

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE

HYDROCHEMICKÁ A GEOCHEMICKÁ
CHARAKTERISTIKA JESKYNĚ TVAROŽNÉ
DÍRY V KRASU KRÁLICKÉHO SNĚŽNÍKU

diplomová práce

Bc. Veronika Bezděková

Environmentální geologie (N1201)

prezenční studium

Vedoucí práce: Ing. Lada Hýlová, Ph.D.

Olomouc 2017

Čestně prohlašuji, že jsem předkládanou bakalářskou práci vypracovala samostatně a že veškerá použitá literatura a další zdroje, z nichž jsem čerpala, jsou řádně ocitovány.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Ráda bych poděkovala především vedoucí bakalářské práce Ing. Ladě Hýlové, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady. Dále děkuji Mgr. Monice Ličbínské, Ph.D. a doc. Ing. Jiří Faimonovi, Dr. za konzultace a pomoc s modelováním výsledků analýz a nakonec také RNDr. Petru Hekerovi, Ph.D. za pomoc s analýzou odebrané vody.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Bc. Veronika Bezděková

Název práce: Hydrochemická a geochemická charakteristika jeskyně Tvarožné díry v krasu Králického Sněžníku

Typ práce: Diplomová práce

Pracoviště: Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci

Vedoucí práce: Ing. Lada Hýlová, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2017

Abstrakt: Studovaná oblast spadá do orlicko-sněžnického krystalinika, kde se ve dvou paralelních pruzích S-J směru utvořily veškeré krasové jevy Králického Sněžníku. Jeskyně Tvarožné díry se vyskytuje v místě, kde řeka Morava příčně protíná pruh krystalických vápenců. Jeskyně dosahuje délky cca 184 m a aktivní podzemní tok protéká cca 60 m. Výsledky analýz odebraných vzorků a výsledky modelování provedené v programu PHREEQC mají přinést nové poznatky o chemismu skapových vod a jeskynního toku. Skapové vody byly na přítomné ionty nejbohatší, zatímco u vzorků, které mají vztah k vodě z řečiště Moravy, a u srážek jsou tyto obsahy podstatně nižší. Modelováním bylo zjištěno, že v jeskyni dochází především k rozpouštění složek přítomných ve vodě a k možnému srážení dochází pouze v případě kalcitu a aragonitu u skapových vod a hydroxyapatitu u většiny odebraných vzorků.

Klíčová slova: Králický Sněžník, Tvarožné díry, krystalický vápenec, krasové jevy, PHREEQC

Počet stran: 58

Počet příloh: 0

Jazyk: Český jazyk

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Bc. Veronika Bezděková

Title: Hydrochemical and geochemical characterization of the cave Tvarožné díry in the karst Králický Sněžník

Type of thesis: Bachelor's thesis

Institution: Department of geology, Faculty of science Palacký University in Olomouc

Supervisor: Ing. Lada Hýlová, Ph.D.

The year of presentation: 2017

Abstract: The study area belong to the orlicko-sněžnický crystalline complex where all karst phenomena of Králický Sněžník are formed in two parallel bands with N-S direction. The Tvarožné díry cave is situated in the northern part of the lower band. This is the place where the Morava river crosswise transects the band of crystalline limestones. The cave measures approx. 184 m from which is the area of 60 m actively flowed by a subterranean stream. The results of the sample analyses and of the modelling made in the PHREEQC program ought to bring new informations about the chemism of dripwaters and subterranean stream. Ions were abundant in dripwaters, whereas in rainfall and in the samples with relation to the water from the Morava river were these contents present substantially lower. Moreover, it was ascertained by modelling that in the cave occurs the process of dissolution of the most components present in the water. The potential precipitation is possible only in the case of calcite and aragonite in dripwaters and in the case of hydroxyapatite in the majority of samples.

Key words: Králický Sněžník, Tvarožné díry, crystalline limestone, karst phenomena, PHREEQC

Number of pages: 58

Number of appendices: 0

Language: Czech language

Obsah

1 ÚVOD	5
2 GEOLOGIE KRÁLICKÉHO SNĚŽNÍKU	6
3 KRASOVÉ JEVY	10
3.1 JESKYNĚ TVAROŽNÉ DÍRY	10
4 KLIMA.....	14
5 HYDROLOGIE A HYDROCHEMIE	16
6 KARBONÁTOVÝ SYSTÉM.....	19
7 ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ PARAMETRY.....	21
8 METODIKA	23
9 VÝSLEDKY CHEMICKÝCH ANALÝZ	28
10 MĚŘENÍ KONCENTRACE CO ₂	36
11 SATURAČNÍ INDEXY.....	37
12 MOLALITA.....	41
13 SILIKÁTOVÁ A KARBONÁTOVÁ ANALÝZA.....	47
14 NORMATIVNÍ SLOŽENÍ VZORKU MRAMORU.....	48
15 DISKUZE.....	49
16 ZÁVĚR	54
17 SEZNAM LITERATURY	55

1 ÚVOD

Krasové jevy na Králickém Sněžníku jsou budovány v pružích krystalických vápenců S-J směru. Všechny krasové jevy jsou rozděleny na pět krasových celků, z nichž lokalita Tvarožné díry a okolní krasové jevy je oproti zbylým nejrozsáhlejší a hydrologicky nejzajímavějším podzemním systémem (Maděra 1979).

První zmínky týkající se zájmu o krasové jevy této oblasti sahají až do 17. století, jak je dokladováno zápisem v kronice Lembergů z Králík z té doby. Modernější průzkum započal v druhé polovině 20. století, který s sebou přinesl nové poznatky o sedimentárních výplních a genezi krasových tvarů a hydrochemickou a hydrologickou charakteristiku tamních vod. V současnosti je na Králickém Sněžníku evidováno 9 jeskyní, z toho 7 je popsáno (Hromas et al. 2009).

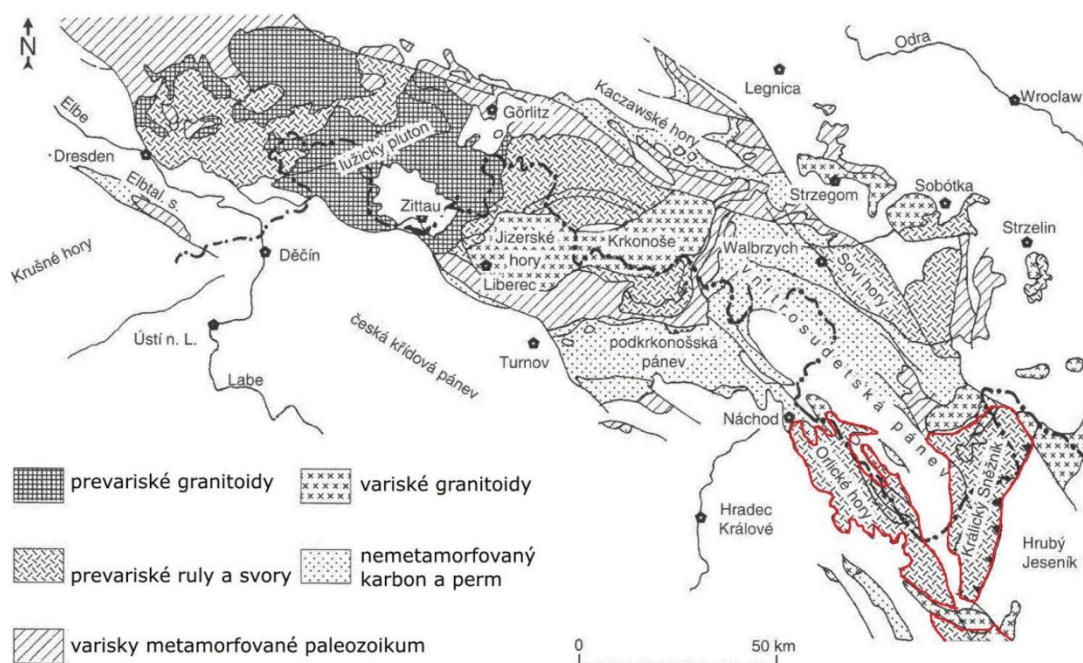
Studia provedená v této oblasti poukazují na ztráty v odtokových poměrech na straně Polska a přebytky na straně Česka. Spolu s dalšími výsledky vše naznačuje, že existuje vzájemná spojitost podzemních vod mezi oběma údolími pomocí dosud neznámých krasových systémů (Ciežkowski et al. 1993).

V Tvarožných dírách lze rozeznat tři různé zdroje podzemních vod. Hlavním zdrojem jsou vody přitékající do jeskyně v její zadní části přítokovým kanálem. V menším množství jeskyni zásobují vody z Králova sifonu, u něhož lze pozorovat spojitost s vodami z řečiště Moravy. Třetím typem jsou vody vyvěrající pod tlakem z kanálů ve dně dlouhé chodby Koupaliště (Ciežkowski et al. 1993).

Cílem této práce je podrobné zhodnocení hydrochemické a geochemické charakteristiky jeskyně s určením chemismu skapových vod v jeskyni, chemismu srážkových vod a látkové bilance toků mezi horninou a vodou. Může přinést nově poznatky o chemismu skapových vod a také aktuální chemické složení podzemního toku v jeskyni, jelikož předchozí výsledky jsou už poněkud starších dat, a ukázat na možné změny v jejich složení v průběhu roku. Geochemickým modelováním v programu PHREEQC mohou být zjištěna možná srážení některých minerálů v jeskynním prostředí.

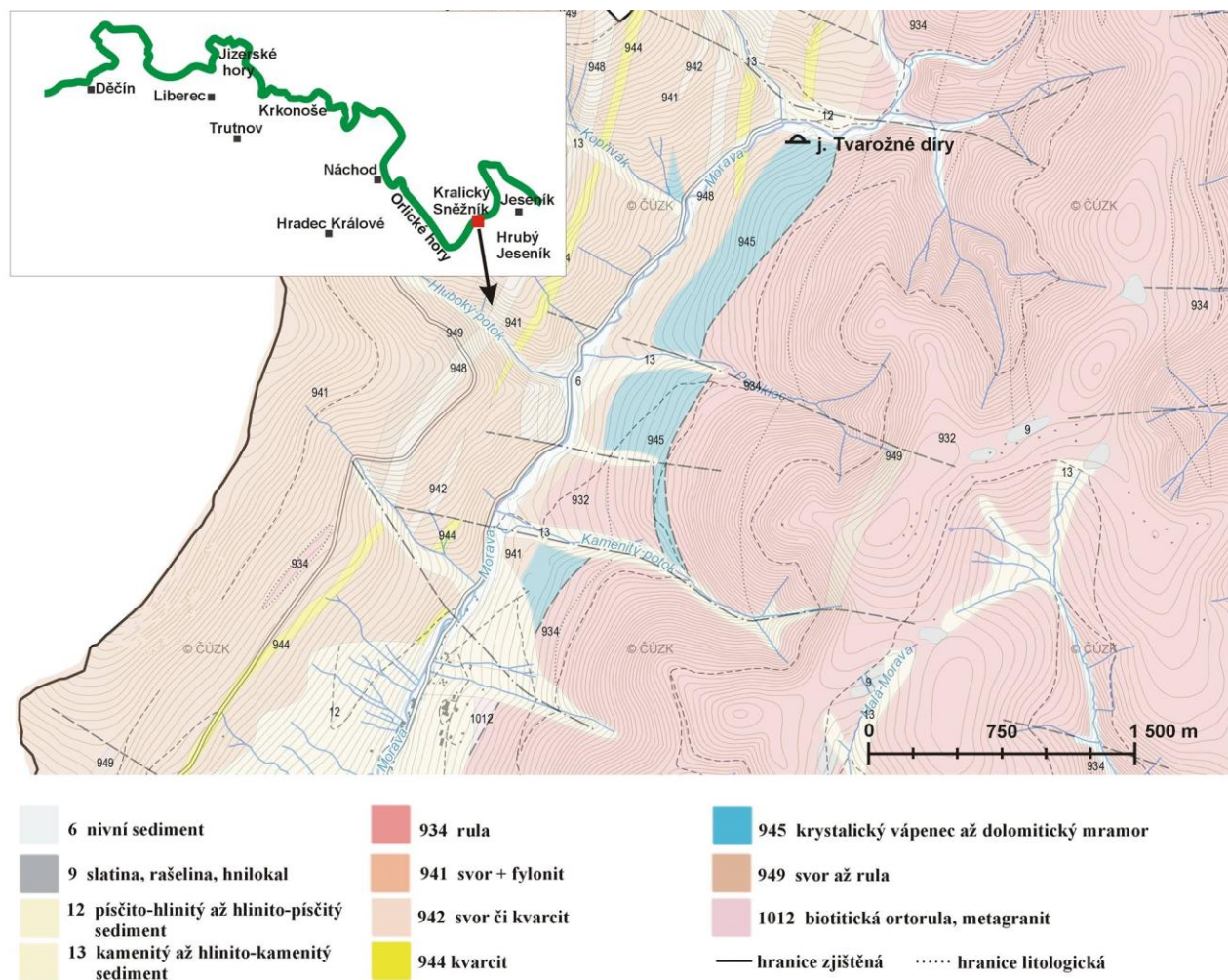
2 GEOLOGIE KRÁLICKÉHO SNĚŽNÍKU

Studovaná oblast spadá do oblasti záposudetské (=lužické), která tvoří severní okraj Českého masivu (obr. 1). Z velké části se lužická oblast rozkládá na území Polska a Německa, do Česka zasahuje pouze jeho jižní a jihovýchodní část (Chlupáč 2011). Jak uvádí Svoboda et al. (1961), Králický Sněžník se blíže vyčleňuje v orlicko-sněžnické oblasti, která na východě oblast lužickou uzavírá a zabírá tak Orlické hory a jejich předhůří a dále Králický Sněžník a část Rychlebských hor.



Obr. 1: Mapa lužické oblasti (upraveno podle Chlupáče et al. 2011).

Orlicko-sněžnická jednotka je budována sněžnickými a gierałtówskými ortorulami a metasedimenty młynowiecko-stroňské skupiny (Chopin 2012). Sněžnické ortoruly původně tvořily granitoidní těleso kambrického nebo proterozoického stáří, které bylo metamorfózou přeměněno na hrubozrnný porfyrický metagranit. Gierałtówské ruly představují jemnozrnné až středně zrnité, deskovité až páskované produkty mylonitizace stejné matečné horniny jako u sněžnických ortorul (Cháb 2008). Młynowiecko-stroňskou skupinu charakterizuje Buriánek (2009) jako pestrou oblast tvořenou středně až silně metamorfovanými metapelity, především biotitickými až dvojslídnyými svory a pararulami s vložkami kvarcitů, amfibolitů, mramorů a erlanů (obr. 2).

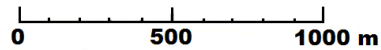
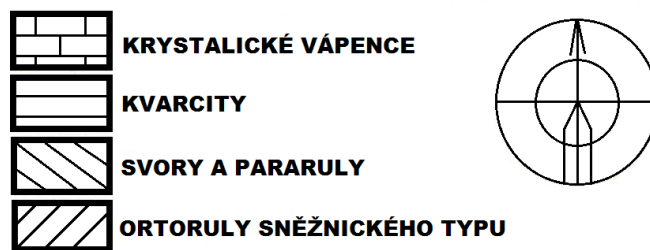
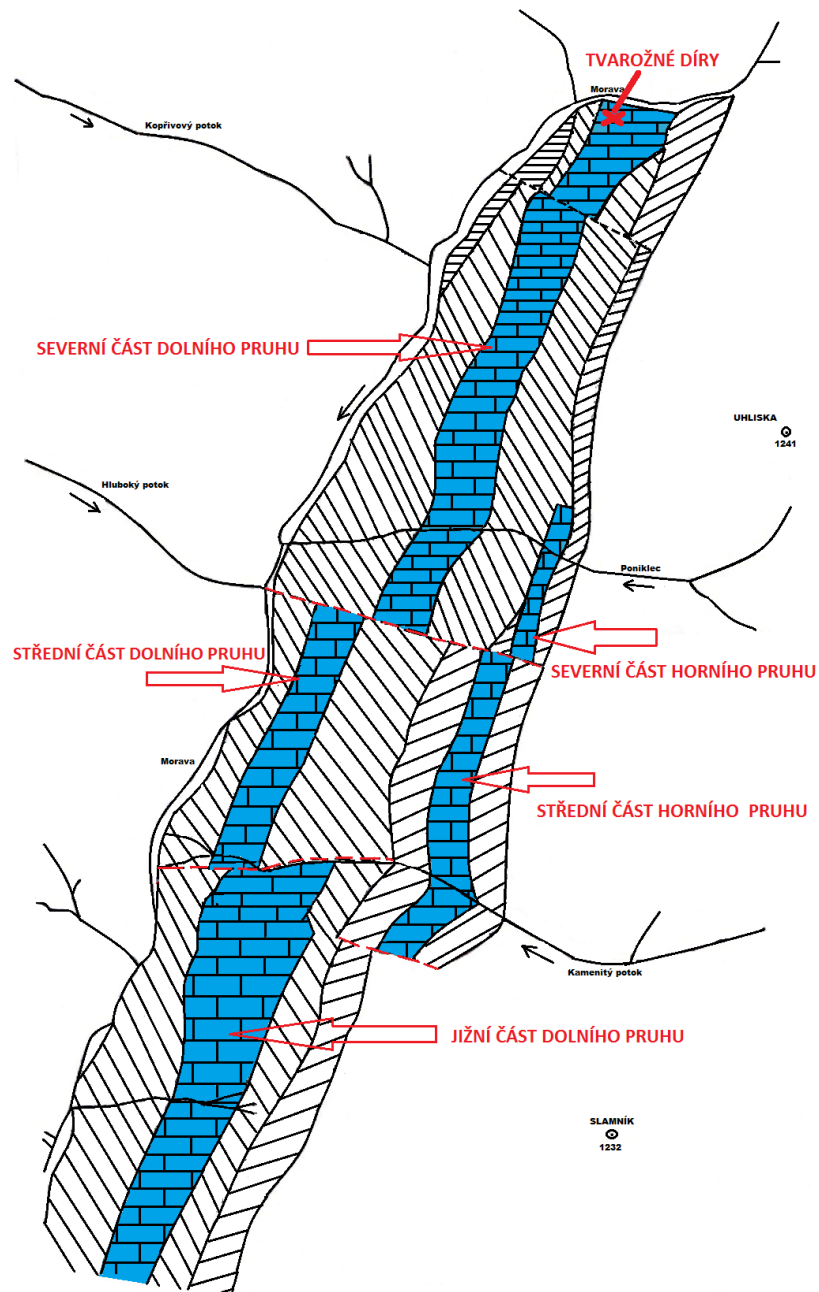


Obr. 2 Geologická mapa orlicko-sněžnické oblasti, převzato z online geologických map ČGS 1 : 50 000 (http://mapy.geology.cz/geocr_50/).

Celou oblast Králického Sněžníku budují sněžnické ortoruly a horniny strošské skupiny. Na jejich kontaktu se nachází zvrásněné polohy krystalických vápenců, ve kterých jsou utvořeny veškeré krasové jevy v oblasti Králického Sněžníku. Bližší charakteristikou mramorů se zabývala Bezděková v bakalářské práci (2014), kde je popsala ve většině případů jako drobnozrnné, bílé krystalické vápence s všesměrnou texturou a lepidogranoblastickou strukturou. Dominujícím minerálem byl v hornině kalcit, ve vedlejším množství byl zastoupen křemen, flogopit, biotit a chlorit.

Krasové jevy na Králickém Sněžníku spadají do katastru obce Dolní Moravy, kde vystupují v nadm. výšce od 730 do 905 m. Výchozy mramorů jsou lokalizovány na J, JV a V svahu údolí řeky Moravy. Nejsevernější výskyt na našem území byl doposud prokázán na linii vymezené zlomem směru SZ – JV: Kančí díra – Tvarožné díry – Propástka (Maděra 1986). Mramory jsou uloženy pod $50^\circ - 75^\circ$ k J – JV a dosahují mocnosti od 60 do 250 m. Na krystalických vápencích se hromadí deluviální uloženiny o mocnosti až 32 m. Mramory tvoří dva pruhy s generálním směrem S-J, které tunelovitě podchází centrální masiv a vynořují se až na polské straně v údolí Klešnice (Ciężkowski et al. 1993). Maděra (1979) rozdělil oba paralelní pruhy (horní i spodní) na základě výrazných příčných dislokací směru přibližně V- Z na tři části: severní, střední a jižní část (obr. 3).

- severní část: Na severu je ohraničena řekou Moravou, dále k severu mramory zjištěny nebyly. Jižní hranici představuje tektonická linie na úrovni údolí Hlubokého potoka. Spodní pruh dosahuje v této části šířky až 150 m a jeho podloží i nadloží tvoří svory a pararuly stroňské skupiny. Horní pruh vystupuje v délce 600 m a šířce 80 m. Podloží je budováno svory a pararulami stroňské série a nadloží sněžnickými ortorulami.
- střední část: Severní hranici tvoří tektonická linie Hlubokého potoka. Na jihu je spodní pruh ohraničen tektonickou linií procházející údolím Kamenitého potoka. Spodní pruh je v této části 800 m dlouhý a 130 m široký. Podloží i nadloží tvoří svory a pararuly. Horní pruh je v jižní části ohraničen dislokací, která prochází mezi Starým lomem a Mramorovým lomem. Jeho nadloží i podloží budují sněžnické ortoruly.
- jižní část: V této části je výskyt mramorů plošně nejrozsáhlejší. Spodní pruh zde vystupuje v délce 1,4 km o šířce až 350 m. Horní pruh do této části nepokračuje, jeho nejjižnější výskyt zasahuje ke Starému a Mramorovému lomu.



Obr. 3 Geologická situace krasové oblasti (upraveno podle Maděry 1979).

3 KRASOVÉ JEVY

Podle Bosáka (1993) byly dříve krasové jevy Králického Sněžníku chybně označovány za produkt krasovění v tropickém klimatu. Nový model označuje krasové jevy za mohutné škrapy, které nejspíše vznikly silnou korozní schopností nenasycených tavných vod horského ledovce nebo firnových polí nejspíše na počátku interglaciálních period.

V druhé polovině 20. století zde započal výzkum, který s sebou přinesl nové poznatky o sedimentárních výplních a genezi krasových tvarů a hydrochemickou a hydrologickou charakteristiku tamních vod. V současnosti je na Králickém Sněžníku evidováno 9 jeskyní, z toho 7 je popsáno (Hromas et al. 2009). Na základě stopovacích zkoušek a hydrologických pozorování rozdělil Maděra (1979) zdejší krasové jevy do pěti krasových celků:

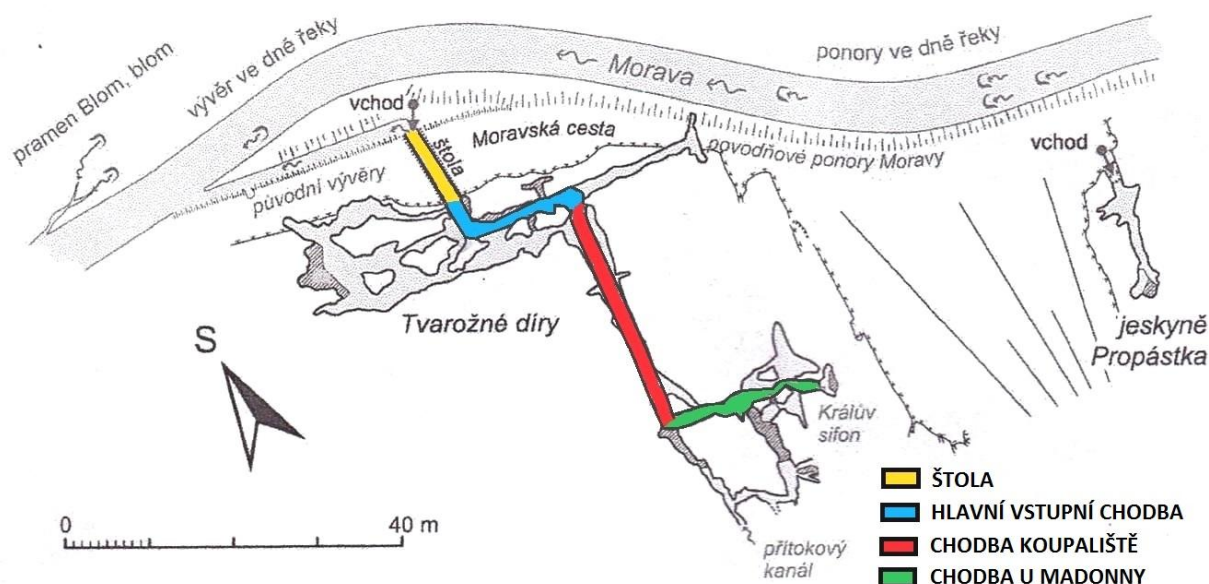
1. LOKALITA TVAROŽNÉ DÍRY A OKOLNÍ KRASOVÉ JEVY
2. ÚSEK MEZI PONORY POTOKA PONIKLEC A PRAMENEM MILCHBRUNNEN
3. STARÝ LOM, MRAMOROVÝ LOM A JEJICH OKOLÍ
4. CELEK PACLTOVA JESKYNĚ A JEJÍ OKOLÍ
5. KRASOVÉ JEVY NA ZÁPADNÍM ÚBOČÍ KÓTY 1233 SLAMNÍK

Lokalita Tvarožné díry hraničí na S a Z s řekou Moravou, na J zasahuje do údolí potoka Poniklec a na V je vymezena svahy kóty 1241 Uhliska. Z povrchových krasových jevů byly v oblasti nalezeny škrapové komíny ve skalních stěnách, povodňové ponory řeky Moravy, závrtý nálevkovitého tvaru s přibližně kruhovým půdorysem hluboké až 3 m (např. Vlčí díra), krasové prameny (vody vyvěrající z Tvarožných děr, Nesselbrunnen...). K podpovrchovým krasovým jevům jsou v tomto celku řazeny jeskyně Propástka, Tvarožné díry a Kančí díra (Maděra 1979).

3.1 JESKYNĚ TVAROŽNÉ DÍRY

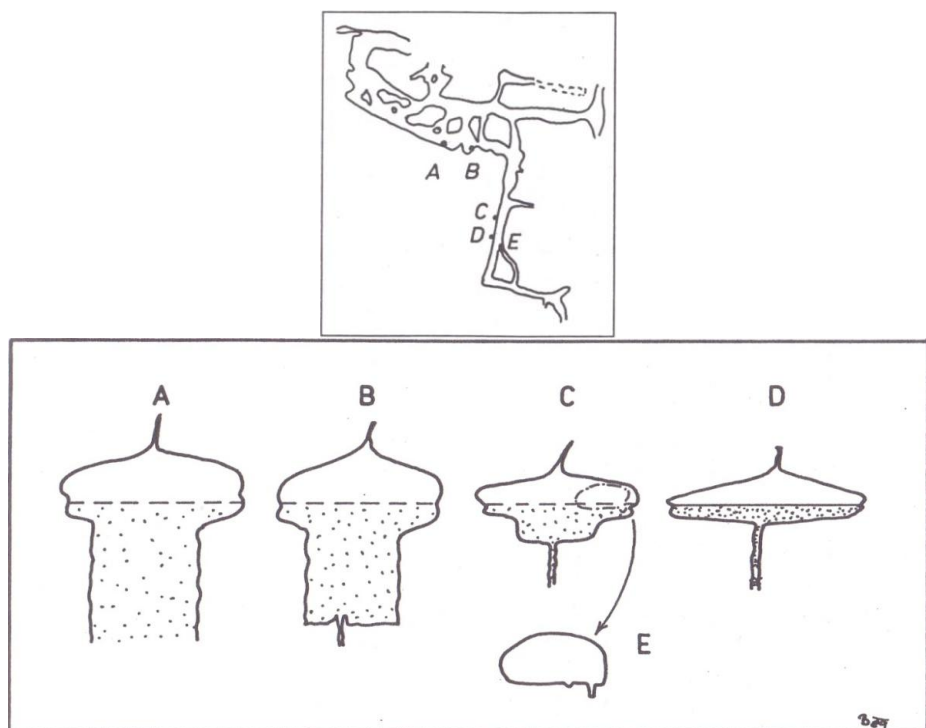
Jeskyně Tvarožné díry se nachází v severní části dolního pruhu krystalických vápenců, v místě kde řeka Morava příčně protíná mramory. Jeskyně je dlouhá přibližně 184 m z toho 60 m protéká aktivní podzemní tok. Jeskyně je založena na pravoúhlém systému tektonických linií probíhajících ve směru přibližně S-J a V-Z. Do jeskyně se vchází odvodňovací štolou, která ústí do hlavní vstupní chodby (obr. 4), v jejímž stropě vzniklo velké množství až 7 m vysokých komínů. Hlavní chodba se stáčí k J v dlouhou chodbu zvanou Koupaliště, která na konci přechází v poslední jeskynní prostor chodbu U Madonny (Hromas et al. 2009).

Pro tuto jeskyni je typický výskyt nickamínku na stěnách chodeb, který dal jeskyni i její charakteristický název. Jedná se o bílou, kyprou hmotu z 95 % tvořenou vodou a z 5 % mikroskopickými zrnky kalcitu (Rubín, Skřivánek 1963). Jeskyně je na jinou sekundární krasovou výzdobu poměrně chudá. Najdeme zde tenké povlaky sintrů a monokrystalické stalaktity (Maděra 1979).



Obr. 4: Půdorys jeskyně Tvarožné díry (upraveno podle Hromase et al. 2009).

Bližší charakteristikou vývoje tvarů chodeb se zabýval Bosák (1993), který vycházel z původně freatických chodeb ideálního tubicovitého tvaru, které byly po snížení piezometrické úrovně hladiny přemodelovány ve vadózním režimu. Freatické tvary chodeb se vytváří podél horizontálních či vertikálních puklin, nebo na jejich křížení v prostředí rychlého proudění vody. Následný přechod do vadózního režimu může způsobit rozšíření kanálu a zahloubení kaňonu v závislosti na průtoku vody, kdy chodba tvaru T poukazuje na to, že jde o stejný tok jako za předchozích podmínek (Ford 1989). V částech jeskyně, kde voda protékala pomalu, se kaňon zahloubil jen nepatrně nebo vůbec - profil B, C, D a části jeskyně, které vadózní režim nepostihl vůbec, nebyly nijak pozměněny - profil E (obr. 5). Nejvíce se kaňon prohloubil a rozšířil v hlavní chodbě, kde využil pukliny - profil A (Bosák 1993).



Obr. 5: Typické profily chodeb a vývojová stádia jeskyně Tvarožné díry (Bosák 1993).
 Vysvětlivky: profil A – široký, hluboký kaňon, profil B, C – menší zahloubení kaňonu, profil D – bez zahloubeného kaňonu,

Na základě studia chemismu vod a stopovacích zkoušek lze v Tvarožných děrách rozeznat minimálně tři různé zdroje podzemních vod. Jedním z těchto zdrojů jsou vody přitékající do jeskyně v zadní části jeskyně přítokovým kanálem a v menším množství Královým sifonem, u něhož lze pozorovat spojitost s vodami z řečiště Moravy. Třetím typem jsou vody vyvěrající pod tlakem z kanálů ve dně dlouhé chodby Koupaliště. Souhrnná vydatnost vod, které jeskyní protékají, se pohybuje kolem 23 l/s (Ciežkowski et al. 1993).

Chemismem těchto vod se zabývala Konečná (1993), která je zařadila do skupiny krasových vod typu CaHCO_3 , jejichž mineralizace se pohybuje v rozmezí 97 - 195 mg/l, pH dosahuje hodnot 6,92 – 7,82 a CaO obsahuje v množství 25 – 62 mg/l. Blíže tyto vody charakterizuje Ouhřabka (1992), který stanovil několik chemických a fyzikálních parametrů vod z jeskyně Tvarožné díry (tab. 1).

Tab. 1: Chemické složení a vlastnosti vod v Tvarožných děrách (Ouhřabka 1992).

teplota	4,9 °C
pH	7,4
Ca²⁺	14,4 mg/l
Mg²⁺	2,4 mg/l
HCO₃⁻	48,8 mg/l
SO₄²⁻	2,9 mg/l
Cl⁻	4,6 mg/l

Analýzou vod vyvěrajících v jeskyni Tvarožné díry z Králova sifonu se zabývala Bezděková už v roce 2014. Z výsledků vyplývá, že se tyto vody s velkou pravděpodobností mísí s vodami z řečiště Moravy. Teplota vody odebrané v dubnu roku 2014 odpovídala 4,1 °C, pH = 6,38, množství Ca²⁺ = 13,732 mg/l, Mg²⁺ = 0,893 mg/l, K⁺ = 1,570 mg/l, Na⁺ = 2,978 mg/l, SO₄²⁻ = 6 mg/l, Cl⁻ = 1,3 mg/l, N-NO₃⁻ = 0,9 mg/l, PO₄³⁻ = 0,06 mg/l.

4 KLIMA

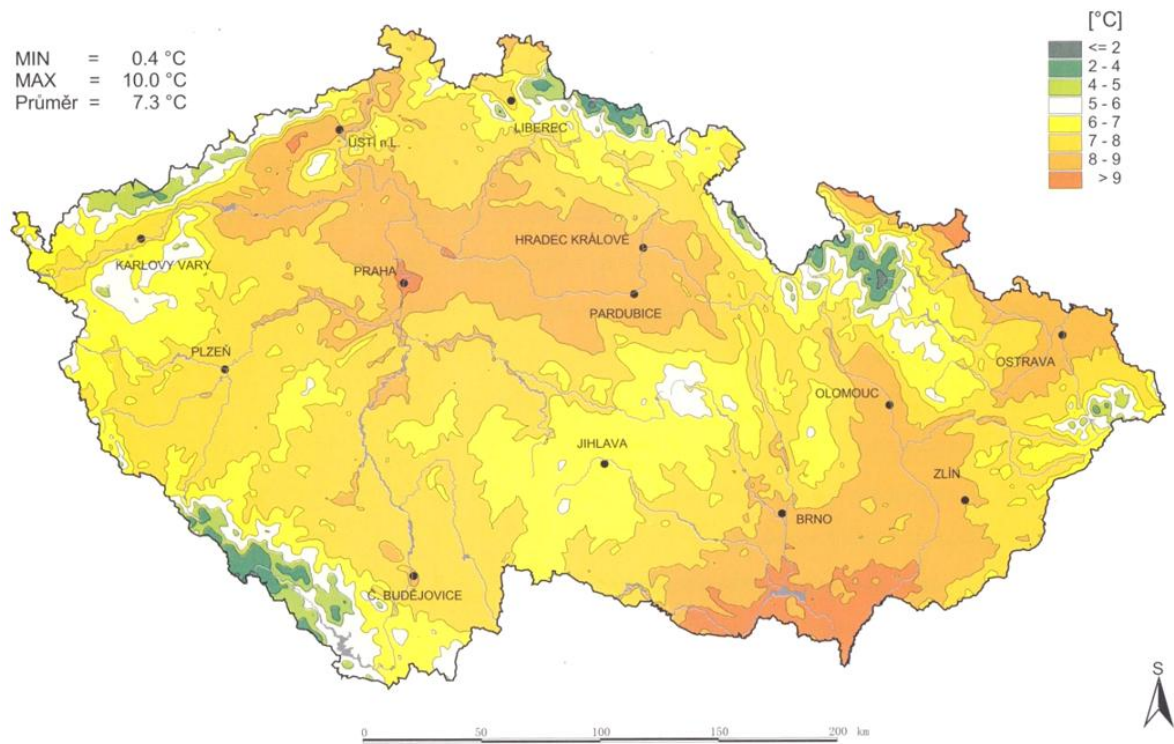
Květoň a Voženílek (2011) označují oblast Králického Sněžníku za klimatickou jednotku CH4 a CH6 (tab. 2). Oblast CH4 je charakteristická velmi krátkým, chladným a vlhkým létem a velmi dlouhou, chladnou a vlhkou zimou s dlouhodobým sněhovým pokryvem. Přechodná období chladného jara a podzimu trvají dlouho. Pro oblast CH6 je typické velmi krátké, vlhké, mírně chladné léto a velmi dlouhá, vlhká, mírně chladná zima s dlouhodobým trváním sněhové pokrývky. Chladné jaro a mírně chladný podzim mají dlouhé trvání. V letech 1961 – 1990 byla v 7 km vzdáleném Starém Městě - Kunčice naměřena následující průměrná teplota vzduchu: jaro 0,8 – 10,6 °C, léto 13,6 – 14,9 °C, podzim 1,3 – 11,4 °C, zima -4,1 - -2,5 °C. Průměrná teplota vzduchu za rok (obr. 6) se v oblasti Králického Sněžníku pohybuje kolem 2 – 4 °C (Květoň 2001). Průměrný sezonní úhrn srážek v dané oblasti dosahuje na jaře hodnot 200 – 250 mm, v létě 300 – 400 mm, na podzim 200 – 300 mm a v zimě 250 – 400 mm (Tolasz et al. 2007).

Tab. 2: Klimatická charakteristika jednotek CH4 a CH6 podle Quitta z roku 1971 (Květoň a Voženílek 2011).

klimatická charakteristika pro danou jednotku	CH4	CH6
roční počet letních dní	0 - 20	10 - 30
počet dní s průměrnou teplotou 10 °C a více	80 - 120	120 - 140
počet mrazových dní	160 - 180	140 - 160
počet ledových dní	60 - 70	60 - 70
průměrná teplota vzduchu v lednu (°C)	-7 - -6	-5 - -4
průměrná teplota vzduchu v červenci (°C)	12 - 14	14 - 15
průměrná teplota vzduchu v dubnu (°C)	2 - 4	2 - 4
průměrná teplota vzduchu v říjnu (°C)	4 - 5	5 - 6
počet dní se srážkami 1 mm a více	120 - 140	140 - 160
srážkový úhrn za vegetační období (mm)	600 - 700	600 - 700
srážkový úhrn v zimním období (mm)	400 - 500	400 - 500
počet dní se sněhovou pokrývkou	140 - 160	120 - 140
roční počet zatažených dní	130 - 150	150 - 160
roční počet jasných dní	30 - 40	40 - 50

Mapa 13: Průměrná roční teplota vzduchu na území ČR za období 1961 - 1990

Map 13: Mean annual air temperature in the Czech Republic in period 1961 - 1990



Obr. 6: Průměrná roční teplota vzduchu v ČR v letech 1961 – 1990 (Květůň 2001).

5 HYDROLOGIE A HYDROCHEMIE

Okolí jeskyně Tvarožné díry spadá výhradně do povodí Moravy. Pod Králickým Sněžníkem v nadmořské výšce 1370 m pramení jeho největší a nejdelší tok, páteřní řeka Morava. Z hydrologického hlediska právě tato severovýchodní oblast povodí Moravy představuje rozvodnici Baltického a Černého moře (Němec a Kopp 2009). Přes vápencové pruhy protékají potoky Poniklec a Kamenitý, za vyšších vodních stavů i další bezejmenný potok. Ciężkowski et al. (1993) dále informují o hydrologických výzkumech, které probíhaly v údolí Moravy i Klešnice od 70. let, a které poukazují na ztráty v odtokových poměrech na straně Polska a přebytky na straně Česka. Spolu s dalšími výsledky vše naznačuje, že existuje vzájemná spojitost podzemních vod mezi oběma údolními pomocí dosud neznámých krasových systémů. Krasové vody se hromadí v podzemních akumulacích, odkud pokračují k vývěřům. Krasová tělesa zde odvodňuje velké množství vydatných pramenů např. Tvarožné díry 23 l/s, pramen Jeskyně, ROH, Salaš, Mléčný pramen, jehož vydatnost kolísá od 25 l/s do 105 l/s aj. (Hromas et al. 2009).

Od roku 1981 do roku 1986 na Králickém Sněžníku proběhl v několika etapách hydrologický a hydrochemický průzkum se zaměřením na barvicí pokusy, které měly dořešit geologickou stavbu mezi údolím Klešnice a Moravy. Barvicí látka, která postupovala od ponoru Bílý kámen v údolí Klešnice byla zachycena na všech sledovaných stanovištích údolí Moravy, což poukazuje na propojení obou údolí (Řehák 1987).

Další výzkumy se zaměřily na hydrochemickou charakteristiku odebraných vod. Výsledky 200 analýz vzorků z 80 míst, které byly odebírány od roku 1981 na straně polské i české, umožnily rozdělit vody protékající údolím Moravy a Klešnice do dvou skupin - na krasové a nekrasové. Základní hydrochemická charakteristika je uvedena v tabulce č. 3 (Ciężkowski et al. 1993).

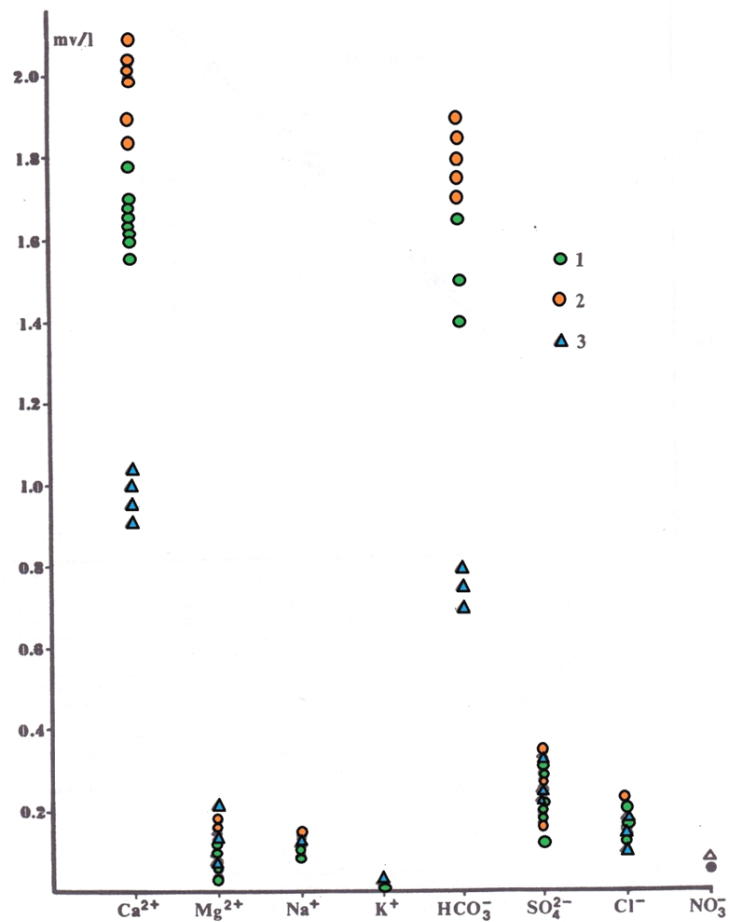
Tab. 3: Chemické složení a některé vlastnosti vod údolí Moravy a Klešnice (Ciężkowski et al. 1993).

Druh vod	teplota vody (°C)	pH	mineralizace (g/dm ³)	hlavní pořadí aniontů	hlavní pořadí kationtů
Údolí Moravy					
krasové vody	4,4 – 6,8	6,6 – 8,0	0,06 – 0,20	HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻	Ca ²⁺ - Mg ²⁺ - Na ⁺
nekrasové vody	0,0 – 10,2	4,3 – 7,4	0,03 – 0,08	SO ₄ ²⁻ - HCO ₃ ⁻ - Cl ⁻	Na ⁺ - Ca ²⁺ - Mg ²⁺
Údolí Klešnice					
krasové vody	4,4 – 7,0	7,5 – 8,2	0,08 – 0,12	HCO ₃ ⁻ - SO ₄ ²⁻ - Cl ⁻	Ca ²⁺ - Mg ²⁺ - Na ⁺
nekrasové vody	1,8 – 5,5	5,3 – 7,6	0,03 – 0,08	/SO ₄ ²⁻ / - /HCO ₃ ⁻ / - Cl ⁻	/Ca ²⁺ / - /Mg ²⁺ / - /Na ⁺ /

- hodnoty v závorkách představují ionty s měnícím se obsahem

Konečná (1993) rozdělila odebrané vody podle výsledků analýz z let 1981 - 1988 do tří skupin. Ke skupině krasových vod typu CaHCO₃ zařadila odběrová místa Mléčný pramen, pramen Salaš, ROH, Pacltova jeskyně, pramen Louka, Blom blom, Tvarožné díry aj. Tyto vody jsou charakteristické vyšší celkovou mineralizací v rozmezí 97 – 195 mg/l, pH = 6,92 – 7,82 a vyššími obsahy CaO o hodnotách 25 - 62 mg/l. Další skupina představuje smíšené vody typu CaHCO₃, CaSO₄, CaCl. Do této skupiny spadají vzorky převážně z vodotečí - z Kamenitého potoka, Poniklece, Moravy nad Tvarožnými děrami, Moravy nad Mlýnským potokem atd. Pro tyto vody je typická nižší celková mineralizace 53 – 89 mg/l, pH = 4,8 – 6,3 a nižší obsahy CaO 8,25mg/l. Voda z pramene Moravy vykazuje naprosto jinou chemickou charakteristiku, proto je řazena zvlášť jako chemický typ NaSO₄. U vzorku byla naměřena celková mineralizace 40,5 mg/l, pH = 6,23 a obsah CaO 1,12 mg/l.

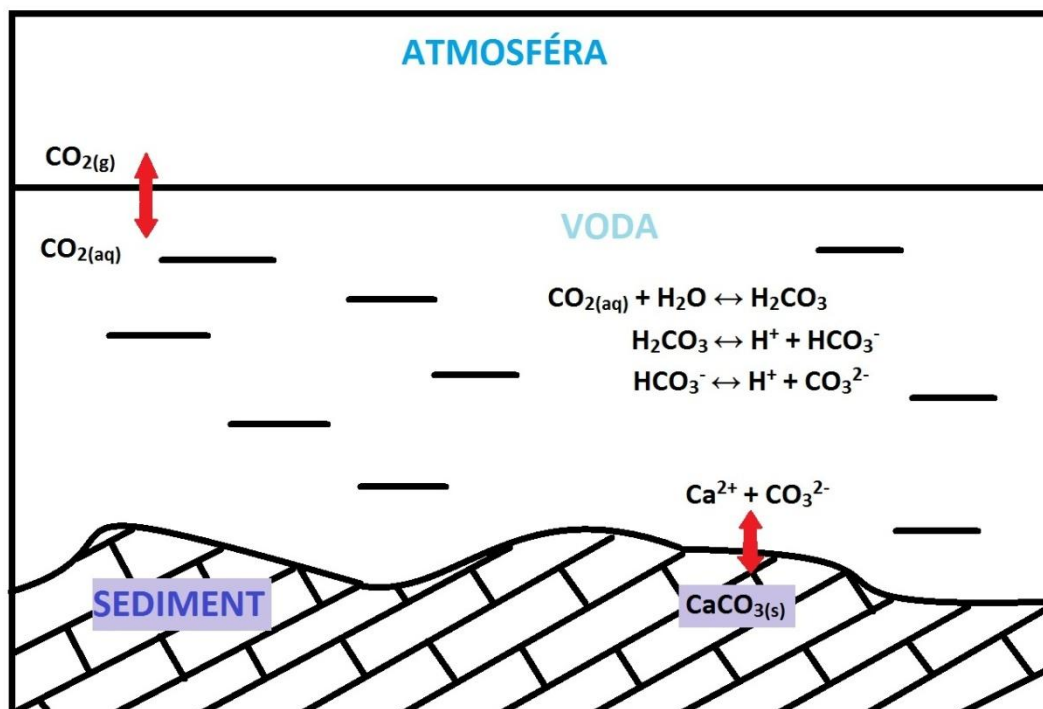
O chemickém složení vod dále informuje Krawczyk (1993), která se zabývala fyzikálně-chemickou charakteristikou vod v údolí Moravy i Klešnice, které byly odbírány v 80. letech. Blíže popisuje fyzikální a chemické vlastnosti krasových vod vyvěrajících v Pacltově jeskyni, z vyvěračky Lom a ROH (obr. 7).



Obr. 7: Iontové složení vybraných vod v údolí Moravy (Krawczyk 1993). Vysvětlivky: 1 – vývěr ROH, 2 – vyvěračka Lom, 3 – vývěr z Pačtovy jeskyně.

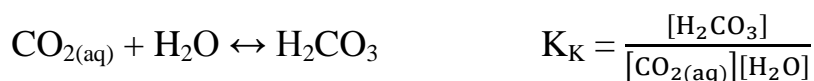
6 KARBONÁTOVÝ SYSTÉM

Karbonátové látky rozpuštěné v přírodních vodách pochází ze dvou hlavních rezervoárů. Prvním z nich je atmosféra obsahující nízké koncentrace $\text{CO}_{2(\text{g})}$ v množství přibližně 0,035 %. Druhý zdroj představují uhličitany půd, dnových sedimentů a vápenců (obr. 8) (Zeman 2002).

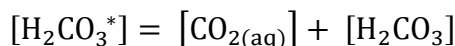


Obr. 8 Vzájemné reakce karbonátových látek v systému (upraveno podle Zemana 2002).

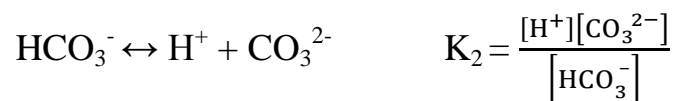
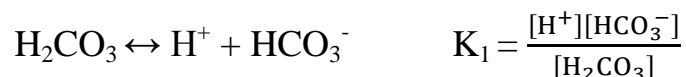
Celý karbonátový systém tvoří šest komponent – CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ , OH^- , které jsou popsány systémem šesti rovnic. Látky, které se reakcí účastní, se nachází ve všech třech skupenstvích. Nejdříve dochází k rozpouštění plynného CO_2 ve dvou krocích. Molekuly $\text{CO}_{2(\text{g})}$ difundují do vody a následně jsou hydratovány na molekuly H_2CO_3 , přičemž druhý krok probíhá mnohem rychleji než proces difuze, proto jsou koncentrace $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ve vodě zanedbatelné (Pačes 1983). Rozpustnost CO_2 bude vyšší s rostoucím tlakem plynné fáze a naopak nižší s rostoucí teplotou. Oba procesy popisují následující rovnice s příslušnými rovnovážnými konstantami:



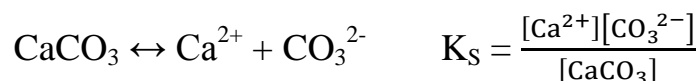
Rozpuštěný $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ a vznikající H_2CO_3 můžeme sloučit do jediné zdánlivé kyseliny uhličité H_2CO_3^* (Stumm, Morgan 1996).



Další reakce popisují protolýzu H_2CO_3 do prvního a druhého stupně spolu s rovnovážnými konstantami (White 1988).



Rozpuštění kalcitu popisuje Bögli (1980) následující rovnicí a součinem rozpustnosti.



Koncentrace vodíkových iontů ve vodě je vázána autoprotolytickou rovnováhou vody.



Celý karbonátový systém ovlivňuje to, zda je voda v kontaktu s atmosférou a pevnými karbonáty. Tedy má-li možnost volné výměny CO_2 s atmosférou a mohou-li se uhličitany srážet nebo rozpouštět. Pro uzavřený karbonátový systém je charakteristické téměř žádné nebo vůbec žádné propojení s atmosférou, odkud by bylo čerpáno další potřebné CO_2 . Krasové vody v tomto systému jsou chudší na karbonátové složky a Ca^{2+} ve vodě a pH u nich dosahuje vyšších hodnot. Otevřený karbonátový systém představuje vodu otevřenou vůči atmosféře, což zajišťuje nahrazování spotřebovaného CO_2 . Koncentrace karbonátů jsou v tomto systému podstatně vyšší. Tlak CO_2 je v otevřeném systému konstantní na rozdíl od uzavřeného systému, kde během reakcí postupně klesá (Lower 1999).

7 ZÁKLADNÍ FYZIKÁLNÍ A CHEMICKÉ PARAMETRY

TEPLOTA

Teplota krasové vody závisí především na počáteční teplotě srážkových vod a teplotě prostředí. Zatímco u povrchových vod kolísá teplota nejen během roku, ale i během dne, podzemní vody mívají teplotu spíše konstantní, která téměř nezávisí na ročním období (Horáková et al. 1986)

pH

Hodnotou pH získáváme představu o aktivitě vodíkových iontů. Při disociaci vody vznikají H^+ a OH^- . Právě vodíkové ionty zvyšují u vody kyselost a hydroxylové ionty naopak zásaditost. Jedná se o poměrnou hodnotu vyjádřenou jako záporný dekadický logaritmus vodíkových iontů: $pH = -\log_{10} a_{H^+}$. Stupnice s rozsahem od 0 do 14 vyjadřuje, zda je voda spíše kyselá nebo zásaditá, přičemž neutrální pH odpovídá 7, kyselé pH je typické pro nižší hodnoty a naopak zásadité pH je vyšší jak 7. Právě poměr karbonátových látek ve vodě je určen hodnotou pH a zároveň karbonátové látky svými vlastními reakcemi pH regulují (White 1988).

ALKALITA

Zeman (2002) charakterizuje alkalitu neboli kyselinovou neutralizační kapacitu jako obsah bází, které dokáží přijmout a vázat protony při vstupu do systému a takto tlumit výkyvy pH při okyselování vody. Alkalita tedy odráží přítomnost karbonátů, bikarbonátů, hydroxylů a dalších základních složek.

$$[Alk] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] - [H^+]$$

Hodnoty pH i alkality hodně závisí na koncentraci CO_2 . Vzhledem k rychlému úniku CO_2 z vody se musí obě hodnoty měřit rychle (White 1988).

SATURAČNÍ INDEX

Saturační index SI popisuje Stumm a Morgan (1996) jako stupeň nasycení vyjádřený vztahem: $SI = \log(Q/K)$, kde Q představuje reakční kvocient a K rovnovážnou konstantu. Jsou-li hodnoty SI pro kalcit záporné, roztok je nenasycený a dochází k rozpouštění kalcitu. Naopak dosahuje-li SI kladných hodnot roztok je přesycený, což vede ke srážení kalcitu a růstu speleotém.

MOLALITA

Molalita představuje podíl látkového množství v hmotnosti rozpouštědla. Základní jednotkou této veličiny je mol/l. Molalita není závislá na teplotě ani na tlaku [1].

VYBRANÉ IONTY

Chemické složení krasových vod závisí především na složení vody, která do karbonátů přitéká, na otevřenosti systému vůči přísunu CO₂, na složení karbonátů, které vždy netvoří pouze čistý kalcit nebo dolomit a přítomnosti dalších vedlejších minerálů (Pačes 1983).

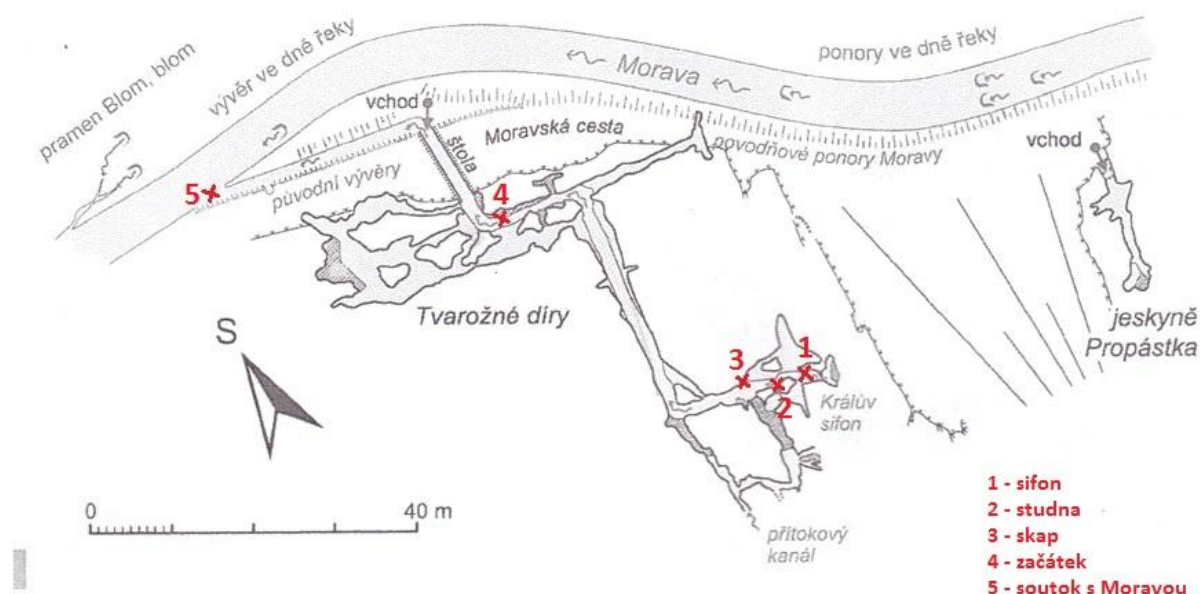
Draslík a sodík se do vody uvolňují hlavně zvětráváním hlinitokřemičitanů, jako jsou albit, ortoklas a jiné, a to ve formě jednoduchých kationtů Na⁺ a K⁺. Koncentrace Na⁺ a K⁺ v krasových vodách nebývají příliš vysoké, přičemž ionty sodíku obvykle převládají nad ionty draslíku (Pitter 2009). Vápník se dostává do vody převážně působením H₂CO₃ na vápenec a také přímým rozpouštěním sádrovce. Nejčastěji se ve vodě vyskytuje ve formě Ca²⁺. Hořčík přechází do vody podobně jako vápník, avšak rozpustnost MgCO₃ je mnohem vyšší než rozpustnost CaCO₃. Obsahy Ca²⁺ a Mg²⁺ už jsou v krasových vodách hojnější. Jejich množství ve vodě je dáno především geologickými poměry ve zvodněných vrstvách. Koncentrace iontů Ca²⁺ opět převládají nad ionty Mg²⁺ (Mrkva 1981). Chlor přechází do vody převážně přímým vyluhováním z hornin obsahujících chloridy. Vyšší obsahy Cl⁻ jsou dány geologickým původem, avšak u nás nejsou příliš obvyklé (Horáková et al. 1986). Ze sloučenin síry obsažených ve vodách mají největší význam SO₄²⁻. Jejich hlavním zdrojem je sádrovec, oxidované siřičkové rudy i organické látky s obsahy síry např. bílkoviny (Mrkva 1981). Pitter (2009) popisuje přítomnost dusičnanů ve všech vodách jako výsledek postupného rozkladu a mineralizace organických látek. Podobně je popisována i přítomnost amoniakálního dusíku ve vodě jakožto produktu rozkladu organických látek rostlinného i živočišného původu. Mrkva (1981) dále udává, že zdrojem sloučenin fosforu ve vodách jsou minerály apatit, fosforit, kaolinit a jiné a také organická odumřelá hmota. Jejich nejčastější formou výskytu jsou ionty PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻.

8 METODIKA

Veškeré odběry vzorků vody probíhaly v jeskyni Tvarožné díry nebo jejím blízkém okolí. Vstup do této veřejnosti nepřístupné jeskyně byl umožněn panem Mgr. Vratislavem Ouhrabkou ze Správy jeskyní České republiky. Průzkum a shromažďování dat byly provedeny v období od srpna 2015 do dubna 2016.

Terénní část

Od srpna 2015 do dubna 2016 bylo v jeskyni odebráno během čtyř ročních období vždy 6 vzorků vody pro základní chemické analýzy. Výjimku tvoří srpen 2016, kdy se srážky z důvodu dlouhodobého sucha nepodařilo odebrat. Odběrná místa jsou vyznačena i s jejich dále používanými názvy v následující mapě (obr. 9). V zadní části jeskyně byly odebrány vzorky ze dvou zdrojů podzemního toku – z Králůva sifonu a ze studny. V této části byly také odebírány vzorky skapové vody po dobu zhruba 3 - 7 hodin v závislosti na srážkách (obr. 10). Další vzorek pocházel ze začátku jeskyně, kde jsou již všechny zdrojové vody podzemního toku promíchané. Pátý vzorek vody byl odebírána na soutoku jeskynního toku s vodou z Moravy. Srážky byly odebírány u 3,5 km vzdáleného penzionu Jiřinka v Dolní Moravě.



Obr. 9: Místa odběrů vzorků vody pro základní chemickou analýzu (upraveno podle Hromase et al. 2009).



Obr. 10: Místo odběrů vzorků skapové vody (Bezděková 2016).

Odběrná PET láhev byla vždy na místě dvakrát propláchnuta vodou a poté bylo 20 cm pod hladinou odebráno cca 500 ml vzorku, což bylo pro následné analýzy dostačující množství. V místě odběru byla změřena i teplota vody a pH vody pH-metrem Hanna Combo HI 98129. Použitý pH metr byl nejdříve kalibrován pomocí roztoku o známé hodnotě $\text{pH} = 7$ a $\text{pH} = 4$, až poté mohlo být provedeno měření u vzorků. Do laboratoře byly vzorky dodány do 24 h a do té doby byly uchovávány při teplotě $5,5^{\circ}\text{C}$. Časový interval mezi odběrem a analýzou by měl být co nejkratší, aby se u vody zamezilo změnám složek a vlastností, které mají být v odebraném vzorku určovány (Mrkva 1981).

V listopadu 2015 bylo v jeskyni provedeno měření koncentrace CO₂ přístrojem ALMEMO 2590-4S kombinovaným s čidlem FYA600-CO2 o rozsahu 0 až 2,5 vol. %). Výsledné hodnoty byly použity při modelování v programu PHREEQC.

Laboratorní část

Veškeré odebrané vzorky vody byly analyzovány v laboratoři katedry ekologie UP v Olomouci. Pro stanovení koncentrace jednotlivých iontů bylo využito metody spektrofotometrie, která pracuje na základě pohlcování světla o různých vlnových délkách spektra. Měření obsahů NH₄⁺, SO₄²⁻ a Cl⁻ bylo provedeno na spektrofotometru DR – 2000 firmy Hach. Množství PO₄³⁻, N-NO₃⁻ bylo zjišťováno za použití spektrofotometru DR – 2800 firmy Hach. Množství K⁺, Na⁺, Mg²⁺ a Ca²⁺ bylo analyzováno atomovou absorpční spektrometrií na přístroji Avanta S od firmy GBC.

Pracovní postup probíhal přesně dle manuálu firmy Hach (1991). Na přístroji bylo vždy nastaveno číslo metody s příslušnou vlnovou délkou. Jako blank (destilovaná voda s nulovými hodnotami) byla při analýze využita destilovaná voda. Při měření byly použity patentované balené reagenty firmy Hach.

Stanovení NH₄⁺

Při zjišťování obsahu NH₄⁺ ve vzorku bylo postupováno odměřením 5 ml destilované vody a 5 ml vzorku. Následně byly ke každému z nich do zkumavek přidány 3 kapky Nessler-Reagent (tetrajodortuřnan sodný). Vše bylo promícháno a po 10 minutách vloženo do spektrofotometru s nastavenou vlnovou délkou 425 nm.

Stanovení PO₄³⁻

Pro stanovení obsahu PO₄³⁻ bylo k odebraným 10 ml přefiltrovaného vzorku přidáno 1 balení Phos Ver3. Vzorek byl promíchán a po 2 minutách spolu s deionizovanou vodou změřen spektrofotometrem, který byl nastaven na vlnovou délku 890 nm.

Stanovení SO₄²⁻

Pro změření hodnoty SO₄²⁻ bylo k odměřeným 25 ml vzorku přidáno 1 balení SulfaVer4. Vzorek byl promíchán až do rozpuštění reagenty. Po 5 minutách byl vzorek spolu s blankem analyzován na spektrofotometru s nastavenou vlnovou délkou na 450 nm.

Stanovení N-NO₃⁻

Dále bylo zjišťováno množství N-NO₃⁻, kdy bylo k odebraným 10 ml vzorku přidáno 1 balení Nitra Ver5. Po promíchání a 5-ti minutovém odstavení byl vzorek spolu s 10 ml destilované vody analyzován spektrofotometrem při vlnové délce 500 nm.

Stanovení Cl⁻

Pro stanovení obsahu Cl⁻ bylo využito dvou reagensů. Do 25 ml destilované vody i do 25 ml vzorku bylo přidáno po 2 ml Mercuric Thiocyanate sol. a 1 ml Ferric Ion sol. Vše bylo promícháno a po 2 minutách vloženo do spektrofotometru s nastavenou vlnovou délkou na 455 nm.

Stanovení K⁺ a Na⁺, Mg²⁺ a Ca²⁺

Pro určení množství K⁺ a Na⁺ byla využita metoda atomové absorpční spektrometrie. Obě veličiny byly měřeny v plameni acetylén-vzduch v emisním modu. Analýza obsahu Mg²⁺ a Ca²⁺ byla rovněž provedena metodou atomové absorpční spektrometrie. Oba ionty byly měřeny v plameni acetylén-oxid dusný v absorpčním modu.

Celková alkalita

Celková alkalita byla stanovena titrací za použití odměrného roztoku 0,1M HCl. Pro potřeby analýzy bylo odměřeno 50 ml roztoku a změřeno jeho počáteční pH. Následně probíhala titrace, kdy bylo přidáváno ke vzorku vždy konstantní množství HCl a při každém jejím přidání objemu byla měřena změna pH. Takto probíhala měření až do poklesu na hodnotu přibližně pH 4. Výsledná čísla byla zanesena do excelu, kde byla alkalita vypočtena Granovou metodou. Pro výpočet je nutné získat bod ekvivalence pomocí sečny na vynesené titrační křivce a ten následně přepočítat za pomoci molární koncentrace HCl na celkovou alkalitu (eq/l). Přepočet alkality v eq/l na alkalitu HCO₃⁻ v mg/l probíhá následovně: 1000 * molární hmotnost HCO₃⁻ * alkalita v eq/l.

PHREEQC

PHREEQC je program zaměřený na geochemické rovnovážné modelování. Důležitým výsledkem modelování jsou pro tuto práci především výsledné hodnoty molality poukazující na formy výskytu dané složky a hodnoty saturačních indexů, které indikují stupeň nasycení fází v roztoku. Modelování bylo provedeno ve dvou krocích: 1. pouze z výsledků analýz, 2. jako otevřený karbonátový systém v rámci modelu v rovnováze s atmosférou a kalcitem (v případě modelování srážek je uvažována pouze rovnováha s atmosférou, nikoliv s kalcitem).

Silikátová a karbonátová analýza

Silikátová a karbonátová analýza jsou chemické analýzy, jejichž výsledkem je procentuální zastoupení prvků ve vzorku. Je prováděna různými analytickými metodami (vážkově, fotometricky, titračně, sušením, absorpčně...).

Normativní složení hornin

Pro výpočet normativního složení bylo nutné přepočítat procentuální zastoupení jednotlivých prvků na atomový kvocient. Pro všechny uvažované minerály (flogopit, kalcit, křemen, chlorit) byly vytvořeny na základě obecných idealizovaných vzorců bilance prvků (pro K, Ca, Al, Si), které byly dále přepočítány pomocí inverze. Pro další výpočet bylo nutné znát hustotu a molární hmotnost všech uvažovaných minerálů. Součinem matic byly získány molární kvocienty, které byly následně převedeny na objemové koeficienty. Výsledkem bylo objemové procentuální zastoupení jednotlivých minerálů ve vzorku.

9 VÝSLEDKY CHEMICKÝCH ANALÝZ

Všechny odebrané vzorky byly podrobeny chemické analýze na spektrofotometrických přístrojích pro určení koncentrací nejdůležitějších iontů v nich obsažených.

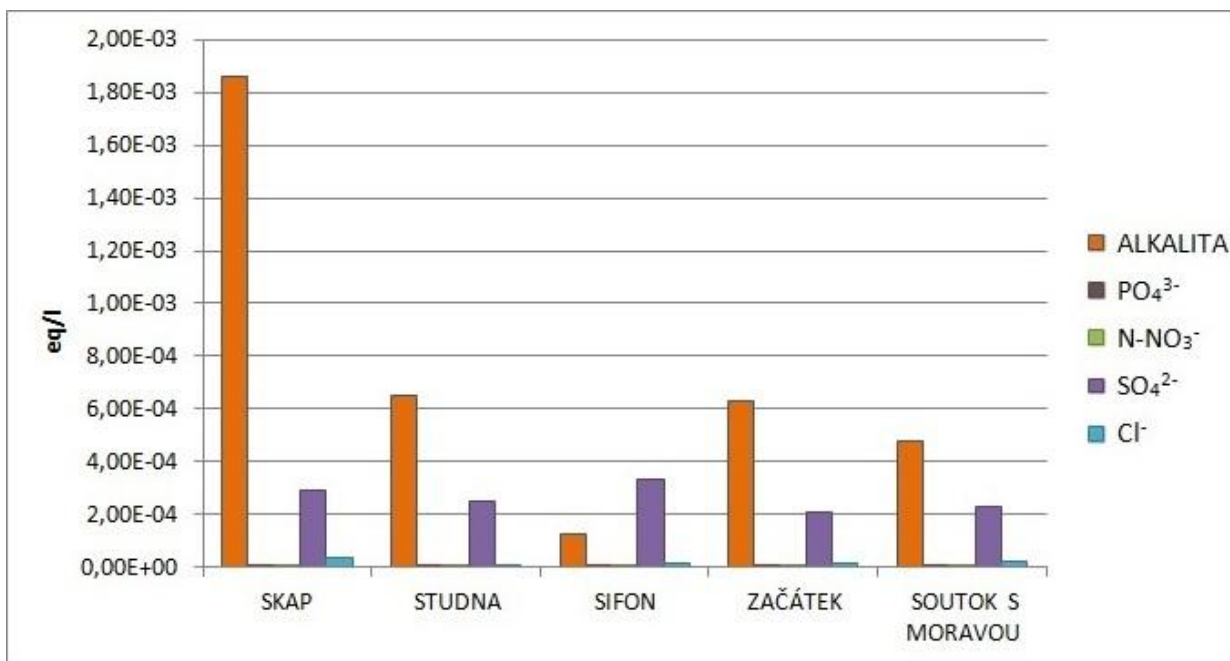
Vzorky srpen 2015

Veškeré výsledné hodnoty jsou zaneseny do tab. 4. Z důvodu dlouhodobého sucha chybí vzorek srážek. U většiny vzorků z kationtů nejvíce převládá Ca^{2+} následován K^+ . Ostatní kationty dosahují podstatně nižších obsahů. Nejmenší množství bylo naměřeno u Na^+ a NH_4^+ . HCO_3^- představuje nejvyšší obsahy v případě aniontů. Přepočet alkality v eq/l na alkalitu HCO_3^- v mg/l probíhá následovně: $1000 \cdot \text{molární hmotnost } \text{HCO}_3^- \cdot \text{alkalita v eq/l}$. Vyšší koncentrace lze pozorovat i u SO_4^{2-} . Naopak nejmenší množství bylo analyzováno u PO_4^{3-} . Nejvyšší hodnoty pH byly přímo na místě naměřeny u skapu, nejnižší u studny. Teplota vody dosahovala nejvyšších stupňů u sifonu.

Tab. 4: Výsledky chemických analýz vzorků odebraných v srpnu 2015.

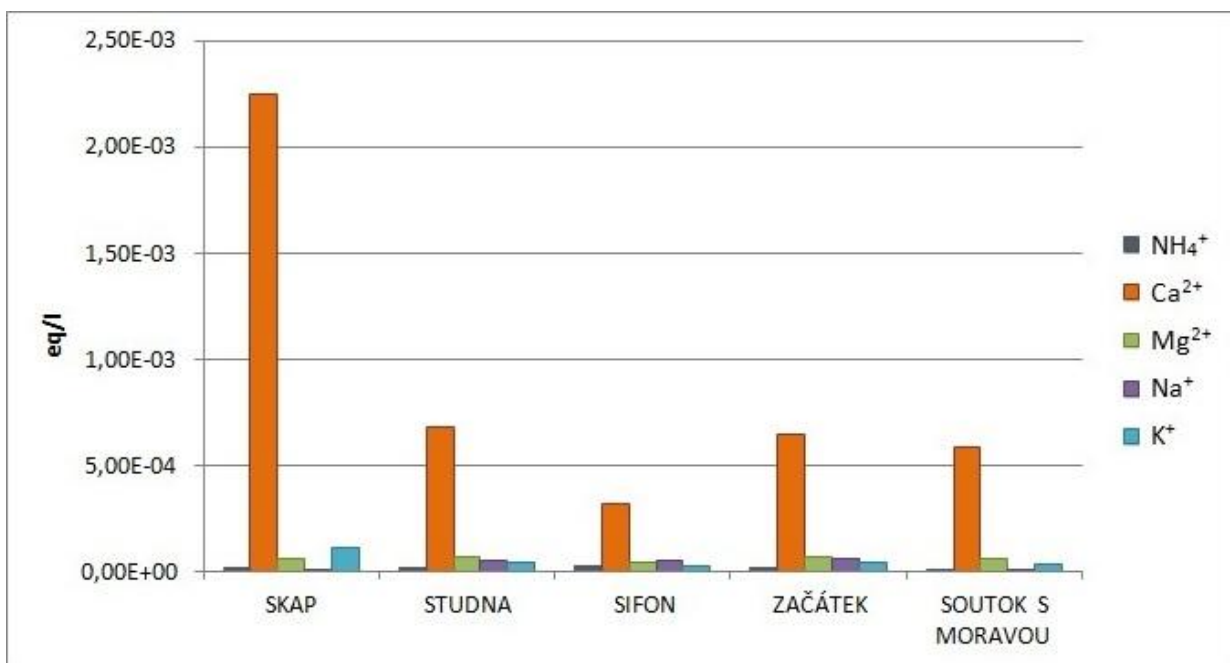
ODBĚR SRPEN 2015						
t: venkovní =18°C, začátek jeskyně=7,5°C, konec jeskyně=7,2°C						
	skap	studna	sifon	Začátek	soutok s Moravou	srážky
t (°C)	8,2	7,2	10,6	7,4	7,5	-----
pH	7,89	7,15	7,35	7,32	7,29	-----
alkalita (eq/l)	1,856E-03	6,518E-04	1,305E-04	6,280E-04	4,807E-04	-----
PO_4^{3-} (eq/l)	1,137E-05	5,686E-06	2,527E-06	2,843E-06	3,791E-06	-----
N-NO_3^- (eq/l)	1,290E-05	1,129E-05	1,290E-05	1,290E-05	1,129E-05	-----
SO_4^{2-} (eq/l)	2,915E-04	2,498E-04	3,331E-04	2,082E-04	2,290E-04	-----
Cl^- (eq/l)	3,949E-05	1,128E-05	1,692E-05	1,692E-05	2,257E-05	-----
NH_4^+ (eq/l)	1,813E-05	1,652E-05	1,924E-05	1,802E-05	9,036E-06	-----
Ca^{2+} (eq/l)	2,249E-03	6,765E-04	3,147E-04	6,399E-04	5,812E-04	-----
Mg^{2+} (eq/l)	6,163E-05	6,912E-05	3,983E-05	6,460E-05	5,793E-05	-----
Na^+ (eq/l)	3,393E-06	4,659E-05	4,837E-05	5,511E-05	2,827E-06	-----
K^+ (eq/l)	1,072E-04	3,964E-05	2,734E-05	3,946E-05	3,409E-05	-----

Z této obecné charakteristiky vybočuje např. vzorek vody ze sifonu, ve kterém převládá SO_4^{2-} nad HCO_3^- . Rozdíly v přednostním zastoupení kationtů byly zjištěny také u Na^+ , jehož koncentrace jsou ve vzorcích ze studny, sifonu a začátku jeskyně podstatně vyšší než u zbylých dvou vzorků.



Obr. 11: Graf porovnávající výsledné anionty analýz všech odebraných vzorků v srpnu 2015.

Z výše uvedeného grafu (obr. 11) je patrné, že nejvyšších obsahů HCO₃⁻ bylo při měření dosaženo u vzorku skapové vody, stejně jako tomu bylo i v případě Cl⁻. SO₄²⁻ se nejčastěji dle analýzy vyskytuje ve vzorku ze sifonu. Ionty N-NO₃⁻ a PO₄³⁻ jsou ve všech odebraných vodách obsaženy ve stejném a oproti ostatním aniontům velice nízkém množství.



Obr. 12: Graf porovnávající výsledné kationty analýz všech odebraných vzorků v srpnu 2015.

Předchozí graf (obr. 12) zachycuje srovnání výsledných koncentrací kationtů ze vzorků. U vody ze skapu lze pozorovat nejvyšší obsahy Ca^{2+} a K^+ . Ve vodě ze studny bylo naměřeno nejvíce Mg^{2+} a ve vodě ze začátku jeskyně nejvíce Na^+ . Hodnoty NH_4^+ jsou poměrně nízké a jsou si velice podobné.

Vzorky listopad 2015

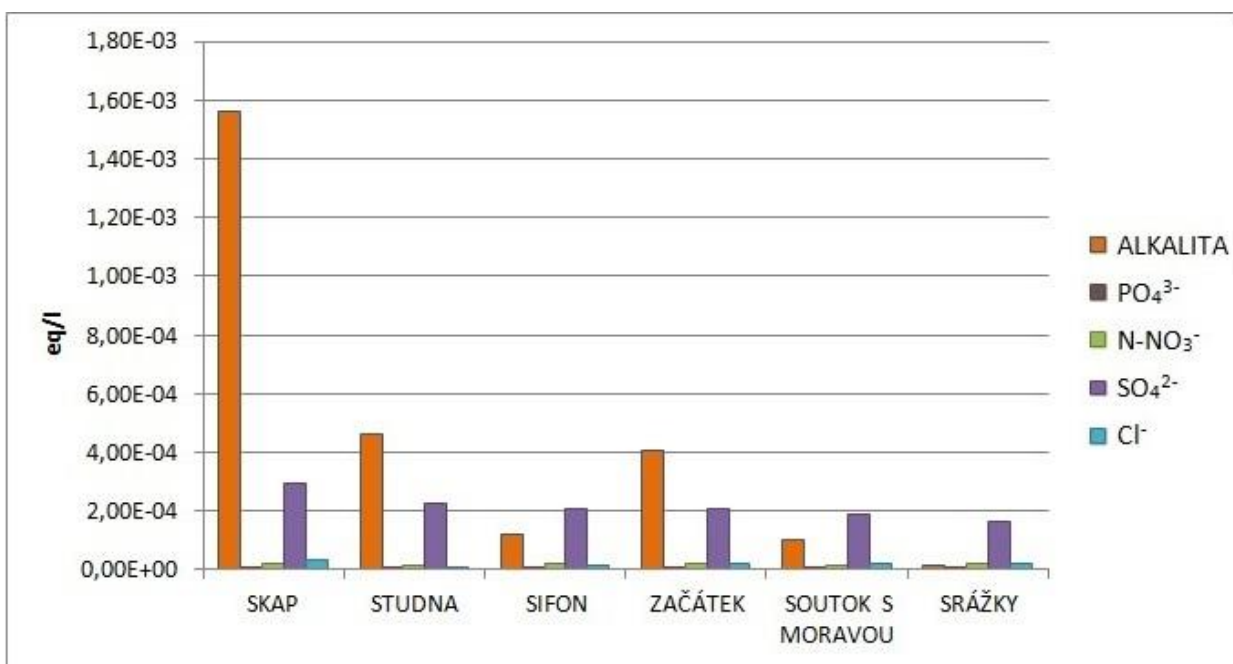
Všechny výsledky analýz jsou zapsány v tab. 5. Pro většinu odebraných vzorků vody jsou v případě kationtů typické nejvyšší obsahy Ca^{2+} . Ostatní kationty se ve vzorcích objevují v podstatně nižším množství. Nejmenší koncentrace byly analyzovány u Mg^{2+} a NH_4^+ . Z aniontů se ve vzorcích vyskytuje nejvíce HCO_3^- . Vyšší obsahy lze pozorovat i u SO_4^{2-} . Nejmenší množství bylo analyzováno opět u PO_4^{3-} . Na místě byly změřeny i hodnoty pH a teploty, které byly nejvyšší u skapové vody a nejnižší u srážkové vody.

Tento všeobecný popis neplatí pro všechny vzorky odebraných vod, např. pro vzorek vody ze sifonu a srážek je typické, že se v nich vyskytuje více SO_4^{2-} než HCO_3^- . Z chemické analýzy vyplývá, že srážková voda je na analyzované ionty velmi chudá a většina z nich je v ní obsažena v minimálním množství.

Tab. 5: Výsledky chemických analýz vzorků odebraných v listopadu 2015.

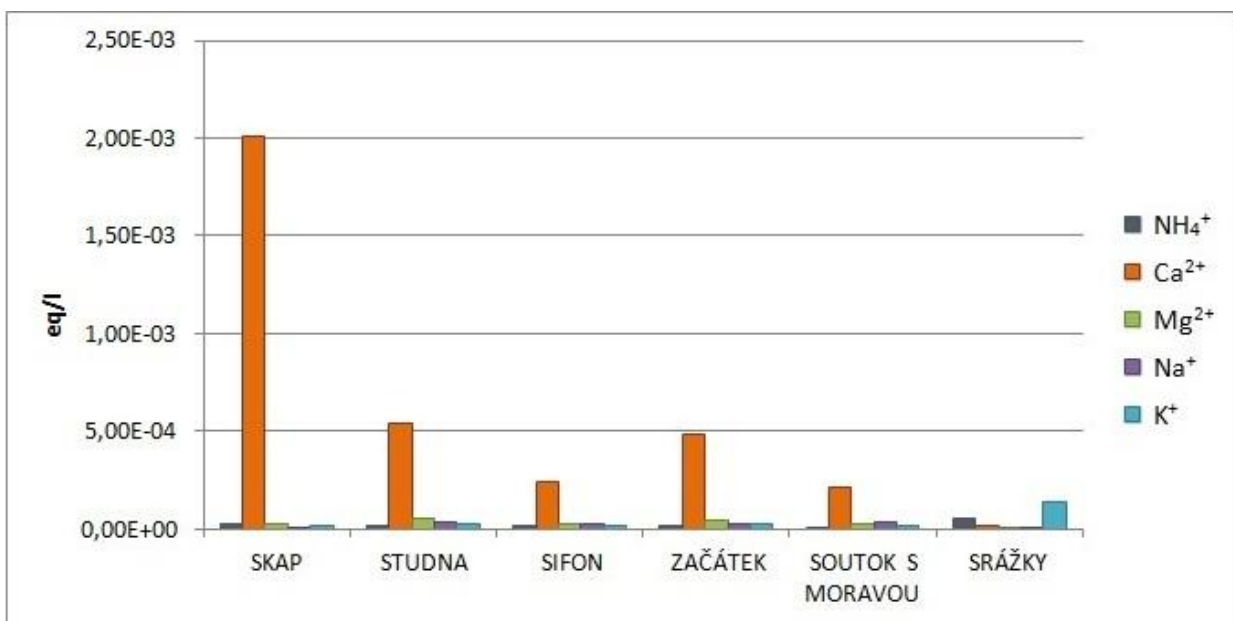
ODBĚR LISTOPAD 2015						
t: venkovní =9°C, začátek jeskyně=7,1°C, konec jeskyně=6,9°C						
	skap	studna	sifon	začátek	soutok s Moravou	srážky*
t (°C)	7,2	6,4	6,7	6,8	6,4	2,8
pH	7,85	7,48	7,30	7,36	7,25	5,68
alkalita (eq/l)	1,560E-03	4,611E-04	1,182E-04	4,064E-04	9,918E-05	1,754E-05
PO_4^{3-} (eq/l)	7,897E-06	2,211E-06	1,579E-06	2,211E-06	2,527E-06	2,527E-06
N-NO_3^- (eq/l)	2,258E-05	1,613E-05	1,935E-05	1,935E-05	1,774E-05	2,419E-05
SO_4^{2-} (eq/l)	2,915E-04	2,290E-04	2,082E-04	2,082E-04	1,874E-04	1,666E-04
Cl^- (eq/l)	3,385E-05	1,128E-05	1,410E-05	1,974E-05	1,974E-05	2,257E-05
NH_4^+ (eq/l)	2,096E-05	1,641E-05	1,896E-05	1,724E-05	1,048E-05	5,716E-05
Ca^{2+} (eq/l)	2,011E-03	5,430E-04	2,428E-04	4,832E-04	2,131E-04	1,138E-05
Mg^{2+} (eq/l)	2,617E-05	4,954E-05	2,197E-05	4,156E-05	2,362E-05	6,994E-06
Na^+ (eq/l)	3,741E-06	3,284E-05	2,936E-05	2,945E-05	3,336E-05	3,567E-06
K^+ (eq/l)	1,455E-05	2,780E-05	1,601E-05	2,535E-05	1,946E-05	1,340E-04
*srážky odebrány o 14 dní později						

V níže uvedeném grafu (obr. 13) jsou porovnány výsledné anionty z analýz. Nejvyšší koncentrace HCO_3^- , Cl^- i SO_4^{2-} byly naměřeny u vzorku skapové vody. U N-NO_3^- a PO_4^{3-} byly ve všech odebraných vzorcích analyzovány nejnižší hodnoty vůči ostatním aniontům.



Obr. 13: Graf porovnávající výsledné anionty analýz všech odebraných vzorků v listopadu 2015.

Z obr. 14 vyplývá, že nejvyšší obsahy Ca^{2+} byly naměřeny u vzorku skapové vody. Ve srážkové vodě bylo analyzováno nejvíce K^+ a NH_4^+ . Všechny výsledné hodnoty kromě Ca^{2+} nijak výrazně nevyčnívají a dosahují velice nízkých čísel.



Obr. 14: Graf porovnávající výsledné kationty analýz všech odebraných vzorků v listopadu 2015.

Vzorky leden 2016

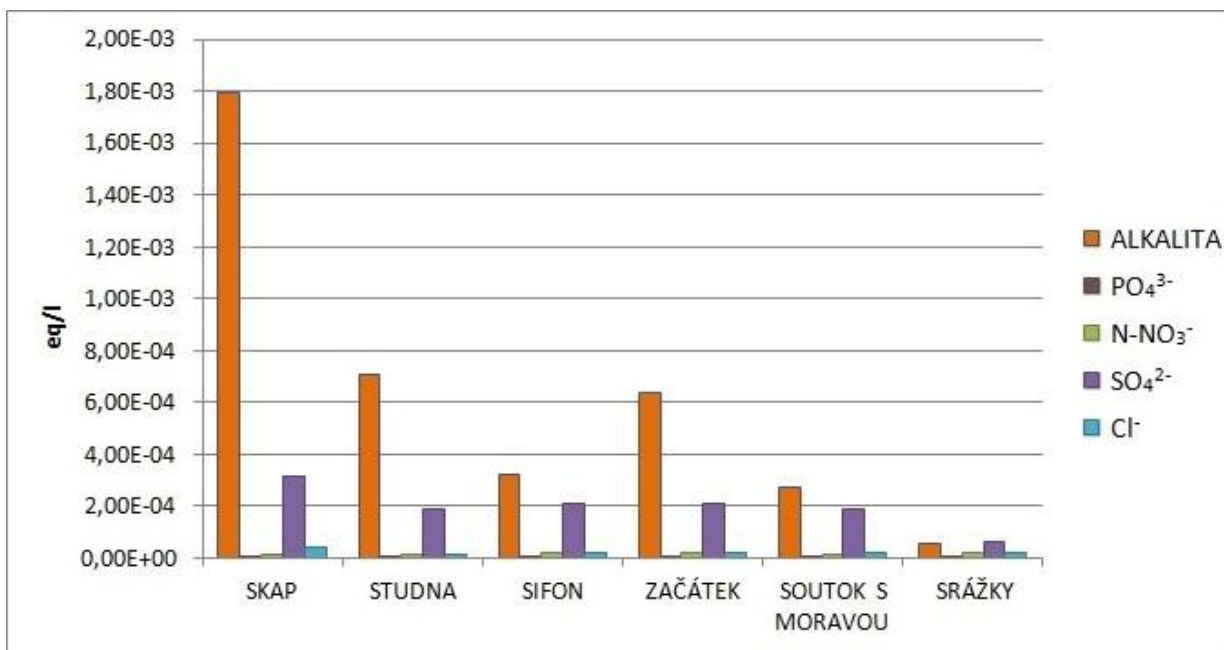
Veškeré hodnoty z analýz jsou zaneseny v tab. 6. Kationtem, který se u všech odebraných vzorků objevuje v největším množství, je Ca^{2+} . S nižšími obsahy následuje Na^+ a K^+ . Nejmenší koncentrace byly naměřeny u NH_4^+ a Mg^{2+} . I tentokrát lze ve vzorcích pozorovat nejvíce HCO_3^- a za ním s nižšími obsahy SO_4^{2-} . Nejnížší koncentrace byly analyzovány opět u PO_4^{3-} . V lednu bylo u vzorků naměřeno nejvyšší pH u vzorku ze skapu a nejnižší u srážkové vody. Teplota vody dosahuje nejnižších hodnot mimo jeskynní prostory.

Z této obecné charakteristiky vybočuje, např. vzorek srážkové vody, u kterého nebyly analyzovány nejvyšší obsahy Ca^{2+} , ale Na^+ a K^+ .

Tab. 5: Výsledky chemických analýz vzorků odebraných v lednu 2016.

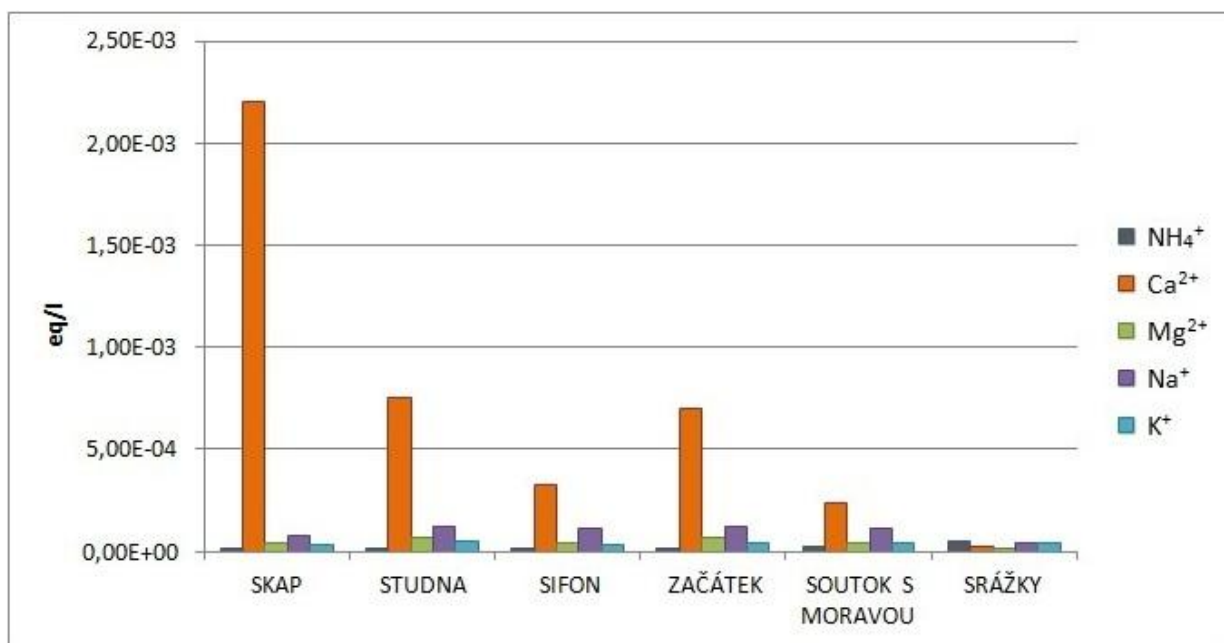
ODBĚR LEDEN 2016						
t: venkovní =3,2°C, začátek jeskyně=5,9°C, konec jeskyně=5,1°C						
	skap	studna	sifon	začátek	soutok s Moravou	srážky*
t (°C)	5,2	5,1	5,2	5,3	3,9	3,5
pH	8,02	7,73	7,46	7,39	6,99	5,76
alkalita (eq/l)	1,794E-03	7,046E-04	3,236E-04	6,336E-04	2,684E-04	5,557E-05
PO_4^{3-} (eq/l)	5,370E-06	1,264E-06	1,579E-06	1,895E-06	1,264E-06	1,895E-06
N- NO_3^- (eq/l)	1,451E-05	1,451E-05	1,935E-05	1,613E-05	1,451E-05	1,935E-05
SO_4^{2-} (eq/l)	3,123E-04	1,874E-04	2,082E-04	2,082E-04	1,874E-04	6,246E-05
Cl^- (eq/l)	3,949E-05	1,128E-05	1,692E-05	1,692E-05	1,692E-05	1,974E-05
NH_4^+ (eq/l)	1,586E-05	1,530E-05	1,896E-05	1,586E-05	2,096E-05	5,034E-05
Ca^{2+} (eq/l)	2,203E-03	7,551E-04	3,270E-04	6,956E-04	2,344E-04	2,151E-05
Mg^{2+} (eq/l)	4,378E-05	6,953E-05	3,769E-05	6,517E-05	4,254E-05	1,308E-05
Na^+ (eq/l)	7,825E-05	1,205E-04	1,122E-04	1,221E-04	1,156E-04	4,467E-05
K^+ (eq/l)	2,931E-05	4,870E-05	3,215E-05	4,573E-05	3,801E-05	4,156E-05

Z níže uvedeného grafu (obr. 15) plyne, že nejvyšší koncentrace HCO_3^- , Cl^- i SO_4^{2-} byly zjištěny u vzorku vody ze skapu. Analýza N- NO_3^- a PO_4^{3-} i tentokrát potvrdila jejich nejnižší hodnoty vůči ostatním aniontům.



Obr. 15: Graf porovnávající výsledné anionty analýz všech odebraných vzorků v lednu 2016.

Tak jak tomu bylo i v předchozích případech obr. 16 zachycuje nejvyšší obsahy Ca²⁺ u vzorku skapové vody. Ve vzorku ze studny bylo analyzováno nejvíce Mg²⁺ a K⁺ a ve vzorku ze začátku jeskyně nejvíce Na⁺. Všechny kationty kromě Ca²⁺ dosahují velice nízkých hodnot.



Obr. 16: Graf porovnávající výsledné kationty analýz všech odebraných vzorků v lednu 2016.

Vzorky duben 2016

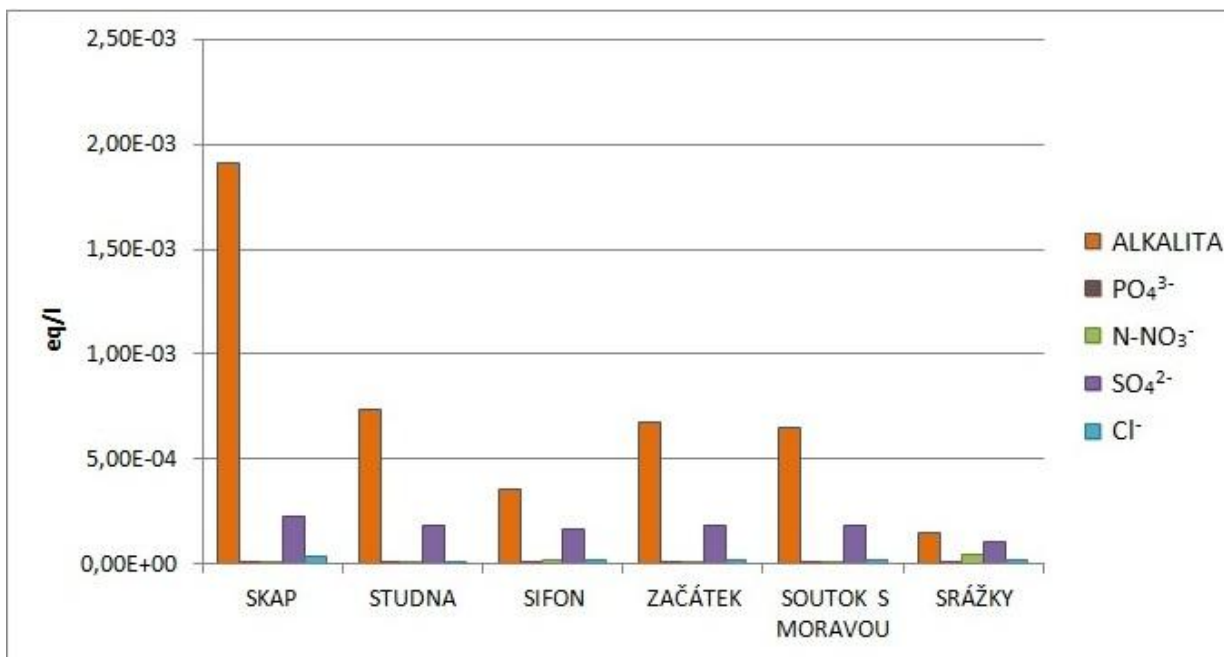
V tab. 6 lze pozorovat všechny výsledné hodnoty analýz z dubna 2016. Z kationtů dosahuje nejvyšších koncentrací Ca^{2+} . Dalšími kationty obsaženými ve větším množství jsou Na^+ a K^+ . V minimálním množství jsou ve vzorcích obsaženy NH_4^+ a Mg^{2+} . Analýzy opět prokázaly, že se ve vzorcích z aniontů vyskytuje nejvíce HCO_3^- a za ním následuje SO_4^{2-} . Nejnižší koncentrace byly naměřeny u PO_4^{3-} . Na místě změřené veličiny pH i teplota dosahovaly nejvyšších hodnot u vzorku skapové vody a nejnižších u srážek.

Tento všeobecný popis není platný pro všechny vzorky, jelikož např. vzorek srážkové vody obsahoval vyšší koncentrace Na^+ a především více K^+ než Ca^{2+} .

Tab. 6: Výsledky chemických analýz vzorků odebraných v dubnu 2016.

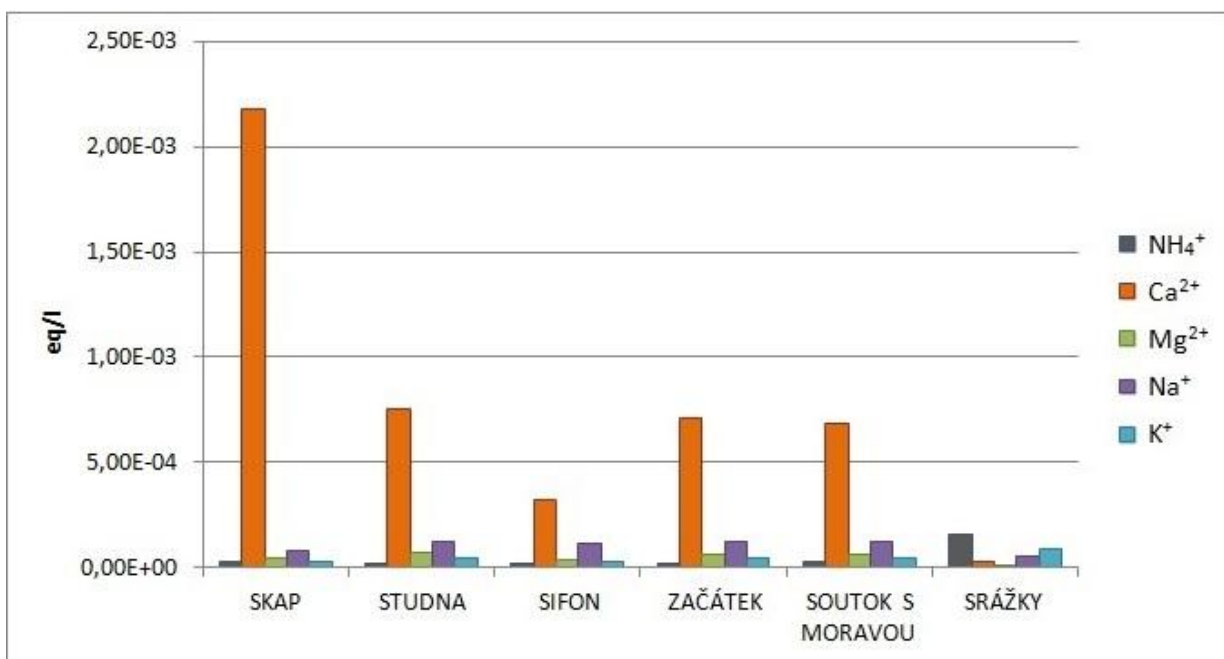
ODBĚR DUBEN 2016						
t: venkovní =2,8°C, začátek jeskyně=2,9°C, konec jeskyně=2,6°C						
	skap	studna	sifon	začátek	soutok s Moravou	srážky*
t (°C)	6,0	5,3	4,3	5,0	4,1	3,0
pH	7,98	7,79	7,32	7,69	7,36	5,83
alkalita (eq/l)	1,908E-03	7,331E-04	3,577E-04	6,731E-04	6,482E-04	1,469E-04
PO_4^{3-} (eq/l)	5,370E-06	1,895E-06	1,579E-06	2,211E-06	2,211E-06	6,634E-06
N-NO_3^- (eq/l)	1,451E-05	1,451E-05	1,935E-05	1,613E-05	1,451E-05	4,354E-05
SO_4^{2-} (eq/l)	2,290E-04	1,874E-04	1,666E-04	1,874E-04	1,874E-04	1,041E-04
Cl^- (eq/l)	3,667E-05	1,128E-05	1,692E-05	1,692E-05	1,974E-05	1,974E-05
NH_4^+ (eq/l)	2,744E-05	1,979E-05	1,696E-05	1,935E-05	2,545E-05	1,592E-04
Ca^{2+} (eq/l)	2,179E-03	7,548E-04	3,245E-04	7,075E-04	6,836E-04	2,989E-05
Mg^{2+} (eq/l)	4,419E-05	7,069E-05	3,909E-05	6,534E-05	6,386E-05	1,448E-05
Na^+ (eq/l)	8,478E-05	1,241E-04	1,119E-04	1,246E-04	1,274E-04	5,763E-05
K^+ (eq/l)	3,087E-05	4,834E-05	3,138E-05	4,386E-05	4,670E-05	8,770E-05

Jak vyplývá z porovnání výsledků analýz v obr. 17, nejvyšší obsahy aniontů HCO_3^- , Cl^- i SO_4^{2-} byly naměřeny u vzorku ze skapové vody. N-NO_3^- a PO_4^{3-} svými hodnotami ukázali na jejich opětovně minimální množství v odebraných vzorcích.



Obr. 17: Graf porovnávací výsledné anionty analýz všech odebraných vzorků v dubnu 2016.

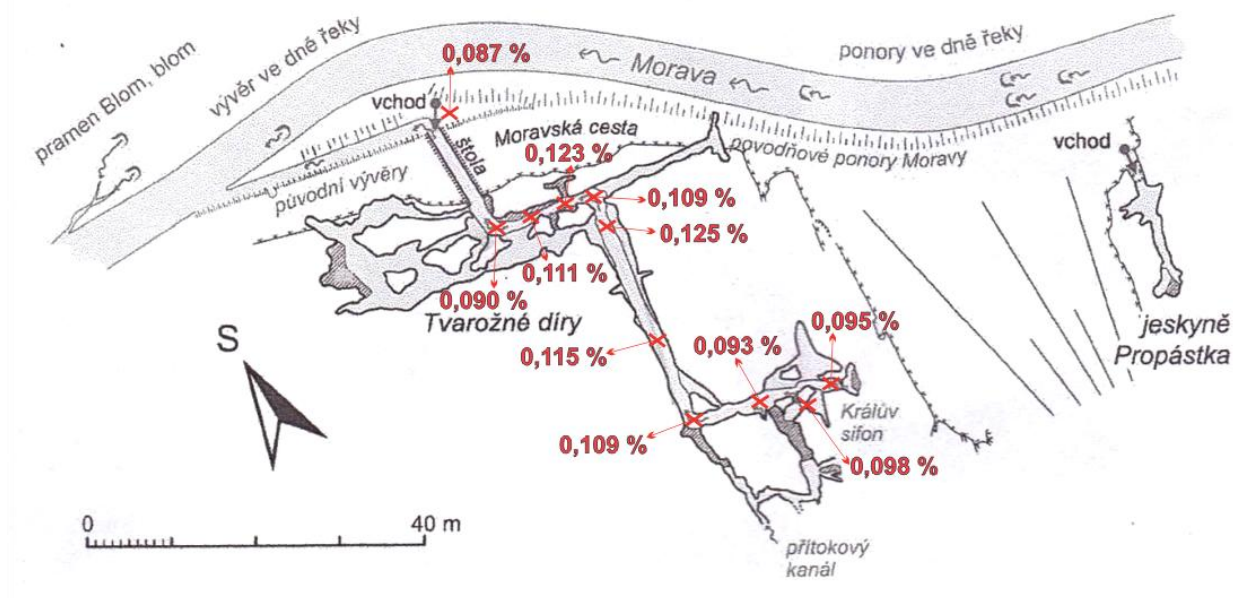
Také z výsledků analýz kationtů byl sestaven graf (obr. 18). Nejvíce Ca²⁺ bylo naměřeno u vzorku ze skapu. Ve vodě odebrané na soutoku s Moravou byly analyzovány nejvyšší koncentrace Na⁺ a ve vodě ze studny nejvíce K⁺ a Mg²⁺. Ve srážkové vodě se objevují nejvyšší koncentrace NH₄⁺.



Obr. 18: Graf porovnávací výsledné kationty analýz všech odebraných vzorků v dubnu 2016.

10 MĚŘENÍ KONCENTRACE CO₂

V listopadu 2016 byly v jeskyni Tvarožné díry změřeny koncentrace CO₂ (obr. 19). Hodnoty ve vnitřních prostorách se pohybovaly v rozpětí 0,090 % - 0,125 %. Nejvyšší koncentrace byly zjištěny ve střední části jeskyně v hlavní vstupní chodbě a dále v nejdelší severojižní chodbě Koupaliště. Nejnižší hodnoty byly naměřeny v zadní části jeskyně, která je postižena mladou tektonikou a před vchodem do jeskyně, kde má vliv venkovní atmosféra. Snižování koncentrace CO₂ bylo spjato s přítomností puklin na měřeném místě.



Obr. 19: Mapa jeskyně Tvarožné díry s vyznačenými naměřenými koncentracemi CO₂ (upraveno podle Hromase et al. 2009).

11 SATURAČNÍ INDEXY

Při modelování ve PHREEQC byly získány hodnoty saturačních indexů (SI), které nám ukazují možná srážení či rozpouštění daných fází. Modelování bylo provedeno nejdříve pouze z výsledků analýz a následně za úvahy rovnováhy s atmosférou a kalcitem (u srážek pouze za úvahy rovnováhy s atmosférou, nikoliv s kalcitem).

Srpen 2015

Jak je vidět v následující tabulce (tab. 6) většina hodnot v rámci obou modelů dosahuje především záporných čísel, což ukazuje na přednostní rozpouštění fází ve vzorku. K největšímu rozpouštění ze všech fází dochází u CH_4 a H_2S v případě rovnováhy s atmosférou. V několika málo případech dosahují čísla i kladných hodnot a tudíž poukazují na možné srážení fází. U modelu z výsledků analýz bez úvahy atmosféry u skapové vody dochází k možnému srážení aragonitu. Tato hodnota je však velice blízká nule. Dále se možnost srážení objevila u kalcitu. V případě všech odebraných vzorků v tomto období byly modelováním za rovnováhy s atmosférou a kalcitem zjištěny kladné hodnoty u hydroxyapatitu, což může znamenat jeho možné srážení. Výsledky všech odebraných vzorků kromě skapu jsou si velice podobné. Charakter skapové vody je oproti ostatním vzorkům odlišný, což vyplývá z již zmíněné chemické analýzy.

Tab. 6: Výsledné hodnoty saturačních indexů pro vzorky odebrané v srpnu 2015 s vyznačenými kladnými hodnotami. Místa odběrů vzorků jsou zaznačena v mapě jeskyně (obr. 9).

PHASE	SKAP		STUDNA		SIFON		ZAČÁTEK		SOUTOK S MORAVOU		SRÁŽKY	
	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)
AMONIAK	-8.81	-8.85	-9.63	-8.85	-9.17	-8.58	-9.41	-8.78	-9.74	-8.86	-----	-----
ANHYDRIT	-2.21	-2.24	-2.65	-2.46	-2.82	-2.39	-2.75	-2.55	-2.74	-2.57	-----	-----
ARAGONIT	0.05	-0.16	-1.61	-0.16	-2.37	-0.15	-1.48	-0.16	-1.66	-0.16	-----	-----
KALCIT	0.20	0.00	-1.46	0.00	-2.22	0.00	-1.32	0.00	-1.50	0.00	-----	-----
CH_4	-----	-139.14	-----	-139.51	-----	-137.70	-----	-139.47	-----	-139.46	-----	-----
$\text{CO}_2(\text{g})$	-2.95	-3.03	-2.64	-3.01	-3.52	-3.02	-2.83	-3.05	-2.91	-3.40	-----	-----
DOLOMIT	-1.29	-1.64	-4.05	-1.40	-5.42	-1.53	-3.78	-1.41	-4.15	-1.37	-----	-----
SÁDROVEC	-1.96	-1.98	-2.40	-2.20	-2.57	-2.13	-2.49	-2.29	-2.48	-2.32	-----	-----
$\text{H}_2(\text{g})$	-23.84	-41.14	-22.36	-41.28	-22.75	-40.68	-22.70	-41.25	-22.64	-41.16	-----	-----
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-1.97	-1.97	-2.00	-2.00	-1.90	-1.90	-1.99	-1.99	-1.99	-1.99	-----	-----
$\text{H}_2\text{S}(\text{g})$	-----	-139.49	-----	-140.07	-----	-138.21	-----	-140.13	-----	-140.14	-----	-----
HALIT	-11.48	-11.48	-10.86	-10.88	-10.67	-10.69	-10.61	-10.63	-11.78	-11.79	-----	-----
HYDROXYAPATIT	3.44	3.12	-3.10	1.72	-4.26	0.82	-3.17	0.89	-3.12	1.84	-----	-----
$\text{N}_2(\text{g})$	-----	-7.01	-----	-7.12	-----	-7.01	-----	-7.10	-----	-7.25	-----	-----
$\text{O}_2(\text{g})$	-41.67	-7.07	-45.02	-7.18	-42.92	-7.05	-44.26	-7.16	-44.34	-7.31	-----	-----
SÍRA	-----	-104.50	-----	-104.96	-----	-103.64	-----	-105.04	-----	-105.15	-----	-----

Listopad 2015

V tomto období bylo u saturačních indexů dosaženo mnohem nižších hodnot (tab. 7). Možnost srážení kalcitu a aragonitu u skapové vody vymizela stejně jako u hydroxyapatitu v sifonu, jehož vody se značně mísí s vodou z řeky Moravy. Kladné hodnoty SI pro hydroxyapatit zůstaly pouze u vzorků ze skapové vody, studny, začátku jeskyně a soutoku s Moravou v případě úvahy rovnováhy s atmosférou a kalcitem. Nejnižší čísla byla opět v rámci modelu za úvahy atmosféry dosažena u CH₄ a H₂S. U srážkové vody nedochází k žádnému srážení daných fází a výsledky dosahují nejnižších hodnot ze všech vzorků. Pomalu se projevuje i odlišnost vody ze sifonu, na kterou má vliv komunikace s vodou z řečiště Moravy. Skapová voda i tentokrát dosahuje nejvyšších hodnot, které se v několika málo případech blíží alespoň rovnováze např. u kalcitu.

Tab. 7: Výsledné hodnoty saturačních indexů pro vzorky odebrané v listopadu 2015 s vyznačenými kladnými hodnotami. Místa odběrů vzorků jsou zaznačena v mapě jeskyně (obr. 9).

PHASE	SKAP		STUDNA		SIFON		ZAČÁTEK		SOUTOK S MORAVOU		SRÁŽKY	
	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)
AMONIAK	-8.84	-8.83	-9.35	-8.89	-9.45	-8.79	-9.42	-8.82	-9.77	-8.82	-10.81	-10.15
ANHYDRIT	-2.24	-2.24	-2.76	-2.50	-3.10	-2.57	-2.84	-2.56	-3.19	-2.70	-4.46	-4.46
ARAGONIT	-0.12	-0.16	-1.53	-0.16	-2.62	-0.16	-1.74	-0.16	-2.81	-0.16	-6.39	-5.78
KALCIT	-0.04	0.00	-1.37	0.00	-2.47	0.00	-1.59	0.00	-2.65	0.00	-6.23	-5.62
CH ₄	-----	-139.96	-----	-140.12	-----	-140.03	-----	-140.00	-----	-140.26	-----	-144.63
CO ₂ (g)	-2.98	-3.03	-3.13	-3.01	-3.53	-3.02	-3.06	-3.05	-3.56	-3.40	-2.70	-3.40
DOLOMIT	-1.96	-2.02	-3.95	-1.56	-6.13	-1.87	-4.40	-1.60	-6.42	-1.72	-12.92	-11.69
SÁDROVEC	-1.98	-1.99	-2.51	-2.24	-2.84	-2.31	-2.59	-2.30	-2.94	-2.44	-4.21	-4.21
H ₂ (g)	-23.76	-41.39	-23.03	-41.47	-22.66	-41.43	-22.78	-41.41	-22.57	-41.40	-19.44	-42.65
H ₂ O(g)	-2.00	-2.00	-2.02	-2.02	-2.01	-2.01	-2.01	-2.01	-2.02	-2.02	-2.13	-2.13
H ₂ S(g)	-----	-140.31	-----	-140.72	-----	-140.70	-----	-140.66	-----	-141.06	-----	-141.55
HALIT	-11.50	-11.50	-11.01	-11.03	-10.95	-10.98	-10.81	-10.83	-10.75	-10.77	-11.64	-11.64
HYDROXYAPATIT	2.56	2.57	-3.10	0.44	-5.96	-0.03	-3.87	0.51	-5.90	1.13	-22.59	-18.11
N ₂ (g)	-----	-6.90	-----	-7.05	-----	-7.01	-----	-7.02	-----	-7.18	-----	-6.11
O ₂ (g)	-42.22	-6.97	-44.00	-7.12	-44.61	-7.08	-44.33	-7.08	-44.92	-7.25	-52.62	-6.20
SÍRA	-----	-105.09	-----	-105.44	-----	-105.45	-----	-105.43	-----	-105.84	-----	-105.15

Leden 2016

Při modelování vzorků z ledna 2016 se opět objevuje možnost srážení aragonitu a kalcitu u skapové vody při modelování ze samotných výsledků analýzy (tab. 8). Kladné hodnoty u hydroxyapatitu při modelování za úvahy atmosféry se i tentokrát objevují u skapové vody stejně jako v předešlých případech a také na začátku jeskyně. Hodnota SI u vzorku ze studny má tentokrát zápornou hodnotu. Velice nízkého čísla blížícího se rovnováze bylo dosaženo i na

soutoku s Moravou. I tentokrát dochází nejvíce k rozpouštění daných fází u vzorku srážkové vody. Naopak nejvyšší hodnoty se stále objevují u skapové vody.

Tab. 8: Výsledné hodnoty saturačních indexů pro vzorky odebrané v lednu 2016 s vyznačenými kladnými hodnotami. Místa odběrů vzorků jsou zaznačena v mapě jeskyně (obr. 9).

PHASE	SKAP		STUDNA		SIFON		ZAČÁTEK		SOUTOK S MORAVOU		SRÁŽKY	
	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)
AMONIAK	-8.91	-9.07	-9.21	-9.01	-9.37	-8.87	-9.52	-8.95	-9.87	-8.65	-10.74	-9.67
ANHYDRIT	-2.18	-2.20	-2.73	-2.56	-2.99	-2.56	-2.71	-2.53	-3.16	-2.70	-4.59	-4.59
ARAGONIT	0.10	-0.16	-0.99	-0.16	-1.93	-0.16	-1.40	-0.16	-2.64	-0.16	-5.54	-4.48
KALCIT	0.26	0.00	-0.83	0.00	-1.77	0.00	-1.25	0.00	-2.48	0.00	-5.38	-4.32
CH ₄	-----	-140.86	-----	-140.81	-----	-140.87	-----	-140.76	-----	-141.56	-----	-143.55
CO ₂ (g)	-3.11	-3.03	-3.20	-3.01	-3.26	-3.02	-2.90	-3.05	-2.88	-3.40	-2.31	-3.40
DOLOMIT	-1.37	-1.86	-2.89	-1.47	-4.67	-1.67	-3.71	-1.48	-5.92	-1.51	-11.21	-9.09
SÁDROVEC	-1.92	-1.94	-2.47	-2.30	-2.73	-2.31	-2.46	-2.27	-2.90	-2.45	-4.34	-4.34
H ₂ (g)	-24.11	-41.70	-23.53	-41.69	-22.99	-41.70	-22.85	-41.66	-22.05	-41.83	-19.60	-42.35
H ₂ O(g)	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06	-2.06	-2.10	-2.10	-2.11	-2.11
H ₂ S(g)	-----	-141.15	-----	-141.46	-----	-141.52	-----	-141.38	-----	-142.34	-----	-141.90
HALIT	-10.11	-10.11	-10.45	-10.46	-10.37	-10.39	-10.26	-10.28	-10.27	-10.29	-10.60	-10.60
HYDROXYAPATIT	2.71	1.96	-2.17	-0.32	-4.73	-0.13	-3.40	0.27	-8.36	0.02	-20.87	-13.74
N ₂ (g)	-----	-7.06	-----	-7.11	-----	-7.05	-----	-7.09	-----	-7.30	-----	-6.43
O ₂ (g)	-42.31	-7.14	-43.51	-7.18	-44.55	-7.13	-44.79	-7.17	-46.94	-7.39	-52.02	-6.52
SÍRA	-----	-105.66	-----	-105.97	-----	-106.03	-----	-105.92	-----	-106.74	-----	-105.79

Duben 2016

V následující tabulce (tab. 9) jsou zaneseny hodnoty saturačních indexů z modelování vzorků odebraných v dubnu 2016. Nejčastěji dochází k možnému srážení fází uvedených v tabulce u skapové vody při modelování z výsledků analýz bez atmosféry. Kladných hodnot je dosaženo u aragonitu a kalcitu. I vzhledem k výsledkům z předešlých období by skapová voda byla jediným možným zdrojem krasovění.

Případné srážení hydroxyapatitu bylo v rámci modelu za úvahy atmosféry dosaženo jako pokaždé u vzorku skapové vody, na začátku jeskyně a soutoku s Moravou a objevuje i u vody ze studny. Vzorek vody ze sifonu má opět u hydroxyapatitu záporné číslo. Nejnižší hodnoty pro veškeré SI byly stanoveny opět u srážkových vod, ve kterých probíhá pouze rozpouštění všech uvedených fází.

Tab. 9: Výsledné hodnoty saturačních indexů pro vzorky odebrané v dubnu 2016 s vyznačenými kladnými hodnotami. Místa odběrů vzorků jsou zaznačena v mapě jeskyně (obr. 9).

PHASE	SKAP		STUDNA		SIFON		ZAČÁTEK		SOUTOK S MORAVOU		SRÁŽKY	
	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)	SI	SI (V ROVNOVÁŽE S ATMOSFÉROU)
AMONIAK	-8.67	-8.78	-9.03	-8.88	-9.61	-8.97	-9.15	-8.88	-9.42	-8.59	-10.20	-8.79
ANHYDRIT	-2.32	-2.34	-2.73	-2.56	-3.08	-2.65	-2.75	-2.57	-2.76	-2.63	-4.25	-4.25
ARAGONIT	0.10	-0.16	-0.91	-0.16	-2.04	-0.16	-1.08	-0.16	-1.45	-0.16	-4.94	-3.54
KALCIT	0.26	0.00	-0.75	0.00	-1.88	0.00	-0.92	0.00	-1.29	0.00	-4.78	-3.38
CH ₄	-----	-140.41	-----	-140.70	-----	-141.38	-----	-140.93	-----	-141.49	-----	-143.77
CO ₂ (g)	-3.03	-3.03	-3.24	-3.01	-3.08	-3.02	-3.18	-3.05	-2.87	-3.40	-1.97	-3.40
DOLOMIT	-1.34	-1.82	-2.72	-1.45	-4.90	-1.67	-3.07	-1.48	-3.83	-1.42	-10.11	-7.32
SÁDROVEC	-2.06	-2.09	-2.48	-2.30	-2.83	-2.40	-2.50	-2.31	-2.50	-2.37	-4.00	-4.00
H ₂ (g)	-24.03	-41.55	-23.65	-41.66	-22.71	-41.87	-23.45	-41.72	-22.79	-41.81	-19.74	-42.42
H ₂ O(g)	-2.04	-2.04	-2.06	-2.06	-2.09	-2.09	-2.06	-2.06	-2.09	-2.09	-2.12	-2.12
H ₂ S(g)	-----	-140.85	-----	-141.35	-----	-142.12	-----	-141.59	-----	-142.20	-----	-142.72
HALIT	-10.11	-10.11	-10.43	-10.45	-10.29	-10.31	-10.25	-10.27	-10.18	-10.18	-10.50	-10.50
HYDROXYPATIT	2.61	1.99	-1.36	0.21	-5.54	-0.19	-1.75	0.45	-3.50	0.95	-18.17	-9.16
N ₂ (g)	-----	-7.04	-----	-7.10	-----	-7.08	-----	-7.10	-----	-7.27	-----	-6.48
O ₂ (g)	-42.16	-7.11	-43.19	-7.18	-45.46	-7.16	-43.71	-7.18	-45.38	-7.35	-51.94	-6.57
SÍRA	-----	-105.49	-----	-105.90	-----	-106.47	-----	-106.08	-----	-106.62	-----	-106.54

12 MOLALITA

Výsledkem modelování ve PHREEQCU jsou i hodnoty molalit pro jednotlivé formy složek, díky kterým víme, které formy budou mít ve vzorku přednostní výskyt. Modelování opět probíhalo ve dvou krocích. Jako první pouze ze samotných výsledků analýz a poté v rámci modelu za rovnováhy s atmosférou a kalcitem (u srážek pouze rovnováha s atmosférou).

Srpen 2015

V tomto období nejsou přílišné změny v zastupování forem složek ve vzorcích. Ve většině případů je převažující formou OH^- nad H^+ , HPO_4^{2-} nad H_2PO_4^- a HCO_3^- nad CO_2 . I při všech dalších modelováních bylo zjištěno, že N je nejvíce zastoupen NO_3^- , pro S je to SO_4^{2-} , pro Cl je to Cl^- . Z kationtů jsou vždy převažující formou NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , kdy se tento obecný rámec nijak nemění.

V tab. 10 je vidět, že z tohoto všeobecného popisu vybočuje vzorek ze studny a soutoku s Moravou, kde jsou v případě modelování ze samotných výsledků analýz H^+ zastoupeny více než OH^- . Stejně tak v tomto případě modelování převládá u vody ze studny H_2PO_4^- nad HPO_4^{2-} .

Listopad 2015

I pro výsledky modelování z listopadu 2015 (tab. 11) platí, že ve většině případů převládá OH^- nad H^+ , HPO_4^{2-} nad H_2PO_4^- a HCO_3^- nad CO_2 . Výjimkou je pouze častější zastoupení H^+ nad OH^- u vzorků ze sifonu a soutoku s Moravou při modelování v prvním kroku. Tato tendence je zcela typická pro srážkovou vodu, kde H^+ převažuje nad OH^- v obou typech modelování. U srážkové vody jako u jediného ze vzorků se objevují vyšší obsahy CO_2 než HCO_3^- a také více H_2PO_4^- než HPO_4^{2-} v případě modelování z výsledků analýz i za úvahy atmosféry.

Tab. 10: Výsledné hodnoty molalít pro vzorky odebrané v srpnu 2015 s vyznačenými hodnotami vybočujícími z obecného popisu.

SKAP SRPEN 2015				STUDNA SRPEN 2015			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
OH ⁻	2.095E-07	OH ⁻	1.902E-07	H ⁺	7.428E-08	OH ⁻	2.130E-07
H ⁺	1.384E-08	H ⁺	1.513E-08	OH ⁻	3.380E-08	H ⁺	1.212E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.789E-05	NH ₄ ⁺	1.790E-05	NH ₄ ⁺	1.645E-05	NH ₄ ⁺	1.629E-05
HCO ₃ ⁻	1.791E-03	HCO ₃ ⁻	1.343E-03	HCO ₃ ⁻	6.445E-04	HCO ₃ ⁻	1.746E-03
CO ₂	6.461E-05	CO ₂	5.336E-05	CO ₂	1.346E-04	CO ₂	5.791E-05
Ca ²⁺	2.165E-03	Ca ²⁺	1.946E-03	Ca ²⁺	6.561E-04	Ca ²⁺	1.198E-03
Cl ⁻	3.950E-05	Cl ⁻	3.950E-05	Cl ⁻	1.128E-05	Cl ⁻	1.128E-05
K ⁺	1.071E-04	K ⁺	1.071E-04	K ⁺	3.961E-05	K ⁺	3.961E-05
Mg ²⁺	5.936E-05	Mg ²⁺	5.955E-05	Mg ²⁺	6.716E-05	Mg ²⁺	6.659E-05
NO ₃ ⁻	1.290E-05	NO ₃ ⁻	1.290E-05	NO ₃ ⁻	1.129E-05	NO ₃ ⁻	1.129E-05
Na ⁺	3.388E-06	Na ⁺	3.389E-06	Na ⁺	4.654E-05	Na ⁺	4.652E-05
HPO ₄ ²⁻	6.608E-06	HPO ₄ ²⁻	6.692E-06	H ₂ PO ₄ ⁻	2.692E-06	HPO ₄ ²⁻	3.766E-06
SO ₄ ²⁻	2.428E-04	SO ₄ ²⁻	2.456E-04	SO ₄ ²⁻	2.313E-04	SO ₄ ²⁻	2.220E-04
SIFON SRPEN 2015				ZAČÁTEK SRPEN 2015			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
OH ⁻	7.201E-08	OH ⁻	2.965E-07	OH ⁻	5.084E-08	OH ⁻	2.302E-07
H ⁺	4.646E-08	H ⁺	1.179E-08	H ⁺	5.014E-08	H ⁺	1.138E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.909E-05	NH ₄ ⁺	1.887E-05	NH ₄ ⁺	1.793E-05	NH ₄ ⁺	1.775E-05
HCO ₃ ⁻	1.282E-04	HCO ₃ ⁻	1.682E-03	HCO ₃ ⁻	6.217E-04	HCO ₃ ⁻	1.687E-03
CO ₂	1.576E-05	CO ₂	5.028E-05	CO ₂	8.748E-05	CO ₂	5.244E-05
Ca ²⁺	3.022E-04	Ca ²⁺	1.059E-03	Ca ²⁺	6.231E-04	Ca ²⁺	1.149E-03
Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05
K ⁺	2.730E-05	K ⁺	2.731E-05	K ⁺	3.943E-05	K ⁺	3.943E-05
Mg ²⁺	3.836E-05	Mg ²⁺	3.805E-05	Mg ²⁺	6.300E-05	Mg ²⁺	6.247E-05
NO ₃ ⁻	1.290E-05	NO ₃ ⁻	1.290E-05	NO ₃ ⁻	1.290E-05	NO ₃ ⁻	1.290E-05
Na ⁺	4.831E-05	Na ⁺	4.828E-05	Na ⁺	5.506E-05	Na ⁺	5.503E-05
HPO ₄ ²⁻	1.400E-06	HPO ₄ ²⁻	1.702E-06	HPO ₄ ²⁻	1.469E-06	HPO ₄ ²⁻	1.903E-06
SO ₄ ²⁻	3.195E-04	SO ₄ ²⁻	2.989E-04	SO ₄ ²⁻	1.933E-04	SO ₄ ²⁻	1.856E-04
SOUTOK S MORAVOU SRPEN 2015				SRÁŽKY SRPEN 2015			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
H ⁺	5.363E-08	OH ⁻	3.781E-07	H ⁺	-----	H ⁺	-----
OH ⁻	4.778E-08	H ⁺	6.922E-09	OH ⁻	-----	OH ⁻	-----
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	-----	H ₂ O	-----
NH ₄ ⁺	8.991E-06	NH ₄ ⁺	8.825E-06	NH ₄ ⁺	-----	NH ₄ ⁺	-----
HCO ₃ ⁻	4.753E-04	HCO ₃ ⁻	1.225E-03	CO ₂	-----	HCO ₃ ⁻	-----
CO ₂	7.164E-05	CO ₂	2.335E-05	HCO ₃ ⁻	-----	CO ₂	-----
Ca ²⁺	5.649E-04	Ca ²⁺	9.377E-04	Ca ²⁺	-----	Ca ²⁺	-----
Cl ⁻	2.257E-05	Cl ⁻	2.257E-05	Cl ⁻	-----	Cl ⁻	-----
K ⁺	3.406E-05	K ⁺	3.406E-05	K ⁺	-----	K ⁺	-----
Mg ²⁺	5.643E-05	Mg ²⁺	5.602E-05	Mg ²⁺	-----	Mg ²⁺	-----
NO ₃ ⁻	1.129E-05	NO ₃ ⁻	1.129E-05	NO ₃ ⁻	-----	NO ₃ ⁻	-----
Na ⁺	2.824E-06	Na ⁺	2.823E-06	Na ⁺	-----	Na ⁺	-----
HPO ₄ ²⁻	1.917E-06	HPO ₄ ²⁻	2.685E-06	H ₂ PO ₄ ⁻	-----	H ₂ PO ₄ ⁻	-----
SO ₄ ²⁻	2.139E-04	SO ₄ ²⁻	2.074E-04	SO ₄ ²⁻	-----	SO ₄ ²⁻	-----

Tab. 11: Výsledné hodnoty molalit pro vzorky odebrané v listopadu 2015 s vyznačenými hodnotami vybočujícími z obecného popisu.

SKAP LISTOPAD 2015				STUDNA LISTOPAD 2015			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
OH ⁻	1.736E-07	OH ⁻	1.781E-07	OH ⁻	6.681E-08	OH ⁻	2.008E-07
H ⁺	1.512E-08	H ⁺	1.471E-08	H ⁺	3.459E-08	H ⁺	1.192E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	2.071E-05	NH ₄ ⁺	2.071E-05	NH ₄ ⁺	1.631E-05	NH ₄ ⁺	1.619E-05
HCO ₃ ⁻	1.514E-03	HCO ₃ ⁻	1.394E-03	HCO ₃ ⁻	4.562E-04	HCO ₃ ⁻	1.788E-03
CO ₂	6.161E-05	CO ₂	5.529E-05	CO ₂	4.568E-05	CO ₂	5.960E-05
Ca ²⁺	1.940E-03	Ca ²⁺	1.882E-03	Ca ²⁺	5.279E-04	Ca ²⁺	1.183E-03
Cl ⁻	3.386E-05	Cl ⁻	3.386E-05	Cl ⁻	1.128E-05	Cl ⁻	1.128E-05
K ⁺	1.454E-05	K ⁺	1.454E-05	K ⁺	2.778E-05	K ⁺	2.778E-05
Mg ²⁺	2.527E-05	Mg ²⁺	2.529E-05	Mg ²⁺	4.829E-05	Mg ²⁺	4.783E-05
NO ₃ ⁻	2.258E-05	NO ₃ ⁻	2.258E-05	NO ₃ ⁻	1.613E-05	NO ₃ ⁻	1.613E-05
Na ⁺	3.736E-06	Na ⁺	3.736E-06	Na ⁺	3.281E-05	Na ⁺	3.279E-05
HPO ₄ ²⁻	4.707E-06	HPO ₄ ²⁻	4.745E-06	HPO ₄ ²⁻	1.312E-06	HPO ₄ ²⁻	1.480E-06
SO ₄ ²⁻	2.467E-04	SO ₄ ²⁻	2.475E-04	SO ₄ ²⁻	2.149E-04	SO ₄ ²⁻	2.042E-04
SIFON LISTOPAD 2015				ZAČÁTEK LISTOPAD 2015			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
H ⁺	5.182E-08	OH ⁻	2.165E-07	OH ⁻	5.246E-08	OH ⁻	2.217E-07
OH ⁻	4.485E-08	H ⁺	1.132E-08	H ⁺	4.551E-08	H ⁺	1.117E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.887E-05	NH ₄ ⁺	1.869E-05	NH ₄ ⁺	1.715E-05	NH ₄ ⁺	1.699E-05
HCO ₃ ⁻	1.168E-04	HCO ₃ ⁻	1.827E-03	HCO ₃ ⁻	4.026E-04	HCO ₃ ⁻	1.728E-03
CO ₂	1.777E-05	CO ₂	5.762E-05	CO ₂	5.272E-05	CO ₂	5.358E-05
Ca ²⁺	2.365E-04	Ca ²⁺	1.077E-03	Ca ²⁺	4.707E-04	Ca ²⁺	1.123E-03
Cl ⁻	1.410E-05	Cl ⁻	1.410E-05	Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	1.974E-05
K ⁺	1.600E-05	K ⁺	1.600E-05	K ⁺	2.533E-05	K ⁺	2.533E-05
Mg ²⁺	2.147E-05	Mg ²⁺	2.122E-05	Mg ²⁺	4.058E-05	Mg ²⁺	4.018E-05
NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05
Na ⁺	2.934E-05	Na ⁺	2.931E-05	Na ⁺	2.942E-05	Na ⁺	2.941E-05
HPO ₄ ²⁻	8.343E-07	HPO ₄ ²⁻	1.083E-06	HPO ₄ ²⁻	1.203E-06	HPO ₄ ²⁻	1.499E-06
SO ₄ ²⁻	2.017E-04	SO ₄ ²⁻	1.874E-04	SO ₄ ²⁻	1.965E-04	SO ₄ ²⁻	1.864E-04
SOUTOK S MORAVOU LISTOPAD 2015				SRÁŽKY LISTOPAD 2015			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
H ⁺	5.806E-08	OH ⁻	3.676E-07	H ⁺	2.140E-06	H ⁺	4.722E-07
OH ⁻	3.882E-08	H ⁺	6.400E-09	OH ⁻	7.373E-10	OH ⁻	3.341E-09
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.043E-05	NH ₄ ⁺	1.024E-05	NH ₄ ⁺	5.705E-05	NH ₄ ⁺	5.704E-05
HCO ₃ ⁻	9.751E-05	HCO ₃ ⁻	1.335E-03	CO ₂	1.395E-04	CO ₂	2.779E-05
CO ₂	1.680E-05	CO ₂	2.429E-05	HCO ₃ ⁻	1.962E-05	HCO ₃ ⁻	1.771E-05
Ca ²⁺	2.080E-04	Ca ²⁺	8.209E-04	Ca ²⁺	1.114E-05	Ca ²⁺	1.114E-05
Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	2.257E-05	Cl ⁻	2.257E-05
K ⁺	1.945E-05	K ⁺	1.945E-05	K ⁺	1.339E-04	K ⁺	1.339E-04
Mg ²⁺	2.313E-05	Mg ²⁺	2.289E-05	Mg ²⁺	6.874E-06	Mg ²⁺	6.873E-06
NO ₃ ⁻	1.774E-05	NO ₃ ⁻	1.774E-05	NO ₃ ⁻	2.419E-05	NO ₃ ⁻	2.419E-05
Na ⁺	3.334E-05	Na ⁺	3.332E-05	Na ⁺	3.565E-06	Na ⁺	3.565E-06
HPO ₄ ²⁻	1.270E-06	HPO ₄ ²⁻	1.860E-06	H ₂ PO ₄ ⁻	2.457E-06	H ₂ PO ₄ ⁻	2.241E-06
SO ₄ ²⁻	1.821E-04	SO ₄ ²⁻	1.720E-04	SO ₄ ²⁻	1.660E-04	SO ₄ ²⁻	1.660E-04

Leden 2016

Pro tato modelování je typické častější zastoupení OH^- než H^+ , HPO_4^{2-} než H_2PO_4^- a HCO_3^- než CO_2 (tab. 12). Ostatní složky mají zastoupení danými formami neměnné, tak jak bylo uvedeno už dříve.

Ve vzorku vody ze soutoku s Moravou je tento obecný rámec při modelování z výsledků analýz odlišný vyššími obsahy H^+ než OH^- a H_2PO_4^- než HPO_4^{2-} . Nejvíce ze všech vorků vybočuje srážková voda, kde v obou typech modelování převládá H^+ nad OH^- a H_2PO_4^- nad HPO_4^{2-} . Modelováním bez úvahy atmosféry byly zjištěny i vyšší obsahy CO_2 než HCO_3^- .

Duben 2016

Ani na jaře nejsou výrazné změny v převažující formě složek ve vzorcích (tab. 13). Ve většině případů je častější formou OH^- než H^+ , HPO_4^{2-} než H_2PO_4^- a HCO_3^- než CO_2 . Dále je ve vzorcích stále nejvíce NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

Ve vodě ze sifonu a soutoku s Moravou představují výjimku přednostní obsahy H^+ nad OH^- při modelování bez úvahy atmosféry. Stejně tak to platí i pro srážkovou vodu, kde mimo to převažují i CO_2 nad HCO_3^- a H_2PO_4^- nad HPO_4^{2-} .

Tab. 12: Výsledné hodnoty molalit pro vzorky odebrané v lednu 2016 s vyznačenými hodnotami vybočujícími z obecného popisu.

SKAP LEDEN 2016				STUDNA LEDEN 2016			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
OH ⁻	2.141E-07	OH ⁻	1.493E-07	OH ⁻	1.059E-07	OH ⁻	1.752E-07
H ⁺	1.025E-08	H ⁺	1.463E-08	H ⁺	1.955E-08	H ⁺	1.213E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.563E-05	NH ₄ ⁺	1.569E-05	NH ₄ ⁺	1.518E-05	NH ₄ ⁺	1.512E-05
HCO ₃ ⁻	1.734E-03	HCO ₃ ⁻	1.437E-03	HCO ₃ ⁻	6.955E-04	HCO ₃ ⁻	1.786E-03
CO ₂	5.002E-05	CO ₂	5.945E-05	CO ₂	4.026E-05	CO ₂	6.251E-05
Ca ²⁺	2.121E-03	Ca ²⁺	1.975E-03	Ca ²⁺	7.371E-04	Ca ²⁺	1.275E-03
Cl ⁻	3.950E-05	Cl ⁻	3.950E-05	Cl ⁻	1.128E-05	Cl ⁻	1.128E-05
K ⁺	2.929E-05	K ⁺	2.929E-05	K ⁺	4.867E-05	K ⁺	4.867E-05
Mg ²⁺	4.222E-05	Mg ²⁺	4.234E-05	Mg ²⁺	6.799E-05	Mg ²⁺	6.742E-05
NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05
Na ⁺	7.813E-05	Na ⁺	7.814E-05	Na ⁺	1.204E-04	Na ⁺	1.203E-04
HPO ₄ ²⁻	3.259E-06	HPO ₄ ²⁻	3.228E-06	HPO ₄ ²⁻	8.364E-07	HPO ₄ ²⁻	8.354E-07
SO ₄ ²⁻	2.623E-04	SO ₄ ²⁻	2.644E-04	SO ₄ ²⁻	1.725E-04	SO ₄ ²⁻	1.659E-04
SIFON LEDEN 2016				ZÁČÁTEK LEDEN 2016			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
OH ⁻	5.669E-08	OH ⁻	1.917E-07	OH ⁻	4.925E-08	OH ⁻	1.900E-07
H ⁺	3.602E-08	H ⁺	1.114E-08	H ⁺	4.273E-08	H ⁺	1.139E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.885E-05	NH ₄ ⁺	1.871E-05	NH ₄ ⁺	1.578E-05	NH ₄ ⁺	1.566E-05
HCO ₃ ⁻	3.209E-04	HCO ₃ ⁻	1.890E-03	HCO ₃ ⁻	6.275E-04	HCO ₃ ⁻	1.730E-03
CO ₂	3.492E-05	CO ₂	6.086E-05	CO ₂	7.914E-05	CO ₂	5.659E-05
Ca ²⁺	3.186E-04	Ca ²⁺	1.091E-03	Ca ²⁺	6.781E-04	Ca ²⁺	1.222E-03
Cl ⁻	1.410E-05	Cl ⁻	1.410E-05	Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05
K ⁺	3.213E-05	K ⁺	3.213E-05	K ⁺	4.570E-05	K ⁺	4.570E-05
Mg ²⁺	3.683E-05	Mg ²⁺	3.642E-05	Mg ²⁺	6.365E-05	Mg ²⁺	6.310E-05
NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.613E-05	NO ₃ ⁻	1.613E-05
Na ⁺	1.121E-04	Na ⁺	1.120E-04	Na ⁺	1.220E-04	Na ⁺	1.219E-04
HPO ₄ ²⁻	9.490E-07	HPO ₄ ²⁻	1.086E-06	HPO ₄ ²⁻	1.032E-06	HPO ₄ ²⁻	1.268E-06
SO ₄ ²⁻	1.998E-04	SO ₄ ²⁻	1.873E-04	SO ₄ ²⁻	1.927E-04	SO ₄ ²⁻	1.851E-04
SOUTOK S MORAVOU LEDEN 2016				SRÁŽKY LEDEN 2016			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
H ⁺	1.060E-07	OH ⁻	3.044E-07	H ⁺	1.771E-06	H ⁺	1.493E-07
OH ⁻	1.693E-08	H ⁺	6.124E-09	OH ⁻	9.431E-10	OH ⁻	1.119E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	2.090E-05	NH ₄ ⁺	2.054E-05	NH ₄ ⁺	5.030E-05	NH ₄ ⁺	5.027E-05
HCO ₃ ⁻	2.673E-04	HCO ₃ ⁻	1.434E-03	CO ₂	3.337E-04	HCO ₃ ⁻	5.509E-05
CO ₂	8.918E-05	CO ₂	2.664E-05	HCO ₃ ⁻	5.726E-05	CO ₂	2.706E-05
Ca ²⁺	2.289E-04	Ca ²⁺	8.085E-04	Ca ²⁺	2.132E-05	Ca ²⁺	2.132E-05
Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	1.974E-05
K ⁺	3.798E-05	K ⁺	3.799E-05	K ⁺	4.155E-05	K ⁺	4.155E-05
Mg ²⁺	4.169E-05	Mg ²⁺	4.125E-05	Mg ²⁺	1.298E-05	Mg ²⁺	1.298E-05
NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05
Na ⁺	1.155E-04	Na ⁺	1.154E-04	Na ⁺	4.466E-05	Na ⁺	4.466E-05
H ₂ PO ₄ ⁻	7.674E-07	HPO ₄ ²⁻	9.408E-07	H ₂ PO ₄ ⁻	1.832E-06	H ₂ PO ₄ ⁻	1.353E-06
SO ₄ ²⁻	1.815E-04	SO ₄ ²⁻	1.723E-04	SO ₄ ²⁻	6.212E-05	SO ₄ ²⁻	6.213E-05

Tab. 13: Výsledné hodnoty molalit pro vzorky odebrané v dubnu 2016 s vyznačenými hodnotami vybočujícími z obecného popisu.

SKAP DUBEN 2016				STUDNA DUBEN 2016			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
OH ⁻	2.103E-07	OH ⁻	1.613E-07	OH ⁻	1.239E-07	OH ⁻	1.790E-07
H ⁺	1.124E-08	H ⁺	1.455E-08	H ⁺	1.703E-08	H ⁺	1.210E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	2.707E-05	NH ₄ ⁺	2.715E-05	NH ₄ ⁺	1.961E-05	NH ₄ ⁺	1.955E-05
HCO ₃ ⁻	1.846E-03	HCO ₃ ⁻	1.429E-03	HCO ₃ ⁻	7.224E-04	HCO ₃ ⁻	1.786E-03
CO ₂	5.722E-05	CO ₂	5.774E-05	CO ₂	3.622E-05	CO ₂	6.205E-05
Ca ²⁺	2.108E-03	Ca ²⁺	1.902E-03	Ca ²⁺	7.364E-04	Ca ²⁺	1.261E-03
Cl ⁻	3.668E-05	Cl ⁻	3.668E-05	Cl ⁻	1.128E-05	Cl ⁻	1.128E-05
K ⁺	3.085E-05	K ⁺	3.085E-05	K ⁺	4.831E-05	K ⁺	4.831E-05
Mg ²⁺	4.277E-05	Mg ²⁺	4.292E-05	Mg ²⁺	6.909E-05	Mg ²⁺	6.853E-05
NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05
Na ⁺	8.467E-05	Na ⁺	8.468E-05	Na ⁺	1.240E-04	Na ⁺	1.239E-04
HPO ₄ ²⁻	3.229E-06	HPO ₄ ²⁻	3.232E-06	HPO ₄ ²⁻	1.283E-06	HPO ₄ ²⁻	1.254E-06
SO ₄ ²⁻	1.921E-04	SO ₄ ²⁻	1.942E-04	SO ₄ ²⁻	1.725E-04	SO ₄ ²⁻	1.660E-04
SIFON DUBEN 2016				ZACÁTEK DUBEN 2016			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
H ⁺	4.968E-08	OH ⁻	1.779E-07	OH ⁻	9.555E-08	OH ⁻	1.854E-07
OH ⁻	3.769E-08	H ⁺	1.102E-08	H ⁺	2.142E-08	H ⁺	1.134E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	1.689E-05	NH ₄ ⁺	1.676E-05	NH ₄ ⁺	1.921E-05	NH ₄ ⁺	1.911E-05
HCO ₃ ⁻	3.553E-04	HCO ₃ ⁻	1.927E-03	HCO ₃ ⁻	6.643E-04	HCO ₃ ⁻	1.741E-03
CO ₂	5.471E-05	CO ₂	6.293E-05	CO ₂	4.232E-05	CO ₂	5.722E-05
Ca ²⁺	3.176E-04	Ca ²⁺	1.094E-03	Ca ²⁺	6.906E-04	Ca ²⁺	1.222E-03
Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05	Cl ⁻	1.692E-05
K ⁺	3.136E-05	K ⁺	3.136E-05	K ⁺	4.383E-05	K ⁺	4.384E-05
Mg ²⁺	3.835E-05	Mg ²⁺	3.788E-05	Mg ²⁺	6.389E-05	Mg ²⁺	6.335E-05
NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.935E-05	NO ₃ ⁻	1.613E-05	NO ₃ ⁻	1.613E-05
Na ⁺	1.118E-04	Na ⁺	1.117E-04	Na ⁺	1.245E-04	Na ⁺	1.244E-04
HPO ₄ ²⁻	8.393E-07	HPO ₄ ²⁻	1.089E-06	HPO ₄ ²⁻	1.448E-06	HPO ₄ ²⁻	1.481E-06
SO ₄ ²⁻	1.599E-04	SO ₄ ²⁻	1.499E-04	SO ₄ ²⁻	1.732E-04	SO ₄ ²⁻	1.666E-04
SOUTOK S MORAVOU DUBEN 2016				SRÁŽKY DUBEN 2016			
BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU		BEZ ATMOSFÉRY		S ATMOSFÉROU	
SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)	SLOŽKA	MOLALITA (mol/l)
H ⁺	4.577E-08	OH ⁻	2.814E-07	H ⁺	1.517E-06	H ⁺	5.850E-08
OH ⁻	4.103E-08	H ⁺	6.793E-09	OH ⁻	1.063E-09	OH ⁻	2.756E-08
H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01	H ₂ O	5.551E+01
NH ₄ ⁺	2.534E-05	NH ₄ ⁺	2.499E-05	NH ₄ ⁺	1.590E-04	NH ₄ ⁺	1.587E-04
HCO ₃ ⁻	6.422E-04	HCO ₃ ⁻	1.298E-03	CO ₂	7.403E-04	HCO ₃ ⁻	1.431E-04
CO ₂	8.966E-05	CO ₂	2.644E-05	HCO ₃ ⁻	1.481E-04	CO ₂	2.758E-05
Ca ²⁺	6.679E-04	Ca ²⁺	9.957E-04	Ca ²⁺	2.946E-05	Ca ²⁺	2.943E-05
Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	1.974E-05	Cl ⁻	1.974E-05
K ⁺	4.667E-05	K ⁺	4.667E-05	K ⁺	8.766E-05	K ⁺	8.766E-05
Mg ²⁺	6.250E-05	Mg ²⁺	6.207E-05	Mg ²⁺	1.430E-05	Mg ²⁺	1.429E-05
NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	1.451E-05	NO ₃ ⁻	4.354E-05	NO ₃ ⁻	4.354E-05
Na ⁺	1.273E-04	Na ⁺	1.273E-04	Na ⁺	5.760E-05	Na ⁺	5.760E-05
HPO ₄ ²⁻	1.176E-06	HPO ₄ ²⁻	1.576E-06	H ₂ PO ₄ ⁻	6.373E-06	HPO ₄ ²⁻	3.340E-06
SO ₄ ²⁻	1.737E-04	SO ₄ ²⁻	1.694E-04	SO ₄ ²⁻	1.033E-04	SO ₄ ²⁻	1.033E-04

13 SILIKÁTOVÁ A KARBONÁTOVÁ ANALÝZA

V jeskyni byl odebrán vzorek mramoru a zaslán na silikátovou a karbonátovou analýzu do Ústavu geologických věd v Brně. Výsledkem obou analýz je procentuální zastoupení prvků ve vzorku.

Ze silikátové i karbonátové analýzy vyplývá (tab. 14, 15) přednostní zastoupení CaO a CO₂ ve vzorku. Ve větším množství je přítomen i SiO₂, Al₂O₃ a K₂O. Ostatní složky se ve vzorku vyskytují ve velice malém množství.

Výsledek analýzy by vcelku mohl odpovídat obecně udávanému chemismu minerálů, které se v mramorech na Králickém Sněžníku vyskytují (především kalcit, méně pak křemen, flogopit, chlorit).

Tab. 14: Výsledek silikátové analýzy v procentech s vyznačenými obsahy nad 1 %.

SILIKÁTOVÁ ANALÝZA	
-H ₂ O	0,06
+H ₂ O	0,63
SiO ₂	7,92
TiO ₂	0,01
Al ₂ O ₃	2,30
FeO	0,19
MnO	0,07
CaO	49,29
MgO	0,24
K ₂ O	1,16
Na ₂ O	0,36
S	0,01
CO ₂	37,80
P ₂ O ₅	0,01
SUMA	100,05

Tab. 15: Výsledek karbonátové analýzy v procentech s vyznačenými obsahy nad 1 %.

KARBONÁTOVÁ ANALÝZA	
-H ₂ O	0,09
+H ₂ O	0,63
SiO ₂ + NP	12,07
FeO	0,14
MnO	0,07
CaO	48,68
MgO	0,15
CO ₂	37,80
SUMA	99,63

14 NORMATIVNÍ SLOŽENÍ VZORKU MRAMORU

Výsledky silikátové analýzy byly využity pro výpočet normativního složení horniny – mramoru. Při výpočtu bylo uvažováno s kalcitem jako hlavním minerálem v krystalickém vápenci, dále s křemenem, flogopitem a chloritem, které byly identifikovány ve vzorcích mramorů již v bakalářské práci (Bezděková 2014) a jsou uváděny i Maierem (2008) jako složky krystalických vápenců na Králickém Sněžníku.

Výsledkem tohoto přepočtu bylo dominující zastoupení kalcitem z více jak 84 %. Dalším obsaženým minerálem v podstatnějším množství je flogopit. Pro ten byl ve vzorku vypočten procentuální obsah 8,4 %. Minimální obsahy byly zjištěny u chloritu a křemene, které pro chlorit dosahují 5,5 % a pro křemen 1,6 % (tab. 16). Biotit, který byl při mikroskopovém pozorování pro bakalářskou práci (Bezděková 2014) v některých vzorcích také identifikován, byl z uvažovaných minerálů vynechán, jelikož při přepočtu i s ním dosahoval stále záporných hodnot, což nejspíše vylučovalo jeho přítomnost ve vzorku.

Tab. 16: Výsledky výpočtu normativního složení vzorku mramoru

MINERÁL	ZASTOUPENÍ MINERÁLU V HORNINĚ (obj. %)
kalcit	84,5
křemen	1,6
chlorit	5,5
flogopit	8,4

15 DISKUZE

Obsah iontů a parametry vody mírně kolísají v závislosti na ročním období a vydatnosti srážek. Výrazné změny jsou viditelné u vzorků ze sifonu a soutoku s Moravou, jelikož jsou velmi ovlivňovány vodou z řečiště Moravy. V letních měsících, kdy bylo velké sucho a koryto Moravy bylo vyschlé, byly naměřeny téměř ve všech případech vyšší hodnoty koncentrací než v zimním období, pro které byly charakteristické i nižší pH, t a hodnoty alkality.

Hydrochemickou charakteristikou vod z údolí Moravy se ve své diplomové práci zabýval Ouhrabka (1992). V této oblasti rozlišil tři chemické typy vod v závislosti na tom, jakým horninovým prostředím protékají. Vody z jeskyně Tvarožné díry spadají na základě provedených analýz do vod protékajících krasovými horninami, které na rozdíl od vod pocházejících z prostředí ortorul a parabřidlic charakterizuje autor jako vody s vyšším pH a bohatší na Ca^{2+} a HCO_3^- . Pro srovnání jeho výsledných hodnot s hodnotami v této práci byly vybrány výsledky analýz z období srpen 2015 – duben 2016 z odběrových míst sifon, studna a začátek jeskyně, které charakterem odpovídají krasovým vodám (tab. 17). Vzorky ze soutoku s Moravou byly vynechány vzhledem k mísení vod z jeskyně s vodou z Moravy v období bohatém na srážky.

Tab. 17: Výsledky chemických analýz krasových vod Ouhrabky z údolí Klešnice 1992 a z Tvarožných děr 2015 – 2016.

	Ouhrabka 1992	odběry 2015 - 2016
pH	7,3 – 8,3	7,2 – 7,8
Ca²⁺ (mg/l)	20 - 32	5 - 15
Mg²⁺ (mg/l)	3,6 – 4,9	0,3 – 0,9
Na⁺ (mg/l)	1,1 – 1,4	0,8 – 2,9
alk. HCO₃⁻ (mg/l)	30 - 100	7 - 45
SO₄²⁻ (mg/l)	12 - 22	8 - 16
Cl⁻ (mg/l)	1,4 – 2,5	0,4 – 0,7

Hodnoty pH jsou při srovnání téměř totožné. Obsahy Ca^{2+} , Mg^{2+} a Cl^- se pohybují u výsledků z let 2015 – 2016 v závislosti na odběrovém místě v nižších hodnotách oproti obecné charakteristice uvedené u krasových vod. Rozdíly dosahují max. 5 mg/l. Analyzované ionty Na^+ , HCO_3^- a SO_4^{2-} spadají do rozpětí, které je vypsáno ve výše uvedené tabulce.

Autor (Ouhrabka 1992) ve své práci dále uvádí také popis vod, které v jeskyni Tvarožné díry odebral v zimním období ze studny. Při srovnání této vody se vzorkem ze studny z ledna 2016 je patrná jejich výrazná podobnost (tab. 18). Teplota se liší o pouhé 0,2 °C a pH o 0,3.

Měřené ionty mají rozdílné hodnoty v řádech max. 6 mg/l. Nejvíce blízké jsou si výsledky analýzy Ca^{2+} a největší rozdíl se objevil mezi SO_4^{2-} .

Veškeré rozdíly mohou být způsobeny jinak zvoleným místem odběru vody v jeskyni, také odlišným obdobím s odlišnými srážkami a rozdíly v dané oblasti v průběhu času, jelikož srovnané výsledky dělí 23 let.

Tab. 18: Výsledky chemických analýz vody ze studny z Tvarožných děr od Ouhrabky ze zimního období 1992 a od Bezděkové z ledna 2016.

	Ouhrabka 1992	Leden 2016
T (°C)	4,9	5,1
pH	7,4	7,7
Ca²⁺ (mg/l)	14,4	15,1
Mg²⁺ (mg/l)	2,4	0,8
alk. HCO₃⁻ (mg/l)	48,8	43,0
SO₄²⁻ (mg/l)	2,9	9
Cl⁻ (mg/l)	4,6	1,4

V oblasti Chýnovských jeskyní probíhaly podobné studie v roce 2001 (Bruthans 2016). Stejně jako Tvarožné díry jsou i tyto jeskyně budovány v metamorfovaných horninách, ale z hlediska petrografického se nejedná pouze o krystalické vápence, ale i dolomitické vápence. V jeskyni odebrali celkem 5 vzorků skapových vod a 2 vzorky z jeskynního toku. Téměř ve všech případech byla tato analyzovaná voda mnohem bohatší na veškeré vybrané ionty než voda z Tvarožných děr. Rozdíly mohou být způsobeny především odlišnou geologickou stavbou celé oblasti a jiným složením tamních hornin. Už samotná přítomnost dolomitu v horninách zvyšuje obsahy Mg^{2+} ve vodě (obsahy Mg^{2+} vyšší o 6 - 19 mg/l než v Tvarožných dírách).

Srážky odebrané v období 2015 – 2016 mohou být porovnány s analýzami atmosférických srážek, které jsou zveřejněny Českým hydrometeorologickým ústavem pro období listopad a prosinec 2014, leden až říjen 2015 pro okres Rychnov nad Kněžnou, který se nachází ze všech vzorkovacích oblastí nejbližší ke Králickému Sněžníku [2]. Obsahy níže uvedených iontů se více méně shodují (tab. 19). Odebrané vzorky srážek z Dolní Moravy vykazují pouze nižší obsahy Mg^{2+} a Ca^{2+} , avšak vůči nejnižším obsahům uvedeným ČHÚ pouze v řádu desetin mg/l. Naopak jsou srážky z let 2015 – 2016 bohatší na Na^+ , NH_4^+ a SO_4^{2-} , opět s nijak výrazným rozdílem max. 1 mg/l.

Jak je vidět ze srovnání těchto provedených analýz srážky v oblasti Králického Sněžníku a Rychnova nad Kněžnou jsou si značně podobné. Rozdíly jsou viditelné během ročních období, kdy se jejich charakter mírně liší. Na drobné rozdíly může mít vliv i odlišná oblast odběrů vzdálená vzdušnou čarou cca 60 km. Obě odběrová místa mohou být ovlivněna jinými srážkovými a teplotními poměry a průmyslovou činností.

Tab. 19: Výsledky chemických analýz srážek ČHÚ z oblasti Rychnov nad Kněžnou 2014 – 2015 a z Dolní Moravy 2015 – 2016.

	ČHÚ 2014 - 2015	ODBĚRY 2015 - 2016
pH	4,31 – 6,70	5,68 – 5,83
Na⁺ (mg/l)	0,11 – 1,02	0,08 – 1,49
K⁺ (mg/l)	0,69 – 5,71	1,63 – 5,24
NH₄⁺ (mg/l)	0,27 – 2,15	0,91 – 2,87
Mg²⁺ (mg/l)	0,14 – 0,58	0,09 – 0,18
Ca²⁺ (mg/l)	0,76 – 3,53	0,23 – 0,60
Cl⁻ (mg/l)	0,31 – 1,73	0,7 – 0,8
NO₃⁻ (mg/l)	1,08 – 10,42	1,2 – 2,7
SO₄²⁻ (mg/l)	1 – 7	3 – 8

Koncentrací CO₂ v jeskynních prostorách se ve své bakalářské práci zabýval Pohanka (2013). Měření z jeskyně Balcarka vykazovalo v letech 2006 – 2007 hodnoty v rozmezí 0,05 – 0,30 obj. %, v podzimním období 2006 pak odpovídalo 0,10 obj. %, přičemž v jeskyni Tvarožné díry se výsledky pohybovaly od 0,09 do 0,13 obj. %. Rozdíl může být způsoben především výrazně menší velikostí jeskyně Tvarožné díry, která je navíc postižena mladou tektonikou a protkána řadou plazivek a komínů s vyústěním na povrch. Koncentrování CO₂ je proto v těchto jeskyních prostorách mnohem obtížnější. Na hromadění CO₂ uvnitř jeskyně má vliv také teplota v závislosti na ročním období. V letním období by se obecně ve Tvarožných dírách daly předpokládat o něco vyšší hodnoty než koncem podzimu a začátkem zimy.

Modelováním ve PHREEQCU byly získány hodnoty SI, které poukazují na nenasycení či přesycení složek vůči vodě. Z výsledků vyplývá, že ke srážení kalcitu a aragonitu by mohlo docházet pouze ze skapové vody, u které se nízké avšak kladné hodnoty objevili u vzorků ze srpna a ledna. To by mohlo být důvodem poměrně chudé krasové výzdoby v jeskyni. Speleotémy v jeskyni dosahují jen několika málo centimetrů, krasová výzdoba představuje spíše tenké sintry po stěnách jeskyně. Dalším možným minerálem, který by se v jeskyni mohl srážet je hydroxyapatit. Jeho saturační index se pohybuje v kladných číslech u všech vzorků téměř po celý rok. Obecně je pro jeho tvorbu zapotřebí neutrální až slabě alkalické prostředí, což je

v jeskyni splněno. V analyzovaných vodách byly naměřeny nízké koncentrace Mg^{2+} . Vysoké koncentrace Mg^{2+} mohou snižovat tvorbu hydroxyapatitu nejspíše v důsledku kompetice mezi komplexními fosforečnany Ca a Mg. Reakce vzniku $Ca_5(PO_4)_3OH$ probíhají velmi zvolna a rovnováha se ustanovuje dlouho. Za určitých podmínek se může hydroxyapatit přeměnit na kalcit a opačně, přičemž se fosforečnany uvolní zpět do vody a to hlavně při vyšší koncentraci hydrogenuhličitanů (Pitter 2009).

Přednostní výskyt zjišťovaných forem složek odebraných vod byl následující: $OH^- > H^+$, $HPO_4^{2-} > H_2PO_4^-$, $CO_2 > HCO_3^-$. Výjimku ve všech těchto případech tvoří srážky, kde je toto přednostní zastoupení opačné. Několikrát během roku se objevily vybočující obsahy forem složek i u studny, sifonu, a soutoku s Moravou, kde při modelování ze samotných výsledků analýz převládá H^+ nad OH^- a $H_2PO_4^-$ nad HPO_4^{2-} . Jelikož se během roku měnil chemismus odebíraných vod, projeví se tyto výkyvy při geochemickém modelování.

Výsledky chemických analýz ve své práci podrobila geochemickému modelování v programu PHREEQC Konečná (2009), která se zaměřila na hydrogeochemii skapových vod Punkevních jeskyní v Moravském krasu. Odebrané skapové vody byly oproti vzorkům z jeskyně Tvarožné díry výrazně bohatší na Ca^{2+} , SO_4^{2-} a HCO_3^- , podobné si byly hodnoty u Na^+ , K^+ , Mg^{2+} a Cl^- . Naopak tyto vody z Moravského krasu byly chudší na NH_4^+ , NO_3^- a PO_4^{3-} . Výsledek modelování Konečné ukazoval na srážení kalcitu a aragonitu, jejichž SI se pohyboval v nízkých, ale kladných číslech. U dolomitu a hydroxyapatitu byly zjištěny velice nízké záporné hodnoty, které se blíží rovnováze. Ostatní modelované fáze dosahují záporných hodnot, tudíž v jejich případě dochází k rozpouštění. Velice podobně tomu bylo i u vzorků z Králického Sněžníku, kde však na základě SI dochází k možnému srážení hydroxyapatitu. Převažující formy složek, které byly ve vzorcích obsaženy, mají stejné zastoupení, jako je tomu v případě vzorků ze skapu z Tvarožných děr. Liší se pouze hodnotami molality v závislosti na jiném chemickém složení odebraných vod.

Abt (2010) se ve své práci na geologické zhodnocení krasu v podhůří Rychlebských hor zabýval chemickým složením mramorů, ve kterých jsou krasové jevy budovány. Pro potřeby silikátové analýzy odebral autor vzorek hlín z Liščíh děr, které svým složením odpovídají původu zvětráváním přítomných mramorů. Z petrografického hlediska jsou rychlebské mramory tvořeny převážně kalcitem, v menší míře obsahují také flogopit, chlorit, plagioklas, muskovit, amfibol, pyroxen. Minerální složení králických mramorů tvoří dle výpočtu normativního složení vzorku mramoru hlavně kalcit (84,5 %), s druhým nejvyšším obsahem flogopit (8,4 %) a v minimálním množství křemen a chlorit. Nejdříve bylo při přepočtu uvažováno i s biotitem,

který však stále dosahoval záporných hodnot, proto byl z konečného přepočtu vynechán. Již při mikroskopovém pozorování Bezděkovou (2014) v bakalářské práci nebyl pozorován biotit u všech vzorků ale pouze u těch, které měly páskovanou texturu, kde se spolu s kalcitem různou měrou podílel na jejich složení. Pro vzorek určený pro silikátovou a karbonátovou analýzu byla charakteristická všesměrná textura, což může značit možnou nepřítomnost biotitu ve vzorku. Maier (2008) u mramorů z Králického Sněžníku popisuje obecné složení, kde zmiňuje i biotit. Jeho vzorek pochází pravděpodobně z Mramorového lomu, který je od jeskyně vzdálený cca 2,8 km, proto se mohou jednotlivé vzorky z jeskyně a lomu mírně lišit.

Výsledkem analýz mramorů z krasu Rychlebských hor bylo hojné množství CaO (39,59 %) a CO₂ (30,85 %), zvýšené obsahy SiO₂ (21,83 %) a Al₂O₃ (3,15 %). Oproti mramorům z jeskyně Tvarožné díry jsou tyto hlíny chudší na CaO a CO₂ a naopak bohatší na SiO₂ a Al₂O₃. Důvodem může být jednak jiné chemické složení tamních mramorů, ale také mísení hlín ze zvětralých mramorů a kontaktních rul.

16 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo podrobné zhodnocení hydrochemické a petrochemické charakteristiky jeskyně s určením chemismu skapových vod v jeskyni, chemismu srážkových vod a látkové bilance toků mezi horninou a vodou. Práce přináší především aktuální poznatky o chemismu všech vod odebraných v jeskyni, jelikož předchozí výzkumy zde probíhaly v 90. letech, a dále výsledky provedených modelování, které vykazují možná srážení některých minerálů v jeskynním prostředí.

V jeskyni Tvarožné díry bylo od srpna 2015 do dubna 2016 odebráno během čtyř ročních období vždy 6 vzorků vody pro základní chemické analýzy. Výsledky těchto analýz byly využity při geochemickém modelování v programu PHREEQC. V jeskyni byl také odebrán vzorek mramoru a zaslán na silikátovou a karbonátovou analýzu.

Nejvyšší hodnoty pH a alkality byly ve všech případech naměřeny u skapové vody a nejnižší u srážek. Pro skapy byly charakteristické i nejvyšší obsahy Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , u srážek bylo analyzováno nejvíce PO_4^{3-} , N-NO_3^- , NH_4^+ a K^+ . Vysoké koncentrace Mg^{2+} a Na^+ byly typické pro studnu.

Nejvíce bohaté na zjišťované ionty byly vzorky skapových vod naopak nejméně jejich obsahů bylo analyzováno ve srážkách a vodách ze sifonu a z řečiště Moravy. Vody, které do jeskyně přitékají Královým sifonem, jsou velmi ovlivňovány vodou z řečiště Moravy, proto se za zvýšených srážek jejich vody mísí díky ponorům spojeným s jeskynními systémy. Podobně je tomu i u vody ze soutoku s Moravou, kdy v letních měsících, kdy bylo koryto Moravy zcela vyschlé, nedocházelo k stékání těchto vod a charakter odebraných vzorků odpovídá krasové vodě z jeskyně. Z toho vyplývají rozdílné výsledky analýz během roku.

Většina hodnot SI v rámci obou prováděných modelů dosahuje především záporných čísel. V jeskyni dochází u většiny fází hlavně k rozpouštění. V srpnu 2015 a v lednu 2016 se objevuje možnost srážení aragonitu a kalcitu u skapové vody při modelování ze samotných výsledků analýzy. Takto nízké hodnoty SI s výkyvy do záporných hodnot během roku by mohly být důvodem poměrně chudé krasové výzdoby v jeskyni. Případné srážení hydroxyapatitu bylo v rámci modelu za úvahy atmosféry dosaženo pokaždé u vzorku skapové vody, na začátku jeskyně a soutoku s Moravou. U sifonu a studny vyšly hodnoty SI v zimním období záporné. Možné srážení toho minerálu nebylo nijak potvrzeno, avšak obecné podmínky uváděné pro utváření hydroxyapatitu jsou podobné podmínkám, které panují v Tvarožných dírách.

17 SEZNAM LITERATURY

- Abt L. (2010): Komplexní geologické zhodnocení jesenického krasu – diplomová práce. Přf MU, Brno, 47 p.
- Bezděková V. (2014): Jeskyně Tvarožné díry v krasu Králického Sněžníku – geologie a charakter krasových vod – bakalářská práce. Přf UP, Olomouc, 38 p.
- Bögli A. (1980): Karst hydrology and physical speleology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, p. 15 – 18.
- Bosák P. (1993): Několik poznámek k vývoji tvarů chodeb ve Tvarožných děrách. Pro sborník: Řehák J. (eds.) *Kras Sudet IV. symposium o krasu krkonošsko - jesenické soustavy*. Zlatý Kůň a Česká speleologická společnost, Praha, p. 65 – 67.
- Bosák P. (1993): Nový pohled na vznik krasových jevů Horní Moravy. Pro sborník: Řehák J. (eds.) *Kras Sudet IV. symposium o krasu krkonošsko - jesenické soustavy*. Zlatý Kůň a Česká speleologická společnost, Praha, p. 55 – 58.
- Bruthans J., Krejča F. (2016): Poznámky k hydrogeologii a vývoji Chýnovského krasu. Pro sborník: *Acta Speleologica*. Správa jeskyní ČR, Průhonice, vol. 7, p. 48 – 54.
- Buriánek D., Verner K., Hanžl P., Krumlová H. (2009): Ordovician metagranites and migmatites of the Svatka and Orlice–Sněžník units, northeastern Bohemian Massif. In: *Journal of Geosciences*. Praha, vol. 54, p. 181 – 200.
- Ciężkowski W., Krawczyk W., Ouhabka V., Řehák J. (1992): Kompleksowe badania wód krasowych górnej części doliny Moravy w masywie Śnieżnika. Pro sborník: *Problemy hydrogeologiczne południowo-zachodniej Polski*. Wrocław, p. 29 – 36.
- Ciężkowski W., Pulina M., Řehák J. (1993): Poslední výsledky polsko – českých výzkumů v oblasti Kralického Sněžníku. Pro sborník: Řehák J. (eds.) *Kras Sudet IV. symposium o krasu krkonošsko - jesenické soustavy*. Zlatý Kůň a Česká speleologická společnost, Praha, p. 34 – 42.
- Ford D. C., Williams P. W. (1989): Karst geomorphology and hydrology. Unwin Hyman, London, 601 p.
- Hach company (1991): DR/2000 Spectrophotometer instrument manual for use with software version 3. Hach, USA.
- Horáková M., Grünwald A., Lischke P. (1989): Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL, Praha, 389 p.

- Hromas J. (ed.) et al. (2009): Jeskyně. Pro sborník: Mackovčín P., Sedláček M. (eds.): *Chráněná území ČR, svazek XIV*. Agentura ochrany přírody a krajiny ČR a EkoCentrum Brno, Praha, 607 p.
- Cháb J., Breiter K., Fatka O., Hladil J., Kalvoda J., Šimůnek Z., Štorch P., Vašíček Z., Zajíc J., Zapletal J. (2008): *Stručná geologie základu Českého masivu a jeho karbonského a permského pokryvu*. Česká geologická služba, Praha, 283 p.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z. (2011): *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 p.
- Chopin F. et al. (2012): Crustal influx, indentation, ductile thinning and gravity redistribution in a continental wedge: Building a Moldanubian mantled gneiss dome with underthrust Saxothuringian material. In: *Tectonics. Agu publications*. Washington, vol. 3, 27 p.
- Konečná I. (2009): *Hydrogeochemie skapových vod Punkevních jeskyní – bakalářská práce*. Přf MU, Brno, 42 p.
- Konečná J. (1993): *Předběžné zhodnocení hydrochemického průzkumu v krasu Králického Sněžníku*. Pro sborník: Řehák J. (eds.) *Kras Sudet IV. symposium o krasu krkonošsko - jesenické soustavy*. Zlatý Kůň a Česká speleologická společnost, Praha, p. 42 – 46.
- Krawczyk W. E. (1993): *Własności fizykochemiczne wód doliny Klešnicy i Moravy*. Pro sborník: Řehák J. (eds.) *Kras Sudet IV. symposium o krasu krkonošsko - jesenické soustavy*. Zlatý Kůň a Česká speleologická společnost, Praha, p. 46 – 54.
- Květoň V. (2001): *Normály teploty vzduchu na území ČR v období 1961 – 1990 a vybrané teplotní charakteristiky období 1961 – 2000*. Český hydrometeorologický ústav, Praha, 197 p.
- Květoň V., Voženílek V. (2011): *Klimatické oblasti Česka: klasifikace podle Quitta za období 1961-2000*. Český hydrometeorologický ústav, Praha, 20 p.
- Lower S. K. (1999): *Carbonate equilibria in natural waters*. Simon Fraser University, Canada, 26 p.
- Maděra E. (1979): *Krasové jevy Kralického Sněžníku*. Pro sborník: *Práce a studie - přír., Krajské středisko státní a památkové péče a ochrany přírody Východočeského kraje*. Pardubice, p. 29 – 52.
- Maděra E. (1986): *Výzkum Kralického Sněžníku v letech 1981 - 1983*. Pro sborník: *Československý kras*, Academia Praha, Praha, p. 33 – 43.

- Maier H. (2008): Sněžníkovský mramor. In: *Zpravodaj Svaz kameníků a kamenosochařů*. issue 2, p. 11 – 13, Praha.
- Mrkva M., Mayer V. (1981): Vlastnosti a analýza vod. Vysoká škola báňská, Ostrava, 178 p.
- Němec J., Kopp J. (eds.) (2009): Vodstvo a podnebí v České republice, Consult, Praha, 255 p.
- Ouhřabka V. (1992): Hydrogeologie krystalických vápenců v horním povodí Moravy pod Králíckým Sněžníkem - diplomová práce. Přf UK, Praha.
- Pačes T. (1983): Základy geochemie vod. Academia, Praha, 300 p.
- Pitter P. (2009): Hydrochemie. VŠCHT, Praha, 579 p.
- Pohanka V. (2013): CO₂ v krasových systémech: problém multikolinearity proměnných – bakalářská práce. Přf MU, Brno, 40 p.
- Rubín J., Skřivánek F. (1963): Československé jeskyně. ÚV ČSTV, Praha, 138 p.
- Řehák J. (1987): Zpráva o speleologickém průzkumu a výzkumu v krasové oblasti navrhované SPK Kralický Sněžník za rok 1982 - 1986. manuskript v archivu České speleologické společnosti, ZO ČSS 5-01 Bozkov, 10 p.
- Stumm W., Morgan J. J. (1996): Aquatic Chemistry. John Wiley & Sons, New York, 1022 p.
- Svoboda J., Chaloupský J. (1961): Vysvětlivky k přehledné geologické mapě ČSSR 1:200 000, M-33-XVII Náchod. Československá akademie věd, Praha, 185 p.
- Tolasz R. et al. (2007): Atlas podnebí Česka. Český hydrometeorologický ústav, Praha, p. 68 – 71.
- White W. B. (1988): Geomorphology and hydrology of karst terrains. Oxford university press, New York – Oxford, p. 117 – 218.
- Zeman J. (2002): Přírodní karbonátové systémy. Nauma, Brno, 157 p.

Internetové zdroje:

www1: Molalita. Encyklopedie laboratorní medicíny pro klinickou praxi. Dostupné z:

<http://www.enclabmed.cz/encyklopedie/D/AJCOM.htm> (cit. 2.5.2016)

www2: Měsíční analýza atmosférických srážek. Český hydrometeorologický ústav. Dostupné z:

http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/2015_enh/precipitation_month/month_HUDLE_CZ.html (cit. 10.11.2016)

www3: Geologická mapa Králického Sněžníku. Dostupné z: http://mapy.geology.cz/geocr_50/ (cit. 8.12.2016)