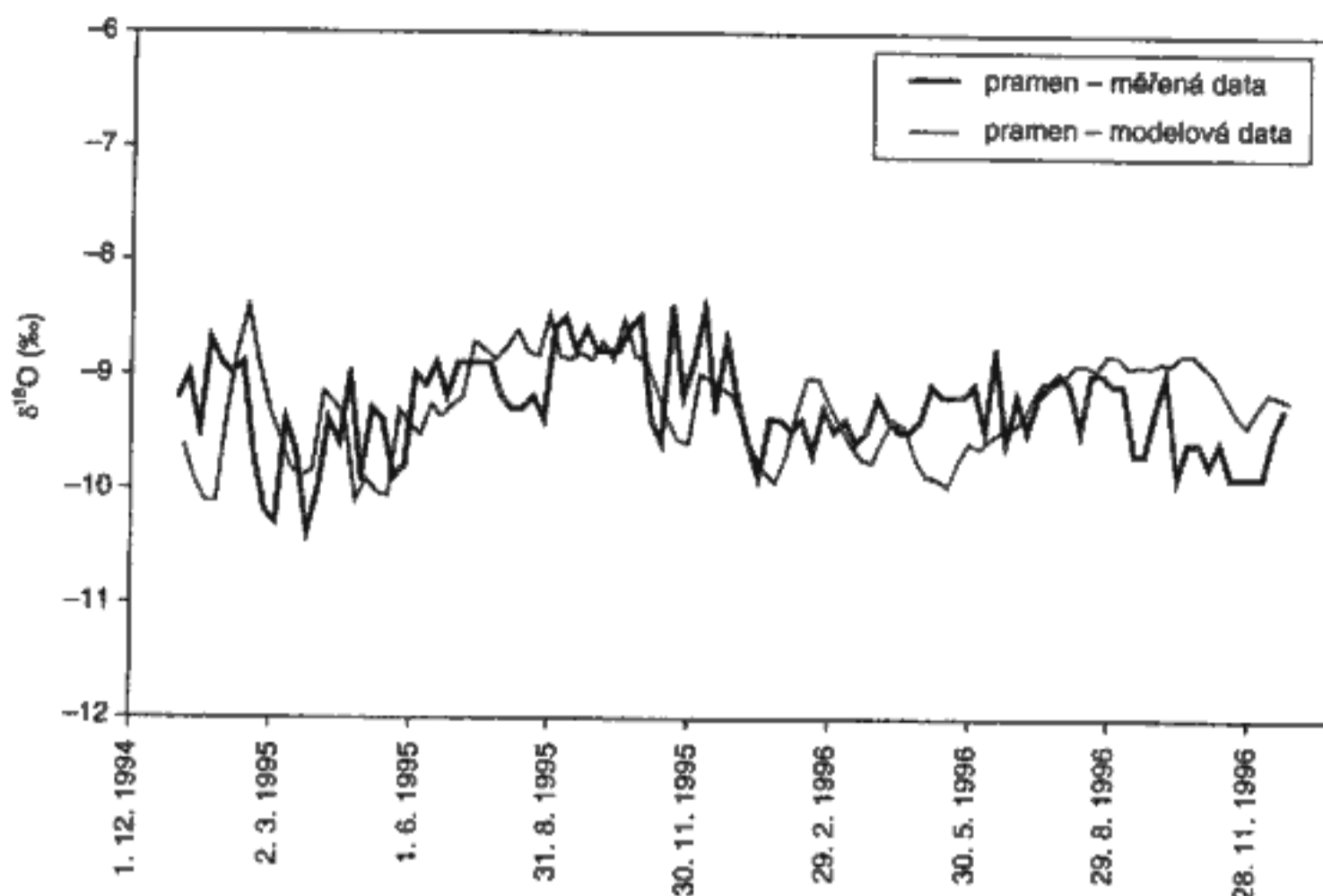


41. Modelovaná a skutečná data $\delta^{18}\text{O}$ svatojanského krasového pramene podle modelu MALOSZEWSKÉHO a ZUBERA (1996).

41. Modeled (after MALOSZEWSKI and ZUBER 1996) and directly measured $\delta^{18}\text{O}$ data (thick line) of the Svatý Jan spring.



v řádu desítek hodin a rychlé vyprazdňování systému během několika dnů naznačuje jen nevelký objem periodicky zaplavovaných volných krasových dutin a otevřených a zkrasovělých puklin. Uvedené vody velmi rychlého krasového oběhu se pravděpodobně mísí s ostatními složkami až někde v bezprostředním okolí či podloží akumulace pěnoveců. Do záznamu parametrů pramene vnáší tato složka krátkodobé nárůsty vydatnosti spojené s poklesem teploty, krátkodobé poklesy koncentrací rozpuštěných složek (viz kap. 6.) a krátkodobé výrazné výkyvy v hodnotě $\delta^{18}\text{O}$ vody.

Ve větší, dominantní části hydrogeologického povodí svatojanského pramene odtéká povrchový odtok a rychlý oběh podzemní vody vázaný na připovrchovou zónu zvětralin a reliktní křídly a neogénu částečně do povrchových toků odtékajících mimo hydrogeologické povodí svatojanského pramene. Část podzemní vody se dostává prostřednictvím zvětralin a drobných puklin připovrchové zóny i prostřednictvím přímých krasových vstupů do hlubších částí holyňsko-hostimské synklinály, kde vytváří hlavní zvedení studovaného pramene.

V rámci vod pocházejících z hlavní části hydrogeologického povodí pramene lze rozlišit dvě složky, složku se zdržením v podzemí v řádu prvních měsíců a objemově nejvýznamnější složku s velmi pomalým oběhem a velkou dobou zdržení. Je zřejmé, že voda velmi pomalého oběhu tvoří podstatnou část vývěru pramene (v průměru 60–70 %, v obdobích s nedostatkem srážek přes 90 %). Odhad velikosti kolektoru i modelování na základě aktivit tritia odpovídá střední době zdržení mobilní vody zhruba 22 let. Podle zvýšené teploty může tento typ oběhu zasahovat hluboko pod úroveň dna údolí Kačáku, a tedy pod úroveň místa vývěru.

Voda rychlého oběhu s průměrnou dobou zdržení v podzemí v řádu prvních měsíců představuje relativně rychle odvodnění síť komunikujících puklin i krasových dutin, které jsou však buď zatěsněny sedimenty, nebo spojeny s vývěrovým systémem jen drobnými puklinami. Tato

složka se vytváří nejen v geografickém povodí pramene, ale i v podstatné části hydrogeologického povodí. Představuje zpravidla do 30 % vyvěrající vody a vnáší do záznamu parametrů pramene dlouhodobé výkyvy vydatnosti v řádu měsíců a variabilitu v koncentracích a izotopovém složení rozpuštěných složek. Hladina podzemní vody v této komunikující síti mikropuklin, puklin a krasových dutin je v hlavní části hydrogeologického povodí zakleslá desítky metrů pod povrchem, v závislosti na srážkové historii výškově osciluje až o 20 m a vyprázdňování systému po velmi vydatných srážkách trvá mnoho měsíců. Pokud jsou zaplnění tohoto systému a hydrostatický tlak v něm dostatečné, dochází k částečnému omezení vývěru vody s velkou dobou zdržení. Tím dochází k pulsaci hodnot $\delta^{18}\text{O}$ okolo hodnoty podzemní vody s velkou dobou zdržení. Tento mechanismus tvorby a vyprazdňování podzemní vody v systému svatojanského pramene byl použit pro diskusi chemismu.

6. Chemické složení vody svatojanského pramene a její kontaminace nitráty

6.1. ÚVOD

Většina krasových pramenů na území Českého krasu má ve svých povodích kromě zalesněných ploch i zemědělské půdy, na kterých probíhá intenzivní hospodaření. Státem dotovaná aplikace průmyslových a statkových hnojiv (hlavně v šedesátých až osmdesátých letech) vedla k postupnému nárůstu koncentrací nitrátů v podzemních vodách (KADLECOVÁ – ŽÁK 1998). Mnoho pramenů v oblasti Českého krasu má dnes koncentrace nitrátů v rozmezí 60 až 100 mg · l⁻¹. Jako příklad lze jmenovat pramen Petráňka v Karlickém údolí, pramen vodovodu ve Vonoklasech nebo Kodskou vyvěračku. Většina těchto vodních zdrojů

překročila nejvyšší doporučenou hodnotu obsahu nitrátů podle ČSN 75 7111 „Pitná voda“ (tj. $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) kolem poloviny osmdesátých let. Prameny odvodňující zalesněná povodí se svými obsahy nitrátů pohybují v současnosti většinou mezi 10 a $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Vysoké koncentrace nitrátů ve svatojanském krasovém prameni dokládají jeho příslušnost ke skupině pramenů s převahou zemědělsky využívaných ploch v povodí. Půdy v některých částech povodí svatojanského krasového pramene byly zemědělsky obhospodařovány pravděpodobně již od konce doby bronzové. Užívání organických hnojiv (hnůj, močůvka apod.) z rozptýleného chovu domácího zvířectva však nezpůsobilo vážnější znečištění podzemních vod až do druhé poloviny šedesátých let minulého století, kdy začala být intenzivně užívána jak průmyslová hnojiva, tak i organická hnojiva pocházející z velkochovů. V období od roku 1968 do roku 1989 byla na pole v infiltrační oblasti pramene aplikována ve formě průmyslových dusíkatých hnojiv průměrná dávka mezi 90 a 100 kg dusíku na hektar za rok. Po roce 1989, jako důsledek politických změn a nižší státní podpory zemědělství, byly užívané dávky průmyslových hnojiv podstatně redukovány a byly zavedeny nové druhy hnojiv. Typická průměrná dávka dusíkatých hnojiv, která byla v první polovině devadesátých let používána v infiltrační oblasti pramene, je okolo 35 kg dusíku na hektar ročně (zpravidla ve formě kapalného hnojiva DAM 390 aplikovaného „na list“ během vegetačního období), doplněného zhruba jednou za tři roky zaorávkou hnoje v dávce zhruba 40 t na hektar. Tento podstatný pokles v množství užívaných dusíkatých hnojiv vytváří dobré podmínky pro sledování časového vývoje nitrátové kontaminace v krasové zvodni.

Pro určení významu jednotlivých biogenních konverzí v cyklu dusíku, jako jsou např. nitrifikace a denitrifikace, nejsou data o obsazích jednotlivých forem dusíku v půdách a podzemních vodách postačující, protože neumožňují kvantifikovat význam jednotlivých procesů. Proto je třeba kombinovat data o obsazích jednotlivých forem dusíku se studiem změn v izotopovém složení dusíku. Většina bakteriálních konverzí v cyklu dusíku je spojena se značnými izotopovými frakcionacemi.

Pro studium kontaminace podzemních vod dusíkatými látkami a jeho vývoj v čase je krasové prostředí mimořádně vhodné z několika důvodů. Vzhledem k hluboko zakleslé hladině podzemní vody a tedy velmi mocné nesaturevané zóně, se v půdách krasových oblastí setkáváme s redukčními podmínkami umožňujícími denitrifikační bakteriální reakce jen v menší míře. Dominantním procesem v cyklu dusíku v krasových půdách je nitrifikace – bakteriální oxidace organického dusíku. Jakmile podzemní voda opustí půdní profil a vstoupí do horninového prostředí, chovají se nitráty (vzhledem k převážně oxidačnímu prostředí a poměrně rychlému transportu) v podstatě konzervativně a jejich obsah ani izotopové složení se již většinou významně nemění.

Cyklu dusíku v Českém krasu začíná v posledních několika letech významnou měrou ovlivňovat další zdroj – přímá depozice dusíkatých látek z atmosféry. V souvislosti

se značným nárůstem automobilové dopravy, plynofikací lokálního i centrálního vytápění, plynofikací a zvýšením kapacity některých velkých průmyslových závodů došlo k podstatnému zvýšení koncentrací oxidů dusíku, ale i amoniaku v lokální atmosféře. Současné koncentrace nitrátů ve srážkách na volné ploše se pohybují nejčastěji kolem $4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NO}_3^-$, v podkorunových srážkách jsou mezi 4 a $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{NO}_3^-$, lokálně i podstatně více. Koncentrace amonných iontů ve srážkové vodě dosahují na mnoha lokalitách více než $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Dusík je v nadbytku ve většině lesních ekosystémů. Zvýšená depozice dusíkatých látek může být jedním z faktorů ovlivňujících současné výrazné změny rostlinných společenstev (HOŠEK – KAUFMAN 1996, LOCHMAN et al. 1996, HOŠEK 1997, MARTINEK 1999, HOFMEISTER 1999).

Chemismus vody svatojanského krasového pramene byl v minulosti mnohokrát analyzován. Přehled většiny starších dat uvádějí VČÍSLOVÁ (1980), ŠEDIVÝ (1992) a HLAVOVÁ (1990). Analytická data pro vodu svatojanského krasového pramene jsou uváděna i v práci HERMANNA et al. (1989), publikované v rámci studentské vědecké odborné činnosti (SVOČ) na Vysoké škole báňské v Ostravě. Obsahy některých složek v analýzách uvedených v této práci jsou však zatíženy značnou systematickou chybou, a proto tato data nebyla pro souhrnné zpracování uvažována. Analytická data staršího období před rokem 1970 mají většinou jen velmi omezený výběr analyzovaných složek.

6.2. NOVÉ VÝZKUMNÉ PRÁCE, LOKALIZACE A CHARAKTERISTIKA STUDOVANÝCH OBJEKTŮ

Změny chemického složení vyvěrající vody svatojanského krasového pramene byly sledovány tři roky, od 1. 11. 1994 do 31. 10. 1997 (celkem 22 odběrů). Sledováno bylo i izotopové složení dusíku rozpuštěných nitrátů ve vodě pramene. Všechny vzorky pro izotopová i chemická stanovení byly odebírány z pramene Ivanka. V prvním roce projektu byl několikrát vzorkován i pramen Ivan a některé další hydrogeologicky významné objekty ve Svatém Janu pod Skalou. Vývěry Ivanka a Ivan měly v rámci chyby stanovení stejné chemické složení vyvěrající vody ve všech případech, kdy byly vzorkovány současně. Chemismus vody vývěry v kotelně kláštera a ve studni kláštera se mírně liší.

Pro posouzení chemismu typů vod, které mohou dotovat hlavní zvedně svatojanského krasového pramene, a pro sledování cyklu dusíku v jeho povodí bylo průběžně zkoumáno i chemické složení vod a izotopové složení dusíku rozpuštěných nitrátů v dalších třech vybraných objektech v infiltrační oblasti pramene nebo v jejím těsném okolí – v Bubovickém potoce, ve studni u Kozolup a v prameni v Sedlci. Kromě toho bylo jednorázově ve vegetačním období stanoven i zastoupení forem dusíku a jejich izotopové složení v půdních profilech ve dvou kopaných sondách. Získaná data jsou v tabelární formě shrnuta v přílohách 13 (základní chemismus vod), 14 (koncentrace některých stopových prvků a kontaminantů ve vodách), 15 (izotopová

data dusíku nitrátů), 16 (popis půdních profilů) a 17 (analytická data zemědělských půd z jednotlivých půdních horizontů).

6.2.1. Svatojanský krasový pramen

Lokalizace, hydrologická charakteristika a hydrologické modely tvorby odtoku svatojanského krasového pramene, který byl hlavním sledovaným objektem, jsou shrnuty v kap. 5. Přesné hydrologické povodí pramene nelze určit. Na základě geologické stavby a specifického podzemního odtoku je jeho plocha odhadována na zhruba 8 km² (viz kap. 5.4.). Zemědělsky obdělávané půdy tvoří zhruba tři čtvrtiny a zalesněné a zatravněné plochy zhruba jednu čtvrtinu povodí.

6.2.2. Krasový pramen v Sedlci

Jako příklad krasového pramene neovlivněného zemědělskou činností byl zvolen pramen v Sedlci s malou a proměnlivou vydatností od 0,05 do 0,1 l . s⁻¹ a s teplotou mezi 7 a 8 °C (pramen č. 8 v práci KADLECOVÉ a ŽÁKA 1998). Pramen se nachází ve strmém zalesněném svahu pod hranicí vápenců, výškově asi 50 m nad dnem údolí na levém břehu Kačáku (Loděnice) proti objektům velkoobchodního skladu s velomateriálem fy Author (bývalé drůbežárny) v Sedlci, asi 400 m sz. od bývalého drtiče lomů na Stydlých vodách, v nadmořské výšce zhruba 290 m n. m. (viz obr. 23 v kapitole 5). V tomto prostoru vyvěrají dva menší prameny, z nichž západnější, vzorkovaný v rámci tohoto projektu, vytváří recentní kaskádu pěnovce o výšce asi 1 m. Pramen odvodňuje sz. svah hřebene, který se táhne z kóty U kříže podél lomů na Stydlých vodách. Vývěr je podmíněn lokálním příčným zlomem. Hydrogeologické povodí pramene je zalesněno původními dubohabrovými a bukovými lesy s poměrně bohatým keřovým a bylinným patrem.

6.2.3. Studna u Kozolup

Jako reprezentant mělkých podzemních vod v prostředí zemědělsky využívaných půd byla zvolena studna u Kozolup. Studna o průměru 2 m a hloubce přibližně 5 m se nachází nedaleko obce Kozolupy, při západní straně silnice z Kozolup směrem na Vysoký Újezd, asi 200 m ssz. od objektů kravína v Kozolupech (viz obr. 23). Studna je lokalizována v mělké terénní depresi vyplněné mocnými půdními sedimenty a přeplavenými sedimenty terciárního stáří. Podloží jsou prachovce a břidlice srbského souvrství. Nadmořská výška terénu v okolí studny je 384 m n. m. Hladina podzemní vody je ve srážkově bohatších obdobích zhruba 0,5 m pod terénem, v té době má studna přetok do 1 l . s⁻¹. V obdobích velmi nízkých srážek hladina ve studni klesne 2 až 3 m pod terén. Povodí tohoto objektu tvoří téměř výhradně orná půda a nejsou v něm žádné stavby.

6.2.4. Bubovický potok

Bubovický potok (Břesnice) je jedním z toků odvodňujících pruh nekrasových hornin v centru holyňsko-hostimské synklinály. Byl vybrán jako reprezentant povrchových vod v intenzivně zemědělsky využívaném území. Vzorkovací místo se nachází těsně pod obcí Bubovice, v místě propustku pod polní cestou nad rybníkem (viz obr. 23). Průtok potoka v tomto profilu kolísá mezi povodňovým maximem v řádu desítek litrů za sekundu (po anomálních přívalových srážkách ve dnech 1. a 2. června 1995 dosahoval průtok dokonce stovek litrů za sekundu) po minimální hodnoty okolo 0,3 l . s⁻¹. Průtoky Bubovického potoka orientačně měřil J. Bruthans. Povodí potoka zaujímá zejména zemědělsky obdělávané půdy. Louky, lesy a zastavěná plocha jsou přítomny podřízeně.

6.2.5. Kopané půdní sondy

Dvě kopané sondy pro odběr půdních vzorků a analýzu hlavních forem dusíku a jejich izotopového složení v jednotlivých půdních horizontech byly vyhloubeny v hlavním vegetačním období dne 11. 6. 1996. Pro vyhloubení sond byla vybrána dvě místa s odlišným skalním podložím a s rozdílnou historií hnojení v posledních třech letech (lokalizace viz obr. 23).

Půdní sonda lokalizovaná na vápencovém podkladu se nacházela z. od Vysokého Újezda, na jižní straně lesíka Čížovec asi 150 m ssz. od kóty 421 na křižovatce polních cest, v nadmořské výšce zhruba 422 m n. m. Aktuální porost v době vzorkování představovala řepka. Pozemek byl hnojen na podzim roku 1995 dávkou 100 litrů kapalného hnojiva DAM na hektar, dne 9. 4. 1996 dávkou 1,5 q ledku amonno-vápenatého na hektar a dne 18. 4. 1996 dávkou 130 litrů DAM na hektar, tj. dávkami dusíku 39 kg N . ha⁻¹, 40 kg N . ha⁻¹ a 50 kg N . ha⁻¹, celkem tedy 129 kg N . ha⁻¹. Sonda o hloubce 140 cm zastihla skalní podloží, které je tvořeno masivními šedými kalovými vápenci stupně prag. V půdním profilu byly patrné čtyři výrazné půdní horizonty. Schéma a popis půdního profilu jsou uvedeny v příloze 16.

Pro druhý půdní profil byla jako podložní hornina zvolena prachovitá břidlice srbského souvrství. Sonda byla situována sz. od Bubovic, na levé straně cesty ve směru od Bubovic k lomům na Stydlých vodách, cca 15 m od okraje pole v nadmořské výšce cca 390 m n. m. Aktuální porost v době vzorkování byl ječmen. V předchozím roce se na pozemku pěstovala pšenice a ve třech sezonách před tím vojtěška. Na pozemku byla v posledních letech před vzorkováním použita pouze organická hnojiva, a to v září roku 1987 hnůj a opět v lednu roku 1996 hnůj v dávce 60 t . ha⁻¹, který byl však zaorán až v dubnu 1996. Sonda zastihla skalní podloží z rozvětralých úlomků prachovitých břidlic v hloubce 110 cm. V půdním profilu byly patrné čtyři výrazné horizonty. Schéma a popis půdního profilu je v příloze 16, analytická data charakterizující půdy jednotlivých půdních horizontů jsou shrnuta v příloze 17.

6.3. CHARAKTERISTIKA CHEMISMU POVRCHOVÝCH A PODZEMNÍCH VOD VE STUDOVANÉM POVODÍ

6.3.1. Svatojanský krasový pramen

Svatojanský krasový pramen má malou variabilitu chemického složení vody. Ide o vodu molárního typu $\text{HCO}_3\text{-Ca-SO}_4$ s celkovou mineralizací zpravidla mezi 680 a 690 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. K poklesu celkové mineralizace a změně poměru hlavních složek dochází zřídka, po velmi vydatných deštích, kdy celková mineralizace klesne v důsledku většího zastoupení podzemních vod rychlého oběhu ze zalesněného geografického povodí pramene (viz též kap. 5.7.1. – vyhodnocení podílu přímo vstupujících srážek na základě $\delta^{18}\text{O}$). Přímý vstup srážek a povrchových vod způsobuje pokles koncentrací nitrátů, chloridů a řady dalších rozpuštěných složek. Opačná tendence je patrná v případě sulfátů.

Poměrně vysoké koncentrace sulfátů ve všech vodách ve studovaném povodí vznikají oxidací pyritu v sedimentárních horninách, nelze však vyloučit ani vliv hnojiv (síran amonný, superfosfát). Povrchový a mělký podzemní odtok ze zalesněné části území tvořeného prachovci a břidlicemi srbského souvrství (suťové svahové prameny a potok Pod Boubovou, povrchový tok vstupující do občasného ponoru Arnika, viz data v příloze 13) vykazují velmi nízké koncentrace nitrátů (i pod 1 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$), ale anomálně vysoké koncentrace sulfátů, běžně přes 200 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V případě sulfátů tedy dochází po vydatných srážkách ke zvýšení koncentrací sulfátů v prameni. Nejvyšší obsahy sulfátů byly proto zjištěny ve svatojanském prameni v období vysokých vydatností v červnu 1995 (111 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$).

Kromě vysokých obsahů nitrátů, které budou podrobněji diskutovány níže, jsou koncentrace dalších dusíkatých látek (dusitanů, amonných iontů) ve vodě svatojanského pramene pod mezí detekce použitých analytických metod. Byly stanoveny i obsahy tenzidů, nepolárních extrahovatelných látek (NEL) a pesticidů, které byly vesměs pod mezí detekce. Nízké jsou i obsahy fosforu a těžkých kovů (viz příloha 14).

Ve starších pracích z počátku století jsou uváděny analýzy udávající velmi vysoké koncentrace lithia ve vodě svatojanského pramene (např. vícekrát citovaná analýza dr. Kučery z počátku 20. století uvádí 0,0763 g Li_2CO_3 v litru,

tedy zhruba 14,3 mg Li^+ v litru). Zvýšenému obsahu lithia byly přiřkládány léčivé účinky. Nově prováděné analýzy zvýšené obsahy lithia nepotvrdily (viz příloha 13).

Stanoveno bylo i izotopové složení síry rozpuštěných sulfátů ve vodě svatojanského krasového pramene a některých dalších studovaných objektů (tab. 9). Izotopové složení síry sulfátu ve vodě svatojanského pramene je blízké hodnotě 0 ‰ a pravděpodobně reprezentuje průměrnou hodnotu pro diagenetické sulfidy ve vápencích. Podzemní voda vyvěrající v kotelně kláštera a v jeho studni vykazuje nižší hodnoty $\delta^{34}\text{S}$, jako důsledek dílčího míšení vod Kačáku, který přináší z kladenské oblasti sulfát s nižšími hodnotami $\delta^{34}\text{S}$. Bubovický potok měl vyšší hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ sulfátu. Zda je to příčinou odlišné izotopové složení síry v sedimentech srbského souvrství nebo větší podíl sulfátu z průmyslových hnojiv (síran amonný i superfosfát mají mírně pozitivní hodnoty $\delta^{34}\text{S}$) nelze jednoznačně říci.

Izotopové složení uhlíku rozpuštěného bikarbonátu má ve svatojanském krasovém prameni během sledovaného období nevelké nepravidelné změny (viz obr. 42). Izotopové složení uhlíku bikarbonátu krasových vod obecně odráží míšení uhlíku ze dvou hlavních zdrojů: CO_2 půdního původu, který vzniká v půdním profilu zejména bakteriální oxidací organické hmoty ($\delta^{13}\text{C}$ okolo -25 ‰) a uhlíku z rozpuštěných paleozoických vápenců ($\delta^{13}\text{C}$ okolo 0 ‰). Zjištěné změny jsou důsledkem variability půdních procesů a do systému je vnáší hlavně složka rychlým oběhem (viz kap. 5). Lze předpokládat, že dominující složka s dlouhým zdržením v podzemí bude mít hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ bikarbonátu téměř konstantní v čase. Nejvyšší hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ bikarbonátu byly zjištěny na podzim roku 1994, tedy po několikaletém srážkově deficitním období, kdy byly velmi vysoké i hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ nitrátu. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ bikarbonátu a hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ nitrátu ve vodě svatojanského pramene korelují.

6.3.2. Pramen v Sedlci

Krasový pramen v Sedlci s vydatností zpravidla pod 0,1 $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ charakterizuje podzemní vody v krasovém území krytém lesním porostem. Celková mineralizace, nejčastěji v rozmezí 690 až 740 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$, je oproti svatojanskému prameni mírně vyšší, zejména díky vyšším koncentracím sulfátů i mírně vyšším koncentracím bikarbonátu. Oproti svatojanskému prameni zřetelně vyšší obsah Mg je výsledkem interakce podzemní vody s diabasy. Pramen vykazoval po celé sledované období nízké obsahy nitrátů (mezi 9 a 19 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$) a chloridů (pod 10 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$). V zimním období se pravidelně objevují mírně zvýšené obsahy amonných iontů do 0,4 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.3.3. Studna u Kozolup

Obsah nitrátů ve sledované studni u Kozolup kolísá ve sledovaném období mezi cca 75 a 90 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a celková mineralizace se pohybuje nejčastěji mezi 800 a 900 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Od-

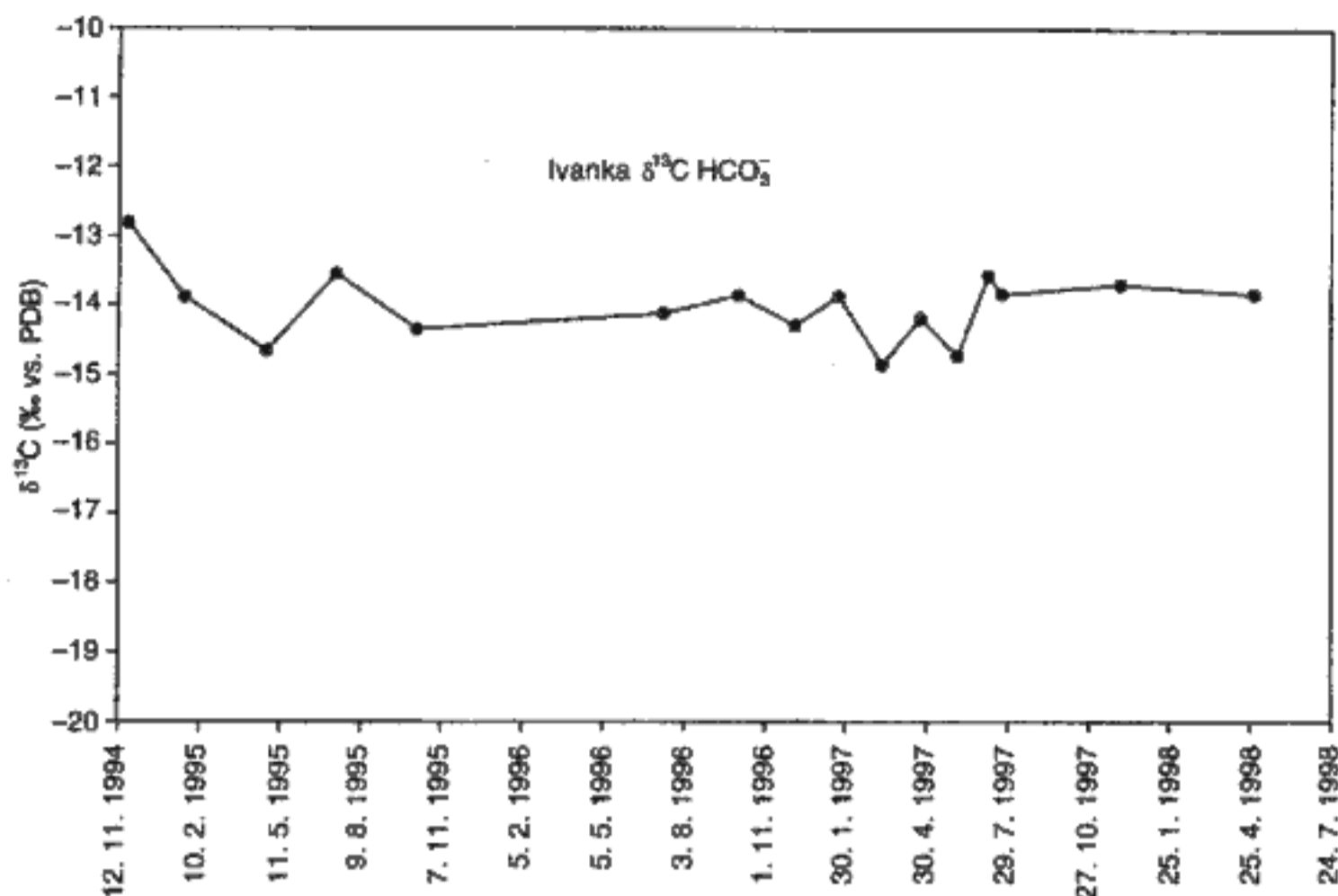
Tabulka 9. Izotopové složení síry sulfátu ve studovaných vodách, datum odběru 22. 11. 1994 při minimálních průtocích

Table 9. Sulfur isotope composition of dissolved sulfate in water the studied objects, sampled during minimum discharge on November 22, 1994

| objekt | $\delta^{34}\text{S}$ (‰, CDT) |
|--|--------------------------------|
| Ivanka | +0,21 |
| Ivan | +0,11 |
| kotelna v klášteře, Sv. Jan pod Skalou | -0,10 |
| studna kláštera, Sv. Jan pod Skalou | -0,35 |
| Bubovický potok | +5,24 |

42. Změny izotopového složení uhlíku HCO_3^- ve vodě svatojanského pramene.

42. Variability in carbon isotope composition of HCO_3^- in the water of Svatý Jan spring.



běr z melioračního sběrače v této oblasti udal v letním období koncentraci nitrátů $145 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.3.4. Bubovický potok

Bubovický potok je znečištěný povrchový tok v území s intenzivním zemědělstvím a sídelní zástavbou. Koncentrace nitrátů jsou variabilní mezi 22 a $78 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. V zimním období je typický obsah amonných iontů do $2,3 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

6.4. HLAVNÍ FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ IZOTOPOVOU GEOCHEMII DUSÍKU V ZEMĚDĚLSKY VYUŽÍVANÝCH POVODÍCH

Možné zdroje nitrátů kontaminující krasovou zvědeň se odlišují svým původem, který ovlivňuje i jejich izotopové složení (tab. 10). Hlavními zdroji nitrátů v zemědělských povodích jsou:

- atmosférická depozice oxidů dusíku, které se transformují na nitráty,
- atmosférická depozice amonných iontů, které mohou být bakteriálně oxidovány na nitráty,
- průmyslová hnojiva jak ve formě ledků (nitrátů), tak amonných solí nebo močoviny,
- organická hnojiva nebo fekálie a další recyklovaná organická hmota v půdě, obsahující nitrátovou i amonnou formu dusíku.

Přestože jsou hodnoty izotopového složení jednotlivých zdrojů dusíku značně odlišné, není určení pravděpodobného zdroje kontaminace jednoduché a často ani jednoznačné. Důvodů pro to je několik:

a) **probíhající reakce** – mezi jednotlivými formami dusíku obecně dochází jak v nenasycené zóně, tak ve zvodni k bakteriálně kontrolovaným reakcím – oxidaci a redukcii. Během těchto reakcí se vzhledem ke kinetické izotopové frakcionaci (nestejné reakční rychlosti jednotlivých izotopových specií) mění izotopové složení reaktantu i produktu. Tyto změny závisí na rozsahu a typu reakce, reakčních podmínkách a typu reakčního systému (jeho otevřenost či uzavřenost vůči reaktantům a produktům).

V podmínkách krasových oblastí probíhají tyto reakce, zejména v půdních horizontech, a představuje je hlavně nejběžnější reakce – nitrifikace (bakteriální oxidace), při níž je mineralizovaný dusík v amonné formě transformován na dusitany a nitráty. Tato reakce je doprovázena v otevřeném reakčním systému (volný vstup a výstup reaktantů a produktu) změnou $\delta^{15}\text{N}$ o hodnotu ϵ , která se pohybuje mezi 10 a 25 ‰ (HÜBNER 1986):

$$\delta^{15}\text{N}_{\text{NH}_4} = \delta^{15}\text{N}_{\text{NO}_3} + \epsilon$$

Reakční produkt má tedy nižší hodnotu $\delta^{15}\text{N}$ než reaktant. Pokud by takový proces probíhal v systému s omezeným rezervoárem amonných iontů, budou se hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ zbytkového dusíku v amonné formě zvyšovat.

Sledujeme-li zdroje nitrátového znečištění vod, musíme tedy monitorovat jak nitráty, tak i amonné ionty, ze kte-

Tabulka 10. Typické izotopové složení dusíku hlavních možných zdrojů, hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ v ‰ proti vzdušnému dusíku; data izotopového složení atmosférických forem dusíku podle BUZKA et al. (1998a)

Table 10. Typical isotopic composition of nitrogen of possible nitrate sources, $\delta^{15}\text{N}$ values in ‰, relative to air N_2 (data for air-borne species after BUZEK et al. 1998a)

| zdroj N | atmosférický NO_3^- | atmosférický NH_4^+ | anorganické NO_3^- a NH_4^+ | organický NH_4^+ | organický NO_3^- |
|---------------------------|------------------------------|------------------------------|---|---------------------------|---------------------------|
| $\delta^{15}\text{N}$ (‰) | -6 až +8 | -14 až +2 | -3 až +2 | +12 až +30 | +5 až +20 |

rých se nitráty tvoří. Mimoto amonná forma dusíku není stabilní – v alkalickém prostředí dochází k těkání amoniaku a zbývající amonný dusík je obohacen o izotop ^{15}N . Poměrně častým důsledkem aplikace organických hnojiv je proto výrazné zvyšování hodnot $\delta^{15}\text{N}$ amonných iontů, které nastává obzvláště v případě, kdy organická hnojiva zůstávají dlouhodobě na povrchu půdy a rozkládají se (viz data v tab. 10). Podobně se chová i močovina;

b) adsorpce amonných iontů – v organicky bohaté části půdy dochází k adsorpci amonných iontů, podobně i v minerálních horizontech. Adsorbovaný dusík je nejen významným zdrojem dusíku pro nitrifikaci, ale je dalšími vstupy desorbován a readsorbován. Tento kontinuální proces opět mění izotopové složení zdrojového dusíku;

c) aplikace hnojiv různého typu obsahující různé formy dusíku s proměnlivým izotopovým složením – v zemědělských oblastech se můžeme setkat s kombinovanou aplikací hnojiv, respektive střídáním různých zdrojů. Zatímco amonný dusík je lokalizován převážně ve svrchní části půdního profilu, jsou nitrátové ionty volně pohyblivé s infiltrujiící vodou. Její mobilita v nenasyčené zóně je ovšem proměnlivá a omezená a závisí na množství a četnosti srážek. Odlišně se navíc chová pomalu se pohybující kapilární voda v půdě a voda přímo infiltrujiící po vydatných srážkách prostřednictvím preferenčních infiltračních drah. V kapilární půdní vodě tak dochází ke vzniku sekvence nitrátů různého původu v půdním profilu, podle předchozí aplikace hnojiv, což opět v důsledku ztěžuje identifikaci zdroje nitrátů přicházejících do zvodně. V případě krasových oblastí navíc mohou přímo infiltrujiící srážky po velkých srážkových událostech transportovat nitráty z povrchu půdy přímo do zvodně;

d) míšení různých zdrojů – z výše uvedeného vyplývá, že prakticky v každé infiltrační oblasti zasažené zemědělskou činností dochází během infiltrace podzemní vody k míšení různých zdrojů dusíku, respektive zdrojů o různém izotopovém složení. Pro identifikaci jednotlivých zdrojů neexistuje v tomto případě jednoduché řešení. Můžeme sledovat dynamiku jednotlivých zdrojů a sledovat jejich odezvu v systému, nebo vyjít z obecné bilance izotopů:

$$n_{\text{tot}} \cdot \delta^{15}\text{N}_{\text{tot}} = \sum n_i \cdot \delta^{15}\text{N}_i,$$

kde n_{tot} je například koncentrace nitrátů ve zvodni a $\delta^{15}\text{N}_{\text{tot}}$ jejich izotopové složení a n_i a $\delta^{15}\text{N}_i$ jsou koncentrace a izotopová složení jednotlivých složek. Tak lze v jednoduchých případech zjistit, z jakého a kolika druhů zdrojů je tvořena směs. Jsou-li zdroje charakteristické v $\delta^{15}\text{N}_i$ a mění se pouze jejich zastoupení (koncentrace), projeví se v grafu koncentrace nitrátů proti jejich izotopovému složení jedna či více pseudolineárních závislostí, jejichž okrajové (limitní) body jsou blízké $\delta^{15}\text{N}$ a koncentraci jednotlivých zdrojů. V případě nehomogenních zdrojů získáme naopak pouze pole bodů, které již nelze analyticky využít.

6.5. SEZONNÍ ZMĚNY V OBSAZÍCH NITRÁTŮ A V IZOTOPOVÉM SLOŽENÍ JEJICH DUSÍKU VE SLEDOVANÝCH OBJEKTECH A VYHODNOCENÍ VLIVU JEDNOTLIVÝCH ZDROJŮ DUSÍKU NA KONTAMINACI KRASOVÉ ZVODNĚ

6.5.1. Izotopové složení dusíku v kopaných půdních sondách

Abychom získali obraz o rychlosti postupu a konverzí jednotlivých forem dusíku v zemědělských půdách, bylo analyzováno zastoupení jednotlivých forem dusíku a jejich izotopové složení na dvou místech (Vysoký Újezd = VU a Bubovice = B) v infiltrační oblasti pramene s velmi odlišnou historií hnojení v několika letech předcházejících vzorkování. Lokalizace a popis kopaných půdních sond jsou v obrázku 23 a v příloze 16. Analýza izotopového složení zdrojů dusíku a studium agronomických záznamů o aplikovaných hnojivech by měly být dostatečné k rekonstrukci izotopového složení nitrátů infiltrujiících do zvodně. Vzorky byly odebrány v relativně suchém období, půda byla pod hranicí maximálního nasycení kapilární vodou.

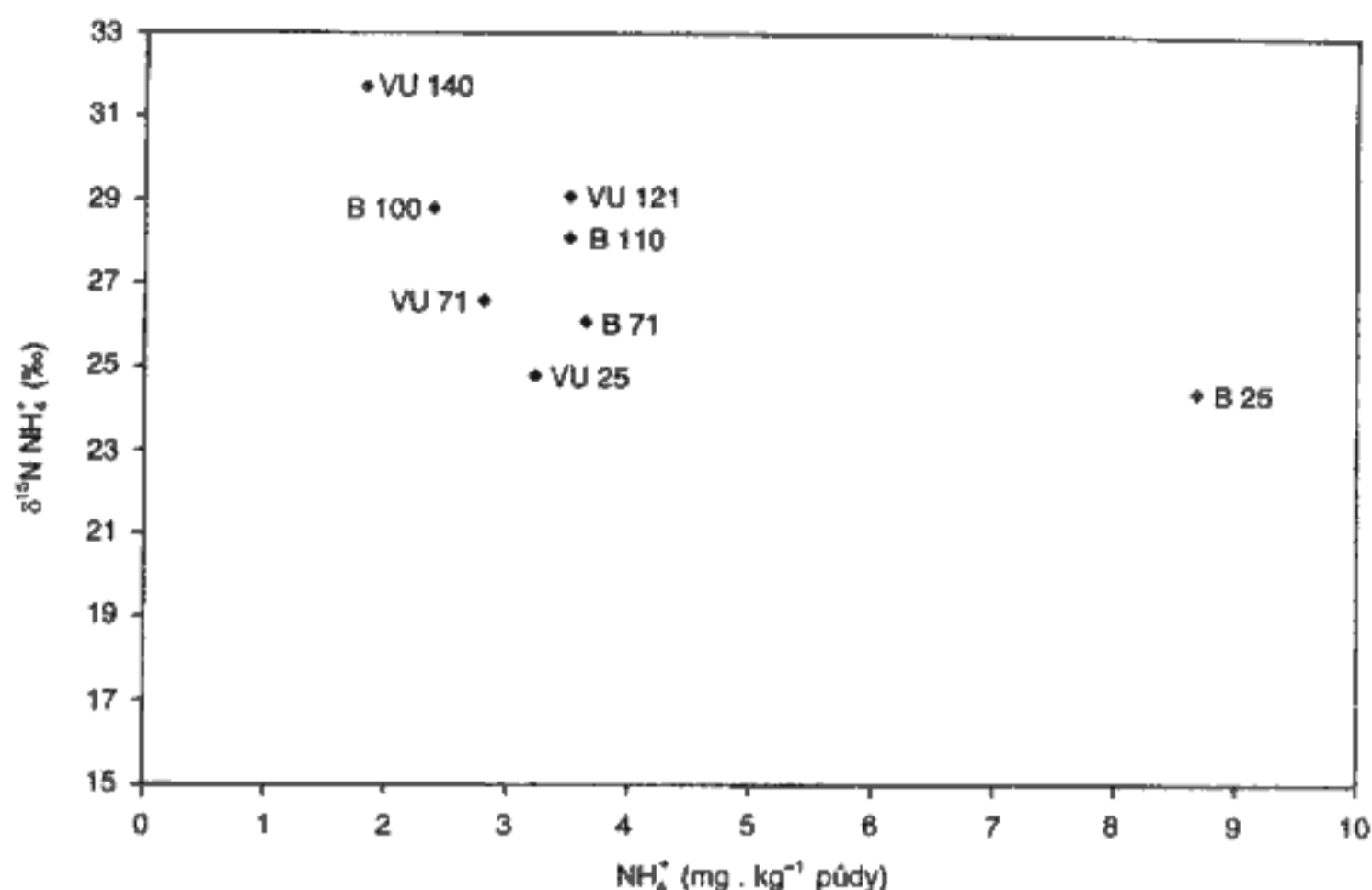
Vzorky jednotlivých půdních horizontů (vzorek B25: Bubovice, hloubka 0 až 25 cm; vzorek B71: Bubovice, hloubka 25 až 71 cm; vzorek B100: Bubovice, hloubka 71 až 100 cm; vzorek B110: Bubovice, hloubka 100 až 110 cm; vzorek VU25: Vysoký Újezd, hloubka 0 až 25 cm; vzorek VU71: Vysoký Újezd, hloubka 25 až 71 cm; vzorek VU121: hloubka 71 až 121 cm; vzorek VU140: Vysoký Újezd, hloubka 121 až 140 cm) byly homogenizovány a množství a izotopové složení amonných a nitrátových iontů bylo určeno z půdního extraktu pro jednotlivé půdní horizonty extrakcí 500 g půdy v 1 litru jednomolárního roztoku KCl. Výsledky jsou shrnuty v obrázcích 43 a 44.

Amonné ionty přítomné v obou půdních profilech jsou organického původu a více či méně nitrifikované. Nejvyšší koncentrace amonných iontů byly zcela podle očekávání nalezeny v nejsvrchnějším horizontu sondy u Bubovic, na pozemku, kde byl v posledních letech používán výhradně hnůj.

Hodnocení původu nitrátů je složitější. Podle očekávání měly nitráty ze vzorků VU25, VU71 a VU121 hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ v oblasti typické pro anorganická průmyslová hnojiva, zatímco vzorky B25, B71 a B100 nitráty odvozené od organického amonného dusíku. Nitrát z nejhlubšího jílovitého horizontu (VU140) v sondě u Vysokého Újezda je také organického původu. Překvapivá byla nízká hodnota $\delta^{15}\text{N}$ nitrátu ve vzorku B110 – z nejhlubšího půdního horizontu. Zřejmě jde o směsný nitrát odvozený z aplikace průmyslových hnojiv během dřívějších období. Z těchto dat je patrná výrazná jak hloubková, tak i geografická (a časová) nehomogenita v izotopovém složení dusíku nitrátů. Tato nehomogenita v geografickém smyslu a časová prodleva mezi aplikací a infiltrací komplikuje odhad izotopového složení dusíku nitrátů vstupujících do zvodně.

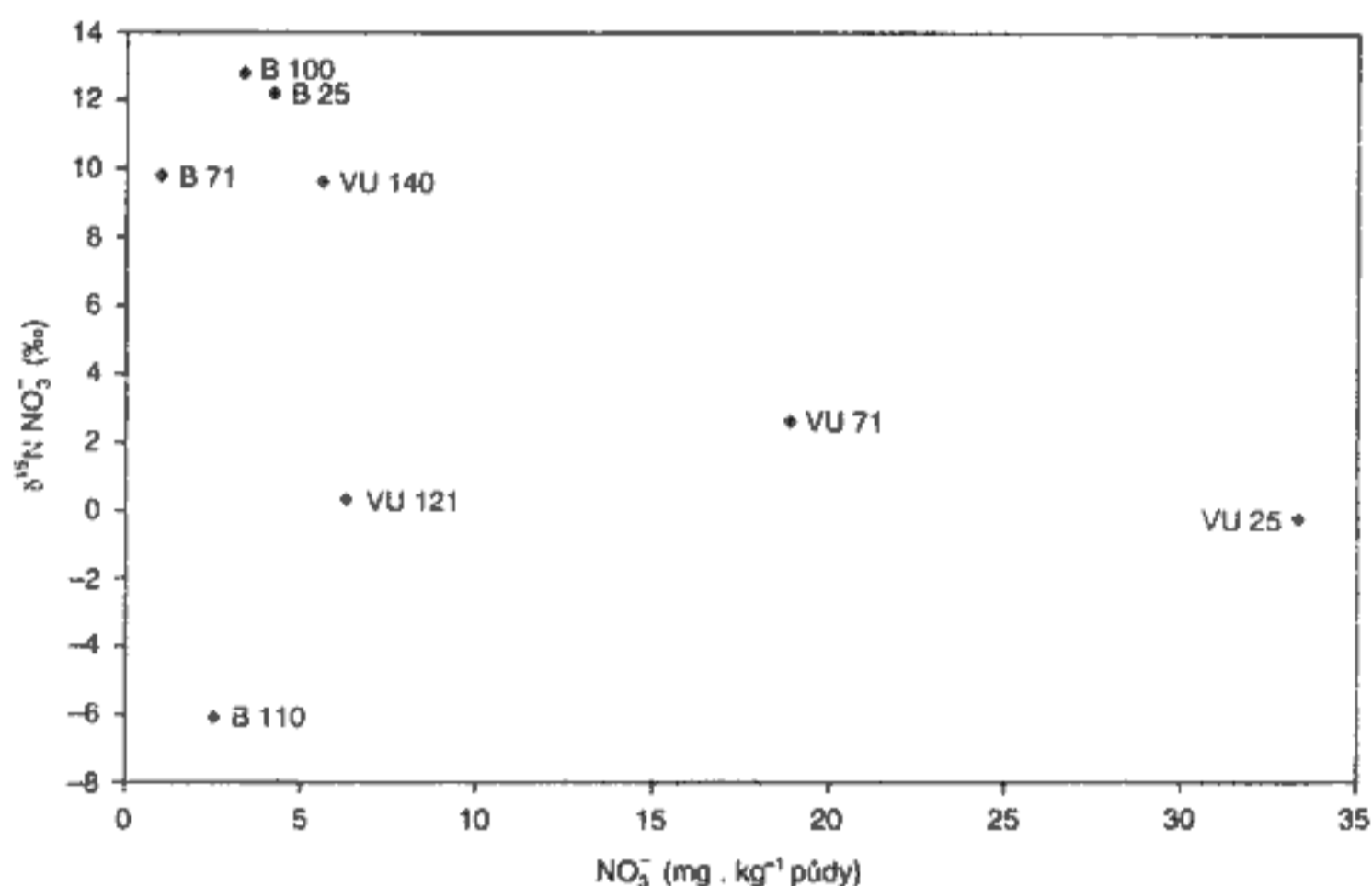
43. Koncentrace amonných iontů a jejich $\delta^{15}\text{N}$ ve vyluzích ze vzorků půd ze sond v zemědělských půdách infiltrační oblasti pramene.

43. Concentration and $\delta^{15}\text{N}$ of ammonium ions in soil solutes of agricultural soils in the spring recharge area.



44. Koncentrace nitrátů a jejich $\delta^{15}\text{N}$ ve vyluzích z půdních vzorků ze sond v zemědělských půdách infiltrační oblasti pramene.

44. Concentration and $\delta^{15}\text{N}$ of nitrate ions in soil solutes of agricultural soils in the spring recharge area.



6.5.2. Sezonní variabilita koncentrace a izotopového složení dusíku rozpuštěných nitrátů v monitorovaných objektech v infiltrační oblasti

Koncentrace nitrátů a izotopové složení dusíku nitrátů monitorovaných objektů se mění v průběhu roku v závislosti na biologické aktivitě v mělké půdní zóně a na době zdržení podzemní vody, respektive v závislosti na zastoupení vod s různou dobou zdržení v jednotlivých studovaných objektech. Výsledky analýz jsou shrnuty v obr. 45.

Krasový pramen v Sedlci vykazuje postupně se zvyšující obsah nitrátů, který je ovšem hluboko pod úrovní ostatních studovaných objektů více ovlivněných zemědělskou činností. Podle izotopového složení dusíku jsou nitráty převážně anorganického původu a jejich nárůst může souviset se zvyšováním koncentrací oxidů dusíku ve srážkách v posledních deseti letech. V období červen–prosinec 1996

se v prameni objevily nitráty organické. Tyto poměrně rychlé změny byly pravděpodobně způsobeny změnou režimu pramene, kdy v období podstatně vyšších srážek došlo k intenzivnějšímu vymývání dusíku vodami rychlého podzemního oběhu. Studium tohoto objektu prokázalo, že poměrně stálý podíl vod infiltrujících do krasové zvodně v zalesněných plochách není pro posouzení vývoje nitrátové kontaminace v hlavní zvodni svatojanského pramene podstatný.

Sezonní výkyvy v koncentraci a izotopovém složení dusíku nitrátů vykazuje i další studovaný objekt – studna u Kozolup. Voda ve studni má ze všech sledovaných objektů nejvyšší koncentrace nitrátů. V obdobích vysoké úrovně hladiny podzemní vody ve studni a přetoku vody je patrný vyšší podíl nitrátů organického původu přinášených vodou mělkého oběhu. V suchých obdobích, kdy je hladina ve studni zakleslá několik metrů pod povrchem, dominují směsné nitráty. Data z tohoto objektu dokazují, že i několik

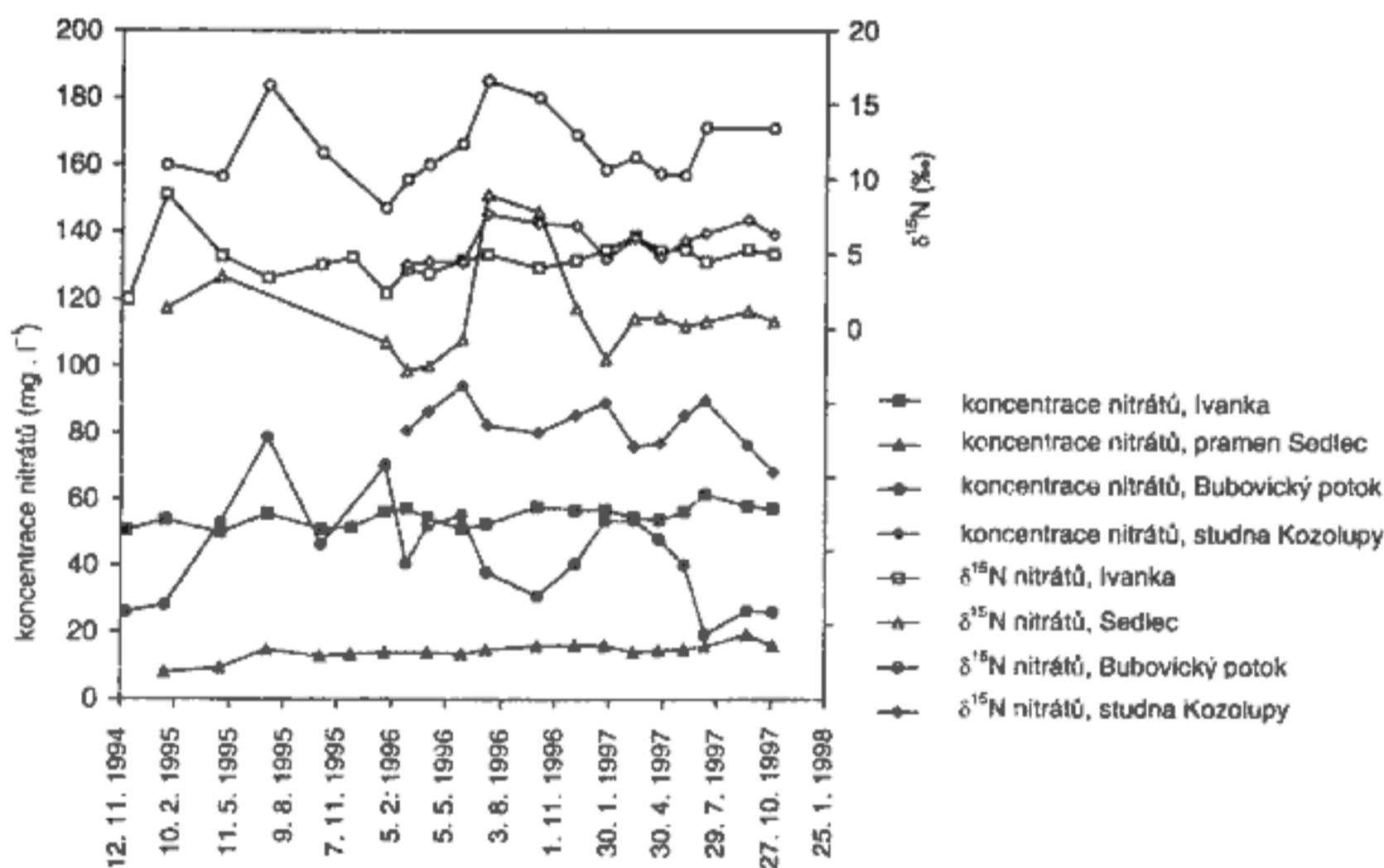
let po omezení dávek hnojiv jsou koncentrace nitrátů v infiltrujících vodách v oblasti s ornými půdami velmi vysoké. Během monitorovacího období byl patrný nepravidelný mírný pokles koncentrací nitrátů.

Povrchová voda Bubovického potoka měla nejvyšší variabilitu obsahů nitrátů ze všech monitorovaných objektů. Podle izotopového složení dusíku jde převážně o nitráty organického původu, které pocházejí z vysokých dávek organických hnojiv nebo z fekální kontaminace. Během monitorovacího období obsah nitrátů nepravidelně kolísá. Proměnlivé koncentrace nitrátů jsou podmíněny podílem podzemního a povrchového odtoku. Průběh izotopového složení dusíku nitrátů během roku je typický pro vody infiltrující půdami hnojenými organickým dusíkem. V zimním období převládá v odtoku potoka podzemní voda se směs-

ným dusíkem převážně organického původu. Během jara až podzimu dochází k intenzivní nitrifikaci amonného komplexu (v tomto případě také organického původu) a ke zvyšování hodnot $\delta^{15}\text{N}$.

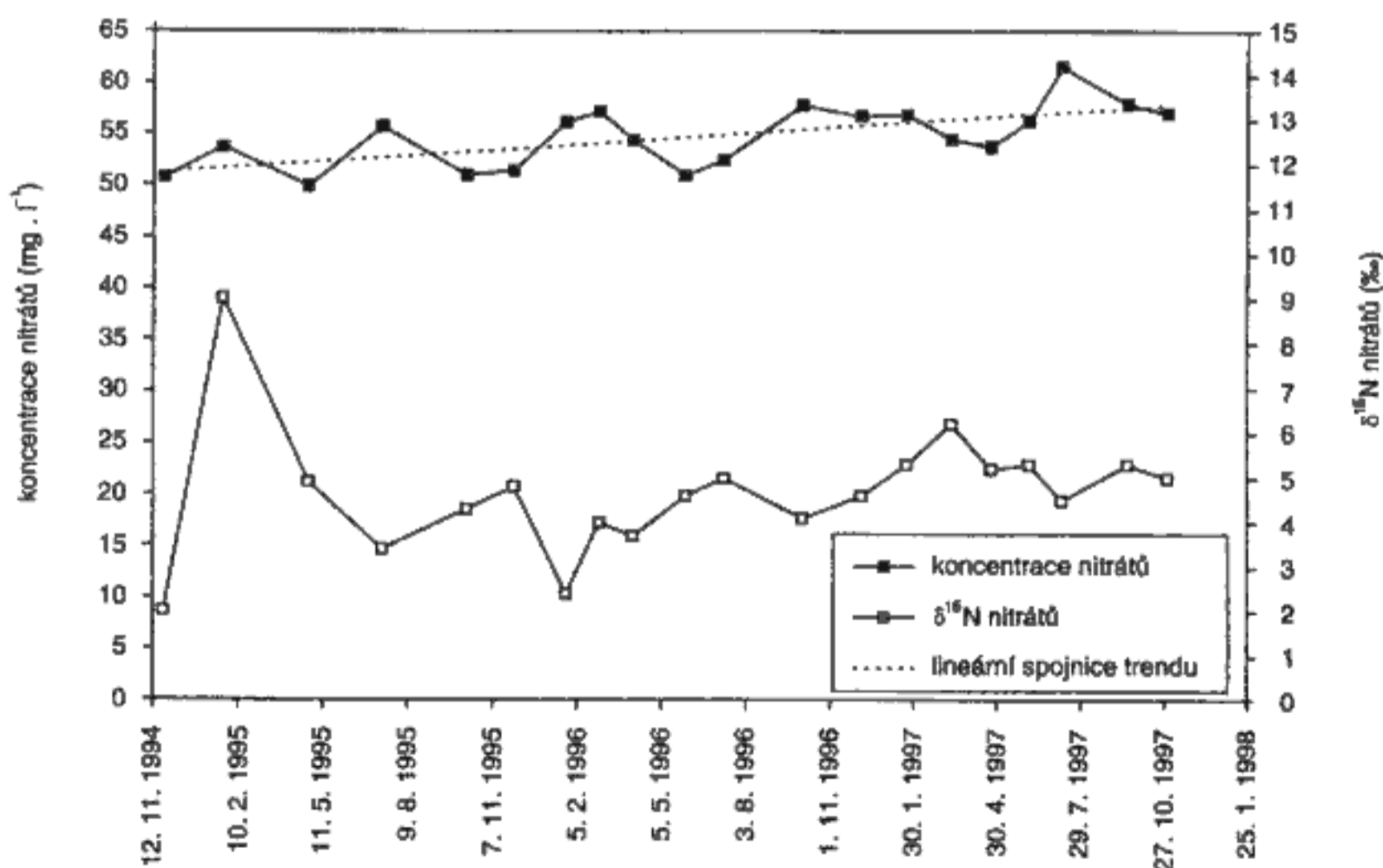
6.5.3. Variabilita koncentrací nitrátů a izotopového složení jejich dusíku ve svatojanském krasovém prameni

Svatojanský pramen měl, oproti pozorovaným objektům v infiltrační oblasti, během sledovaného období méně variabilní obsah nitrátů a kromě velkého výkyvu na počátku monitoringu i méně variabilní $\delta^{15}\text{N}$ (obr. 45, 46). Zjištěná variabilita koncentrace nitrátů a jejich hodnot $\delta^{15}\text{N}$ je ve



45. Časová variabilita obsahu nitrátů a jejich hodnot $\delta^{15}\text{N}$ ve vodě svatojanského pramene, Bubovického potoka, studny v Kozolupách a pramene v Sedlci.

45. Temporal variability of nitrate content and $\delta^{15}\text{N}$ in water of the Svatý Jan pod Skalou spring, Bubovice creek, Kozolupy well and Sedlec spring.



46. Variabilita obsahu nitrátu a jeho hodnot $\delta^{15}\text{N}$ ve vodě svatojanského pramene během sledovaného období.

46. Variability of nitrate content and its $\delta^{15}\text{N}$ values in water of the Svatý Jan spring during the study period.

svatojanském prameni dána složitou tvorbou podzemního odtoku a různorodostí zdrojů nitrátů.

Zobrazíme-li všechny monitorované zdroje do závislosti $\delta^{15}\text{N}$ na obsahu nitrátů (způsob určení výchozích zdrojů směsi, viz obr. 47), jde odvodit obsah nitrátů ve svatojanském prameni a jejich izotopové složení míšením dvou typů vod odpovídajících lesnímu prostředí (reprezentovanému pramenem v Sedlci) a prostředí zemědělských půd (studna v Kozolupch).

Tato interpretace postrádá logiku koncepčního modelu, protože typy vod, představované uvedenými dvěma objekty, jistě nepopisují geografickou a časovou variabilitu v možných zdrojích nitrátů ve skutečné infiltrační oblasti. Mimoto Bubovický potok, který sbírá nitráty v infiltrační oblasti svatojanského pramene, má výrazně odlišné hodnoty $\delta^{15}\text{N}$. Soustředili jsme se proto na vlastní analýzu dat z pramene.

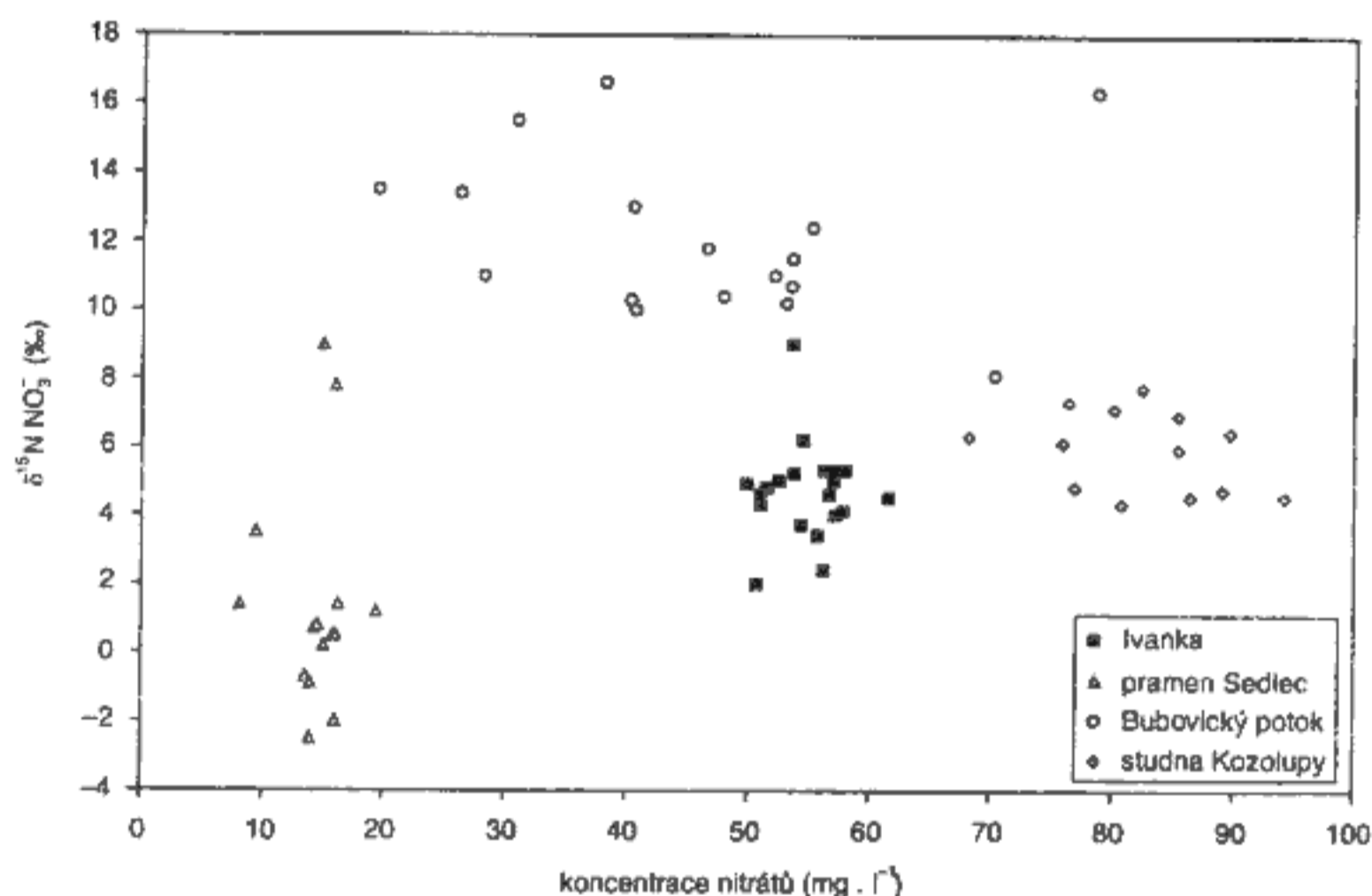
6.6. MODELOVÁNÍ VZNIKU A DALŠÍHO VÝVOJE NITRÁTOVÉ KONTAMINACE SVATOJANSKÉHO PRAMENE

Rozložení bodů v grafech závislosti koncentrace nitrátů a $\delta^{15}\text{N}$ (obr. 48) a koncentrace chloridů a $\delta^{15}\text{N}$ (obr. 49) je obdobné a naznačuje dvě linie míšení, které odpovídají třem koncovým členům:

- složce s nízkými koncentracemi chloridů a nitrátů a nízkými hodnotami $\delta^{15}\text{N}$, což jsou vody z lesní části povodí, tedy převážně přímo vstupující srážky, uplatňující se bezprostředně po vydatných deštích (typické hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ okolo -4 až -6 ‰ a obsahu nitrátů pod $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$),
- složce s vysokými koncentracemi chloridů a nitrátů a vyššími hodnotami $\delta^{15}\text{N}$, která odpovídá střední době zdržení a reprezentuje vyprazdňování krasově-puklinové části zvodně (rychle infiltrované srážky po vydat-

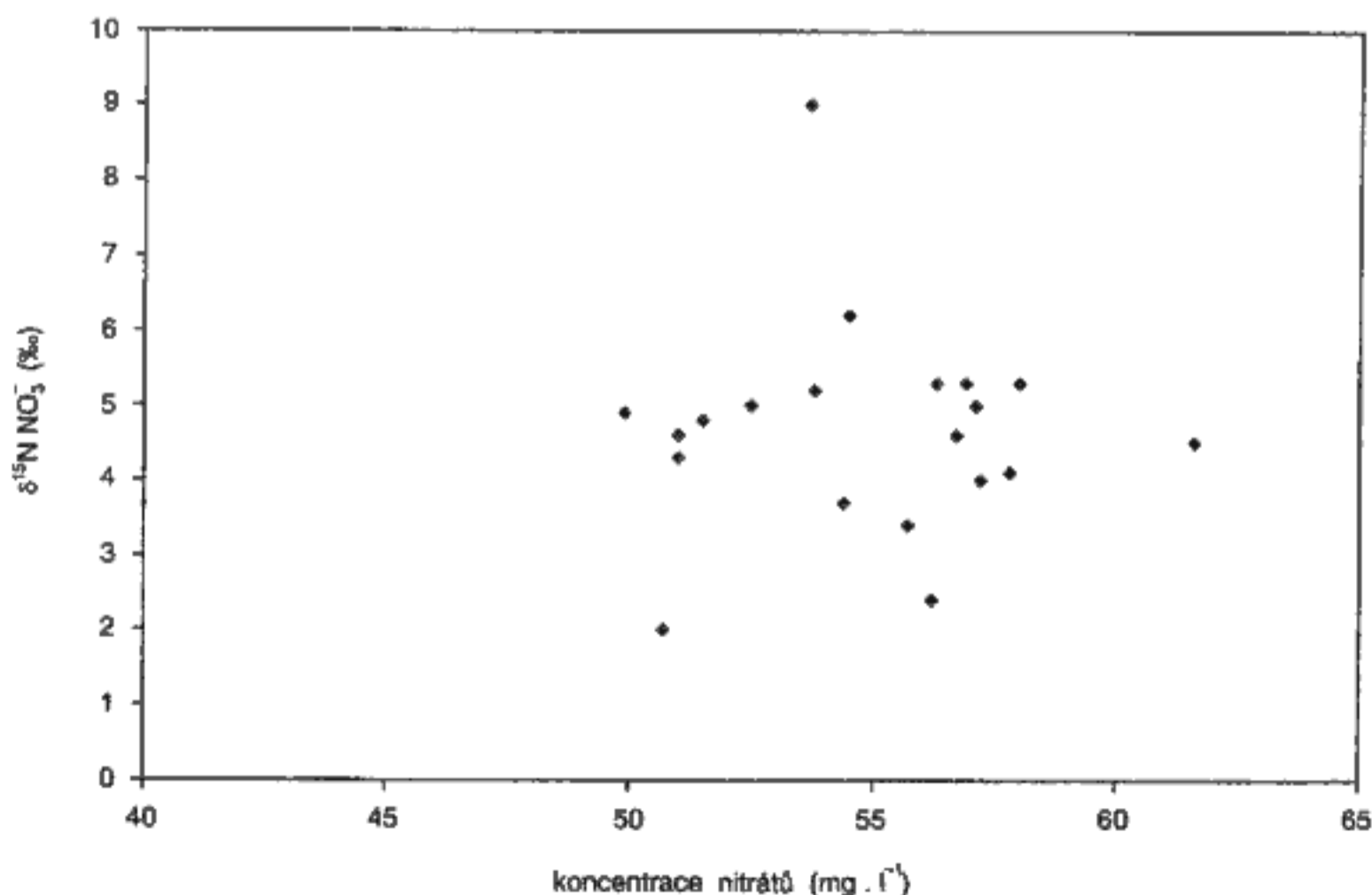
47. Závislost $\delta^{15}\text{N}$ nitrátů na obsahu nitrátů pro všechny sledované objekty.

47. Nitrate content vs. nitrate $\delta^{15}\text{N}$ plot for all studied objects.



48. Závislost hodnot $\delta^{15}\text{N}$ a koncentrace nitrátů ve vodě svatojanského pramene.

48. Nitrate $\delta^{15}\text{N}$ vs. nitrate concentration plot for the Svatý Jan spring.

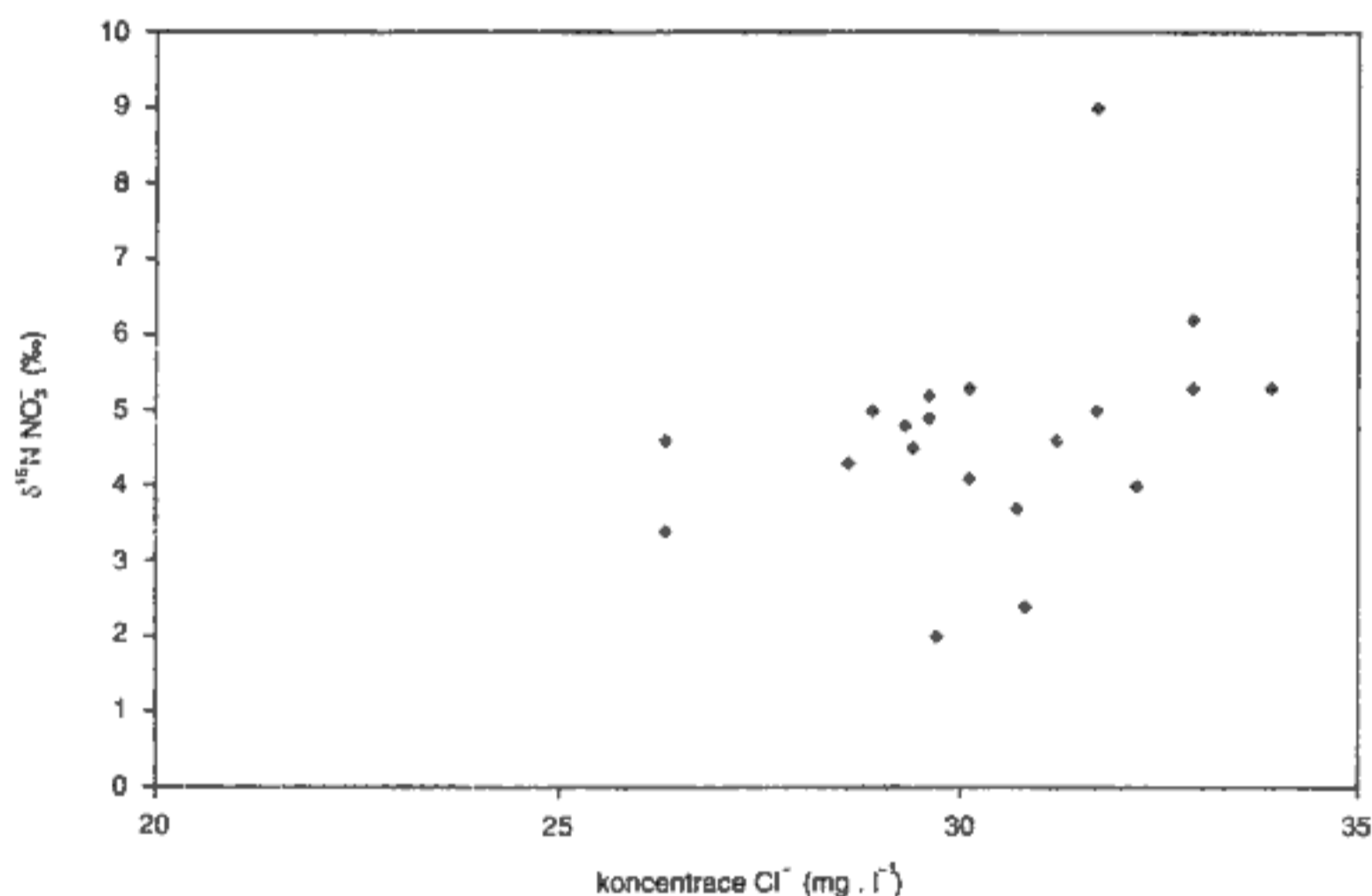


ných deštích hlavně v letním období, v hlavní části povodí se zemědělsky obdělávanými půdami, způsobují vymývání volných nitrátů produkovaných částečně nitrifikací, $\delta^{15}\text{N} + 7\text{‰}$ a koncentrace nitrátů 60 mg l^{-1}), a c) složce s vysokými koncentracemi chloridů a nitrátů s hodnotou $\delta^{15}\text{N}$ blízkou hodnotám průmyslových hnojiv, představující podzemní vody s velkou dobou zdržení, kontaminované nitráty zejména v minulosti, během aplikace vysokých dávek průmyslových hnojiv v šedesátých až osmdesátých letech ($\delta^{15}\text{N}$ okolo $+2\text{‰}$ a koncentrace nitrátů zhruba 52 mg l^{-1}).

Takovýto koncepční model je plně v souladu s modelem tvorby odtoku a zároveň není v rozporu s datovým souborem obsahu a izotopového složení nitrátů. Použijeme-li však hodnoty obsahu a izotopového složení nitrátů těchto koncových členů a dosadíme je do výpočtu modelu tvorby odtoku podle YURTSEVERA (1983, viz. kap. 5.), je rozdíl

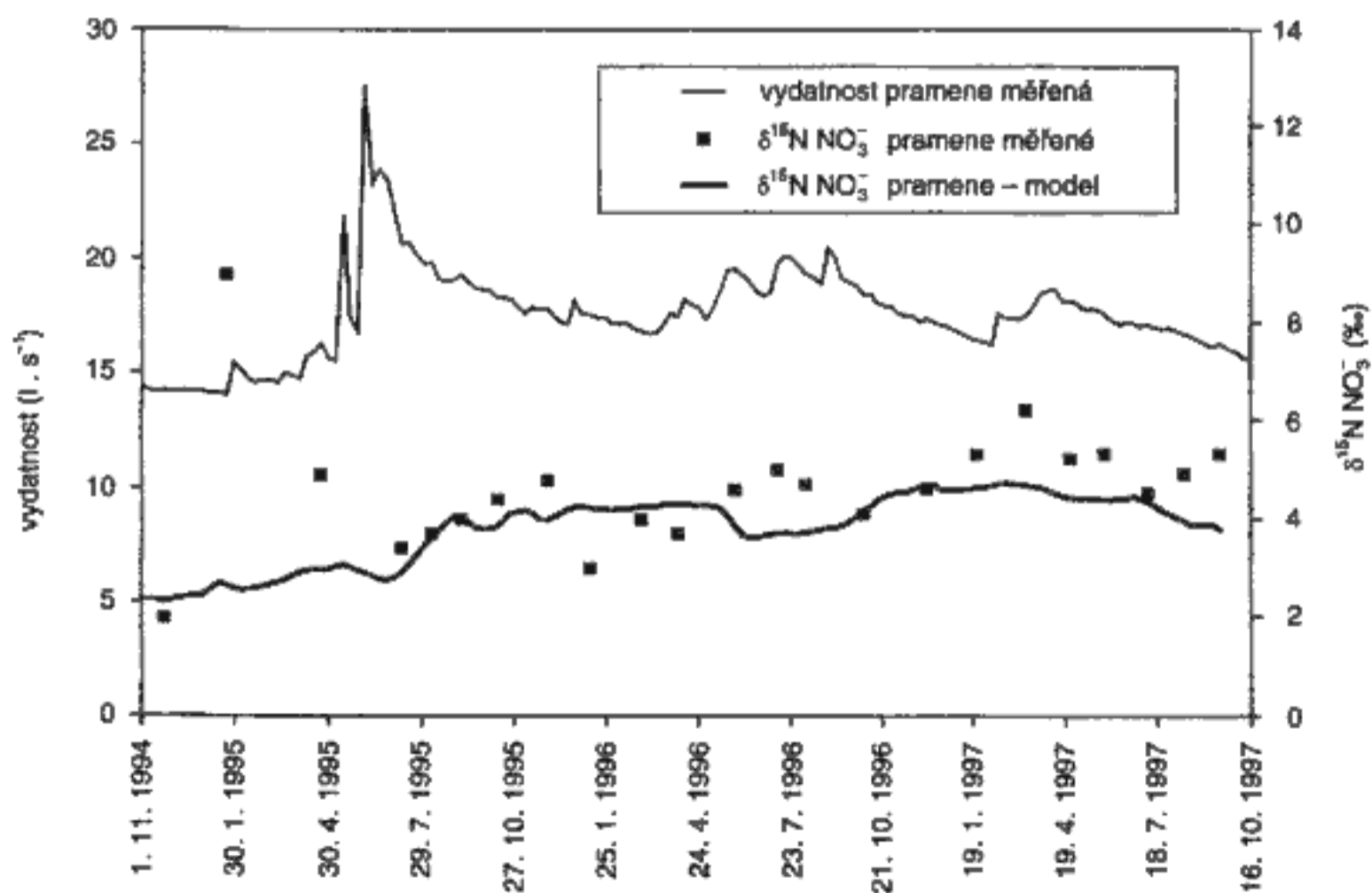
mezi změřenými a vypočtenými hodnotami $\delta^{15}\text{N}$ nitrátů ve vodě svatojanského pramene větší, než můžeme pokládat za uspokojivý (obr. 50). Vypočtená křivka variability $\delta^{15}\text{N}$ je oproti přímo měřeným datům podstatně více vyhlazena.

Důvodů větší variability skutečných dat oproti modelu je více, hlavní příčina je však v dosazení odhadnutých průměrných hodnot koncentrace nitrátů a $\delta^{15}\text{N}$ u jednotlivých složek. Přímou krasovými vstupy infiltrované srážky a povrchový odtok v údolí Propadlé vody a zejména složka s rychlým oběhem ve skutečnosti vykazují jak časovou, tak regionální variabilitu koncentrací nitrátů a jejich izotopového složení v závislosti na změnách v aplikaci hnojiv, na změnách teploty a změnách v množství srážek. I nejdůležitější komponenta – voda z hlavní části zvodně s velkou dobou zdržení – prodělává během času určitý vývoj koncentrace nitrátů a jejich hodnot $\delta^{15}\text{N}$.



49. Závislost hodnot $\delta^{15}\text{N}$ a koncentrace chloridů ve vodě svatojanského pramene.

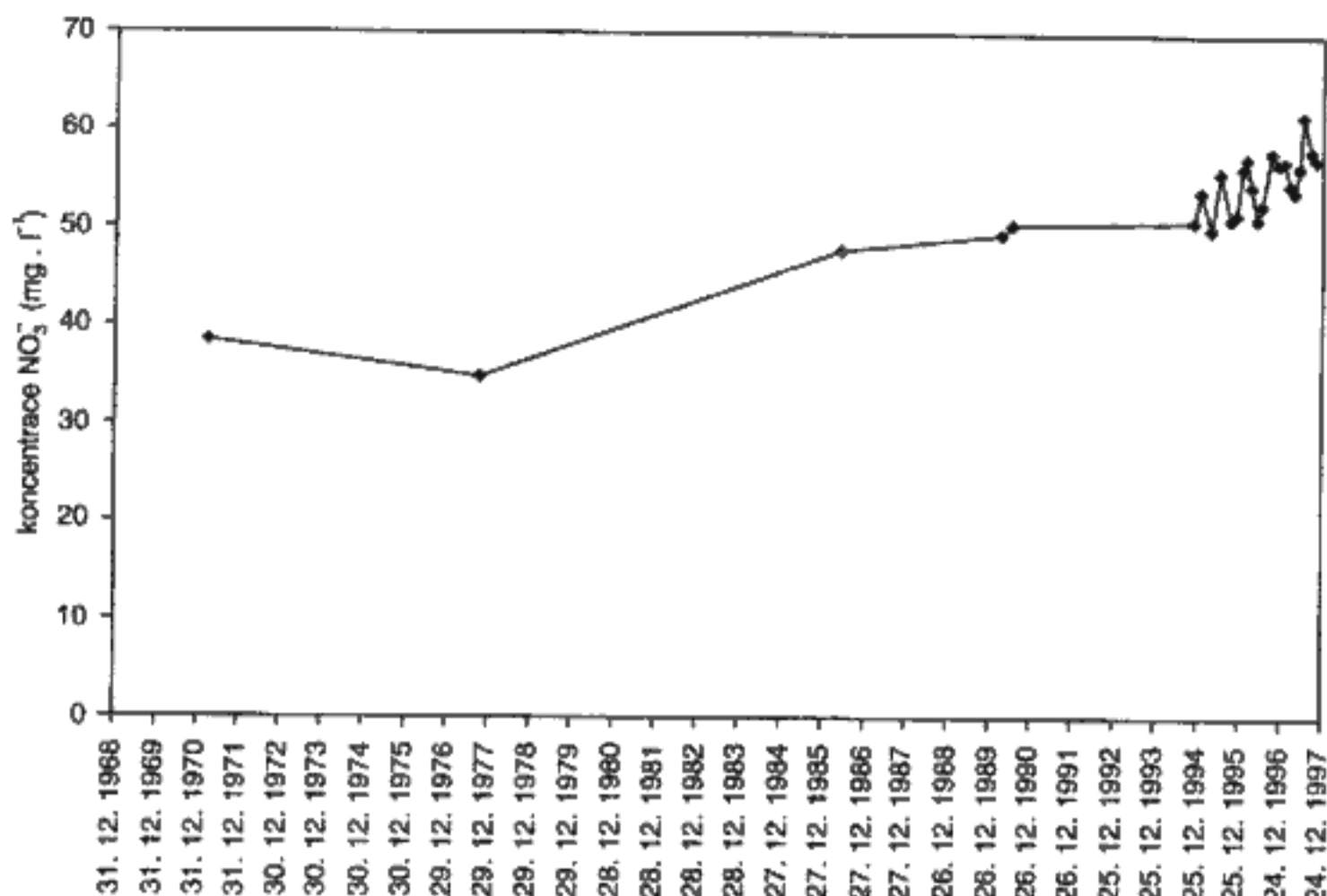
49. Nitrate $\delta^{15}\text{N}$ vs. chloride concentration plot for the Svatý Jan spring.



50. Porovnání variability $\delta^{15}\text{N}$ vypočtené dosazením odhadnutých koncentrací nitrátů jednotlivých složek a jejich izotopového složení dusíku do hydrologického modelu (YURTSEVER 1983) s přímo měřenými hodnotami $\delta^{15}\text{N}$ ve svatojanském krasovém prameni.

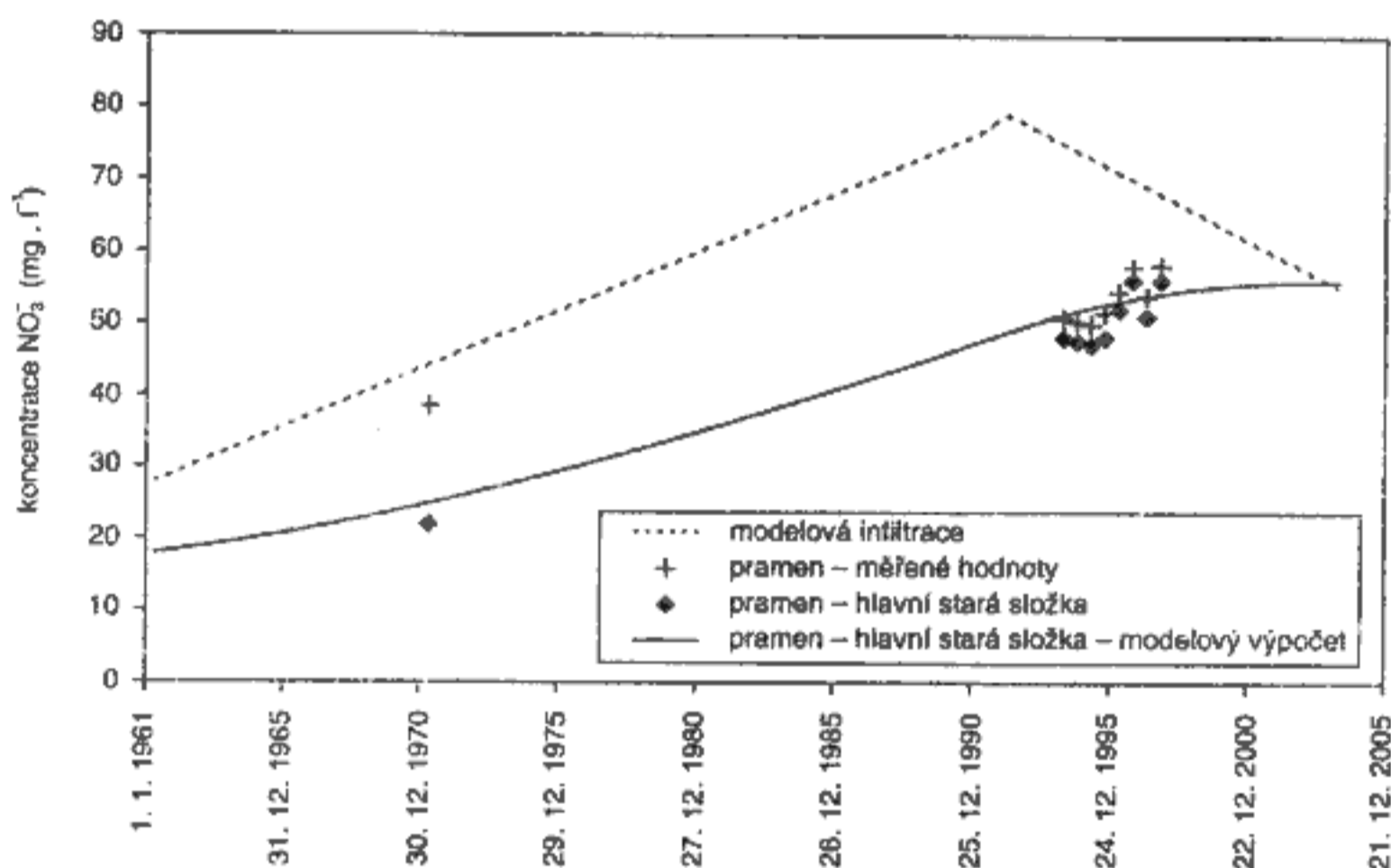
50. Comparison of $\delta^{15}\text{N}$ variability calculated using estimated nitrate concentrations and $\delta^{15}\text{N}$ values of individual components, and hydrological model of YURTSEVER (1983), and directly measured nitrate $\delta^{15}\text{N}$ values in the Svatý Jan spring.

51. Vývoj koncentrace nitrátů ve vodě svatojanského pramene podle archivních dat a dat měřených v rámci režimního sledování v letech 1994 až 1997.



51. Evolution of nitrate concentrations in the Svatý Jan spring based on published data and our determinations for the period 1994–1997.

52. Odhad průměrných koncentrací nitrátů v infiltrujících srážkách v zemědělské části povodí a odhad vývoje koncentrace nitrátů ve zvodni s velkou dobou zdržení.



52. Estimate of average nitrate concentrations in waters in the cultivated part of the recharge area and estimate of evolution of nitrate concentration in the main aquifer with long residence time.

Pro zpřesnění modelu vývoje koncentrací nitrátů a jejich hodnot $\delta^{15}\text{N}$ ve vodě svatojanského krasového pramene jsme se pokusili na základě známých dat odhadnout časové změny vstupních parametrů jednotlivých složek a zpřesnit odhad jejich poměrů.

6.6.1. Časový vývoj koncentrace a izotopového složení nitrátů podzemní vody s velkou dobou zdržení v hlavní zvodni

Protože podzemní voda s velkou dobou zdržení tvoří největší složku svatojanského pramene (v průměru 60 až 70 % vyvěrající vody, viz kap. 5), je odhad časového vývoje koncentrací nitrátů a jejich hodnot $\delta^{15}\text{N}$ u této složky zásadní pro modelování vývoje nitrátové kontaminace pramene. Pro výhled vývoje nitrátové kontaminace hlavní zvodně do budoucnosti je výpočet založen na poznacích o

velikosti a tedy střední době zdržení vody v této zvodni, získaných na základě dat koncentrací tritia a izotopů kyslíku. Pro setrvání nitrátů ve zvodni byl použit stejný předpoklad jako pro tritium či izotopy kyslíku – uvažuje se pouze s objemem mobilní vody.

Vstupy do zvodně ve vzdálenější minulosti, tedy koncentrace nitrátů a jejich $\delta^{15}\text{N}$ v infiltrujících srážkách, je obtížné určit. Vzhledem k průměrné době zdržení vody v hlavní zvodni okolo 22 let (viz kap. 5.7.2.) nejsou parametry infiltrujících srážek z období zhruba před rokem 1970 pro kalibraci modelu důležité. Za období od roku 1971 do současnosti je k dispozici dostatek dat o obsazích nitrátů ve vodě svatojanského pramene, nikoliv však dat o chemismu dalších objektů v infiltrační oblasti. Vývoj koncentrací nitrátů ve vodě svatojanského pramene za období 1971–1997 ukazuje obrázek 51. Koncentrace nitrátů ve vyvěrající vodě v tomto období nepravidelně rostly, v průměru o 1 mg ročně. Za tři roky podrobného sledování

od podzimu 1994 do podzimu 1997 byl nárůst zhruba o $7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, tedy nárůst koncentrací nitrátů kolem $2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ročně.

Vývoj koncentrací nitrátů v nejbližších 10 letech v infiltrujících vodách v zemědělské části povodí byl extrapolován podle poklesu koncentrací nitrátů zjištěného v letech 1996–1997 ve studni u Kozolup s předpokladem, že současné dávky aplikovaných hnojiv se podstatně nezvýší. Rekonstrukce koncentrací vstupujících nitrátů v infiltrujících vodách v zemědělské části povodí a odhad vývoje koncentrace nitrátu ve vodě svatojanského pramene do budoucnosti jsou znázorněny v obrázku 52.

Hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ nitrátů infiltrovaných v minulosti do podzemní vody nemůžeme zrekonstruovat. Máme však hodnotu z období minimálních vydatností, kdy v prameni dominuje voda s velkou dobou zdržení ($\delta^{15}\text{N}$ okolo $+2 \text{‰}$). Tato hodnota odpovídá přímé infiltraci nitrátů anorganického původu z doby aplikace vysokých dávek průmyslových hnojiv v sedmdesátých letech. Vzhledem k velké době zdržení podzemní vody v hlavní zvodni jsou časové změny hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ této složky během monitorovacího období nízké.

6.6.2. Upřesnění podílu jednotlivých složek odtoku pro modelování změn koncentrací a hodnot $\delta^{15}\text{N}$ nitrátů

Důvodem pro zpřesnění podílu jednotlivých složek odtoku není pouze zlepšení shody modelových a změřených hodnot koncentrací a hodnot $\delta^{15}\text{N}$ v prameni, ale i další možnost, kterou tato operace nabízí – ověření modelu odtoku na základě dalších nezávislých údajů nepoužitých k jeho tvorbě.

Pro každý časový řez, ve kterém byly měřeny koncentrace nitrátů a jejich hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ ve svatojanském prameni,

byly odhadnuty (na základě dynamiky odtoku a variability hodnot $\delta^{18}\text{O}$ vody) konkrétní poměry tří hlavních složek – podzemní vody s velkou dobou zdržení z hlavní zvodně (60 až 70 %), podzemní vody s rychlým oběhem (20 až 30 %) a přímého vstupu srážek volnými krasovými cestami (v průměru 10 %, pro jednotlivé odběry mezi 5 a 15 %).

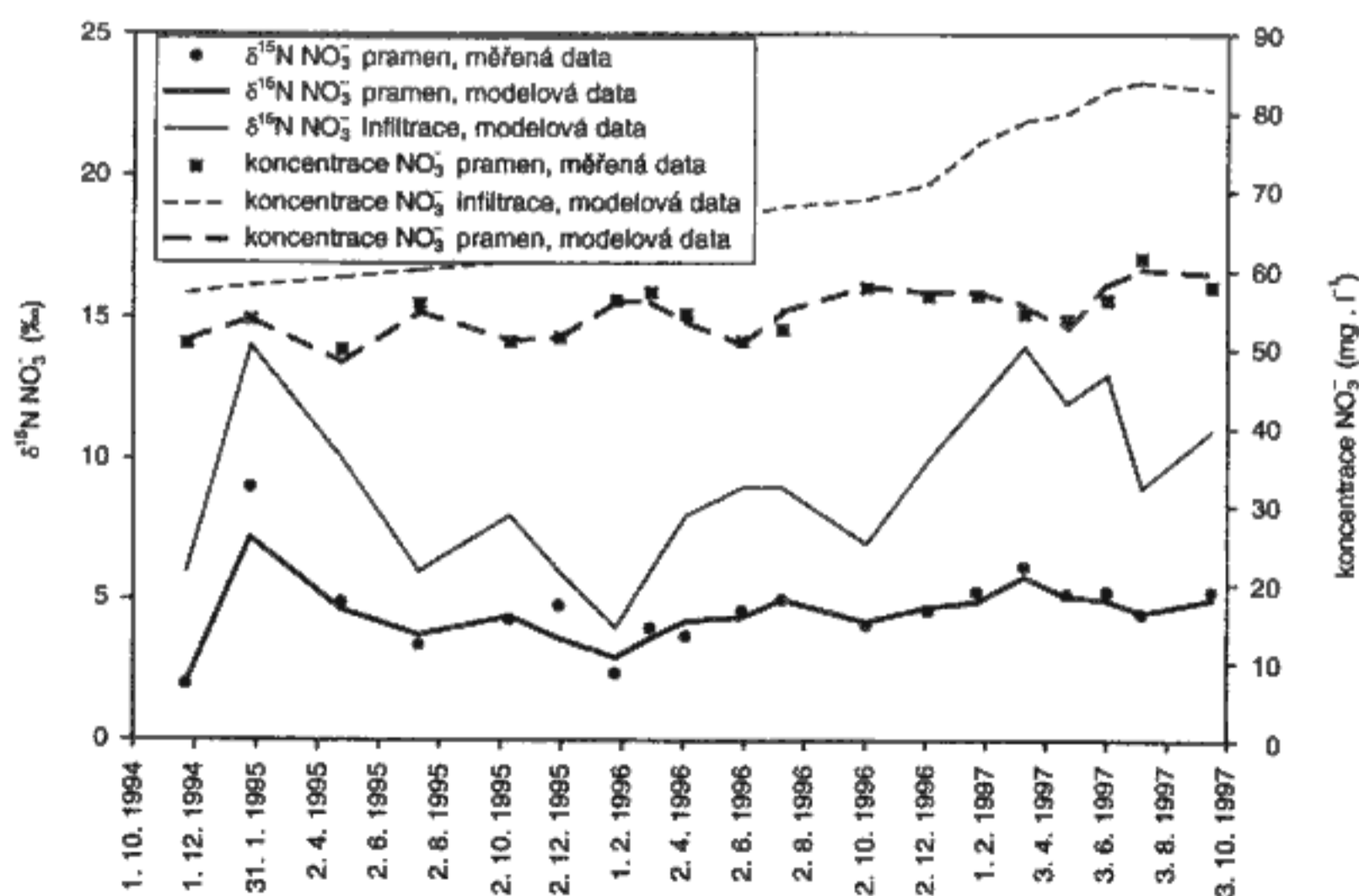
6.6.3. Časový vývoj koncentrace nitrátů a hodnot $\delta^{15}\text{N}$ podzemní vody rychlého oběhu

Srážky přímo vstupující do terminální části systému krasovými vstupy v zalesněném údolí Propadlé vody v srážkově bohatých obdobích ředí (vzhledem k své nízké koncentraci nitrátů) zbývající dvě složky, na izotopové složení dusíku nitrátů ve vyvěrající vodě však nemají podstatný vliv. Zjištěnou variabilitu $\delta^{15}\text{N}$ ve svatojanském vývěru proto způsobují podzemní vody rychlého oběhu v zemědělské části povodí.

Pokud použijeme odhad koncentrace nitrátů a jejich izotopového složení ve složce s velkou dobou zdržení (kap. 6.6.1., koncentrace nitrátů zhruba $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a nárůst o $2 \text{ mg} \cdot \text{rok}^{-1}$, $\delta^{15}\text{N}$ okolo $+2 \text{‰}$), jsou obsah a izotopové složení vody rychlého oběhu závislé pouze na odhadu poměru zastoupení složek pomalého a rychlého oběhu.

Pro vypočtené odhady zastoupení jednotlivých složek byl ze změřených koncentrací nitrátů vypočten časový vývoj koncentrace nitrátů pro vody rychlého oběhu v zemědělské části povodí a pomocí této závislosti odhadnuty ze změřených hodnot $\delta^{15}\text{N}$ v odtoku i hodnoty $\delta^{15}\text{N}$ vody rychlého oběhu. Vypočtené závislosti se dobře shodují s experimentálními daty (viz obr. 53).

Vypočtené izotopové složení dusíku nitrátů ve složce s rychlým oběhem má tři lokální maxima (v zimních měsících), respektive minima (v letních měsících, nitráty spotřebují biologické procesy). Během zimního období dochá-



53. Časový vývoj koncentrace a izotopového složení dusíku nitrátů modelových komponent odtoku v porovnání se skutečnými daty z pramene ve Svatém Janu pod Skalou.

53. Plot of nitrate concentration and nitrogen isotopic composition of model components in comparison with directly measured data in the Svatý Jan spring.

zí k vymytí nitrátů vyprodukovaných během vegetačního období z mělké půdní zóny a nitrátů akumulovaných na rostlinných zbytcích.

6.7. KONTAMINACE PRAMENE NITRÁTY – SHRNUTÍ

Provedené monitorování koncentrací nitrátů a jejich hodnot $\delta^{15}\text{N}$ v několika objektech v infiltrační oblasti pramene a ve svatojanském prameni samotném umožňuje odhad vývoje kontaminace krasové zvodně do budoucnosti.

Koncentrace nitrátů v povrchových a mělkých podzemních vodách v infiltrační oblasti v současnosti již klesají jako důsledek snížení dávek dusíkatých hnojiv po roce 1990, ale koncentrace nitrátů v prameni samotném zatím stále rostou. Příčin tohoto jevu je několik:

a) Vzhledem k průměrné době zdržení podzemní vody po-

malého oběhu ve zvodni zhruba 22 let se pokles koncentrací nitrátů v infiltrujících vodách může projevit až s příslušným zpožděním. Voda vyvěrající koncem devadesátých let infiltrovala v průměru koncem sedmdesátých let, kdy koncentrace nitrátů v infiltrující vodě ještě výrazně rostly. Pokračující mírný nárůst koncentrací nitrátů ve vodě pramene lze očekávat nejméně do roku 2005.

b) Pokles koncentrací nitrátů ve vyvěrajících vodách v budoucnosti může být brzděn postupným vymýváním nitrátů z mocných souvrství zvětralin, zaplňujících nerovný krasový povrch v infiltrační oblasti.

c) Pokles koncentrací nitrátů ve vyvěrající vodě může být dále brzděn i difuzí nitrátů z nemobilní vody v hlavní zvodni do vody mobilní. Vzhledem k těmto skutečnostem bude reálný pokles koncentrace nitrátů ve vodě pramene asi podstatně pomalejší než udává modelová kalkulace uvažující pouze mobilní vodu.

Poděkování

Tato práce je výsledkem výzkumu provedeného v rámci několika výzkumných projektů. Na prvním místě lze jmenovat projekt Grantové agentury ČR č. 205/95/1392 „Suché klimatické fáze středního holocénu – korelace izotopických a biostratigrafických metod“, dále pak koordinované výzkumné projekty Mezinárodní agentury pro atomovou energii ve Vídni (IAEA) 7119/R1/RB „Stable isotope climatic record in the Quaternary sediments of the Bohemian Massif“ a 8397/R1 „Nitrate pollution of karstic groundwater system“. Část výzkumných prací byla financována i výzkumným úkolem Českého geologického ústavu č. 3305 „Izotopové složení podzemních a povrchových vod“ a v rámci akademického projektu CEZ Z3-013-912.

Za všestrannou podporu a umožnění výzkumu v Chráněné krajinné oblasti Český kras jsme zavázáni Správě CHKO v Karlštejně a zejména dr. O. Jägerovi, který se některých prací i přímo účastnil. Děkujeme panu M. Pletánkovi, na jehož pozemku se dnes nachází hlavní vývěr svatojanského pramene, za umožnění přístupu na pozemek, jeho pomoc při provádění měření a zapůjčení prostor pro uložení našeho terénního vybavení. Z jeho soukromé sbírky byly zapůjčeny některé staré pohlednice a fotografie reproduované v této práci. Neméně jsme zavázáni paní ředitelce J. Fellnerové a dalším pracovníkům Svatojanské koleje – Vyšší odborné pedagogické školy ve Svatém Janu pod Skalou za umožnění studia pěnoveců ve sklepeních kláštera a za možnost sledování jednoho z pramenů vyvěrajícího uvnitř areálu kláštera.

Při vyčištění výzkumné šachtice v pěnovecích ve Svatém Janu pod Skalou a jejím následném zabezpečení nám poskytli neocenitelnou pomoc jeskyňáři ZO 1 – 05 Geospeleos České speleologické společnosti a členové Společnosti pro zachování důlních a průmyslových památek Barbora.

Díky jejich terénní aktivitě a včasnému objevu občasného ponoru Arnika po anomálních srážkách v červnu 1995 bylo možné i provedení stopovací zkoušky z tohoto ponoru.

Při hloubení půdních sond, odběru půdních vzorků a rekonstrukci historie zemědělské aktivity na polích v infiltrační oblasti pramene nám velmi pomohli pracovníci ZD Mořina, zejména ing. J. Ševčík. Za informace o pohybu hladin podzemních vod děkujeme geologovi Lomů Mořina, a. s., K. Fousovi.

Pracovníkům Českého hydrometeorologického ústavu v Praze ing. V. Richterovi a panu T. Karlškovi jsme zavázáni za poskytnutí dlouhodobého záznamu vydatnosti a teploty pramene Ivan ve Svatém Janu pod Skalou a metodickou pomoc při stavbě nového měrného přelivu pro měření vydatnosti pramenů Ivanka a Ivan. Při stavbě nového měrného přelivu velmi pomohl J. Schwarzer, který byl také hlavním realizátorem nivelačních a geodetických prací ve Svatém Janu pod Skalou. Plán podzemních chodeb pod pozemkem bývalé sodovkárny se svými kolegy zaměřil a nám poskytl ing. A. Jančařík.

Řada dalších pracovníků z mnoha státních a soukromých institucí nám pomohla poskytnutím informací a zapůjčením literatury i nepublikovaných materiálů. Mezi nimi lze jmenovat zejména doc. J. Kovandu a prof. J. Šilara (oba Přírodovědecká fakulta UK, Praha) a dr. J. Chalupu (Geologická a geodetická služba, Beroun).

Za technickou pomoc při přípravě rukopisu děkujeme Mgr. I. Jačkové. Jazykovou úpravu anglicky psaných tabulek, popisků obrázků a anglického resumé provedl dr. M. Novák.

Za zevrubné recenzní posouzení rukopisu práce, jakož i připomínky a doplňky, které podstatně přispěly k jeho zkvalitnění, děkujeme oběma recenzentům, doc. J. Kovandovi a prof. J. Šilarovi.