

Sledování obsahů těžkých kovů ve vodách a řečištních sedimentech v oblasti Krkonoš

Monitoring of heavy metals in surface waters and stream sediments in the Krkonoše (Giant) Mts.

Miloslav Suchánek¹, Karel Pošmourný² & Jan Vaněk³

1) Ústav analytické chemie, Vysoká škola chemicko technologická, Technická 5, CZ – 166 28 Praha 6, e-mail: miloslav.suchanek@vscht.cz

2) Na Malém klínu 1785/20, CZ – 182 00 Praha 8, e-mail: karel.posmourny@volny.cz

3) Dukelská 1325, CZ – 543 01 Vrchlabí, e-mail: jvanek@krap.cz

Abstract: Waters and river sediments from selected localities in the Krkonoše Mts. have been monitorized for ten months, from February to November 1998. Both matters can be categorized with respect to heavy metals contents by the means of statistics. The amounts of these elements in the waters and sediments vary considerably, the highest ones in spring time, lower ones in summer. Anthropogenous influence on waters and sediments, mainly by air pollutions and traffic are assumed by authors.

Key words: Sampling, multivariate analysis, heavy metals, hydrology, stream sediments, geochemistry.

Úvod

V této práci předkládáme výsledky monitorovacího pokusu ve vodním systému (voda, řečištní sedimenty) v jediné oblasti s minimální zátěží průmyslu, kde mohly být současně využity i dobré znalosti o hydrologických, hydrogeologických a geologických poměrech.

Tento pokus, který trval deset měsíců, se uskutečnil v oblasti středních a východních Krkonoš v roce 1998. Jeho cílem bylo zjištění schopnosti plánovaného vzorkovacího schématu posoudit časové trendy obsahu těžkých kovů v závislosti na lokálních hydrologických podmínkách, antropogenní činnosti a geologické situaci. Z hlediska metodiky vzorkování, vlastní analytiky a netradičního způsobu vyhodnocení pokládáme naše výsledky za natolik závažné, že mohou být využity k řešení současných i budoucích ekologických úkolů a problémů na území Krkonoš i dalších horských oblastí České republiky. Jedním z takových může být program GEOMON, který se zabývá dlouhodobě geochemickým a hydrologickým monitoringem na vybraných malých povodích z hlediska atmosférických změn, kritických zátěží a látkových toků (FOTTOVÁ & al. 2006, 2010 aj.).

Sledované území je podhorskou až horskou oblastí, kde se nadmořské výšky pohybují mezi 600 až 1602 m n. m. To předurčuje i jejich hydrologický charakter. Hlavní řeky Labe a Úpa s jejich přítoky jsou v tomto regionu typickými horskými bystřinami, odvádějícími vody z nejvyšších partií Krkonoš. Vyznačují se velkými spády s vysokými specifickými odtoky. Charakteristické jsou jarní vody ze sněhového tání a letní maxima z přívalových srážek.

Podle představ CHALOUPSKÉHO & al. (1989) náleží sledované území ke dvěma geologickým jednotkám krkonošsko-jizerského krystalinika: proterozoické velkoupské skupině a spodnopaleozoické skupině ponikelské. Nověji CHÁB & al. (2008) v tomto krystaliniku vyčleňují czarnowskou a jihokrkonošskou jednotku, obě stáří spodnopaleozoického. Převládají zde metamorfované horniny typu savorů, rul a fylitů, někde provázené vložkami vápenců, dolomitů, kvarcitů

a amfibolitů. V nejsevernější části vystupují granity krkonošsko-jizerského masívu. V omezené míře jsou v jižní části území zastoupeny i horniny sedimentární, méně i vulkanické, podkrkonošské permokarbonské pánve.

V území hydrogeologického masívu zdejšího krystalinika je hlavním kolektorem zóna podpovrchového rozvolnění horninového masívu spolu se zvětralinovým pláštěm (JETEL & al. 1986). Tato zóna zde podle odhadu dosahuje několik metrů (označujeme ji jako připovrchovou) probíhá víceméně konformně s povrchem terénu a vykazuje zpravidla řádově vyšší propustnost než hlubší partie horninového masívu bez ohledu na primární petrografické rozdíly. Proto se tak podílí podstatnou a často rozhodující měrou na oběhu podzemních vod v území hydrogeologických masívů. Významnějšími kolektory mimo tuto zónu jsou v masívu krystalinika pouze některá tektonicky podmíněná, hlouběji sahající puklinová pásma a výjimečně i tělesa rozpukaných a částečně zkrasovatělých krystalinických vápenců, rovnoměrněji rozpukaná žilná tělesa vyvřelin a křemene nebo polohy kvarcitů. Vzhledem k prioritnímu významu připovrchové zóny jako hlavního kolektoru v území krystalinika se zde celkově na hydrogeologických poměrech strukturální faktory uplatňují méně.

Pohyb podzemních vod v území hydrogeologického masívu probíhá převážně v připovrchové zóně. Je určen morfologií povrchu a jeho rychlost (s výjimkou některých promytých komunikací v sutích na strmých svazích) nepřekračuje zpravidla hodnoty řádu 10^{-5} m.s⁻¹, tj. několika metrů za den. Rychlé reakce vydatnosti pramenů na srážky nejsou podmíněny rychlým postupem infiltrované vody k vývěru, ale jsou projevem tlakových změn ve zvodnělém systému. Sledování obsahů tritia ve vodách pramenů v připovrchové zóně krkonošského krystalinika ukázalo, že na odtoku z poměrně vysoko uložených pramenů v Modrém dole s maximální vzdáleností oblastí infiltrace okolo 1 km, se i ve značně strmých svazích podílejí z největší části vody infiltrované při tání sněhu před 2 – 4 roky, s určitým podílem vod infiltrovaných dokonce před 6 lety. Pro většinu vody napájějící tyto prameny vychází střední efektivní rychlost pohybu okolo 0,7 – 11,4 m/d, tj. $8 \cdot 10^{-6}$ – $1,6 \cdot 10^{-5}$ m.s⁻¹.

Infiltraci srážek do přívěrchové zóny se vytváří hlavní akumulace podzemních vod v hydrogeologického masívu – první zvoedň. Vzhledem k vysokým srážkám a vysokým hydraulickým gradientům v první zvodni má hydrogeologický masív Krkonoš velmi příznivé podmínky pro intenzivní tvorbu podzemního odtoku. Z ročního úhrnu srážek odtéká z Krkonoš a Jizerských hor v průměru okolo 20% v podobě podzemních vod. Podle mapy podzemního odtoku naší republiky (KRÁSNÝ & al. 1981) je specifický odtok podzemních vod z většiny území Krkonoš a Jizerských hor velmi vysoký až extrémně vysoký. Pro území Krkonoš a Jizerských hor s podhůřím (celkem 1036 km²) udávají KNĚŽEK & KRÁSNÝ (1985) průměrné přírodní zdroje podzemních vod ve výši 9000 l.s.⁻¹.

V monitorované oblasti je jen málo chemických analytických dat o řečištních sedimentech, využitelných pro interpretace našeho monitoringu. V rámci regionálních ložiskových prospekčních programů zde byly, stejně jako v dalších oblastech naší republiky, sice uskutečněny v 70. a 80. letech minulého století rozsáhlé výzkumy řečištních sedimentů (BARNET & MAŇOUR 1990), ale jejich zastaralá analytika (RTG SPA) znemožňuje využití výsledků pro současné úkoly. Již kvalitnější data jsou v jiné, rovněž ložiskově úzce zaměřené studii HOŠKA (1980). Zde byly již relativně přesnějšími chemickými metodami (AAS) provedeny analýzy vod a sedimentů, odebraných v husté regionální síti. Byly sledovány jen tři těžké kovy: Cu, Pb a Zn. Náročnější požadavky by již splňovala analytická data o řečištních sedimentech v České republice v práci VESELÉHO & GÜRTLEROVÉ 1996,

ale do naší zájmové oblasti zasahuje pouze jediný jimi sledovaný objekt – Labe u Špindlerova Mlýna.

MATERIÁL A METODIKA

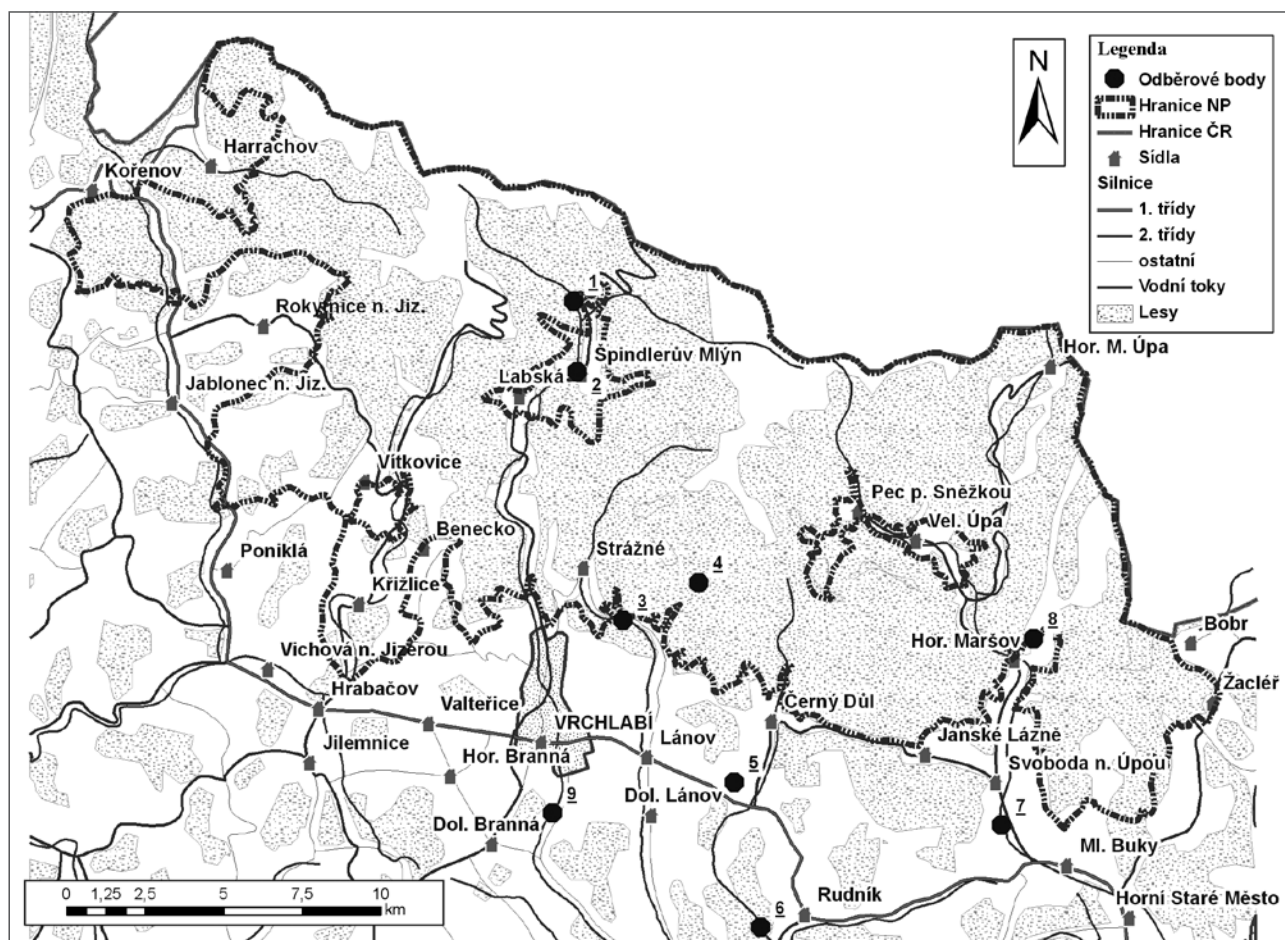
Výběr a popis jednotlivých odběrových míst

Odběrová místa byla vybrána v dosahu vysílače Černá Hora. Při výběru odběrových míst jsme vyšli ze zkušeností pracovníků Správy KRNP, neboť výsledky tohoto schématu mohou být dále rovněž využity pro její potřeby. S ohledem na tuto skutečnost bylo vybráno devět optimálních lokalit, které splňovaly základní kritéria pro stanovené cíle: vliv činnosti člověka na okolní prostředí, vliv geologických poměrů a vliv atmosférických podmínek.

Metodika vzorkování

Před prvními odběry vzorků v rámci projektovaného monitoringu jsme využili poznatků v publikovaných materiálech a zkušeností pracovníků z ČR (např. Výzkumného ústavu vodohospodářského T. G. Masaryka, České geologické služby, Přírodovědecké fakulty UK) i z řady zemí světa (FUKSA 1999, ROČENKA ČGS 2002–2003 aj.). Tyto různorodé náměty pro naší práci by daly shrnout do následujících bodů:

1. Odběr vzorku je nutný z aktivního sedimentu, nikoliv tedy z usazenin při okraji toku, svahů u břehů ap. Nutno je vzorkovat ve středu proudnice, nikoliv na okraji. Najít vhodné místo za kameny, vzorek nabírat aluminiovým hrncem nebo PVC,



Obr. 1. Schématická mapa odběrových míst (bodů) v centrální a východní části Krkonoš
Fig. 1. Schematic map of the sampling sites in the Central and Eastern part of the Krkonoše Mts.

Tab. 1. Popis odběrových lokalit / Description of the sampling sites

Číslo odběrového místa (lokality)	Název	Bližší popis lokality	Geologický podklad, horniny
1	Labský důl „U staré pily“	V této lokalitě byla zvolena tři odběrová místa, jedno na Labi, jedno na pravostranném přítoku (potok z Medvědína), třetí byl levostranný přítok Labe z údolního rašeliniště. Vzorky sedimentů byly odebírány pouze z Labe. Vyšli jsme z předpokladu, že toto odběrové místo nebude zatíženo známou antropogenní činností, ukázalo se však, že je tu vliv ze vzdálených důlních děl na Medvědině.	Granity krkonošsko-jizerského masívu
2	Labe pod Špindlerovým Mlýnem	Lokalita je umístěna těsně pod Špindlerovým Mlýnem, v blízkosti limnigrafu a pod parkovištěm u hotelu Hradec. V této lokalitě se předpokládá vliv menšího města s vysokou rekreační aktivitou, zvláště v zimních a jarních měsících	Svory
3	Kamenný mlýn, údolí Malého Labe, pod Strážným	Lokalita je situována v hluboce zaříznutém údolí, nedá se předpokládat přílišný vliv lidské činnosti. Z geologického hlediska je zřejmý vliv staré zátěže z vápencového lomu u Hřibčích bud ve vzdálenosti asi 1 km.	Krkonošské ruly („ortoruly“)
4	Bílý potok, Godrovy domky	Lokalita je situována v oblasti, kde je řídké osídlení, převážně rekreačního charakteru. Potok má dost velký průtok v době jarní i podzimní.	Svory, ruly, erlány
5	Čistá, nad koupalištěm	Lokalita je v široké údolní nivě, v blízkosti je zemědělská činnost, dá se předpokládat i vliv hnojení okolních luk.	Břidlice, prachovce, pískovce (permokarbon)
6	Rudník, pod průmyslovým objektem	Lokalita je v hustě osídlené oblasti, asi 1 km pod závodem AVON, kde se produkují gumové výrobky pro automobilový průmysl, asi 200 m od zahrádkářské kolonie a 50 m pod skupinovými garážemi. Toto místo bylo vybráno jako příklad možného vysokého zatížení lidskou činností.	Břidlice, prachovce, pískovce (permokarbon)
7	Svoboda nad Úpou	Lokalita je v obci, ve které byla dříve průmyslová činnost (papírenský průmysl). Je tedy příkladem vlivu staré zátěže. Současně je v blízkosti vtoky odpadních vod z obce. Řeka Úpa má v tomto místě široké koryto s poměrně vysokým celoročním průtokem.	Fylity
8	Horní Maršov, Lysečský potok	Lokalita na hranic KRNAP, protéká dolomitickým podložím, není zde patrná lidská činnost, neboť obec Albeřice je asi 5 km proti proudu potoka. Můžeme předpokládat slabou zemědělskou aktivitu.	Fylity, krystalické vápence
9	Vrchlabí, Harta	Lokalita je na Labi, které opouští město, asi 1 km pod automobilovým závodem. Tato lokalita byla zvolena jako příklad možné výrazné průmyslové zátěže a současně i kontaminace komunálními odpady. Vyznačuje se vysokým průměrným průtokem, největším ze všech sledovaných lokalit	Břidlice, prachovce, pískovce (permokarbon)

přesít na místě. Může tu pomoci rýžovací miska a velké síto. Rozhodně by se nemělo vzorkovat po povodních, kdy vše je propláchnuto. Reálně pro vzorkování je poměrně stabilní období.

2. Doporučuje se současně odebírat pro analýzu i vodu (hlavní složky jsou důležité pro sledování charakteru sedimentu a jeho změn, důležitý je třeba obsah SO_4 – vliv imisí, obsah Al a jiná lokální specifika, ovlivňující stav toku ap.).

3. Vzorky by se měly zpracovat síťováním až po vysušení. Zpracování vzorků síťováním za mokra se v praxi neosvědčilo pro velkou pracnost a potíže při celoročních odběrech.

4. V počáteční etapě se doporučuje provést síťování na požadované množství k analýze jednak o velikosti ok -200 mesh (200 otvorů na palec), jednak o velikosti ok -50 mesh (50 otvorů na palec). Oba soubory (frakce -200 a -50 mesh) je třeba analyzovat zvláště, výsledky následně porovnat a získat tak konečnou představu, jaká frakce je zde pro sledování změn optimální. Standard je 0,063 mm, což odpovídá 230 – 250 mesh dle užívané normy.

5. Množství potřebného vzorku je třeba vyzkoušet, nelze je stanovit předem. Znamená to, že vzorky budou muset být

zpočátku větší, než ukáže další praxe. Některé toky obsahují malé množství jemné frakce a proto je nutno vzorky náležitě zvětšit.

6. Forma sloučenin, na které jsou vázány sledované prvky, bude pravděpodobně velmi rozmanitá (často to budou sírany, např. Pb – anglesit).

7. Velmi rozmanitá může být i vazba těchto sloučenin (minerálů či solí) na zrnka, tvořící jednotlivé jemné a velmi jemné frakce. Předpokládá se převážně adsorpce na limonitové mikrohrudky, méně tzv. coating – povlaky na jemných zrnkách a sorpce na jílové minerály. Hrubší frakce (> 50 mesh) bude mít vlivem větší příměsi křemenných zrněk zřejmě i větší „ředění“, tj. nižší obsahy sledovaných těžkých kovů. Doporučuje se brát jen frakci pod 1 – 0,5 mm na sítu z umělé hmoty, pro analýzu pak použít frakci pod 0,2 mm.

8. Nejnovější poznatky o této metodice jsou průběžně shrnovány v Journal of Geochemical Exploration (týkají se sice rud, ale je jsou využitelné i v environmentální problematice, aplikace však je nutno pečlivě vyzkoušet).

9. Těžké kovy jsou vázány na jílovitou a siltovitou frakci, čili má smysl chemicky studovat frakci pod 0,1 mm. I když

je zkušenost, že převážná část kovů se koncentruje v nejméně frakci, nemusí to tak vždy být, někdy je to v rámci uvedeného rozpětí i naopak. Hrubší frakci než 0,1 mm nemá cenu analyzovat.

10. Je velmi podstatné, o jaký druh jílového minerálu jde. Kaolinit má sorpční schopnosti malé, podstatně lepší je montmorillonit a illit. Uznávají se rovněž sorpční schopnosti Fe-oxidů a různých hydrátů Mn a Fe. Jejich forma je rozmanitá, některé tvoří koloidy, povlékající větší zrna. Velký vliv má organika, která může ovlivnit to, že v jemné frakci je méně kovů než v hrubší (velké částice sedimentů). V přírodním prostředí pak mohou být různé kombinace výše uvedených vlivů, někdy i s fenomény koagulace. Jasný je i vliv pH na obsahy těžkých kovů.

11. Forma vazby kovových prvků může být na:

- úlomky primárních minerálů
- sekundární minerály
- limonitové konkrece
- křemenná zrna
- coating
- jílové minerály
- organické sloučeniny

12. Je skoro stejné, analyzuje-li se voda nebo sediment. Sediment má delší „dráhu“ od zdroje, voda reaguje rychleji, i když též s určitým zpožděním. Vzorkování Labe ukázalo, jak dokonale reagují říční sedimenty a voda na geologické prostředí: charakteristicky se tam projeví krystalinikum, permokarbon i křídový útvar (VESELÝ & GÜRTLEROVÁ 1996). Komplikují to jen velké aglomerace se svými kontaminacemi.

13. V pedologii aj. často doporučované tzv. slabé výluhy ze sedimentů (cool extracted metal content, kdy se vytvoří např. citráty ap.) nemusí být pro dané cíle sledování vždy ideální, protože schopnost rostlin atakovat a rozkládat minerály kořinky je velmi značná a přesahuje to obsahy z těchto slabých výluhů.

14. Doporučuje se rovněž hodnotit a interpretovat výsledky chemických analýz po zpracování PCA (analýzou hlavních komponent) nebo faktorovou analýzou. Zde je zřejmé, jak se různé kovy asociují s určitými hlavními prvky hornin. Z toho lze odvodit vazbu na horninové prostředí, třeba Si k Pb, Zn = rudní křemenné žíly, Mn k Ca = vápence atd.

Vzorkování probíhalo od února do října 1998, vždy v polovině každého měsíce. Z každého místa byly odebrány vzorky vody do polythenových lahví objemu 1000 ml, do kterých bylo předem přidáno 5 ml ultračisté koncentrované kyseliny dusičné pro stabilizaci vzorku. Rovněž byla změřena teplota vody, teplota vzduchu a pH. Vzorky sedimentů byly odebírány tvarovanou lopatkou (Vaňkova úprava) vždy do dvou plastických nádobek o hmotnosti asi 750 g mokrého materiálu. Kapalně vzorky byly převezeny do Metrologické laboratoře VŠCHT Praha, vzorky sedimentů byly nejprve upraveny a rozsítovány ve VÚV TGM v Praze a poté analyzovány v Metrologické laboratoři VŠCHT Praha.

Zpracování vzorků sedimentů

Vzorky byly lyofilizovány (tj. sušením ve vakuu pomocí mrazu) v mrazicích boxech, poté rozsítovány na čtyři frakce: < 20 μm, 20 – 60 μm, 60 – 200 μm a > 200 μm. Poměrně

zastoupení jednotlivých frakcí udává Tabulka 2. Analyzovány byly pouze první tři frakce.

Analytické metody

Vzorky vody byly analyzovány přímo metodou ICP-MS v přístroji ELAN 6000 (Perkin–Elmer). Vzorky sedimentů byly rozkládány v mineralizačním mikrovlnném zařízení BM-1S (Plazmatronika, Polsko) ve směsi kyseliny dusičné, fluorovodíkové a peroxidu vodíku a poté analyzovány metodou ICP-MS.

VÝSLEDKY A DISKUSE

Teplota vody, okolního ovzduší a pH

Teplota vzduchu, vody a pH byly zjišťovány pouze pro informativní účely a tyto veličiny nebyly dále uvažovány při interpretaci výsledků měření; pH se pro všechny vzorky pohybovalo v rozmezí 4,2 – 8,1 bez významnějších výkyvů na jednotlivých lokalitách.

Vody

Základní statistické charakteristiky výsledků analýz vzorků odebraných vod jsou uvedeny v Tabulce 3.

Sedimenty

Jako příklad uvádíme základní statistické charakteristiky analýz jemné frakce. Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 4.

Interpretace výsledků

Naměřené výsledky byly zpracovány jednorozměrnými a vícerozměrnými (multivariačními) statistickými metodami, jako je metoda hlavních komponent nebo fuzzy shlukovací analýza.

V případě aplikace multivariačních statistických metod jsme jako základ práce a východisko pro interpretaci považovali zejména typizaci a klasifikaci poskytnutých dat. Jde vesměs o logické postupy, které umožňují seskupování objektů do víceméně homogenních skupin na základě jejich vzájemné podobnosti. Cílem je většinou odhalení struktury studovaného souboru objektů a klasifikace jednotlivých objektů. Následným krokem je pak charakterizace vytvořených skupin a vysvětlení shody a rozdílů mezi nimi.

Vody

Pro lepší orientaci uvádíme označení vzorků vod. První číslo znamená vzorkovací místo, druhé číslo znamená měsíc. Bylo zpracováno celkem 96 vzorků vod s proměnnými Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, Hg, Ca a Mg.

Výsledky analýzy všech vzorků s 11 proměnnými (bez Ca a Mg) metodou hlavních komponent jsou ukázány na obrázcích 2 a 3.

Obr. 2 zobrazuje umístění jednotlivých vzorků v prostoru prvních dvou hlavních komponent (score). První dvě hlavní komponenty nesou 61% informace, což je pro systémy s tak vysokou variabilitou dostatečné. Z obrázku je patrné rozdělení vzorků do tří shluků. Jednotlivé shluky bychom mohli charakterizovat takto: nejmenší shluk, obsahující 6 vzorků – z monitorovaných lokalit Kamenný mlýn, Bílý potok, Svoboda nad Úpou – (5_9, 6_9, 6_8, 6_10, 9_9, 9_10) je charakterizován vyššími obsahy Cu, As, Cr, částečně zvýšenými obsahy Mn, Ni a Pb. Tento shluk vystihuje antropogenní působení na vodní systém, přičemž rovněž vystihuje situaci v měsících září a října, kdy vlivem vysokých srážek docházelo

Tab. 2. Zastoupení jednotlivých frakcí ve vzorcích sedimentů ze studovaného území Krkonoš
 Tab. 2. Fractions distribution in sediment samples from the Giant Mts. area

č. vz./ měsíc	frakce < 20 μm (%)	frakce 20 - 63 μm (%)	frakce 63 - 200 μm (%)	frakce > 200 μm (%)
1/II	0,19	0,39	4,50	94,71
2/II	0,22	0,38	3,65	95,49
3/II	0,65	1,70	8,50	88,68
4/II	0,45	1,82	12,12	85,23
5/II	1,71	3,04	6,24	88,54
6/II	nesítováno pro nedostatek jemnějšího materiálu			98,45
7/II	0,33	0,86	14,54	84,05
8/II	3,42	9,82	29,16	55,70
9/II	6,91	15,47	52,53	23,16
1/III	0,09	0,18	0,98	98,64
2/III	0,18	0,46	5,26	93,89
3/III	nesítováno pro nedostatek jemnějšího materiálu			98,15
4/III	0,21	0,60	6,24	92,71
5/III	5,92	12,91	19,02	60,30
6/III	2,00	3,22	14,07	80,15
7/III	0,54	1,69	12,74	84,76
8/III	2,96	10,55	31,76	53,15
9/III	0,37	0,75	2,70	95,93
1/IV	nesítováno pro nedostatek jemnějšího materiálu			98,85
2/IV	0,23	0,46	2,52	96,45
3/IV	0,16	0,43	2,79	96,44
4/IV	0,10	0,23	2,82	96,68
5/IV	4,82	8,15	16,76	68,35
6/IV	1,02	1,32	4,50	92,69
7/IV	0,38	1,29	11,17	86,88
8/IV	1,93	6,93	23,62	66,90
9/IV	0,52	1,10	12,25	85,61
1/V	0,09	0,10	0,89	98,87
2/V	0,20	0,24	1,94	97,49
3/V	0,09	0,22	0,98	98,63
4/V	0,21	0,39	6,84	92,22
5/V	6,28	9,49	17,15	65,32
6/V	1,76	3,29	9,97	84,21
7/V	0,31	0,82	4,82	93,68
8/V	0,46	1,11	5,99	92,08
9/V	0,92	1,86	11,40	85,54
1/VI	0,07	0,10	1,00	87,74
2/VI	0,47	0,84	2,26	96,27
3/VI	0,09	0,22	1,40	98,18
4/VI	0,73	1,50	4,38	93,08
5/VI	3,16	5,07	11,78	79,27
6/VI	2,11	3,63	8,12	85,62
7/VI	0,52	1,59	6,60	91,03
8/VI	1,04	2,16	8,23	88,20
9/VI	8,15	13,17	11,23	64,77

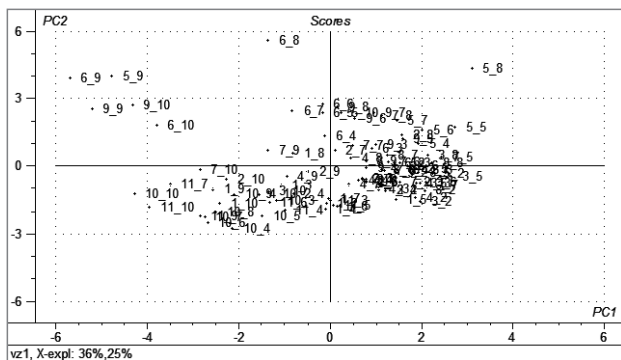
č. vz./ měsíc	frakce < 20 μm (%)	frakce 20 - 63 μm (%)	frakce 63 - 200 μm (%)	frakce > 200 μm (%)
1/VII	0,13	0,41	2,06	97,21
2/VII	0,84	1,93	3,01	94,00
3/VII	0,20	0,54	5,34	93,79
4/VII	0,97	2,56	6,81	88,98
5/VII	6,08	8,55	9,55	73,62
6/VII	2,85	4,94	9,59	81,54
7/VII	1,75	4,84	10,23	81,50
8/VII	1,12	2,16	6,98	89,34
9/VII	6,53	11,57	15,48	65,11
1/VIII	0,34	0,77	4,13	94,70
2/VIII	1,98	4,06	7,86	85,81
3/VIII	0,27	0,45	3,29	95,96
4/VIII	1,10	3,53	8,69	86,16
5/VIII	7,66	12,18	10,62	67,95
6/VIII	4,97	8,44	10,88	74,03
7/VIII	1,06	2,87	8,13	87,35
8/VIII	1,25	1,84	6,66	89,68
9/VIII	10,74	16,16	14,77	54,46
1/IX	0,18	0,35	2,84	96,52
2/IX	0,82	1,49	5,51	91,94
3/IX	0,25	0,65	4,92	94,03
4/IX	0,47	1,16	4,23	93,90
5/IX	4,23	5,68	11,03	78,25
6/IX	3,52	7,95	11,82	75,30
7/IX	2,42	4,66	16,58	75,59
8/IX	0,54	1,10	5,16	92,91
9/IX	4,86	8,55	27,14	58,91
1/X	0,17	0,45	3,59	96,78
2/X	0,68	2,16	4,84	92,28
3/X	0,21	0,57	4,11	95,21
4/X	0,12	2,68	6,88	90,23
5/X	5,92	8,85	16,41	68,81
6/X	2,47	4,75	10,26	82,50
7/X	1,16	2,78	10,13	85,85
8/X	0,94	2,56	7,18	89,24
9/X	1,02	4,86	14,52	79,48
1/XI	0,59	0,75	2,79	95,56
2/XI	1,75	3,87	8,06	86,28
3/XI	0,26	0,98	3,79	94,87
4/XI	0,90	2,74	6,92	89,54
5/XI	5,84	9,52	18,95	65,40
6/XI	2,10	2,82	15,11	79,81
7/XI	1,86	5,04	9,80	83,22
8/XI	1,02	3,06	7,63	88,22
9/XI	7,15	14,82	10,93	67,02

Tab. 3. Výsledky monitorování vody na území Krkonoš
 Tab. 3. Some statistical parameters for water samples from Giant Mts. area

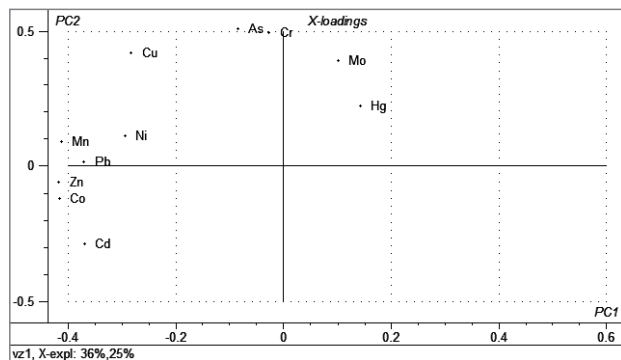
μg/l	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Pb	Hg	Ca ^a	Mg ^a
průměr	0,57	22,45	0,18	0,98	1,36	8,77	1,47	0,32	0,14	1,17	0,44	10,1	2,33
medián	0,39	14,54	0,12	0,39	0,88	7,99	1,21	0,11	0,12	0,55	0,10	6,3	1,35
sm. odch.	0,88	21,84	0,14	4,05	1,37	6,18	1,10	0,95	0,10	1,84	0,69	10,9	2,34
10% kvantil	0,06	2,58	0,06	0,10	0,25	1,66	0,39	0,05	0,05	0,06	0,05	0,5	0,39
90% kvantil	1,05	48,69	0,41	1,29	3,04	15,43	2,95	0,52	0,30	2,82	1,10	26,4	5,39

Tab. 4. Výsledky monitorování sedimentů na území Krkonoš (jemná frakce, < 20 μm)
 Tab. 4. Some statistical parameters for sediment samples from Giant Mts. Area (fine fraction < 20 μm)

mg/kg	Hg	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Mo	Cd	Tl	Pb
průměr	0,70	86,6	1777	38658	22,6	77,9	86,7	989	99,9	3,1	5,5	1,0	164
median	0,63	89,3	1766	36893	20,6	76,7	69,9	750	80,0	1,9	4,6	1,0	141
sm. odch.	0,42	37,3	754	16142	10,6	30,1	58,4	1213	80,3	3,7	4,4	0,3	107



Obr. 2. Zobrazení score v prostoru prvních dvou hlavních komponent pro vzorky vody (první číslo lokality, druhé číslo měsíce); lokality: 1, 2, 3 – Labský důl; 4 – Labe pod Špindl. Mlýnem; 5 – Kamenný mlýn; 6 – Bílý potok; 7 – Čistá; 8 – Rudník; 9 – Svoboda nad Úpou; 10 – Horní Maršov; 11 – Vrchlabí, Harta)
Fig. 2. Scores in the space of the first two principal components for water samples (codes: first number is locality, second one is month)



Obr. 3. Zobrazení zátěží v prostoru prvních dvou hlavních komponent pro vzorky vody
Fig. 3. Loadings in the space of the first two principal components for water samples

k vymývání sedimentů. Další shluk, který leží ve spodní části obrázku je charakterizován vyššími obsahy Zn, Co a Cd a je převážně složen ze vzorků z Labského dolu. Tento shluk tedy odráží vliv horninového prostředí krkonošsko–jizerského granitoidního masivu. Třetí, největší shluk vyjadřuje společný geologický a antropogenní vliv.

Obr. 3 zobrazuje diagram zátěží v prostoru prvních dvou hlavních komponent. Z obrázku je patrná negativní korelace Mo a Hg v první komponentě se všemi ostatními kovy. Další zvláštností je dominantní vliv As, Cr ve druhé hlavní komponentě, která zcela jasně zobrazuje antropogenní vlivy.

Na základě výsledků PCA analýzy byly vzorky dále zpracovány fuzzy analýzou s pořadovými proměnnými. Pro vyhodnocení byly zvoleny tři prototypy.

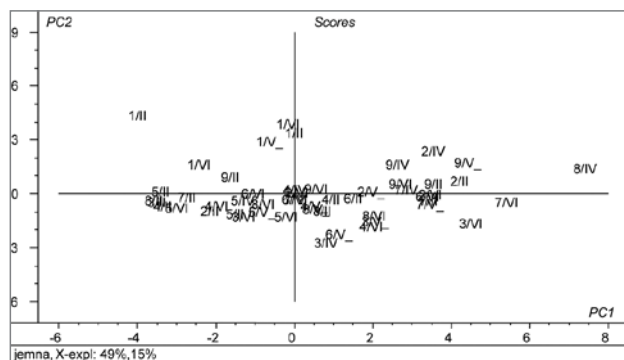
Tabulka 5 ukazuje obsahy ($\mu\text{g}/\text{kg}$) jednotlivých kovů ve vodách ve třech prototypech.

Pro srovnání uvádíme hodnoty maximálně přípustných koncentrací ($\mu\text{g}/\text{l}$) podle nařízení vlády ČR č. 171/192, příl. III pro povrchové toky: Cr 50; Co 100; Ni 150; Cu 100; Zn 200; As 100; Cd 15; Pb 100; Hg 1.

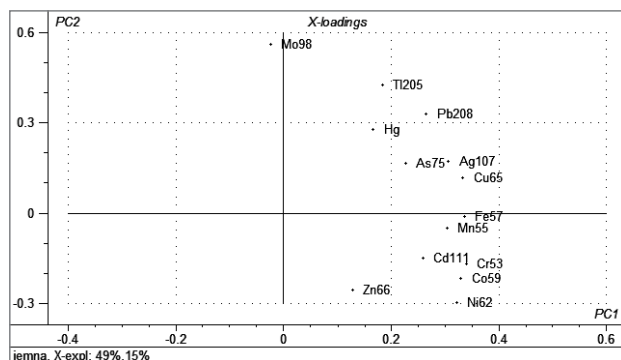
Je zřejmé, že všechny prototypy tomuto nařízení vyhovují.

Řečištní sedimenty

Pro lepší orientaci uvádíme označení vzorků sedimentů: první číslo znamená vzorkovací místo; druhé číslo znamená měsíc (viz obr. 4).



Obr. 4. Zobrazení score v prostoru prvních dvou hlavních komponent pro vzorky jemné frakce sedimentů
Fig. 4. Scores in the space of the first two principal components for fine fraction of sediment samples



Obr. 5. Zobrazení zátěží v prostoru prvních dvou hlavních komponent pro vzorky jemné frakce sedimentů
Fig. 5. Loadings in the space of the first two principal components for fine fraction of sediment samples

Tab. 5. Zastoupení jednotlivých kovů v analyzovaných vodách ve třech prototypech shluků

Tab. 5. Composition of three prototypes for water results (heavy metals)

Kov (µg/l)	Prototypy		
	1.	2.	3.
Cr	0,20	0,78	0,36
Mn	32,5	24,20	5,34
Co	0,33	0,15	0,08
Ni	0,53	0,90	0,28
Cu	0,60	2,69	0,62
Zn	12,0	9,56	4,09
As	0,50	2,63	1,16
Mo	0,05	0,30	0,10
Cd	0,23	0,12	0,05
Pb	1,03	0,84	0,17
Hg	0,08	0,34	0,11
Mg ^a	0,42	2,07	1,91
Ca ^a	0,59	11,25	9,80

a - mg/l

	Prototyp 1.	Prototyp 2.	Prototyp 3.
počet vzorků	26	24	46
% zastoupení	27	25	48

je charakterizován nejvyššími obsahy těžkých kovů kromě Mo a zřejmě vystihuje antropogenní zatížení prostředí při současném vysokém promývání povrchových a mělce podpovrchových hydrogeologických struktur v období vysokých dešťových srážek. Prototyp 2. a 3. (a levý shluk na obr. 5) zahrnuje skupinu řečištních sedimentů s relativně nejmenším zatížením těžkými kovy. Většinou se jedná o lokalitu Labský důl a další méně zatížené lokality bez lidské činnosti. Pozoruhodná je souvislost lokality Labský důl s vysokým obsahem Mo. Může být důkazem toho, že magmatické těleso krkonošského žulového masívu bylo zdrojem rudních asociací Mo, jak uvádějí např. SATTRAN & KLOMÍNSKÝ (1970).

Pokud budeme sledovat zařazení lokalit v tab. 7 (je dáno obsahy těžkých kovů v jemné frakci řečištních sedimentů) z hlediska časového, tj. průběhu celého desetiměsíčního monitoringu (únor až listopad), jsou zde zřejmé tyto skutečnosti:

Obsah těžkých kovů pro lokalitu Labský důl je natolik specifický, že všechny analyzované vzorky tvoří jedinou a samostatnou skupinu (č. 2 v tab. 6). V odpovídajícím prototypu fuzzy shluků se tato skupina vyznačuje konfigurací,

Tab. 7. Výsledky fuzzy shlukování pro jemnou frakci sedimentů

Tab. 7. Results for fuzzy clustering for fine fraction of sediments

Lokalita	Měsíc										
	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI	
1 Labský důl	2	2	a	2	2	2	2	2	2	2	
2 Labe pod Špindler. Mlýnem	3	1	1	1	1	3	3	3	1	1	
3 Kamenný mlýn	3	a	1	1	1	3	3	3	3	3	
4 Bílý potok	3	3	3	3	1	3	3	3	3	3	
5 Čistá	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	
6 Rudník	a	1	3	1	1	3	3	3	3	3	
7 Svoboda n. Úpou	3	1	1	1	1	3	1	3	1	3	
8 Horní Maršov	3	3	1	3	1	3	3	3	3	3	
9 Vrchlabí, Harta	3	1	1	1	1	3	1	3	3	3	

a – nesitováno pro nedostatek jemné frakce / a – not sieved for no evidence of fine fraction

Tab. 6. Zastoupení jednotlivých kovů ve třech prototypech shluků jemnou frakci sedimentů (únor – listopad)

Tab. 6. Composition of three prototypes for fine fraction of sediments (heavy metals)

Kov (µg/l)	Prototypy		
	1.	2.	3.
Hg	0,93	0,62	0,52
Cr	113	35	76
Mn	2274	1358	1551
Fe	50535	31513	30766
Co	31,4	10,1	19,7
Ni	102	38	76
Cu	141	38	63
Zn	1329	285	646
As	155	103	68
Mo	2,80	11,7	1,57
Cd	8,39	1,17	3,97
Tl	1,11	1,27	0,81
Pb	241	166	112

kde je vyšší obsah molybdenu a snížený, většinou nejnižší obsah dalších těžkých kovů, zejména Cr, Co, Ni, Cu, Zn a Cd. Tato konfigurace prvků zřejmě souvisí i s pH zdejších povrchových vod ($\approx 4,5$)

Ke zvýšení koncentrací kovů v sedimentech (viz prototypy shluků) vlivem zvýšených srážek a tání sněhu v nižších nadmořských polohách dochází až od března; projevuje se u lokalit Labe pod Špindlerovým Mlýnem (2), Rudník (6), Svoboda nad Úpou (7) a Vrchlabí, Harta (9), tedy lokalit na níže položených úsecích sledovaných toků, kde je nepochybně antropogenní (průmyslové a městské) zatížení (skupina 1. v tab. 7).

V květnu a v červnu dochází vlivem vyšších průtoků vod (srážky, tání sněhu) a vlivem zvýšení hydraulických tlaků podzemních vod k intenzivnější interakci s horninovým prostředím, zčásti antropogenně ovlivněným, a k obohacování jemných frakcí řečištních sedimentů těžkými kovy. Uvedené období je v tomto regionu i hydrologickým maximem. To má za následek, že lokality v horních úsecích monitorovaných toků, u kterých se dalo předpokládat, že jsou minimálně antropogenně ovlivněné průmyslovým, „komunálním“ nebo zemědělským znečištěním, a z tohoto důvodu i vybrány

jako „etalony“ (Kamenný mlýn – 3, Bílý potok – 4), se zařazují kvůli zvýšení obsahu kovů k lokalitám nejvíce zatíženým činností člověka (k lokalitám Labe pod Špindlerovým Mlýnem 2, Svoboda nad Úpou 7 a Vrchlabí, Harta 9). Tuto skutečnost je možné vysvětlit jedinečně nějakým společným zdrojem těchto elementů. Tímto zdrojem mohou být svrchní zóny horninového prostředí, včetně půd, které mohou být určitým způsobem kontaminovány, např. imisemi. Pro imisní zdroj svědčí asociace prvků Fe, Cr, Ni, Co, Cu, jejichž nárůst v říčních uloženinách má podle výsledků analýz stoupající trend od února do června, v závislosti na intenzitě promývání vodami. Taková asociace nenavědčuje původu z okolních svorových nebo fylitových komplexů s vložkami vápenců nebo krkonošských rul („ortorul“), jež jsou v okolí výše zmíněných lokalit na horních tocích. Prvky jako Mo a As, které bývají považovány za typické z hlediska krkonošských rudních mineralizací, se chovaly v průběhu monitorovaného období značně odlišně nežli Fe, Cr, Ni, Co, Cu. V červenci a srpnu byla zjištěna v celém sledovaném systému snížená množství sledovaných elementů, což tu bylo způsobeno nižšími srážkami. Zařazení vzorků z července a září je tak v tab. 7 téměř totožné s obdobím února, u vzorků ze srpna jsou rozdíly jen u lokalit Svoboda nad Úpou – 7 a Vrchlabí, Harta – 9.

Částečně zvýšené srážky, zaznamenané v posledních dvou měsících monitoringu a spojené s dalším promytím usazenin a horninových struktur, se již tolik neodrazily ve výrazném zvýšení obsahu sledovaných elementů, jako tomu bylo na jaře a tím také ne v pozicích lokalit podle fuzzy shluků v tab. 7. Toto pozorování může být vysvětleno i jistým cyklickým či pravidelným „vyčerpáváním“ zdrojů těžkých kovů v průběhu každého roku a podporuje tak myšlenku dosud trvajících zatížení horské krajiny atmosférickou depozicí. Takový vliv byl v Krkonoších sledován např. v práci SCHWARZE (1997). Do skupiny 1. (viz tab. 7) se zvýšeným množstvím sledovaných kovů se zařadily pouze lokality Labe pod Špindlerovým Mlýnem (2) a v říjnu i Svoboda nad Úpou (7).

Analýza vzorků všech tří frakcí v jednotlivých monitorovacích obdobích poskytla rovněž cenné informace.

Z výsledků analýz a fuzzy shlukování je také zřejmé, že v časovém období únor až červen dochází ke změnám koncentrací – jejich zvyšování – především v nejjemnějších frakcích < 20 μm , v některých případech však i ve frakcích hrubších. Největší rozdíl byl zaznamenán mezi únorem a březnem, kdy činí často více než dvojnásobek v prototypch fuzzy shluků (Mn, Ni, Cu, Zn, As aj.).

V případě lokality Labský důl – Stará pila (1) je pravděpodobné, že množství těžkých kovů může být ovlivněno jak promýváním hydrogeologických struktur s minerálními výplněmi, hlavně sulfidů, tak i existující zátěží z atmosférické depozice. Zvláštním případem jsou obsahy Pb v sedimentech na lokalitě 9 ve Vrchlabí – Hartě. Zdejší vysoké obsahy olova se projevují nejen v nejjemnějších, ale někdy i v obou hrubších frakcích a jsou nepochybně spjatý s blízkým závodem na výrobu automobilů Škoda.

Určení minerálního složení jemné frakce řečištních sedimentů

Z literatury je známo, že množství adsorbovaných těžkých kovů v sedimentech a půdách závisí i na minerálním, resp. petrografickém složení nejjemnějších podílů těchto materiálů. V práci BOURGA (1992) je uváděn přehled různých půdních minerálů, které se vzájemně liší svými vlastnostmi povrchů, determinujících adsorbci. Příkladem minerálu s vysokou

povrchovou kapacitou jsou např. Mn-oxidy (30–300 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), goethit (40–80 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) nebo illit (65–100 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), zatímco kaolinit (7–30 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) nebo kalcitový písek (0,5–5 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), mají vlastnosti sorbce opačné. Z těchto důvodů jsme orientačně studovali i mineralogické vlastnosti zdejších jemných podílů řečištních sedimentů. Mineralogické složení bylo zkoumáno rentgenovou difrakcí práškovou metodou. Pro rozlišení typů jílových minerálů bylo použito i sycení glykolem. Ze získaných rentgenodifrakčních záznamů bylo určeno kvalitativní složení sedimentů a dále byly určeny semikvantitativní odhady zastoupení jednotlivých minerálů.

Ve všech vzorcích dominuje křemen, jako nejhojnější minerál, poněkud méně je všude přítomen též slídový minerál typu illitu a kaolinit. Ve vzorcích z lokalit Labský důl 1 a Labe pod Špindlerovým Mlýnem 2 je hojněji zastoupen plagioklas a dolomit, slabě i chlorit, ortoklas a nepatrně amfibol. Ve vzorku z lokality Kamenný mlýn 3 je kromě plagioklasu, dolomitu, chloritu slabě zastoupen i hematit a smektit. Na lokalitě Bílý potok 4 je slabě přítomen plagioklas, dolomit, hematit, smektit a nepatrně chlorit a amfibol. Oproti předchozí je na lokalitě Čistá 5 více dolomitu není však tu amfibol, ale je slabě zastoupen i ortoklas. Ve složení lokality Rudník 6 je výrazný jen dolomit a hematit, nepatrně je zde chlorit. Na lokalitě Svoboda nad Úpou 7 je výrazný plagioklas a dolomit, méně hojný je chlorit, ortoklas, hematit, nepatrně je tu zastoupen amfibol. V monitorovaném bodě Horní Maršov 8 jsou jako méně zastoupené minerály plagioklas, dolomit, hematit, kalcit, slabě i chlorit a ortoklas. Na lokalitě Vrchlabí, Harta 9 je výraznější dolomit, méně je tu plagioklas, kalcit, smektit, nepatrně též chlorit a ortoklas.

Z výsledků vyplývá celková podobnost minerálního složení u všech lokalit, odrážející především horninové prostředí krystalinika, tj. žul, svorů a rul, a to dokonce i v oblasti sedimentárních hornin podkrkonošské pánve. Tento poznatek je však zřejmě charakteristický pro terény obdobného geologického typu, jak ukazuje třeba práce SPANILÉ & al. (1998) o dnových sedimentech v Nechranické přehradě v oblasti krystalinika Krušných hor. Z výsledků rentgenové difrakční analýzy můžeme dále usuzovat, že z hlediska sorpce je v námi monitorované oblasti nejdůležitějším materiálem illit. Jeho hojně zastoupení ve frakci < 20 μm i jeho sorpční vlastnosti (viz práci BOURGA 1992) jsou z hlediska vazby těžkých kovů v řečištních sedimentech nejdůležitější. Zde dále identifikovaný minerál smektit má sice až 10ti násobnou adsorpční kapacitu, je však zastoupen v našich jemných podílech jen nepatrně.

Při diskusi o složení musíme vzít v úvahu, že to je jen část celkového složení (anorganická) sedimentů, neboť organický materiál a některé amorfní látky (hydrogely Fe aj) se tu rentgenograficky nemohly projevit.

Geochemická interpretace

V naší studii vycházíme z hydrogeologicky zdůvodněného předpokladu, že hlavním zdrojem těžkých kovů na monitorovaných lokalitách a s nimi souvisejících povodích byly a dosud jsou aluviální a deluviální uloženiny a zvětralé připovrchové zóny krystalinika, kontaminované průmyslovým a komunálním znečištěním i atmosférickými depozicemi, hlavně z tepelných elektráren na území Polska a Německa. Tyto kontaminace jsou ve všech zkoumaných povodích převážně v průlinovém prostředí připovrchového kolektoru a mohou proto být poměrně rychle vymyty větším množstvím protékající vody ve srážkově bohatém období a při tání sněhu. Obohacení vod a říčních sedimentů těžkými kovy vlivem

vymývání podložních horninových struktur nepokládáme zde většinou již za příliš významné vzhledem k puklinového prostřední tohoto hlubšího kolektoru, jež má při nejmenším o dva řády nižší propustnost než svrchní zóna.

Pro hlubší poznání vztahů mezi příporchovou horninovou vrstvou, tj. aluvii deluvii a eluvii a "skalním podložím", nám chybí dostatečně kvalitní srovnávací analýzy (viz studii HOŠKA 1990).

O správnosti našeho předpokladu svědčí i značně exotické asociace těžkých kovů v některých vyčleněných kategoriích, jakou je třeba Cr a As ve vodách.

Celá práce je založena na stanovení obsahů vybrané škály těžkých kovů ve velkém množství monitorovaných vod a sedimentů. Zhodnotit tyto výsledky v časových řadách "tradičními" interpretačními metodami se ukázalo jako velmi nesnadné. S podobnými interpretačními potížemi týkajícími se monitoringu látkových toků a kritických zátěží se potýká i projekt GEOMON (FOTTOVÁ & al. 2006, 2010 aj.). Optimálním řešením se v našem případě ukázalo být využití statistických, zejména multivariačních metod. Naše interpretace proto vychází především z kategorizovaných a agregovaných údajů.

Předložená analytická data, založená na kvalitním přístrojovém vybavení a odborné úrovni pracoviště Metrologické laboratoře VŠCHT v Praze, považujeme za velmi důležitý podklad pro další výzkumy, a to nejen v krkonošské oblasti.

SHRNUTÍ A ZÁVĚR

V oblasti středních a východních Krkonoš, kde existuje jen malá zátěž průmyslu, bylo vybráno v povodí horního toku Labe a Úpy devět lokalit, odkud byly v období od února do listopadu 1998 pravidelně 1x měsíčně odebrány vzorky vod a řečištních sedimentů. Jednalo se o lokality, které byly předem vytipovány jako relativně méně nebo naopak více postižené lidskou činností (průmysl, doprava, komunální kontaminace). Z méně postižených to byly lokality Labský důl, Kamenný mlýn, Godrovy domky, Lysečinský potok, z více postižených kontaminacími pak lokality Labe pod Špindlerovým mlýnem (pod parkovištěm), Čistá, Rudník, Svoboda nad Úpou a Vrchlabí, Harta (obr. 1, tab. 1).

Vody a vyseparované frakce sedimentů byly analyzovány z hlediska obsahů vybraných těžkých kovů. Bylo zpracováno celkem 96 vzorků vod s proměnnými Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, Hg, Ca a Mg. U řečištních sedimentů bylo analyzováno celkem 267 vzorků ze tří vyseparovaných frakcí. Proměnné byly Hg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Tl, Pb.

Analýzy vod a sedimentů byly zpracovány pomocí multivariačních statistických metod, takže závěrečné zpracování a interpretace byly učiněny převážně na základě agregovaných dat.

Zkoumané vody ukazují u většiny vzorků ovlivnění horninovým prostředím i antropogenní činností. U řečištních sedimentů došlo během monitorovacího období ke změnám koncentrací těžkých kovů, které jsou nejvyšší v jarním, dále pak, ale o něco méně, i v podzimním období, v závislosti na množství vod (vertikální i horizontální srážky – déšť, mlha, sníh a námraza). Vyšší množství vod působí i zvýšení hydraulických tlaků v hydrogeologických strukturách a přispívá ke zvýšené interakci s půdou a horninovým prostředím a následně k migraci kontaminantů. V případě antropogenních zátěží řečištních sedimentů

těžkými kovy je nutno vzít v úvahu nejen ty, které pocházejí ze známých povrchových zdrojů (průmysl, zemědělství), ale z i atmosférické depozice, jak nasvědčuje asociace prvků Fe, Cr, Ni, Co, Cu.

Při maximálním zvýšení koncentrací (kontaminací) těžkých kovů v sedimentech dochází až ke setření rozdílů mezi skupinami lokalit antropogenně málo a antropogenně více zatížených.

Předpokládáme, že důležitým zdrojem těžkých kovů jsou tu polutanty (imise, vliv dopravy), které se akumuluji v zimním období, tj. období hydrologického minima, ve sněhových srážkách a v námraze. K jejich roztátí dochází ve zdejší období hydrologického maxima (duben až květen), které pozoruhodně koinciduje s nejvyšším obohacením vod a sedimentů těžkými kovy. Myšlenka obdobného zdroje polutantů nasvědčuje další, i když méně výrazné zvýšení zmíněných prvků v podzimním období (září až listopad). Obsahy znečišťujících látek v horizontálních srážkách, jakými jsou podzimní mlhy a inverze, tu bývají oproti vertikálním (déšť, mrholení) až několikanásobně vyšší jak ukazují práce PORKERTA (1982) a ŠTURSÝ (1985).

Je pravděpodobné, že výsledky tohoto monitoringu mohou zde mít obecnější platnost, což by mohlo potvrdit jeho opakování.

SUMMARY

Nine localities, situated in the central and eastern parts of the Krkonoše Mts. along drainage area of the upper reaches of the Labe (Elbe) and the Úpa rivers, were monitored from February till November 1998. The objective of this study was to analyse concentrations of heavy metals in waters and sediments in areas that have not been affected by anthropogenic activities and in areas with certain impact of industry, traffic and population. The surface waters were analysed for Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Mo, Cd, Pb, Hg, Ca and Mg contents, sediments for Hg, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cd, Tl, Mo, Pb, As, Cu and Zn contents. In the case of waters, mixed influence of bedrock and anthropogenic activities can be observed. In the riverbed sediments, increased amounts of heavy metals occurred during spring months with distinct peak in late April and early May. The next maximum was registered during autumn months. It is supposed that concentrations of heavy metals depend on water discharge related to rain precipitation and snow melting. Together with superficial sources atmospheric deposition also plays important role in contamination by heavy metals. Such deposition is important even in the uppermost parts of the two drainage areas, as documented by the following heavy metal contents in the sediments: Fe, Cr, Ni, Co, Cu. Only in the Labský Důl Valley the rock environment plays a major role which is documented by increased amount of Mo.

LITERATURA

- BARNET, I. & MAŇOUR, J. (1990): Regionální zhodnocení výsledků geochemické prospekce řečištních sedimentů a slichové prospekce v Českém masivu. – Archiv ČGÚ. Praha
- BOURG, A. C. M. (1995): Speciation of Heavy Metals in Soils and Groundwater and Implications for Their Natural and Provoked Mobility in Heavy Metals, Eds W. Salomons, U. Forstner, P. Mader, Springer, 1995

- FOTTOVÁ, D., KRÁM, P., NAVRÁTIL, T., SKOŘEPA, J. & SKOŘEPOVÁ, I. (2006): Twelve years of hydrochemical monitoring of the GEOMON network, Czech Republic. In: Susan Crow, Sara Kelzer and Dolly Kothwala: Biogeomon 5th International Symposium on Ecosystem Behavior Conference Program and Abstracts, June 25-30, 2006, Santa Cruz, CA, USA, s. 84. Česká geologická služba. Praha. ISBN 80-7075-662-4.
- FOTTOVÁ, D. & al. (2010): Hodnocení dopadů klimatických změn na hydrologickou bilanci a návrh praktických opatření ke zmírnění jejich dopadů. – Archiv MŽP. Praha.
- FUKSA, J. K. (1999): Doporučené techniky odběru vzorků a jejich transportu do laboratoří. Metodická příručka. 2. vyd. VÚV Praha.
- HOŠEK, M. (1980): Krkonoše – fluorit. Geindustria Praha, archiv ČGS-Geofond.
- CHÁB, J. & al. (2008): Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu. – Vydavatelství České geologické služby. 283 pp. Praha.
- CHALOUPSKÝ, J. & al. (1989): Geologie Krkonoš a Jizerských hor. Ústřední ústav geologický. 288 pp. Praha.
- JETEL, J. (ed.) (1986): Vysvětlivky k základní hydrogeologické mapě ČSSR 1 : 200 000, list 03 Liberec, list 04 Náchod (část). Ústřední ústav geologický. Praha.
- KNĚŽEK, M. & KRÁSNÝ, J. (1985): Význam krystalinika pro tvorbu přírodních zdrojů podzemní vody ČSR. – *Geol. průzk.*, 25, 6: 161–164. Praha.
- KRÁSNÝ, J. & al. (1981): Mapa odtoku podzemní vody ČSSR. – *Čas. hydrometeorol. úst.* Praha.
- PORKERT, J. (1982): Ke strukturálním změnám biotopů tetřevovitých (Tetraonidae) v hřebenových partiích východních Sudet a jejich vztahu k imisím škodlivin transportovaných srážkovými vodami. – *Opera corcontica*, 19: 165–182. Vrchlabí.
- SATTRAN, V. & KLOMÍNSKÝ, J. (1970): Petrometallogenetic series of igneous rocks and endogenous ore deposits in the Czechoslovak part of the Bohemian Massif. – *Sbor. geol. věd, ložisk. geol.*, 12: 65–154. Praha.
- SCHWARZ, O. (1997): Rekonstrukce lesních ekosystémů Krkonoš. Správa KRNP, Vrchlabí.
- SPANILÁ, T., SÝKOROVÁ, I., ŠREIN, V., ŠŤASTNÝ, M. & BENDL, J. (1998): Kontaminace dnových sedimentů ve vodní nádrži Nechanice. – *Vodní hospodářství*, 1, 2: 45–49. Praha.
- ŠTURSA, J. (1985): Chemické složení sněhových srážek a námraz v Krkonoších. Manuskript. Správa KRNP, Vrchlabí.
- VESELÝ, J., & GÜRTLEROVÁ, P. (1996): Kontaminace aktivních říčních sedimentů České republiky stopovými prvky. Archiv ČGS. Praha.