je zdravotní stav lesa. Před hromadným odsiřováním tepelných elektráren docházelo k přímému poškození smrkových monokultur vlivem vysokých koncentrací (SO_2) v ovzduší. Přestože část síry může být z ovzduší při nižších koncentracích rostlinami fyziologickými procesy přijímána, při vysokých koncentracích dochází k nenávratnému poškození asimilačního aparátu rostlin. Pro rostliny je (SO_2) škodlivý především při zvýšené vlhkosti a během dne, kdy jsou otevřené listové průduchy (Kalač a Tříška, 1998). V případě (NO_x) bylo pozorováno, že čím jsou koncentrace v ovzduší vyšší, tím je vyšší i jejich povrchová absorpce a v listech posléze dochází ke změně buněčných procesů (Hůnová a Janoušková, 2004). Poškození buněk s chlorofylem kombinací těchto plynů vede k postupné defoliaci². Zmíněný mechanismus poškození je vlivem dalších abiotických a biotických činitelů zesílen. Například rozsáhlý úhyn lesů v druhé polovině 20. století byl v zimních obdobích zesílen působením mrazu (Samec et al., 2009).

² Ztráta asimilačního aparátu (listů, jehličí). Defoliace je mírou zdravotního stavu lesu, která je definována jako relativní ztráta asimilačního aparátu v koruně stromu v porovnání se zdravým stromem, rostoucí ve stejných porostních a stanovištních podmínkách. Je to ztráta, která je způsobena především vlivem nepříznivých změn prostředí lesních ekosystémů, jako důsledku dlouhodobého a nadměrného znečištění ovzduší (ÚHÚL, 2001). Pokud defoliace přesáhne hranici 40 %, začíná strom strádat pod nedostatkem látek, které jsou produktem asimilace. Téměř 40 % smrkových porostů v České republice překračuje tuto kritickou hranici. To znamená, že zdravotní stav se nezlepšuje ani po snížení emisních koncentrací (Hruška et al., 2009).

Ve sledovaném období 1986 – 2004 dynamika defoliace u hospodářsky nejvýznamnějších (porosty 60 leté a starší) jehličnatých druhů dosáhla nejvyššího bodu v roce 1992. Následovala stagnace, v roce 1996 došlo k opětovnému zvýšení defoliace (smrk 33,9 %, borovice 38,3 %). V dalších letech následoval pokles a od roku 1998 průměrná defoliace mírně stoupá (hodnoty nad 30 %). (ÚHÚL, 2001).

5. Geochemické aspekty působení kyselých emisí v půdách lesních ekosystémů

Mechanismem, který nepřímo ovlivňuje zdravotní stav lesa, je acidifikace lesních půd. Díky schopnosti půdy zadržet polutanty, dochází k jejich akumulaci a následně dlouhodobým změnám půdních procesů (Driscoll et al., 2003). Přestože došlo k výraznému snížení objemu polutantů vypouštěných do ovzduší, v acidifikovaných půdách a povrchových tocích nedošlo během stejně krátké doby k adekvátnímu poklesu koncentrací silných kyselých aniontů síranů (SO_4^{2-}) a dusičnanů (NO_3^-) a také poklesu toxických iontů hliníku (Al^{3+}) (Hruška a Cienciala, 2002).

Průběh a aspekty acidifikace se odvíjí od složení horninového podloží a vegetačního pokryvu, které ovlivňují vlastnosti půd a tím i odolnost ekosystému vůči kyselé atmosférické depozici (Kukal a Reichmann, 2000). Acidifikace lesních půd je přirozený proces, který je posledních 100 let výrazně narušován lidskou činností. V přirozených podmínkách tvoří převážnou část aniontů v povrchové a půdní vodě přírodní organické kyseliny. Během acidifikace obecně dochází k vyplavování bazických kationtů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+) v důsledku neutralizace kyselin v půdách. Dále může docházet k snižování pH, následné mobilizaci toxického (Al^{3+}) a poškození kořenové soustavy stromů, defoliaci a snížení biodiverzity prostředí. Nejnáchylnější k acidifikaci jsou půdy na přirozeně kyselých stanovištích. Ve většině půd tvoří hlavní zdroj pro sorpční komplex humus, který je schopen vázat bilančně největší zásoby živin. Dochází-li k narušení procesů tvorby humusu a úbytkům v jeho zásobě, stávají se půdy i lesy mnohem citlivější na kyselé vstupy (Samec et al., 2009).

5.1. Retence síranových iontů v půdě

Jakmile kyselina sírová vstoupí prostřednictvím atmosférické depozice na zemský povrch, dochází k půdní adsorpci, která z části zabraňuje aniontům kyselin negativně ovlivnit kvalitu povrchových vod. Půdní adsorpční kapacita je jednou z významných vlastností půd. Sorpce je ovlivněna geologickým podložím, typem a mocností půdy, hodnotou pH půdního roztoku, povrchem a plochou jílových minerálů, povrchovým nábojem a charakterem koloidů i obsahem dalších iontů v půdním roztoku (Scherer, 2009). Nejvyšší síranovou adsorpční kapacitu mají půdy obsahující oxidy železa a hliníku vzniklé při pedogenezi oxidací původní matečné horniny, půdy vyvinuté na metamorfovaných horninách jako jsou pararuly a migmatity. Nejnižší adsorpci mají obecně půdy na vyvřelých kyselých horninách (Cosby et al., 1986).

Ionty (SO_4^{2-}) se navážou na povrch koloidů jílových minerálů a nepostupují dále do podzemních a povrchových vod, dokud se adsorpční kapacita nevyčerpá. Po tuto dobu nemohou adsorbované ionty (SO_4^{2-}) způsobit okyselení povrchových vod (Hruška a Majer, 1996). Adsorpce síranů hraje důležitou roli především v silně až slabě kyselých půdách (Bembi a Nieder, 2003) a je nejvyšší při $\text{pH} \leq 4$, kdy jsou sírany vázány na hydratované oxidy železa a hliníku (Scott, 1976).

Na druhou stranu, pokud adsorpce síranů zpomaluje a brání acidifikaci, potom i desorpce probíhá zpomaleně a zotavení z acidifikační zátěže trvá déle. Pokles síranů v povodí, jako reakce na snížení kyselé depozice, se bude mnohem více projevat v méně vyvinutých půdách s nízkou adsorpcí síranu, než naopak v mocných a dobře vyvinutých půdách (Prechtel et al., 2001). Zadržení síranů v půdách může být krátkodobé v řádu měsíců a dlouhodobé v řádu desetiletí (Cosby et al., 1986; Majer a Hruška, 1996).

5.2. Organicky vázaná síra

Adsorpce či desorpce anorganických síranů v půdách, ani zvětrávání minerálů obsahující síru nezpůsobuje frakcionaci izotopů síry. (Novák et al., 1996, 2000, 2005) se zaměřil na pozorování původu síry v povodích na základě frakcionace izotopů síry v odtoku.

Pro predikci acidifikace pomocí matematických modelů totiž nebývá jako zdroj uvažována organicky vázaná síra, i když může tvořit až 50 % síranů v odtoku. V oblastech extrémně postižených kyselým spadem na území České republiky docházelo v polovině 90. let až k trojnásobnému vyplavování síry, než jaký by odpovídal aktuálnímu přísunu prostřednictvím atmosférické depozice. Tato síra byla izotopově lehčí a obsahovala vysoký podíl organicky cyklované síry. Naopak v povodích méně zasažených odtékalo méně síranů s izotopově těžkou sírou. Vysvětlením pro tento jev může být stále probíhající organická akumulace síry v půdách. S následky acidifikace by se ekosystémy mohly vyrovnávat delší dobu, než se předpokládá na základě matematických modelů acidifikace.

5.3. Pufrační mechanismy

Odolnost půd a povrchových vod proti kyselým vstupům je závislá na pufračním mechanismu, který brání změně pH neutralizací vodíkových iontů. Vlastnosti hornin jako je typ matečné horniny, rychlost zvětrávání, obsah prvků alkalických zemin a vlastnosti půd jako je stupeň nasycení sorpčního komplexu bazickými kationty, přirozená půdní reakce, mocnost půd určují, který mechanismus neutralizace kyselých vstupů v půdě a vodě převažuje (Tab. 1).

Tab. 1: Pufrační mechanismy půdy

Mechanismus	Hodnota pH	Příklad
Zvětrávání karbonátových minerálů	8,6 až 6,2	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{HCO}_3^-$
Zvětrávání silikátových minerálů	6,2 až 5,0	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kationtová výměna	5,0 až 4,2	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}^+$
Zvětrávání Al oxidů a hydroxidů	4,2 až 2,8	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$
Zvětrávání Fe oxidů a hydroxidů	3,8 až 2,4	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

(Upraveno podle Šarapatka et al., 2003; Ulrich a Summer, 1991)

5.3.1. Uhličitan vápenatý

V půdních horizontech, které obsahují jemnou frakci uhličitanu vápenatého (CaCO_3), jsou kyseliny neutralizovány podle uvedené rovnice v Tab. 1. Rychlost neutralizace je ovlivněna rychlostí rozpouštění (CaCO_3), rychlostí produkce oxidu uhličitého (CO_2), hodnotou pH, koncentracemi iontů vápníku (Ca^{2+}) a hydrogenuhličitanů (HCO_3^-). Mechanismus je uplatňován v rozmezí pH 8,6 – 6,2 (Ulrich a Summer, 1991). Hliník (Al^{3+}) zůstává nemobilní (Hruška a Krám, 2003; Ulrich a Summer, 1991; Drever, 1982).

5.3.2. Zvětrávání silikátových hornin

Hodnoty pH půdního roztoku okolo 6 znamenají, že neutralizace (CaCO_3) již nehraje významnou roli. Zvětrávání silikátů je jediným neutralizačním mechanismem. Proces může být popsán jako uvolňování kationtů alkalických kovů a kovů alkalických zemin ze silikátových mřížek primárních minerálů výměnou za (H^+). Uvolněné kationty mohou být navázány na sekundární jílové minerály vzniklé ze zvětralých silikátových mřížek. Kyselina křemičitá je nakonec přeměněna na oxid křemičitý (SiO_2) a vodu (H_2O). (Ulrich a Summer, 1991).

5.3.3. Výměna kationtů

Pokud dojde k překročení rychlosti zvětrávání silikátů a překročení protonové zátěže, začne probíhat kationtová výměna na negativně nabitým povrchu koloidních částic. S klesajícím pH postupně dochází ke snižování obsahu výměnných bazických kationtů (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+) z půdního sorpčního komplexu, které jsou nahrazovány kyselými kationty (H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+}). Tento proces je vratný a probíhá v podmínkách pH 5,0 – 4,2. Při dalším poklesu pH se stává hlavním neutralizačním procesem zvětrávání hydratovaných oxidů hliníku a železa.

5.3.4. Uvolňování hliníku

Hliník je lehký monomerní polokov, který se hojně vyskytuje v zemské kůře, kde je nejčastěji vázán v hlinito-křemičitanových minerálech, hydroxidech, oxidech, metamorfovaných a vyvřelých horninách. V důsledku nadbytku (H^+) dochází v půdě k uvolňování toxického iontu (Al^{3+}), který se zde vyskytuje ve formě oktaedru s šesti navázanými molekulami vody – $Al(H_2O)_6^{3+}$ (Kochian, 1995). Mobilizace toxického (Al^{3+}) ze sekundárních jílových minerálů do půdního prostředí je realizována za nízkých hodnot pH, které se u různých autorů liší: $pH < 4,2$ (Ulrich, 1983), $pH < 4,5$ (Walna, 1998) a $pH < 5$ (Driscoll et al., 2003). Uvolněním iontů (Al^{3+}) do půdního roztoku a půdního výměnného komplexu jsou vstupující (H^+) neutralizovány a hodnoty pH jsou dočasně stabilizovány.

Uvolňování (Al^{3+}) je ovlivňováno rychlostí, stupněm zvětrávání a rozpustností pevných fází hliníku: hydroxidů hliníku (gibbsitu $Al(OH)_3$), sekundárních jílových minerálů (kaolinit, anortit, albit), hydroxysíranů (jurbanit, alunit), fosforečnanů (variscit) s rozdílnými rychlostmi zvětrávání a rovnováhou s organickými komplexy s pevně vázaným hliníkem (Cronan, 1986). Podle Muldera a Steina (1994) nemusí být aktivita (Al^{3+}) v půdním roztoku silně kyselých lesních půd řízena pouze kinetickou rovnováhou rozpustnosti minerálu gibbsitu³, ale větší měrou může být regulována pevnou fází organicky vázaného hliníku jak v organických tak v minerálních půdních horizontech relativně chudých na organicky vázaný uhlík (DOC). Podmínky, za kterých je uvolňování a komplexace (Al^{3+}) amorfními organickými a anorganickými sloučeninami realizována, však zůstávají nejasné. Nicméně v podmínkách nízkého obsahu minerálu gibbsitu v půdách je rozpustnost hliníku regulována reakcemi s organickou půdní hmotou (Berggren a Mulder, 1995).

Ionty (Al^{3+}) jsou při zvýšených koncentracích škodlivé pro většinu organismů. Toxicita u rostlin se projevuje inhibicí růstu kořene a změnou morfologie jemných kořínků (Poschenrieder et al., 2008; Ma, 2007; Ulrich a Summer, 1991). Cytoplazmatická membrána má záporný náboj, proto se na ni (Al^{3+}) váže, a to až 500 krát silněji než vápník (Ca^+). V důsledku změny povrchového napětí dochází ke změně struktury a funkce cytoplazmatické membrány (Kochian et al., 2004), přičemž je narušen vodní režim a příjem živin. Toxicita (Al^{3+}) spíše než na absolutních koncentracích iontů tohoto prvku v půdách závisí na poměru⁴ bazických kationtů vůči kationtům hliníku (Hofmeister a Hruška, 2002; de Wit et al., 2010). Pokud je molární poměr v půdním

³ Publikované modely pro predikci vývoje acidifikace (BIRKENES, MAGIC, SAFE, SMART) předpokládají, že aktivita Al^{3+} je regulována rovnováhou s $Al(OH)_3$ fází.

⁴ $(Ca+Mg+K)/Al$, Bc/Al

roztoku kořenové zóny menší než 1, hrozí riziko poškození (Hruška et al., 2009). Bylo pozorováno, že dochází k disproporcím ve výživě, protože se v jehlicích snižuje obsah hořčíku (Mg^{2+}), zatímco obsah (Ca^{2+}) zůstává nezměněný (de Wit et al., 2010). Při vyšších poměrech je dalším aspektem spojeným s toxicitou (Al^{3+}) v lesních ekosystémech relokace kořenových systémů, především smrků, z minerálních půdních horizontů do vyšších horizontů, kde jsou koncentrace (Al^{3+}) nižší (Hruška et al., 2009; Hruška a Cienciala, 2003). Takto deponované kořeny jsou posléze vystaveny působení nepříznivých klimatických faktorů.

5.4. Biologická fixace dusíku

Dusík je jeden z klíčových prvků limitující rostlinný růst. Nejdůležitějším zdrojem dusíku v půdách je jeho biologická fixace bakteriemi a rozklad organické hmoty. Tyto procesy jsou silně ovlivněny lidskou činností, která zvyšuje dostupnost dusíku v půdách, a to dvěma hlavními způsoby: prostřednictvím hnojiv a prostřednictvím suché a mokré atmosférické depozice. Nárůst vázaného dusíku v půdách způsobuje změny biogeochemických procesů⁵. Spolu s rostoucím trendem emisí dusíku do ovzduší dochází k překračování kritických zátěží dusíku v lesních ekosystémech (Hruška et al., 2009; Samec et al., 2009; Hruška a Cienciala, 2002). Pro nepoškozené jehličnaté lesy je typické, že vážou velké množství dusíku a téměř vůbec nedochází ke ztrátám vymýváním. S dlouhodobým zvyšováním vstupů dusíku do lesních ekosystémů dochází postupně k saturaci ekosystému a ke zvýšení frakce dusíku v odtoku, což může vést k acidifikaci povrchových vod (Oulehle a Hruška, 2008). Stupeň retence vstupujícího dusíku v lesních ekosystémech souvisí s rychlostí rozkladu opadu, která je vyjádřena jako poměr uhlíku a dusíku (C:N) v organických horizontech lesních půd. Pro jehličnaté lesy s půdami chudými na živiny a pomalu zvětrávajícím podložím je typický poměr $C:N > 30$. Výsledkem je nízká biologická aktivita půdních organismů, vysoká vrstva nerozloženého opadu (Hruška a Cienciala, 2003) a předpokládaná vysoká schopnost ekosystému saturovat dusík, přičemž společenstva ve stádiu sukcese spotřebovávají více dusíku než ty, která jsou ve stádiu klimaxu. Množství vyplavovaných sloučenin dusíku odráží schopnost daného ekosystému dusík využívat. Dusík je imobilizován činností nitrifikačních bakterií, které získávají energii z přeměny (NH_4^+) na (NO_3^-), kdy jsou oxidací 1 molu (NH_4^+) do půdy uvolněny 2 moly (H^+) (Hruška a Kopáček, 2009; Samec et al., 2008; De Vries a Breeuwsma, 1987). Atmosférický spad amonných iontů přispívá k acidifikaci půd a povrchových toků více, než kdyby na zemský povrch dopadala jen samotná kyselina

⁵ Dekompozice organického materiálu (humifikace, mineralizace)

dusičná (Hruška a Kopáček, 2009). Rostliny fixují dusík prostřednictvím iontové výměny, přijímané kationty (NH_4^+) jsou vyměňovány za kationty (H^+) v poměru 1:1 a jsou využity pro tvorbu aminokyselin. Vyplavování dusíku má výrazný sezonní charakter. V létě je biologická spotřeba dusíku vyšší oproti zimním měsícům, a tak dochází ke snížení množství v odtoku (Moldan a Wright, 2011).

6. Acidifikace malých lesních povodí ve Slavkovském lese

Acidifikace vodních ekosystémů může být vyjádřena dvěma faktory. Hodnotou pH (intenzity) jako záporného logaritmu množství vodíkových iontů a hodnotou kyselinové neutralizační kapacity ANC⁶ nebo také alkalinitou ALK⁷ (acid neutralizing capacity, alkalinity), jako míry schopnosti systému odolávat změnám pH, která je vyjádřena v jednotkách ekvivalentů⁸ na litr – $\mu\text{ekv. L}^{-1}$ (Norton a Veselý, 2005; Benbi a Nieder 2003; Hruška a Ciencala, 2003). Průměrná hodnota ANC nižší než $200 \mu\text{ekv. L}^{-1}$ vypovídá, že povodí není odolné vůči acidifikaci (Norton a Veselý, 2005).

Účinky a mechanismy kyselé atmosférické depozice v povrchových vodách České republiky budou blíže diskutovány na příkladu dvou malých povodí (Obr. 2) s kontrastním geologickým podložím (Tab. 2) ve Slavkovském lese, která byla vystavena obdobným tokům kyselé atmosférické depozice. Alkalinita v povodí Pluhův Bor dosahuje průměrných hodnot $940 \mu\text{ekv. L}^{-1}$, naopak povodí Lysina vykazuje záporné hodnoty ALK, a to průměrných $-60 \mu\text{ekv. L}^{-1}$ (Krám et al., 2012). Obě povodí leží v nadmořské výšce nad 700 m n. m., mají podobnou rozlohu a vegetační pokryv (Tab. 3).

Tab. 2: Převládající hornina, geologická jednotka a půdní typ v pozorovaných povodích.

Název povodí	Geologická jednotka	Převládající hornina	Půdní typ
Lysina	Kynžvartský masiv	Leukogranit	Kryptopodzol
Pluhův Bor	Mariánsko-lázeňský metabazitový komplex	Serpentinit	Hnědozem

(Převzato a upraveno podle Krám et al., 2012; Fottová et al., 2010)

Tab. 3: Fyzicko-geografická charakteristika pozorovaných povodí

Název povodí	Plocha povodí (ha)	Výška (m n. m.)	Smrk ztepilý %
Lysina	27	829-949	100

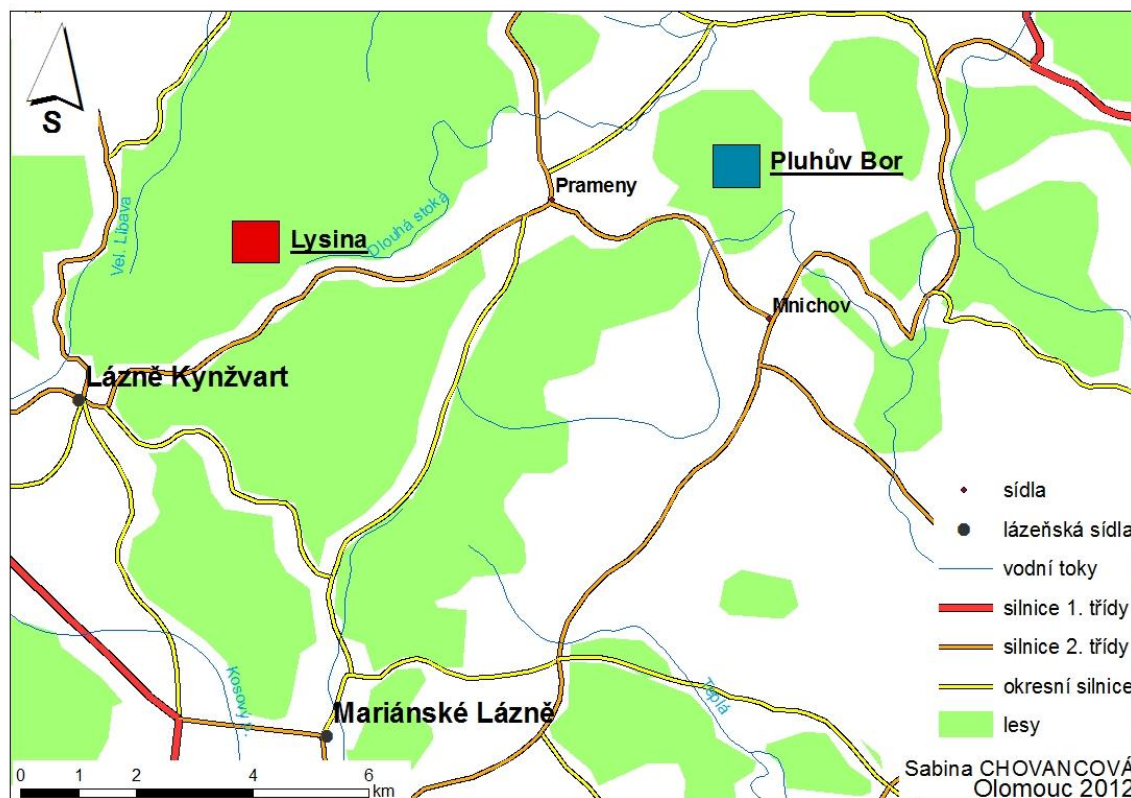
⁶ ANC je rozdílem sumy silných bazických kationtů a sumy silných kyselých aniontů (SBC-SAA) $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^{+} + \text{K}^{+}) - (\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^{-} + \text{Cl}^{-} + \text{F}^{-})$

⁷ ALK je rozdílem sumy slabých kyselých aniontů a slabých kyselých kationtů (WAA-WAC) $(\text{OH}^{-} + \text{CO}_3^{2-} + \text{HCO}_3^{-} + \text{Org}^{\text{x-}}) - (\text{H}^{+} + \text{Al}^{3-\text{n}}(\text{OH})_{\text{n}})$

⁸ 1 ekvivalent je roven 1 molu náboje

Pluhův Bor	22	690-804	88
------------	----	---------	----

(Upraveno podle Krám et al., 2012; Krám a Hruška, 2010; in Birkle a Torres-Alvarado, 2010)



Obr. 2: Situační mapa povodí Lysina a Pluhův Bor v roce 2012 (vytvoreno pomocí programu ArcGIS).

6.1. Získávání a zpracování dat

6.1.1. Měření srážek a suché depozice

Mokrú vertikálnú depozíciu se suchým spadem je odebírána do trvale otevřených odběrových nádob umístěných na volné ploše (bulk precipitation), přičemž toto měření nezahrnuje celkovou část suché depozice. Celkové množství vstupující síry do ekosystému suchou depozicí poskytují údaje ze srážek odebíraných pod korunami stromů (throughfall). Nádoby na odebírání srážek jsou vyrobeny z polyetylénu, které jsou úzkým hrdlem s monofilovým filtrem spojeny se zásobní láhví. V zimních měsících bývají tyto nádoby nahrazeny polyetylenovým vědrem. Kolem okrajů jsou umístěny ostré hroty proti sedání ptáků. Srážky ze suché i mokré depozice jsou slévány pro měsíční analýzy.

6.1.2. Měření okamžitého průtoku odebrání vzorků pro chemickou analýzu

Ke sledování průtoku v řádu jednotek až desítek $L \cdot s^{-1}$ se používají ostrohranné měrné přepady s trojúhelníkovým výřezem (V notch weir). Mezi jednodušší používanou metodu, při nízkém průtoku, patří měření času potřebného k naplnění nádoby o známém objemu. V povodích je využívána limnigrafická stanice s plovákovou studnou, která je propojena s nádrží nad přepadem. Ve stanici se nachází limnigraf, který mechanicky pořizuje záznam o výšce vodní hladiny. V povrchové vodě dochází k odebrání vzorků pro chemickou analýzu v týdenních intervalech, během extrémních vodních stavů dochází ke vzorkování častěji. Pravidelně se analyzuje pH, ALK, obsahy kationtů (Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , NH_4^+) a aniontů (NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , F^-), celkový a organický hliník, DOC.

6.1.3. Úprava datových souborů

Datový soubor z povodí Lysina a Pluhův Bor obsahoval data z pozorování průtoku ($L \cdot s^{-1}$), pH, koncentrací síranů ($mg \cdot L^{-1}$) a srážek (mm). Tato data mi byla poskytnuta doktorem Pavlem Krámem z České geologické služby. Data byla připravena v aplikaci MS EXCEL v týdenních intervalech s přesným datem měření. Po obdržení byly údaje z obou povodí jednotlivě upraveny v programu MS EXCEL do formátu měsíčních průměrů (použit byl aritmetický průměr, medián se výrazně nelišil). Datový soubor chemické analýzy srážek a jejich množství byl již obdržen v měsíčních intervalech. Pro účely bakalářské práce byly jednotlivé soubory hodnot v měsíčních intervalech dále upraveny do ročních průměrů podle hydrologického roku (hydrologický rok – od 1. 11 do 31. 10.), v případě povodí Lysina v období 1990 – 2010, v případě povodí Pluhův Bor v období 1992 – 2010 a v případě podkorunových srážek v období 1991 – 2010. Takto upravené hodnoty byly použity pro popis vývoje koncentrací síranů, pH v povodí a podkorunových srážkách. Pro korelační analýzu závislosti koncentrací síranů na velikosti průtoku byly použity jednoduché bodové diagramy a logaritmická regresní funkce v programu MS EXCEL.

6.2. Geologická stavba širšího okolí

Obě povodí leží v CHKO Slavkovský les, který se nachází v Karlovarském kraji nedaleko hranic s Německou spolkovou republikou a má rozlohu 610 km^2 . CHKO Slavkovský les je geologicky velmi pestrým územím. Z geologického hlediska náleží svou větší částí k jihovýchodu sasko-durynské oblasti Českého masivu (saxothuringikum) a hraničí s tepelským krystalinikem, které je součástí západní části střeodočeské oblasti Českého masivu (bohemikum, tepelsko-barrandienská oblast). Hranici mezi oběma jednotkami tvoří hlubinný litoměřický zlom, skrytý pod mladšími uloženinami (Chlupáč et al., 2011).

Jižní hranice Slavkovského lesa je dána linií mariánskolázeňského zlomu. Centrální část Slavkovského lesa tvoří slavkovské krystalinikum svrchně proterozoického stáří, které je proniknuto a kontaktně metamorfováno intruzemi variských granitoidů, které tvoří karlovarský pluton a jsou podloží terciálních uloženin v oháreckém riftu (Chlupáč et al., 2011; Voženílek et al., 2002). Starší hluboce metamorfované jádro je tvořeno granity, rulami a migmatity. Obalové série jsou méně metamorfované a tvořeny pararulami (Voženílek et al., 2002). Podél linie litoměřického zlomu se vyskytuje mariánsko-lázeňský komplex, který je naším plošně největším komplexem metamorfovaných bazických a ultrabazických vulkanitů (Chlupáč et al., 2011). Toto převážně amfibolitové těleso obsahuje patrné pásmo serpentinitů, které je známé pod názvem Mnichovské hadce. Na konci druhohor byla oblast parovinou, během saxonské tectogeneze došlo k vertikálním pohybům a oblast byla vyzdvižena. Nejvyšší oblast tvoří masív Lesný s vrcholem Lysina (982 m) a Lesný (983 m). Směrem na severovýchod a jihovýchod postupně klesá a směrem na jihozápad od masívu Lesný oblast prudce klesá do tektonické sníženiny. Na západě a severozápadě je patrná třetihorní hrást'ová stavba (Voženílek et al., 2002). Pozůstatkem třetihorní vulkanické a tektonické činnosti jsou výskyty výronů plynů, termálních a minerálních vod, jejichž složení je odrazem pestrého geologického prostředí.

6.3. Fyzicko-geografická charakteristika Slavkovského lesa

Průměrné roční srážkové úhrny se pohybují mezi 600 až 1000 mm. Nejvíce svlažovanou částí Slavkovského lesa je okolí vrchů Lesný a Lysina. Dlouhodobý průměrný roční srážkový úhrn v těchto místech dosahuje více než 900 mm (Ochrana přírody a krajiny v České republice, 2011). Dlouhodobé průměry roční teploty vzduchu se pohybují v rozmezí 5 až 6 °C a převažuje zde západní vzdušné proudění (Krám a Hruška, 2010). Hlavní vegetační pokryv ve Slavkovském lese tvoří druhotné smrkové monokultury pokrývající 53 % rozlohy oblasti. Reliktní borové lesy jsou spojeny se serpentinitovým podkladem, který je znám výskytem endemického rostlinného druhu rožce kuříčkolistého (*Cerastium alsinifolium*). V jihozápadní části CHKO Slavkovský les se vyskytují Kladská rašeliniště a SOOS.

Severní část Slavkovského lesa se nachází v bezprostřední blízkosti tepelných elektráren (Tisová), které spalují hnědé uhlí těžené v třetihorních podkrušnohorských pánvích, a také v blízkosti chemických závodů. Během období 1972 – 1991 zde koncentrace (SO_2) ve vzduchu dlouhodobě dosahovaly hodnot vyšších než $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. V centrální části Slavkovského lesa byly naměřené hodnoty nižší, a to $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$. Do roku 2000 zde

koncentrace (SO_2) ve vzduchu poklesly více než 6 krát, což se projevilo obrovským poklesem koncentrací (SO_4^{2-}) v povrchových vodách, jaký nebyl zaznamenán v jiných monitorovaných územích Evropy a severní Ameriky (Majer et al., 2005).

6.4. Povodí Lysina a Pluhův Bor

Povodí Lysina i Pluhův Bor jsou monitorována od začátku 90. let (Lysina 1989, Pluhův Bor 1991) a od roku 1994 jsou součástí sítě malých lesních povodí GEOMON v České republice a mezinárodní sítěILTER (The international Long-Term Ecological Research). Látkové toky v povodí Lysina jsou také zpracovávány pro mezinárodní databázi regionální Evropské hospodářské komise Organizace spojených národů ICP-IM (International Cooperative Programme – Integrated Monitoring), dále jsou povodí Lysina a přidružený Pluhův Bor zapojena do projektu SoilTrEC (Critical Zone of Observatories of Europe) pod hlavičkou Evropské komise. (Kráš, 2005; 2012; CZ-LTER).

Jak už bylo zmíněno, obě povodí leží na geologicky kontrastním podloží. Povodí Lysina leží na leukokratní žule s nízkým obsahem tmavých minerálů. Povodí Pluhův Bor leží na serpentinitu, který je monominerální hořečnato-silikátovou horninou. Serpentinit vzniká přeměnou ultrabazických magmatitů (peridotitů a pyroxenitů). (Tab. 4, 5). Geochemické složení podloží je hlavním faktorem, který ovlivňuje chemické složení povrchových vod v povodí (Kráš et al., 2012, Drever, 1982). Chemické složení povrchového toku může být ovlivněno dlouhodobým působením kyselé atmosférické depozice, protože může dojít ke změně rychlosti zvětrávání a může být snížena neutralizační kapacita půd a pH.

Tab. 4: Hlavní horninotvorné minerály v pozorovaných povodích.

Hornina	Hlavní horninotvorné minerály	Zjednodušený chemický vzorec
Leukogranit	Ortoklas Plagioklas Křemen	KAlSi_3O_6 $(\text{Na,Ca})\text{Al}_x\text{Si}_x\text{O}_8$ SiO_2
Serpentinit	Antigorit Mastek	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

(Převzato a upraveno podle Kráš, 2005; in Šír et al., 2005)

Tab. 5: Chemické složení horninového typu ve studovaných povodích.

Chemické složení	Leukogranit %	Serpentinit %
SiO_2	73,00	41,00
MgO	0,10	36,00
CaO	0,50	0,30
K_2O	4,40	0,02

Na ₂ O	2,90	0,02
Fe ₂ O ₃	0,70	6,40
Al ₂ O ₃	14,00	1,20
FeO	1,40	1,50
MnO	0,07	0,13
H ₂ O+	1,20	12,00
H ₂ O-	0,30	0,90
Ni	<0,01	0,20
Cr	<0,001	0,20

(Převzato a upraveno podle Krám et al. 2009; Krám 1997)

Jak uvádí Krám et al. (2012), převažující ionty v potoční vodě se v obou povodích liší (Tab. 6). Na Lysině při nízkém průtoku dominují kationty vápníku, sodíku, anionty síranů a menší množství aniontů organických kyselin. Naopak při vysokém průtoku dominují v kationtové složce vodík, hliník a anionty organických kyselin převažují nad sírany. V povodí Pluhův Bor je situace odlišná. Při nízkém průtoku jsou vyplavovány kationty hořčíku a anionty hydrogenuhličitanů. Při středním průtoku lze pozorovat proměnlivé zastoupení aniontů hydrogenuhličitanů a síranů. Při vysokém průtoku jsou anionty zastoupeny organickými kyselinami, což znamená, že povodí se pomalu zotavují z acidifikační zátěže.

Tab. 6: Převažující hydrochemické složení průtoku v pozorovaných povodích v období 2001 – 2010.

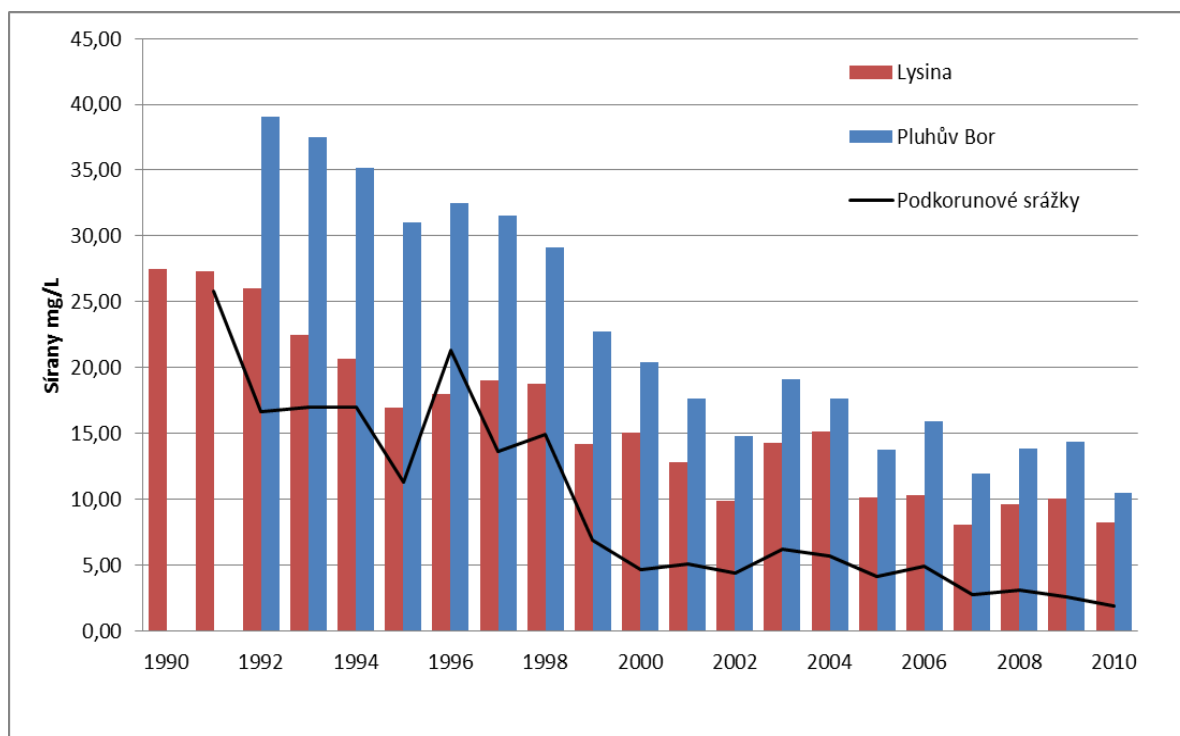
	Nízký průtok	Střední průtok	Vysoký průtok
Lysina	Ca-Na-SO ₄ -Org.	Ca-Na-(Al)-(H ⁺)-SO ₄ -Org	H-Al-(Ca)-Org-SO ₄
	Ca-Na-SO ₄		H-Al-Org-SO ₄
Pluhův Bor	Mg-HCO ₃	Mg-HCO ₃ -SO ₄ -Org	Mg-HCO ₃ -Org-SO ₄
		Mg-HCO ₃ -Org	

(Upraveno podle Krám et al., 2012)

6.5. Vývoj acidifikace a současný stav povodí v pozorovaném období 1990 – 2010

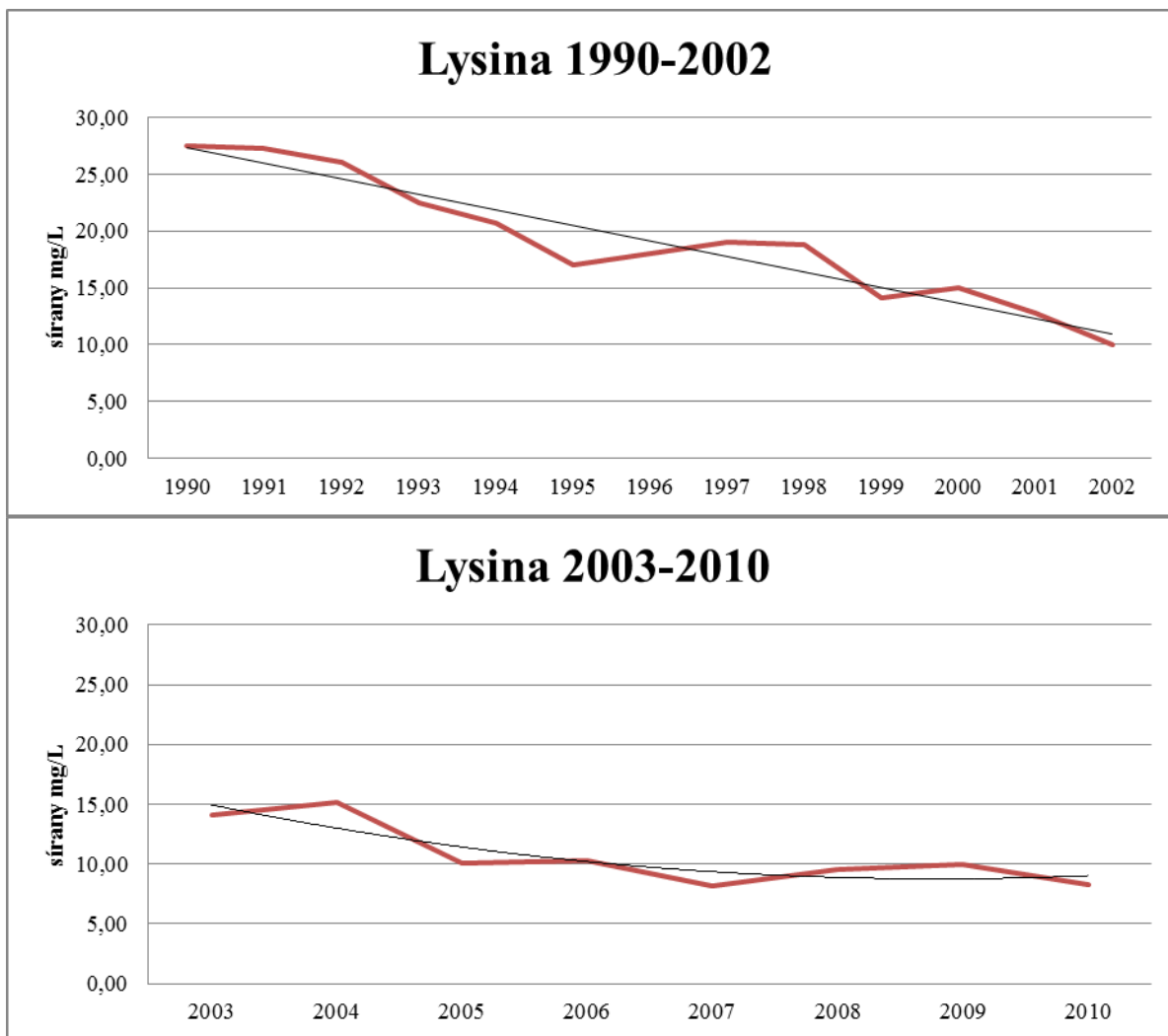
Koncentrace síranů se v pozorovaném období 1990 (1991, 1992) – 2010 snižovaly velmi výrazně v atmosférické depozici a následně i v povrchovém odtoku. Sírany, které jsou vyplavovány z povodí, převyšují vstupy, protože v minulosti zvýšené množství deponované síry bylo bioticky a abioticky kumulováno v půdách. Desorpce akumulovaných síranů z půdy probíhá podle předpokladů se zpožděním

(Hruška a Krám, 2003) také v důsledku půdních interakcí v půdě s bazickými kationty a hliníkem (Bohn et al., 1985).

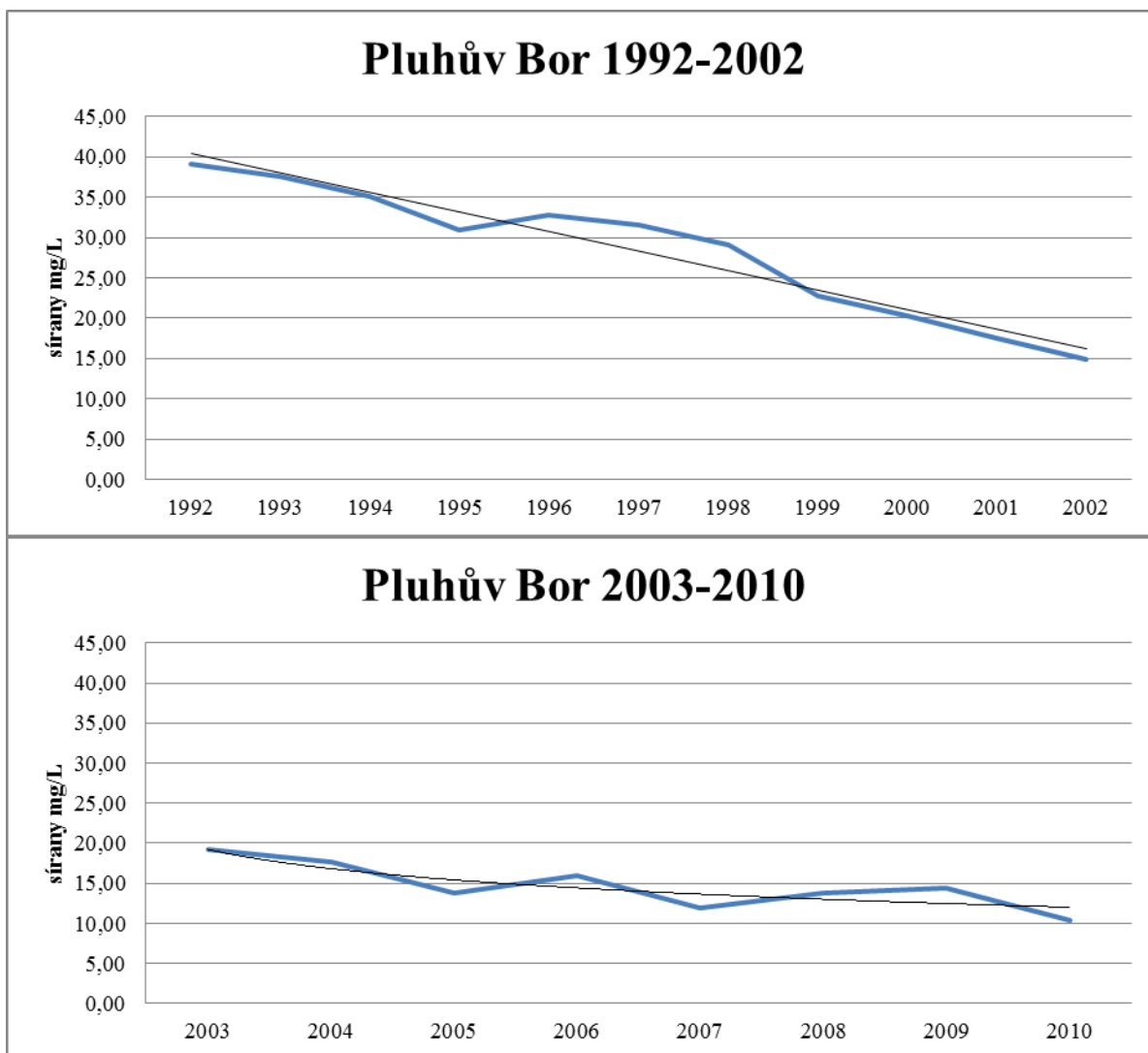


Obr. 3: Koncentrace síranů v povodí Lysina (1990 – 2010), Pluhův Bor (1992 – 2010) a v podkorunové depozici (1991 – 2010)

Průměrné roční koncentrace síranů v podkorunových srážkách poklesly v pozorovaném období 1991 - 2010 o 93 %. Z hodnot $25,42 \text{ mg. L}^{-1}$ na $1,88 \text{ mg. L}^{-1}$. Nejvýraznější byl pokles v první dekádě pozorování. Tento pokles souvisel se zavedením mezinárodních a tuzemských emisních limitů pro velké stacionární zdroje znečištění a také s dokončením nákladných instalací odsiřovacích zařízení v uhelných elektrárnách na konci 90. let. Průměrné roční koncentrace síranů v odtoku obou povodí se od začátku měření snížily o 70 % (Obr. 3, Tab. 7, 8). Stejně jako v případě atmosférické depozice byl nejvýraznější pokles zaznamenán do konce 90. let (Obr. 4, 5). Po roce 2002 mají koncentrace nadále mírně klesající trend (Obr. 4, 5). Koncentrace síranů se v povodí Lysina snížily z $27,50 \text{ mg. L}^{-1}$ na $8,20 \text{ mg. L}^{-1}$, což je stále 10 krát více než činí odhad přirozených hodnot z roku 1850 před začátkem acidifikace (Hruška a Krám, 2003). V povodí Pluhův Bor se koncentrace snížily z $39,07 \text{ mg. L}^{-1}$ na $10,44 \text{ mg. L}^{-1}$. Pokles byl ve srovnání s povodím Lysina markantnější, a to i přesto, že jsou v odtoku stále měřeny vyšší koncentrace než na Lysině. Nárůst průměrných koncentrací síranů jak v podkorunových srážkách, tak v potoční vodě obou povodí v roce 2003, byl způsoben extrémně nízkými srážkovými úhrny, kdy se sírany akumulovaly v půdě a na povrchu vegetace a nebyly vyplaveny.



Obr. 4: Srovnání koncentrací síranů v povodí Lysina v letech 1990 – 2002 a 2003 – 2010.



Obr. 5: Srovnání koncentrací síranů v povodí Pluhův Bor v letech 1990 – 2002 a v letech 2003 – 2010.

Tab. 7: Roční průměrné, minimální, maximální hodnoty a směrodatná odchylka měsíčních koncentrací síranů v mg. L⁻¹ pro povodí Lysina v letech 1990 – 2010 a procentuální změna oproti referenčnímu roku 1990.

Lysina	\bar{x}	Minimum	Maximum	σ	Změna oproti roku 1990		
1990	27,50	24,50	31,20	2,12			
1991	27,28	25,03	30,02	2,20	1%	-2%	4%
1992	26,00	21,03	31,50	2,08	5%	14%	-1%
1993	22,47	18,73	28,63	1,76	18%	24%	8%
1994	20,65	17,66	22,60	1,77	25%	28%	28%
1995	16,92	13,93	20,52	1,79	38%	43%	34%
1996	17,95	14,08	23,03	1,66	35%	43%	26%
1997	19,01	15,94	22,63	1,82	31%	35%	27%
1998	18,77	11,85	23,53	1,77	32%	52%	25%
1999	14,19	10,46	19,50	1,56	48%	57%	38%

2000	15,03	10,45	19,38	1,56	45%	57%	38%
2001	12,77	10,36	18,03	1,45	54%	58%	42%
2002	9,88	7,23	13,73	1,42	64%	70%	56%
2003	14,24	8,01	26,08	1,51	48%	67%	16%
2004	15,12	10,46	20,66	1,90	45%	57%	34%
2005	10,13	6,62	13,85	1,87	63%	73%	56%
2006	10,28	7,02	13,23	1,87	63%	71%	58%
2007	8,09	5,28	13,14	1,80	71%	78%	58%
2008	9,59	6,49	12,83	2,15	65%	74%	59%
2009	10,06	5,45	16,28	2,13	63%	78%	48%
2010	8,20	5,23	11,16	2,30	70%	79%	64%

Tab. 8: Roční průměrné, minimální, maximální hodnoty a směrodatná odchylka koncentrací síranů v mg. L⁻¹ pro povodí Pluhův Bor v letech 1992 – 2010 a procentuální změna oproti referenčnímu roku 1992.

Pluhův Bor	\bar{x}	Minimum	Maximum	σ	Změna oproti roku 1992		
1992	39,07	25,83	54,85	9,23			
1993	37,53	24,78	47,80	9,32	4%	4%	13%
1994	35,18	25,87	49,60	9,45	10%	0%	10%
1995	31,01	23,70	37,40	8,64	21%	8%	32%
1996	32,46	27,88	35,16	8,41	17%	-8%	36%
1997	31,58	24,80	37,80	7,84	19%	4%	31%
1998	29,09	23,11	35,92	7,52	26%	11%	35%
1999	22,75	18,04	25,48	7,74	42%	30%	54%
2000	20,41	14,18	24,68	7,49	48%	45%	55%
2001	17,60	6,97	20,78	7,80	55%	73%	62%
2002	14,80	11,67	18,48	8,25	62%	55%	66%
2003	19,07	12,57	25,87	8,38	51%	51%	53%
2004	17,68	11,16	25,50	8,12	55%	57%	54%
2005	13,74	10,85	19,16	7,83	65%	58%	65%
2006	15,94	10,67	29,77	8,18	59%	59%	46%
2007	11,94	9,67	15,56	7,90	69%	63%	72%
2008	13,82	10,53	17,14	7,44	65%	59%	69%
2009	14,32	11,45	19,80	7,32	63%	56%	64%
2010	10,44	7,01	12,91	7,15	73%	73%	76%

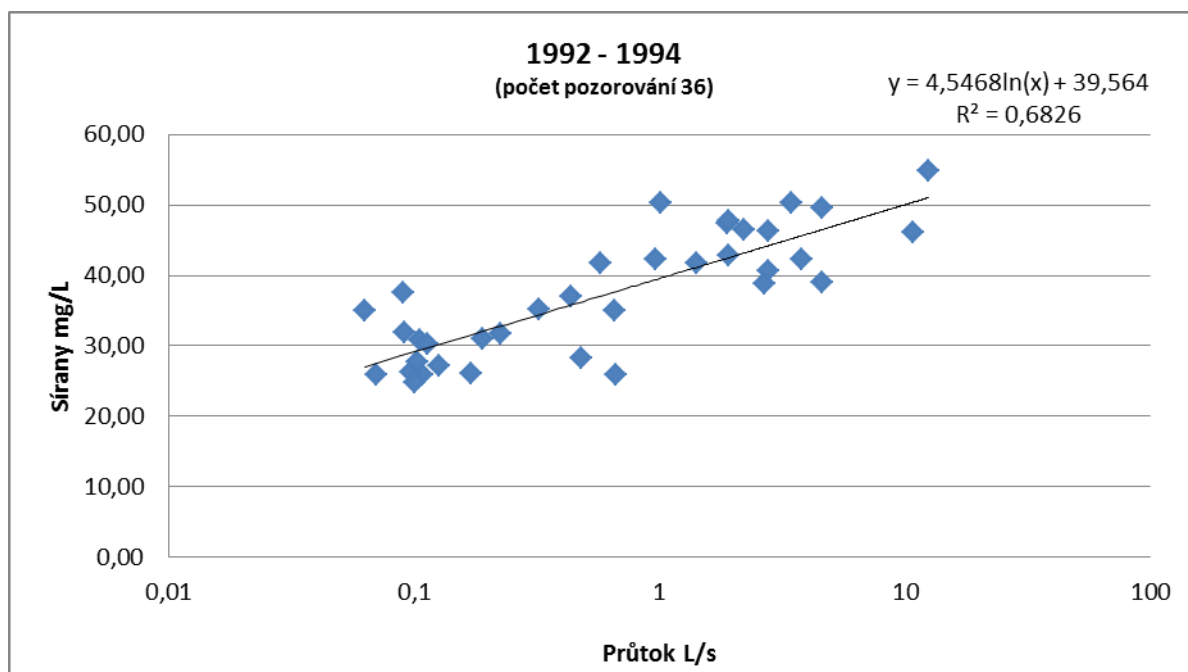
6.6. Vývoj závislosti koncentrací síranů na velikosti průtoku

V bakalářské práci jsem se dále zaměřila na závislost dvou proměnných, nezávislou proměnou průtok a závislou proměnou, kterou jsou aktuální koncentrace síranů. V povodí Pluhův Bor jsem stejně jako Shanley et al. (2004) pozorovala v první polovině 90. let významnou přímou závislost mezi koncentracemi síranů a průtokem (Obr. 6), která se postupně vyvinula spolu s poklesem celkových koncentrací síranů o více než 73 %

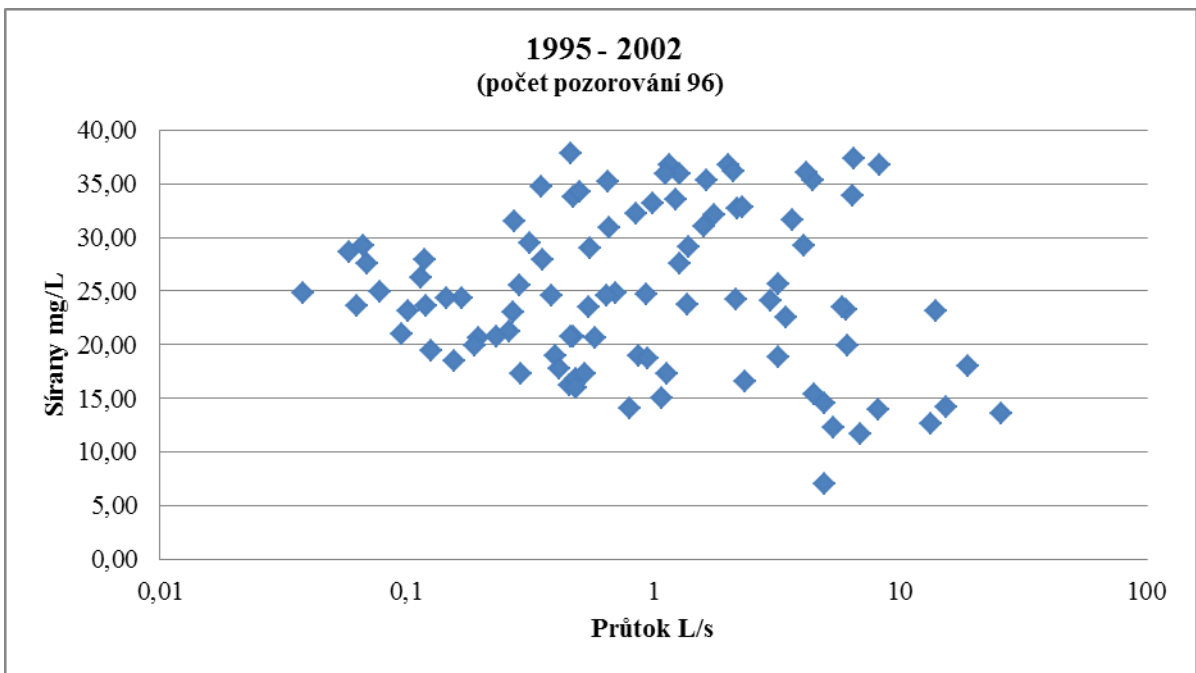
v závislost nepřímou. Druhé povodí Lysina v první polovině 90. let vykazovalo nezávislost mezi proměnnými, která se v průběhu druhé poloviny 90. let také proměnila v nepřímou závislost.

6.6.1. Povodí Pluhův Bor

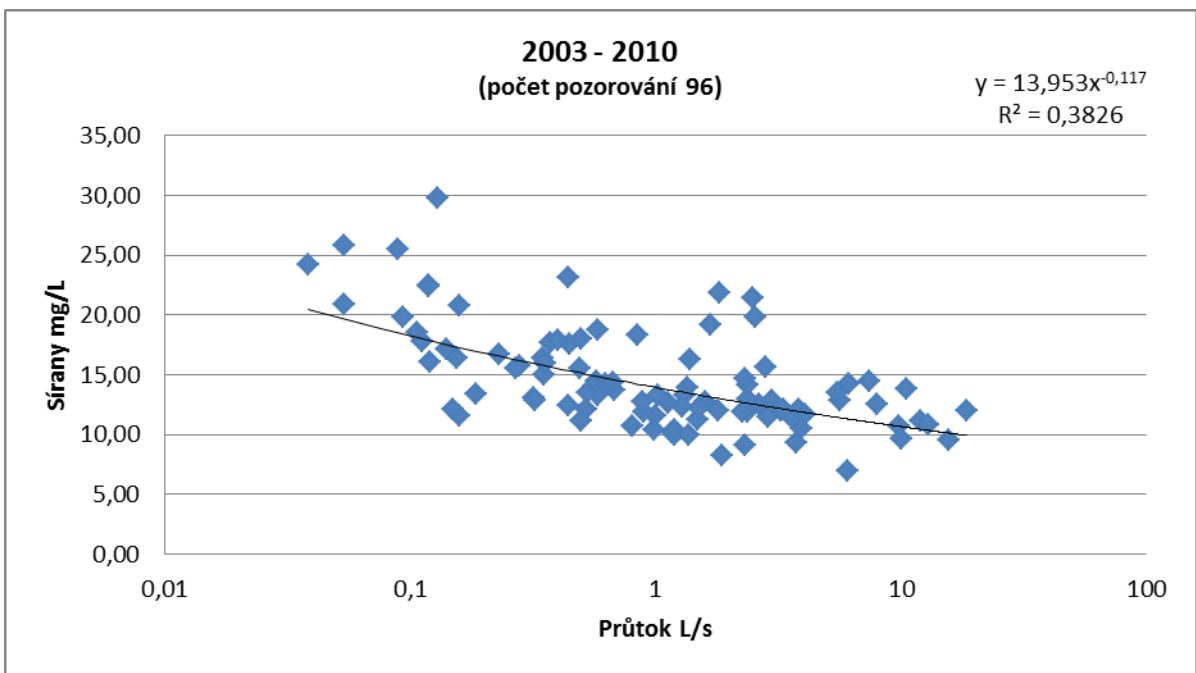
Koncentrace síranů se v první polovině 90. let zvyšovaly s rostoucím průtokem (Obr. 6). Během tohoto pozorovaného období došlo k 10% poklesu koncentrací síranů v potoční vodě. Přímou závislost můžeme z části vysvětlit povahou půdního typu v povodí Pluhův Bor. Místní hnědozem se vyznačuje vysoce sorpčně nasyceným svrchním půdním horizontem A, bazická saturace půd v povodí dosahovala v roce 1993 89 % (Hruška a Krám, 2003). Část síranů byla akumulována ve svrchním půdním horizontu, který je přímo vystaven změnám hydrologických poměrů. Nezávislost mezi koncentracemi a průtokem byla pozorována v období 1995 – 2002 (Obr. 7). Síraný byly vymyty ze svrchních půdních horizontů, nicméně množství síranů zůstalo akumulováno v minerálním horizontu a jejich desorpce probíhá se zpožděním dodnes, protože mechanismy, které brání acidifikaci (síranová adsorpční kapacita) zpomalují zotavení ekosystému z kyselé zátěže. Po roce 2002, kdy se klesající trend koncentrací síranů v potoční vodě zpomalil, se nezávislost koncentrací síranů na průtoku se proměnila v nepřímou závislost (Obr. 8).



Obr. 6: Přímá závislost koncentrací síranů a průtoku v povodí Pluhův Bor, v období 1992 – 1994.



Obr. 7: Nezávislost koncentrací síranů a průtoku v povodí Pluhův Bor, v období 1995 – 2002.



Obr. 8: Nepřímá závislost koncentrací síranů a průtoku v povodí Pluhův Bor, v období 2003 – 2010.

6.6.2. Povodí Lysina

Koncentrace síranů v povodí Lysina se v první polovině 90. let snížily téměř o 40 % a během tohoto období nebyla pozorována statisticky významná závislost mezi

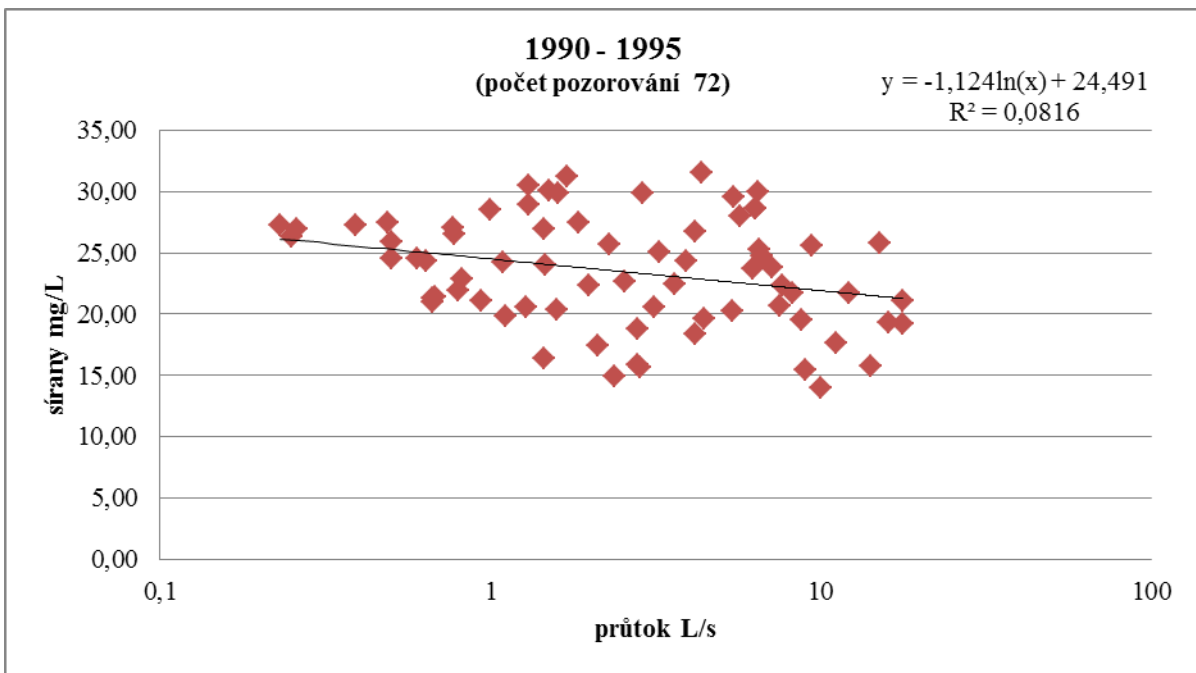
proměnnými (Obr. 10). Koncentrace síranů se nesnižovaly ani nezvyšovaly v závislosti na velikosti průtoku, což může být vysvětleno jednak akumulací obrovských množství síranů v nižších půdních horizontech anebo neschopností povodí neutralizovat kyseliny. Kryptopodzoly (dříve označované jako rezivé půdy) vyvinuté v povodí Lysina (Fottová et al., 2010) jsou charakteristické diagnostickým spodickým horizontem (Obr. 9), který je výrazně nasycen hliníkem a železem.



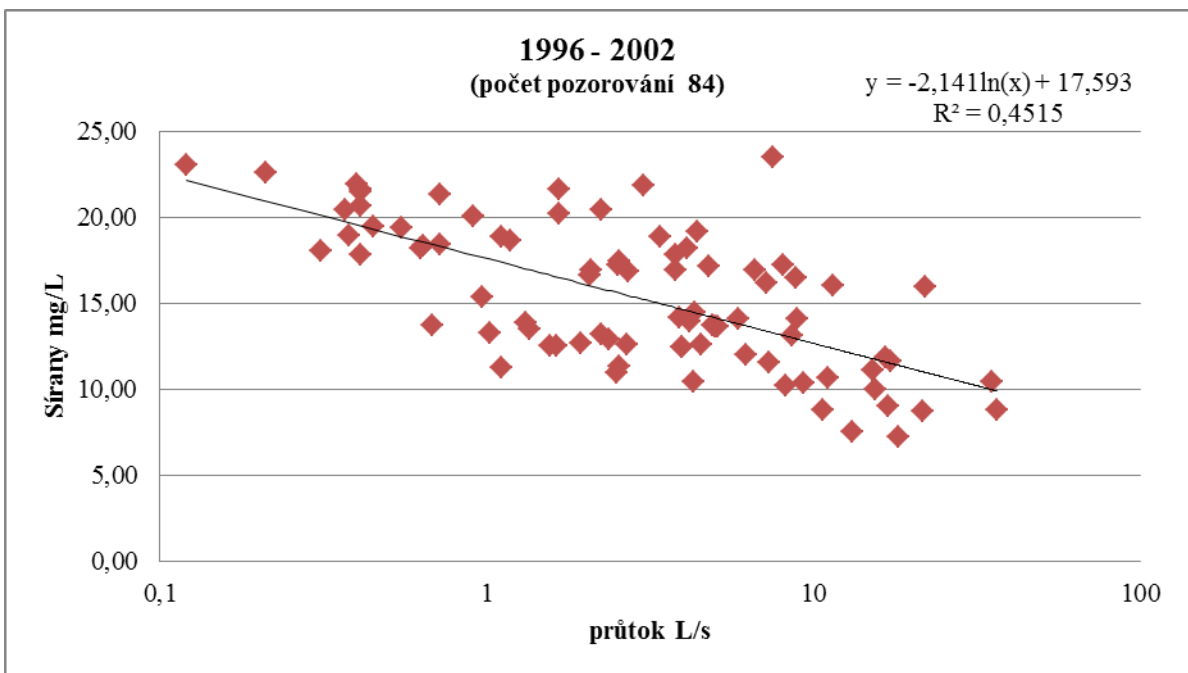
Obr. 9: Půdní profil podzolu na Lysině s výrazným vyběleným eluviálním horizontem, pod kterým leží tmavě zbarvený spodický horizont obohaceným o Al a Fe oxidy. (Převzato a upraveno podle www.czen.org)

Při nízkém pH jsou sírany v půdě adsorbovány hydratovanými oxidy hliníku a železa a hranami aluminosilikátů jílových částic (Scherer, 2009). Výsledkem dlouhodobé depozice kyselých aniontů a odběrem živin vegetací v povodí Lysina jsou půdy, které mají nízké procento půdní bazické saturace dosahující 6,8 %, měřeno v roce 1993 (Hruška a Krám, 2003). Bazická saturace⁹ půdy klesá s hloubkou a svrchní organické horizonty reagují na acidifikaci rychlým poklesem a naopak na ozdravení reagují výrazným zvýšením bazické saturace. Nejhlubší minerální horizonty zůstávají ochuzené o bazické kationty a nedá se předpokládat jejich návrat do původního stavu ani do konce 21. století (Navrátil et al., 2007). Pomalé zvětvávání leukogranitu a lesnické hospodaření v povodí neumožní půdnímu ekosystému dosáhnout hodnoty přirozené bazické saturace, která činila před začátkem acidifikace 24,7 % (Hruška a Krám, 2003). Od druhé poloviny 90. let koncentrace síranů v průtoku vykazují nepřímou závislost na jeho velikosti (Obr. 11, 12).

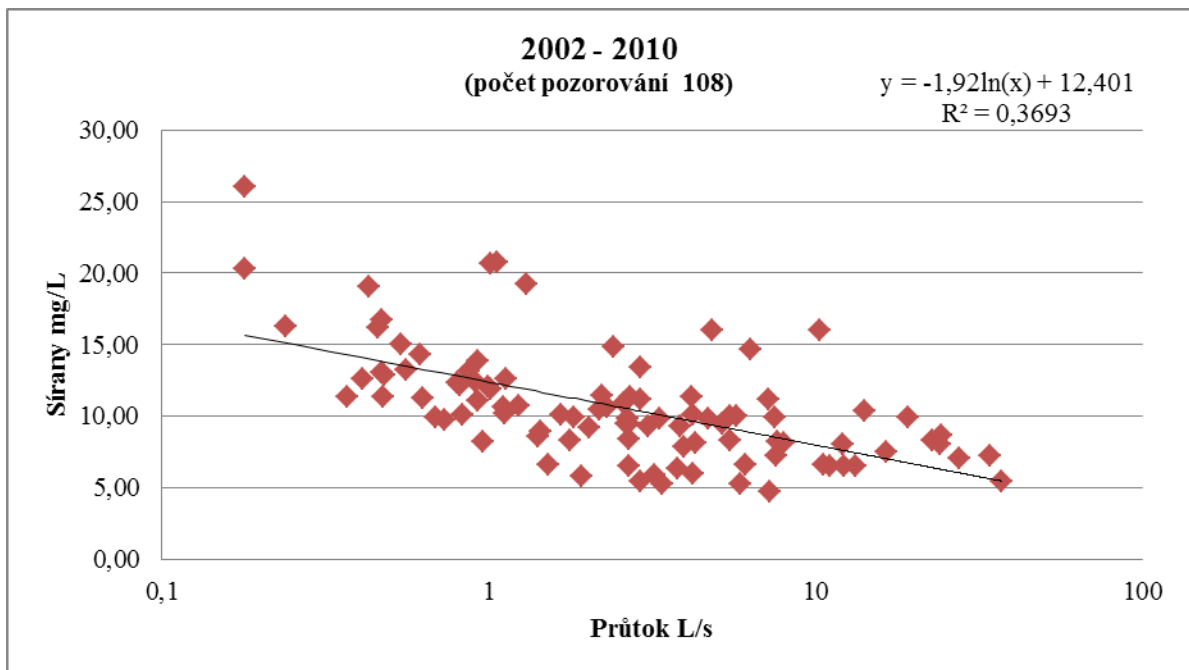
⁹ Stupeň sorpční nasycenosti půdy (poměr okamžitého obsahu bázi k maximálně možnému obsahu výměnných bázi vyjadřován v procentech maximální sorpční kapacity).



Obr. 10: Nezávislost koncentrací síranů a průtoku v povodí Lysina, v období 1990 – 1995.



Obr. 11: Nepřímá závislost koncentrací síranů a průtoku v povodí Lysina, v období 1996 – 2002.



Obr. 12: Nepřímá závislost koncentrací síranů a průtoku v povodí Lysina, v období 2003 – 2010.

6.7. Vývoj hodnot pH

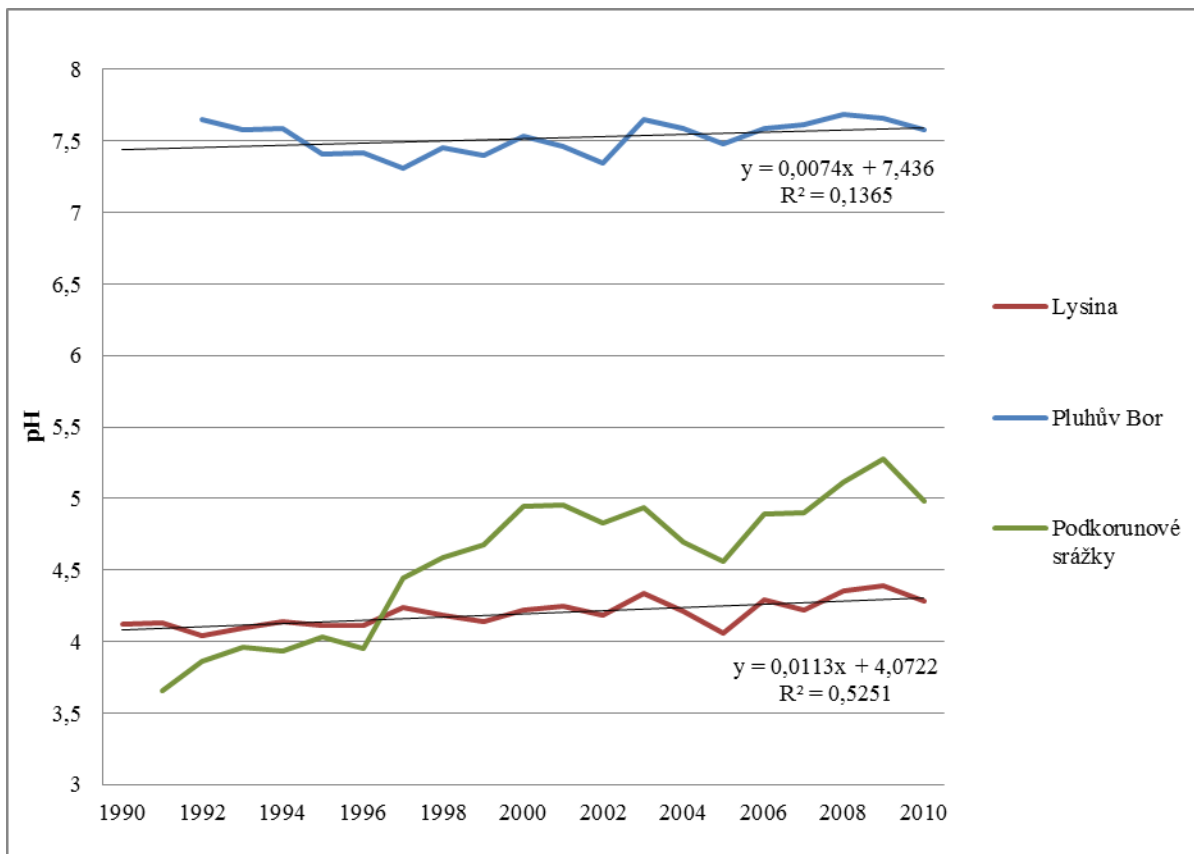
Přestože došlo k výraznému snížení koncentrací síranů v atmosférické depozici, v podkorunových srážkách a následně i k poklesu síranů v potoční vodě obou povodí, nedošlo v případě povodí Lysina k očekávanému zvýšení pH na hodnoty blízké se přirozenému stavu tohoto ekosystému. Hodnoty síranů v atmosférické depozici klesaly v první polovině 90. let dramaticky, avšak průměrné pH podkorunových srážek se pohybovalo slabě pod hodnotou pH 4 (Obr. 13). Jedním z důvodů přetrvávajícího nízkého pH atmosférické depozice je, že souběžně v ovzduší docházelo nejen k redukci emisí oxidu siřičitého, ale i poklesu celkového množství emitovaného popílku, který obsahoval množství bazických kationtů neutralizující kyseliny v atmosféře i po jejich dopadu na zemský povrch (Hruška a Kopáček, 2009; Draaijers, 1997). Snížení obsahu bazických kationtů v půdách i ovzduší se projevilo snížením pH potoční vody.

V povodí Lysina byly nejnižší průměrné hodnoty pH potoku 3,85 a byly naměřeny v lednu 1991. V pozorovaném období 1990 – 2010 se průměrné roční pH zvýšilo z hodnoty 4,09 na 4,30. Tento nárůst byl sice velmi mírný, ale statisticky významný (Hruška a Krám, 2010; in Birkle a Torres-Alvarado, 2010). Neutralizace vstupujících iontů (H^+) na Lysině není kompletní, hodnoty dosahují až k 60 $\mu\text{ekv. L}^{-1}$ (Krám et al., 2012). Převládajícím neutralizačním mechanismem je v těchto podmínkách nízkého pH uvolňování toxické formy hliníku do půdního roztoku a povrchových vod zvětráváním

sekundárních jílových minerálů. Koncentrace hliníku naměřené v odtoku se pohybují průměrně kolem $0,30 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ (Krám et al., 2012). Dalšímu zvýšení pH nyní brání především zpětné vysrážení hliníku ve formě amorfního hydroxidu hlinitého $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Navrátil et al., 2007) a vyčerpání bazických kationtů z půdního sorpčního komplexu (Hruška a Krám, 2003).

Hodnoty pH v povodí Pluhův Bor po celou dobu pozorování vykazují slabě alkalickou reakci a nedošlo k výraznému a dlouhodobému snížení pH a acidifikaci potoční vody. Zvětrávání minerálů serpentinu zajišťuje dostatečnou saturaci půd bazickými kationty (Hruška a Krám, 2003), které neutralizují kyseliny z atmosférické depozice a ty jsou pak vyplavovány jako síranové a dusičnanové soli. Neutralizace iontů (H^+) v povodí Pluhův Bor je téměř kompletní, koncentrace (H^+) v průtoku se pohybovaly v období 2001 – 2010 kolem průměrných hodnot $0,03 \text{ } \mu\text{ekv} \cdot \text{L}^{-1}$. Nicméně v polovině 90. let byl mírný pokles zaznamenán. Do roku 1997 průměrné hodnoty velmi mírně poklesly z hodnoty 7,67 v roce 1992 na 7,30. Toto snížení bylo typické pro všechna pozorovaná povodí v České republice s $\text{pH} > 6,5$ (Veselý et al., 2002) a může být vysvětleno jako reakce povodí na snížení koncentrací bazických kationtů v potoční vodě, zatímco koncentrace vyplavovaných kyselých aniontů zůstaly stejné (Majer et al., 2005). Snížení koncentrací bazických kationtů je možné dát do souvislosti s poklesem emisí popílku, jak už bylo zmíněno a postupným růstem pH atmosférických srážek, respektive podkorunové depozice, což mělo za následek menší vymývání kationtů hořčíku, vápníku, draslíku a sodíku z vegetace a půdy (Veselý et al., 2002). V roce 2010 činily hodnoty pH 7,69. Během vyššího průtoku v potoku ($3,8 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$ a $12,0 \text{ L} \cdot \text{s}^{-1}$) byly zaznamenány případy epizodické acidifikace, kdy pH pokleslo na hodnotu 5,9 v prosinci 1993 a 1998 (Hruška a Krám, 2003).

V případě let bohatých na srážkové úhrny (rok 2002) průměrné hodnoty pH potoku obecně klesají a naopak v případě nízkých úhrnů průměrné hodnoty pH rostou (rok 2003).



Obr. 13: Průměrné roční hodnoty pH potoku na Lysině 1990 – 2010, v Pluhově Boru 1992 – 2010 a v podkorunových srážkách 1991 – 2010.

7. Závěry

- Pozorování v malých povodích ve Slavkovském lese potvrzuje, že schopnost povodí odolávat acidifikaci se primárně odvíjí od nerostného složení horniny, rychlosti a intenzity jejího zvětrávání.
- Chemické složení hornin a půd ovlivňuje neutralizační mechanismy, které brání poklesu pH.
- Půdy, které se vyskytují na přirozeně pomalu zvětrávajících horninách, jsou méně odolné (leukogranit, povodí Lysina), protože je do půdy uvolňováno menší množství bazických kationtů. Naopak horniny, které podléhají rychlejšímu zvětrávání, jsou vůči acidifikaci odolnější (serpentinit, povodí Pluhův Bor), protože dochází k vysoké saturaci půd bazickými kationty.
- Vlivem kyselé zátěže v povodí Lysina ležící na leukogranitu propukla chronická acidifikace, která se projevuje poklesem pH potoční vody na velmi nízké hodnoty, zápornou hodnotou ANC (kyselá neutralizační kapacita) a vysokým koncentracemi anorganického hliníku
 - Přirozený neutralizační mechanismus charakteristický pro toto povodí – výměna kationtů – byl v průběhu druhé poloviny 20. století omezen v důsledku vyčerpání silných bazických kationtů v sorpčním půdním komplexu.
 - V podmínkách pH < 5 jsou vodíkové ionty neutralizovány na povrchu koloidů výměnnou za ionty hliníku, které jsou uvolněny do půdního prostředí a povrchových vod. Zvýšené koncentrace (Al^{3+}) v půdách způsobují poškození kořenové soustavy lesního porostu a spolu s nedostatkem živin se les stává náchylným vůči působení abiotických a biotických činitelů. Vysoké koncentrace hliníku ve vodách snižují biodiverzitu prostředí.
 - Zotavení povodí Lysina z acidifikace probíhá pomaleji, než se očekávalo.
- Povodí Pluhův Bor ležící na serpentinitu vykazuje vysoké hodnoty pH, ANC v odtoku. Neutralizace kyselých vstupů je kompletní, a proto nedochází k acidifikaci. V povodí dochází k vyplavování velkého množství především iontů hořčíku, hydrogenuhličitanů a síranů.
- Koncentrace síranů v povodí se během posledních 20 let výrazně snížily a s dalším poklesem do budoucna nelze počítat.
- Desorpce síranu z půd probíhá se zpožděním. Během 90. let došlo k výraznému snížení koncentrací síranů v obou povodích, ale povodí Pluhův Bor dlouhodobě vyplavuje

větší množství síranů než povodí Lysina, protože díky vysoké odolnosti vůči acidifikaci byly sírany bioticky i abioticky kumulovány v půdách, zatímco na Lysině byla adsorpční síranová kapacita vyčerpána mnohem dříve, následně došlo k dlouhodobému okyselení potoční vody.

- Zdrojem acidifikace se začnou stávat dusičnany, jejichž koncentrace vzhledem k zvyšování emisí oxidu dusíku z dopravy nadále porostou. Význam slabých organických kyselin pomalu vzrůstá v závislosti na rychlosti zotavení povodí z acidifikace.

8. Seznam použité literatury

BENBI, D.K. a R. NIEDER. *Handbook of processes and modeling in the soil-plant system*. New York: Haworth Reference Press, 2003, 762 s.

BERGGREN, D. a J. MULDER. The role of organic matter in controlling aluminum solubility in acidic mineral soil horizons. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1995, č. 20, s. 4167-4180.

BIRKLE a TORRES-ALVARADO. *Water- Rock Interaction*. London: Taylor & Francis Group, 2010, 257-260.

COSBY, B.J., G.M. HORNBERGER, R.F. WRIGHT a J.N. GALLOWAY. Modelling the effects of acid deposition: control of long-term sulphate dynamics by soil sulphate adsorption. *Water Resources Research*. 1986, č. 8, s. 1283-1291.

CRONAN, C.S., W.J. WALKER, P.R. BLOOM. Predicting aqueous aluminum concentrations in natural waters. *Nature*. 1986, č. 324, s. 140-143.

DE VRIES, W. a A. BREEUWSMA. The relation between soil acidification and element cycling. *Water, Air, and Soil Pollution*. 1987, č. 35, 293-310.

DE WIT, H.A., T.D. ELDHUSET a J. MULDER. Dissolved Al reduces Mg uptake in Norway spruce forest: Results from a long-term field manipulation experiment in Norway. *Forest Ecology and Management*. 2010, č. 10, s. 2072-2082.

DRAAIJERS, G.P.J., E.P. VAN LEEUWEN, P.G.H. DE JONG a J.W. ERISMAN. Base cation deposition in Europe—part I. Model description, results and uncertainties. *Atmospheric Environment*. 1997a, č. 24, 4139-4157.

DRAAIJERS, G.P.J., E.P. VAN LEEUWEN, P.G.H. JONG a J.W. ERISMAN. Base-cation deposition in Europe—part II. Acid neutralization capacity and contribution to forest nutrition. *Atmospheric environment*. 1997b, č. 24, 4159-4168.

DREVER, James I. *The geochemistry of natural waters*. Englewood Cliffs, N.J.: Prentice-Hall, 1982, 388 s.

DRISCOLL, C. T., N. VAN BREEMEN a J. MULDER. Aluminum chemistry in a forested spodosol. *Soil Science Society of America Journal*. 1983, č. 2, s. 437-444.

DRISCOLL, C.T., K.M. DRISCOLL, M.J. MITCHELL, D.J. RAYNAL. Effects of acidic deposition on forest and aquatic ecosystems in New York State. *Environmental Pollution*. 2003, č. 123, s. 327-336.

FIALA, J. a J. OSTANICKÁ. *Air Pollution in the Czech Republic*. Prague: Czech Hydrometeorological Institute, 2003, s. 13-31.

HOFMEISTER, J. aj. HRUŠKA. Noste dříví do lesa: Vápnění přináší bohatství otcům a chudobu synům. *Vesmír*. 2002, č. 10, 568-572.

HRUŠKA, J. a E. CINCEALA. *Long-term acidification and nutrient degradation of forest soils - limiting factors of forestry today*. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2003.

HRUŠKA, J. a P. KRÁM. Modelling long-term changes in stream water and soil chemistry in catchments with contrasting vulnerability to acidification (Lysina and Pluhuv Bor, Czech republic). *Hydrology and Earth System Sciences*. 2003, č. 7, 525-539.

HRUŠKA, J. a V. MAJER. Retence antropogenní síry v půdách: faktor bránící okyselení šumavských povrchových vod. *Silva Gabreta*. 1996, č. 1, 143-149.

HRUŠKA, J. aj. KOPÁČEK. Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy: I. Emise a depozice okyselujících sloučenin. *Živa*. 2009, č. 2, 93-96.

HRUŠKA, J., F. OULEHLE, P. KRÁM a I. SKOŘEPOVÁ. Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy: 2. Vliv depozic síry a dusíku na půdy a lesy. *Živa*. 2009a, č. 3, 141-144.

HRUŠKA, J., V. MAJER, P. KRÁM, F. OULEHLE, J. KOPÁČEK, J. VRBA a D. FOTTOVÁ. Účinky kyselého deště na lesní a vodní ekosystémy: III. Okyselení potoků a jezer. *Živa*. 2009, č. 4, s. 189-194. Oulehle a Hruška, 2008

HŮNOVÁ, I. a S. JANOUŠKOVÁ. *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Praha: Karolinum, 2004.

CHLUPÁČ, I., R. BRZOBOHATÝ, J. KOVANDA a Z. STRÁNÍK. *Geologická minulost České republiky*. Vyd. 2., opr. Praha: Academia, 2011, 436 s.

Chráněná krajinná oblast Slavkovský les. *Ochrana přírody a krajiny v České republice* [online]. 2012 [cit. 2012-01-07]. Dostupné z: http://www.cittadella.cz/europarc/index.php?p=Klima&site=CHKO_slavkovsky_les_cz

KALÁČ, P. a J. TRÍSKA. *Chemie životního prostředí*. České Budějovice: Jihočeská univerzita - zemědělská fakulta, 1998.

KOCHIAN, L.V. Cellular mechanisms of aluminum toxicity and resistance in plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*. 1995, č. 46, s. 237-260.

KOCHIAN, L.V., O.A. HOEKENGA a M.A. PINEROS. How do crop plants tolerate acid soils?: Mechanisms of aluminum tolerance and phosphorous efficiency. *Annual Review of Plant Biology*. 2004, č. 55, s. 459-493.

KRÁM, P. *Biogeochemistry of forest catchments in the Czech republic with contrasting lithology under conditions of acidic deposition*. Syracuse, New York, 1997. PhD Dissert. Syracuse University.

KRÁM, P., F. OULEHLE, V. ŠTĚDRÁ, J.B. SHANLEY, J. HRUŠKA, R. MINOCHA, E. TRAISTER. Geoecology of a forest watershed underlain by serpentine in central Europe. *Naturalist*. 2009, č. 16, s. 309-328.

KRÁM, P., J. HRUŠKA a J. B. SHANLEY. Streamwater chemistry in three contrasting monolithologic Czech catchments. *Applied Geochemistry*. 2012, In Press, Correct proof. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0883292712000534>

KRÁM, P.. Chemické složení odtoku z jedenácti lesních, geochemicky kontrastních povodí, tvořených leukogranitem, serpentinitem a amfibolitem. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2005*. 2005, 182-186.

KUKAL, Z. a F. REICHMANN. *Horninové prostředí České republiky: jeho stav a ochrana*. Praha: Český geologický ústav, 2000, 189 s.

Lysina. KRÁM, P. *CZEN: Critical Zone Exploration Network* [online]. 2012 [cit. 2012-03-02]. Dostupné z: www.czen.org, <http://www.czen.org/content/lysjpg>

MA, J.F. Syndrome of aluminium toxicity and diversity of aluminium resistance in higher plants. *International Review of Cytology*. 2007, č. 264, s. 225-252.

MAJER, V., P. KRÁM a J.B. SHANLEY. Rapid regional recovery from sulfate and nitrate pollution in streams of the western Czech republic - comparison to other recovering areas. *Environmental pollution*. 2005, č. 135, 17-28.

MOLDAN, B a kolektiv. *Životní prostředí České republiky: Vývoj a stav do konce roku 1989*. 1. vyd. Praha: Academia, 1990, 281 s. ISBN 80-200-0292-8.

MOLDAN, F. a R.F. WRIGHT. Nitrogen leaching and acidification during 19 years of NH₄ NO₃ additions to a coniferous-forested catchment at Gårdsjön, Sweden (NITREX). *Environmental Pollution*. 2011, č. 2, s. 431-440

MULDER, J. a A. STEIN. The solubility of aluminum in acidic forest soils: Long-term changes due to acid deposition. *Geochemica et Cosmochimica Acta*. 1994, s. 85-94.

NAVRÁTIL, T., P. KRÁM, J. HOFMEISTER aj. HRUŠKA. Acidification and recovery of soil at a heavily impacted forest catchment (Lysina, Czech Republic)-SAFE modeling and field results. *Ecological Modelling*. 2007, 3-4, s. 464-474.

NORTON, S.A. a J. VESELÝ. *Acidification and Acid Rain*. s. 367-406 in LOLLAR, B.S. *Environmental Geochemistry*. Oxford: Elsevier-Pergamon, 2005.

NOVÁK M., KIRCHNER J. W., FOTTOVÁ D., PŘECHOVÁ E., JAČKOVÁ I., KRÁM P. HRUŠKA J. Isotopic evidence for processes of sulfur retention/release in 13 Central European catchments spanning a strong pollution gradient. *Global Biogeochemical Cycles*. 2005, č. 19, Art. No. GB4012.

NOVÁK M., KIRCHNER J., GROSHEOVÁ H., ČERNÝ J., HAVEL M., KREJČÍ R., BUZEK F. 2000. Sulfur isotope dynamics in two Central European watersheds affected by high atmospheric deposition of SO_x. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2000, č. 64. 367-383.

NOVÁK, M., S.H. BOTRRELL, D. FOTTOVÁ, F. BUZEK, H. GROSHEOVÁ a K. ŽÁK. Sulfur isotope signals in forest soils of Central Europe along an air-pollution gradient. *Environmental Science & Technology*. 1996, č. 30, s. 3473-3476.

OULEHLE, F. a J. HRUŠKA. Dusík v lesních ekosystémech. *Vesmír*. 2008, č. 12, s. 866-867.

POSCHENRIEDER, C., B. GUNSE, I. CORRALES a J BARCELO. A glance into aluminium toxicity and resistance in plants. *Science of the Total Environment*. 2008, č. 400, s. 356-368.

Povodí Lysina a Pluhův Bor. *CZ-LTER: Long-Term Ecological Research Networ* [online]. 2011 [cit. 2012-03-06]. Dostupné z: http://www.lter.cz/index.php?option=com_content&view=category&layout=blog&id=12&Itemid=18&lang=cs

PRECHTEL, A., C. ALLEWELL, M. ARMBRUSTER, J. BITTERSÖHL, J.M. CULLEN, C.D. EVANS, R.C. HELLIWELL, J. KOPÁČEK, A. MARCHETTO, E. MATZNER, H. MESSENBURG, F. MOLDAN, K. MORITZ, J. VESELÝ a R.F. WRIGHT. Response of

sulphur dynamics in european catchments to decreasing sulphate deposition. *Hydrology of Earth System*. 2001, č. 5, s. 311-325.

SAMEC, P., D. VAVŘÍČEK, V. KOBLÍŽKOVÁ a J. KYNICKÝ. *Ohrožení a obnova přeměn půdního dusíku*. Praha: Česká zemědělská univerzita, 2009.

SAMEC, Pavel, Dušan VAVŘÍČEK a Jaromír VACKŮ. Acidifikace versus pufrace lesních půd. *Silvarium.cz* [online]. 2008[cit. 2012-04-18]. Dostupné z: <http://www.silvarium.cz/lesnicka-prace-c-5-08/acidifikace-versus-pufrace-lesnich-pud>

SCOTT, N. M. Sulphate contents and sorption in Scottish soils. *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 1976, č. 27, s. 367-372.

Sector share of nitrogen oxides emissions (EEA member countries). *European Environment Agency* [online]. 2011 [cit. 2012-03-02]. Dostupné z: <http://www.eea.europa.eu/data-and-maps/figures/sector-share-of-nitrogen-oxides-emissions-eea-member-countries-2>

SHANLEY, J. B., P. KRÁM, J. HRUŠKA a T. D. BULLEN. A biogeochemical comparison of two well-buffered catchments with contrasting histories of acid deposition. *Water, Air, and Soil Pollution*. 2004, č. 4, 325-342.

SCHERER, H.W. Sulfur in soils. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2009, č. 172, s. 326-335.

SOBÍŠEK, Bořivoj. *Meteorologický slovník výkladový terminologický*. Praha: Academia, 1993.

ŠARAPATKA, B., P. DLAPA a Z. BEDRNA. *Kvalita a degradace půd*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2003.

Šestnáct let monitoringu látkových toků v síti malých povodí GEOMON. FOTTOVÁ, D., P. KRÁM a M. ŠTĚPÁNOVÁ. *Česká geologická služba* [online]. 2010 [cit. 2012-04-03]. Dostupné z: <http://www.geology.cz/extranet/vav/env-geochemie/biogeochemie-a-klima>

ŠÍR, M., L. LICHNER, M. TESAŘ a L. HOLKO. *Hydrologie malého povodí*. Praha: Ústav pro hydrodynamiku AVČR, 2005, s. 181-186.

ULRICH, Bernhard a Malcolm E. SUMMER. *Soil Acidity*. Verlag: Springer, 1991.

VESELÝ, J., V. MAJER a S.A. NORTON. Heterogenous response of central European streams to decreased acidic atmospheric deposition. *Environmental Pollution*. 2002, č. 2, s. 275-281.

VOŽENÍLEK, Vít. *Národní parky a chráněné krajinné oblasti České republiky*. Olomouc: Univerzita Palackého Olomouc, 2002, 131-135.

Vývoj emisí z dopravy. *ISSaR: Informační systém statistiky a reportingu* [online]. 2010 [cit. 2012-02-02]. Dostupné z: <http://issar.cenia.cz/issar/page.php?id=500>

WALNA, B., S. DRZYMALA a J. SIEPAK. The impact of acid rain on calcium and magnesium status in typical soils of the Wielkopolski National Park. *Science of The Total Environment*. 1998, 2-3, s. 115-120.

Zpráva o stavu lesa a lesního hospodářství České republiky k 31. 12. 2001. *Ústav pro hospodářskou úpravu lesů Brandýs nad Labem* [online]. 2001 [cit. 2012-02-03]. Dostupné z: <http://www.uhul.cz/zelenazprava/2001/index.php>