

POSUDEK NA DOKTORANDSKOU DIZERTAČNÍ PRÁCI

Autor: Mgr. Lucie Erbanová

Název: Vliv podzemní vody na kvalitu odtoku v krystalinických oblastech v éře ustupující kyselé depozice.

Škola: Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze

Rok: 2008

Formální stránka

Práce je rozdělena do dvou částí. První (108 stran, z čehož je 18 stran citací) se bezprostředně zabývá tématem práce, tj. významem podzemního odtoku pro chemické složení povrchových vod v oblastech postižených atmosférickou acidifikací, druhou tvoří dva články (jeden publikovaný, druhý v tisku), které na toto téma navazují. Práce je po formální stránce sepsána pečlivě a srozumitelně, ne vždy však úsporně (část informací z *Přehledu literatury* se opakuje v *Diskusi*). Text je čtivý, obsahuje pouze nepatrné množství překlepů (viz opravy, které jsem tužkou naznačil přímo v textu) a délka i obsah jednotlivých kapitol jsou vyvážené. Z hlediska formálního zpracování mám k práci jen několik výhrad, na něž autorka při obhajobě nemusí reagovat, ale mohly by sloužit pro další případnou práci s textem. Řadím je chronologicky:

1. Str. 3, uprostřed: Věta „*Kyselá podzemní voda (záporná KNK) postrádá tlumicí kapacitu*“ je nepřesná. Voda se zápornou hodnotou KNK má vyčerpaný uhličitánový tlumicí systém. Působí v ní ale další (i když méně významné) tlumicí systémy, např. hliníku, železa, DOC, fosforečnanů i samotné H₂O.

2. Str. 17, poslední řádka: Správně má být „acidifikace dusičnany se nemusí projevit“.

3. Str. 19, 5. řádka: Má být „*silných kyselin*“.

4. Str. 23, 1. odstavec: Nepřesná formulace. Vysoké emise S v ČR, Polsku a NDR trvaly téměř až do konce 80. let. Od konce 70. let začaly mírně klesat pouze v západní Evropě, což se v depozici u nás projevilo málo. Celkové evropské emise S a N pak významně poklesly až v období 1989-1994. V reakci na pokles emisí proto nedošlo k *největšímu* poklesu koncentrací polutantů v našich tocích po roce 1983, kdy se obvykle projevilo pouze mírné zlepšování, ale až na počátku 90. let.

5. Str. 32, uprostřed: Ve větě: „Na plochu 314 cm² připadá jedno odběrové zařízení“ je patrně překlep v jednotce.

6. Str. 50, 1. odstavec: Místo „kdy odtok zároveň přechází do oblasti záporných hodnot“ má být „kdy KNK odtoku zároveň klesá do oblasti záporných hodnot“.

7. Str. 60 uprostřed, ale i jinde v následujícím textu nebo v obr. 17: Autorka místy používá poněkud ležérní až nesprávnou terminologii, která pak vede k chybným interpretacím. Např. věta „*Na Pluhově Boru dochází k poklesu celkové koncentrace bazických kationtů, ale obsah aniontů zůstává neměnný*“ je z chemického hlediska nesmyslná, neboť by to odporovalo elektroneutralitě vody. Správně má být, že „klesly koncentrace bazických kationtů, ale obsah aniontů silných kyselin zůstal nezměněn“. Pak je zřejmé, že tento rozdíl byl provázen poklesem koncentrací jiného aniontu, patrně HCO₃⁻. Rovněž termíny „*iontové slabší voda*“ pro vodu o nižší koncentraci iontů nebo „*kationtové slabší voda*“ namísto vody o nižší koncentraci bazických kationtů jsou nepřesné až zavádějící. Termín „*síla*“ by se v chemických pracích měl používat pro rozlišení míry či schopnosti disociace kyselin a zásad. Pro změny jejich koncentrací pak obvykle slouží termíny „*vyšší*“ a „*nižší*“, „*nárůst*“ a „*pokles*“. Naprosto nezbytné je však důsledně rozlišovat termíny anionty silných a slabých kyselin nebo kationty (všechny včetně H⁺, Alⁿ⁺, Fe^{m+}) od bazických kationtů v práci, která

používá vypočtené hodnoty KNK z rozdílu koncentrací bazických kationtů (BC) a aniontů silných kyselin (SAA).

8. Str. 50, poslední řádka: Místo „nemá žádný vliv“ má být „má malý vliv“.

9. Str. 77, 1. řádka: Poměr koncentrací kationty/anionty je kladný vždy a vždy roven jedné. Pokud ne, je chyba v analýze. Poměr BC/SAA může být >1 nebo <1 . Pokud se však hodnotí změny vypočtené KNK ze záporných hodnot na kladné, pak je třeba mluvit o rozdílu BC – SAA, nikoli o jejich poměru. Ve skutečnosti se pravděpodobně jedná o vzrůst koncentrací HCO_3^- .

10. Str. 84: Pro obr. 26 je použita legenda obr. 24.

11. Str. 89, 2. odstavec: Místo „Kvalita podzemní vody“ má být „KNK podzemní vody“. Poslední věta v odstavci „Ostatní podmínky musí být příznivé, aby zprostředkovaly přenos alkálií do vody.“ je nejasná.

12. Str. 89, 3. odstavec: Opět záměna „kvality“ s „KNK“ a „aniontů“ s „SAA“. Vzhledem k tomu, že jde o Závěry jsou podobné nepřesnosti v terminologii obzvláště nežádoucí.

13. Celý text: V české odborné literatuře se již od konce 70. let nepoužívají „ekvivalenty“, ale pouze molární nebo hmotnostní koncentrace. Jednotka *ekv* proto není běžná a měla být jasně definována v metodice jako *mol náboje*.

Autorka prokázala dobrou znalost literatury (viz dlouhý seznam citací) a drobné nedostatky v rešerši budou probrány dále. To, zda jsou všechny odkazy citované v práci uvedeny rovněž v *Seznamu literatury* (a naopak), jsem nekontroloval.

Obsahová stránka

První část

1. V kapitolách *Acidobazické procesy v půdě* a *Acidobazické procesy ve svrchním organickém horizontu* jsou procesy ovlivňující protonovou bilanci vody shrnuty poněkud povrchně. Chybí např. oxidačně redukční procesy (mikrobiální redukce síranů, FeOOH), hydrolýza iontových forem Al a Fe, ale zejména produkce H^+ spojená s asimilací a nitrifikací NH_4^+ . Přeměny atmosférického NH_4^+ v půdách jsou na řadě míst významnějším zdrojem protonů než depozice samotného H^+ . V práci je sice správně uveden vliv asimilace dusičnanů či jejich denitrifikace na spotřebu H^+ , ale celková protonová bilance přeměn N z atmosférické depozice závisí na molárním poměru $\text{NH}_4^+:\text{NO}_3^-$ a na výsledném zadržení N v půdách, tzn. na tom, kolik NO_3^- nakonec z půd odtéká. Přeměny N v půdách tak mohou velmi významným způsobem zvyšovat i snižovat KNK vody (více např. v knize od Reuss and Johnson, 1986, kterou autorka cituje). Tam, kde převládá v depozici NH_4^+ nad NO_3^- , je atmosférický NH_4^+ zdrojem H^+ vždy, i když žádný NO_3^- neodtéká. S rostoucím odnosem NO_3^- se tento vliv zvyšuje a dosahuje maxima, když odtéká více NO_3^- než do systému vstupuje s depozicí (např. vrcholové partie Šumavy), protože tento rozdíl pochází z nitrifikace NH_4^+ , kdy jsou za 1 mol N produkovány 2 moly H^+ . Testovaná hypotéza, zda „koncentrace H^+ ve srážkách ovlivňuje koncentraci H^+ v odtoku“ (str. 33) tak není zcela korektní, neboť skutečný acidifikační potenciál srážek může být jiný, než vyplývá pouze z jejich pH. Zatímco tento rozdíl mohl být méně významný v 80. letech, kdy srážky měly nižší pH a dominovala v nich S nad N, v současnosti může představovat závažnou chybu. O odhad její velikosti na základě chemického složení srážek a odtoku by se měla autorka pokusit při další interpretaci těchto patrně dosud nepublikovaných dat.

2. V práci nejsou využity poznatky z tak významných oblastí výzkumu acidifikace a následného zotavování jakým jsou Bear Brook (Maine) a Sudbury (Kanada). V práci rovněž není diskutován vliv uvolňování CO_2 z podzemní vody na její výslednou KNK. Podzemní a půdní vody jsou vystaveny řádově vyššímu parciálnímu tlaku CO_2 než vody povrchové a při vyvěrání se pak vlivem ustavování nové rovnováhy významně mění jejich pH, KNK a další

složení (např. Roy, S.; Norton, S.; Fernandez, I.; Kahl, J. Linkages of P and Al export at high discharge at the Bear Brook watershed in Maine. *Environ. Monit. Assess.* **1999**, 55, 133–147; Norton, S.; Henriksen, A. The importance of CO₂ in evaluation of effects of acid deposition. *Vatten* **1983**, 39, 346–354).

3. V metodice (str. 32) je uvedeno, že KNK se na českých lokalitách měřila granovskou titrací. Pro povodí Birkenes se KNK netitulovala a byla vypočtena jako $KNK = BC - SAA$. V následujícím textu pak není úplně jasné, zda byla použita ve výpočtech a modelech granovská titrace všude, kde byla k dispozici, nebo se místo ní pro všechny lokality pracovalo s vypočtenou hodnotou KNK (např. obr. 13 na str. 55). Kromě již výše zmíněných terminologických potíží se výsledky získané pomocí vypočtené KNK i obtížně chemicky interpretují. Při použití granovské KNK, by kladné hodnoty bylo možno považovat za HCO₃⁻ a CO₃⁻ (podle pH). Pak by závislost koncentrací H⁺ na KNK ve všech lokalitách měla být podobná - s významným nárůstem koncentrací H⁺ vždy po vyčerpání uhličitánového tlumivého systému. Změny koncentrací H⁺ iontů s poklesem KNK by bylo možné modelovat prostým výpočtem uhličitánové rovnováhy, minimálně v povodích Pluhův Bor, Na Lizu nebo Jezeří. Pouze v případech nízkých a či záporných KNK by bylo nutné dále pracovat s tlumivými systémy DOC a Al. Ve všech případech by se však celý problém změny pH odtoku po smíchání povrchových a podzemních vod omezil na řešení acidobazické rovnováhy. Tím by odpadlo hledání pomocných kritérií, jako je „*bodu zlomu v odlišných oborech hodnot KNK*“.

Řešení uhličitánové rovnováhy v odtoku vznikajícího smísením podzemní a povrchové vody by vedlo k jednoznačným výsledkům a patrně by také přispělo k jasnější formulaci závěrů. Na str. 88 (3. odstavec) je např. uvedeno, že „*nárůst koncentrací H⁺ je spuštěn, když kyselejší voda z mělčích nádrží získá objemovou převahu nad podzemní vodou*“. Nejedná se o poměr objemů ale o látkové bilance kyselin a zásad. Koncentrace H⁺ vzrostou, když po smísení povrchová voda vyčerpá nebo alespoň posune uhličitánový tlumivý systém vody podzemní. To je ale především funkcí chemického složení těchto vod nikoli *objemové převahy* povrchové vody. Při nízkém obsahu HCO₃⁻ v podzemní vodě bude stačit jen relativně malé množství kyselé povrchové vody, aby kleslo pH odtoku. Výsledné pH je proto funkcí jak chemického složení obou vod tak i jejich relativního poměru.

4. Str. 33: Proč byly použity různé dlouhé trendy pro jednotlivá povodí? Různý začátek je vysvětlen, ale proč použité trendy končí v intervalu 1999 až 2006?

Druhá část

Následující příložené práce o As jsou kvalitní, již prošly recenzním řízením ve významných časopisech (s IF trvale kolem 1,5 a 4) a nemá valný smysl se k nim vyjadřovat. Přesto mám 2 drobné připomínky a jednu otázku k práci pro ES&T. *Připomínky*: (1) Není pravda, že redukce FeOOH je striktně anaerobní proces (str. 8). Probíhá již při anoxických podmínkách, dokonce ještě za přítomnosti stopového množství O₂, podobně jako denitrifikace. K redukci FeOOH postačuje vyšší redoxní potenciál, než vyžaduje např. dále uváděná anaerobní redukce síranů na sulfan, a proto probíhá v přírodních podmínkách půd snáze. Správná argumentace by proto byla, že produkuje-li půda H₂S, jsou v ní (alespoň po část roku) dostatečné podmínky i pro redukci FeOOH. (2) Obr. 7 ukazuje korelaci mezi odnosem As (g/ha/yr) a odtokem (mm/yr). Vzhledem k tomu, že je odnos počítán jako součin koncentrace a odtoku, to není překvapivé. Tato závislost bude pozitivní vždy, dokud ředění koncentrací As nebude relativně větší než nárůst průtoku. Pro posouzení vlivu hydrologie na export prvků se proto spíše studuje vliv průtoku na jejich koncentrace. *Otázka*: Obr. 4 ukazuje, že depozice As v podkorunových srážkách pod buky je menší než ve srážkách na volné ploše. Čím je to způsobeno? Z analogie s publikovanými daty o ostatních prvcích bych očekával, že tato hodnota bude někde mezi depozicí na volné ploše a smrkovými podkorunovými srážkami.

Závěr

Přes výše uvedené drobné formální a věcné nedostatky se mi předložená práce líbila a domnívám se, že autorka shromáždila (kromě již hotových článků) nová, kvalitní a dobře publikovatelná data, splnila v úvodu vytčené cíle a vytvořila dobrý základ pro následující studie s obdobnou tematikou. **Práci proto doporučuji k obhajobě.**

V Českých Budějovicích, 30. 8. 2008

Jiří Kopáček
Biologické centrum AVČR, v.v.i.,
Hydrobiologický ústav
České Budějovice