



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky
a mezioborových studií ■

Geochemický model vody a kalcitu

Bakalářská práce

Studijní program: B3901 – Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: – Aplikované vědy v inženýrství

Autor práce: **Jan Himmel**

Vedoucí práce: doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.





Zadání bakalářské práce

Geochemický model interakcí vody a kalcitu

Jméno a příjmení: Jan Himmel
Osobní číslo: M19000131
Studijní program: B3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: Aplikované vědy v inženýrství
Zadávající katedra: Ústav nových technologií a aplikované informatiky
Akademický rok: 2021/2022

Zásady pro vypracování:

1. Provedte základní rešerši literatury o geochemii krasových jevů v kalcitu.
2. Zformulujte koncepční model mineralizace vody a následného zpětného srážení kalcitu a sestavte geochemický model obou procesů.
3. Vyberte vhodná data pro ověření sestaveného modelu a interpretujte výsledky modelu ve vztahu s vybranými daty.
4. Navrhněte úpravy v geochemickém modelu a porovnejte upravený model s měřenými daty.

Rozsah grafických prací:
Rozsah pracovní zprávy:
Forma zpracování práce:
Jazyk práce:

dle potřeby dokumentace
30-40 stran
tištěná/elektronická
Čeština



Seznam odborné literatury:

- [1] Pačes, T. (2011). Úvod do hydrogeochemie. Praha-Liberec.
- [2] Šustková, M. (2010). Vztah dynamiky a složení jeskynních skapových vod. Diplomová práce MU v Brně.
- [3] Zeman, J. (2010). Základy geochemického modelování.
- [4] Kamas, J. (2008). Vliv využití území na transport rozpuštěných látek v nenasycené zóně krasu: Studium stabilních izotopů a chemizmu. Diplomová práce PŘF UK.
- [5] Gregorová, A. (2012). Výzkum nenasycené zóny v severní části Moravského krasu. Diplomová práce PŘF UK.
- [6] Vysoká H. (2012). Charakter proudění a střední doba zdržení vody v nenasycené zóně nad Ochozskou jeskyní (Moravský kras). Dizertační práce PŘF UK.
- [7] Holman, J. (2014). Užití balíku The Geochemist's Workbench pro modelování reakcí mezi roztoky a horninou. Ročníkový projekt FM TUL.

Vedoucí práce:

doc. Ing. Jan Šembera, Ph.D.
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Datum zadání práce:

12. října 2021

Předpokládaný termín odevzdání:

16. května 2022

prof. Ing. Zdeněk Plíva, Ph.D.
děkan

L.S.

Ing. Josef Novák, Ph.D.
vedoucí ústavu

Prohlášení

Prohlašuji, že svou bakalářskou práci jsem vypracoval samostatně jako původní dílo s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Jsem si vědom toho, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu Technické univerzity v Liberci.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti Technickou univerzitu v Liberci; v tomto případě má Technická univerzita v Liberci právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Současně čestně prohlašuji, že text elektronické podoby práce vložený do IS/STAG se shoduje s textem tištěné podoby práce.

Beru na vědomí, že má bakalářská práce bude zveřejněna Technickou univerzitou v Liberci v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů.

Jsem si vědom následků, které podle zákona o vysokých školách mohou vyplývat z porušení tohoto prohlášení.

14. května 2022

Jan Himmel

Geochemický model vody a kalcitu

Abstrakt

Tato práce popisuje a pokouší se vysvětlit rozpouštění a srážení kalcitu v krasových oblastech. Vysvětluje celý průběh nasycení vody a její interakci s kalcitem a jinými látkami, se kterými se dostane do kontaktu od srážek až po krasové prostředí.

Podle těchto informací tvoří modely rozpouštění a srážení pro několik sad konkrétních dat měření z Moravského krasu. Výsledky modelů pak porovnává s hodnotami analýz složení krasových vod a interpretuje jejich shody i případné rozdíly.

Zabývá se také vlivy na rozpustnost kalcitu, protože za normálních podmínek se do vody rozpouští jen v malém objemu. Rozebírán je hlavně vliv parciálního tlaku oxidu uhličitého, ale zapojuje i vliv teploty a jiných minerálů, které se v lokalitě mohou nacházet.

Klíčová slova: chemické interakce, geochemické modelování, kalcit, The Geochemist's Workbench, krápník, rozpouštění, srážení, mineralizace vody, krasová jeskyně, Moravský kras

Geochemical model of water-calcite interaction

Abstract

This paper describes and attempts to explain the dissolution and precipitation of calcite in karst areas. It explains the whole process of water saturation and its interactions. Water interacts with calcite and other substances on its way from precipitation to the karst environment.

Based on this information, it creates dissolution and precipitation models for several sets of specific measurement data from the Moravian Karst. It then compares the results of the models with the values from analyses of karst water composition and interprets their agreement and any differences.

It also discusses the effects on the solubility of calcite, as it dissolves into water only in small volumes under normal conditions. The effect of carbon dioxide partial pressure is mainly discussed, but it also involves the effect of temperature and other minerals that may be present in the locality.

Keywords: chemical interactions, geochemical modeling, calcite, The Geochemist's Workbench, stalactite, dissolution, precipitation, water mineralization, karst cave, Moravian Karst

Poděkování

Rád bych poděkoval všem, kteří přispěli ke vzniku této práce. Zejména svému vedoucímu doc. Ing. Janu Šemberovi Ph.D., za jeho motivaci a pomoc při řešení veškerých problémů spojených s touto prací.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| Seznam zkratek | 12 |
| 1 Úvod | 13 |
| 2 Koncepční model | 14 |
| 3 Charakteristika prostředí | 15 |
| 4 Voda v krasovém prostředí | 16 |
| 4.1 Atmosférická voda | 16 |
| 4.2 Voda v nesaturované zóně | 17 |
| 4.2.1 Půda | 17 |
| 4.2.2 Epikras | 17 |
| 4.2.3 Spodní část nesaturované zóny | 17 |
| 4.3 Voda v saturované zóně | 18 |
| 4.4 Voda v jeskyni | 18 |
| 5 Použitá data | 19 |
| 6 Geochemie krasových jevů | 23 |
| 6.1 Karbonátový systém | 23 |
| 6.2 Rozpouštění vápence | 23 |
| 6.3 Srážení kalcitu | 27 |
| 7 Vliv na rozpustnost kalcitu | 32 |
| 7.1 Teplota | 32 |
| 7.2 Parciální tlak CO ₂ | 32 |
| 7.2.1 Zjištěné hodnoty pCO ₂ | 34 |
| 7.3 Přítomnost jiných minerálů | 36 |
| 8 Diskuze | 39 |
| 9 Závěr | 41 |
| Použitá literatura | 44 |

Seznam tabulek

| | | |
|-----|--|----|
| 4.1 | Srážková voda | 16 |
| 4.2 | Půdní voda | 17 |
| 4.3 | Skapová voda | 18 |
| 6.1 | Rozpuštěné množství vápníku při změně fugacit CO_2 a naměřené množství na skapu | 25 |
| 6.2 | Rozpuštěné množství uhličitanů při různých fugacitách CO_2 a naměřené množství na skapu | 26 |
| 6.3 | Srážení na skapu E2. Nárůst krápníku je pro fugacitu CO_2 $10^{-2,5}$ | 28 |
| 6.4 | Srážení na skapu PET 2, Nárůst krápníku je pro fugacitu CO_2 $10^{-2,5}$ | 30 |
| 6.5 | Srážení kalcitu - skap TC2 a S1 | 30 |
| 7.1 | Obsah CO_2 v částech systému, převzato a upraveno z (1) | 35 |
| 7.2 | Minerály použité v modelech | 36 |
| 8.1 | Inverzní model rozpouštění z programu PHREEQC, zpracováno podle (7), Značka X představuje místa výměny kationtů. | 40 |

Seznam obrázků

| | | |
|------|--|----|
| 2.1 | Krasové děje. Převzato z (1) | 14 |
| 4.1 | Nesaturovaná zóna. Převzato z (6). | 18 |
| 5.1 | Poloha jeskyní, výřez z turistické mapy (8) | 19 |
| 5.2 | Ochozská jeskyně. Převzato z (1) | 20 |
| 5.3 | Skap E2. Převzato z (1) | 20 |
| 5.4 | PET 2. Převzato z (6) | 20 |
| 5.5 | NJ - jezírko. Převzato z (6) | 20 |
| 5.6 | Punkevní jeskyně. Převzato z (7) | 21 |
| 5.7 | Anděl - Punkevní jeskyně. Převzato z (9) | 21 |
| 5.8 | Javoříčské jeskyně. Převzato z (10) | 22 |
| 5.9 | Ledovec. Převzato z (9) | 22 |
| 6.1 | Karbonátový systém, převzato z (12) | 24 |
| 6.2 | React - Zadání počáteční koncentrace jednotlivých prvků - L60 | 24 |
| 6.3 | React - Reactants - Zadání množství postupně přidávaných látek | 25 |
| 6.4 | Gtplot - Změna koncentrace vápníku a uhličitánů | 25 |
| 6.5 | Gtplot - Přebytek nerozpuštěného kalcitu | 25 |
| 6.6 | Rozpuštěné množství vápníku v závislosti na $p\text{CO}_2$ | 26 |
| 6.7 | Rozpuštěné množství uhličitánů v závislosti na $p\text{CO}_2$ | 27 |
| 6.8 | React - Reactants postupná změna fugacity CO_2 | 28 |
| 6.9 | React - Počáteční data ze skapu E2 | 28 |
| 6.10 | Pokles koncentrace vápníku a uhličitánů | 29 |
| 6.11 | Množství vysráženého kalcitu | 29 |
| 6.12 | Srážení podle změny fugacity na skapu E2 | 29 |
| 6.13 | Srážení podle změny fugacity na skapu PET 2 | 30 |
| 6.14 | Srážení podle změny fugacity na skapech | 31 |
| 7.1 | Pokles koncentrace vápníku v závislosti na teplotě | 32 |
| 7.2 | Fugacita CO_2 v závislosti na teplotě | 32 |
| 7.3 | Závislost půdního CO_2 na teplotě, převzato z (1) | 33 |
| 7.4 | Koncentrace půdního CO_2 v listnatém a jehličnatém lese, převzato z (7) | 34 |
| 7.5 | Vývoj $p\text{CO}_2$ v půdě, převzato z (1) | 34 |
| 7.6 | Vývoj $p\text{CO}_2$ v závislosti na hloubce, převzato z (15) | 35 |

| | | |
|------|---|----|
| 7.7 | Logaritmus $p\text{CO}_2$ v závislosti na ročním období a místě měření, převzato z (16) | 36 |
| 7.8 | Koncentrace vápníku při přidávání sideritu | 37 |
| 7.9 | Přírůstek minerálů při přidávání sideritu a kalcitu | 37 |
| 7.10 | Koncentrace vápníku, síranů a uhličitanů při přidávání sádrovce . . . | 37 |
| 7.11 | Přírůstek minerálů při přidávání sádrovce | 37 |

Seznam zkratek

| | |
|------------------------|---------------------------------|
| GWB | The Geochemist's Workbench |
| fug | fugacita |
| pCO₂ | parciální tlak oxidu uhličitého |

1 Úvod

V přírodě existuje mnoho jevů, které nejsou důkladně popsány a prozkoumány. Jedním takovým by mohlo být i rozpouštění kalcitu v krasových oblastech. Nejdůležitější je pro celý proces nepochybně voda, bez které by nebyl na planetě život, ale ani krápníky.

Mým úkolem je vytvořit geochemický model rozpouštění, který bude odpovídat, nebo se alespoň blížit realitě. Tento model porovnam s naměřenými daty o chemicitě vody. Ve své práci popisuji celý proces nasycení i srážení, včetně informací o okolním prostředí, které jsou pro správnou aplikaci modelu neméně důležité. Popisuji ho zejména z geologického a geografického hlediska. Data o nasycení vody čerpám z prací jiných autorů o zkoumání krasových jevů v jeskyních oblastí v Moravském krasu.

Každá práce, ze které čerpám, má trošku jinou strukturu a podmínky, proto se věnuji také rozboru dat a jejich porovnání s lokalitou, hloubkou, velikostí jeskyně a vzniklých krápníků. Podle výsledků pak zkouším doložit podobnosti a zdůvodnit rozdíly ve výsledcích modelování.

Ke svým modelům používám program The Geochemist's Workbench, který používá velkou databázi a přesně určuje zastoupení iontů pro zadání specifických podmínek. Snažím se vysvětlit návaznost měření a to hlavně k množství rozpuštěného vápníku ve vodě mezi lyzimetrem a jeskyní. Z této přesycené vody se podle modelu pak v jeskyních kalcit sráží a tvoří krasové jevy.

Hlavním problémem je vysvětlení obsahu rozpuštěného vápníku v horninové vodě. Proto se taky v jedné kapitole věnuji různým způsobům pro zvýšení rozpustnosti, jako jsou teplota, parciální tlak nebo různé zastoupení minerálů.

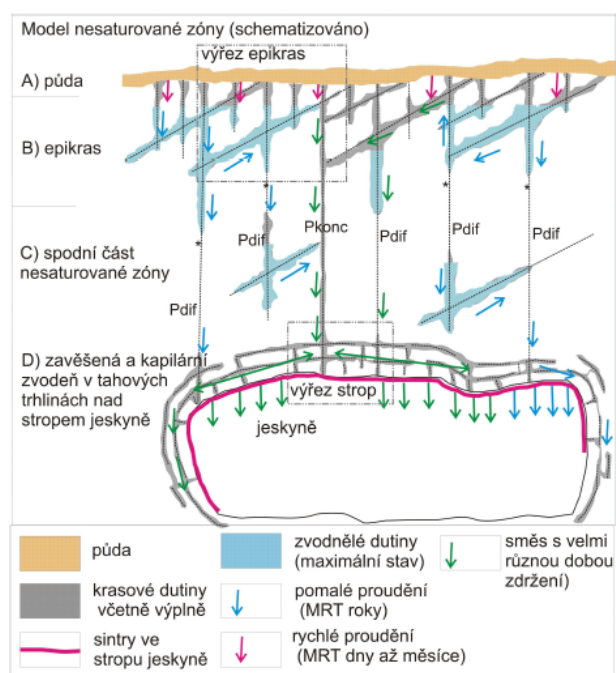
Cílem mé bakalářské práce je popsat a zdůvodnit celý krasový proces. Zaměřuji se hlavně na podstatné vlivy, takže na množství rozpuštěného kalcitu ve skapové vodě a rozsahu následného srážení.

2 Koncepční model

Základem vzniku krápníků je vhodné prostředí bohaté na vápenec, přičemž hornina musí být dostatečně propustná, aby jí voda mohla postupovat. Důležitá je také půdní struktura, kde vzniká díky biogenním činnostem oxid uhličitý. Právě zvýšený parciální tlak tohoto plynu pod zemí nejvíce pomáhá následnému rozpouštění kalcitu. Celý proces můžeme popsat podle oboustranné chemické rovnice:



Hybnou silou tohoto procesu je hlavně gradient CO_2 , a tudíž rozhoduje na jakou stranu bude rovnice probíhat. V půdě, epikrasu a nenasatované zóně je oxid uhličitý ve vysoké koncentraci, kalcit se tedy rozpouští a vzniká přesycená voda, u které, při kontaktu s atmosférou v jeskyni, vznikne nerovnováha a začne probíhat opačný děj. Kalcit se začne srážet a vytvářet krápníky. Celý proces, včetně doby zdržení vody je vidět na obrázku 2.1.



Obrázek 2.1: Krasové děje. Převzato z (1)

3 Charakteristika prostředí

V této kapitole bych se rád věnoval prostředí, ve kterém byly uvedené vzorky vody nasbírány a změřeny. Pro svou potřebu uvedu hlavně horniny a vegetační strukturu z blízkosti odběru vzorků. Snažím se zde zaměřit hlavně na aspekty důležité pro tvorbu krasových jevů, proto není popis prostředí úplně podrobný a kompletní.

Největší krasová oblast v České republice je Moravský kras, tudíž zde probíhalo nejvíce měření a většina získaných rozborů vody pochází právě z této oblasti. Budu se proto snažit nejdříve přiblížit tuto lokalitu z geografické i z geologické stránky.

Moravský kras se nachází asi 20 km severovýchodně od Brna a je součástí Dražanské vrchoviny. Klima je zde mírně teplé a průměrné roční teploty se pohybují od 6 do 8 °C. Množství srážek je přes léto o něco větší než v zimě a ročně zde spadne průměrně 550 mm srážek.

Půdy jsou v této oblasti bohaté na vápenec a mají vysokou mineralizaci. Na základě petrografické charakteristiky zde byly prokázány 2 typy půd, vyluhované a kambické rendziny. Vyluhované rendziny typické pro jehličnaté lesy dosahují větších mocností (70-80 cm), degradují rychleji a obsahují menší příměs vápence. Kambické rendziny pod listnatým porostem zasahují do průměrné hloubky 50 až 60 cm a obsahují výraznější podíl vápence. S hloubkou klesá obsah organické hmoty a zvyšuje se obsah karbonátů. (2)

Geomorfologický vývoj Moravského krasu začal již v paleozoiku při vytvoření mořské sedimentační pánve. Na novém mořském dně se začaly usazovat pískovce, arkózy a slepence.

V mělkém teplém moři byl následně příznivý prostor pro vývin korálů a stromatoporů. Sčránky těchto živočichů poté daly základ pro vápencovou strukturu Moravského krasu.

Macošské souvrství je tvořeno převážně dvěma typy vápenců a to lažáneckými a vilémovickými.

Lažánecké vápence mají tmavě šedou barvu, jsou jemně zrnité až celistvé, prostoupeny kalcitovými žilkami a místy silně tektonicky porušené. Sedimentovaly v podmínkách teplého moře. Vilémovické vápence jsou velmi jemně zrnité, hrubě lavicovité až masivní, světle šedé barvy. Z chemického hlediska se jedná o velmi čisté vápence představující optimální horninu pro tvorbu krasových jevů. (3)

4 Voda v krasovém prostředí

Jelikož je nejdůležitějším nosičem kalcitu voda, pokusím se popsat její změny složení a nasycenosti v průběhu celého procesu vedoucímu až ke vzniku krápníků. Sekce prokládám získanými daty pro zobrazení průběžného nasycení. Tato data používám dále ve svých modelech.

Zaměřuji se hlavně na složení vody, zejména zde sleduji vývoj vápníku a uhličitanů, jelikož se kalcit skládá právě z těchto složek.

4.1 Atmosférická voda

Atmosférická voda (neboli srážková) vzniká srážením páry v atmosféře. Na zem se může dostat v různé formě, jako jsou srážky, jinovatka nebo jiné typy námraz. V průběhu kontaktu s atmosférou se v ní rozpouští plyny a aerosoly. To je důvodem pro její nasycenost v průměru 15 mg/l. (4)

Data v tabulce 4.1 jsem převzal z publikací (4), (5) a (6). Z tabulky lze vyčíst, jak se dané složení liší podle oblasti, ze které jsou vzorky sebrány. Na mostecku je například vidět větší množství síranových a dusičných iontů v důsledku znečištění vzduchu. Z výsledků měření je zřejmé, že je atmosférická voda nasycená jen minimálně. Obohatila se pouze o prachové částice přítomné ve vzduchu.

| mmol/l | Hrádek | Most | Kontinent | Moře | Gregorová | Kamas | Hradská |
|-------------------------------|--------|-------|-----------|-------|-----------|-------|---------|
| Na ⁺ | 0,008 | 0,014 | 0,047 | 0,191 | 0,018 | 0,03 | 0,025 |
| K ⁺ | 0,002 | 0,006 | 0,003 | 0,001 | 0,037 | 0,033 | 0,007 |
| Mg ²⁺ | 0,003 | 0,01 | 0,011 | 0,03 | 0,013 | 0,019 | 0,004 |
| Ca ²⁺ | 0,015 | 0,043 | 0,016 | 0,005 | 0,357 | 0,046 | 0,014 |
| Cl ⁻ | 0,012 | 0,03 | 0,031 | 0,241 | 0,037 | 0,014 | 0,013 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,059 | 0,191 | 0,092 | 0,035 | 0,029 | 0,036 | 0,011 |
| NO ₃ ⁻ | 0,048 | 0,061 | 0,098 | 0,042 | 0,142 | 0,057 | 0,039 |
| HCO ₃ ⁻ | - | - | - | - | 0,544 | 0,049 | 0,019 |

Tabulka 4.1: Srážková voda

4.2 Voda v nesaturované zóně

Nesaturovaná zóna je oblast horninového prostředí, které není plně zaplaveno vodou. Dělí se na půdu, epikras a spodní část nesaturované zóny.

4.2.1 Půda

V půdě se vyskytuje spousta organických částí v důsledku odumírající vegetace a činnosti živočichů. Půda je také zdrojem CO₂ a dalších látek podílejících se na rozpouštění karbonátů. Zde se také nejvíce mění složení vody. Některé ionty jsou spotřebovávány rostlinami a naopak jiné se zase zvyšují s hloubkou. (1)

Půda je poslední oblast před skapovou vodou, ze které mám změřené údaje o nasycení vody - viz tab. 4.2. Oproti srážkové vodě lze zde rozeznat daleko větší mineralizaci. Voda se dostává do saturace, a aby pojmula větší množství minerálů, potřebuje již specifické podmínky. Vodu zde řadím na základě hloubky odběru vody z půdních lyzimetrů Kamase(K) (5) a Gregorová(G) (6).

| mmol/l | G-L0 | K-L0 | K-L5 | K-L15 | G-L30 | K-L60 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Na ⁺ | 0,039 | 0,03 | 0,09 | 0,05 | 0,114 | 0,033 |
| K ⁺ | 0,665 | 0,212 | 0,072 | 0,05 | 0,043 | 0,013 |
| Mg ²⁺ | 0,172 | 0,152 | 0,063 | 0,063 | 0,055 | 0,033 |
| Ca ²⁺ | 0,379 | 0,484 | 0,748 | 1,145 | 1,025 | 1,604 |
| Cl ⁻ | 0,192 | 0,121 | 0,145 | 0,177 | 0,117 | 0,067 |
| SO ₄ ²⁻ | 0,113 | 0,091 | 0,181 | 0,189 | 0,171 | 0,067 |
| NO ₃ ⁻ | 0,2 | 0,333 | 0,397 | 0,252 | 0,115 | 0,05 |
| HCO ₃ ⁻ | 2,072 | 0,803 | 0,885 | 1,639 | 2,862 | 3,115 |

Tabulka 4.2: Půdní voda

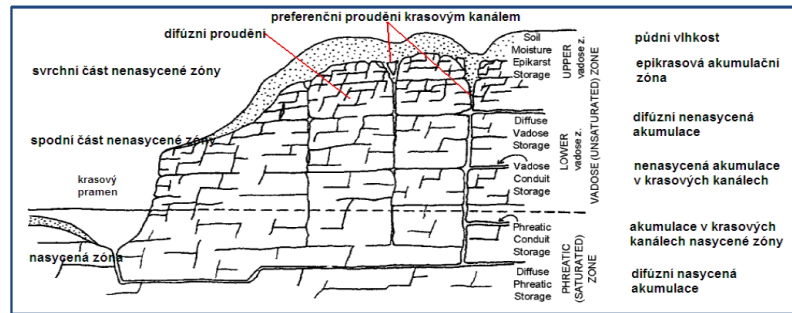
4.2.2 Epikras

Epikras můžeme popsat jako svrchní zvětralý zkrasovělý úsek s velkým množstvím puklin a vysokým obsahem CO₂. Na rozdíl od půdy zůstává voda v epikrasu již řádově déle. Během sušších období převládá proudění skrze půdní matrix, kdežto ve vlhkém období převládá preferenční proudění makropóry. (1)

V epikrasu dominuje rozpouštění karbonátu v otevřeném systému vůči půdnímu CO₂, zatímco půdní vody se pohybují okolo bodu saturace vůči kalcitu. (7)

4.2.3 Spodní část nesaturované zóny

Od Epikrasu se tato oblast liší jen minimálně a to především obsahem puklin a delším zadržením vody. I zde je velký rozdíl v zadržení vody v důsledku průtokových kanálů. Řez tímto prostředím zobrazuje obrázek 4.1. Ve spodní části nesaturované zóny jsou již podmínky uzavřeného systému s nejvyššími hodnotami pCO₂. Dokladem jsou krasové vody obecně přesycené vůči kalcitu.



Obrázek 4.1: Nesaturovaná zóna. Převzato z (6).

4.3 Voda v saturované zóně

V této oblasti už voda není v kontaktu s žádným vzduchem a probíhá zde jen interakce s horninou. Dělí se zpravidla na dvě části. Zhruba polovina infiltrované vody teče rychle sítí kanálů a druhá polovina se dostává do méně propustných partií kolektoru. (1)

Kvůli uzavřenosti této vody v systému nemáme bohužel žádná data o průběhu její nasycenosti. Další měření probíhá až při jejím odběru v jeskyni.

4.4 Voda v jeskyni

Poslední oblast, kterou se pokusím rozebrat, je voda v jeskyním prostředí. Zde právě probíhá srážení kalcitu z přesycené vody. Atmosféra jeskyně je podobná té vnější, takže je zde znatelný rozdíl parciálního tlaku CO_2 proti horninovému prostředí. Také zde záleží na provětranosti jeskyně. Její atmosféra se dokonce mění i v závislosti na ročním období. (1)

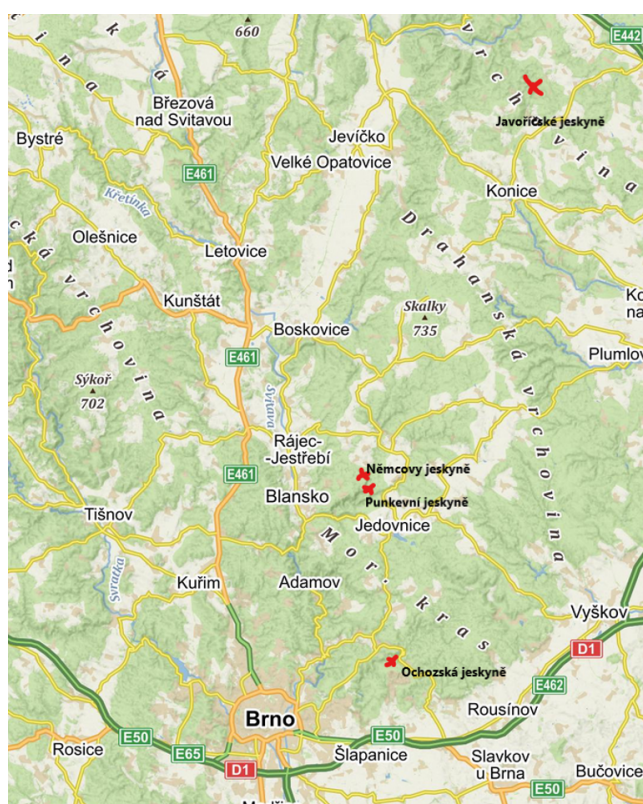
V tabulce 4.3 uvádím mineralizaci vody sebrané ze skapů. Metody sbírání vody jsou různé a i podle toho se mění nasycení a to zejména u vápníku. Voda sbíraná těsně u výpusti je logicky nasycenější než ta sebraná až pod skapem.

| mmol/l | G-skap PET2 | G-jezíčko | Š-skap S2 | K-skap E2 | K-skap O | H-skap |
|-------------|-------------|-----------|-----------|-----------|----------|--------|
| Na^+ | 0,153 | 0,177 | 0,1 | 0,09 | 0,051 | 0,091 |
| K^+ | 0,009 | 0,022 | 0,02 | 0,018 | 0,01 | 0,015 |
| Mg^{2+} | 0,11 | 0,109 | 0,04 | 0,045 | 0,025 | 0,035 |
| Ca^{2+} | 2,934 | 1,495 | 5,1 | 4,409 | 2,481 | 4,833 |
| Cl^- | 0,026 | 0,029 | 0,3 | 0,09 | 0,102 | 0,197 |
| SO_4^{2-} | 0,1 | 0,111 | 0,2 | 0,361 | 0,279 | 0,402 |
| NO_3^- | 0,157 | 0,06 | 0,1 | 0,045 | 0,081 | 0,06 |
| HCO_3^- | 5,246 | 3,838 | 8,6 | 8,115 | 4,262 | 0,514 |

Tabulka 4.3: Skapová voda

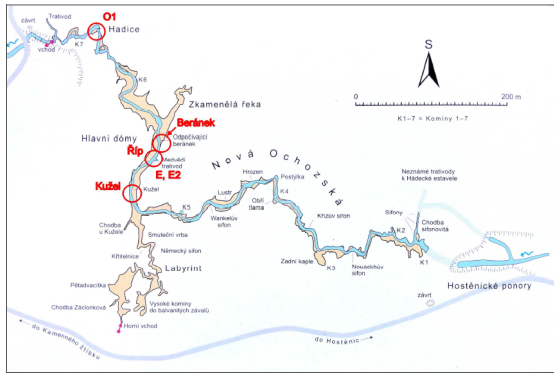
5 Použitá data

Abych mohl své modely co nejlíže přiblížit realitě, porovnávám je s naměřenými hodnotami převzatými ze závěrečných prací. V této kapitole se je budu snažit porovnat, najít jejich podobnosti i rozdíly a vysvětlit je. Na mapě 5.1 je vidět umístění zkoumaných jeskyní.

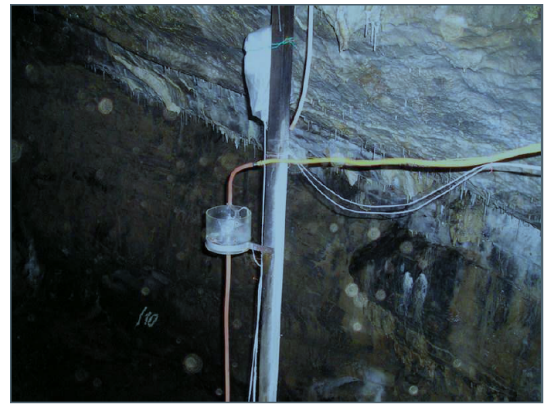


Obrázek 5.1: Poloha jeskyní, výřez z turistické mapy (8)

První soubor naměřených dat jsem získal z diplomové práce Kamase (5), který spolupracoval s Vysokou (1). Ten je naměřil v Ochozské jeskyni a v jejím okolí nad ní. V Ochozské jeskyni, která se nachází v jižní části Moravského krasu, bylo naměřeno několik různých skapů. Data mám ze skapu E2 a O. Skap O je jezírko a je sebrán až po částečném vysrážení kalcitu. Naopak skap E2 je brán přímo u výtoku ze skály - viz obr. 5.3, ještě než se stihne voda setkat se zdejší atmosférou, je tudíž logicky nasycenější (170 mg/l). Bohužel jsou data odečtená z grafu, ale vzhledem ke způsobu využití jsou tyto hodnoty dostatečné.



Obrázek 5.2: Ochozská jeskyně. Převzato z (1)



Obrázek 5.3: Skap E2. Převzato z (1)

Další hodnoty, se kterými budu pracovat přebírám z diplomové práce Gregorové (6). Tyto hodnoty byly brány z Němcovy jeskyně, která se nachází u Suchdolu v severní části Moravského krasu. Na rozdíl od Ochozské jeskyně je tato daleko menší a nachází se asi jen 13 m pod povrchem. V jeskyni byla změřena chemičita skapu PET 2 a souhrnného skapu NJ. Krápníky v této jeskyni nedosahují zdaleka takových rozměrů jako v Ochozské jeskyni, ale mají většinou pouze formu krátkých brček (viz obr. 5.4, 5.5). Také rozdíl nasycení vody kalcitem je o něco menší (117 mg/l).



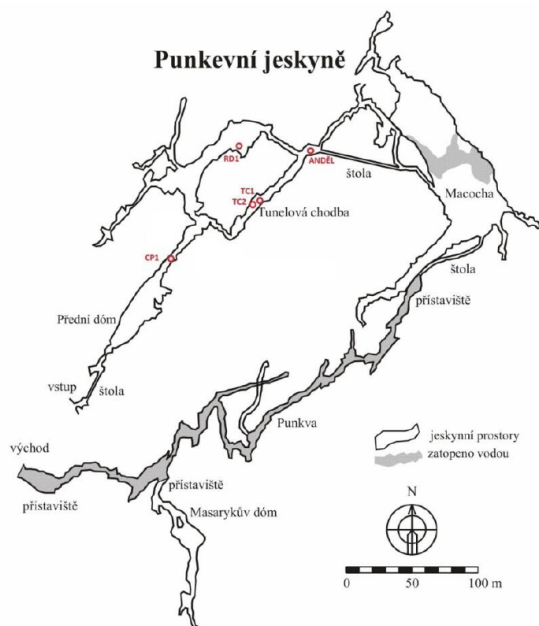
Obrázek 5.4: PET 2. Převzato z (6)



Obrázek 5.5: NJ - jezírko. Převzato z (6)

V Punkevní jeskyni měřila vydatnost a chemicitu skapů Hradská (7). Punkevní jeskyně, poblíž známé propasti Macocha, se nachází také v severní části Moravského krasu. Tato jeskyně je hluboko pod zemí, tudíž doba zdržení vody je zde delší a nejsou zde moc velké výkyvy v průtoku vody. Skapy TC1 a TC2 vykazují relativně stálou vydatnost s jarními hodnotami 51 a 39 kapek/min, na podzim skapy vykazovaly nižší vydatnosti 32 a 7 kapek/min. Naměřené hodnoty koncentrace vápníku se pohybují zhruba od 110 do 140 mg/ml.

Na obrázcích 5.6 a 5.7 je umístění skapů v Punkevních jeskyních a krápník Anděl, ze kterého byl jeden skap odebrán.



Obrázek 5.6: Punkevní jeskyně. Převzato z (7)

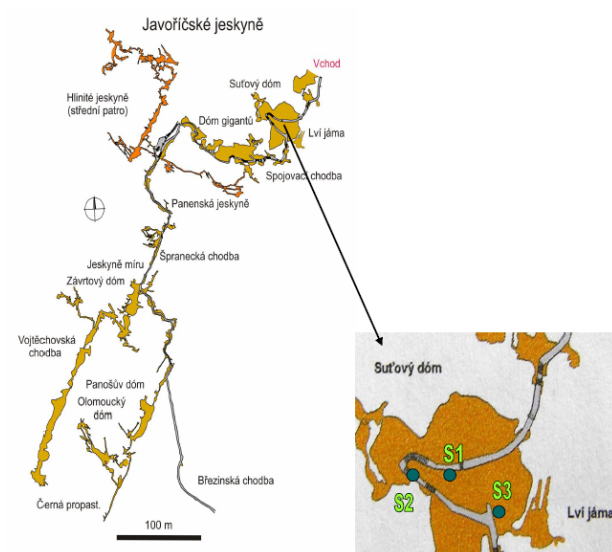


Obrázek 5.7: Anděl - Punkevní jeskyně. Převzato z (9)

Poslední sbírku skapových dat jsem přebral od Šustkové (10), která měřila v Javoříčských jeskyních. Stejná data používal pro své modely i Holman (11). Javoříčské jeskyně se nacházejí již mimo Moravský kras v Zábřežské vrchovině. Tato oblast je ale také bohatá na vápenec a hloubka a zavodněnost jeskyně je ideální pro krasové jevy. Chemicitu měřila Šustkové (10) na třech skapech S1, S2 a S3.

- S1 - Skapová voda ze stalaktitu „Bažantí kořist” na stalagmit „Ledovec”.
- S2 - Skapávající voda z brčka ze stropu pod schody.
- S3 - Voda skapávající ze stalaktitu přes chodník od „Křtitelnice” na stalagmit.

Všechny tyto skapy se nacházejí v takzvaném Suřovém dómu - viz obr. 5.9 a 5.8.



Obrázek 5.8: Javoříčské jeskyně. Převzato z (10)



Obrázek 5.9: Ledovec. Převzato z (9)

6 Geochemie krasových jevů

6.1 Karbonátový systém

Existují tři nejdůležitější rezervoáry zastoupení oxidu uhličitého.

- V atmosféře, kde se nachází asi 0,04% objemu.
- Vázané v pevné podobě, v karbonátech a vápencových horninách.
- Rozpuštěné karbonátové látky v oceánských vodách.

Jejich vzájemné přechody a interakce účinně regulují a stabilizují pH přírodních vod a dalších významných systémů jako jsou půdy. Je tedy i velice důležitý pro krasové jevy. (12)

Na obrázku 6.1 je vidět rozpouštění oxidu uhličitého ve vodě za vzniku kyseliny uhličité, která disociuje na H^+ a CO_3^{2-} . Pokud jsou v roztoku i kladné ionty jako Ca^{2+} , tak se při přesycení vody tvoří $CaCO_3$, který se vylučuje z roztoku ve formě kalcitu. Tento proces může za určitých podmínek probíhat i v obou směrech. Výsledný systém musí vždy dojít k rovnováze s okolním prostředím. (12)

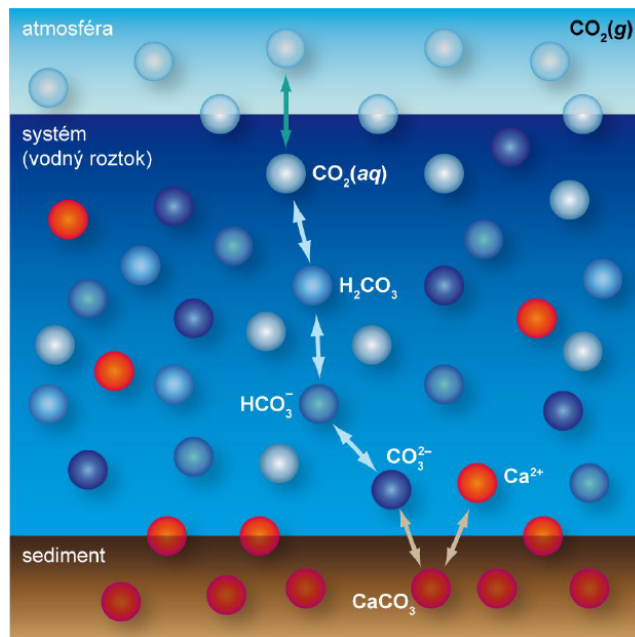
6.2 Rozpouštění vápence

Voda se postupně s rostoucí koncentrací CO_2 nasycuje a dochází k rozpouštění vápence. Rychlost rozpouštění je dána aktivitou všech chemických látek, které se v systému nacházejí. Chemicky se způsob rozpouštění kalcitu ve vodě popíše několika rovnicemi.

- $CaCO_3 + H^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^-$
- $CaCO_3 + H_2CO_3 \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2HCO_3^-$
- $CaCO_3 + H_2O \rightleftharpoons Ca^{2+} + HCO_3^- + OH^-$

Tyto rovnice probíhají oboustranně a dostávají vodu do rovnovážného stavu. Podmínky v hornině, při zvýšeném tlaku CO_2 podporují produkty na pravé straně, takže se zvyšuje počet iontů Ca^{2+} a HCO_3^- . (4)

Vybral jsem jeden skap od každého z autorů a vytvořil v programu The Geochemist Workbench modely, jak velká by mohla být rozpustnost vápence při různých



Obrázek 6.1: Karbonátový systém, převzato z (12)

fugacitách CO_2 a to 1%, 3%, 5%, 10% . Do programu React jsem zadal data z příslušné vody (srážky, lyzimetr) a změnil jsem fugacitu CO_2 - viz obr. 6.2. Do modelů jsem postupně přidával 3 mmol kalcitu a z vygenerovaného grafu 6.4 pak odečítal výsledky složení vody. Pro tento model používám data z lyzimetru L60 a fugacitu CO_2 měním na 5%.

| Basis | Reactants | Command | Results |
|-------------------------------|----------------|---------|-------------------|
| constraints on initial system | | | |
| | H2O | 1.0 | free kg solvent |
| | H+ | | pH charge balance |
| | CO2(g) ↔ HCO3- | 0.05 | fugacity |
| | SO4-- | 0.36 | mmol/kg |
| | NO3- | 0.05 | mmol/kg |
| | Na+ | 0.033 | mmol/kg |
| | Ca++ | 1.6 | mmol/kg |
| | Cl- | 0.067 | mmol/kg |
| | K+ | 0.013 | mmol/kg |
| | Mg++ | 0.033 | mmol/kg |

add delete

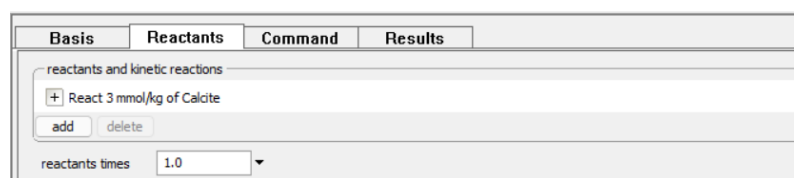
time start 0.0 day end 0.0 day

temperature constant 10 C heat capacity: fluid 1 cal/g/C minerals .2 cal/g/C

density auto g/cm3 TDS chlorinity

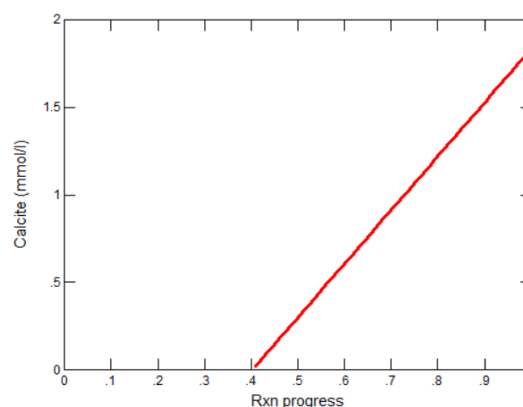
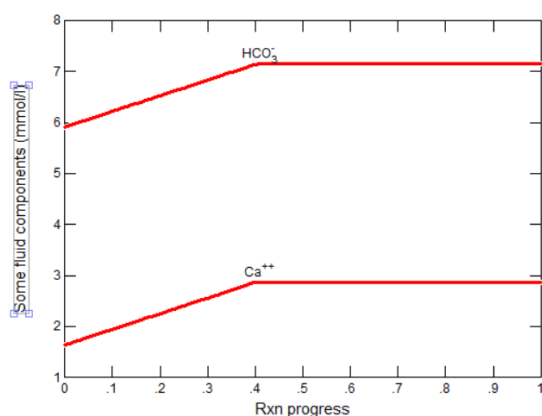
Obrázek 6.2: React - Zadání počáteční koncentrace jednotlivých prvků - L60

Teplota 100 m pod povrchem kolísá mezi 8–14 °C a spolu s hloubkou stoupá. (13). Jeskyně, se kterými pracuji, se nachází převážně o něco výše, zadávám tedy hodnotu 10 °C. I kdyby se skutečná hodnota mírně odchylovala, vznikne nejistota,



Obrázek 6.3: React - Reactants - Zadání množství postupně přidávaných látek

kvůli nízké závislosti rozpouštění na teplotě, minimální.



Obrázek 6.4: Gtplot - Změna koncentrace vápníku a uhličitánů

Obrázek 6.5: Gtplot - Přebytek nerozpouštěného kalcitu

Na grafu 6.4 lze vidět přírůstek množství rozpuštěného vápníku a uhličitánů v závislosti na postupu rozpouštění. Jelikož kalcitu přidávám více, než je voda schopna za daných podmínek pojmout, tak se přírůstek zastaví a kalcit se již nerozpouští - viz graf 6.5. Podobně jsem postupoval i u ostatních modelů rozpouštění se změnou fugacity.

| pCO ₂ [atm] | Kamas - L60 [mmol/l] | Hradská - srážky [mmol/l] | Gregorová - L30 [mmol/l] | Šustková [mmol/l] |
|---------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1% | 1,75 | 0,58 | 1,43 | - |
| 3% | 2,34 | 1,5 | 2,15 | - |
| 5% | 2,82 | 2,2 | 2,7 | - |
| 10% | 3,8 | 3,3 | 3,7 | - |
| skap | 4,41 | 2,93 | 2,93 | 4,7 |

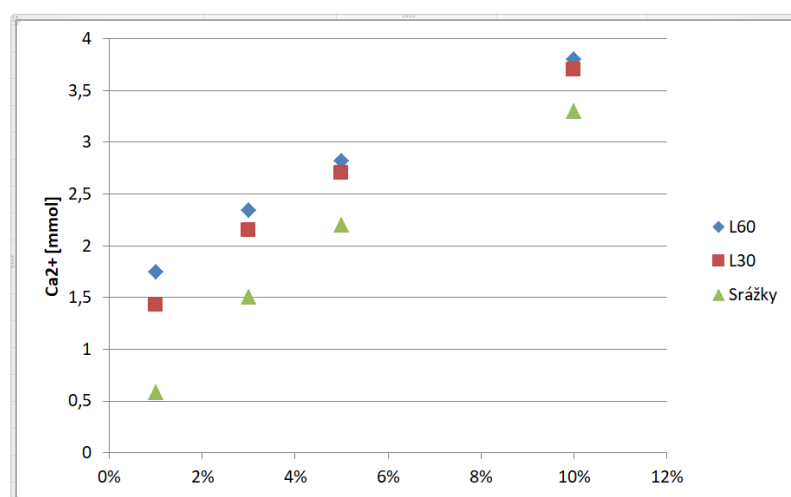
Tabulka 6.1: Rozpuštěné množství vápníku při změně fugacit CO₂ a naměřené množství na skapu

Z modelů jsem vytvořil tabulky 6.1 a 6.2 rozpustnosti kalcitu s přírůstkem vápníku a uhličitánů. Spíše než místo odběru, zde beru za důležité jeho formu. Zatímco u Kamase (5) a Gregorové (6) jde o vodu z lyzimerů (L60,L30) u Hradské jsem

| pCO ₂ [atm] | Kamas - L60 [mmol/l] | Hradská - srážky [mmol/l] | Gregorová - L30 [mmol/l] | Šustková [mmol/l] |
|---------------------------|-------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1% | 3,83 | 1,15 | 2,7 | - |
| 3% | 5,55 | 3,15 | 4,52 | - |
| 5% | 7,15 | 4,92 | 6,18 | - |
| 10% | 10,9 | 8,9 | 10 | - |
| skap | 8,11 | 5,14 | 5,25 | 8,6 |

Tabulka 6.2: Rozpuštěné množství uhličitany při různých fugacitách CO₂ a naměřené množství na skapu

použil vodu srážkovou. I toto počáteční nastavení má vliv, a proto se zejména u nižších fugacit nasycenost odlišuje. Voda z lyzimetrů, která je již částečně nasycená, se dostává na vyšší mineralizaci, než voda srážková - viz obr. 6.6 a 6.7. U Šustkové jsem žádný počáteční údaj nenašel, proto uvádím pouze nasycení ze skapu.



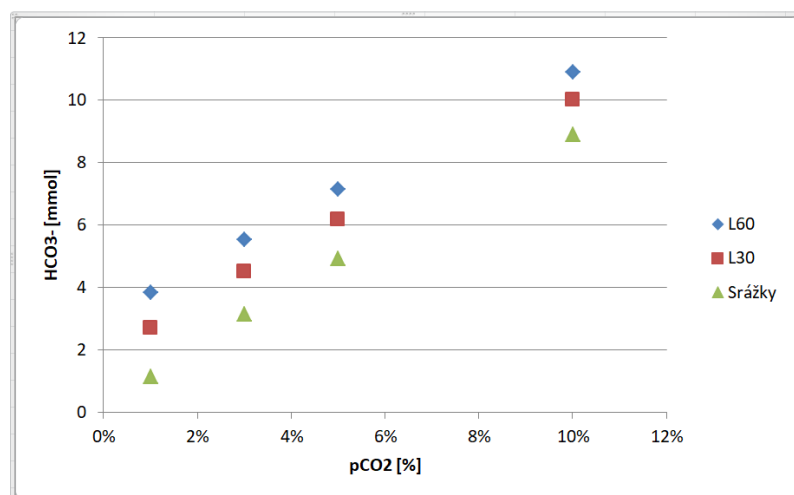
Obrázek 6.6: Rozpuštěné množství vápníku v závislosti na pCO₂

Z rešerše jsem zjišťoval, na kolik mohou být tyto fugacity reálné. V kapitole o parciální tlaku CO₂ rozebírám různé vlivy na její velikost. Každý skap je ale specifický, a proto musím zohlednit podmínky zvlášť.

Pro skap E2 z měření Kamase a Vysoké jsem z tabulky 7.1 vyčetl obsah CO₂ ve vodě, která vytéká v jeskyni a sbírá se ještě před kontaktem s atmosférou. Také hloubka nesaturované zóny nad tímto skapem, dokládá fugacitu kolem 5%.

Naopak pro skap PET2 od Gregorové, který se nachází v povrchové jeskyni, fugacita pravděpodobně tak vysoká nebude a můžu počítat pouze s hodnotami do 3%.

Na skapu TC2 z Punkevních jeskyní jsem nenašel způsob sběru skapové vody. Vzhledem k hodnotám, velikosti krápníků a hloubce, ve které se tento skap nachází, se mi zdají hodnoty nasycenosti nízké a odpovídají spíše vodě sebrané až po částečném vysrážení kalcitu. Skap TC2 je možné považovat za reprezentativní z hlediska



Obrázek 6.7: Rozpuštěné množství uhličitánů v závislosti na pCO₂

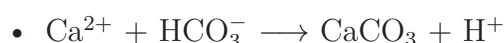
vývoje chemismu skapů, protože není ovlivněn předchozím odplyněním a vysrážením kalcitu v epikrasu. (7)

Skap S1 ze Suťového dómu má podobnou charakteristiku jako skap E2, uvažuji u něj tedy stejnou fugacitu oxidu uhličitého a to 5 %.

Hodnotu 10%, která by se nejvíce shodovala s reálnými výsledky, je podle zjištěných údajů nepravděpodobná. Uvádím ji pouze pro představu a z teoretických důvodů.

6.3 Srážení kalcitu

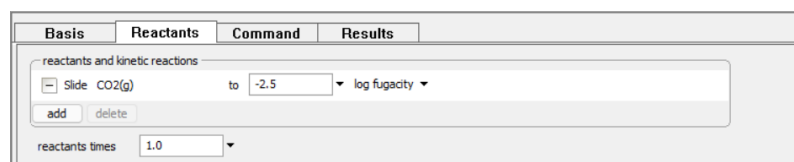
Jakmile voda dotече do jeskyně a setká se s tamní atmosférou, dostane se do nerovnovážného stavu a začne vylučovat kalcit podle rovnice: (4)



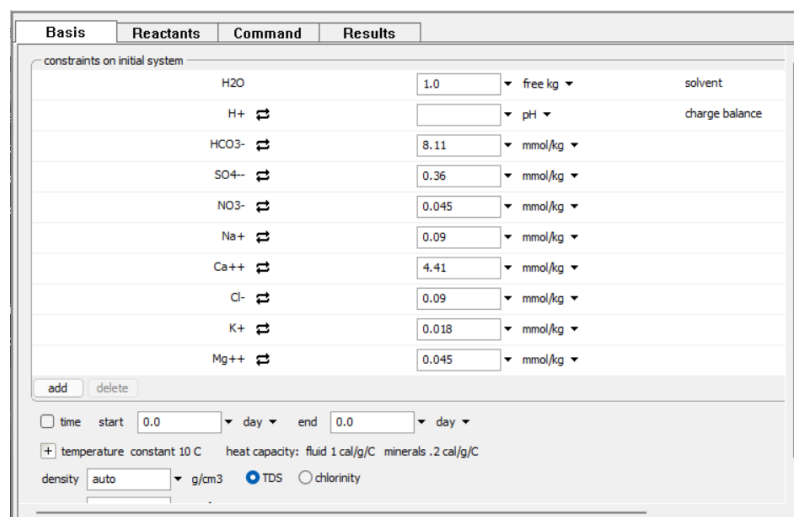
Jeskynní atmosféra není vždy stejná a podléhá několika podmínkám. Závisí převážně na provětranosti jeskyně, ale existují i rozdíly fugacity CO₂ vzhledem k ročnímu období. Každou vodu, kterou budu pro srážení používat, tedy podrobím logaritmické fugacitě od -2,5 do -3,5, což odpovídá asi 0,35% až 0,035% koncentrace CO₂.

Pro srážení jsem do programu React zadal data ze skapové vody a v záložce Reactants postupně snižoval logaritmus fugacity CO₂ v horninové vodě na -2,5 viz obr. 6.8. Z vygenerovaného grafu 6.11 jsem odečítal množství kalcitu, které se z vody vyloučilo. Data v modelu 6.9 jsou ze skapu E2.

Graf 6.11 zobrazuje průběh vysrážení pevného kalcitu. Z grafu lze vyčíst, že voda není již na začátku modelu v rovnováze, proto se kalcit vysráží ještě před snižováním fugacity CO₂. Stejnou situaci lze vidět na grafu 6.10, kde je počátek koncentrace vápníku a uhličitánů menší než v naměřených datech.



Obrázek 6.8: React - Reactants postupná změna fugacity CO₂



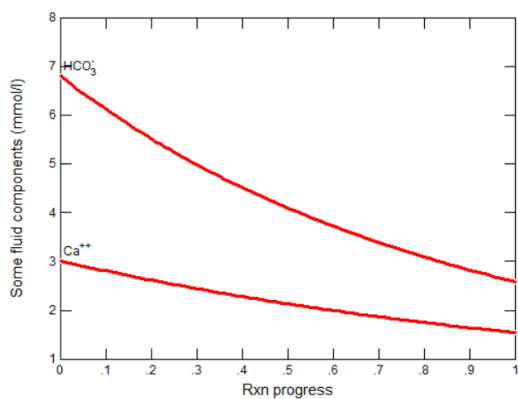
Obrázek 6.9: React - Počáteční data ze skapu E2

Každý skap jsem upravoval o data, která jsem získal ze změny fugacit při rozpouštění. Měnil jsem jen ionty Ca²⁺ a HCO₃⁻. Údaje o vysrážení jsem místo mmol/l tentokrát uváděl v mg/l, abych mohl podle intenzity skapů vypočítat teoretický nárůst během určitého období, v mém případě 100 let. Do modelů nezapojuji kinetiku, takže jsou výsledky pouze orientační a nadhodnocené. Jde mi totiž hlavně o kvantitu a poměry vysrážení.

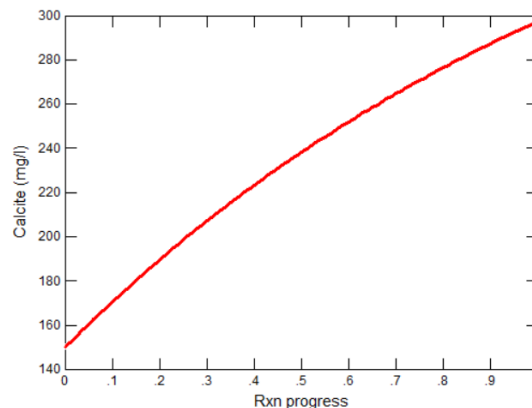
| pCO ₂ [atm] | Ca ²⁺ [mmol/l] | HCO ₃ ⁻ [mmol/l] | fug. 10 ^{-2,5} [mg/l] | fug. 10 ⁻³ [mg/l] | fug. 10 ^{-3,5} [mg/l] | Nárůst [kg] |
|---------------------------|------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| 1% | 1,75 | 3,83 | 25 | 67 | 95 | 53 |
| 3% | 2,34 | 5,55 | 85 | 128 | 156 | 180,2 |
| 5% | 2,82 | 7,15 | 135 | 178 | 205 | 286,2 |
| 10% | 3,8 | 10,9 | 230 | 275 | 305 | 487,6 |
| skap | 4,41 | 8,11 | 297 | 340 | 370 | 629,6 |

Tabulka 6.3: Srážení na skapu E2. Nárůst krápníku je pro fugacitu CO₂ 10^{-2,5}.

V tabulce 6.3 jsem se zabýval hodnotami z rozpouštění z lyzimetru L60. Ve sloupcích 4-6 jsou hodnoty vysrážení kalcitu při změně logaritmu fugacity na -2,5/-3/-3,5. V posledním sloupci je hodnota nárůstu krápníku za předpokladu, že by na něm veškerý kalcit zůstal. Tato hodnota je spočítána pro snížení logaritmu fugacity CO₂ na -2,5. Váha výsledného nárůstu je počítána z průměrného průtoku. Vysoká

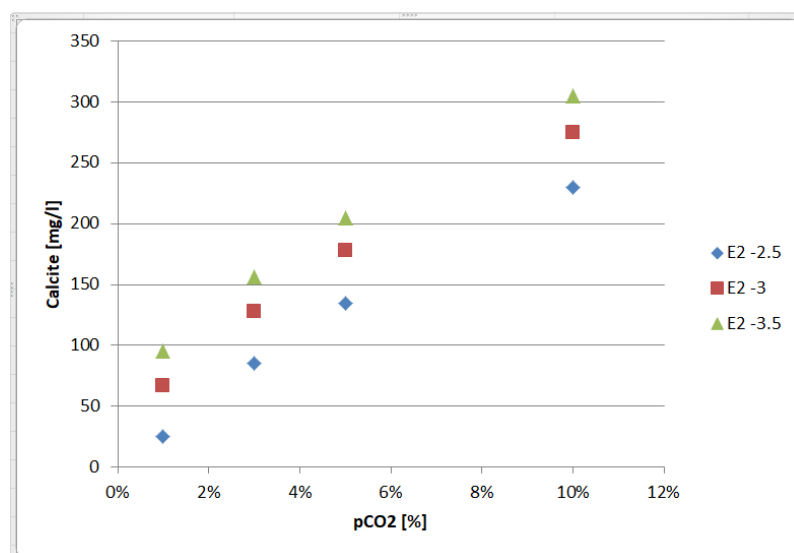


Obrázek 6.10: Pokles koncentrace vápníku a uhličitánů



Obrázek 6.11: Množství vysráženého kalcitu

(1) udává, že pro tento skap platí hodnota 2,42 l/h. Graf 6.12 zobrazuje rozdíly vysrážení kalcitu v závislosti na vstupní fugacitě CO_2 při rozpouštění a na fugacitě CO_2 v jeskyni.



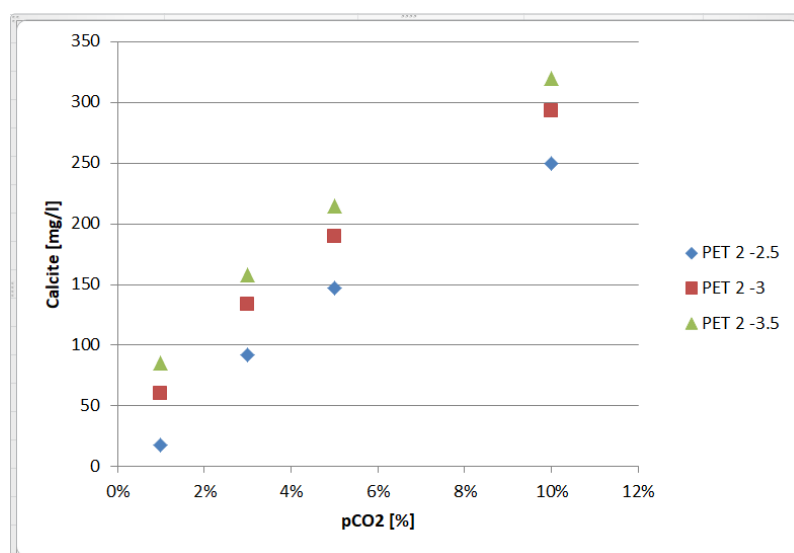
Obrázek 6.12: Srážení podle změny fugacity na skapu E2

Pro skap PET 2 jsem sestavil obdobnou tabulku jako pro E2. Nejvíce se tento skap odlišuje v průtoku vody, ten je pouze sezónní a pohybuje se asi jen kolem hodnoty 3,7 l/rok. Hodnota výsledného nárůstu je proto počítána pouze v gramech a vzhledem k možnému kolísání průtoku v průběhu staletí ještě méně přesná.

U Hradské jsem narazil na počítání objemu průtoku v kapkách, jelikož nikde neuvádí jak velké množství představuje jedna kapka počítám ze standardem 0,05 ml na kapku. Kapky na skapu TC2 měřila v podzimním a jarním období, přičemž na jaře zaznamenala 39 kapek/min a na podzim pouze 7 kapek/min. Počítám s průměrem, který představuje 23 kapek/min což je 69 ml/h.

| pCO ₂ [atm] | Ca ²⁺ [mmol/l] | HCO ₃ ⁻ [mmol/l] | fug. 10 ^{-2,5} [mg/l] | fug. 10 ⁻³ [mg/l] | fug. 10 ^{-3,5} [mg/l] | Nárůst [g] |
|---------------------------|------------------------------|---|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| 1% | 1,43 | 2,7 | 18 | 60 | 85 | 6,66 |
| 3% | 2,15 | 4,52 | 92 | 134 | 158 | 34,04 |
| 5% | 2,7 | 6,18 | 147 | 190 | 215 | 54,39 |
| 10% | 3,7 | 10 | 250 | 293 | 320 | 92,5 |
| skap | 2,93 | 5,25 | 172 | 215 | 240 | 63,64 |

Tabulka 6.4: Srážení na skapu PET 2, Nárůst krápníku je pro fugacitu CO₂ 10^{-2,5}.



Obrázek 6.13: Srážení podle změny fugacity na skapu PET 2

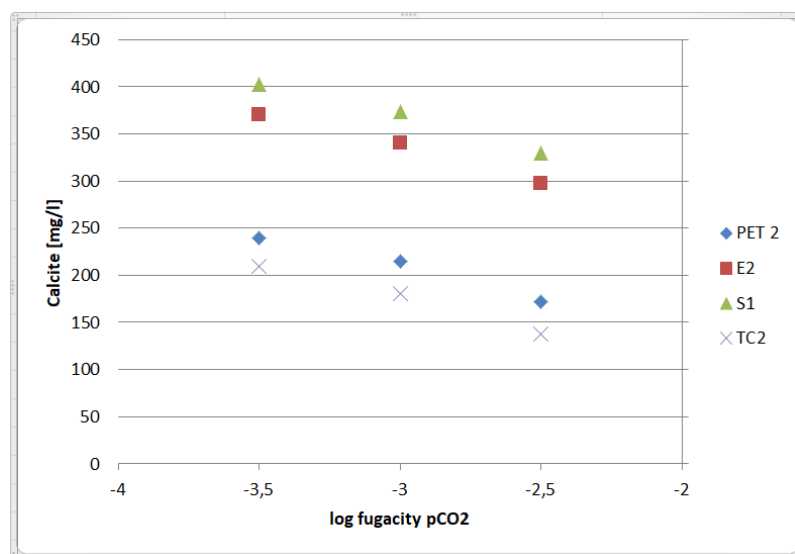
Jelikož je zřejmé, že hodnoty rozpouštění ze srážkové vody jsou méně nasycené. Došlo by při jejich použití k nepřesnému výsledku. Nechci ani používat vodu z lyzimetru z jiné oblasti, přestože by měla být podobná.

Podobně postupuji i u skapu S1, ze kterého nemám žádné hodnoty rozpouštění. Sestrojil jsem tedy pouze tabulku 6.5, kde tvořím modely srážení jen pro naměřená data ze skapů. Průměrný průtok skapu S1 za celé sledované období je 1,2 l/h.

| Skapy | Ca ²⁺ [mmol/l] | HCO ₃ ⁻ [mmol/l] | fug.10 ^{-2,5} [mg/l] | fug.10 ⁻³ [mg/l] | fug.10 ^{-3,5} [mg/l] | Nárůst [kg] |
|-------------|------------------------------|---|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------|
| Hradská TC2 | 2,93 | 5,14 | 138 | 181 | 210 | 8,34 |
| Šustková S1 | 4,7 | 8,6 | 330 | 374 | 403 | 369,9 |

Tabulka 6.5: Srážení kalcitu - skap TC2 a S1

Graf 6.14 zobrazuje množství kalcitu vyloučeného z vody pro všechny skapy. Výsledky jsou uvedeny z dat skapových vod. Je zde sledován poměr vysrážení mezi skapy a také vliv koncentrace CO₂ v jeskyni.



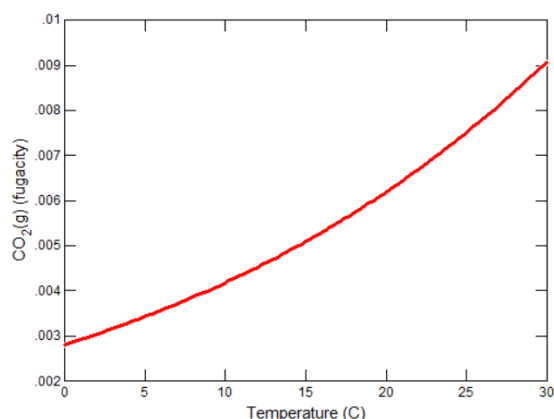
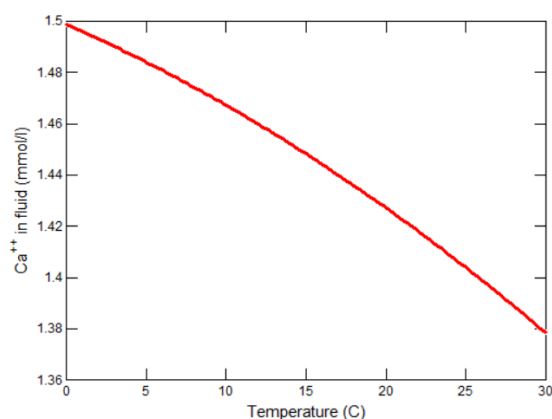
Obrázek 6.14: Srážení podle změny fugacity na skapech

7 Vliv na rozpustnost kalcitu

Hlavním problémem mých modelů je rozpouštění kalcitu v již nasycené vodě, proto se v této kapitole věnuji různým možnostem, které by pomohly větší rozpustnosti.

7.1 Teplota

V programu GWB jsem zkusil rozpustnost kalcitu v závislosti na teplotě. Navzdory očekávání jsem zjistil, že se kalcit v tomto systému rozpouští s rostoucí teplotou spíše hůře - viz obr. 7.1. Důvodem je tlak vznikajícího plynu pozorovaného na grafu 7.2. Hodnota $p\text{CO}_2$ při 0 °C odpovídá přibližně 0,0028 atm a při 30 °C 0,0091 atm.



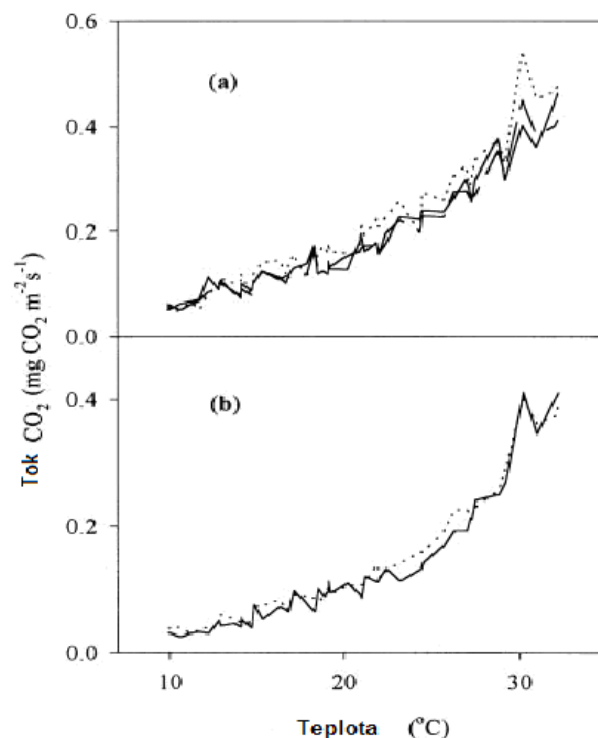
Obrázek 7.1: Pokles koncentrace vápníku v závislosti na teplotě

Obrázek 7.2: Fugacita CO₂ v závislosti na teplotě

Jediná oblast, kde se vyšší teplota projeví, je tedy půda - viz obr. 7.3. Činnost mikroorganismů je totiž spojena s teplotou a její vyšší množství produkuje CO₂.

7.2 Parciální tlak CO₂

V této sekci budu rozebírat vliv a velikost parciálního tlaku CO₂. Přítomnost oxidu uhličitého v půdě je určena převážně teplotou, vlhkostí, biologickou aktivitou půdních mikroorganismů, ale i hloubkou půdního profilu. To, který z činitelů se podílí nejvyšší mírou, závisí také na geografickém umístění a typu půdy. Zkusím tedy popsat jeho tvorbu v Moravském krasu.



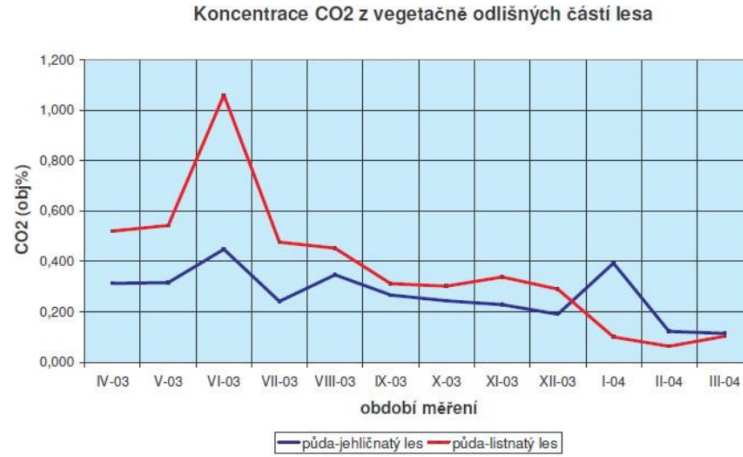
Obrázek 7.3: Závislost půdního CO₂ na teplotě, převzato z (1)

Jak již bylo řečeno, je teplota jedním z hlavních faktorů ovlivňujících CO₂ v půdě. Obecně platí, že čím větší je teplota, tím lépe se daný plyn tvoří. Hranicí pro stoupání fugacity CO₂ je 32-40 °C, při kterém mikroorganismy snižují svoji činnost nebo dokonce umírají. Teplota půdy bývá vyšší než teplota vzduchu, jelikož v noci čerpá teplo ze spodnějších vrstev Země. (14)

Vlhkost půdy ovlivňuje půdní CO₂ hlavně v tropickém podnebí při velmi vysoké koncentraci. Pro náš model je tedy zanedbatelná. Vlhkost může však pomáhat jako forma izolace proti úniku CO₂ do atmosféry. (1)

Dalším velmi důležitým měřítkem pro obsah plynu je respirace půdy, což obnáší hlavně dýchání kořenů, biochemické oxidace půdy, organickou hmotu a činnost mikroorganismů. Jejich aktivita je ale velmi závislá na teplotě, takže se tyto parametry také prolínají. Kromě teploty je také důležité okolní prostředí. Na louce a na poli bývají hodnoty vyšší než v lese. V půdě listnatých lesů bývá větší koncentrace plynného oxidu uhličitého než v půdě lesů jehličnatých - viz obr. 7.4. Vrstva humusu nebo tlejícího listí je také velice nápomocná.

Jako poslední parametr uvedu hloubku půdního profilu. S rostoucí hloubkou se zvyšuje i parciální tlak CO₂ - viz obr. 7.5. Nárůst pak probíhá i v epikrasu a v nesaturované zóně.

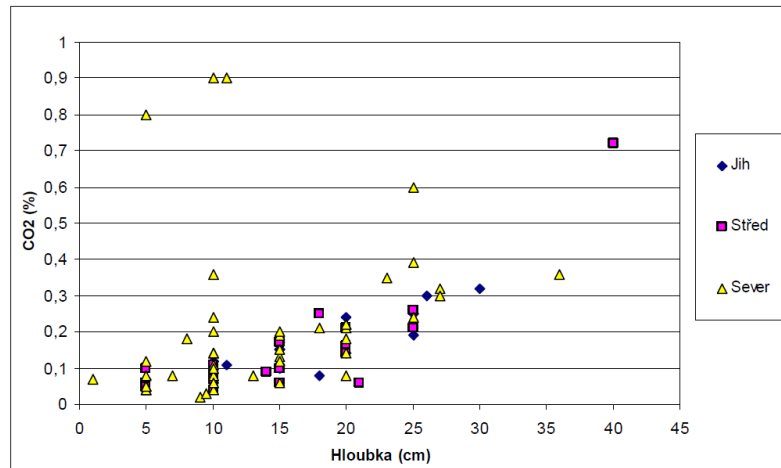


Obrázek 7.4: Koncentrace pŕdního CO₂ v listnatém a jehličnatém lese, pŕevzato z (7)

7.2.1 Zjištĕné hodnoty pCO₂

Nejdŕležitĕjší hodnoty zmĕřenĕho parciálního tlaku, jsou pro mĕ hodnoty z pŕdy a z nesaturované zóny. Zajímá mĕ ale i parciální tlak CO₂ z jeskynĕ, ať už kvŕli srážení nebo nasycenosti vytĕkající vody.

Vysoká (1) mĕřila CO₂ jednorázovými i stabilními sondami v pŕdĕ a získala spíše nižší hodnoty fugacity kolem 10^{-2,5}. Podle namĕřených hodnot lze poukázat i na tendenci zvyšující se hodnoty parciálního tlaku se zvyšující hloubkou - viz obr. 7.5. Źádný sezónní trend v pŕběhu mĕření zaznamenanĕ nebyl. Fugacitu CO₂ mĕřila také z vody na skapech. Všechny hodnoty jsou uvedeny v tabulce 7.1.



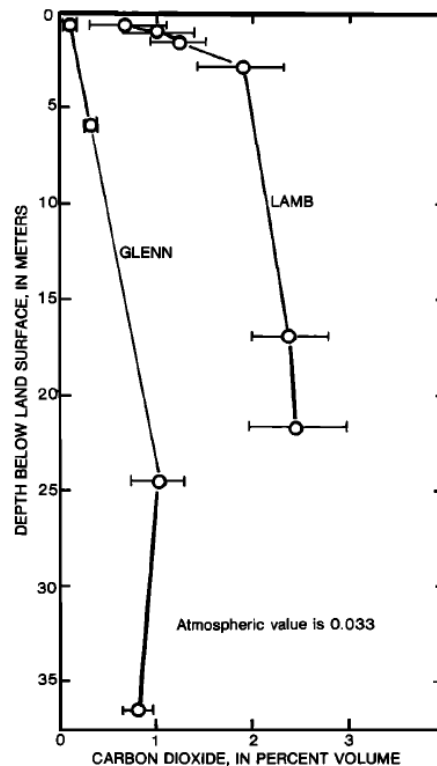
Obrázek 7.5: Vývoj pCO₂ v pŕdĕ, pŕevzato z (1)

Skapové vody jsou v rovnováze s obsahem CO₂ v řádu jednotek % (E okolo 5 % CO₂, vybrané skapy v jeskyni 2,4 %). Nižší vypočtené obsahy CO₂ pro skap O jsou zpŕsobeny odplynĕním pŕed vzorkováním. (1)

| Objekt | | Počet hodnot | Průměr [%] | MAX [%] | MIN [%] | směrodatná odchylka |
|------------|---------------|--------------|------------|---------|---------|---------------------|
| Půdní zóna | L0 | 8 | 0,1 | 0,41 | 0 | 0,16 |
| | L10 | 1 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 0,02 |
| | L15 | 6 | 0,06 | 0,11 | 0,02 | 0,04 |
| | L60 | 4 | 0,54 | 0,89 | 0,09 | 0,29 |
| Skapy | O | 5 | >0,77* | >0,41* | >1,51* | 0,43 |
| | E | 10 | 5,25 | 6,46 | 3,16 | 0,93 |
| | Ostatní skapy | 3 | >2,42* | >0,59* | >4,17* | 1,46 |

Tabulka 7.1: Obsah CO₂ v částech systému, převzato a upraveno z (1)

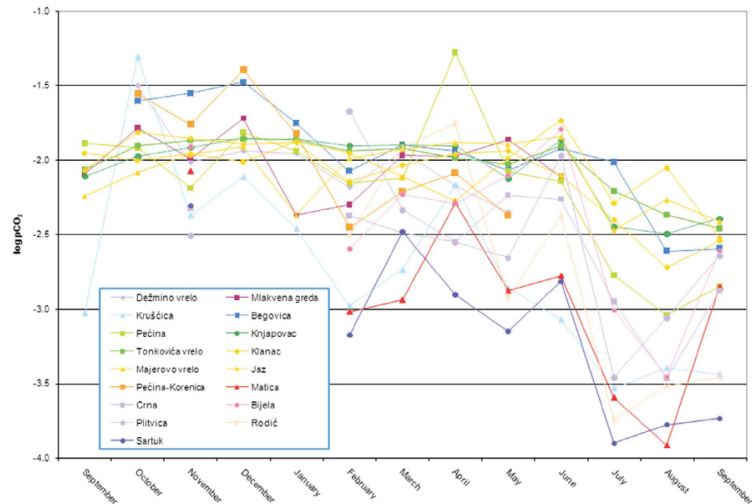
Z porovnání vypočtených hodnot je zřejmé, že v epikrasu lze očekávat daleko vyšší obsahy CO₂ než v půdě. Ke stejnému výsledku došli Wood a Petraitis (15), když měřili parciální tlak CO₂ až do hloubky 36 m pod povrchem - viz obr. 7.6. (1)



Obrázek 7.6: Vývoj pCO₂ v závislosti na hloubce, převzato z (15)

Renault a Reberski (16) uvádí desetinásobný nárůst koncentrace CO₂ v hloubce 8 – 9 m oproti povrchu při měření v krasové oblasti v Chorvatsku - viz. obr. 7.7. (1)

Parciální tlak CO₂ v jeskyni se pohybuje v létě kolem 10^{-2,88} atm a od listopadu do dubna byl minimální kolem 10^{-3,55} atm. (17)



Obrázek 7.7: Logaritmus $p\text{CO}_2$ v závislosti na ročním období a místě měření, převzato z (16)

7.3 Přítomnost jiných minerálů

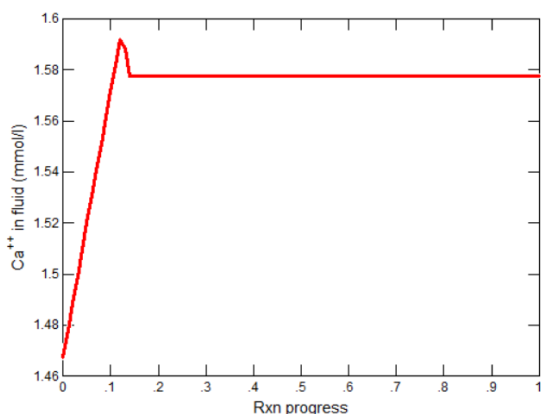
Kromě kalcitu je vápenec minoritně složen i z jiných minerálů, zejména pak z dolo-
mitu, sideritu, křemenu a jílových minerálů. Kromě těchto příměsí se mohou v kra-
sových oblastech nacházet i jiné minerály, které mohou pomoci rozpouštění. Pro
své modely jsem nejdříve použil minerály, které by se v oblasti mohly nacházet -
viz tab. 7.2. Velkou otázkou je pro mě sádrovec, který poměrně hodně napomáhá
rozpouštění, ale nemohu doložit, že se v těchto oblastech skutečně nachází. V jeho
prospěch napovídá i zvýšení koncentrace síranů.

| Minerál | chem. vzorec |
|----------|---|
| Siderit | FeCO_3 |
| Křemen | SiO_2 |
| Dolomit | $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, |
| Pyrit | FeS_2 |
| Sádrovec | CaSO_4 |
| Kaolinit | $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ |
| Halit | NaCl |

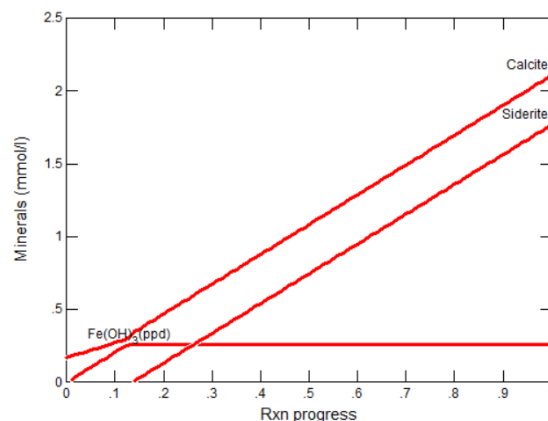
Tabulka 7.2: Minerály použité v modelech

Minerály jsem vyzkoušel nejdříve po jednom pouze s kalcitem, abych viděl jejich
účinnost a zjistil, jestli mají na daný systém nějaký vliv. Modely rozpouštění jsem
vytvořil z vody z lyzimetru L60. Srážení některých materiálů jsem zakázal, z důvodu
doby jejich přeměny. Místo nich se v reálném čase pravděpodobněji vysráží minerály
jiné. Zakázal jsem tyto minerály: tridymit, chalcedon, křemen, dolomit-ord, dolomit-
dis, dolomit, magnetit, goethit a hematit.

Většina z minerálů neměla na rozpouštění žádný nebo pouze nepatrný vliv. Podle očekávání pomáhaly nejvíce minerály s obsahem iontů Ca^{2+} a CO_3^{2-} , což platí pro sádrovec a siderit. Sádrovec dopadl v celém pokusu zdaleka nejlépe, v roztoku se mi podařilo rozpustit necelých 20 mmol při normálních podmínkách.

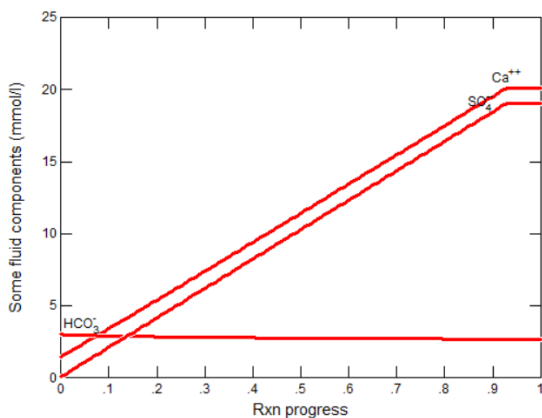


Obrázek 7.8: Koncentrace vápníku při přidávání sideritu

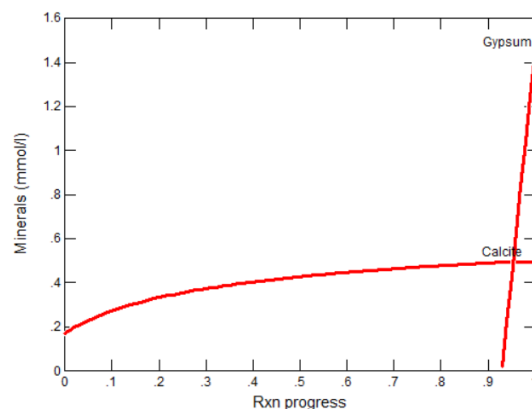


Obrázek 7.9: Přírůstek minerálů při přidávání sideritu a kalcitu

Na grafu 7.8 lze vidět nárůst koncentrace vápníku po přidání sideritu. Jelikož byla počáteční hodnota koncentrace Ca^{2+} 1,6 mmol/l, tak nižší hodnota začátku znamená, že aby se roztok dostal do rovnováhy, musí se nejdříve vyloučit kalcit. To lze vidět i na grafu 7.9, kde kalcit nezačíná na nule. Kromě kalcitu se průběžně rozpouští i siderit až do bodu, kdy už je roztok přesycen a začne v roztoku zůstávat, kalcit se v tomto bodě také přestane rozpouštět.



Obrázek 7.10: Koncentrace vápníku, síranů a uhličitánů při přidávání sádrovce



Obrázek 7.11: Přírůstek minerálů při přidávání sádrovce

Graf 7.10 ukazuje obdobně nárůst koncentrace vápníku, síranů a uhličitánů. Růst vápníku přestane až po nasycení sádrovcem. Kalcit, který v tomto modelu ani nepřidávám, se jako v předchozím grafu částečně vysráží na začátku a pak dále pomalu

přibývá v důsledku dalšího srážení. Po nasycení sádrovcem se už žádný kalcit nesráží - viz obr. 7.11.

8 Diskuze

Ve své práci jsem popsal způsob vytváření krápníků v krasových jeskyních. Svými modely se pokouším tento proces doložit a zdůvodnit. Nyní se zamyslím, nakolik jsem se s nimi přiblížil reálným hodnotám.

Základem pro modelování jsou hlavně hodnoty z analýz vody. Zdroje jsem sbíral z různých prací o podobných tématech. Měření srážkové a půdní vody lze monitorovat celkem jednoduše. S rostoucí hloubkou je ale těžší sehnat relevantní data, i vzhledem z důvodu specifické atmosféry pod zemí. Musím zde tedy vycházet z rozdílu skapové a půdní vody a zjistit, jakým způsobem se voda o kalcit nasytí. Data z hlubšího lyzimetru by mohla být pro vstupní modely rozpouštění ještě prospěšnější.

Vysvětlením nasycení vody je z větší části parciální tlak CO_2 . Od Vysoké mám maximální hodnotu z vody vytékající do jeskyně 6,46 %, v průměru pak 5,25 %. Za úvahu stojí, jestli se nemohla voda částečně odplynit ještě před změřením a nemohla být hodnota ještě vyšší. Domnívám se ale, že tomu data z nesaturované zóny spíše neodpovídají. Například křivka z grafu 7.6, která ukazuje ve 21 m hodnoty CO_2 okolo 3 %, má spíše logaritmický nárůst, takže hodnoty přes pět procent nelze předpokládat ani v hloubce 72 m (hodnota mocnosti nesaturované zóny nad skapem E). Na druhou stranu si myslím, že biom v Moravském krasu by mohl být pro zvětrávání půdy přívětivější než půdy Texasu.

Jelikož nejsem první, kdo se touto tematikou zabývá, snažil jsem se svými modely navazovat na své předchůdce. Jako první inspiraci jsem bral modely Holmana (11), který se zabýval stejnou problematikou. V jeho modelech rozpouštění dokázal nasytit vodu o dostatek kalcitu při fugacitě 10 %, o které ale sám uvádí, že je pravděpodobně nadhodnocená.

Hradská (7) popisuje změny složení vody podle tabulky 8.1. Celkem zajímavým způsobem k tomu používá inverzní modelování, kterým nechává program PHREEQC dopočítat rozdíly mezi srážkovou a skapovou vodou. Podmínky v horninové vodě zde určuje postupným navyšováním koncentrace CO_2 .

I tento model mě přiměl zkusit zařadit do modelů kromě kalcitu i jiné minerály, které by se mohly nacházet v Moravském krasu. Většina z nich neměla na rozpustnost žádný vliv, s výjimkou sideritu a sádrovce. Ve vodě se za normálních podmínek dokázalo rozpustit téměř 20 mmol/l sádrovce, což znamená zhruba čtyřnásobek hodnoty vápníku oproti hodnotě změřené na skapu. S vápníkem se rozpouštěly do systému ještě sírany, kterými Hradská (7) dokládá přítomnost sádrovce. Otázkou ale zůstává, nakolik by tato voda dokázala v jeskyni kalcit srážet. Siderit pomáhal jen nepatrně, takže jsem jeho schopnosti blíže nezkoumal.

| Vstupy | Výstupy |
|---------------------------|-------------|
| Voda-srážky | Voda-skap |
| 2,538 Mg-kalcit | |
| 0,1737 halit | |
| 0,3908 sádrovec | 0,09362 NaX |
| 0,04681 MgX ₂ | |
| 2,626 CO ₂ (g) | |

Tabulka 8.1: Inverzní model rozpouštění z programu PHREEQC, zpracováno podle (7), Značka X představuje místa výměny kationtů.

Kromě minerálů a $p\text{CO}_2$ jsem zkoušel zakomponovat i vliv teploty. Navzdory mému očekávání se rozpustnost při vyšší teplotě trochu zmenšila. Důvodem je tlak plynu v uzavřeném systému beze styku s atmosférou.

V modelech rozpouštění jsem dostal odlišné výsledky nasycení při použití jiného druhu vstupní vody. Mineralizovaná voda z půdy dokáže vstřebat více kalcitu než srážková voda. Důležitá je i počáteční koncentrace vápníku, která je i v půdě na celkem vysoké hodnotě.

V modelech srážení jsem opět navazoval na Holmana (11) a mé modely fungují na podobném principu. Do modelů jsem nezapojil kinetiku, takže si jsem vědom nadhodnocených výsledků. Kvůli rozdílů fugacit v závislosti na provětranosti jeskyně, uvádím objem vysrážení pro logaritmus fugacity -2,5 až -3,5.

Podle objemu vody jsem pak ze zjištěných dat vypočítal množství kalcitu, které by se mohlo vyloučit na krápníku za 100 let. Výpočet, přestože je pouze orientační, umožňuje kvantitativně porovnat moje data z rozpouštění s daty naměřených ze skapů.

Z výsledku srážení na skapu E2, vychází hodnota možného nárůstu krápníku z mého modelu o 286 kg. Ačkoli tato hodnota nedosahuje teoretické hodnoty nárůstu 630 kg, která vychází ze srážení kalcitu z vody na skapu, můžu říct, že si obě hodnoty přibližně odpovídají v řádu a proto tento model zčásti vysvětluje krasovou tvorbu. Obdobně na tom byl i skap PET 2 s hodnotami 34 g a 64 g.

9 Závěr

Jeden z cílů této bakalářské práce bylo pochopení geochemie krasových jevů. Sestrojil jsem koncepční model a popsal prostředí v Moravském krasu, ze kterého mám data analýzy vody. Podle naměřených dat jsem postupně probral prostředí, kde se voda mineralizuje. Všechny tyto získané informace jsem pak aplikoval na vybrané skapy z Ochozské, Němcovy, Punkevní a Javoříčské jeskyně. Každý skap je trochu odlišný, ale tvorba krápníků probíhá stejným způsobem.

Z těchto skapů jsem vytvořil modely rozpouštění a srážení se změnou fugacity CO_2 za využití programu The Geochemist's Workbench. V modelech jsem používal data z lyzimetru pro rozpouštění a data ze skapové vody pro srážení, kterou jsem upravil o výsledky rozpouštění. Modely jsem porovnal s naměřenými daty skapové vody.

Za standardních podmínek se kalcit dokázal do vody rozpouštět asi jen do množství 1,5 mmol/l. Pro dosažení lepších výsledků jsem změnil fugacitu CO_2 . Zkoušel jsem ji měnit až do 10 %, kde jsem dostal do vody 3,7 - 3,8 mmol/l vápníku, takže téměř tolik, jako bylo změřeno na skapu - 4,4 mmol/l. Jako reálnou fugacitu CO_2 , ale označuji podle půdních podmínek a rozsahu nenasycované zóny hodnoty od 3 % do 6 %. Což odpovídá rozpouštění vápníku 2,3 - 2,85 mmol/l, rozdíl v nasycení oproti skapu se tak zvýší na 1,5 - 2 mmol/l.

Výsledky srážení jsem rozdělil podle množství rozpouštěného vápníku a rozdílu fugacity CO_2 oproti jeskyni. Výsledky jsem opět porovnal se změřenými daty ze skapů, které jsem podrobil stejné jeskynní atmosféře. Vysrážení probíhalo při jeskynní atmosféře s logaritmem fugacity CO_2 -2,5 až -3,5. U skapu TC2 a S1 jsem zjišťoval jen vysrážení z měřených dat.

- E2 - Při 2,8 mmol/l vápníku a 7,15 mmol/l uhličitanů se z vody vysráželo 135 mg/l kalcitu. Při použití skapové vody se vysráželo 297 mg/l.
- PET 2 - při 2,15 mmol/l vápníku a 4,52 mmol/l uhličitanů se z vody vysráželo 92 mg/l kalcitu. Při použití skapové vody se vysráželo 172 mg/l.
- TC2 - Ze skapové vody se vysráželo 138 mg/l kalcitu.
- S1 - Ze skapové vody se vysráželo 330 mg/l kalcitu.

Hlavním problémem je vysvětlení obsahu rozpouštěného vápníku v horninové vodě mezi lyzimetrem a jeskyní. Rozebral jsem proto vlivy, které pomáhají rozpustnosti kalcitu:

- Teplota - Se zvyšující se teplotou se z důvodu vyloučení plynů rozpustí kalcitu méně. Její vliv je ale pouze nepatrný.
- Parciální tlak CO₂ - Se zvyšováním tlaku se rozpustí kalcitu znatelně více. Je zde, ale problém v ověření a reálnosti použitých hodnot.
- Minerály v systému - Většina minerálů nemá na rozpouštění vliv. Výjimkou je sádrovec, ale není jisté, jestli se v prostředí skutečně nachází.

Ačkoli nebyl proces zcela zdůvodněn, posunul jsem problematiku rozpouštění na uspokojivou úroveň. Množství rozpuštěného kalcitu ve skapové vodě a rozsah následného srážení odpovídá alespoň řádově mým modelům.

Během studování dokumentů a tvoření modelů jsem kromě pochopení krasových systémů zjistil i mnoho dalších zajímavých věcí, které souvisí s mojí prací jen okrajově. Například zjištění způsobu mineralizace atmosférické vody nebo zdržení vody v podzemí.

Fungování přírody a zejména koloběhu vody je nesmírně složitá záležitost a tato práce mě přiměla zamyslet se, jak mohl tak dokonalý systém vzniknout. V průběhu koloběhu vody existuje určitě mnoho jiných otazníků a fascinujících věcí, z čehož tvorba krápníků je pouze zlomkem.

Na konec bych rád zapřemýšlel o tom, v čem je má práce nedostatečná a jak by bylo možné své modely vylepšit a ještě více přiblížit realitě. Myslím, že dalším postupem by měla být konzultace s krasovým geologem, který se zabývá touto problematikou nebo má blízko ke krasovým jevům. Dále bych chtěl blíže prozkoumat vápenec, který se nachází v Moravském krasu a případně porovnat po chemické stránce horninu z povrchu s horninu z jeskyně.

Těmito kroky bych chtěl dále podpořit a třeba ještě vylepšit moje dosavadní hypotézy. Dalším možným postupem by mohlo být i rozšíření o jeskyně mimo Moravský kras a rozebrat například dolomitové jeskyně. Také by mohlo být zajímavé ověření růstu krápníků v jeskyních s růstem spočítaným podle modelů.

Použitá literatura

- [1] VYSOKÁ, Helena. *Charakter proudění a střední doba zdržení doba zdržení vody nenasycené zóně nad Ochozskou jeskyní (Moravský kras) [online]*. 2012. Dostupné také z: <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/45211>. Doktorská disertační práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědná fakulta ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky. Vedoucí práce Jiří BRUTHANS.
- [2] ZATLOUKALOVÁ, I. *Sedimentárně petrografická charakteristika púd Moravského krasu ve vztahu k recentním krasovým procesům*. 2006. Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, MU Brno. Vedoucí práce Jindřich ŠTELCL.
- [3] AOPK. *Geologie*. Agentura ochrany přírody a krajiny České republiky, 2022. Dostupné také z: <https://moravskykras.ochranaprirody.cz/charakteristika-oblasti/geologie/>.
- [4] PAČES, Tomáš. *Úvod do hydrogeochemie*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009.
- [5] KAMAS, Jiří. *Studium proudění vod a geochemických procesů v nenasycené zóně karbonátového a solného krasu [online]*. 2016. Doktorská disertační práce. Univerzita Karlova. Vedoucí práce Jiří BRUTHANS.
- [6] GREGOROVÁ, Anita. *Výzkum nenasycené zóny v severní části Moravského krasu*. 2012. Diplomová práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědná fakulta ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky. Vedoucí práce Jiří BRUTHANS.
- [7] HRADSKÁ, Miluše. *Modelování procesů v zóně epikarstu v oblasti Punkevních jeskyní*. 2016. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci. Vedoucí práce Ondřej ŠRÁČEK.
- [8] Seznam.cz. Dostupné také z: <https://mapy.cz/turisticka?x=16.7128594&y=49.4432172&z=10>.
- [9] WIKIPEDIA. *Javoříčské jeskyně*. Agentura ochrany přírody a krajiny České republiky, 2021. Dostupné také z: https://cs.wikipedia.org/wiki/Javo%C5%99%C3%AD%C4%8Dsk%C3%A9_jeskyn%C4%B.

- [10] ŠUSTKOVÁ, Martina. *Vztah dynamiky a složení jeskynních skapových vod [online]*. 2010. Dostupné také z: https://is.muni.cz/th/b5ter/MS_Javoricke_jeskyne_2010.pdf. Diplomová práce. MASARYKOVA UNIVERZITA, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. Vedoucí práce Jiří FAIMON.
- [11] HOLMAN, Jaromír. *Užití balíku The Geochemist's Workbench pro modelování reakcí mezi roztoky a horninou*. 2014. Ročníkový projekt. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Ing. Jan ŠEMBERA.
- [12] ZEMAN, Josef. *Základy geochemického modelování*. 2010.
- [13] ŠAFANDA, Jan. *Teplo z nitra Země*. VESMÍR, spol. s r. o., 2008. Dostupné také z: <https://vesmir.cz/cz/casopis/archiv-casopisu/2008/cislo-9/teplo-z-nitra-zeme.html>.
- [14] SOBKOVÁ, Barbora. *Denní cyklus CO₂ v půdách*. [B.r.]. Rešerše. Masarykova univerzita Brno. Vedoucí práce Jiří FAIMON.
- [15] WARREN W. WOOD, MICHAEL J. PETRAITIS. *Origin and Distribution of Carbon Dioxide in the Unsaturated Zone of the Southern High Plains of Texas*. 1984. Dostupné také z: <https://agupubs.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1029/WR020i009p01193>.
- [16] WARREN W. WOOD, MICHAEL J. PETRAITIS. *An estimation of groundwater type and origin of the complex Karst catchment using hydrological and hydrogeochemical parameters: A case study of the Gacka river springs*. 2009. Dostupné také z: https://www.researchgate.net/publication/38117867_An_estimation_of_groundwater_type_and_origin_of_the_complex_Karst_catchment_using_hydrological_and_hydrogeochemical_parameters_A_case_study_of_the_Gacka_river_springs.
- [17] CHRISTOPH SPÖTL Ian J. Fairchild, Anna F. Tooth. *Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): Implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves*. 2005. Dostupné také z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001670370400969X?via%5C%3Dihub>.
- [18] ŠUSTKOVÁ, Martina. *JAVOŘÍČSKÉ JESKYNĚ: DYNAMIKA A MINERALIZACE SKAPOVÝCH VOD [online]*. 2008. Dostupné také z: <https://is.muni.cz/th/ka4jf/>. Bakalářská práce. MASARYKOVA UNIVERZITA, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA. Vedoucí práce Jiří FAIMON.
- [19] KAMAS, Jiří. *Vliv využití území na transport rozpuštěných látek v nenasaturované zóně krasu: Studium stabilních izotopů a chemizmu*. 2008. Dostupné také z: <https://dspace.cuni.cz/bitstream/handle/20.500.11956/81831/140051441.pdf?sequence=1>. Diplomová práce. Univerzita Karlova. Vedoucí práce Jiří BRUTHANS.