

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky



# Denitrifikační procesy v Českém masívu a Bretani

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Gabriela Hofmannová

**Vedoucí práce:** Doc. RNDr. Zbyněk Hrkal, CSc.

**Konzultant:** Hélène Pauwels, BRGM Orléans

Praha, září 2007

**Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta,  
Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky**

## **Zadání diplomové práce**

**Student:** Gabriela Hofmannová

**Téma:** Studium denitrifikačních procesů v Českém masivu a Bretani

**Vedoucí diplomové práce:** Doc. RNDr. Zbyněk Hrkal, CSc.

**Konzultant:** Hélène Pauwels, BRGM Orléans

**Náplň:**

1. Sběr a zhodnocení archivních údajů z Bretaně a ČR.
2. Identifikace prostoru s potenciální denitrifikací na experimentálním území v Českém masivu.
3. Zhodnocení faktorů ovlivňujících průběh denitrifikačních procesů na obou územích.


**Cíle prací:**


1. Shrnutí základních mechanismů denitrifikačních procesů na testovací lokalitě v Bretani.
2. Vývoj metodiky regionálního vymezení oblastí s potenciální denitrifikací.
3. Aplikace této metodiky na experimentální území v Českém masivu.
4. Porovnání přírodních podmínek Bretaně a Českého masivu a zhodnocení faktorů ovlivňujících denitrifikaci na těchto územích.

**Podklady:** Archivní údaje – Geofond, ČGS, Cemagref (Národní francouzský institut pro zemědělský výzkum), BRGM Orléans a d.

**Termín odevzdání práce:** podzim 2007

**Předběžný název práce:** Srovnání denitrifikačních procesů krystalinika Českého masivu a Bretaně

  
.....  
student

  
.....  
zadávající (vedoucí diplomové práce)

Praha 6.12. 2004

Kopie: student  
vedoucí diplomové práce  
sekretariát Ústavu

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně za pomoci konzultací a s použitím citovaných zdrojů.

V Praze dne 30. srpna 2007

*J. Hejmannová*

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce Doc. RNDr. Zbyňku Hrkalovi, CSc. za odborné vedení, cenné rady, ochotu a čas, které mi při konzultacích věnoval. Zároveň děkuji paní Hélène Pauwelsové za její pomoc a poskytnutí podkladových materiálů. Dále děkuji všem ostatním, kteří mi poskytli další materiály, informace a užitečné rady.

## Abstrakt

Území Bretaně a Českého masívu jsou si geologickou stavbou a morfologií velice podobná. Poválečný růst zemědělské aktivity na obou územích negativně ovlivnil stav podzemních vod, ve kterých došlo ke zvýšení koncentrací dusičnanů a dalších prvků. V bretaňské experimentální lokalitě Coët-Dan se vysoké koncentrace nitrátů vyskytují v mělkých částech kolektoru, vymizení dusičnanů s hloubkou je zapříčiněno jednak míšením se starou neznečištěnou vodou, jednak denitrifikačními procesy. Vysoké obsahy pyritu v břidlicích skalního podkladu, existence cest pro hluboký oběh vody, přítomnost denitrifikačních bakterií a možnost katalytických příspěvků některých kovů v pevné formě (Pb, Cu) jsou hlavními faktory favorizujícími autotrofní proces denitrifikace na této lokalitě. Kinetika zde probíhajícího autotrofního procesu je velice rychlá. V povodí byla prokázána přítomnost i heterotrofních denitrifikačních bakterií. Je-li k dispozici vhodný organický substrát, může v redukčních podmínkách s omezenou dostupností  $O_2$  docházet zároveň k heterotrofnímu procesu denitrifikace. Na archivní data z hydrogeologických objektů v zájmovém území Českého masívu byla aplikována metodika regionálního vymezení oblastí s potenciální denitrifikací. Na vybrané perspektivní lokalitě je většina studovaných vrtů situována v morfologických depresích ve fluviálních a deluviofluviálních sedimentech, ty zde mají s přípovrchovou zónou zvětrání hlavní akumulární funkci. Hluboký oběh vod je vzácný. Pro většinu vrtů s potenciální denitrifikací je společným znakem přítomnost mocnější nepropustné svrchní vrstvy s obsahem organického materiálu. Redukční charakter takové vrstvy zřejmě ovlivní hydrogeochemické poměry pod sebou ležícího kolektoru, a tak i v poměrně mělkých zónách může dojít k redukci dusičnanů. Pro ověření probíhající denitrifikace a ovlivňujících faktorů by bylo nutné uskutečnit na lokalitě další výzkumné práce.

## **Abstract**

The areas of Brittany (France) and Bohemian massif are very similar concerning their geological and morphological structure. Agricultural intensification in the post-war period has debased the groundwater quality in the both territories. The increase of  $\text{NO}_3$  and other chemical element contents has occurred in waters. High nitrate concentrations in Coët-Dan (Brittany) experimental catchment occurs mainly in the shallow-aquifer compartment.  $\text{NO}_3$ -depletion in the deep waters is explained partly by the mixing with old unpolluted water and partly by denitrification. The main factors which favour the autotrophic process at this locality are: presence of pyrite-bearing schists, water circulation in deep zones, presence of autotrophic denitrifying bacteria and possibility of catalyzing contributions of solid Pb and Cu forms occurring in the schists. The observed autotrophic denitrification kinetic is very high. The presence of heterotrophic denitrifying bacteria was also proved in the catchment. If the sufficient organic material is disposable, the heterotrophic denitrification process apparently takes place in reducing conditions with limited amount of oxygen. In Bohemian massif, the methodics of regional delimitation of territories with potential denitrification was applied on archive data from hydrogeological objects. The most of boreholes from the selected perspective area are situated in morphological depressions with fluvial and deluvial sediments. These deposits have the main water storage capacity together with subsurface weathered zone. Deep circulation of waters is rather rare. The most of these boreholes with potential denitrification has in common a presence of thicker impermeable layer with the content of organic matter. Reductive character of such a layer apparently affects geochemical conditions in the underlying aquifer, so the process of denitrification could exist in relatively shallow waters. For the confirmation of the really-proceeding denitrification and its influencing factors at the locality it would be necessary to realize other observations.

# OBSAH

<b>1 ÚVOD</b>	<b>7</b>
<b>2 METODIKA</b>	<b>9</b>
<b>3 TEORETICKÝ ÚVOD: DUSÍK VE VODÁCH</b>	<b>11</b>
<b>3.1 GENEZE</b>	<b>11</b>
<b>3.2 DISTRIBUCE A FORMY VÝSKYTU DUSÍKU VE VODÁCH</b>	<b>11</b>
3.2.1 AMONIAKÁLNÍ DUSÍK	12
3.2.2 DUSITANOVÝ DUSÍK	12
3.2.3 DUSIČNANY	12
<b>3.3 BIOCHEMICKÉ A CHEMICKÉ PŘEMĚNY DUSÍKU</b>	<b>12</b>
3.3.1 NITRIFIKACE	14
3.3.2 DENITRIFIKACE	14
<b>3.4 APLIKACE HNOJIV A JEJICH VYUŽITÍ ROSTLINAMI</b>	<b>17</b>
3.4.1 DŮSLEDKY APLIKACE HNOJIV	17
<b>4 CHARAKTERISTIKA ZÁJMOVÉHO ÚZEMÍ VE FRANCII</b>	<b>19</b>
<b>4.1 REGION BRETANĚ</b>	<b>19</b>
4.1.1 LOKALIZACE A ZÁKLADNÍ INFORMACE	19
4.1.2 MORFOLOGIE, VEGETAČNÍ POKRYV	20
4.1.3 KLIMATICKÉ POMĚRY	20
4.1.4 HYDROLOGICKÉ POMĚRY	20
4.1.5 GEOLOGIE	20
4.1.6 HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY	21
4.1.7 HOSPODÁŘSTVÍ	22
<b>4.2 CHARAKTERISTIKA POVODÍ COËT-DAN</b>	<b>23</b>
4.2.1 LOKALIZACE	23
4.2.2 MORFOLOGIE	23
4.2.3 KLIMATICKÉ POMĚRY	23
4.2.4 HYDROLOGICKÉ POMĚRY	24
4.2.5 GEOLOGIE	24
4.2.6 HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY	25
4.2.7 VYUŽITÍ KRAJINY	25

4.2.8 ROZVOJ ZEMĚDĚLSKÉ AKTIVITY	25
<b>5 MECHANISMY DENITRIFIKACE V POVODÍ COĚT-DAN</b>	<b>27</b>
5.1 VÝVOJ KONCENTRACÍ DUSIČNANŮ VE VODÁCH	27
5.2 ZAHÁJENÍ VÝZKUMU	27
5.3 PŘÍTOMNOST MINERÁLŮ	28
5.4 CHEMICKÉ SLOŽENÍ PODZEMNÍCH VOD	28
5.5 MÍŠENÍ VOD VERSUS TRANSFORMACE DUSIČNANŮ DENITRIFIKACÍ	29
5.6 DENITRIFIKACE OXIDACÍ PYRITU	30
5.7 DENITRIFIKACE OXIDACÍ ORGANICKÉHO MATERIÁLU	31
5.8 URČENÍ MNOŽSTVÍ REDUKOVANÝCH DUSIČNANŮ.	32
5.9 KOEXISTENCE DENITRIFIKAČNÍCH PROCESŮ	32
5.10 VYČERPÁNÍ PYRITU	33
5.11 STOPOVACÍ ZKOUŠKA K URČENÍ DENITRIFIKAČNÍ KAPACITY	33
5.11.1 METODIKA	33
5.11.2 VÝSLEDKY A DISKUSE	34
5.12 STUDIUM Vlivu DENITRIFIKACE A MÍŠENÍ VOD V KOLEKTORU NA CHEMICKÉ A IZOTOPICKÉ SLOŽENÍ VODY	38
5.12.1 METODIKA	38
5.12.2 VÝSLEDKY A DISKUSE	38
5.13 SHRnutí VÝSLEDKŮ STUDIA DENITRIFIKAČNÍCH PROCESŮ V POVODÍ COĚT - DAN	39
<b>6 VÝZKUM DENITRIFIKACE V ČR</b>	<b>42</b>
<b>7 CHARAKTERISTIKA ZÁJMOVÉHO ÚZEMÍ V ČECHÁCH</b>	<b>44</b>
7.1 LOKALIZACE A VYMEZENÍ ÚZEMÍ	44
7.2 MORFOLOGIE	44
7.3 KLIMATICKÉ POMĚRY	45
7.4 HYDROLOGICKÉ POMĚRY	46
7.5 GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA ÚZEMÍ	46
7.6 HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY	48
7.7 HOSPODÁŘSTVÍ	49
7.7.1 VÝVOJ	49
7.7.2 CHOV A ROSTLINNÁ VÝROBA	49
7.7.3 APLIKACE HNOJIV	50



<b><u>8 METODIKA ANALÝZY DAT A VYHLEDÁVÁNÍ LOKALIT S POTENCIÁLNÍ MOŽNOSTÍ DENITRIFIKACE</u></b>	<b>52</b>
<b>8.1 PŮVOD DAT A JEJICH CHARAKTERISTIKA</b>	<b>52</b>
<b>8.2 PROPOJENÍ DATABÁZÍ A TŘÍDĚNÍ DAT</b>	<b>53</b>
<b>8.3 SKALNÍ PODLOŽÍ JEDNOTLIVÝCH OBJEKTŮ</b>	<b>54</b>
<b>8.4 VYUŽITÍ ÚZEMÍ</b>	<b>55</b>
<b>8.5 ZÁKLADNÍ ANALÝZA DAT</b>	<b>56</b>
<b>8.6 OBJEKTY S POTENCIÁLNÍ MOŽNOSTÍ DENITRIFIKACE</b>	<b>56</b>
8.6.1 KRITÉRIA VÝBĚRU OBJEKTŮ	56
8.6.2 LOKALIZACE OBJEKTŮ	57
8.6.3 GEOLOGICKÁ A MORFOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA	57
8.6.4 CHEMICKÉ VZTAHY VE VRTECH NA OHRANIČENÝCH LOKALITÁCH	58
<b>8.7 STUDIUM DOKUMENTACE VRTNÝCH PRACÍ</b>	<b>58</b>
<b><u>9 VÝSLEDKY PRÁCE S DATY A STUDIA PERSPEKTIVNÍCH OBLASTÍ</u></b>	<b>59</b>
<b>9.1 SKALNÍ PODLOŽÍ JEDNOTLIVÝCH OBJEKTŮ</b>	<b>59</b>
<b>9.2 ČASOVÁ DISTRIBUCE ANALÝZ</b>	<b>59</b>
<b>9.3 ZÁKLADNÍ STATISTICKÉ VELIČINY</b>	<b>60</b>
9.3.1 CHEMICKÉ SLOŽENÍ VOD	60
9.3.2 DUSIČNANY	60
9.3.3 DVOJMOCNÉ ŽELEZO	62
<b>9.4 STUDIUM VLIVU ČASOVÉHO FAKTORU NA KONCENTRACE DUSIČNANŮ</b>	<b>63</b>
<b>9.5 PROSTOROVÁ DISTRIBUCE KONCENTRACÍ DUSIČNANŮ</b>	<b>65</b>
<b>9.6 OBJEKTY S POTENCIÁLNÍ MOŽNOSTÍ DENITRIFIKACE</b>	<b>65</b>
9.6.1 VÝBĚR OBJEKTŮ	65
9.6.2 LOKALIZACE OBJEKTŮ	67
9.6.3 GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA OBJEKTŮ	68
<b>9.7 DETAILNÍ STUDIUM PERSPEKTIVNÍCH LOKALIT</b>	<b>68</b>
9.7.1 GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA JEDNOTLIVÝCH LOKALIT	69
9.7.2 CHEMISMUS VOD NA LOKALITÁCH	70
<b>9.8 STUDIUM DOKUMENTACE VRTNÝCH PRACÍ</b>	<b>72</b>
9.8.1 CHEMISMUS VOD VE VRTECH	72
9.8.2 STUDIUM LITOLOGICKÝCH PROFILŮ VRTŮ	73
<b><u>10 SROVNÁNÍ STUDOVANÝCH OBLASTÍ</u></b>	<b>75</b>

<b>10.1 GEOLOGICKÉ POMĚRY</b>	<b>75</b>
<b>10.2 POLOHA A MORFOLOGIE</b>	<b>75</b>
<b>10.3 KLIMATICKÉ POMĚRY</b>	<b>76</b>
<b>10.4 HYDROLOGICKÉ POMĚRY</b>	<b>76</b>
<b>10.5 HYDROGEOLOGICKÉ POMĚRY</b>	<b>76</b>
10.5.1 OBĚH A ZÁSoby VODY	76
10.5.2 CHEMISMUS VOD	77
<b>10.6 ZEMĚDĚLSTVÍ</b>	<b>77</b>
10.6.1 VÝVOJ A VLIV NA ŽIVOTNÍ PROSTŘEDÍ	77
10.6.2 PRODUKCE	77
<b>10.7 APLIKACE HNOJIV</b>	<b>78</b>
<b>10.8 KONCENTRACE DUSIČNANŮ</b>	<b>78</b>
<b><u>11 DISKUSE</u></b>	<b><u>80</u></b>
<b>11.1 ZHODNOCENÍ OBLASTÍ Z HLEDISKA DENITRIFIKAČNÍCH PROCESŮ</b>	<b>80</b>
<b>11.2 NÁVRH DALŠÍCH PRACÍ</b>	<b>83</b>
<b><u>12 ZÁVĚR</u></b>	<b><u>84</u></b>
<b><u>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY A CITACÍ</u></b>	<b><u>86</u></b>

## Seznam obrázků v textu

Obr. 1 Diagram oblastí převažující existence systému $\text{NO}_3^- - \text{N}_2 - \text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ .....	13
Obr. 2 Lokalizace regionu Bretaně na francouzském území.....	19
Obr. 3 Lokalizace obce Naizin v departmentu Morbihan.....	23
Obr. 4 Roční srážky a odtok v povodí Coët-Dan .....	24
Obr. 5 Lokalizace jednotlivých vzorkovacích lokalit v povodí Coët-Dan.....	28
Obr. 6 Řez ilustrující injekční a čerpací studnu během čerpací zkoušky.....	34
Obr. 7 Množství redukováného $\text{NO}_3$ ve vode čerpané při stopovací zkoušce .....	35
Obr. 8 Znázornění koncentrací $\text{NO}_3$ jako $\ln(C/C_0)$ versus čas $t$ během stopovací zkoušky .....	37
Obr. 9 Lokalizace území se studovanými vrty v rámci ČR a okresů. ....	44
Obr. 10 Pohled na krajinu západně od Řevnic (SZ část studovaného území).....	45
Obr. 11 Prům. měsíční srážkové úhrny v českém zájmovém území v letech 1931-1960 .....	46
Obr. 12 Znázornění hydrogeol. rajónů, ve kterých se nachází studované objekty .....	48
Obr. 13 Vývoj spotřeby dusíkatých hnojiv na území ČR za období 1950-2003 .....	51
Obr. 14 Distribuce dat z vrtů na studovaném území (před a po vytřídění).....	54
Obr. 15 Distribuce analýz mezi pětileté intervaly.....	59
Obr. 16 Vztah mezi koncentracemi $\text{NO}_3$ a datem analýzy pro vrty v lesním území. ....	63
Obr. 17 Vztah mezi koncentracemi $\text{NO}_3$ a datem analýzy pro vrty v zastavěném území. ....	64
Obr. 18 Vztah mezi koncentracemi $\text{NO}_3$ a datem analýzy pro vrty v zemědělském území.....	64
Obr. 19 Koncentrace dusičnanů v jednotlivých vrtech .....	65
Obr. 20 Vztah koncentrací $\text{NO}_3^-$ a $\text{Fe}^{2+}$ pro vrty v zemědělském území. ....	66
Obr. 21 Lokalizace objektů s potenciální možností denitrifikačních procesů.....	67
Obr. 22 Ohraničení lokalit s výskytem perspektivních vrtů .....	69
Obr. 23 Vztah mezi koncentracemi $\text{NO}_3^-$ a $\text{Fe}^{2+}$ ve vrtech na lokalitě 1.....	70
Obr. 24 Vztah mezi koncentracemi $\text{NO}_3^-$ a $\text{Fe}^{2+}$ ve vrtech na lokalitě 3.....	71
Obr. 25 Vztah mezi koncentracemi $\text{NO}_3^-$ a $\text{Fe}^{2+}$ ve vrtech na lokalitě 2.....	71

## Seznam tabulek v textu

Tab. 1 Vývoj podílu plodin na rostlinné výrobě (v %) v oblasti Coët–Dan.....	26
Tab. 2 Využití zemědělsky obdělávané půdy v r. 1992 v měřítku povodí, regionu i celé Francie ....	26
Tab. 3 Chemické složení vody z mělkého vrtu DNS6 a z hlubokého vrtu F1 .....	29
Tab. 4 Zastoupení zemědělské půdy v ČR, její rozdělení mezi ornou půdu a louky .....	50
Tab. 5 Procentuální rozdělení osevní plochy ČR mezi jednotlivé plodiny.....	50
Tab. 6 Počet vrtů zařazených do jednotlivých litologických kategorií.....	59
Tab. 7 Střední hodnoty pH a koncentrací hlavních iontů a SiO <sub>2</sub> pro studované objekty.....	60
Tab. 8 Hodnoty základních statistických veličin pro koncentrace dusičnanů.....	60
Tab. 9 Hodnoty základních statistických veličin pro koncentrace železnatých iontů.....	62
Tab. 10 Střední hodnoty koncentrací Fe <sup>2+</sup> pro vrty v jednotlivých litologických skupinách.....	62
Tab. 11 Střední hodnoty koncentrací Mn <sup>2+</sup> a TIC pro vrty v zemědělském území .....	66

## Seznam příloh

Příloha 1 Schematická hydrogeologická mapa Bretaně

# 1 Úvod

Tato práce je věnována studiu denitrifikačních procesů a jejich mechanismů na dvou vybraných lokalitách na území Bretaně (Francie) a Českého masívu. Výběr těchto území byl podmíněn geologickou podobností skalního podkladu a také dostupností dat a informací o nich.

Povodí Côt-Dan v Bretani má malou rozlohu, je silně postiženo dusičnanovým znečištěním a z hlediska denitrifikace je podrobně zkoumáno zhruba 15 let (některé další typy výzkumů související s dopadem zemědělství na životní prostředí zde trvají ještě mnohem déle, první sledování zde byla započata zhruba na počátku 70. let). Denitrifikace zde byla potvrzena a její základní mechanismy zde byly víceméně objasněny. Nezodpovězenou otázkou zůstaly spíše konkrétní kvantitativní údaje (kolik vstupujícího  $\text{NO}_3^-$  je ročně redukováno denitrifikací, poměr intenzity průběhu autotrofního vůči heterotrofnímu procesu, spotřeba pyritu při oxidaci atd.). K jejich zjištění zde byly navrženy určité teoretické postupy, jejich správnost však prozatím nebyla s jistotou prokázána. Cílem „francouzské části“ práce bylo tedy provést podrobnou rešerši výzkumných prací a shrnout nejdůležitější poznatky o mechanismech denitrifikace.

Podobná testovací lokalita v Čechách neexistuje. Denitrifikační procesy byly proto ověřovány v regionálním měřítku, v části Českého masívu na území zhruba 100x větším než povodí Coët-Dan. Prvním úkolem bylo, pomocí statistického zpracování dostupných dat z velkého množství vrtů, vytipovat oblasti s potenciální možností probíhající denitrifikace. Takto jsem se z rozsáhlého regionálního měřítka dostala na úroveň menších lokalit, blízcí se již svojí velikostí povodí Coët-Dan.

Detailnější studium bylo zaměřeno až na vybraná perspektivní území. Cílem bylo stanovit přírodně-geologické podmínky za jakých denitrifikace probíhá. V tomto podrobnějším měřítku již bylo možné studovat blíže jednotlivé vrtné práce, hledat souvislost mezi konkrétní geologickou situací, stavem kvartérního pokryvu a případnými existujícími denitrifikačními procesy. Zde je nutno upozornit na fakt, že všechna moje práce vychází pouze z archivních dat, starých i několik desítek let, jež primárně nesloužila k výzkumu denitrifikace. Pro přímé ověření probíhajících denitrifikačních procesů by zde bylo potřeba dlouhodobějších terénních měření, na které

mi v mé práci nezbyvá prostor, avšak mohla by se stát předmětem nějakého dalšího navazujícího výzkumu.

Závěrečnými úkoly bylo porovnání oblastí Bretaně a Českého masívu z hlediska přírodních podmínek, hospodářského využití a znečištění dusičnany a zhodnocení faktorů ovlivňujících denitrifikaci v povodí Coët-Dan a na vybrané perspektivní lokalitě v Čechách.

## 2 Metodika

Část týkající se Francie má ráz detailní rešerše prací provedených na vybraném srovnávaném území. Prvním důležitým zdrojem informací o oblasti pro mě byly publikace institutu Cemagref (francouzský výzkumný institut zemědělského inženýrství a životního prostředí). Ten začal již v roce 1971 vybavovat oblast pro monitorování hydrologických parametrů a zahájil zde monitoring vlivu zemědělství na povrchové vody. Konkrétní studie týkající se dusičnanů a procesu denitrifikace v podzemních vodách zde od roku 1992 prováděla skupina výzkumných pracovníků převážně z ústavu BRGM (Orléans a Rennes). Odborné články a další výstupy s výsledky práce této skupiny byly druhou podstatnou součástí materiálu, se kterým jsem pracovala.

Ve své rešerši se zabývám složením podzemních i povrchových vod na lokalitě a přítomností minerálů v horninovém prostředí v přímé spojitosti s denitrifikací. Následuje podrobný popis procesů autotrofní i heterotrofní denitrifikace, možnost jejich koexistence, uvažované metody určení množství redukováných dusičnanů těmito procesy. Dalším bodem rešerše je popis stopovací zkoušky uskutečněné k zjištění denitrifikační kapacity prostředí. V závěrečné části hovořím o vlivu denitrifikace na izotopické složení podzemních vod a časových variacích koncentrací dusičnanů na lokalitě.

Česká část je založena na práci s daty z archivních databází Geofondu České geologické služby. Dvě databáze v tabulkové formě obsahující informace o 651 hydrogeologických vrtech byly Geofondem pro výzkumné účely jiných studentů poskytnuty vedoucímu mé diplomové práce již v předchozím období. Obě databáze obsahují informace ke stejným objektům (vrtům), liší se typem informací. Tyto objekty jsou rozmístěny v části Českého masívu na území středních a jižních Čech a to na poměrně rozsáhlé ploše 1300 km<sup>2</sup>.

Podrobný popis obou databází je uveden v kapitole 8, která se dále detailně zabývá i vlastním postupem práce s daty a statistické analýzy. Ta pracuje především s koncentračními údaji NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a Fe<sup>2+</sup>. Jejím cílem je výběr vrtů, u kterých je možno předpokládat proces denitrifikace. Ukázalo se, že vybrané vrty jsou na studovaném území seskupeny na několika menších lokalitách. Odhadem bylo v mapě provedeno hrubé ohraničení těchto lokalit. Z databáze tak byly vyčleněny všechny objekty

nacházející se na nich (perspektivní i neperspektivní). U těchto skupin vrtů jsem více zkoumala vztah  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Fe}^{2+}$  a podrobnější geologickou situaci lokalit. V archivu Geofondu jsem k jednotlivým vrtům na lokalitách prostudovala jejich posudky. Hlavní pozornost byla věnována dokumentaci litologie vrtných profilů. Mým cílem bylo zjistit, zda mají vrty, perspektivní z hlediska denitrifikace, nějaké společné litologické charakteristiky a na základě toho učinit závěr k obecným podmínkám průběhu procesu denitrifikace na studovaném území.

Použitý software:

- MapInfo Professional 4.1
- Microsoft Excel
- Microsoft Word
- ESRI ArcGIS 9 - ArcMap 9.2.
- ACDSSee 5.0



## 3 Teoretický úvod: Dusík ve vodách

Převzato převážně z: Pitter, 1999

Dusík patří mezi nejdůležitější prvky živé hmoty. Řadí se do skupiny tzv. nutrietů, které jsou nezbytné pro rozvoj organismů. Uplatňuje se při biologických procesech probíhajících v povrchových, podzemních a odpadních vodách. Významnou roli hraje i při biologických procesech čištění a úpravy vody.

### 3.1 Geneze

Sloučeniny dusíku mohou být anorganického i organického původu. Vyskytují se přirozeně v atmosféře. V biosféře, neovlivněné antropogenní činností, je jejich hlavním zdrojem rozklad organických dusíkatých látek rostlinného a živočišného původu.

Antropogenními zdroji (anorganických i organických sloučenin dusíku) jsou splaškové vody, průmyslové odpadní vody, atmosférická depozice z chemických závodů a dopravy. Velmi významným a diskutovaným zdrojem je zemědělská činnost. Dusíkaté látky pronikají do povrchových i podzemních vod splachy a průsakem z polí hnojených umělými i živočišnými dusíkatými hnojivy. Zdrojem je i živočišná výroba.

### 3.2 Distribuce a formy výskytu dusíku ve vodách

Ve vodách jsou zastoupeny organické i anorganické formy dusíku.

**Anorganický dusík** se nejčastěji vyskytuje v těchto oxidačních stavech, které jsou ovlivněny biologickými procesy:  $-III$ ...amoniakální dusík ( $NH_4^+$ ,  $NH_3$ ),  $0$ ...(elementární dusík ( $N_2$ ),  $+III$ ...dusitanový dusík ( $NO_2^-$ ),  $+V$ ...dusičnanový dusík ( $NO_3^-$ ). Dusitany a dusičnany patří k tzv. oxidovaným formám dusíku.

Jen velmi zřídka a v extrémně malých koncentracích se ve vodách vyskytují i další formy dusíku, v podzemních vodách zanedbatelné:  $-III$ ... kyanatany ( $CNO^-$ ), kyanidy ( $CN^-$ ),  $-II$ ... hydrazin ( $N_2H_4$ ),  $+I$ ...hydroxylamin ( $NH_2OH$ ), oxid dusný ( $N_2O$ ).

**Organicky vázaný dusík** se ve vodách vyskytuje ve formě bílkovin a jejich rozkladných produktů, močoviny, alifatických a aromatických aminů, monosacharidů apod., včetně dusíkatých látek vznikajících rozkladem biomasy mikroorganismů.

### 3.2.1 Amoniakální dusík

Vyskytuje se ve vodách jako kation  $\text{NH}_4^+$  a v neiontové formě  $\text{NH}_3$ . Je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu. Proto jsou jeho antropogenním zdrojem především splaškové vody a vody ze zemědělských výroby. Antropogenním zdrojem anorganického původu jsou především dusíkatá hnojiva, dále pak průmyslové odpadní vody z tepelného zpracování uhlí a z galvanického pokovování. Do atmosférických vod se dostává z průmyslových exhalací. Amoniakální dusík je ve vodách za oxických podmínek nestálý a velmi snadno podléhá biochemické oxidaci (nitrifikaci).

### 3.2.2 Dusitanový dusík

Vyskytují se ve vodách jako anionty  $\text{NO}_2^-$ . Ve vodách vznikají zejména biochemickou oxidací amoniakálního dusíku (nitrifikací) nebo biochemickou redukcí dusičnanů (denitrifikací) a souvisí tím pádem s jejich genezí. Na dusitany mohou být bohaté některé průmyslové odpadní vody. Vzhledem ke své chemické a biochemické lability se vyskytují obvykle ve velmi malých a často jen stopových koncentracích.

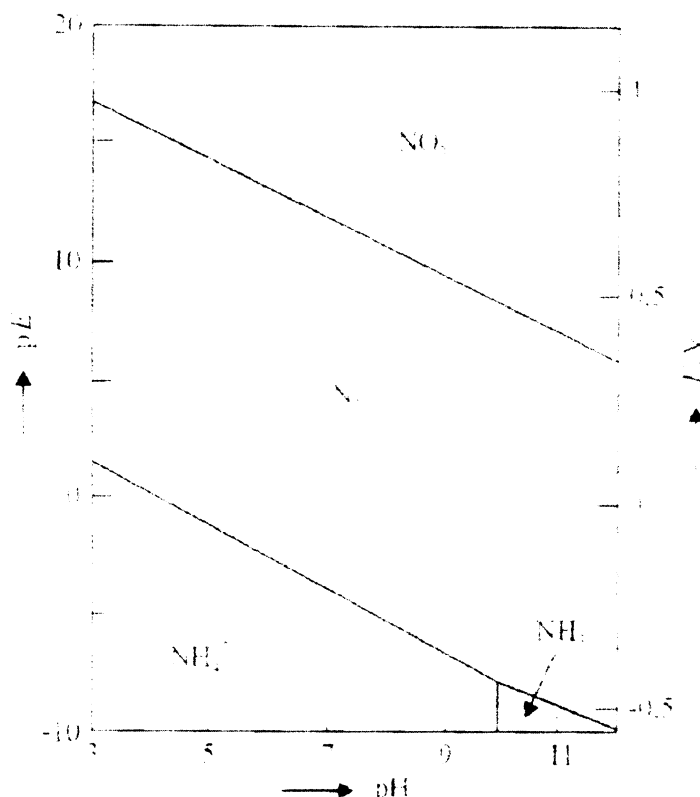
### 3.2.3 Dusičnany

Ve vodách se vyskytují ve formě iontu  $\text{NO}_3^-$ . Vznikají zde hlavně sekundárně při nitrifikaci amoniakálního dusíku. Jsou konečným stupněm rozkladu dusíkatých organických látek v oxickém prostředí. Hlavním antropogenním zdrojem je hnojení zemědělsky obhospodařované půdy dusíkatými hnojivy. Do atmosféry a následně i srážkových vod se dostávají emisemi  $\text{NO}$  a  $\text{NO}_2$  ze spalování paliv. Dusičnany jsou ve vodě dobře rozpustné a díky tomu snadno pohyblivé. Mají zanedbatelné sorpční a komplexační vlastnosti. V přírodních vodách se obsahy nitrátů mění i v závislosti na vegetačním období a způsobu obdělávání půdy. Maximálních koncentrací dosahují většinou v zimním, mimovegetačním období, kdy jsou jen slabě zadržovány v půdním sorpčním komplexu.

## 3.3 Biochemické a chemické přeměny dusíku

Sloučeniny dusíku jsou ve vodách málo stabilní a podléhají, v závislosti na oxidačně-redukčním potenciálu a hodnotě pH, zejména biochemickým přeměnám. Kromě toho mohou probíhat i přeměny chemické. Na obr. 1 je znázorněn diagram oblastí převažující existence systému  $\text{NO}_3^- - \text{N}_2 - \text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$ . Z obrázku vyplývá, že

dusičnany jsou stabilní při relativně vysokých hodnotách oxidačně-redukčního potenciálu. Již v anoxických podmínkách mohou podléhat redukci na elementární dusík. K redukci dusičnanů až na amoniakální dusík je zapotřebí značně záporných hodnot oxidačně-redukčního potenciálu. Dusitany vzhledem ke své chemické labilitě nemohou ve vodě nikdy mezi sloučeninami dusíku převažovat. Těmto termodynamickým předpokladům odpovídají i biochemické přeměny dusíku ve vodách.



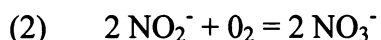
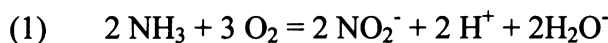
Obr. 1 Diagram oblastí převažující existence systému  $\text{NO}_3^- - \text{N}_2 - \text{NH}_4^+ - \text{NH}_3$  (při koncentraci celkového dusíku 3 mmol/l,  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I=0$ ), (zdroj: Pitter, 1999).

Organické dusíkaté látky se rozkládají mikrobiální činností a dusík se obvykle uvolňuje deaminací jako dusík amoniakální. Amoniakální dusík je naopak pro organismy zdrojem pro syntézu nové biomasy. V malé míře probíhá v některých případech ve vodách za účasti určitých bakterií (např. hlízovité bakterie *Azobacter*) a sinic přeměna molekulárního dusíku na organicky vázaný dusík. Tento proces se nazývá fixace dusíku.

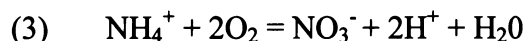
Z biochemických přeměn anorganických forem dusíku jsou nejdůležitějšími procesy **nitrifikace a denitrifikace**.

### 3.3.1 Nitrifikace

Jedná se o biochemickou oxidaci amoniakálního dusíku na dusitany až dusičnany. Je způsobena především litotrofními (autotrofními) a výjimečně i organotrofními organismy. Chemolitotrofní nitrifikační bakterie využívají CO<sub>2</sub> jako zdroj uhlíku pro tvorbu biomasy a zdrojem energie je oxidace amoniakálního dusíku. Množství takto získané energie je však malé a pro nitrifikační bakterie je proto charakteristická malá specifická tvorba nové biomasy. Dva hlavní rody nitrifikačních bakterií jsou Nitrosomonas a Nitrobacter. V přírodě jsou velmi rozšířeny, mají tendenci ulpívat na různých površích, proto se hromadí ve dnových sedimentech, v půdě a v nerozpuštěných látkách ve vodě. Díky tomu, jsou-li splněny předpoklady, probíhá ve vodách v oxických podmínkách nitrifikace velmi snadno. Nitrifikace probíhá ve dvou stupních, znázorňují je dvě následující rovnice:



Rod Nitrosomonas se podílí na prvním stupni oxidace na dusitany a má menší růstovou rychlost než rod Nitrobacter, který se podílí na oxidaci dusitanů na dusičnany. Proto se dusitany ve vodě nehromadí a jejich koncentrace bývá velmi nízká. Výslednou rovnici oxidace amoniakálního dusíku na dusičnanový lze vyjádřit např.:



Při nitrifikaci dochází k významné spotřebě kyslíku (k úplné oxidaci 1g amoniakálního dusíku se teoreticky spotřebuje 4,57 g kyslíku) a uvolňují se vodíkové ionty, které okyselují prostředí. Při poklesu pH pod hodnotu 6-6,5 dochází již k inhibici nitrifikace.

### 3.3.2 Denitrifikace

Jedná se o proces, kdy v anoxických podmínkách dochází k redukci dusičnanů a dusitanů na elementární dusík N<sub>2</sub> nebo na oxidy dusíku (především oxid dusný N<sub>2</sub>O). Denitrifikace představuje jedinou možnost skutečného a přirozeného „vyčištění“ kontaminované vody dusičnany. Rychlý pokles dusičnanů je možno registrovat na řadě lokalit, tato skutečnost však ještě neznamená, že v daném území k denitrifikaci skutečně dochází. Často se totiž jedná jen o pouhé ředění znečištěné vody přítokem vody bez dusičnanů. Redukce dusičnanů až na amoniakální dusík, která je sice možná, avšak

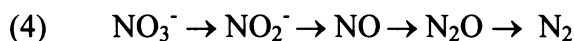
probíhá jen za specifických podmínek (v silně anaerobním prostředí některých fotosyntetizujících mikroorganismů), se za denitrifikaci nepovažuje.

Denitrifikace je složitý biochemický proces, jehož průběh je ovlivňován celou řadou faktorů. Procesy přirozené denitrifikace můžeme dělit podle toho, zda probíhají v napjatém kolektoru nebo v kolektoru s volnou hladinou (Mariotti, 1994). Denitrifikační pochody v napjatém kolektoru dělíme dle převládajícího typu biochemického procesu.

### 3.3.2.1 Denitrifikace v napjatém kolektoru

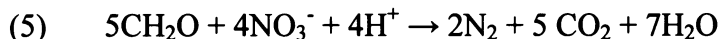
#### 3.3.2.1.1 Chemoorganotrofní (heterotrofní) procesy

Redukce dusičnanů probíhá za přítomnosti organické hmoty. Proces denitrifikace je způsoben heterotrofními většinou anaerobními mikroby (rodu *Pseudomonas*, *Achromobacter*, *Micrococcus*). Tyto bakterie využívají organický substrát jako zdroj energie. Substrát je bakteriemi oxidován a zároveň probíhá redukce:



Za určitých podmínek byl prokázán i vznik oxidu dusíku, především  $\text{N}_2\text{O}$ , někdy také  $\text{NO}$ . Poměr vzniklého  $\text{N}_2$  vůči  $\text{N}_2\text{O}$  je závislý zejména na pH, spíše převažuje produkce elementárního dusíku.

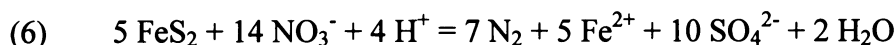
Tento proces probíhá v prostředí s pH v rozmezí 6-9 a s nízkou koncentrací rozpuštěného kyslíku (<0,7 mg/l). Rozhodujícím faktorem kontrolujícím denitrifikaci v uzavřeném systému napjatého kolektoru je totiž oxidačně redukční potenciál. Obvykle redukční prostředí souvisí s hloubkou kolektoru, se vzrůstající hloubkou téměř lineárně klesá množství  $\text{O}_2$ . Při procesu dochází k alkalizaci prostředí. Popisuje ho rovnice:



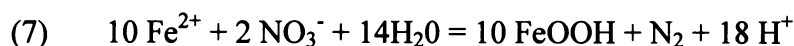
Z rovnice vyplývá, že na redukci 1 g N v  $\text{NO}_3^-$  je potřeba 0,7 g organického uhlíku.

#### 3.3.2.1.2 Chemolitotrofní (autotrofní) procesy

Redukovat dusičnany lze pomocí oxidace pyritu nebo  $\text{Fe}^{2+}$ . K oxidaci pyritu dochází v anoxickém prostředí vlivem  $\text{NO}_3^-$  a díky metabolické aktivitě bakterií *Thiobacillus denitrificans*.



Tato reakce řídí redukční proces, klesá koncentrace  $\text{NO}_3^-$  a vzrůstá koncentrace  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Železo ve formě  $\text{Fe}^{2+}$  je dále oxidováno  $\text{NO}_3^-$  za spoluúčasti bakterií *Gallionella ferruginea* a vysráženo ve formě minerálů  $\text{Fe}^{3+}$ :



K nárůstu koncentrace rozpuštěného  $\text{Fe}^{2+}$  ve vodě dochází až po úplné redukci dusičnanů (Šráček et al., 2002). Proces popsaný rovnicí (7) bývá velmi nevyvážený, protože koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  se pohybuje okolo 0,1 mmol/l zatímco koncentrace  $\text{NO}_3^-$  kolem 1 mmol/l a více. To naznačuje, že nejvíce tuto reakci ovlivňuje množství  $\text{Fe}^{2+}$ . Zatímco v první rovnici dochází ke spotřebě  $\text{H}^+$ , ve druhé je  $\text{H}^+$  naopak produkováno a udržuje tak pH na víceméně stabilní hodnotě (mezi 6,1 až 6,9), která je optimální pro funkci bakterií.

### 3.3.2.2 Denitrifikace v kolektoru s volnou hladinou

V kolektoru s volnou hladinou je obtížné zajistit podmínky pro vznik redukčního prostředí. Proces je výrazně ovlivněn množstvím přítomného vzdušného kyslíku. Probíhají zde reakce podobné chemoorganotrofním procesům, zdrojem elektronů je rozpuštěná organická hmota. Truedell et al. (1986) zdůrazňuje úlohu dostupnosti organického uhlíku nutného pro denitrifikaci. Tu mj. ovlivňuje i doba zdržení infiltrující vody v nesaturevané zóně. Uhlík transportovaný z půdy zde může být totiž z velké části oxidován a nemůže pak dosáhnout hladiny podzemní vody, aby podpořil denitrifikaci.

Na pískovnách ve Francii v oblasti Haute Garonne byl prokázán denitrifikační proces, kdy dochází k asimilaci dusičnanů řasami a k produkci  $\text{N}_2\text{O}$  do atmosféry (Helmer, Labroue, 1992).

Další způsob denitrifikace byl popsán např. v podzemních vodách v pásmu lužních lesů (Jacobs, Gillian, 1985; Fustec et al., 1990). Když hladina podzemní vody dosáhne až k půdnímu horizontu, dochází ke spotřebě rozpuštěného kyslíku a tím pádem vznikají i podmínky k redukci dusičnanů. Zdrojem organické hmoty jsou v tomto případě kořeny stromů.

### 3.3.2.3 Indicie probíhající denitrifikace

Přirozená denitrifikace je komplikovaný proces, jehož průběh a intenzita jsou velmi citlivé na pestrý soubor různých faktorů. Dosud realizované studie se zabývaly jen konkrétními jednotlivými lokalitami a představovaly tak práce typu „case-study“

vyžadující velmi detailní a přesné podklady. Za indicie probíhající denitrifikace lze z publikovaných výsledků považovat:

- výrazný pokles obsahu dusičnanů
- přítomnost redukčního prostředí
- nízké hodnoty  $E_h$
- velmi nízké obsahy rozpuštěného kyslíku
- přítomnost tritia ve vodě (důkaz nízkého stáří vod)
- zvýšené obsahy izotopu  $^{15}\text{N}$
- zvýšené obsahy dvojmocného železa nebo manganu
- přítomnost denitrifikačních bakterií
- dostatečné množství organického uhlíku

#### 3.3.2.4 Denitrifikace v technologii vody

Denitrifikace se v technologii vody cíleně používá pro odstraňování sloučenin dusíku při biologickém i fyzikálně chemickém čištění odpadních vod (Pitter, 1999; Janda 2007). Z biologických metod se využívá např. tzv. denitrifikace na síře, kdy dochází k oxidaci elementární síry na sírany. Dalším z procesů je denitrifikace pomocí vodíkových bakterií, kdy se plynný vodík dodávaný do bioreaktoru oxiduje na vodu.

Mezi metody fyzikálně chemické patří např. iontová výměna, reverzní osmóza, elektrodialýza, chemická redukce atd. (Janda, 2007).

### 3.4 Aplikace hnojiv a jejich využití rostlinami

V 2.pol. 20.století se začaly výrazně zvyšovat nároky na produkci zemědělských plodin. Tato „intenzifikace“ zemědělství vedla i ke zvýšení množství aplikovaných hnojiv (anorganického i organického původu). To způsobilo v zemědělských oblastech postupný nárůst znečištění podzemních vod a to především dusíkatými látkami.

#### 3.4.1 Důsledky aplikace hnojiv

Jsou-li aplikována anorganická hnojiva, naruší se tím přirozená iontová rovnováha půdy a vzrůstá především množství dusíkatých látek, dále fosforečnanů a draslíku v půdě, nedochází k jejich využití zemědělskými plodinami. Tyto látky se pak díky vypláchnutí a průsaku dostávají do mělkých podzemních vod, kde mohou dále postupně kontaminovat celé kolektory podzemních vod. Nebo mohou být spláchnuty do povrchových vod a zde způsobit růst některých druhů rostlin, které jsou následně

biologicky degradovány, dochází k eutrofizaci vod (ta je z enviromentálního hlediska spíše nežádoucí).

Zda budou dusíkaté látky v půdním ekosystému spíše imobilizovány nebo mineralizovány či nitrifikovány, je dáno poměrem uhlík:dusík. Při hodnotách vyšších než 15 jsou tyto látky spíše imobilizovány. Zemědělské půdy jsou však zčásti hnojeny organickou hmotou (zelené hnojení), která má nízký poměr C:N a je dostatečně provzdušněna. Proto lze často očekávat mineralizaci a nitrifikaci spíše než imobilizaci (Skořepová et al., 1999).

Také aplikace organických hnojiv se mnohdy negativně odráží na chemickém složení půd a následně tudíž i na kvalitě podzemních a povrchových vod. Jsou-li např. zvířata krmena převážně jednoletými píceňkami, pak po průchodu krmiva zažívacím traktem produkují fulvokyseliny. Ty způsobují velmi rychlé uvolňování a migraci minerálních látek, dále oxidaci humusu, vzrůst koncentrace vodíkových iontů a uvolnění vápníku a hořčíku z půdního komplexu (Kudrna et al., 1988).



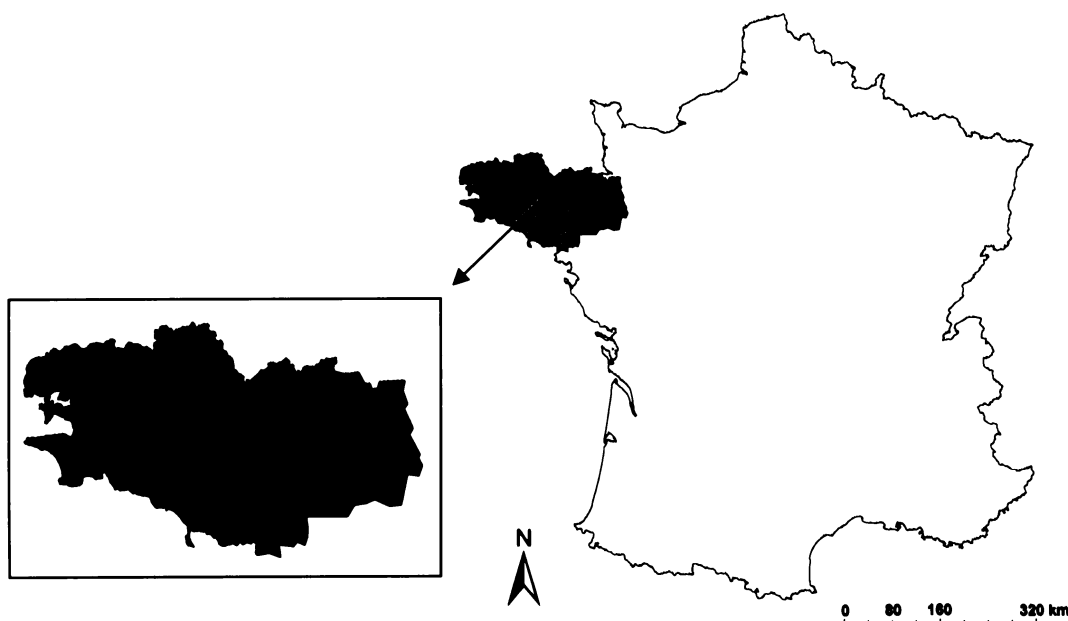
## 4 Charakteristika zájmového území ve Francii

### 4.1 Region Bretaň

Po druhé světové válce došlo prakticky v celé Evropě ke zvyšování zemědělské produkce. Ve Francii se “intenzifikace” zemědělství významně projevila právě v bretonském regionu. Byla zde spojena s velice intenzivním používáním přírodních i umělých hnojiv, čímž došlo k obohacování půd o nitráty i další prvky (K, Cl). Také zde došlo ke sjednocování a spojování velké části pozemků. Zmizel tradiční ráz krajiny malých polí a luk obklopených drobnými háji. Důsledkem toho byla eroze půdy a tím pádem vyšší míra vymývání povrchových vrstev polí do podzemních i povrchových vod. Problém znečištění dusičnany a s ním související výzkum denitrifikace jsou zde velice aktuální. Tato skutečnost byla jedním z důvodů výběru tohoto území jako předmětu studia mé diplomové práce.

#### 4.1.1 Lokalizace a základní informace

Breťan se nachází na stejnojmenném poloostrově v severozápadní Francii. Je jedním z 22 francouzských regionů. Její rozloha je 34 000 km<sup>2</sup>, žije zde 4,1 mil. obyvatel. Průměrná hustota osídlení je 121 obyvatel/km<sup>2</sup> ([www.fr.wikipedia.org](http://www.fr.wikipedia.org)).



Obr. 2 Lokalizace regionu Bretaň na francouzském území.

### 4.1.2 Morfologie, vegetační pokryv

Poloostrov, tvořený klenbou Armorického masivu, má zvlněný pahorkovitý reliéf. Území bylo vymodelováno především zlomovou tektonikou postvariských procesů. Nadmořské výšky kolísají v rozmezí 20 - 350 m.n.m. Nejvyšším bodem je Roc'h Ruz (385 m). Pobřeží je velmi členité, především na severu s příkrými abrazními útesy, drobnými skalnatými ostrůvky a zátokami zálivového typu ([www.zemepis.com/fgsevropy.php](http://www.zemepis.com/fgsevropy.php)). V Bretani dominují 4 krajinné typy: zemědělské plochy, vřesoviště, lesy a bažiny. Dříve byly pro oblast typické tzv. bocages (geometricky vyměřená menší políčka a louky obklopené drobnými háji). Při sjednocování pozemků v rámci reorganizace byla velká část hájů zničena.

### 4.1.3 Klimatické poměry

Převládá zde mírné oceánské klima, které je charakteristické chladnějšími léty a teplejšími deštivými zimami. Průměrná roční teplota na poloostrově je 10-12<sup>o</sup> C, teplotní odchylky jsou slabé. Mrazivé dny jsou vzácné. ([www.fr.wikipedia.org](http://www.fr.wikipedia.org)).

Průměrné roční srážky kolísají v rozmezí 700-1300 mm v příbřežních oblastech, v některých oblastech v jádru poloostrova však mohou překročit 1300 mm. Deště jsou zde celoročně dosti časté (Atlas de Bretagne, 1990).

### 4.1.4 Hydrologické poměry

Významnější říční síť se nachází v jižní části poloostrova, podél povodí největšího bretonského toku Vilaine. Řeka teče převážně jihozápadním směrem, zčásti pak podél jižní hranice regionu, ústí do Atlantického oceánu. Má délku je 218 km a průměrný průtok je 80 m<sup>3</sup>/s ([www.fr.wikipedia.org](http://www.fr.wikipedia.org)). Dalšími významnými toky vlévajícími se do Atlantiku jsou (od východu) Blavet, Ellé a Odet. Na severu jsou délky toků kratší a jednotlivá povodí mají menší rozlohu. Mezi větší řeky, ústící zde do Lamanšského průlivu, patří Couesnon, Rance a Trieux. Na západě poloostrova je největším tokem Aule (Atlas de Bretagne, 1990).

### 4.1.5 Geologie

Geologicky patří Bretaň mezi nejstarší oblasti ve Francii. Její skalní podloží tvoří Armorický masiv, jež je izolovaným pozůstatkem variského horstva, původně souvislého pásma táhnoucího se z jižní Anglie a Pyrenejského poloostrova až do střední Evropy (jeho ekvivalentem je na našem území Český masiv). Je tvořen sedimentárními,

magmatickými i metamorfovanými horninami prekambria a paleozoika (kambria až karbonu). Tento celek je postižen významnou metamorfózou a intruzemi početných krystalinních mas (zvláště granitických). Ze strukturního hlediska se zde rozlišuje několik domén (Debelmas, 1974). Na několika místech se v malých plochách vyskytují mladší terciérní uloženiny.

Málo mocné nesouvislé kvartérní sedimenty jsou zde zastoupeny především fluviálními terasami, eolickými a svahovými uloženinami. Význam mají i sedimenty ukládané vlivem přílivu (např. zátoka Mont Saint-Michel, estuarie řek) (Debelmas, 1974).

#### 4.1.6 Hydrogeologické poměry

##### 4.1.6.1 Oběh a zásoby vody

Schematická hydrogeologická mapa regionu je vytištěna v příloze 1.

V Bretani pochází (pouze) 20 % pitné vody z podzemních zdrojů, jež jsou obsaženy převážně v puklinách skalního podkladu. S ohledem na geometrii sítě puklin a na hydraulické vlastnosti hornin je obecně vydatnost bretonských kolektorů spíše slabší (400 až 1000 m<sup>3</sup>/den). Podloží regionu, jež je celé tvořeno Armorickým masivem, je chudé na rozlehlejší vodní kolektory. Převládají zde horniny s nízkou propustností. I tak je zde možné klasifikovat několik typů formací s odlišným hydrogeologickým chováním (Albinet, 1970):

**Briovérienské břidlice:** Jsou nepropustné a nejchudší na podzemní vodu. Těžko odhalitelné fraktury jsou často kolmatované. Málo propustné přípovrchové zóny zvětrání mají pouze nízkou jímací schopnost.

**Masivy granitických hornin:** Díky svým písčitém zvětralinovým zónám představují celkově příznivější podmínky pro jímání vody. Pokud jsou dostatečně mocné a propustné, můžou sloužit jako rezervoáry, které již uspokojí průměrné potřeby jednotlivých komun. Rozsah a mocnost těchto zvětralinových vrstev je hodně variabilní. V hloubce mohou trhliny v granitech sloužit jako drény dovolujících zachycení nezanedbatelných průtočných množství. Jejich průzkum je však složitý s nejistými výsledky.

**Prvohorní sedimentární série hercynských synklinál:** Jsou převážně břidličnaté, ale obsahují několik pískovcových nebo vzácněji vápencových vrstev, které mohou být kolektory. Tyto rezervoáry, často vázané na nějaké zlomy, jsou sice početné nicméně

omezené a málo vydatné. Několik rozsáhlejších vydatnějších pískovcových kolektorů je možné najít ve větších hloubkách .

**Třetihorní sedimentární pánve:** Určitý počet těchto malých pánví vyplněných pískovci nebo vápenci tvoří vodní rezervoáry omezeného lokálního významu.

#### 4.1.6.2 Znečištění dusičnany

V letech 1970-1998 průměrná koncentrace dusičnanů v bretonském regionu postupně stoupala z hodnoty 5 mg/l na 38 mg/l NO<sub>3</sub>. Po znatelném poklesu v letech 1999-2002 se průměrný obsah stabilizoval na hodnotě 28 mg/l. V roce 2005 jsou nejvíce postiženými oblastmi severozápadní a střední část poloostrova (celkem asi 6% území), kde koncentrace přesahují 50 mg/l, což je dle evropské směrnice maximální povolená hodnota pro pitné vody. V mělkých částech kolektorů však na mnohých lokalitách s intenzivní zemědělskou činností koncentrace nitrátů překračují 100 mg/l ([www.eaubretagne.fr](http://www.eaubretagne.fr), [www.bretagne.pref.gouv.fr](http://www.bretagne.pref.gouv.fr)).

#### 4.1.7 Hospodářství

Na poválečné regionální ekonomice má hlavní podíl zemědělství. V šedesátých letech zde došlo k výraznému nárůstu zemědělské aktivity (chovu i rostlinné výroby) a potravinářského průmyslu. Bretaň se stala hlavním zemědělským regionem Francie. Nachází se zde 6 % veškeré francouzské zemědělské půdy a je tu vyprodukováno více než 13% z francouzské zemědělské výroby.

Bretaň je vedoucím francouzským producentem vepřového masa a drůbeže (okolo 50%) a je na druhém místě (po Normandii) v mléčné výrobě ([www.fr.wikipedia.org](http://www.fr.wikipedia.org)). Zemědělská půda zaujímá zhruba 65% plochy bretonského regionu. Pěstují se zde převážně obiloviny (hlavně kukuřice) a zelenina. ([www.draf.bretagne.agriculture.gouv.fr](http://www.draf.bretagne.agriculture.gouv.fr)).

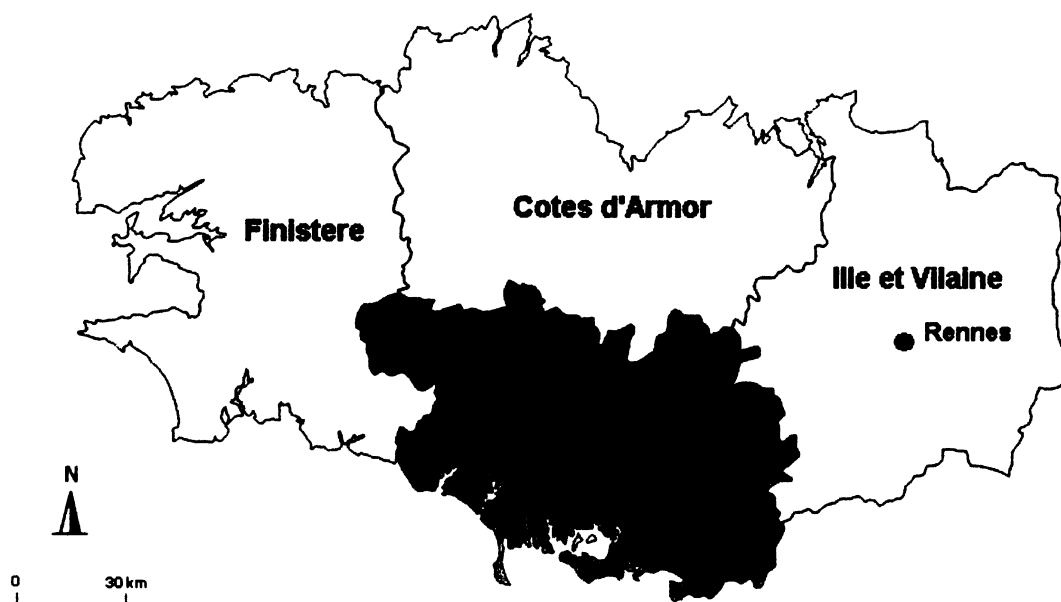
Průměrná dávka dusíku hnojením byla v roce 2001 zhruba 190 kg N/ha zemědělské půdy ([www.draf.bretagne.agriculture.gouv.fr](http://www.draf.bretagne.agriculture.gouv.fr)). Starší data se mi pro oblast regionu získat nepodařilo. Vezmeme-li v úvahu konkrétní dávky hnojiv aplikovaných v letech 1988-1994 v povodí Coët-Dan (viz kapitola 4.2.8.3), je možné odhadovat, že spotřeba dusíkatých hnojiv byla i v Bretani v tomto dřívějším období vyšší.

Z ostatních hospodářských odvětví má větší význam například výroba automobilů (Citroën), nezanedbatelné jsou i příjmy z turistického ruchu.

## 4.2 Charakteristika povodí Coët-Dan

### 4.2.1 Lokalizace

Povodí toku Coët-Dan se nachází v Bretani, ve střední části departmentu Morbihan, přibližně 70 km jihozápadně od města Rennes (správního centra regionu). Povodí má plochu asi 12km<sup>2</sup>, z níž 85% náleží územnímu celku obce Naizin.



Obr. 3 Lokalizace obce Naizin v departmentu Morbihan.

### 4.2.2 Morfologie

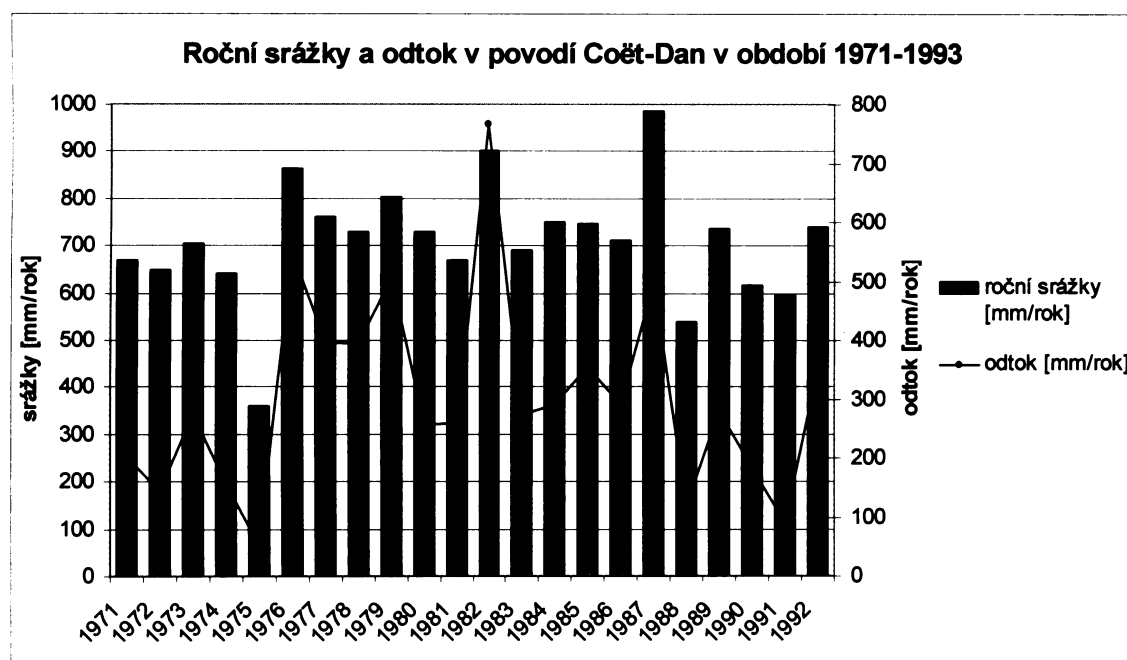
Tvar povodí je protažený. Území při horním toku je plošinou tvořenou především odkrytými poli, spodní část má ráz údolí s příkrými svahy (často se sklonem vyšším než 5%) a je tvořena zónami drobných hájů ([www.cemagref.fr](http://www.cemagref.fr)).

### 4.2.3 Klimatické poměry

V oblasti panuje oceánské klima. Průměrná roční teplota je 11<sup>0</sup> C. Průměrné roční srážky (dle údajů z období 1971 – 1987) jsou 713 mm (Cann, Villbonet, 1993). Obr. 4 ukazuje roční srážky v období 1971-1993 a zároveň i hodnotu podílu odtoku (obojí v mm/rok).

#### 4.2.4 Hydrologické poměry

Průměrný roční podíl odtoku na srážkách srážek činil 305,2 mm. V období od října do února převládá přítok vody (vstup vody) do povodí, naopak od března do srpna se odehrává fáze odtoku vody z povodí. Maximální průtok je zaznamenáván v únoru. Odhaduje se, že evapotranspirace činí až 60% srážek (Cann, Villbonet, 1993).



Obr. 4 Roční srážky a odtok v povodí Coët-Dan (zdroj dat: Cann, Villbonet, 1993).

Délka toku Coët-Dan k průtokoměrné stanici Stimoës je přibližně 7 km. Coët-Dan se vlévá se do říčky Evel. Ta má průměrný průtok  $3,3 \text{ m}^3/\text{sec}$ , je jediným větším (levostranným) přítokem toku Blavet, druhé nejdelší bretaňské řeky, vlévající se do Atlantického oceánu v zálivu na jižním pobřeží poloostrova.. (Cann, 1998). Tok Coët-Dan pramení v nadmořské výšce 135 m, teče severojižním směrem. Výtok z povodí (nejnižší bod) je v nadmořské výšce 70 m. V roce 1991 byla na toku vybudována umělá vodní nádrž, její vliv na průtok i kvalitu vody je brán vzhledem k malé ploše (6 ha) a mírné hloubce jako zanedbatelný (Cann, 1998).

#### 4.2.5 Geologie

Skalní podklad povodí toku Coët-Dan tvoří tzv. briovériennské břidlice (stáří 550 Ma). Dominují zde siltovo-pískovcové facie. (Van Vliet Lanoe et al., 1998) Dostupná data o nich jsou spíše skromná. Zdá se, že v měřítku povodí nejsou mezi

faciemi výraznější rozdíly. Skalní podloží je zde relativně homogenní, bez významnějších rozsáhlých tektonických poruch, ale s četnými drobnými puklinami.

Přípovrchovou zónu a povrch náhorní plošiny a svahů tvoří navětralé facie a jílovitý pokryv deluvií. Samotný tok teče uprostřed mladých aluvií (Van Vliet Lanoe et al., 1998). U zvětralin rozlišujeme dvě zóny: na plošině (plateau) horní části povodí nalezneme spíše mocnější formace zvětralinových materiálů, na svazích a v údolí při spodní části povodí je zvětralinový plášť nehluboký (Martelat a Lachassagne, 1995).

#### 4.2.6 Hydrogeologické poměry

Briovérienské břidlice skalního podkladu jsou obecně spíše nepropustné a chudé na podzemní vodu. Pozorování a zvláště čerpací zkoušky v povodí odhalily, že hydrogeologické uspořádání je zde založeno na přítomnosti kolektoru, v němž můžeme zhruba odlišit 2 prostředí, ta se liší typem porozity a svou funkcí. Svrchní zóna zahrnuje navětralé facie a koluviální pokryv, má průlinovou porozitu a spíše akumulární funkci (Pauwels, 1998b). Spodní část je tvořena zdravými břidlicemi, ve kterých rozbor vzorků z vrtů ukázal přítomnost pyritu (Pauwels, 1998a). Tato zóna má spíše puklinovou porozitu a transportní roli, kde mohou některé nekolmatované pukliny a spoje tvořit síť cest pro rychlý tok podzemní vody a tím i migraci  $\text{NO}_3$  (Pauwels, 1998b). Zjištěné piezometrické hladiny odráží topografii terénu (Pauwels et al., 2000b).

Chemismus podzemních vod oblasti Coët-Dan bude podrobně popsán v kap. 5.4.

#### 4.2.7 Využití krajiny

Hlavní činností v povodí je zemědělství. Průmysl zde téměř chybí (jediným významnějším podnikem je pila). Zemědělsky nevyužité půdy zahrnují část aglomerace obce Naizin (32 ha), silnice (26 ha), lesy a obory (43 ha), lagunovou čističku vod, umělou vodní nádrž (6 ha), domy na samotě a farmy (53 ha). Zemědělské pozemky představují 1032 ha, což je asi 86,5% z celkové plochy.

#### 4.2.8 Rozvoj zemědělské aktivity

Rozvoj zemědělství v poválečném období proběhl v této oblasti ještě intenzivněji než ve zbytku Bretaně. Povodí je oproti regionu nadprůměrně zatíženo zemědělskou aktivitou.

#### 4.2.8.1 Chov

Během let 1970 – 1995 zde posílil zvláště chov prasat a drůbeže. Stoupla i mléčná výroba, ale po národní restrikci (mlékařské kvóty) v letech 1982/83 došlo k oslabení. V době zemědělské intenzifikace se zde celkový počet chovaného dobytka zšestinásobil. Největší podíl na tomto růstu měl právě chov vepřového dobytka.

#### 4.2.8.2 Rostlinná výroba

Došlo k úpravě a odvodnění mnohých pozemků. Kvůli zvýšení počtu dobytka se rozvinula produkce krmiv. Nejvíce posílilo pěstování kukuřice. Produkce dalších obilovin nejprve poklesla, později se opět zvýšila. Dále se rozvinulo pěstování zeleniny, a naopak byla snížena produkce tradičních píceň. Vývoj byl také poznamenán zřizováním tzv. dočasných luk na úkor luk stálých (viz tab.1).

	<b>Kukuřice</b>	<b>Ostatní obiloviny</b>	<b>Zelenina</b>	<b>Stálé louky</b>	<b>Ostatní</b>
<b>1972</b>	16	34	0	50	0
<b>1984</b>	23	22	0	43	12
<b>1990</b>	29	25	17	23	6
<b>1996</b>	30,8	27,3	5,7	31,2	5

Tab. 1 Vývoj podílu plodin na rostlinné výrobě (v %) v oblasti Coët-Dan (zdroj: Cann, 1998).

	<b>Coët-Dan</b>	<b>Bretaň</b>	<b>Francie</b>
<b>Kukuřice</b>	30,4	25,4	11,4
<b>Ostatní obiloviny</b>	27,6	19,7	24,3
<b>Zelenina</b>	12,9	8,6	2,6
<b>Brambory</b>	2,0	1,1	1,4
<b>Stálé louky</b>	6,9	16,1	38,2
<b>Dočasné louky</b>	20,2	26,3	10,1

Tab. 2 Využití zemědělsky obdělávané půdy (v %) v měřítku povodí, regionu i celé Francie, situace v roce 1992 (zdroj: Cann, 1998).

#### 4.2.8.3 Aplikace hnojiv

V roce 1988 byl celkový vstup dusíku do povodí prostřednictvím hnojiv (průmyslových i organických dohromady) 344 tun N, což je průměrně 333 kg dusíku na hektar zemědělské půdy. V roce 1991 to bylo 361 tun (350 kg N/ha) a v roce 1994 byl vstup 345 tun (334 kg N/ha). Anorganická hnojiva činila z těchto dávek pouze třetinový až pětinnový podíl (Cann, 1998).



## 5 Mechanismy denitrifikace v povodí Coët-Dan

Lokalita Coët-Dan z hlediska přírodních podmínek a využití území Bretaň vcelku dobře reprezentuje. Díky tomu mohou být výsledky výzkumů tohoto malého povodí (objasnění chemických i fyzikálních mechanismů, odhad dopadů na životní prostředí atd.) aplikovatelné na celý regionu. Mohou sloužit i jako určité varování pro oblasti, kde intenzifikace zemědělství naštěstí nedosáhla takového stupně, a poukázat na šetrnější zemědělské praktiky. Na této testovací lokalitě proběhla již celá řada pozorování, pokusů a modelování. To vše posloužilo ke vzniku uceleného díla Národního francouzského institutu pro zemědělský výzkum (CEMAGREF), skládajícího se z jednotlivých dílčích studií sledujících oblast z mnoha aspektů (klimatologických, pedologických, geochemických, hydrologických aj.).

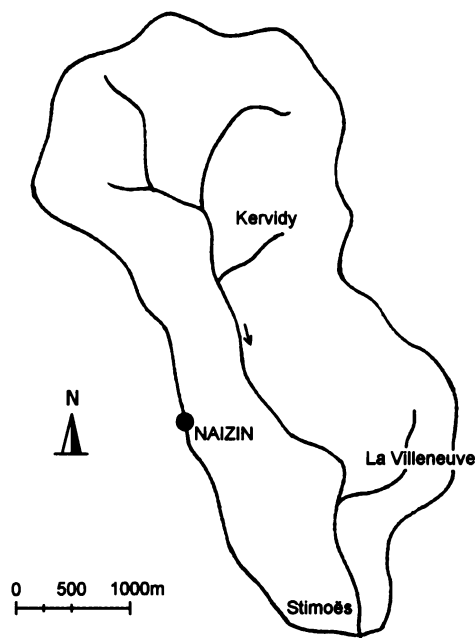
V této rešeršní části mé diplomové práce bych chtěla shrnout nejvýznamnější doposud vypracované studie týkající se chování dusičnanů v podzemních vodách povodí Coët-Dan.

### 5.1 Vývoj koncentrací dusičnanů ve vodách

V letech 1978-1998 vzrůstala průměrná roční koncentrace  $\text{NO}_3$  ve povrchových vodách o 3,45mg/l za rok. Od r.1989 koncentrace překračovaly 60mg/l a během zimních měsíců, kdy je dosahováno nejvyšších hodnot, 100 mg/l (Pauwels et al., 2000 b). V mělkých podzemních vodách dosahovaly koncentrace nitrátů ještě vyšších hodnot, až 200 mg/l (Pauwels, 1998a) Toto znečištění postihlo veskrze celé povodí.

### 5.2 Zahájení výzkumu

Vybavování oblasti pro monitorování hydrologických parametrů začalo již v r.1971, ústavem CEMAGREF, který zde zahájil monitoring vlivu zemědělství na povrchové vody. První hydrogeochemické výzkumy zabývající se problémem dusičnanů byly realizované v r. 1992 a byly založeny na odběrech vzorků vody z již existujících zemědělských studní a jejich laboratorních analýzách . V letech 1993 a 1994 byly po celém povodí Coët-Dan (lokality Kervidy, La Villeneuve, Stimoës, viz obr. 5) vyvrtány další průzkumné vzorkovací vrty zachycující různé hloubky (1-97 m) a většinou situované poblíž povrchového toku. Kromě chemických dat podaly i některé základní informace o hydraulice (viz kapitola 4.2.6).



Obr. 5 Lokalizace jednotlivých vzorkovacích lokalit v povodí Coët-Dan.

### 5.3 Přítomnost minerálů

Z vrtných jader byla zjišťována množství přítomného pyritu a dalších sulfidických minerálů v břidlicích. Koncentrace pyritu zde vykazují prostorové variace. Obecně však obsah pyritu roste s hloubkou. Např. břidlice na lokalitě Stimoës jsou chudší na pyrit (maximální obsah 5 ‰) oproti lokalitě Kervidy (40 ‰). Další odhalené sulfidické minerály jsou markazit, sfalerit a arsenopyrit (Pauwels et al., 2000a). Také byly nalezeny sekundární síranové minerály jarosit  $KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$  a natroalunit  $NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$  (Pauwels, 1998a, 1998b).

### 5.4 Chemické složení podzemních vod

Chemické složení mělkých i hlubokých vod nám ukazuje tabulka 3. Obecně jsou podzemní vody v oblasti Coët-Dan typu Mg-Ca-Na-Cl, mineralizace těchto vod je poměrně nízká 0,1 – 0,3 g/l, zvyšuje ji však přítomnost dusičnanů.

Vody s vysokým obsahem  $NO_3$  se nacházejí v nejmělkších částech kolektoru. O několik metrů hlouběji již byly nalezeny vody s nízkými koncentracemi dusičnanů, někdy dokonce pod mezí detekce (Pauwels, 1994; Pauwels et al., 1995). Mělkčí vody jsou oproti spodním bohatší na chloridy. Mohou pocházet jednak ze srážek, neboť studovaná oblast se nachází poměrně blízko mořského pobřeží a přímořské srážky

obsahují větší koncentrace chloridů, pocházející z mořské tříště (Pitter, 1999). Dalším zdrojem budou pravděpodobně povrchové příspěvky spojené se zemědělskou činností. Chloridy jsou složkou živočišných hnojiv (Pauwels et al. 2000a), velmi vysoké koncentrace Cl byly zaznamenány ve studních v okolí hnojných žlabů, kde byly uvažovány jako dobré stopovače prosakujících hnojiv (Ritter et al., 1984). Další prvky (Na, K, Mg, Ca, Cu, Pb, Zn) také zaznamenávají s hloubkou spíše klesající koncentrační gradienty (Pauwels, 1998a). Mělké vody obsahují i významné množství kyslíku.

Obsahy nitrátů v této svrchní zóně kolektoru se během roku mění, ale přesto zůstávají kontinuálně zvýšené oproti povrchovým vodám, kde mohou být po silných deštích obsahy nitrátů téměř nulové ((Pauwels et al., 2000b). Hlubší vody vykazují významně zvýšené koncentrace síranů.

vr	pH	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	Ca	Mg	Cl	SO <sub>4</sub>	NO <sub>3</sub>	C <sub>anorg.</sub>	CO <sub>2</sub>
DNS 6	5,5	5,6	25,2	4,3	25,7	26,6	48,8	6,8	161	1,9	6,5
F1	7,42	0	15,1	2	14,3	7,9	24	21,3	0	12,9	0,9

Tab. 3 Chemické složení vody (v mg/l, kromě pH) odebrané z mělkého vrtu DNS6 (hloubka 1-5 m, Stimoës) a z hlubokého vrtu F1 (hloubka 28-82, Stimoës) (zdroj: Pauwels, 1998a).

## 5.5 Míšení vod versus transformace dusičnanů denitrifikací

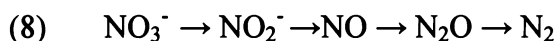
Nižší koncentrace chloridů a dalších prvků v hlubších částech kolektoru ukazují, že tyto vody jsou méně znečištěné zemědělskými hnojivy než mělké zóny. Různé studie se shodují, že zde dochází k míšení se staršími vodami, které pravděpodobně nikdy nebyly významně znečištěny. To by mohlo vysvětlit i pokles koncentrace nitrátů s hloubkou. Isotopické složení vody dalo další informace o míšení mezi fluidy. Interpretace izotopických dat v diagramu  $^{18}\text{O} - ^2\text{H}$  a porovnání s meteorickou křivkou ukázalo, že vody mají složení blízké lokálním srážkám (Pauwels, 1998a). Vody měly velice podobné obsahy deuteria, z čehož se usuzuje na stejný původ všech vod (Pauwels, 1998a). Obsahy tritia  $^3\text{H}$  v mělkých vodách jsou vyšší (5-9 TU) zatímco hlubší vody bez dusičnanů obsahují tritia méně. Obecně lze říci, že zde vody s nitráty obsahují tritia větší množství, což dokazuje, že alespoň určitá složka těchto kontaminovaných fluid je dostatečně mladá (mladší než 1952) (Pauwels, 1998a).

Přesto snižování koncentrace  $\text{NO}_3$  s hloubkou nemůže být vysvětlováno pouze jednoduchým míšením vod velmi znečištěných  $\text{NO}_3$  a bohatých na chloridy s vodami bez dusičnanů se slabými obsahy chloridových iontů. Kdyby docházelo pouze

k míšení, poměr  $\text{NO}_3^-$  versus  $\text{Cl}^-$  by v hlubších vodách zůstal zachován přibližně stejný jako v mělkých. Protože však byl tento poměr  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  zjištěn znatelně nižší (Pauwels, 1998a), pokles dusičnanů z hloubkou nenastává pouze díky míšení.

Snížení obsahu nitrátů s hloubkou bylo ve vrtech sledováno společně s dalšími změnami: vymizení kyslíku, snížení redox potenciálu, zvýšení koncentrace železa (ve formě  $\text{Fe}^{2+}$ ) a manganu (Pauwels, 1998a; Pauwels et al., 2000b). Tyto variace byly pozorovány i v dalších kolektorech, kde byly přisouzeny denitrifikačním procesům probíhajících jako funkce hloubky (Edmunds a Walton, 1983; Mariotti et al., 1988).

Bylo třeba prozkoumat, do jaké formy jsou ionty  $\text{NO}_3^-$  transformovány. Obsahy iontů  $\text{NH}_4^+$  byly vždy nižší než 1 mg/l a mají tendenci s hloubkou klesat (Pauwels, 1998a). Tyto hodnoty dokazují, že konečnou etapou případné redukce není amoniak, což je důležité, protože amoniak je také polutant, navíc s velmi nízkým přípustným limitem pro výskyt ve vodách. Dusitany  $\text{NO}_2^-$ , další typ polutantů s nízkým přípustným limitem, mají rovněž slabé obsahy a byly nalezeny pouze v několika vzorcích (Pauwels, 1998a). Redukce dusičnanů sice probíhá přes produkci dusitanů, ale jedná se o etapu dostatečně rychlou na to, než aby se významněji hromadily ve vodách (P. Pitter, 1999). Vymizení dusičnanů tedy vede až k tvorbě plyných forem dusíku. Proces denitrifikace má zde tedy následující sekvenci produktů:



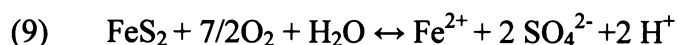
Obsahy elementárního dusíku a argonu v hlubokých vodách mluví také ve prospěch denitrifikace. Plyný dusík  $\text{N}_2$  je v porovnání s rovnovážným stavem v přebytku. Voda, která je v rovnováze s atmosférou, má poměr  $\text{N}_2/\text{Ar}$  oscilující mezi 37 a 39. U hlubokých vod kolektoru chudých dusičnany byl však zjištěn tento poměr mezi 51 a 64 (Pauwels, 1998a).

## 5.6 Denitrifikace oxidací pyritu

Jedná se o autotrofní (chemolitotrofní) proces. Mechanismus reakce skrze oxidaci pyritu či volného dvojmocného železa byl již podrobně popsán v kapitole 3.3.2.1.2 rovnicemi (6) a (7). Denitrifikace oxidací pyritu se nabízí díky přítomnosti pyritu v horninové matici. Může probíhat jednoduchou chemickou cestou. Přítomnost bakterií *Thiobacillus denitrificans* ve vzorcích fluid však ukazuje, že reakce je katalyzována. Také byly zjištěny silné koncentrační gradienty kovů Pb a Cu, kumulující

se v břidlicích a vstupující do kolektoru buď skrze živočišná hnojiva nebo uvolňující se při rozpouštění pyritu. Tyto kovy ve své pevné formě mohou působit jako katalyzátory při reakcích (6) a (7) (Pauwels et al., 2000a).

Podle chemické rovnice (6) s sebou autotrofní denitrifikace za přítomnosti pyritu nese zvýšení obsahů síranů. Nárůst koncentrace síranů s hloubkou však může být způsoben také díky oxidaci pyritu rozpuštěným kyslíkem podle následující rovnice:



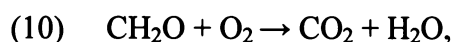
Zde je však třeba připomenout, že kyslík je pravděpodobně mobilizován ještě v jiných reakcích, například při oxidaci organického materiálu. Navíc bylo zjištěno, že izotopické složení kyslíku přítomného v síranech ( $\delta^{18}\text{O} = +10$  až  $+17$  ‰) je odlišné oproti izotopickému složení kyslíku rozpuštěného ve vodě ( $\delta^{18}\text{O} = +5,5$  až  $+6,5$  ‰) (Taylor et al., 1984) na to, aby byl původ všech síranů vysvětlován pouze oxidací pyritu vzdušným kyslíkem. Sírany musí mít i jiný původ, než je tento typ oxidace.

K vysvětlení zvýšených obsahů síranů se tedy nabízí existence procesu autotrofní denitrifikace v hloubce. Přesto jsou jejich koncentrace vcelku slabé, vezme-li se v úvahu, že pokud by všechny sírany (25-30 mg/l) pocházely z denitrifikace, indikovaly by transformaci pouze 19 mg/l  $\text{NO}_3$ . Obsahy rozpuštěného elementárního dusíku však hovoří ve prospěch ještě významnější denitrifikace! Mineralogické studie vrtných jader odhalily přítomnost síranových minerálů jarositu a natroalunitu. Srážení těchto sekundárních minerálů odebírá část volných síranových iontů, což právě může vysvětlit skromnější obsah síranů, než bychom při probíhající denitrifikaci očekávali. Denitrifikace oxidací pyritu se jeví jako účinný proces, jehož rozsah je větší, než naznačují zjištěné koncentrace volných síranů. Odhad množství dusičnanů transformovaných tímto procesem nemůže být získán jednoduchými výpočty z koncentračních dat (Pauwels, 1998a)

## 5.7 Denitrifikace oxidací organického materiálu

Výsledky analýz vzorků také ukázaly zvýšení obsahu  $\text{CO}_2$  s hloubkou (Pauwels, 1998a). Možnost, že by byl významný nárůst  $\text{CO}_2$  způsoben rozpouštěním karbonátových minerálů, je vyloučena, neboť byl zaznamenán spíše nárůst pH s hloubkou a obsahy volných vápenatých iontů jsou velmi nízké. To znamená, že  $\text{CO}_2$  by mohl pocházet z oxidace organického materiálu. Rozpuštěný organický uhlík (DOC) ukazuje velké časové i prostorové variace. V horním kolektoru koncentrace kolísají od

<1 mg/l do >30 mg/l. Do procesu oxidace organické hmoty může být zahrnuto více elektronových akceptorů. V první řadě přichází v úvahu rozpuštěný kyslík, který je velmi silným oxidačním činidlem, tato reakce by vypadala:



kde CH<sub>2</sub>O představuje organickou látku. Avšak obsah kyslíku ve vodách (okolo 10mg/l) by stačil k produkci pouze malého množství CO<sub>2</sub>. Jako druhý energeticky nejvýhodnější elektronový akceptor (oxidační činidlo) se pak nabízí nitrátový ion. Reakce probíhá dle rovnice (5) a je podrobněji popsán v kapitole 3.3.2.1.1. Tento typ denitrifikační reakce byl v dalších kolektorech popsán častěji než autotrofní proces (Edmunds a Walton, 1983; Mariotti et al., 1988; Smith et al., 1991). Ve vzorcích byla zjištěna přítomnost heterotrofních bakterií schopných redukovat dusičnany na elementární dusík (Pauwels, 1998a).

## 5.8 Určení množství redukováných dusičnanů.

Bohužel, je těžké zhodnotit množství dusičnanů transformovaných tímto procesem, protože je obtížné provést bilanci CO<sub>2</sub> vytvořeného touto reakcí. Nelze přesně určit množství CO<sub>2</sub> vytvořeného ostatními mechanismy (ustavování rovnováhy s atmosférou, kde neznáme iniciální pH, degradace organického materiálu jinými elektronovými akceptory atd.). Navíc je CO<sub>2</sub> konzumováno autotrofními baktériemi.

Množství redukováných dusičnanů výše jmenovanými procesy není možné přesně určit ani ze znalosti množství rozpuštěného elementárního dusíku, který je v těchto vodách v nadbytku. Autotrofní i heterotrofní denitrifikace se může částečně zastavit produkcí N<sub>2</sub>O, který nebyl měřen, a část přebytku dusíku může také pocházet z rozpouštění vzduchových mikrobublinek zachycených při infiltraci vod. Další z možností, jak odhadnout rozsah denitrifikace je měření obsahu izotopu <sup>15</sup>N v residuálních dusičnanech či ze znalosti rozsahu míšení s neznečištěnou vodou (podrobněji viz níže, studie Pauwels et al., 2000a).

## 5.9 Koexistence denitrifikačních procesů

Možnost koexistence procesů autotrofní i heterotrofní denitrifikace také byla zkoumána. Např. v oblasti Fuhrberg (Frind et al., 1990) mohl být pozorován pouze proces autotrofní denitrifikace následován heterotrofní redukcí síranů na sulfidy. Sekvence těchto reakcí je dosti překvapující s termodynamického hlediska (Korom,

1991). Ve skutečnosti volná energie reakce roste od heterotrofní denitrifikace přes autotrofní denitrifikaci až po heterotrofní redukci síranů na sulfidy. Takže se může zdát překvapivé, jsou-li pozorovány dva poslední procesy a první ne. Podle Böttchera et al. (1991) podmiňuje kinetiku mikrobiologická disponibilita a ta může záviset na více parametrech, jako je specifický povrch, stupeň krystalizace pyritu nebo koncentrace elektronových donorů v kolektoru.

Pozorování uskutečněná v povodí Coët-Dan ukazují, že v tomto případě mohly probíhat obě reakce zároveň (autotrofní i heterotrofní denitrifikace), ale nebylo možné definovat množství redukováných nitrátů tím kterým procesem. Zdá se však, že kinetika heterotrofní reakce je v případě kolektoru povodí Coët-Dan rychlejší než v dalších studovaných kolektorech, např. ve zmiňované oblasti Fuhrberg, (Pauwels, 1998a).

## 5.10 Vyčerpání pyritu

Je-li oxidace pyritu jedním z hlavních denitrifikačních procesů, vyvstávají otázky řešící další budoucí vývoj vlastností kolektoru a zvláště pak možnost vyčerpání pyritu. Jednoduché výpočty demonstrovaly, že množství pyritu (bude-li přístupný) je dostačující na to, aby nedošlo k vytvoření podmínek, kdy by byl nedostatek elektronových donorů pro redukci (Pauwels et al., 2000a). Předpokládá-li se průměrný obsah pyritu v břidlicích pouze 3‰, a objemová hmotnost svrchní 25 metrové vrstvy břidlic  $2,3 \text{ g/cm}^3$ , vychází, že v celém povodí by v této vrstvě skrze reakce (6) a (7) mohlo být redukováno  $320 \cdot 10^4$  tun  $\text{NO}_3$  (Pauwels et al., 2000a). To je zhruba 4000 krát více než činí roční nadbytek  $\text{NO}_3$  ve zkoumaném povodí. Dle Canna (1998) byl v roce 1994 tento roční nadbytek 780 tun, navíc pouze část tohoto nadbytku je přenesena do podzemních vod. Protože je však denitrifikace proces velmi rychlý a množství pyritu je prostorově velice variabilní, lokálně může alespoň ve svrchních částech kolektoru dojít k rychlému vyčerpání (Pauwels, et al. 2000a).

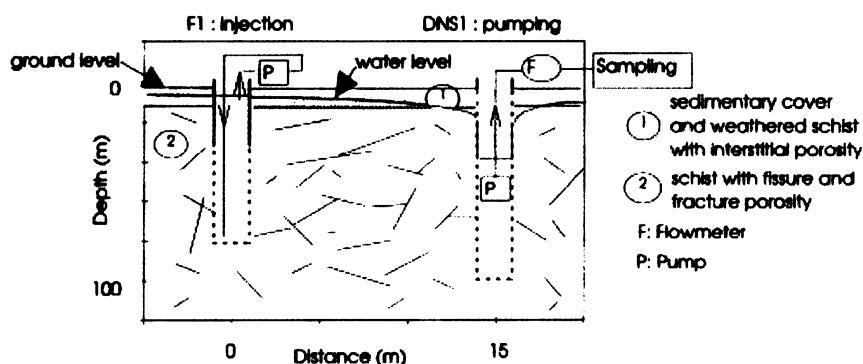
## 5.11 Stopovací zkouška k určení denitrifikační kapacity

(H.Pauwels, W.Kloppmann, J.C.Foucher; 1998b)

### 5.11.1 Metodika

Tento test se uskutečnil v srpnu až září 1995. Byl proveden mezi dvěma studnami, vzdálenými přibližně 15 m od sebe a asi 20 m od koryta toku Coët-Dan. Studna F1 umístěná výše proti proudu sloužila pro jednorázovou injekci stopovacích

látek, studna DNS1 umístěná níže po proudu sloužila pro čerpání. Studna F1 byla otevřena v hloubce 32-82 m, studna DNS1 v úseku 1 až 97 m. Čerpání v DNS1 začalo 30.srpna. Po dvou dnech čerpání byla rozběhnuta první fáze zkoušky, kdy byl do F1 injektován pouze konzervativní stopovač s ionty  $\text{Br}^-$  (3 kg NaBr). O další dva dny později bylo čerpání pozastaveno a byly odebrány vzorky ve vybraných hloubkách. Aby bylo možné studovat denitrifikaci, byla připravena směs stopovacích látek  $\text{Br}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  (3 kg NaBr a 5 kg  $\text{NaNO}_3$ ) a ta byla 12.září injektována pomocí potrubí vedoucího ke dnu vrtu F1. Z důvodů získání homogenní koncentrace stopovací směsi byl vodní sloupec v F1 kontinuálně promícháván pomocí recirkulace. Protože injekční vrt byl otevřen pouze pod úrovní hloubky 32 m, test se týkal pouze nevětrané části kolektoru. Nicméně čerpání v DNS1 vyvolalo v této studni vertikální proud, který umožnil míšení mezi mělkou a hlubokou vodou. Před započítím testu byly odebrány vzorky vody i z dalších studní na lokalitě. Během testu, který pokračoval až do 21.září 1995, byly kontinuálně odebírány vzorky z DNS1. Kvůli sledování mizení stopovače byly odebírány vzorky i z F1. U vzorků bylo měřeno pH,  $E_h$  a alkalita. Byly určeny obsahy hlavních iontů, dále  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  a rozpuštěný organický uhlík (DOC). Některé vzorky byly odebrány kvůli bakteriologické analýze.



Obr. 6 Řez ilustrující injekční a čerpací studnu během čerpací zkoušky (zdroj: Pauwels et al., 1998b).

### 5.11.2 Výsledky a diskuse

Po první fázi stopovací zkoušky se ukázalo, že v DNS1 roste koncentrace  $\text{Br}^-$  s hloubkou a že  $\text{Br}^-$  se dostává do čerpací studny hlavně skrze zónu kolektoru pod úrovní 50 m hloubky. Takový výsledek tudíž indikoval, že i  $\text{NO}_3^-$  poputuje mezi injekční a čerpací studnou výlučně hlubší částí kolektoru.

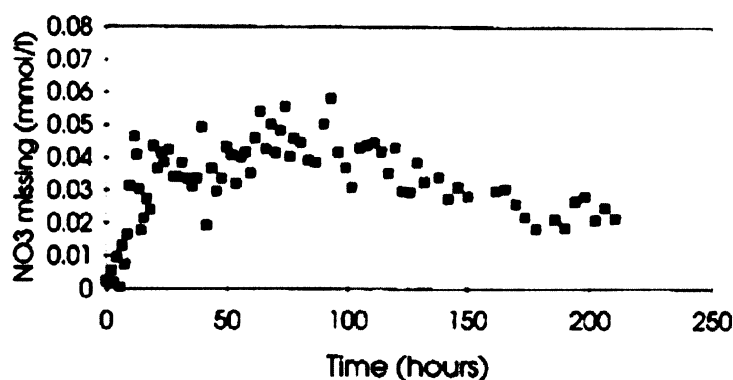
V době po injektáži smíšeného  $\text{Br-NO}_3$  stopovače zůstával poměr  $\text{NO}_3^-/\text{Br}^-$  v F1 stálý a může být usuzováno, že v injekční studně k žádné denitrifikaci nedocházelo.



Biologická analýza ukázala, že oba druhy denitrifikačních bakterií (heterotrofní i autotrofní) byly v hluboké vodě obou studen před injektáží (navzdory nedostatku  $\text{NO}_3$ ) přítomny.

Sledování koncentrací v čerpací studni ukázalo, že transfer mezi studnami byl velmi rychlý.  $\text{NO}_3^-$  i  $\text{Br}^-$  se objevili DNS1 za 5,5 hod po injektáži v F1. Ve studni DNS1 došlo k několika chemickým změnám, z nichž některé byly způsobeny interakcí mezi reaktivním stopovačem  $\text{NO}_3$  a kolektorem. Např.  $E_h$  vzrostlo ( $\text{NO}_3^-$  je oxidant), celková alkalita a koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  poklesly. Koncentrace  $\text{SO}_4$  přetrvávala během testu stabilní.  $\text{NO}_2$  a  $\text{NH}_4$  nebyly téměř detekovány, což by znamenalo, že dochází-li k nějaké redukci  $\text{NO}_3$ , jsou hlavními produkty  $\text{N}_2$  a  $\text{N}_2\text{O}$ .

Ze znalosti původního poměru  $\text{NO}_3/\text{Br}$  v injekční studni a ze sledování změn poměru  $\text{NO}_3$  versus  $\text{Br}$  v DNS1 bylo možno odhadnout množství zredukovaného  $\text{NO}_3$ . Test ukázal (viz obr. 7) že míra redukujícího se  $\text{NO}_3$  (počet molů zredukovaného  $\text{NO}_3$  v litru vody) ostře rostla během prvních hodin čerpání. Zhruba 20 hodin po injektáži se stabilizovala na konstantní hodnotě. Po 100 h testu již toto množství redukujícího se  $\text{NO}_3$  začalo klesat díky kontinuálnímu ředění stopovače.



Obr. 7 Množství zredukovaného (chybějícího)  $\text{NO}_3$  ve vodě čerpané z DNS 1, vypočítané z poměru  $\text{Br}/\text{NO}_3$  (zdroj: H. Pauwels et al., 1998 b).

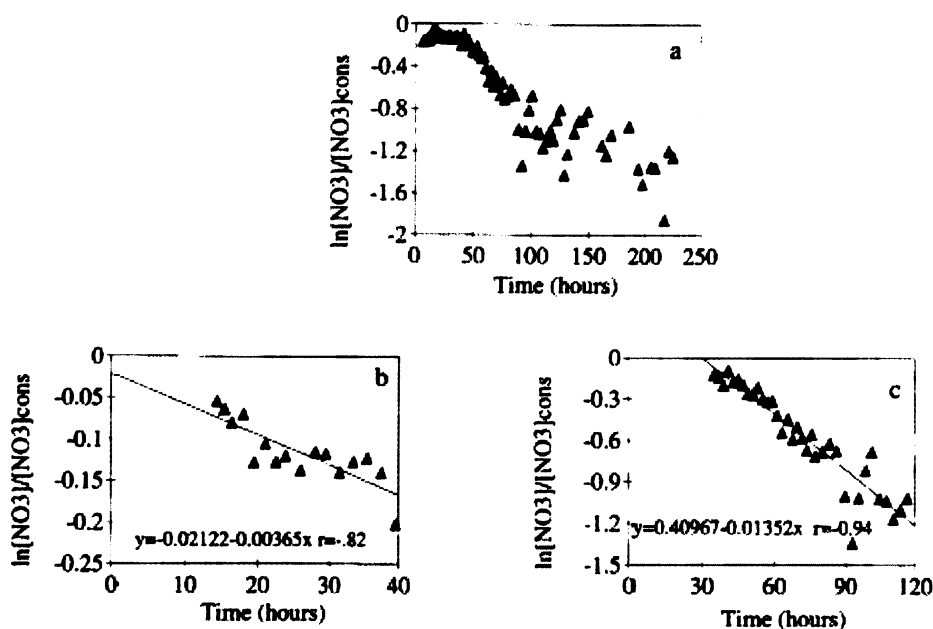
Pro korektní interpretaci těchto výsledků a kalibraci koncentračních grafů byl zvolen koncepční model kolektoru s duální porositou. Geologická pozorování lokality potvrzují v břidlicích dvě generace puklin. V prostředí s vysokou propustností se transport uskutečňuje podél dlouhých (či otevřených) fraktur, jejichž objem je oproti celkovému objemu kolektoru malý, vlastní průlinovou porozitu můžeme považovat spíše za nízkou a transport je relativně rychlý s malou hydrodynamickou disperzí. Toto prostředí se překrývá s prostředím s nízkou propustností, kde většinu fraktur představuje

sít' malých puklin a kde se předpokládá vyšší průlinová porozita a kinematická disperze. Transport je zpomalován výměnami mezi těmito dvěma prostředími. Předpokládá se, že první (stopovač-obsahující) vody objevující se v DNS1 pocházejí hlavně z rychlého transportu skrze velké fraktury. Čím později byl pak vzorek odebrán, tím více času strávila voda a stopovací látka v ní obsažená v nízce-propustném prostředí. Při porovnání celkového transportovaného množství  $\text{NO}_3$  a Br do čerpací studny bylo zjištěno, že 26% z injektovaného  $\text{NO}_3$  chybí, pravděpodobně díky denitrifikačním procesům. Z pozorování a výpočtů vyplynulo, že k hlavní ztrátě  $\text{NO}_3$  dochází v nízce-propustném prostředí.

Protože obsah DOC je ve studnách relativně nízký a v horninové matrix nebyl zjištěn žádný organický materiál, proces heterotrofní denitrifikace zde byl spíše nevýznamný. Hlavní role zde byla přisouzena autotrofní reakci. Byly provedeny jednoduché výpočty pro zhodnocení přítomnosti dostačujícího množství pyritu v horninové matrix kolektoru. Na denitrifikaci 26% injektovaného  $\text{NO}_3$  bylo nutné množství pyritu obsažené v objemu 0,1 m<sup>3</sup> břidlic, což je poměrně málo vzhledem k dostupnosti pyritu na lokalitě. Zdá se, že pyrit zde není limitujícím faktorem.

Koncentrace  $\text{NO}_3$  pak byly graficky znázorněny jako  $\ln(C/C_0)$  versus čas, kde C je koncentrace  $\text{NO}_3$  v čase t a  $C_0$  je koncentrace pokud by k redukci  $\text{NO}_3$  vůbec nedocházelo. V grafu (viz obr. 8 a-c) se ukazují dva vcelku lineární segmenty (s vysokými korelační koeficienty). Jeden pro počátečních 40 h, druhý pro následujících 40-120 h. Absolutní hodnota gradientu (strmost) prvního segmentu je oproti gradientu druhého segmentu (40-120 h) mnohem nižší. To indikuje, že míra denitrifikace s časem stoupá. V pozdějším časovém období už korelace pozorována není. Ze směrnic obou lineárních úseků lze spočítat poločasy redukce 7,9 a 2,1 dní. Tyto hodnoty nám mohou ohraničit interval, kam obecně spadají poločasy denitrifikace na této lokalitě. Pomalejší kinetika denitrifikace odpovídá transportu skrze vysoce-propustné prostředí, zatímco později odebrané vzorky obsahují stopovací látky, jež byly rozptýleny v prostředí s nižší propustností a u kterých proběhla denitrifikace ve větším rozsahu.

Kinetika autotrofních denitrifikačních procesů sledovaných v rámci jiných studií byla obecně pomalejší než v případě lokality Coët-Dan, kde byl odhadnut interval 2,1 – 7,9 dní. Např. v oblasti Fuhrbergu (poblíž Hannoveru) byl poločas mikrobiální denitrifikace oxidací pyritu určen v intervalu 1-2,3 roku (Frind et al. 1990). V oblasti Beuxes byla zjištěna denitrifikační rychlost jen o něco větší než ve Fuhrbergu (Le Bideau, Dudoignon, 1996).



Obr. 8 Znázornění koncentrací  $\text{NO}_3$  jako  $\ln(C/C_0)$  versus čas.  $C$  je koncentrace  $\text{NO}_3$  v čase  $t$  a  $C_0$  je původní koncentrace  $\text{NO}_3$  pokud by k redukcí  $\text{NO}_3$  nedocházelo. (a) celý časový průběh měření; (b), (c) detailní znázornění obou lineárních segmentů (zdroj: H.Pauwels et al., 1998b).

Podle dosavadních záznamů v literatuře patří kinetika autotrofní denitrifikace odhadnutá stopovacím testem na lokalitě Coët-Dan mezi nejvyšší. Míra denitrifikace závisí na více rozličných parametrech a výše zmíněné výsledky potvrzují potřebu experimentálního ohodnocení kinetiky denitrifikace u každého kolektoru zvlášť, výsledky nesmí být extrapolovány od jednoho kolektoru k dalšímu.

Přirozené podmínky denitrifikace mohou být při stopovací zkoušce narušeny injektáží dalších stopovačů společně s  $\text{NO}_3$ . Některé stopovače můžou mít na mikrobiální procesy zpomalovací efekt. Jako inhibitor mikrobiální aktivity byl odhalen např.  $\text{Cl}^-$  (Roseberg et al., 1986). Efekt  $\text{Br}^-$  na denitrifikaci nebyl pozorován (pokusy Grofmana et al., 1995). Vezmeme-li však v úvahu, že koncentrace  $\text{Br}^-$  při stopovací zkoušce nebyla homogenní a že lokálně mohla být mnohem větší, než při pokusech Grofmana, neměl by být v našem případě možný účinek  $\text{Br}^-$  úplně zamítnut. Nicméně však, pokud k nějakému ovlivnění denitrifikace díky  $\text{Br}^-$  došlo, šlo o účinek zpomalovací. To znamená, že výsledky týkající se denitrifikační kinetiky na této lokalitě byly spíše podceněny a v přirozených podmínkách je tato kinetika ještě vyšší.

## 5.12 Studium vlivu denitrifikace a míšení vod v kolektoru na chemické a izotopické složení vody

Podrobněji se tímto tématem zabývá H.Pauwelsová, J.C. Foucher a W.Klopmann ve studii z r.2000(a).

### 5.12.1 Metodika

Pro výzkumy byly opět využity již existující studny a dále vzorkovací vrty na lokalitách Kervidy, La Villeneuve a Stimoës zmíněné výše, zachycující různé hloubky 4-96 m. Vzorky vody byly odebírány několikrát během dvouletého období 1994-1996. Kromě měření klasických fyzikálně-chemických parametrů bylo podstatnou součástí analýz měření obsahů stabilních izotopů ( $\delta^{15}\text{N}$  v nitrátech a elementárním dusíku,  $\delta^2\text{H}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  v molekule vody a  $\delta^{34}\text{S}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$  v síranech) a tritia  $^3\text{H}$ .

### 5.12.2 Výsledky a diskuse

Izotopické složení atomů dusíku poskytuje cenné informace o výskytu denitrifikačních procesů v hlubším kolektoru. Denitrifikace vede k obohacení reziduálního  $\text{NO}_3$  izotopem  $^{15}\text{N}$ . Bohužel, obsah  $\text{NO}_3$  byl ve většině hlubších vrtů příliš malý na to, aby mohl být  $^{15}\text{N}$  vůbec měřen. Pouze ve dvou vrtech (DNS 1, DNS3) se podařilo měřit obsah  $^{15}\text{N}$  v hlubších zónách a skutečně se zde ukázala jasná tendence nabohacení  $^{15}\text{N}$  s vyčerpáváním  $\text{NO}_3$ .

Jak už bylo naznačeno v předchozích kapitolách, v kolektoru jsou pozorovány chemické gradienty koncentrací různých prvků. Koncentrace dusičnanů, Cl, K a dalších prvků s hloubkou spíše klesají, naopak koncentrace volných síranů v hloubce roste.

Hluboké podzemní vody mají také relativně nízké obsahy tritia, což poukazuje na přítomnost dosti staré složky infiltrované před r.1952. Mělké vody ukazují vyšší koncentrace tritia (průměrně 5-9 TU), svrchní kolektor tedy spíše obsahuje mladé vody. Vzorky z lokality Stimöes navíc ukázaly dobrou korelaci mezi daty  $^3\text{H}$  a Cl ( $R=0,85$ ), což nahrává teorii míšení velmi mladých (chloridem i tritiem bohatých) vod infiltrujících během posledních let se staršími vodami (málo chloridů i tritia) vytvořenými před r.1952.

Míra míšení staré (neznečištěné) a mladé vody i rozsah denitrifikace mohou být odhadnuty, je-li známo chemické složení jak staré (bez nitrátů), tak i mladé (nitráty bohaté) vody. Je-li znám obsah tritia staré vody, dle výše zmíněného korelačního vztahu

je možné odhadnout obsah Cl v této staré vodě. Takže např. ze znalosti koncentrace dusičnanů a chloridů infiltrujících vod a hodnoty obsahů Cl<sup>-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup> v jednotlivých hlubokých vrtech pak bylo možno určit (pomocí Cl) rozsah míšení se starou vodou a následně i odhadnout množství vymizelých dusičnanů, tzn. rozsah denitrifikace.

Tento způsob výpočtu míry denitrifikace dal vyšší (ale blízké) výsledky než výpočet rozsahu denitrifikace z přebytku elementárního dusíku. To by dobře korelovalo s faktem, že denitrifikace nemusí nutně vést k produkci N<sub>2</sub>, ale může se částečně zastavit vytvořením N<sub>2</sub>O. Je zajímavé zaznamenat, že dvě odlišné výpočetní metody vedou ke stejným závěrům. Přestože tyto hodnoty jsou prozatím pouze odhady, potvrzují význam denitrifikace v této oblasti.

### 5.13 Shrnutí výsledků studia denitrifikačních procesů v povodí Coět - Dan

- Od r.1989 koncentrace NO<sub>3</sub> v povodí Coět-Dan překračovaly v zimních měsících v povrchových vodách 100 mg/l, v podzemních vodách dosahovaly až 200 mg/l.
- V přítomném kolektoru můžeme odlišit 2 typy prostředí, jenž se liší typem porozity a svou funkcí. Svrchní zóna má spíše průlinovou porozitu a akumulaci funkci. Spodní část je tvořena zdravými břidlicemi s pyritem, má spíše puklinovou porozitu a transportní roli.
- V břidlicích roste obsah pyritu s hloubkou. Dále byla zjištěna přítomnost dalších sulfidických minerálů: markazitu, sfaleritu a arsenopyritu. Také byly nalezeny sekundární síranové minerály jarosit a natroalunit.
- Vody s vysokým obsahem NO<sub>3</sub> se nacházejí v nejmělkých částech kolektoru podzemních vod. Oproti hlubším vodám jsou bohatší i na chloridy. Hlubší vody mají koncentrace NO<sub>3</sub> velmi nízké, někdy pod mezí detekce. Mělké podzemní vody mají kontinuálně zvýšené koncentrace NO<sub>3</sub> oproti povrchovým vodám. Hlubší vody vykazují významně zvýšené koncentrace síranů.
- Obsahy izotopů <sup>18</sup>O a <sup>2</sup>H poukazují na stejný původ většiny podzemních vod. Obsahy tritia <sup>3</sup>H v mělkých vodách s nitráty jsou oproti hlubším vodám vyšší. Snížení koncentrace dusičnanů v hlubokých vodách může být částečně vysvětleno míšením (ředěním) znečištěné mladé vody se starou neznečištěnou vodou.
- Díky změnám v poměru NO<sub>3</sub><sup>-</sup>/Cl<sup>-</sup> hlubokých vod oproti mělkým se usuzuje nejen na jednoduché míšení mezi vodami ale i na probíhající denitrifikační procesy. Pro

ně jsou na studovaném území vhodné geochemické podmínky. Produktem redukce dusičnanů zde byl zjištěn elementární dusík  $N_2$  a zčásti  $N_2O$ . Vyplývá to hlavně z poměru  $N_2/Ar$ , který je oproti rovnovážnému stavu významně zvýšený.

- V povodí Coět-Dan byl zkoumán autotrofní i heterotrofní proces denitrifikace. Možnost autotrofní denitrifikace vyplývá z poměrně vysokého obsahu pyritu v horninách a přítomnosti katalyzujících bakterií *Thiobacillus denitrificans* ve vzorcích fluid. K denitrifikaci zde mohou katalyticky přispět i pevné formy kovů Pb a Cu kumulující se zde v břidlicích. Následným srážením sekundárních síranových minerálů jarositu a natroalunitu zřejmě dochází k odebrání části volných síranových iontů vzniklých denitrifikací.
- Na heterotrofní denitrifikaci poukazuje zvýšené množství  $CO_2$  ve vzorcích a přítomnost heterotrofních bakterií. Jako energeticky vhodný akceptor elektronů pro oxidaci organického materiálu se totiž nabízí  $NO_3^-$ . Tento typ denitrifikační reakce byl v některých dalších kolektorech popsán častěji než autotrofní proces. Pozorování uskutečněná v povodí Coět-Dan ukazují, že zde mohou probíhat obě reakce zároveň (autotrofní i heterotrofní denitrifikace), ale nebylo možné definovat množství redukováných nitrátů tím kterým procesem.
- Byla řešena otázka možnosti vyčerpání pyritu na lokalitě. V celém povodí by tak ve vrstvě břidlic skrze autotrofní denitrifikaci mohlo být zredukováno až  $320 \cdot 10^4$  tun  $NO_3^-$ . To je více než 4000krát víc než činí roční nadbytek  $NO_3^-$  ve zkoumaném povodí. Protože je však denitrifikace proces velmi rychlý a množství pyritu je prostorově variabilní, lokálně může alespoň ve svrchních částech kolektoru dojít k rychlému vyčerpání.
- Při stopovací zkoušce, kdy byla jako stopovač použita směs konzervativního  $Br^-$  a  $NO_3^-$ , bylo zjištěno, že hlavní transport vody probíhá hlubší zónou kolektoru. Porovnáním celkového transportovaného množství  $NO_3^-$  a  $Br^-$  do čerpací studny bylo zjištěno, že 26% z injektovaného  $NO_3^-$  chybí, zřejmě díky denitrifikaci. Poločas denitrifikace byl odhadnut na interval 2,1-7,9 dní. Podle dosavadních záznamů v literatuře patří kinetika autotrofní denitrifikace odhadnutá stopovacím testem na lokalitě Coět-Dan mezi nejrychlejší.
- Pozdější studie se podrobněji zabývali izotopickým složením vod kolektoru. Denitrifikace vede k obohacení reziduálního  $NO_3^-$  izotopem  $^{15}N$ . Pouze ve dvou

vrtech však bylo realizovatelné změřit obsah  $^{15}\text{N}$  v hlubších zónách a ukázala se jasná tendence nabožení  $^{15}\text{N}$  s vyčerpáním  $\text{NO}_3$ .

- K výpočtu rozsahu denitrifikace bylo použito dvě rozdílné metody. První počítala míru denitrifikace z údajů o přebytku elementárního dusíku. Druhá využila odhadu rozsahu míšení starých a mladých vod. Obě metody daly podobné výsledky.

## 6 Výzkum denitrifikace v ČR

V devadesátých letech byly na několika experimentálních zemědělských lokalitách na Českomoravské vrchovině a v Polabské nížině provedeny studie odhadu plynných emisí N z obhospodařované půdy do ovzduší. V rámci těchto studií byl proveden i výpočet ztrát dusíku denitrifikací, za použití nelineárního matematického modelu. Výsledky modelování poukazují na relativně velké ztráty N ve formě oxidu dusného, uměrné hodnotě cca 30 kg N / ha / rok ve formě N<sub>2</sub>O., tzn. pro celkové ztráty N denitrifikací (včetně N<sub>2</sub>) přibližně 930 kg N / ha / rok (Skořepová, 1997).

Průzkumu denitrifikace na konkrétní lokalitě se u nás detailněji věnovala ve své disertační práci Daniela Michková (Denitrifikační procesy v zemědělsky znečištěné oblasti Mělnicka, Praha 2002). Práce byla věnována studiu přirozené denitrifikace v intenzivně zemědělsky znečištěné oblasti Mělnicka. První etapou bylo ověření metodiky regionálního vymezení území s probíhající denitrifikací., jež byla prezentována v etapové zprávě úkolu Vav (VaV/510/4/98, Rosendorf et al., 1998). Analýzou archivních dat byla tímto postupem vybrána oblast v prostoru soutoku Vltavy a Labe jižně od Mělníka, na kterou pak bylo zaměřeno detailní studium.

Ve druhé etapě byly na vybrané lokalitě v již existujících vrtech opakovány analýzy vod a výluhy ze vzorků půdy. Ve vodách byla analyzována přítomnost denitrifikačních bakterií (*Pseudomonas*, *Micrococcus*, atd.) a dále provedeny základní fyzikálně chemické rozbory (hlavní ionty, Fe a Mn celk., NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, <sup>15</sup>N atd.). Ve výluzích vzorky půd byly stanoveny obsahy NO<sub>3</sub><sup>-</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a <sup>15</sup>N. Opakované výsledky potvrdily vhodnost vybrané lokality a prokázaly redukční prostředí s probíhající denitrifikací. Chemické analýzy podzemních vod potvrdily velmi nízké koncentrace NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (< 2 mg/l), zvýšené koncentrace Fe (>1 mg/l), obohacení zbytkových dusičnanů izotopem <sup>15</sup>N. Ve výluzích půd byly velmi nízké koncentrace NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a hodnoty <sup>15</sup>N se zvyšovaly s hloubkou půdního profilu.

Aby bylo možné vyloučit hypotézu poklesu dusičnanů míšením s povrchovou vodou, byl pro oblast vytvořen matematický model proudění. Model vyloučil infiltraci povrchové vody z řek do kvartérní podzemní vody, jež by mohla způsobit naředění podzemní vody říční vodou, která je znečištěná dusičnany velmi málo. Dále byla vyloučena na základě chemických analýz komunikace kvartérního a křídového kolektoru. I zde by totiž míšením vod z obou kolektorů mohlo dojít k vyrovnání

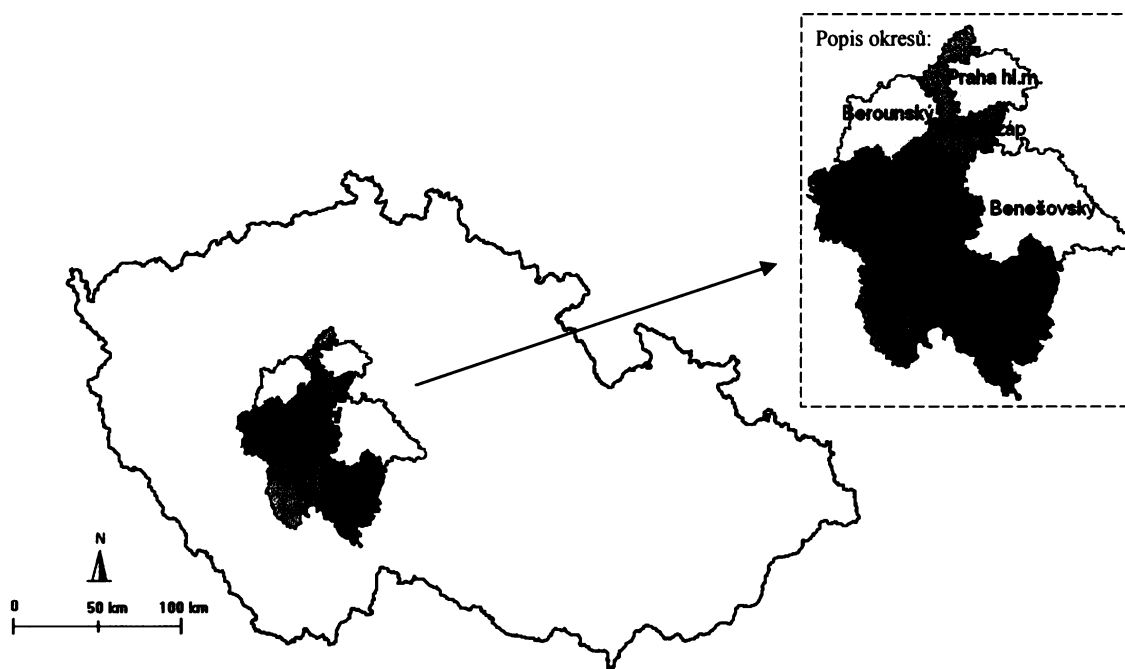


koncentrací dusičnanů v obou zvodních. Křídový kolektor doposud dusičnany kontaminován nebyl. Závěrečnou částí bylo hydrochemické modelování. Vstupními hodnotami tohoto modelu se stala data z předešlého hydraulického modelování, dále pak byly použity bilance množství vstupů dusíkatých látek ve formě suché a mokré depozice. Modelováním byla provedena simulace distribuce dusíkatých látek v celém půdním profilu, spotřeby dusíkatých látek během vegetačního období, množství denitrifikovaného a vyluhovaného  $\text{NO}_3^-$ . Výsledky na sledované lokalitě doložily v kvartérních fluviálních sedimentech, překrytých málo propustnými aluviálními uloženinami, intenzivní denitrifikaci.

## 7 Charakteristika zájmového území v Čechách

### 7.1 Lokalizace a vymezení území

Zájmová oblast se nachází na území Středočeského a Jihočeského kraje. Plocha, ve které se nacházejí studované hydrogeologické objekty má poměrně velkou rozlohu, zhruba 1300 km<sup>2</sup>. Severní hranice tohoto území přibližně odpovídá jižnímu okraji hlavního města Prahy. Odtud v pásu o proměnlivé šířce 5 až 35 km pokračuje dále na jih až téměř k Písku. Studované objekty jsou lokalizovány v katastrálním území celkem 259 obcí v osmi okresech (okres je v současnosti sice již zanikající jednotkou, avšak pro podrobnější představu vhodná), Největší podíl těchto vrtů se nachází v okresech Praha-západ (141 vrtů), Příbram (265) a Písek (265). Podrobněji ukazuje lokalizaci území se studovanými vrty v rámci ČR a okresů obr. 1. 9



Obr. 9 Lokalizace území se studovanými vrty v rámci ČR a okresů.

### 7.2 Morfologie

Podle geomorfologického členění České Republiky (Boháč, Kolář; 1996) náleží převážná část studovaného území do Česko-moravské subprovincie, do oblasti Středočeské pahorkatiny. , jež je zde zastoupena celky Benešovské, Vlašimské a

Táborské pahorkatiny. Menší část území na severu pak patří do subprovincie Poberounské, nalézá se v celku Pražské plošiny a Brdské vrchoviny.

Středočeská pahorkatina má vcelku jednotvárný reliéf s četnými drobnými tvary. Elevace v terénu jsou tvořeny proterozoikem a starším paleozoikem metamorfovaných ostrovů. Nadmořská výška kolísá v rozmezí 250 – 550 m, nejnižše položené je Vltavské údolí, nejvyšší vrcholy dosahují přes 600 m (Pteč 633 m, Skalky 692 m). Pražská plošina má parovinný reliéf, který je zvýrazněn zářezy Vltavy a jejími přítoky. Průměrná nadmořská výška je zde 350 – 400 m. Brdská vrchovina má pestřejší a členitější reliéf, v zájmovém územím je zastoupena tzv. Příbramskou pahorkatinou, nadmořské výšky se zde pohybují okolo 450 - 500 m.

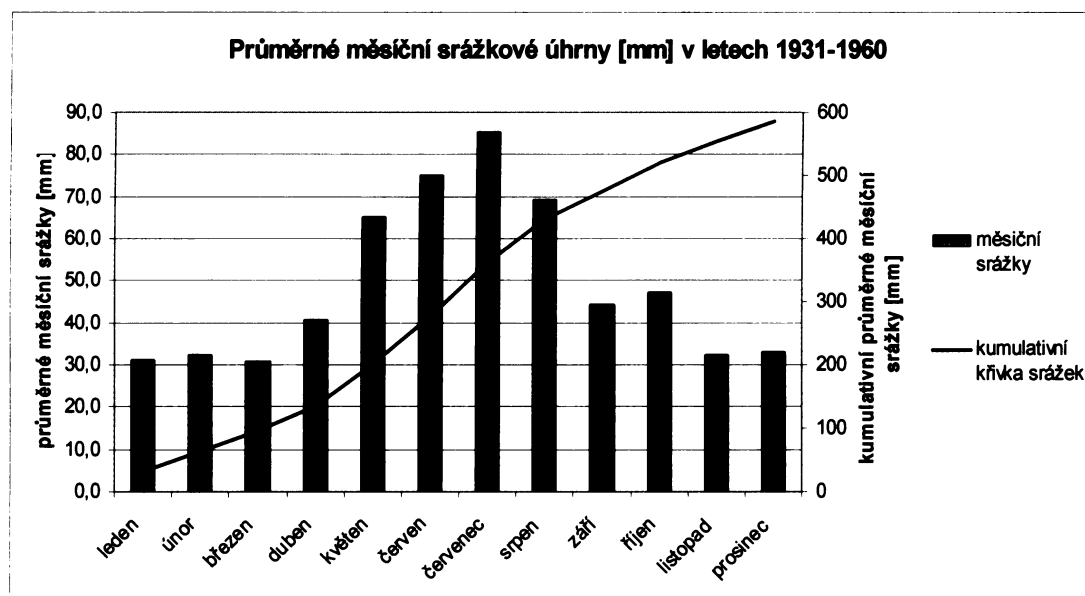


Obr. 10 Pohled na krajinu západně od Řevnic (SZ část studovaného území).

### 7.3 Klimatické poměry

Klima této oblasti je mírně teplé, ve vyšších polohách pahorkatin mírně vlhké. Dle dat z let 1930 – 1960 kolísaly tehdejší průměrné roční teploty vzduchu mezi 7 a 8 °C. Průměrné letní teploty (vegetační období duben-září) dosahovaly 13 až 15 °C. Průměrné teploty zimního období (vegetační klid říjen-březen) byly 1,5 °C. Nejteplejším měsícem byl červenec (16,5 až 18,5°C), nejchladnějším leden (-2,5 až -3,5 °C). Průměrné roční úhrny srážek se v zájmovém území pohybovaly od 500 – 700 mm. V letním období byly vyšší a kolísaly mezi 340 a 460 mm. V zimním období se

pohybovaly mezi 170 a 280 mm. Nejvíce srážek spadne v červenci, nejméně v lednu a březnu.



Obr. 11 Průměrné měsíční srážkové úhrny (data z 11 srážkoměrných stanic nacházejících se v zájmové území nebo v těsné blízkosti, zdroj: Hazdrová et al., 1983, 1984).

## 7.4 Hydrologické poměry

Největším tokem na studovaném území je řeka Vltava. Linie jejího koryta prochází středem oblasti, řeka teče severním směrem. Tok se zde nachází ve své střední části. Je ovlivněn přehradami vltavské kaskády, na zájmovém území se nachází vodní nádrže Orlík, Kamýk, Slapy, Štěchovice, Vrané. Hlavními přítoky Vltavy v území jsou (po proudu) levostranné: Otava, Líšnický potok, Kocába, Bojovský potok a Berounka, pravostranné: Hrejkovický potok, Brzina, Mastník, Sázava a Záhořanský potok. Otava má na tomto území ještě dva významné levostranné přítoky Lomnici a Skalici. V jižní části oblasti se nachází několik větších rybníků (kol. HMÚ, 1967).

## 7.5 Geologická charakteristika území

Převzato z: Chlupáč 2002, mapový server ČGU ([www.cgu.cz](http://www.cgu.cz)), Hazdrová et al., 1983, 1984

Zájmové území se nachází v centrální části Českého masivu. Severní okraj náleží středočeské oblasti (tepelsko-barrandienské) a jižní okraj moldanubiku. Mezi nimi prostupují intruzivní tělesa středočeského plutonu, jež zaujímá největší plochu studovaného území. Podloží převážné části studované oblasti má krystalinický charakter. Právě krystalinický podklad je důležitým společným rysem pro srovnávané oblasti Bretaně a jižních Čech.

Středočeská oblast je zde zastoupena proterozoickými a paleozoickými horninami. Nejseverněji na území se vyskytují horniny pražské pánve. Na severozápadě jsou to převážně vápence a břidlice silur-devonského stáří, na některých místech kontaktně metamorfované. Jejich společným rysem je vyšší obsah Ca než tomu je u hornin zbytku studované oblasti. V rámci pražské pánve se v pásu JZ-SV směru vyskytují i jemnozrnné ordovické horniny (jílovce, břidlice, prachovce, jemnozrnné droby a rohovce).

Dále na jihovýchodě vystupují starší proterozoické horniny štěchovické a kralupsko-zbraslavské skupiny. Jedná se hlavně o tmavé jílové břidlice, prachovce, droby a vulkanické produkty. Tektonická stavba barrandienského proterozoika se vyznačuje vrásovými strukturami. Nejjižnějším pruhem směru kralupsko-zbraslavské skupiny táhnoucím se v JZ-SV je tzv. jílovské pásmo, tvořené převážně metamorfovanými vulkanity. Pokračuje a zasahuje až do pláště středočeského plutonu, někdy bývá řazeno mezi tzv. „ostrovni zónu“ (viz níže).

Největší část území tedy náleží složitému komplexu středočeského plutonu, jehož vznik je spjat s variskými horotvornými procesy. Jeho opakované intruze pronikaly k povrchu zřejmě podél významné diskontinuity – středočeského švu, který odděluje kru Barrandienu od kry Moldanubika. Horniny plutonu jsou na lokalitě reprezentovány granitoidy (převážně granity, granodiority a v menší míře tonality) permo-karbonského stáří. Konkrétně na území nalezneme magmatity skupiny sázavské, blatenské, maršovické a tzv. Čertova břemene.

Horniny plutonu kontaktně metamorfovaly své okolí a nesouvislé zbytky tohoto pláště tvoří zónu tzv. metamorfovaných ostrovů. Nalezneme zde velmi mnoho typů hornin postižených střední až silnou metamorfózou. Na východě se vyskytují migmatity a rohovce křečovického ostrova. Uprostřed oblasti se objevují ortoruly a metasedimenty sedlčansko-krásnohorského ostrova. Na jihozápadě jsou to výskyty hornin mirovického ostrova, převažně ortorul (ale i břidlic, fylitů, metaandezitů či metabazaltů).

Nejjižnější cíp území náleží metamorfovaným jednotkám moldanubika, jsou zde reprezentovány např. gřohlskou skupinou. Nalezneme zde hlavně ruly a migmatity.

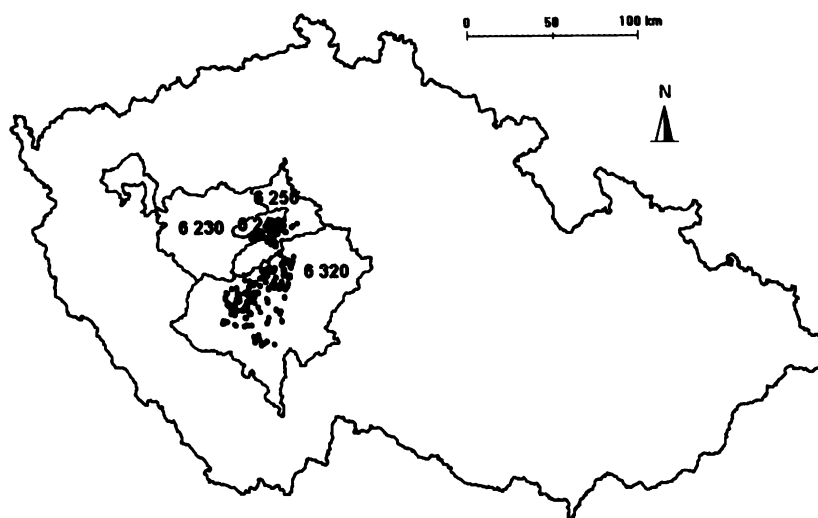
Z kvartérních sedimentů je zde zastoupeny různé genetické typy: fluviální, deluviální, a eolické. Tvoří většinou nesouvislé a různě mocné pokrývky uloženin. Nejvýznamnější z hlediska mocnosti a rozšíření jsou fluviální uloženy údolních niv. Vyskytují se především v plošších otevřených údolích vodních toků, zvláště pak na

soutocích. Převládajícím litologickým typem jsou písky a štěrky různé zrnitosti (o mocnosti obvykle do několika m), kryté povodňovými hlínami.

## 7.6 Hydrogeologické poměry

Hydrogeologický průzkum byl na studovaném území v minulosti realizován ve velkém rozsahu, vyznačuje se ovšem určitou nerovnoměrností. Zatímco mělkých hydrogeologických vrtů (o hloubce zhruba do 40 m) zkoumajících přípovrchovou zónu zde bylo provedeno poměrně dost, spíše nedostatečný je počet hlubokých vrtů. Poměrně nejlépe je prozkoumáno proterozoikum Barrandienu. Naproti tomu oblast moldanubika na jihu území se vyznačuje nerovnoměrně rozptýlenými vrtnými pracemi (Hazdrová et al., 1983,1984).

Dle nové hydrogeologické rajonizace České republiky (Olmer et al., 2006) zasahuje studované území do celkem čtyř rajónů: 6230 (Krystalinikum, proterozoikum a paleozoikum v povodí Berounky), 6240 (Svrchní silur a devon Barrandienu), 6250 (Proterozoikum a paleozoikum v povodí přítoků Vltavy) a 6320 (Krystalinikum v povodí Střední Vltavy). Největší počet studovaných vrtů se nachází v rajónu č. 6320. Tyto rajóny mají některé společné hydrogeologické charakteristiky. V prostředí převažuje puklinová propustnost, výjimku tvoří severní část území, kde nalézáme puklinovo-krasový typ propustnosti v silurských a devonských vápencích. Transmisivita prostředí je nízká,  $< 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$ . V přítomných kolektorech je hladina podzemní vody většinou volná. Mineralizace vod se pohybuje v kategorii od 0,3 – 1 g/l. Převažující chemický typ vod je Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>.



Obr. 12 Znárodnění hydrogeologických rajónů, ve kterých se nachází studované objekty.

Zájmové území jako celek je tedy charakteristické spíše monotónními hydrogeologickými poměry. Tato jednotvárnost je dána tím, že komplexy hornin se vyznačují téměř výhradně puklinovou propustností. Živější oběh puklinové podzemní vody lze očekávat pouze v zóně zvětrání a přípovrchového rozvolnění puklin nebo na otevřených, hlouběji zasahujících zlomech regionálního dosahu. Významnější akumulace podzemní vody se zdroji využitelnými k vodovodnímu zásobování větších celků pitnou vodou se zde vyskytují pouze v rozsáhlejších a mocnějších kvartérních fluvialních náplavech, zvláště pak ve štěrkopískových kolektorech údolních niv některých toků (Hazdrová et al., 1983,1984).

## **7.7 Hospodářství**

### **7.7.1 Vývoj**

Pro celé zájmové území byla v minulosti charakteristická zemědělská výroba a potravinářství. Severní část oblasti měla o něco průmyslovější ráz (ovlivnění blízkostí hlavního města, těžbou nerostných surovin, rozvojem strojírenství). Na jihu oblasti patřily mezi tradiční odvětví mj. lesnictví a rybnářství.

Období 50. let negativně ovlivnilo způsob života na venkově v celém státě. Důsledkem násilné kolektivizace zemědělství byla jeho přeměna na zemědělskou velkovýrobu s velmi negativními dopady na krajinu a půdu. Kategorizací sídel docházelo zvláště na jihu území k vyliďnění některých menších obcí, které byly odsouzeny k postupné přeměně na chalupářská sídla.

### **7.7.2 Chov a rostlinná výroba**

V živočišné výrobě byl vždy významný chov skotu, drůbeže a prasat ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)).

Procentuální zastoupení zemědělské půdy vůči celkové rozloze ukazuje pro roky 1976 a 1984 tabulka 4. Dále je zde vidět i podíl orné půdy a zemědělsky využívaných luk na zemědělské půdě. Distribuci jednotlivých plodin na orné půdě v těchto letech pak ukazuje tabulka 5. Vše zde nalezneme v měřítku celé republiky, středočeského a jihočeského kraje. Jako příklad poměrů v menším správním celku udává tato tabulka informace i pro písecký okres. Z tabulky je vidět, že zastoupení zemědělské půdy i rozvržení orné půdy a luk bylo v České republice v obou obdobích podobné. Stejně poměry panovaly i v jihočeském kraji. V kraji středočeském bylo zastoupení

zemědělské půdy i podíl orné půdy vyšší. Během let lehce stoupalo pěstování olejnin (řepky), naopak klesala produkce brambor a luštěnin.

	1994							
	ČR	StČ	JČ	Písek	StČ	JČ	Písek	StČ
<b>Zastoupení zemědělské půdy</b>	56,2	60,7	57,8	55	55,2	61,3	55,5	55
<b>Orná půda</b>	75	85,9	70,8	75	75,3	84,2	74,2	75
<b>Louky, pastviny, sady</b>	25	14,1	29,2	25	24,7	15,8	25,8	25

Tab. 4 Procentuální zastoupení zemědělské půdy a její rozdělení mezi ornou půdu a louky v měřítku ČR, střeodočeského kraje (StČ), jihočeského kraje (JČ) a okresu Písek (zdroj: Český statistický úřad, ZA Písek)

	1994							
	ČR	StČ	JČ	Písek	StČ	JČ	Písek	StČ
<b>Obiloviny</b>	54,5	55,3	55,8	58,1	51,5	51,7	51,8	55,8
<b>Brambory</b>	4,7	3,3	8,61	8,1	4	3	7,2	7,8
<b>Luštěniny</b>	2,1	2,1	1,8	2,2	1,9	1,6	1,4	1,5
<b>Řepka</b>	1,3	1,2	1	1,6	2,6	2,3	2,9	3,9
<b>Ostatní (krmiva, zelenina, technické plodiny,)</b>	37,4	38,1	32,8	30	40	36,7	41,4	31

Tab. 5 Procentuální rozdělení osevní plochy mezi jednotlivé plodiny v měřítku ČR, střeodočeského kraje (StČ), jihočeského kraje (JČ) a okresu Písek (zdroj: Český statistický úřad, ZA Písek).

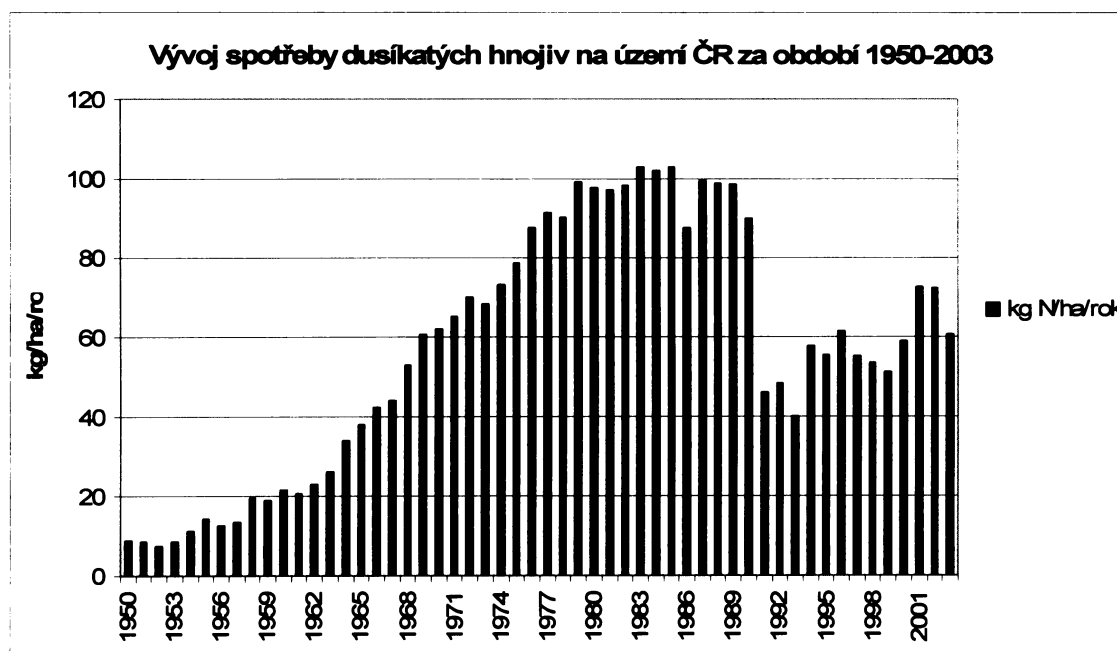
### 7.7.3 Aplikace hnojiv

Vývoj spotřeby dusíkatých hnojiv od roku 1950 do roku 2003 v České republice znázorňuje obr. 13. Jak vyplývá z tohoto grafu, množství dusíkatých hnojiv po prudkém pádu po roce 1990 začíná opět stoupat. Prognóza vývoje vstupu dusíku ze zemědělské činnosti v horizontu roku 2015 je zatížena podobnou nejistotou s jakou pracujeme v případě vstupu z atmosférické depozice. Intenzita zemědělské výroby coby zdroje vstupu dusíku je ovlivňována těžko předvídatelným souborem ekonomicko-politických



faktorů. Vzhledem k trendům, které definuje zemědělská politika Evropské Unie můžeme se značnou dávkou jistoty tvrdit, že vstup dusíku z živočišné výroby bude klesat.

Získat podrobnější informace o hnojení v jednotlivých krajích nebo dokonce okresech se mi nepodařilo. Ve zprávě z rozsáhlého geologického průzkumu (Skořepa, 1981) jsem však našla některá data o dávkování hnojiv pro oblast středočeského plutonu, jež zaujímá významnou plochu zájmové oblasti. V roce 1980 zde byla průměrná spotřeba průmyslových hnojiv 264 kg čistých živin (P+K+N dohromady) na 1 ha orné půdy. Průměrné dávky organických hnojiv na 1 ha byly tyto: slamnatý hnůj 43 t, kejda 425 hl, močůvka 277 hl, silážní šťáva 120 hl. Organická hnojiva se aplikovala hlavně k okopaninám, technickým plodinám a v menší míře i k obilovinám.



Obr. 13 Vývoj spotřeby dusíkatých hnojiv na území ČR za období 1950-2003 (zdroj: statistická data Ministerstva zemědělství).

## **8 Metodika analýzy dat a vyhledávání lokalit s potenciální možností denitrifikace**

Cílem této práce s daty bylo zjistit v podzemních vodách na lokalitě základní chemické charakteristiky a vývojové trendy koncentrací dusičnanů. Dalším úkolem bylo dojít v zájmové oblasti k určitému vytipování lokalit s možností průběhu denitrifikačních procesů. Při své práci jsem postupovala podle podobné metodiky, kterou ve své disertační práci použila D. Michková.

### **8.1 Původ dat a jejich charakteristika**

Pro potřeby své diplomové práce jsem obdržela dvě databáze dat z vrtů. Území, na kterém se nacházejí tyto objekty, byla popsáno v kapitole 7. Zdrojem dat je Geofond České geologické služby. Tabulkové databáze byly Geofondem pro výzkumné účely jiných studentů poskytnuty vedoucímu mé diplomové práce již v předchozím období.

Obě databáze obsahují informace ke stejným objektům, liší se typem informací. První databáze obsahuje informace o lokalizaci (souřadnice) a nadmořské výšce jímacích objektů, zařazení do příslušného katastrálního území obce, zařazení do okresu, povodí a hydrogeologického rajónu. Dále jsou zde informace o některých technických parametrech (hloubce vrtu, intervalu otevřenosti), účelu objektů, zadavatelských konstrukce objektu, roku uzavření objektu atd. Data nejsou kompletní pro všechny objekty

Druhá databáze obsahuje výsledky chemických analýz vzorků vody provedených na těchto vrtech v časovém období 1950-1992 (z období staršího než rok 1960 a mladšího než 1990 jich však pochází minimum). Soubor obsahuje datum odběru vzorku, názvu laboratoře. Z fyzikálně-chemických parametrů jsou zde údaje o teplotě vzorku, pH, celkové mineralizaci, aciditě a alkalitě, chemické spotřebě kyslíku, koncentracích hlavních kationů, anionů (tedy i dusičnanů), dusitanů, amonných iontů a některých kovů. Tyto data jsou vcelku kompletní, k dispozici zhruba pro 70-90% objektů. U zhruba 40% objektů jsou údaje o fosforečnanech, křemičtanech a fluoridech. Organické látky, těžké kovy a stopové prvky u převážné většiny objektů stanoveny nebyly. U malého počtu objektů (9 %) jsou k dispozici 2 analýzy různého data.

## 8.2 Propojení databází a třídění dat

Aby bylo možné s daty dále uceleně pracovat, bylo nutné oba soubory dat propojit. Propojovacím prvkem společným pro obě databáze bylo tzv. "číslo hydrogeologického bodu". K propojení jsem využila funkce programu MapInfo Professional 4.1. Tento program jsem při své práci využívala i nadále, např. pro některé prostorové analýzy a třídění dat.

Propojením mi tudíž vznikla jedna velká databáze se všemi již zmíněnými kategoriemi údajů. Po propojení databází obsahoval výsledný soubor údaje ze 708 analýz z celkem 651 objektů (u 57 objektů byly k dispozici 2 analýzy různého data).

Výhodou údajů z geofondu je velká četnost dat, která studované území pokrývají vcelku rovnoměrně. Jak již však bylo zmíněno výše, data pochází z poměrně dlouhého časového období (více než 40 let). V takovémto dlouhém časovém úseku a u takového množství dat lze předpokládat, že při zpracování výsledků analýz a jejich následném, možná i několikerém přepisování, kdy postupně vznikala souhrnná databáze, mohlo dojít k některým chybám při jejich zápisu. Dále není jisté, zda v každém případě byla kontrolována správnost analýzy, např. metodou ověření podmínky elektroneutality. Při takové četnosti dat není dost dobře možné zpětně dohledat jednotlivé staré protokoly z odběru vzorků a laboratorního zpracování. Abych však toto možné riziko nesprávných údajů eliminovala na minimum, rozhodla jsem se k určitému protřídění dat na základě několika kritérií, které byly v mých podmínkách proveditelné.

V prvním kroku jsem se rozhodla vyřadit z databáze ty analýzy, které nesplňují podmínku elektroneutality. Ta je splněna v případě, že:

$$[ | \Sigma \text{ kat} - \Sigma \text{ an} | / (\Sigma \text{ kat} + \Sigma \text{ an}) ] \times 100 \leq 5 \% ^*) , \text{ kde:}$$

$\Sigma \text{ kat}$ ...sumární součet ekvivalentových koncentrací hlavních kationtů

$\Sigma \text{ an}$ ....sumární součet ekvivalentových koncentrací hlavních aniontů

Tímto způsobem bylo vyřazeno celkem 235 analýz.

Druhým krokem bylo porovnání (již v databázi existujících) údajů o celkové mineralizaci se mnou znovu spočítanými hodnotami mineralizace z přítomných

---

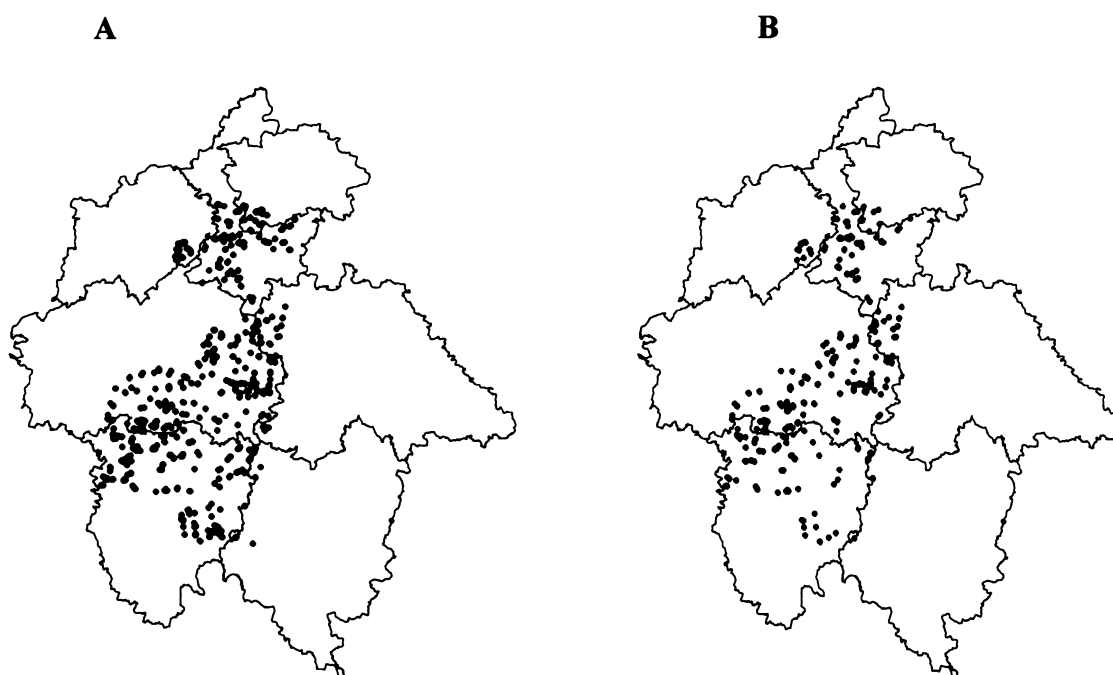
<sup>\*)</sup> Procentuální limit při posuzování hydrochemických analýz bývá obvykle přísnější.

chemických dat koncentrací prvků. Lišily se hodnoty více jak o 5 %, byla analýza z databáze také vyřazena. Takto jsem vyřadila 142 analýz.

Poslední fází bylo vyřazení několika analýz s anomálně vysokými koncentracemi železa a dusičnanů. Za anomální jsem považovala koncentrace železa nad 20 mg/l a koncentrace dusičnanů nad 300 mg/l. Takto bylo vyřazeno ještě 11 analýz.

Takto vyříděný soubor dat obsahoval již pouze **320** (45 %) analýz z celkem **313** jímacích objektů (u 7 objektů byly k dispozici 2 analýzy různého data) z let **1959–1990**.

Na obr.14 je vidět situace rozmístění objektů na území před a po vyřídění.



Obr. 14 Distribuce dat z vrtů na studovaném území – A: původní data, B: po vyřídění analýz.

### 8.3 Skalní podloží jednotlivých objektů

Po protřídění databáze byly pro každý z jímacích objektů pomocí interaktivní geologické mapy (mapový server ČGU, [www.cgu.cz](http://www.cgu.cz), geovědní vrstvy s měřítkem 1:50 000) postupně dohledány a do databáze připojeny základní informace o horninách skalního podkladu, popř. i o typu kvartérního pokryvu, byl-li přítomen. Jednalo se o mnoho různých druhů hornin typu "hard-rock" převážně proterozoického a paleozoického stáří, v jediném případě byly zjištěny i horniny křídového stáří. Pro další práci jsem rozdělila vrty podle horninového typu do 8 skupin. Jako hlediska

k zařazení posloužily v první řadě petrografické parametry a geneze, společným znakem v jednotlivých skupinách je i stáří hornin. Kategorie byly následující:

1. Středně až silně metamorfované převážně neoproterozoické a některé spodnopaleozoické horniny  
*Převažující typy:* metabazalty, metaandezity, metadacity, metaryolity, migmatity, ortoruly, rohovce
2. Nemetamorfované nebo slabě metamorfované zpevněné sedimenty proterozoika  
*Převažující typy:* břidlice, prachovce, droby
3. Silně prokřemenělé metamorfované sedimenty kambria  
*Převažující typy:* rohovce, metapískovce, metandezity, metadacity, metatrachyty
4. Zpevněné a metamorfované jemnozrné ordovické sedimenty  
*Převažující typy:* jílovce, břidlice, prachovce, jemnozrné droby, rohovce
5. Horniny s vyšším podílem Ca silurského a devonského stáří  
*Převažující typy:* vápence, břidlice, erlány
6. Prevariské (nemetamorfované) vulkanity  
*Převažující typy:* granity, ryolity, dacity, andezity, tufy
7. Plutonity (granity a granitoidy) variského původu  
*Převažující typy:* granity, granodiority, tonality, diority
8. Křídové horniny  
*Typy:* jílovec, prachovec, pískovec, konglomerát

## 8.4 Využití území

Aby bylo možné dívat se na data z různých hledisek, bylo nutné ke každému vrtu zjistit (alespoň obecně), jak je využíváno území, ve kterém je situován. K tomu mi posloužil informační soubor polygonálních vrstev CORINE, charakterizující landuse České republiky (zdroj: VÚV Praha). Tento soubor obsahuje celorepublikové polygonální vrstvy lesů, luk a pastvin, mokřadů, zemědělsky využívaného území, území v zástavbě, vodstva aj. V GIS programu MapInfo jsem provedla rozdělení vrtů celkem do 4 skupin dle využití daného území (lesy, zemědělsky využívaná půda, území v zástavbě, louky a pastviny). Ve skupině louky a pastviny se ocitl minimální počet vrtů, proto jsem s touto skupinou dále nepracovala.

## **8.5 Základní analýza dat**

Po této přípravě a úpravách databáze již bylo možné začít pracovat s vlastními daty. Pro celý soubor bylo provedeno rozdělení analýz dle stáří do pětiletých časových intervalů a byla sledována jejich časová distribuce. Dále bylo určeno průměrné stáří analýzy. Pro základní představu o chemickém složení vod byly pro celý soubor dat zjištěny střední hodnoty (průměr, medián) pH a koncentrací hlavních iontů.

Dále už jsem se podrobněji zabývala pouze koncentracemi dusičnanů a dvojmocného železa, kde jsem základní statistické veličiny (směrodatná odchylka, maximum, minimum, kvartily) počítala pro každý typ území (zemědělská půda, lesy, zástavba) zvlášť.

$\text{Fe}^{2+}$  bylo sledováno proto, že jeho zvýšené obsahy mohou signalizovat probíhající denitrifikaci. Údaje o železu jsou v dalších fázích mé práce přímým vodítkem při výběru konkrétních objektů s potenciální možností denitrifikace. Protože se však domnívám, že samotný landuse nemá na koncentrace železa pravděpodobně zásadní vliv, připojila jsem k těmto údajům i výpočet středních hodnot koncentrací železa v závislosti na litologickém typu, ve kterém je vrt umístěn.

Dalším krokem bylo grafické znázornění koncentrací dusičnanů v závislosti na stáří analýzy. Aby byla zřetelná souvislost mezi případnou existencí nějakého koncentračního trendu a způsobu využití krajiny, byly tyto grafy vytvořeny opět pro každé prostředí zvlášť.

Posledním bodem bylo grafické znázornění prostorové distribuce koncentrací dusičnanů ve vrtech nacházejících se v zemědělském území.

## **8.6 Objekty s potenciální možností denitrifikace**

### **8.6.1 Kritéria výběru objektů**

Pro vrty v zemědělské půdě jsem vytvořila graf vztahu mezi koncentracemi dusičnanů a dvojmocného železa. Soustředila jsem se již pouze na zemědělské území, jelikož zde mohu předpokládat velkou pravděpodobnost znečištění dusičnany pro největší množství objektů. Absenci dusičnanů pak zde lze považovat za první možný důkaz případné denitrifikace (např. narozdíl od vrtů ležících v prostoru lesa, kde je možno nízké obsahy vysvětlit absencí zdrojů kontaminace). Vysoké koncentrace dvojmocného železa jsou zase známkou redukčního prostředí. A jelikož dusičnany jsou

stabilní pouze při relativně vysokých hodnotách oxidačně redukčního potenciálu (Pitter, 1999), mohu existenci redukčních podmínek v objektu brát jako další kritérium pro výběr objektů s potenciální denitrifikací.

U objektů v zemědělské půdě jsem tedy provedla výběr takových vrtů, kde jsou koncentrace železa vyšší než 1 mg/l a zároveň koncentrace dusičnanů nepřekračují 6 mg/l. U těchto vrtů budu dále předpokládat potenciální možnost průběhu denitrifikačních procesů.

Pro určitou kontrolu jsem u takto vybraných objektů následně spočítala střední hodnoty koncentrací  $Mn^{2+}$  a TIC. Ty jsem v rámci skupiny vrtů v zemědělské půdě porovnávala se středními hodnotami pro zbylé „neperspektivní“ vrty a s hodnotami pro kompletní skupinu všech vrtů v zemědělské půdě.  $Mn^{2+}$  a TIC mohou také indikovat probíhající denitrifikaci. Vysoká koncentrace  $Mn^{2+}$  je další známkou redukčních podmínek.  $CO_2$  bývá často produktem oxidace organických látek, která může probíhat např. skrze heterotrofní denitrifikaci. Jeho vysoké koncentrace však mohou mít i mnoho dalších příčin, a proto není jeho interpretace zcela jednoznačná.

### **8.6.2 Lokalizace objektů**

Vybrané vrty jsem si graficky znázornila v mapě studované oblasti. Účelem bylo posoudit, zda jsou tyto objekty víceméně (rovnoměrně, náhodně) rozptýleny po celém území nebo zda naopak tvoří „shluky“ na jedné či více malých lokalitách. Ukázalo se, že tyto vybrané vrty ( s  $Fe^{2+} > 1\text{mg/l}$  a zároveň  $NO_3^- < 6\text{ mg/l}$ ) jsou seskupené v několika menších oblastech. Takovéto rozmístění by mohlo poukazovat již na konkrétní lokality s probíhající denitrifikací. Provedla jsem určité přibližné ohraničení těchto lokalit a ke každé z nich vytvořila nový datový soubor se všemi vrty v zemědělském území nacházejícími se na ní.

### **8.6.3 Geologická a morfologická charakteristika**

U vybrané skupiny objektů bylo mj. pohlíženo i na to, jaký typ skalního podkladu se v místě vrtu nachází a hlavně na to, zda-li jsou přítomny sedimenty kvartérního pokryvu, o jaký zrnitostní typ sedimentů se jedná a zda je objekt umístěn v morfologické depresi.

### 8.6.4 Chemické vztahy ve vrtech na ohraničených lokalitách

Na lokalitách ohraničených způsobem popsáním v kapitole 8.6.2 mě zajímalo, zda existuje užší vztah pro koncentrace  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Fe}^{2+}$ , než bylo obecně znázorněno pro celé studované území. Např. oblast s prokázanou intenzivní denitrifikací na soutoku Labe a Vltavy je charakteristická právě poměrně velmi konkrétním vztahem  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ve srovnání s celým regionálně zpracovávaným územím Mělnicka. V kvartérním kolektoru se zde nachází pouze dvě, víceméně vyhraněné chemické skupiny: vody s vysokými koncentracemi  $\text{Fe}^{2+}$  a absencí dusičnanů anebo vody s vysokými obsahy  $\text{NO}_3^-$  a nízkým zastoupením železa (Michková, 2002).

## 8.7 Studium dokumentace vrtných prací

Z původně regionálního měřítka, kdy jsem se zabývala územím o rozloze zhruba 1300 km<sup>2</sup> jsem se nyní dostala na úroveň lokalit o rozlohách 80 – 100 km<sup>2</sup>. Vzhledem k relativně nízkému počtu objektů přítomných na ohraničených perspektivních lokalitách již bylo reálné k nim dohledat další detailní informace v archivu Geofondu. Proto další fází mé práce bylo v konkrétních posudcích jednotlivých (většinou průzkumných) vrtných prací zjistit informace dvojího typu.

Nejprve jsem chtěla zkontrolovat správnost údajů o naměřených koncentracích  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  a případně databázi obohatit o výsledky z dalších měření na daných vrtech. To mi umožnilo i ověřit, zda daný chemismus (zachycený databází) ve vodě přetrvává nebo zda šlo o jednorázově změřený krátkodobý stav či nějakou výchytku. Studovala jsem vývoj chemismu  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Fe}^{2+}$ . V některých posudcích bylo možné nalézt dokumentaci k dalším vrtům nacházejícím se na lokalitě a obohatit tak databázi.

Druhým úkolem bylo zjistit, jaký litologický typ pokryvu se na daném místě nachází. Jak už bylo popsáno výše, na studovaném území jsou hlavní zdroje podzemních vod vázány především na mocnější vrstvy kvartérních fluviálních uloženin. Přítomnost vrstvy málo propustných sedimentů nad takovýmto kolektorem by mohla vysvětlit existenci redukčních podmínek v kolektoru a tím pádem i denitrifikační procesy. Soustředila jsem tedy informace z geologických profilů jednotlivých objektů a pokusila se najít společné znaky pro vrty s potenciální denitrifikací. Zjišťovala jsem u kolika procent vrtů s potenciální denitrifikací je přítomna v horní partii profilu vrstva nepropustných jíílů či stmelených zahliněných sedimentů. V jakém rozmezí se mocnosti těchto vrstev pohybují, průměrnou mocnost vrstev.



## 9 Výsledky práce s daty a studia perspektivních oblastí

### 9.1 Skalní podloží jednotlivých objektů

Počet vrtů zařazených do jednotlivých kategorií a procentuální podíl z celkového množství vrtů je uveden v tabulce 6.

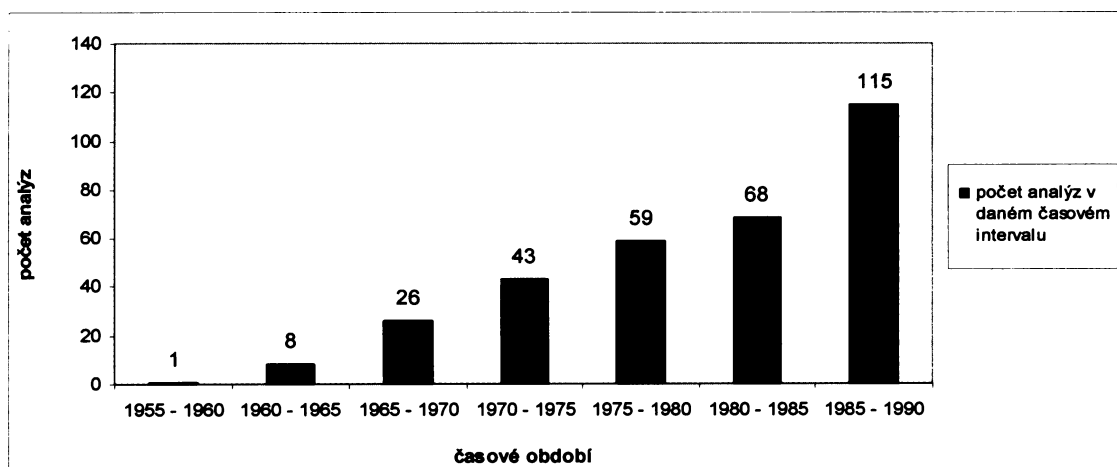
Jak je vidět, zdaleka největší skupinu (47,3 %) tvoří jímací objekty v prostředí s granitickými horninami variského (karbon, perm) stáří. Významné množství vrtů se dále nachází v neoproterozoických a spodnopaleozoických silně metamorfovaných horninách. Část vrtů má skalní podloží tvořené různými druhy zpevněných (někdy slabě metamorfovaných) sedimentů různého stáří. Velmi malou skupinou jsou vrty ve vápencích a břidlicích a dále pak vrty ve vulkanitech prevariského stáří. Pouze jeden vrt databáze byl lokalizován v mladších křídových horninách.

Číslo kategorie	1	2	3	4	5	6	7	8
Počet vrtů	63	33	8	35	14	11	148	1
Podíl ze všech 313 vrtů (v %)	20,1	10,5	2,6	11,2	4,5	3,5	47,3	0,3

Tab. 6 Počet vrtů zařazených do jednotlivých litologických kategorií

### 9.2 Časová distribuce analýz

Distribuce všech vyříděných analýz mezi pětileté časové intervaly je zobrazena na obr.15. Průměrné stáří analýzy celého souboru je rok 1981, mediánem je rok 1983.



Obr. 15 Distribuce analýz mezi pětileté intervaly

## 9.3 Základní statistické veličiny

### 9.3.1 Chemické složení vod

Tabulka 7 nám ukazuje střední hodnoty pH a koncentrace hlavních iontů a SiO<sub>2</sub> pro kompletní skupinu studovaných vrtů.

	pH	Na	K	Ca	Mg	Cl	HCO <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub>	SiO <sub>2</sub>
<b>počet hodnot</b>	315	312	235	320	320	320	320	319	161
<b>průměr</b>	7,04	18,50	3,03	71,13	20,21	33,30	169,41	94,19	7,45
<b>medián</b>	7,00	14,60	2,80	61,56	16,70	25,53	147,05	71,60	7,10

Tab. 7 Střední hodnoty pH a koncentrací hlavních iontů a SiO<sub>2</sub> pro studované objekty, koncentrace jsou udány v [mg/l].

Většina vrtů byla otevřena na velkém hloubkovém intervalu a byla odebírána při čerpacích zkouškách, takže nebylo možné blíže rozlišit chemismus vod mělkých a hlubokých. Střední hodnota mineralizace vod (započítám-li i dusičnany) je 0,36 g/l. Následným přepočítáním na ekvivalentové koncentrace se ukazuje, že vody jsou typu Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>

### 9.3.2 Dusičnany

Základní informace o dusičnanových datech jsou uvedeny v tabulce 8, jež obsahuje statistické charakteristiky dusičnanových koncentrací pro celý (vytříděný) soubor vrtů, dále pak pro vrty v každém typu území (lesy, zemědělská půda, zástavba) zvlášť.

	Lesy	Zemědělská půda	Zemědělské půdy	Území se zástavbou
<b>Počet hodnot</b>	320	55	215	44
<b>Průměr</b>	<b>24,05</b>	<b>14,22</b>	<b>25,65</b>	<b>28,92</b>
<b>Směrodatná odchylka</b>	27,78	15,74	29,20	31,08
<b>Maximální hodnota</b>	172,00	62,00	172,00	105,80
<b>1.kvartil</b>	3,68	0,90	4,35	5,28
<b>Medián</b>	<b>16,00</b>	<b>8,00</b>	<b>19,10</b>	<b>14,40</b>
<b>3.kvartil</b>	34,00	21,90	35,40	48,38

Tab. 8 Hodnoty základních statistických veličin pro koncentrace dusičnanů, v mg/l.

Nejvyšší průměrnou hodnotu koncentrace  $\text{NO}_3$  vykazovaly jímací objekty v zastavěných oblastech: 28,92 mg/l, o něco nižší byla průměrná koncentrace v zemědělsky využívaném území. V lesích je tato hodnota nejnižší, 14,22 mg/l. U všech tří datových souborů je však nutno poukázat na velkou heterogenitu dat, o čemž svědčí jednotlivé směrodatné odchylky. Díky této heterogenitě bude vhodnější použít jako veličinu lépe charakterizující střední hodnotu souborů dat medián. Ten má pro zastavěné plochy velikost 14,40mg/l, pro zemědělsky využívané území 19,10 mg/l a pro lesy 8,00 mg/l.

Soubor hodnot z lesů je statisticky relativně nejhomogennější. Na takovémto typu území se předpokládají minimální zdroje znečištění (v úvahu přichází zřejmě pouze vklad  $\text{NO}_3$  z atmosféry, ze suché depozice zachycené na vegetaci). Jedná se tedy o prostředí, které se nejvíce blíží přírodním podmínkám. Velikost mediánu (průměru) můžeme díky tomu považovat za hodnotu určité pozad'ové koncentrace  $\text{NO}_3$ . Pokud bychom se zabývali územím s loukami (nevyužívanými zemědělsky), zde by měla být tato střední hodnota (hodnota pozadí) ještě nižší, protože zde nevystupuje ani suchá depozice. Hodnotu bychom pak mohli považovat za opravdovou reálnou hodnotu přirozeného pozadí. Kvůli malému množství dat z vrtů nacházejících se v takovémto typu prostředí však tato hodnota nemohla být spočítána (měla by nízkou statisticky vypovídající hodnotu).

U míst s vyššími hodnotami, než je toto pozadí, pak můžeme usuzovat na další zdroje antropogenního vkladu  $\text{NO}_3$ .

Data z vrtů ze zastavěného území mají sice velkou průměrnou hodnotu, medián je však oproti průměru podstatně (dvojnásobně) nižší a rozpětí kvartilů je největší. Data jsou tedy velmi heterogenní. To je možno vysvětlit tím, že v obcích se setkáme hlavně s bodovými zdroji většího znečištění.

V případě prostoru se zemědělskou činností se průměr (25,65 mg/l) a medián (19,10 mg/l) tolik neliší. Data jsou rozptýlena rovnoměrněji. Můžeme zde usuzovat na plošné znečištění dusičnany.

## 9.3.3 Dvojmocné železo

<b>Počet hodnot</b>	54	208	42
<b>Průměr</b>	<b>0,79</b>	<b>1,00</b>	<b>0,78</b>
<b>Směrodatná odchylka</b>	1,21	2,06	1,67
<b>Maximální hodnota</b>	6,92	12,87	7,50
<b>1.kvartil</b>	0,11	0,10	0,09
<b>Medián</b>	<b>0,39</b>	<b>0,25</b>	<b>0,20</b>
<b>3.kvartil</b>	0,88	0,75	0,59

Tab. 9 Hodnoty základních statistických veličin pro koncentrace železnatých iontů, v mg/l.

Střední hodnoty i rozložení percentilů (1. a 3.kvartilu) pro obsahy železa ukazují, že jeho koncentrace jsou ve všech typech území poměrně stejné. Střední hodnota (medián) je nejvyšší v případě lesů (0,39 mg/l), stejně tak i hodnoty 1. a 3. kvartilu. Maximální koncentrace 12,87 mg/l byla naměřena ve vodách jednoho z vrtů v zemědělském území. Z těchto výsledků prozatím není možné odvodit nějaký závěr. Samotný typ území (landuse) zřejmě nemá na koncentrace železa pravděpodobně zásadní vliv. Probíhá-li skutečně na některých místech denitrifikace, obsahy železa zde budou pravděpodobně zvýšeny, ale v průměrné hodnotě pro všechny vrty z daného typu území se tato zvýšení nejspíše neprojeví.

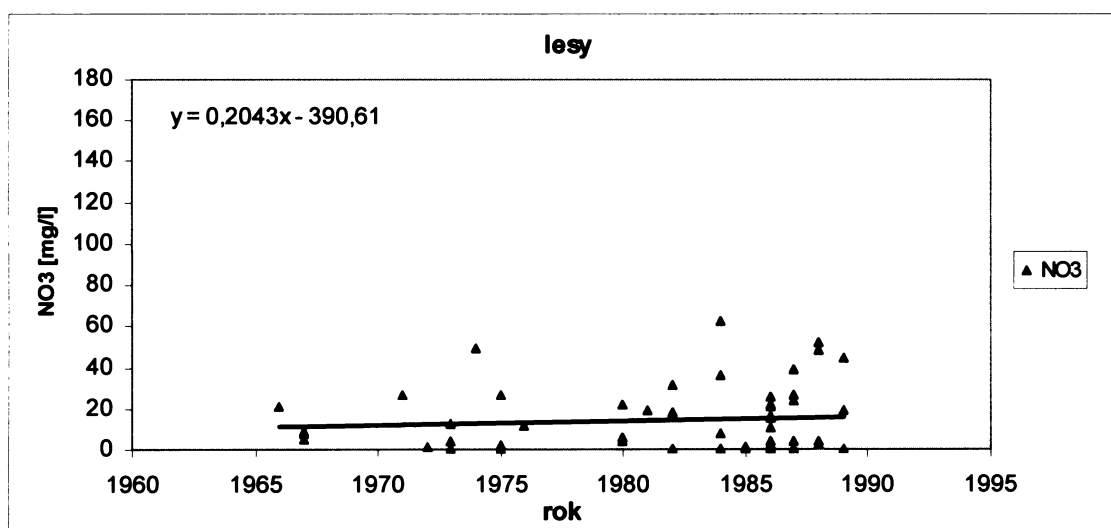
Drobné rozdíly jsou pravděpodobně způsobeny litologií. Proto jsem spočítala celkové průměrné hodnoty a mediány pro vrty v jednotlivých litologických skupinách, bez ohledu na využití území. I v tomto případě považuji medián, co se týče informace o střední hodnotě, za vhodnější. Hodnoty jsou uvedeny v tabulce 10. Maximální koncentrace byly naměřeny pro vrty v kambrických metamorfitech (těchto vrtů je ovšem oproti jiným skupinám nemnoho). Relativně vysoké koncentrace železa nacházíme i ve vrtech ve zpevněných a slabě metamorfovaných proterozoických či ordovických sedimentech a ve variských granitoidech.

<b>Číslo kategorie</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
<b>Počet hodnot</b>	57	33	8	36	14	11	143
<b>Průměr</b>	0,89	1,12	1,68	1,75	0,29	0,18	0,87
<b>Medián</b>	0,21	0,59	1,81	0,37	0,22	0,10	0,40

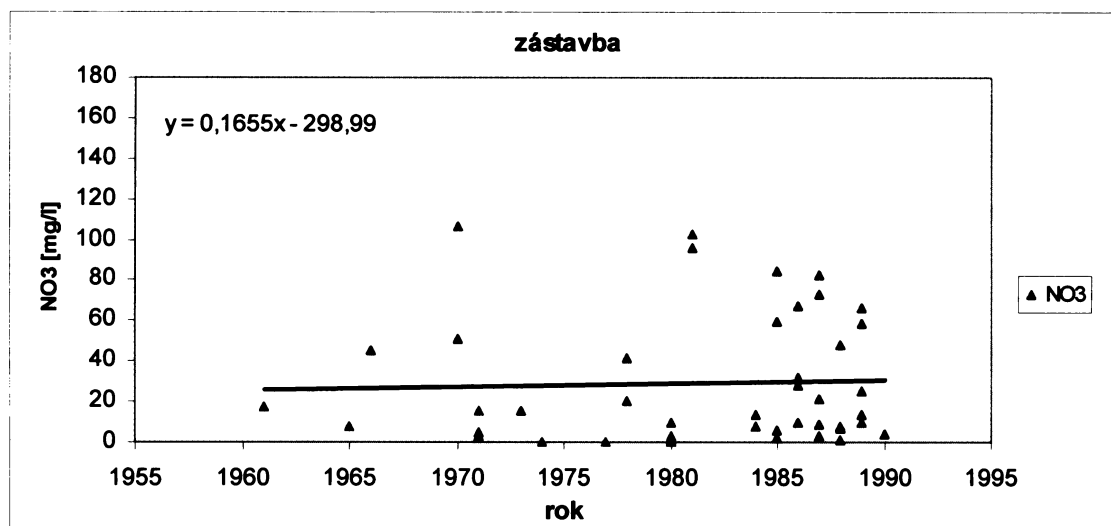
Tab. 10 Střední hodnoty koncentrací dvojmocného železa pro vrty v jednotlivých litologických skupinách, v mg/l (pozn.: skupina 8 nebyla zobrazena, neboť se v ní nachází pouze 1 vrt a koncentrační údaje o Fe<sup>2+</sup> ze 2 analýz zde provedených byly navzájem velice odlišné).

## 9.4 Studium vlivu časového faktoru na koncentrace dusičnanů

Vztah mezi datem analýzy a koncentrací  $\text{NO}_3$  pro každý ze tří typů studovaných prostředí je znázorněn na obr 16, 17 a 18. U objektů z prostředí lesů a zástavby se však (v porovnání s množstvím dat ze zemědělské půdy) setkáváme s výraznější absencí dat, a to hlavně ze starších období. Vliv časového faktoru zde není patrný. U obou grafů je pozorovatelný pouze mírně stoupající trend (viz připojené rovnice regrese) pro koncentrace dusičnanů. Vysvětlují to tím, že tato prostředí byla v průběhu let dusičnany ovlivněna víceméně stále stejnou měrou. Zvyšující se vklad dusíku předpokládám pouze z atmosférické depozice.

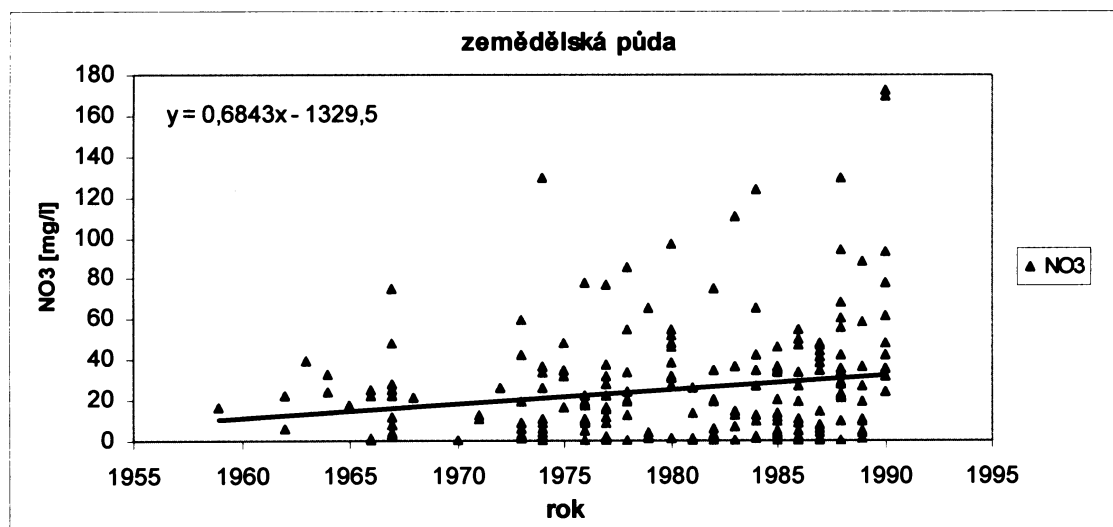


Obr. 16 Vztah mezi koncentracemi  $\text{NO}_3$  a datem analýzy pro vrty v lesním území.



Obr. 17 Vztah mezi koncentracemi NO<sub>3</sub> a datem analýzy pro vrty v zastavěném území.

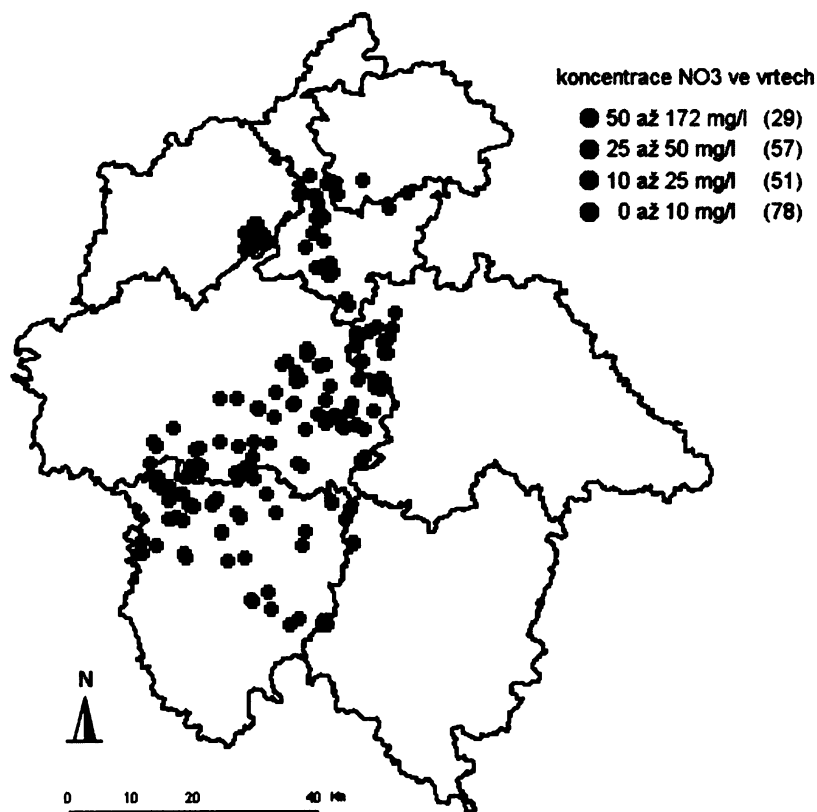
U zemědělsky využívané půdy je vývoj rostoucích koncentrací s časem zřetelnější. Míra znečištění dusičnany v průběhu studovaného období spíše roste, zřejmě hlavně díky zvyšující se intenzitě používání dusíkatých hnojiv. Jak s velmi vysokými, tak s velmi nízkými obsahy dusičnanů se však setkáváme v kterémkoliv ze sledovaného období, proto by bylo chybné vyloučit starší analýzy z dalšího zpracování, či jim přisuzovat nižší váhu. Pro každou dekádu období intervalu 1959-1990 jsem spočítala průměrnou koncentraci dusičnanů: v letech 1959-1970 je průměrná hodnota 20,84 mg/l, v období 1971-1980 je to 23,84 mg/l a v poslední dekádě 1981-1990 je průměr již 27,76 mg/l.



Obr. 18 Vztah mezi koncentracemi a datem analýzy pro vrty v zemědělském území.

## 9.5 Prostorová distribuce koncentrací dusičnanů

Obr.19 znázorňuje prostorové rozložení koncentrací dusičnanů v jednotlivých vrtech na zemědělsky využívaném území. Jak je patrné, vrty s vyššími koncentracemi se nacházely převážně v západní a střední části území.

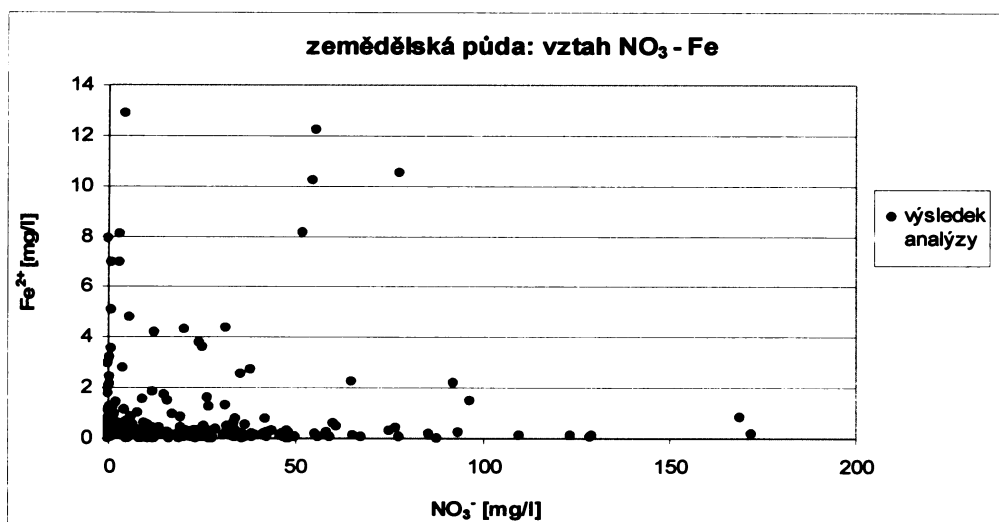


Obr. 19 Koncentrace dusičnanů v jednotlivých vrtech

## 9.6 Objekty s potenciální možností denitrifikace

### 9.6.1 Výběr objektů

Na obr. 20 je znázorněn vztah mezi koncentracemi NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a Fe<sup>2+</sup> pro vrty v zemědělské oblasti. Z těchto objektů byl proveden výběr takových vrtů, ve kterých je koncentrace železa vyšší než 1 mg/l a koncentrace dusičnanů nižší než 6 mg/l. Objektů s těmito charakteristikami bylo nalezeno celkem 21. Hloubka otevřených úseků těchto vybraných vrtů je velice různá, kolísá v rozmezích 1-60 m, spíše však převládají mělké vrty. U těchto objektů budu dále předpokládat potenciální možnost průběhu denitrifikačních procesů.



Obr. 20 Vztah koncentrací  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  pro vrty lokalizované v zemědělském území.

Tabulka 11 ukazuje střední hodnoty  $\text{Mn}^{2+}$  a TIC pro vybrané vrty s potenciální možností denitrifikace v porovnání vůči zbylým (neperspektivním) vrtům na zemědělském území i vůči kompletní skupině objektů v zemědělské oblasti.  $\text{Mn}^{2+}$  je sledováno proto, neboť jeho zvýšené koncentrace jsou dalším z indikátorů redukčních podmínek (pro denitrifikaci nezbytných) daného prostředí. Perspektivní vrty mají tuto hodnotu skutečně vůči zbylým skupinám zvýšenou.

Dalším podobně sledovaným faktorem byla koncentrace TIC. I zde výsledky svědčí ve prospěch možnosti průběhu denitrifikačních procesů, neboť při nich může docházet (oxiduje-li se organická hmota) ke zvýšené tvorbě  $\text{CO}_2$ . Zvýšená koncentrace  $\text{CO}_2$  však může mít i mnoho dalších příčin.

$\text{Mn}^{2+}$ [mg/l]	0,51	0,13	0,18
TIC [mmol/l]	3,92	2,83	3,18

Tab. 11 Střední hodnoty koncentrací  $\text{Mn}^{2+}$  a TIC pro vrty, u kterých denitrifikaci předpokládáme, pro neperspektivní vrty a pro kompletní skupinu všech vrtů v zemědělském území.

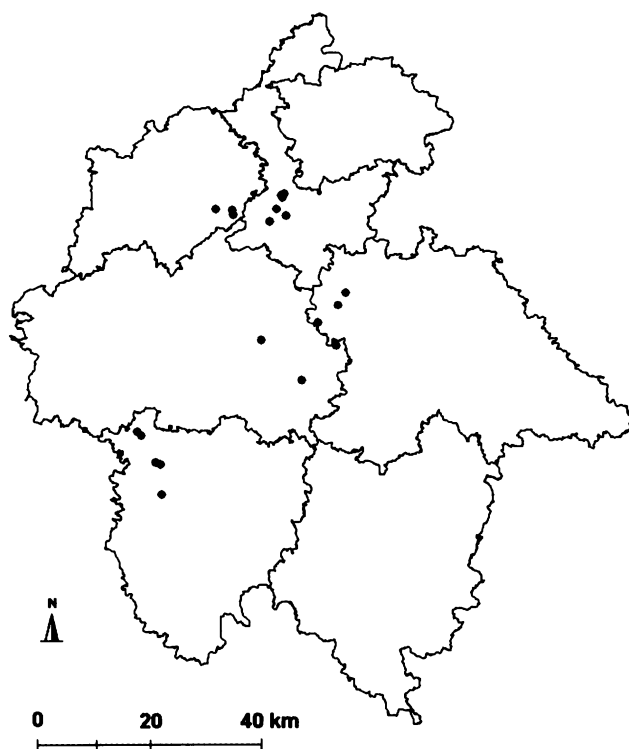
Na obr.20 se dále vyskytují 4 body zachycující vrty se zvýšenými koncentracemi železa i dusičnanů zároveň. Zjištěné koncentrace železa by zde bylo možné vysvětlit konkrétní litologií skalního podkladu. Jinou možností je probíhající denitrifikace, kdy jsou však dávky vstupujících dusičnanů tak vysoké (intenzivní hnojení), že se jejich koncentrace i po procesu redukce (denitrifikace) pohybují v desítkách mg/l. Podle



Šráčka et al. (2002) však k nárůstu koncentrace rozpuštěného  $\text{Fe}^{2+}$  ve vodě dochází až po úplné redukci dusičnanů. Dalším důvodem může být přítomnost nějakého jiného antropogenního zdroje znečištění, jež by koncentraci železa či dusičnanů takto zvyšoval. K těmto vrtům jsem tedy detailněji prostudovala informace obsažené v databázi a dále pak jejich dokumentaci v archivu Geofondu. Ve vrtných profilech dvou z těchto čtyř objektů jsem zjistila přítomnost povlaků hydroxidů a oxidů železa. Ty by se odtud za určitých podmínek (např. nižší pH, přítomnost  $\text{CO}_2$  a huminových látek) mohly rozpouštět a uvolňovat do podzemních vod. Další objekt sloužil jako průzkumný vrt při sanaci kontaminace z pokovovacích lázní n.p. Safina-Jesenice. Odpadní vody z provozu obsahovaly vysoké koncentrace iontů těžkých kovů a také dusičnanů. U jednoho vrtu jsem možný důvod zvýšených koncentrací nezjistila.

### 9.6.2 Lokalizace objektů

Rozmístění objektů perspektivních z hlediska denitrifikace na studovaném území ukazuje mapka na obr. 21. Z obrázku se dají vyzorovat tři menší lokality (na severu, ve středu oblasti a na jihozápadě), kde se tyto vrty nacházejí. Jsou zde barevně odlišeny vrty lokalizované v území bez kvartérního pokryvu (červené body).



Obr. 21 Lokalizace vybraných objektů s potenciální možností denitrifikačních procesů (červené body značí vrty, které nejsou situované v kvartérních uloženinách)

### 9.6.3 Geologická charakteristika objektů

#### 9.6.3.1 Skalní podklad

Co se týká litologie skalního podkladu, nejvíce vrtů (8 z celkových 21) se nachází ve zpevněných ordovických sedimentech. Další výraznější skupinou (5 objektů) jsou vrty v plutonických horninách variského původu. Ostatní vrty se nalézají v místech výskytu metamorfovaných hornin různého stáří (proterozoika a spodního paleozoika) i stupně metamorfózy.

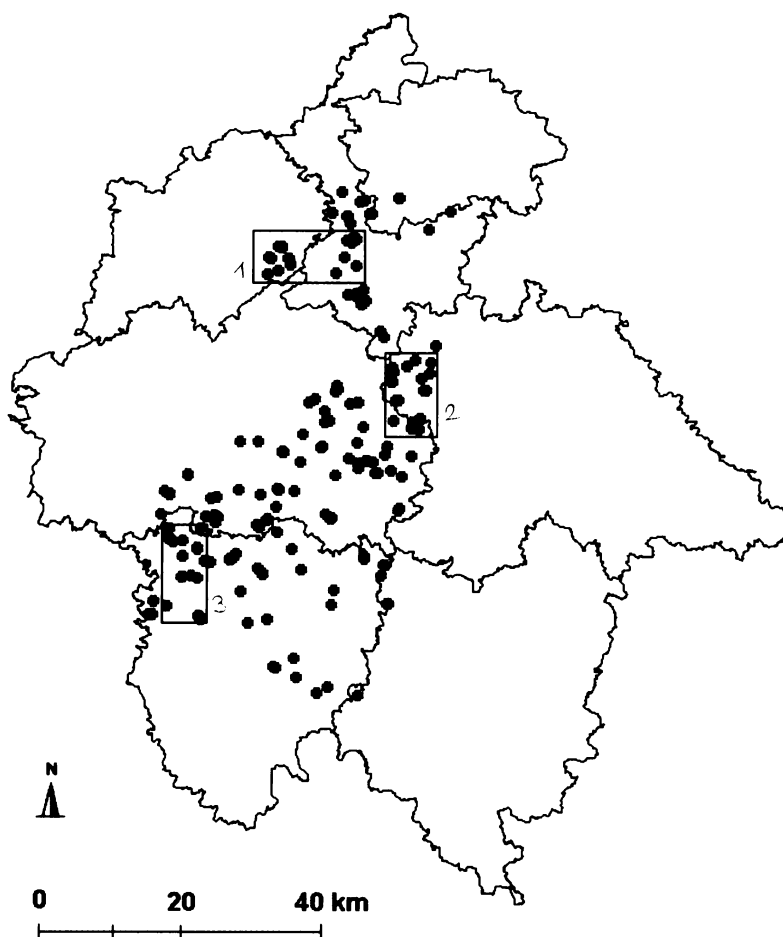
#### 9.6.3.2 Kvartérní pokryv

Vrty situované v kvartérních fluviálních (popř deluviofluviálních) uloženinách (viz hnědě vyznačené body na obr. 21) v tomto výběru výrazně převažují (16 vrtů z 21, tj. 76%). V rámci skupiny všech vrtů na zemědělském území činí podíl vrtů v kvartérních sedimentech pouze 39%.

Uloženiny fluviálních sedimentů svědčí o tom, že se zde morfologicky nacházíme v terénních depresích. Pokud by svrchní vrstvy těchto sedimentů tvořila nízce propustná aluvia, mohou svým redukčním charakterem (vysoký obsah organické hmoty, hnilokaly) výrazně ovlivnit hydrochemický charakter kolektorů ležících pod nimi. Probíhají-li tedy ve vytipovaných vrtech denitrifikační procesy, daly by se na některých lokalitách vysvětlit tímto způsobem. Probíhající denitrifikaci právě v takovýchto podmínkách na zemědělsky intenzivně využívané lokalitě Mělnicka potvrdila ve své dizertační práci i Daniela Michková (Michková, 2002).

### 9.7 Detailní studium perspektivních lokalit

Jak již bylo zmíněno v kapitole 9.6.2, vytipované vrty nám ve studovaném oblasti poukazují na tři menší území. Odhadem jsem provedla určité ohraničení těchto lokalit, znázorněno je na obr. 22.



Obr. 22 Ohraničení lokalit s výskytem perspektivních vrtů (červené body).

### 9.7.1 Geologická charakteristika jednotlivých lokalit

#### Lokalita 1

Téměř všechny objekty lokality 1 se nacházejí na stejném typu skalního podloží. Jedná se o různé zpevněné či metamorfované sedimenty ordovického stáří, převážně jílovce a břidlice. V jihovýchodní části lokality se nacházejí i starší neoproterozoické horniny, nacházíme zde zpevněné až slabě metamorfované sedimenty, nejvíce tmavé jílovité břidlice. Důležitým rysem je, že téměř všechny vrty se nacházejí v místech s kvartérním pokryvem fluviálních a deluviofluviálních sedimentů.

#### Lokalita 2

Skalní podloží na této lokalitě je oproti lokalitám 1 a 3 různorodější. Vrty jsou umístěny jednak v neoproterozoických či prokřemenělých kambrických středně až silně metamorfovaných horninách ostrovní zóny. Dále se několik vrtů nalézá ve zpevněných

sedimentech proterozoika Barrandienu. Velká část vrtů má skalní podloží tvořeno prevariskými vulkanity či magmatity variského původu. Jen v místě několika málo vrtů byly zjištěny fluviální uloženiny.

### Lokalita 3

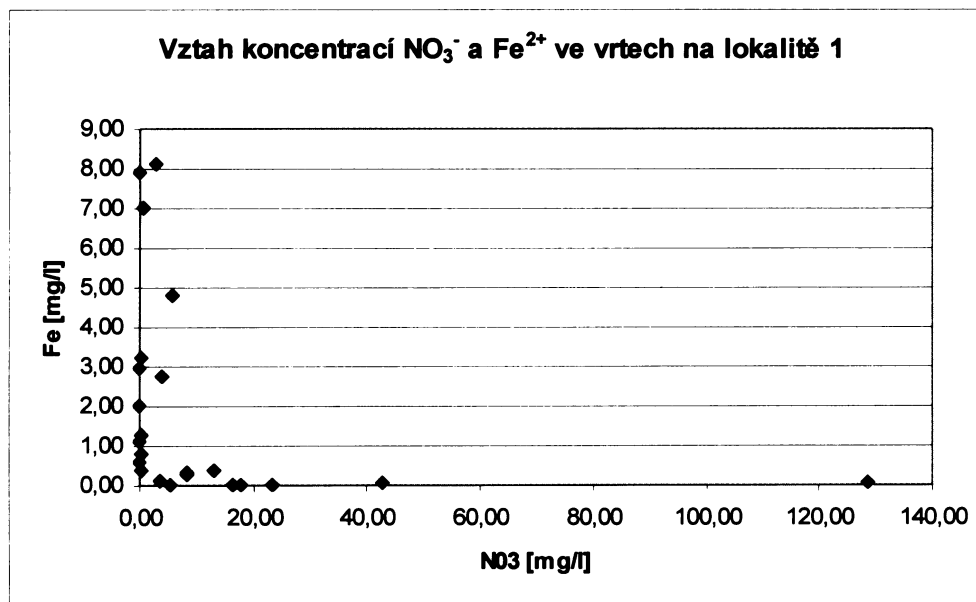
Na této lokalitě má zhruba polovina vrtů tvořeno skalní podloží středně až silně metamorfovanými horninami neoproterozoického a spodnopaleozoického stáří. Druhá část vrtů je situována v plutonitech variského původu, tvořených granity a granodiority.

Převážná většina vrtů je zde situována v kvartérních fluviálních sedimentech.

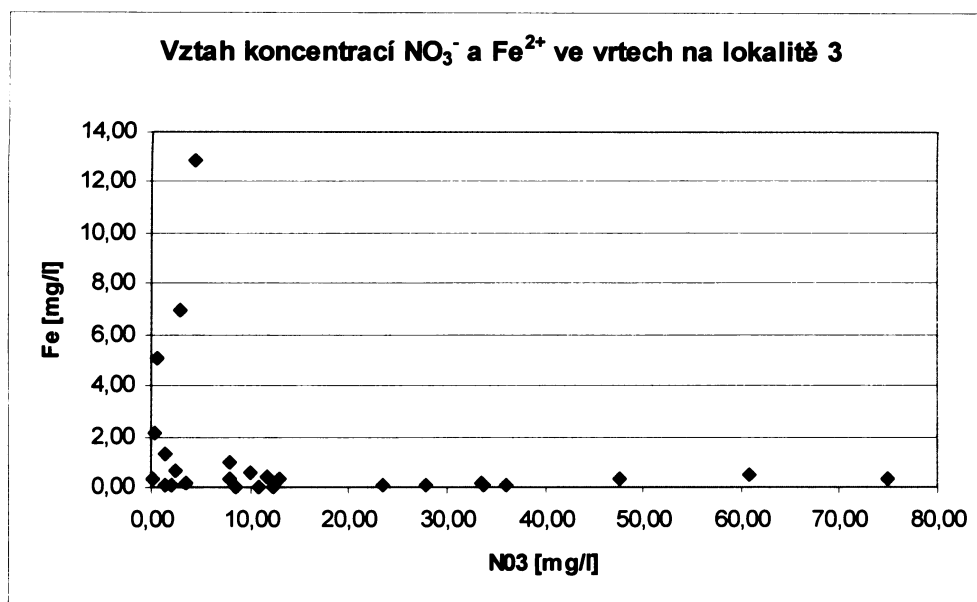
### 9.7.2 Chemismus vod na lokalitách

V těchto jednotlivých lokalitách jsem u všech vrtů přítomných v zemědělském území znovu studovala vztah koncentrací  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Fe}^{2+}$ .

Z porovnání  $\text{NO}_3^-$ - $\text{Fe}^{2+}$  grafu pro lokalitu 1 (obr. 23) a grafu pro všechny vrty v zemědělském území (obr. 20) je na lokalitě 1 zřejmý relativně úzký vztah mezi koncentracemi  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{NO}_3^-$ . Buď se zde totiž vyskytují vody s vysokou koncentrací dusičnanů a nízkým obsahem železa anebo naopak vody se zvýšeným obsahem železa a málo dusičnanů. Stejný vztah nalézáme i v případě na lokality 3 (obr. 24).

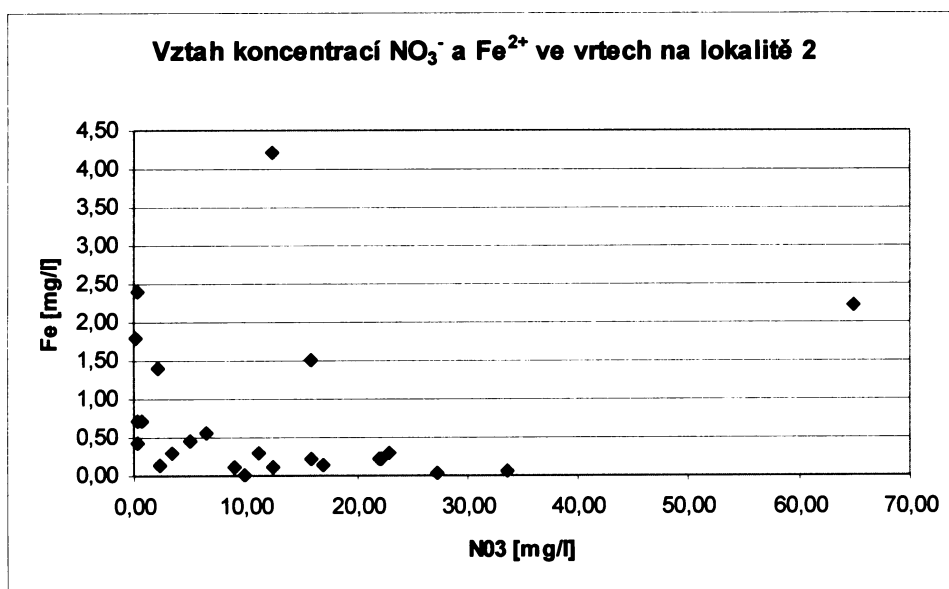


Obr. 23 Vztah mezi koncentracemi  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ve vrtech na lokalitě 1.



Obr. 24 Vztah mezi koncentracemi  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ve vrtech na lokalitě 3.

Na obr. 25, znázorňujícím situaci ve vrtech na lokalitě 2, již platnost tohoto vztahu není tak zřetelná. Vyskytuje se zde několik objektů se zvýšenou koncentrací železa i dusičnanů zároveň. Navíc lokalita 2 zahrnuje pouze 4 (tedy nejméně) ze všech 21 vytipovaných vrtů a pouze malá část objektů je situovaná v morfologických depresích. Z těchto důvodů jsem tuto oblast již dále detailněji nestudovala.



Obr. 25 Vztah mezi koncentracemi  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  ve vrtech na lokalitě 2.

## 9.8 Studium dokumentace vrtných prací

Díky úzkému vztahu koncentrací  $\text{NO}_3^-$  -  $\text{Fe}^{2+}$  se lokality 1 a 3 zdají být perspektivní z hlediska možnosti průběhu denitrifikačních procesů. Jak je zřetelné i z obr. 23 a 24, na každé z těchto lokalit se na zemědělsky využívaném území nachází dohromady okolo 25 vrtných objektů obsažených v mé databázi. K takovému počtu prací již bylo reálné dohledat další detailní informace v archivu Geofondu.

Z těchto dvou území jsem si nakonec k bližšímu studiu zvolila pouze lokalitu č. 1. Důvodů bylo několik. Na lokalitě 3 se oproti lokalitě 1 nacházel nižší počet „perspektivních“ vrtů (tzn. vrtů s potenciální možností denitrifikace). K lokalitě 3 navíc nebyla v Geofondu pro část vrtů dokumentace k dispozici. Nakonec mi na této lokalitě zůstaly perspektivní vrty pouze tři a takovýto počet jsem nepovažovala za dostatečně reprezentativní pro další interpretace.

Naopak v případě lokality 1 jsem do své databáze zařadila několik „nových“ vrtů, jež byly také součástí studovaných posudků a nacházely se na zájmové lokalitě. Některé z těchto objektů sice původní databáze obsahovala, ale díky chybějícímu údaji o koncentraci  $\text{NO}_3^-$  či  $\text{Fe}^{2+}$  s nimi už dále pracováno nebylo.

Lokalita 1 byla vymezena na severu zájmového území na rozhraní okresů Beroun a Praha-západ. Studované vrty se nacházejí v katastrálním území obcí (od západu): Skuhrov, Liteň, Hatě, Svinaře, Řevnice, Dobřichovice, Řitka, Černolice, Všenory a Líšnice.

Dokumentace vrtných prací potvrdila existenci významnějších zvodní pouze v místech přípovrchového zvětrání a rozvolnění puklin či kvartérních (převážně fluvialních náplavů). Možnost hlubšího oběhu v nevýrazných puklinových systémech existuje velice zřídka.

### 9.8.1 Chemismus vod ve vrtech

Ve většině vrtech byly analýzy uvedené v mé databázi provedené na vzorcích odebraných v průběhu čerpacích zkoušek, během některé z depresí. Až na několik málo výjimek byly pak v posudcích vrtů obsaženy i protokoly z dalších rozborů vzorků odebraných při ostatních depresích. Téměř ke každému vrtu jsem nyní měla 3 a více údajů o vývoji koncentrací  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Fe}^{2+}$  během čerpací zkoušky. Často se navíc v protokolech z rozborů vyskytovala i slovní upozornění na zvýšenou koncentraci železa či dusičnanů, byla-li. Větší váhu jsem přitom dávala rozborům vzorků

z počátečních fází (např. 1. a 2. deprese) ČZ, neboť lépe reprezentují podzemní vody z bližšího okolí vrtu.

Původně se na lokalitě 1 nacházelo 10 vrtů, jež jsem v předešlých fázích označila jako perspektivní. Po prostudování jejich dokumentace jsem u všech z nich opět došla ke stejnému úsudku. Tuto skupinu jsem díky nalezeným datům v geofondu obohatila o dalších celkem osm objektů. Tři z nich se podle chemických údajů v původní databázi jeví tak, že v nich denitrifikace spíše neprobíhá, ale ostatní příslušné protokoly z rozborů naopak nyní potvrdily chemismus redukčního charakteru. Dalších 5 bylo přidáno způsobem zmíněným v úvodu kapitoly 9.8. Celkem jsem nyní měla 18 vrtů u nichž předpokládám potenciální možnost denitrifikačních procesů.

Dále se na lokalitě 1 nacházelo 11 vrtů, jež jsem považovala z hlediska denitrifikace za neperspektivní. Tři z nich jsem po prostudování jejich dokumentace přesunula do skupiny vrtů s předpokládanou denitrifikací (viz předešlý odstavec). Naopak o tři nové objekty jsem tuto skupinu obohatila (viz úvod 9.8).

### 9.8.2 Studium litologických profilů vrtů

Litologie svrchní přípovrchové kvartérní zóny profilů mě zajímala jak u perspektivních tak i u ostatních vrtů na lokalitě. Při studiu dokumentace bylo hlavní překážkou určitá nejednotnost používané terminologie a subjektivnost při popisech vrstev (každý geolog popíše zrnitost a vlastnosti materiálu poněkud jiným způsobem, dle vlastního subjektivního dojmu) a tak jsem se při hodnocení a rozboru profilů nevyhnula určité schematizaci.

Z rozborů jednotlivých profilů perspektivních vrtů vyplynulo, že:

- Významnější svrchní vrstva jílu či stmelých zahliněných sedimentů se nachází u 13 z 18 vrtů (72%) s potenciální možností denitrifikace.
- Mocnosti těchto vrstev se pohybují v rozmezí 1,5 až 11,5 m, mediánem je hodnota 4,6 m.
- Průměrná mocnost takové vrstvy pro těchto 13 vrtů je 4,76 m zahrneme-li i krajní hodnoty, 4,44 m bez odlehlých hodnot.
- Průměrná mocnost jílové či stmelé zahliněné vrstvy, vezmeme-li v úvahu všechny vrty na lokalitě 1, u kterých předpokládáme denitrifikaci, je 3,43 m.

Z rozborů jednotlivých profilů ostatních (neperspektivních) vrtů vyplynulo, že:

- svrchní vrstva jílu či zahliněných stmelých sedimentů se nachází u 6 z 11 vrtů (55%), kde denitrifikaci nepředpokládám
- mocnosti těchto vrstev se pohybují pouze v rozmezí 0,8 až 4,3 m, mediánem je hodnota 2,8 m
- průměrná mocnost takové nepropustné vrstvy pro těchto 6 vrtů je 2,63 m zahrneme-li i krajní hodnoty a 2,67 m bez odlehlých hodnot
- průměrná mocnost této vrstvy, vezmeme-li v úvahu všechny vrty na lokalitě 1, u kterých denitrifikaci nepředpokládáme, je 1,43 m.

Výsledky tedy nejsou úplně jednoznačné. I u neperspektivní skupiny nacházíme u nezanedbatelné části vrtů v litologických profilech svrchní nepropustné jílové či zahliněné formace. Nevyskytují s ovšem tak často a jejich mocnost je v průměru téměř dvakrát nižší než mocnosti těchto vrstev u vrtů perspektivních. Proto se domnívám, že na studované lokalitě může být přítomnost mocnější svrchní vrstvy, tvořené jíly či organickým materiálem, důležitým předpokladem pro existenci denitrifikačních procesů a to i v poměrně mělkých zónách přítomného kolektoru.



## 10 Srovnání studovaných oblastí

V této kapitole stručně shrnuji společné znaky a odlišnosti Bretaně a zájmové oblasti v Českém masivu. U některých bodů zmiňuji konkrétnější informace přímo o povodí Coët-Dan. Hlavním důvodem, proč byla ke studiu vybrána právě tato dvě území, je jejich geologická blízkost, téměř identičnost, neboť oba masívy, tvořící skalní podklad, jsou pozůstatky stejného pásemného horstva. Variské vrásnění dalo oběma územím podobný morfologický ráz. Nešetrné zemědělské praktiky, nastartované v obou oblastech v poválečné éře, negativně ovlivnily stav podzemních vod.

### 10.1 Geologické poměry

Armorický i Český masiv mají krystalinický charakter. Oba jsou izolovanými zbytky rozsáhlého pásma variského horstva, tvořeného zpevněnými sedimentárními, magmatickými i metamorfovanými horninami prekambria a paleozoika (kambria až karbonu). Tyto celky jsou postiženy významnou metamorfózou a intruzemi početných krystalinických mas (zvláště granitických). Na obou územích se nacházejí podobné litologické typy hornin. Mladší uloženiny jsou v Bretani reprezentovány malými terciárními pánvemi. Na jihovýchodním cípu českého zájmového území zasahují v malé míře křídové sedimenty jihočeských pánví. Na obou územích se nachází nesouvislý kvartérní pokryv, převážně fluviálních a svahových uloženin.

V povodí Coët-Dan je v podložních tzv. briovérienských břidlicích obsaženo velké množství pyritu (5-40%) i dalších sulfidických minerálů, jejich obsah s hloubkou roste. Dále zde byly nalezeny sekundární síranové minerály jarosit a natroalunit. Na českém území jsem detailnější informace o možnosti výskytu těchto minerálů nezjistila.

### 10.2 Poloha a morfologie

Obě oblasti se nacházejí v prakticky stejné zeměpisné šířce. Francouzská lokalita je situována na poloostrově, povodí Coët-Dan se nachází zhruba 50 km od pobřeží Atlantického oceánu. Česká oblast se nachází ve vnitrozemí, nejbližší je odtud pobřeží Baltského moře na severu a pobřeží Jadranského moře na jihu, obojí ve vzdálenosti necelých 500 km.

Obě oblasti mají podobný pahorkatinný ráz, české území představuje zaoblenější reliéf, nadmořské výšky zde kolísají v rozmezí 250-550 m, v Bretani 20 – 350 metrů.

### 10.3 Klimatické poměry

Na obou územích převládá mírné klima. V Bretani je ovlivněno oceánem a teplotní rozdíly mezi letním a zimním obdobím jsou zde menší, mrazivé dny jsou zde oproti českému území vzácné. Srážky na poloostrově kolísají ve velkém rozsahu 600-1300 mm v závislosti na poloze. Průměrná teplota v samotném povodí Coët-Dan je 11°C a roční srážky 713 mm. Na českém zájmovém území je průměrná teplota 7,5 °C, a roční srážky se pohybují okolo 600 mm.

### 10.4 Hydrologické poměry

Dle geografických map je hustota vodních toků v Bretani i na českém zájmovém území podobná. Největší bretaňská řeka Vilaine je svými charakteristikami (plochou povodí a průměrným ročním průtokem) srovnatelná s tokem Vltavy. Co se týče dalších významných bretaňských řek (Blavet, Ellé, Rance, Couesnon, Trieux), jejich povodí i průtoky jsou oproti řekám na českém území (Otava, Berounka, Sázava) nižší. Na českém zájmovém území se nachází i větší množství přehrad a dalších vodních ploch než je tomu v Bretani.

### 10.5 Hydrogeologické poměry

#### 10.5.1 Oběh a zásoby vody

Na obou územích převládá v horninovém prostředí puklinový typ propustnosti. Území jsou chudá na rozlehlejší kolektory s dynamickým oběhem vody.

V Bretani jsou hydrogeologicky významnější pouze zvětralinové zóny granitických hornin a nerovnoměrně rozmístěné malé terciární pánve. Oba typy kolektorů mají často lokální zásobovací funkci pro jednotlivé komuny. Omezené zásoby nacházíme v prvohorních sedimentárních sériích, jsou-li vyplněné pískovci či vápenci. Z kvartérních kolektorů zde mají význam některá aluvia a pobřežní duny.

Briovérienské břidlice tvořící skalní podklad povodí Coët-Dan jsou obecně klasifikované spíše jako nepropustné a chudé na podzemní vodu. Přesto však byl v oblasti povodí prokázán transport vody hlubší zónou přítomnými nekolmatovanými puklinami, jež zde tvoří síť cest pro rychlý oběh.

Hydrogeologické poměry na českém území jsou monotónní, oběh puklinové podzemní vody lze očekávat pouze v zóně přípovrchového rozvolnění puklin a zvětrání

nebo na otevřených, hlouběji zasahujících zlomech regionálního dosahu. Významnější akumulace podzemní vody s využitelnými zdroji zde lze nalézt jedině v některých mocnějších kvartérních fluvialních náplavech.

### 10.5.2 Chemismus vod

V českém masivu se vyskytují převážně vody chemického typu Ca-Mg-HCO<sub>3</sub>-SO<sub>4</sub>, mineralizace se pohybuje v rozmezí 0,3 – 1 mg/l. Průměrné chemické složení vod ze studovaných vrtů těmto parametrům odpovídá. V oblasti Coët-Dan je chemický typ vod poněkud odlišný, mělké vody vykazují typ Mg-Ca-Na-Cl, s přibývajícím hloubkou koncentrace hlavních iontů klesají, výjimkou je SO<sub>4</sub>, jehož podíl na složení roste. S hloubkou roste i množství CO<sub>2</sub>. Mineralizace těchto vod je poměrně nízká 0,1-0,3 g/l. Příčinou vyšších koncentrací chloridů mohou být jednak srážky obsahující mořskou tříšť, jednak živočišná hnojiva, jichž jsou složkou. Koncentracemi dusičnanů se bude zabývat samostatná kapitola 10.8.

## 10.6 Zemědělství

### 10.6.1 Vývoj a vliv na životní prostředí

Zemědělství mělo v Bretani i v české zájmové oblasti hlavní ekonomický podíl. V Bretani proběhla v poválečném období výrazná zemědělská intenzifikace. Reorganizací v šedesátých letech došlo ke sjednocování a spojování velké části pozemků. Zmizel tradiční ráz krajiny malých polí a luk obklopených drobnými háji, jež byly díky sjednocování zničeny. Důsledkem toho byla eroze půdy a tím pádem vyšší míra vymývání povrchových vrstev polí a znečištění vodních zdrojů. Nárůst rostlinné výroby nutně vedl k vyššímu používání hnojiv, posílení chovu k jejich velice významné nadprodukci.

V Čechách došlo ve stejném období k vývoji, který měl sice poněkud jiné (politické) příčiny, ale podobné následky. Znárodňování a násilná kolektivizace zemědělství vedla k jeho přeměně na zemědělskou velkovýrobu. Nešetrné hospodaření, scelování půdy, zvyšování produkce a zvyšování aplikace agrochemikálií zapříčinily i zde zvýšenou erozi půdy a kontaminaci vodních zdrojů.

### 10.6.2 Produkce

V obou oblastech byl významný chov prasat, drůbeže a skotu. V rostlinné výrobě se území liší využitím zemědělské půdy a podílem jednotlivých plodin. V Bretani činil

podíl zemědělské půdy na celkové rozloze zhruba 65%, v jižních a středních Čechách kolísal v rozmezí 55 - 60 %. V Bretani se nachází méně stálých lučních porostů, zřizovány zde byly louky dočasné. Oproti Čechám se zde ve vyšší míře pěstuje kukuřice na zrno a zelenina. V Čechách převažuje pěstování klasických obilovin a brambor.

## 10.7 Aplikace hnojiv

Dávky dusíkatých hnojiv v České Republice od poválečného období postupně rostly. Maxima dosáhly v osmdesátých letech, kdy se vstup čistého dusíku pohyboval okolo 100 kg/ha/rok. Na počátku 90. let došlo k výraznému poklesu spotřeby dusíkatých hnojiv téměř na polovinu, v současnosti je trend opět stoupající.

V Bretani byla hnojiva používána ve větší míře a to hlavně hnojiva organická. V roce 2001 byl průměrný vstup dusíku 190 kg N/ha (téměř dvojnásobné množství než maximum v ČR). V povodí Coët-Dan se v letech 1988-1994 pohybovaly roční dávky dusíku okolo 340 kg N/ha (oproti ČR více než trojnásobek). Podíl průmyslových hnojiv na celkovém používaném množství byl zde třetinový a nižší.

## 10.8 Koncentrace dusičnanů

V bretaňském regionu vzrostly v podzemních vodách průměrné koncentrace dusičnanů v období 1970-1998 z 5 mg/l na 38 mg/l. Poté došlo v výrazném poklesu a v posledních letech se průměrné koncentrace pohybují v rozmezí 27-29 mg/l. Zhruba na 6% území regionu přesahují koncentrace hranici 50 mg/l. V silně postižených oblastech pak v mělkých podzemních vodách nalézáme i vody s koncentracemi nad 100 mg/l. Takovým příkladem je i lokalita Coët-Dan. V 90. letech zde koncentrace v mělkých podzemních vodách v zimním období dosahovala až 200 mg/l.

Z analýzy vrtné databáze vyplývá, že v zájmové oblasti Českého masivu měly koncentrace dusičnanů na zemědělsky využívané půdě v letech 1959-1990 stoupající tendenci (viz obr. 18). Významnější koncentrační trend není patrný u ostatních typů území (lesy, zástavba), to může být způsobeno nedostatkem dat, hlavně z počátku období. Hrubou představu o prostorové distribuci koncentrací NO<sub>3</sub> na zemědělské půdě si je možné udělat z mapky na obr. 19. Zde je však třeba si uvědomit, že nám obrázek znázorňuje směr údajů z celého časového úseku 1959-1990. Hranici 50 mg/l překračují koncentrace dusičnanů ve 29 z 215 vrtů na zemědělské půdě, 6 vrtů překračuje hodnotu 100 mg/l. V zalesněném území překračují limit 50 mg/l pouze 2 z 56 objektů,

v zástavbě 11 z 45 objektů. Hodnotu 100 mg/l nepřekračuje v zalesněném území žádný vrt, v zástavbě vrty 2.

Protože dat z chemických analýz není, s ohledem na třicetileté období, ke kterému se databáze vztahuje, příliš mnoho, byly průměrné koncentrace určeny pouze pro jednotlivá desetiletí a to pouze pro objekty na zemědělském území. K převážné většině objektů mám k dispozici koncentrační údaj k jedinému datu a nebylo tedy možno vytvořit a sledovat vývoj koncentrací v konkrétních časových řadách. Průměrná koncentrace dusičnanů ve vrtech na zemědělské půdě vzrostla v jednotlivých dekáдах z 20,8 mg/l (období 1959-1970) na 27,8 mg/l (období 1981-1990). Protože v roce 1990 začala spotřeba dusíkatých hnojiv klesat, nepředpokládám, že by se dále v letech 1990 – 2000 průměrná koncentrace v podzemních vodách následkem zemědělské činnosti výrazněji zvýšila (otázkou zůstává ovlivnění podzemních například vstupem dusíku z atmosférické depozice).

Porovná-li proto z tohoto hlediska Český masiv a Bretan (kde je navíc průměrná hodnota brána pro celé území, nejen pro zemědělskou půdu) zhruba v období 1980-2000, jeví se bretonský region jako oblast dusičnanovým znečištěním silněji postižená. Pro toto tvrzení svědčí i údaje o spotřebě hnojiv na obou územích.

## 11 Diskuse

### 11.1 Zhodnocení oblastí z hlediska denitrifikačních procesů

Podzemní vody obou zájmových území jsou tedy určitou měrou dusičnany kontaminovány a studium denitrifikačních procesů je zde žádoucí.

Povodí Coët-Dan je z hlediska denitrifikace zkoumáno zhruba 20 let. Jedná se o experimentální lokalitu, která je nadprůměrně zatížena zemědělskou činností a představuje z hlediska dusičnanového znečištění jednu z nejpostiženějších oblastí v Bretani. Přírodními podmínkami toto povodí bretonský region vcelku dobře reprezentuje.

Vysoké koncentrace nitrátů se zde nacházejí pouze v mělkých částech kolektoru, zatímco v hloubce jsou jejich koncentrace pod mezí detekce. Tento jev je vysvětlován zčásti míšením s neznečištěnými vodami hlubokého oběhu, zčásti denitrifikací probíhající v hlubších částech kolektoru. Snížení obsahu nitrátů s hloubkou bylo ve vrtech sledováno společně s dalšími změnami: vymizení kyslíku, snížení oxidačně redukčního potenciálu, zvýšení koncentrace dvojmocného železa a manganu. Ve prospěch denitrifikace hovoří i obsahy elementárního dusíku a zvýšený poměr N/Ar v hlubokých vodách, dále pak i naboacení residuálního  $\text{NO}_3$  izotopem  $^{15}\text{N}$ .

Pozorování v povodí potvrzují možnost koexistence procesů autotrofní i heterotrofní denitrifikace. Pro autotrofní denitrifikaci svědčí vysoké obsahu pyritu (5 - 40 %) a dalších sulfidických minerálů v horninách skalního podkladu tzv. briovérienských břidlicích. Oxidací těchto sulfidů se dusičnany redukuje na elementární dusík, případně na  $\text{N}_2\text{O}$ . Dalším příznivým faktorem je přítomnost katalyzujících bakterií *Thiobacillus denitrificans* zjištěna ve vzorcích fluid. K denitrifikaci zde mohou katalyticky přispět i pevné formy kovů Pb a Cu kumulující se zde v břidlicích. Následným srážením sekundárních síranových minerálů jarositu a natroalunitu zřejmě dochází k odebrání části volných síranových iontů vzniklých denitrifikací. Na heterotrofní denitrifikaci poukazuje zvýšené množství  $\text{CO}_2$  ve vzorcích a přítomnost heterotrofních bakterií. Je podmíněna přítomností vhodného organického materiálu. Při stopovací zkoušce na lokalitě Coët-Dan v r. 1995 bylo např. zjištěno, že hlavní transport vody zde probíhal hlubší zónou kolektoru, v horninové matrix této zóny byl obsah organického uhlíku velice nízký a hlavní role zde byla přisouzena autotrofnímu procesu. Z výsledků zkoušky byl pomocí průnikových křivek odhadnut

poločas denitrifikace na interval 2,1-7,9 dní. Podle dosavadních záznamů v literatuře patří kinetika autotrofní denitrifikace odhadnutá tímto testem mezi nejrychlejší.

Denitrifikaci tedy na lokalitě Coët-Dan podmiňuje a favorizuje více faktorů. Prvním a nejdůležitějším je pravděpodobně přítomnost vhodného geologického podloží. Síť puklin umožňuje vodě cirkulovat v hlubších zónách kolektoru. V břidlicích skalního podkladu se nachází vysoký podíl pyritu a dalších sulfidických minerálů. Společně s existencí katalyzujících denitrifikačních bakterií vytváří toto vše vhodné prostředí pro autotrofní redukci dusičnanů v hlubších zónách. Katalyticky přispívají mohou i pevné formy Pb a Cu, jež se v těchto břidlicích hromadí. Je-li k dispozici dostatek vhodného organického materiálu (např. v teplých obdobích) a jsou-li přítomny heterotrofní bakterie s metabolickou kapacitou, může v podmínkách s omezenou dostupností  $O_2$  docházet k denitrifikaci heterotrofní.

V Čechách podobná testovací lokalita s takto dlouhodobě prováděnými výzkumy neexistuje. Denitrifikační procesy byly potvrzeny a podrobněji zkoumány na zemědělsky silně znečištěném území Mělnicka (Michková 2002). Zájmové území v Českém masívu, geologicky velmi blízké Bretani, je zemědělsky využívanou oblastí postiženou dusičnanovým znečištěním, i když pravděpodobně ne v tak velké míře jako je tomu v oblasti Coët-Dan. Mým prvotním úkolem bylo vytvořit a aplikovat metodiku, která by mi analýzou archivních chemických dat k vrstům umožnila vymezit oblasti s potenciální možností průběhu denitrifikačních procesů.

Prvním kritériem pro výběr byla absence dusičnanů v objektech ležících v takovém typu prostředí, kde bychom naopak znečištění dusičnany předpokládali, tj. na zemědělsky využívané půdě. Druhým kritériem byla zvýšená koncentrace dvojmocného železa v těchto objektech, neboť  $Fe^{2+}$  je známkou redukčního charakteru zvodnělého prostředí. Pouze tento způsob výběru, byl pro poměrně velké množství dat, která jsem měla k dispozici, aplikovatelný. Je jednoduchý, má ovšem podle mého názoru některé nedostatky. V každém redukčním prostředí nemusí být nutně vysoká koncentrace iontů  $Fe^{2+}$ . Takovýmto způsobem tedy vyhledávám hlavně vrty, kde je potenciální možnost autotrofního procesu denitrifikace (při které je oxidován pyrit a železnaté ionty). Myslím si však, že ne vždy lze touto metodou identifikovat vrty s potenciálem heterotrofní denitrifikace (kdy jsou hlavní podmínkou pro průběh procesu heterotrofní metabolizující mikroby, přítomnost organického substrátu a omezený přístup kyslíku) a tak některé vrty s možnou denitrifikací nemusely být vůbec odhaleny. Pro korektnější

výběr perspektivních vrtů by tedy bylo zapotřebí pracovat s dalšími typy dat ( $E_h$ ,  $O_2$ , TIC, přítomnost redukujících bakterií), jež však nemám k dispozici ( $E_h$ , bakterie) anebo jen k omezenému počtu vrtů (TIC,  $O_2$ ). Navíc jejich interpretace není vždy jednoznačná (např. zvýšené TIC nemusí být způsobeno pouze oxidací organické hmoty).

Touto metodikou byla vybrána skupina 21 objektů. Jedná se o vrty jak velmi mělké, tak otevřené na hlubších úsecích, v celkovém rozmezí 1-60 m. Objekty oproti zbylým vrtům vykazovaly několikanásobně vyšší střední hodnotu koncentrace manganu, což je další z možných indicií redukčního prostředí a tudíž i probíhající denitrifikace. Dále měly zvýšenou střední hodnotu koncentrace anorganického uhlíku (TIC), jež může být produktem oxidace organického materiálu. Ve studovaném území jsou tyto vrty umístěny ve třech menších lokalitách. Většina těchto objektů se nachází v místech morfologických depresí s výskytem fluviálních či deluviofluviálních sedimentů. Málo propustná aluvia v těchto sedimentech mohou svým redukčním charakterem (vysoký obsah organické hmoty, hnilokaly) výrazně ovlivnit hydrochemický charakter pod sebou ležících kolektorů a to by mohlo vysvětlovat případné denitrifikační procesy. Takovou teorii bylo ovšem nutné ověřit detailnějším studiem litologických profilů těchto svrchních vrstev.

Jako nejperspektivnější se mi jevila lokalita vymezená na severu území, kde se vyskytoval nejvyšší počet z vybraných vrtů a vztah koncentrací  $NO_3^-$ - $Fe^{2+}$  je pro vrty na ohraničeném území relativně úzký. Buď se zde totiž vyskytují vody s vyšší koncentrací dusičnanů a nízkým obsahem železa anebo naopak vody se zvýšeným obsahem železa a málo dusičnany. Skalní podloží tvoří zpevněné a občas metamorfované sedimenty, převážně břidlice, horninám z oblasti Coët-Dan litologicky velmi podobné. O přítomnosti obsahu pyritu zde ovšem žádné informace nemám ani jsem na ně v podrobné dokumentaci nenarazila. Téměř všechny vrty se nacházejí v místech s kvartérním pokryvem fluviálních či deluviofluviálních sedimentů, jež zde mají spolu s přípovrchovou zónou zvětrání a rozpojení puklin hlavní akumulární funkci. Hluboký oběh vod je spíše vzácný. Studium podrobné dokumentace (posudků) k těmto objektům jsem tuto skupinu mohla doplnit o několik dalších (perspektivních i neperspektivních) vrtů. Litologické profily potvrdily přítomnost nepropustné jílovité či stmelené zahliněné svrchní vrstvy sedimentů o průměrné mocnosti 4,5 m u 72% vrtů s potenciální možností denitrifikace. Významnější svrchní vrstva jílu či nepropustných stmelěných sedimentů se ovšem nachází i u 55% objektů, kde denitrifikaci nepředpokládám, průměrná mocnost je zde pouze 2,7 m. Z těchto výsledků je patrné, že přítomnost nepropustné



izolační vrstvy o vyšší mocnosti, zajišťující redukční podmínky v prostředí pod sebou, by mohla být jedním z favorizujících faktorů pro existenci denitrifikačních procesů a to i v poměrně mělkých vodách. K potvrzení denitrifikačních procesů a k určení dalších klíčových podmínek pro jejich průběh by však bylo na vytipované lokalitě nutné provést některá další pozorování.

## 11.2 Návrh dalších prací

Zčásti je možno inspirovat se postupy aplikovanými na lokalitě Coět-Dan či pracemi provedenými při testování denitrifikace na území Mělnicka. V dalších navazujících etapách by tedy na lokalitě měly být primárně provedeny nové analýzy mělkých i hlubokých (zonálnost) podzemních vod a to v různých ročních obdobích (období vegetační aktivity x klidu). Ve vzorcích by měly být provedeny základní fyzikálně chemické rozbory ( $E_h$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Fe^{2+}$  a Fe celk., Mn celk.,  $NH_4^+$ ,  $NO_3^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $Cl^-$ ,  $HCO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $^{15}N$ ,  $^3H$  atd.) a dále zjišťována přítomnost denitrifikačních (heterotrofních i autotrofních bakterií). V podložních horninách bych navrhovala test na přítomnost pyritu a ostatních sulfidických minerálů, sekundárních síranových a železitých minerálů, v mělkých a svrchních zónách na přítomnost organické hmoty. Na tyto práce by pak mohla navázat stopovací zkouška s injektáží směsi stopovače s  $NO_3^-$  a konzervativně se chovající látkou (např.  $Br^-$ ,  $Cl^-$ ).

## 12 Závěr

Studium denitrifikace je nezbytné jak z hlediska lepšího porozumění cyklu dusíku na dané lokalitě, tak z hlediska konkrétních principů a postupů při ochraně zdrojů podzemních vod. Tato diplomová práce měla zhodnotit denitrifikační procesy a faktory, které je ovlivňují, ve dvou geologicky a morfologicky si blízkých oblastech Českého masívu a Bretaně.

Na francouzské experimentální lokalitě Coët-Dan se vysoké koncentrace nitrátů vyskytují v mělkých částech kolektoru, vymizení dusičnanů s hloubkou je zapříčiněno jednak míšením, jednak denitrifikačními procesy. Vysoké obsahy pyritu v břidlicích skalního podkladu, existence cest pro hluboký oběh vody, přítomnost denitrifikačních bakterií a možnost katalytických příspěvků některých kovů v pevné formě (Pb, Cu) jsou hlavními faktory favorizujícími autotrofní proces denitrifikace na této lokalitě. Kinetika zde probíhajícího autotrofního procesu patří mezi nejrychlejší doposud v literatuře zaznamenané. V podzemních vodách lokality Coët-Dan byla prokázána i přítomnost heterotrofních denitrifikačních bakterií. Je-li proto k dispozici vhodný organický substrát, může v redukčních podmínkách s omezenou dostupností  $O_2$  docházet k heterotrofnímu procesu redukce dusičnanů. V oblasti Coët-Dan se předpokládá koexistence obou typů (heterotrofní i autotrofní) denitrifikace.

V zájmové oblasti Českého masívu podobná experimentální lokalita není a bylo nejprve nutné vytvořit postup a kritéria výběru lokalit s potenciální možností průběhu denitrifikačních procesů vycházející z archivních dat. Aplikací této metodiky jsem ve studovaném území vymezila tři menší oblasti, z nichž jedna se zdá z hlediska denitrifikace velmi perspektivní. Většina přítomných vrtů je situována v morfologických depresích s fluviálními či deluviofluviálními uloženinami, jež zde mají s přípovrchovou zónou zvětrání a rozpojení puklin hlavní akumulaci funkci. Hluboký oběh vod je vázán pouze na některé tektonické linie. Asi u tří čtvrtin vrtů s potenciálem denitrifikace je pak společným znakem přítomnost svrchní nepropustné jílové či zahliněné vrstvy o poměrně velké mocnosti. Silně redukční charakter takovýchto vrstev zřejmě ovlivňuje hydrogeochemické poměry pod nimi ležících kolektorů. Proto existenci takovéto vrstvy považuji na této lokalitě za jednu z možných klíčových podmínek průběhu denitrifikace, a to i v poměrně mělkých zvodních. V tom spatřuji i hlavní odlišnost od oblasti Coët-Dan, kde jsou denitrifikační procesy vázány

převážně na hloubkové zóny v horninách s vysokým obsahem pyritu. Aby však existence probíhajících denitrifikačních procesů, doposud předpokládaná pouze na základě archivních dat, mohla být na české lokalitě potvrzena, bylo by zde třeba uskutečnit další navazující výzkumné práce. Ty by případně dále poskytly i nové poznatky v otázce denitrifikaci ovlivňujících faktorů.

## **Seznam použité literatury, citací a ostatních zdrojů informací**

Albinet M. (1970): Carte de vulnérabilité à la pollution des nappes d'eau souterraine de la France à 1:1000000: Bretagne, , B.R.G.M., Paris, Orleans

Atlas de Bretagne (1990), Institut National de la Statistique et des Études Économiques (INSEE), Nantes, Rennes.

Boháč P., Kolář J. (1996): Vyšší geomorfologické jednotky České republiky, Český úřad zeměměřičský a katastrální, Praha.

Bötcher J., Strebel O., Voerkelius S., Schmidt H.L. (1990): Using isotope fractionation of nitrate-nitrogen and nitrate-oxygen for evaluation of microbial denitrification in a sandy aquifer, *Journal of Hydrology*, 114, pp. 413-424.

BRGM Orléans

Cann C., Villbonnet C. (1993): Bassin de reference pour l'étude des transferts en milieu agricole intensif, Bassin du Coët-Dan, Rapport final, Cemagref, Division Déchets Solides, 57 p.

Cann C. et al. (1998): Evolution de l'agriculture et de sa pression polluante sur le bassin et en Bretagne, Chevery C. (editor), *Agriculture Intensive et qualité des Eaux*, INRA editions, pp. 25-39.

Český statistický úřad – zemědělské ročenky

Debelmas Jacques (1974): *Géologie de la France*, Doin Editeurs, Paris.

Edmunds W.M, Walton N.R.G. (1983): The Lincolnshire limestone – Hydrochemical evolution over a ten-year period, *Journal of Hydrology*, 61, pp. 210-211.

Firestone M.K. (1982): Biological denitrification, v knize Stevenson F.J. (editor): *Nitrogen in Agriculture Soils*, Am.Soc.Agron, Madison, WI, pp. 289-362

Frind E.O., Duynisveld W.H.M., Strebel O., Bötcher J. (1990): Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: The Fuhrberg case, *Water Resource Research*, 26, pp. 1707-1719.

Fustec E. et al. (1991): Nitrate removal by denitrification in alluvial ground water: role of a former channel, *Journal of Hydrology*, 123, pp. 337-354.

Groffman P.M., Gold A.J., Howard G. (1995): Hydrologic tracer effects on soil microbial activities, *Soil Sci. Soc. Am. Journal.*, 59, pp. 478-481.

Hazdrová et al. (1983):, Vysvětlivky k základní hydrogeologické mapě ČSSR 1:200 000 - list 12 Praha, Ústřední ústav geologický, Praha.

Hazdrová et al. (1984): Vysvětlivky k základní hydrogeologické mapě ČSSR 1:200 000 - list 22 Strakonice, Ústřední ústav geologický, Praha.

Helmer C, Labroue L. (1992): Denitrification in gravel pit lakes, *Hydrobiologia*, 252, pp. 35-44.

Herrmann, Z. (1998): Hydrogeologická syntéza labského kvartéru, Závěrečná zpráva, MS Aquatest SG, Praha.

Chlupáč I. et al. (2002): Geologická minulost České republiky, 1.vydání, Academia, Praha.

Jacobs T.C., Gillian J.W. (1985): Riparian losses of nitrate from agricultural drainage waters, *Journal of Environmental Quality*, 14, pp. 472-478.

Janda V. (2007): Odstraňování dusičnanů z vody biologickou denitrifikací, pracovní materialy pro seminář Biotechnologie pro eliminaci znečištění životního prostředí – zvyšování účinnosti, Evropský sociální fond, Praha.

Kolektiv pracovníků hydrologických odborů HMÚ (1967): Hydrologické poměry Československé socialistické republiky, díl II, Hydrometeorologický ústav, Praha.

Korom S.F. (1991): Komentář k článku E.O.Frinda et al.: "Modeling of multicomponent transport with microbial transformation in groundwater: The Fuhrberg case", *Water Resource Research*, 27, pp. 3271-3274.

Kudrna K. et al. (1988): Biosféra a lidstvo, Academia, 532 p.

Le Bideau L., Dudoignon P. (1996): Mise en évidence de mécanisme de dénitrification naturelle sur substrat sulfuré sur le site de Beuxes (Vienne, France), *Academie Scientifique Paris* 322, pp. 555-562.

Mariotti A., Landreau A., Simon B. (1988): <sup>15</sup>N isotope biogeochemistry and natural denitrification process in groundwater: Application to the chalk aquifer of northern France, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52, 1869-1878.

Mariotti A. (1994): Dénitrification in situ dans les eaux souterraines, principes et méthodes de son identification, *Journal of Hydrology*, 88, pp. 1-23.

Martelat A., Lachassagne P. (1995): Bassin Versant Représentatif Expérimental du Coët-Dan (Naizin, Morbihan) Hydrogéologie: détermination des caractéristiques hydrodynamiques du système aquifère au lieu dit Stimoës, Rapport BRGM, pp. 54 + přílohy.

Michková D. (2002): Disertační práce: Denitrifikační procesy v zemědělsky znečištěné oblasti Mělnicka, Praha.

Olmer M., Hermann Z., Kadlecová R., Prchalová H. et al. (2006): Hydrogeologická rajonizace České republiky, Sborník geologických věd – hydrogeologie, inženýrská geologie, svazek 23, Česká geologická služba.

Pauwels H. (1994): Natural denitrification in groundwater in the presence of pyrite: Preliminary results obtained at Naizin (Brittany, France), *Mineralogical Magazine*, 58A, pp. 696-697.

Pauwels H., Eberschweiler C., Foucher J-C., Brach M. (1995): Etude sur le Bassin Versant Expérimental du Coët-Dan (Naizin, Morbihan), Réactions naturelles de dénitrification autotrophe et hétérotrophe, Rapport BRGM No. R38388, 49 p.

Pauwels H. (1998a): Comportement de l'Azote dans l'Aquifère du Bassin Versant du Coët-Dan, Cheverry C. (editor), *Agriculture Intensive et qualité des Eaux*, INRA editions, pp. 209-221.

Pauwels H., Kloppmann W., Foucher J.C., Martelat A., Fritsche V. (1998b): Field tracer test for denitrification in a pyrite-bearing schist aquifer, *Applied Geochemistry* Vol.13 1998, No.6, pp. 767-778.

Pauwels H., Legendre O., Foucher J.C. (1998c): High-rate denitrification from several electron donors in a schist aquifer, v: Arehart G.B, Hulston J.R. (editoři), *Water-Rock Interaction*, Balkema, Rotterdam, pp. 173-176.

Pauwels H., Foucher J.C., Kloppmann W. (2000a): Denitrification and mixing in a schist aquifer: influence on water chemistry and isotopes, *Chemical Geology* No.168 2000, pp. 307-324.

Pauwels H., Lachassagne P., Bordenave P., Foucher J-C, Martelat A. (2000b): Temporal variability of nitrate concentration in a schist aquifer and transfer to surface waters, *Applied Geochemistry* Vol.16 (2001), No.5, pp. 583-596.

Pauwels H., Talbo H. (2003): Nitrate concentration in wetlands: assessing the contribution of deeper groundwater from anions, *Water Research* Vol.38 (2004), pp. 1019-1025.

Pitter P. (1999): *Hydrochemie*, 3. vydání, Vydavatelství VŠCHT, Praha.

Ritter W.F., Walpole E.W., Eastburn R.P. (1984): Effect of an anaerobic swine lagoon on groundwater quality in Sussex country, *Agricultural Wastes* 10 (4), pp. 267-284.

Roseberg R.J., Christensen N.W., Jackson T.L. (1986): Chloride, soil solution osmotic potential and soil pH effects on nitrification, *Soil Sci. Soc. Am. Journal*, 50, 941-945.

Rosendorf et al. (1998): Omezení plošného znečištění povrchových a podzemních vod v ČR, *Etapová zpráva za rok 1998*, VÚV T.G.Masaryka.

Skořepa J. (1981): Středočeský pluton – zpráva za 2.fázi průzkumu, n.p. *Stavební geologie*, pp. 23-25.

Skořepová I. (1997): Emise oxidu dusného ze zemědělských půd, *Ochrana ovzduší*, 6, pp. 4-10.

Skořepová I., Kopecký M., Pařízek I., Roušarová Š. (1999): Omezení plošného znečištění povrchových a podzemních vod v ČR. *Etapová zpráva za rok 1999*, VÚV T.G.Masaryka, pp. 70-83.

Šrámek O., Datel J., Mls J. (2002): *Kontaminační hydrogeologie*, učební text Univerzity Karlovy, 2.vydání, Nakladatelství Karolinum Praha, pp. 166-167.

Truedell M.R. et al. (1986): An in-situ study of the occurrence and rate of denitrification in a shallow unconfined sand aquifer, *Journal of Hydrology*, 83, pp 251-268.

Van Vliet Lanoé B., Pellerin J., Chauvel J.J. et al. (1998): *Le Bassin du Coët-Dan au coeur du Massif armoricain*, Cheverry C. (editor), *Agriculture Intensive et qualité des Eaux*, INRA editions, pp. 11-24.

Výzkumný ústav vodohospodářský T. G. Masaryka, v.v.i.

Zemědělská agentura Písek

**Internetové zdroje:**

[www.brgm.fr](http://www.brgm.fr)

[www.czso.cz](http://www.czso.cz)

[www.cgu.cz](http://www.cgu.cz) – mapový server

[www.cemagref.fr](http://www.cemagref.fr)

[www.draf.bretagne.agriculture.gouv.fr](http://www.draf.bretagne.agriculture.gouv.fr)

[www.eaubretagne.fr](http://www.eaubretagne.fr)

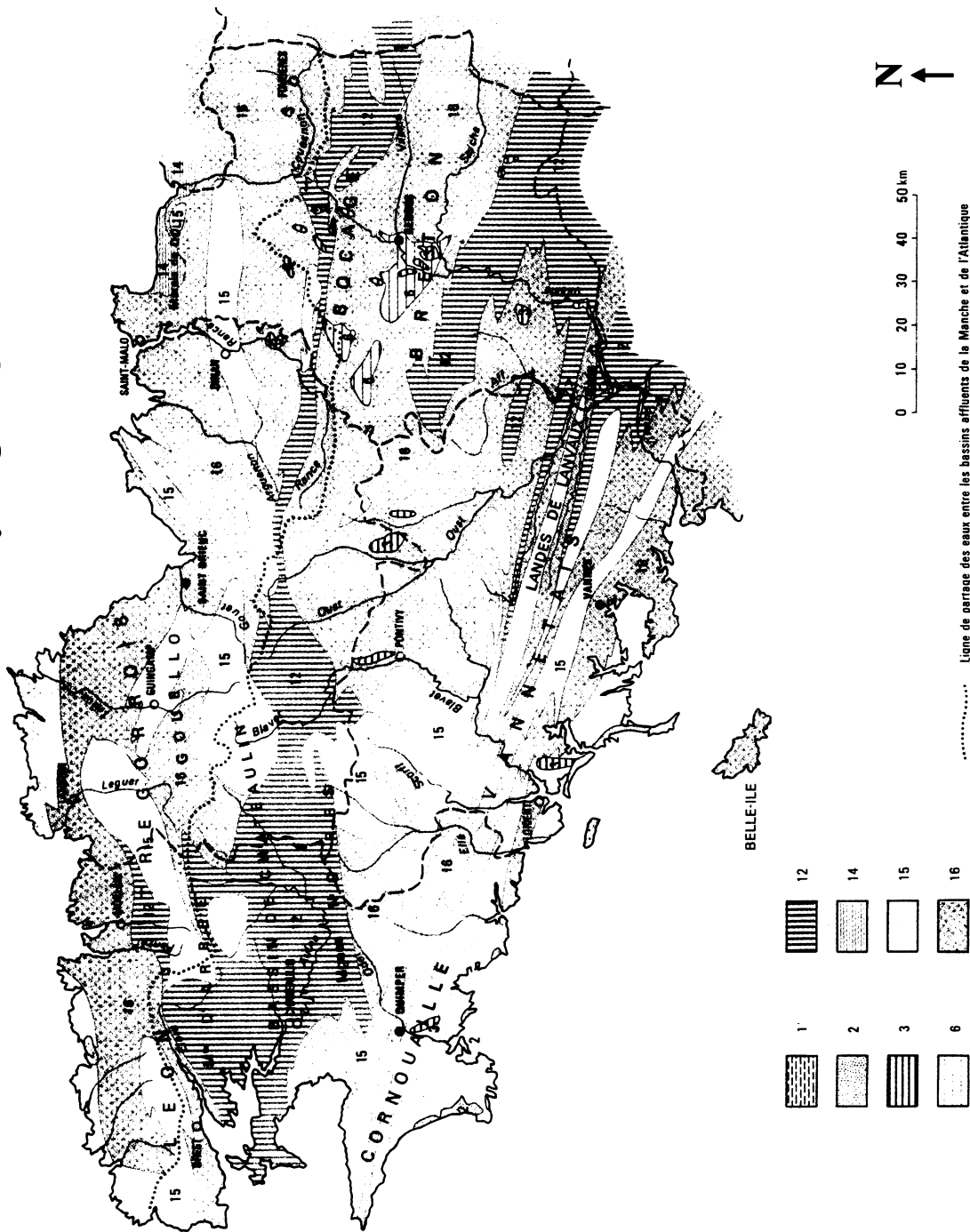
[www.bretagne.pref.gouv.fr](http://www.bretagne.pref.gouv.fr)

[www.vuv.cz](http://www.vuv.cz)

[www.fr.wikipedia.org](http://www.fr.wikipedia.org)

[www.zemepis.com/fgsevropy.php](http://www.zemepis.com/fgsevropy.php)

# Příloha 1 – Hydrogeologická mapa Bretaně



## Vysvětlivky:

- 1 – nejvýznamější kolektory v aluviích
- 2 – kolektory pobřežních dun
- 3 – kolektory malých terciérních pánví v písčích a pískovcích
- 6 – kolektory malých terciérních pánví ve vápencích
- 12 – síť nesouvislých aquiferů, devonské nebo karbonské vápence nebo Armorické pískovce, omezené zásoby, početné prameny s malou vydatností
- 14 – jílovité mořské naplaveniny a usazeniny zátoky Mont St. Michel: bažinatá zóna bez rozsáhlých kolektorů
- 15 – území s převažujícími granity, voda v aluviích a puklinách, zásoby spíše slabé ale variabilní v závislosti na mocnosti, početné prameny se slabou vydatností
- 16 – území s převažujícími nepropustnými břidlicemi a metamorfity, voda v aluviích, zvětralínách a frakturách, velmi slabé zdroje podzemní vody, nevýznamné zásoby

Zdroj: Albinet M. (70): Carte de vulnérabilité à la pollution des nappes d'eau souterraine de la France, B.R.G.M., Paris, Orléans.