

**UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI**

**PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA**

**KATEDRA GEOLOGIE**

**HYDROCHEMICKÁ A PETROCHEMICKÁ CHARAKTERISTIKA  
JESKYNĚ CYRILKA V MORAVSKOSLEZSKÝCH BESKYDECH**

diplomová práce

**Bc. Klára Malinčíková**

Environmentální geologie (N1201)

prezenční studium

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

Odborný konzultant: Mgr. Monika Ličbinská, Ph.D.

Olomouc 2015

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

V Olomouci dne 20.6.2015

### Poděkování

V první řadě bych chtěla poděkovat vedoucí diplomové práce Ing. Ladě Hýlové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a poskytnutí materiálů. Zvláštní poděkování patří Mgr. Monice Ličbínské, Ph.D. za odbornou konzultaci při vypracování této práce a RNDr. Petru Hekerovi, Ph.D. za pomoc při práci v laboratoři. Dále děkuji RNDr. Janu Lenartovi z organizace ZO-01 ČSS ORCUS Bohumín za spolupráci, pomoc a cenné rady při náročném odběru vzorků vod v jeskyni. Zvláštní poděkování si zaslouží rodiče za jejich podporu během doby mého studia.

## **Bibliografická identifikace:**

**Jméno a příjmení autora:** Bc. Klára Malinčíková

**Název práce:** Hydrochemická a petrochemická charakteristika jeskyně Cyrilka v Moravskoslezských Beskydech

**Typ práce:** Diplomová práce

**Pracoviště:** Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci

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

**Rok obhajoby práce:** 2015

**Abstrakt:** Pseudokrasové jeskyně mají zvláštní charakter, protože jejich vznik neprobíhá v karbonátových horninách. Jeskyně Cyrilka je pseudokrasovou jeskyní nacházející se v Moravskoslezských Beskydech a její vznik úzce souvisí s tektonickou činností. Přesto se v některých částech jeskyně nalézají malá tenká brčka, jež jsou projevem krasovějících procesů. Analýza vody může objasnit hydrologické a hydrogeologické pochody probíhající v jeskyni. Výzkum procesů krasovění v pseudokrasu je velmi ojedinělý. Klastické sedimenty (pískovce, slepenec) jsou soudržné díky pojivu, jehož tmel může být vápnatý. Procesy krasovění pro ně nejsou typické, i přesto k nim za určitých podmínek může dojít. Na základě těchto informací bylo nutné se zaměřit na dynamiku procesů probíhajících v jeskyni.

**Klíčová slova:** pseudokras, Moravskoslezské Beskydy, slezská jednotka, pískovec, slepenec, geochemické modelování, speciace, PHREEQC, silikátová analýza, Granova metoda.

**Počet stran:** 73

**Jazyk:** Český jazyk

## **Bibliographical identification:**

**Author's first name and surname:** Bc. Klára Malinčíková

**Title:** Hydrochemic and Petrochemic Characteristic of the Cave Cyrilka in Moravskoslezské Beskydy Mountains

**Type of thesis:** Master's thesis

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

**Supervisor:** Ing. Lada Hýlová, Ph.D.

**The year of presentation:** 2015

**Abstract:** Pseudokarst caves are special, because their formation doesn't occur in karst rocks. Cyrilka is pseudokarst cave located in the Moravskoslezské Beskydy Mts. and its emergence is closely related to tectonic activity. Nevertheless, in some parts of the cave they found small thin straws, which are a manifestation of karst processes. Chemical analysis of water can clarify the hydrological and hydrogeological processes taking place in the cave. Research karst processes in pseudokarst is very rare. Clastic sediments (sandstones, conglomerates) are consistent through the binder, the putty can be limy. Karst processes are not typical for them, even though they may occur under certain conditions. On the basis of this information it was necessary to focus on the dynamics of the processes taking place in the cave.

**Key words:** pseudokarst, Moravskoslezské Beskydy Mountains, silesian unit, sandstone, conglomerate, geochemical modeling, speciation, PHREEQC, silicate analysis, Gran's methode.

**Number of pages:** 73

**Language:** Czech language

## OBSAH

<b>1. ÚVOD</b> .....	<b>7</b>
<b>2. GEOLOGICKÁ STAVBA MORAVSKOSLEZSKÝCH BESKYD</b> .....	<b>8</b>
2.1. GODULSKÝ VÝVOJ SLEZSKÉ JEDNOTKY .....	10
2.2. GEOMORFOLOGIE OBLASTI.....	11
2.3. HYDROLOGICKÉ A HYDROGEOLOGICKÉ PODMÍNKY V OBLASTI .....	12
2.4. PETROGRAFIE GODULSKÉHO VÝVOJE SLEZSKÉ JEDNOTKY .....	13
2.5. PSEUDOKRASOVÁ JESKYNĚ CYRILKA .....	15
<b>3. DEFINICE KRASU A PSEUDOKRASU</b> .....	<b>15</b>
3.1. PROJEVY KRASOVĚNÍ .....	17
3.2. KARBONÁTOVÉ MINERÁLY.....	18
3.3. DEFINICE pH.....	19
<b>4. KARBONÁTOVÝ SYSTÉM</b> .....	<b>19</b>
4.1. ROVNOVÁHA V KARBONÁTOVÉM SYSTÉMU .....	20
4.2. OTEVŘENÝ KARBONÁTOVÝ SYSTÉM.....	20
4.3. UZAVŘENÝ KARBONÁTOVÝ SYSTÉM.....	21
4.4. SOUČIN ROZPUSTNOSTI.....	21
4.5. TERMODYNAMICKÉ VELIČINY V KARBONÁTOVÉM SYSTÉMU .....	21
4.5.1. INDEX NASYCENÍ .....	21
4.5.2. ALKALITA .....	22
4.5.3. ACIDITA.....	22
<b>5. SPEKTROFOTOMETRIE</b> .....	<b>24</b>
5.1. VYBRANÉ IONTY V PŘÍRODNÍCH VODÁCH .....	25
<b>6. GEOCHEMICKÉ MODELOVÁNÍ</b> .....	<b>28</b>
<b>7. METODIKA</b> .....	<b>29</b>
7.1. TERÉNNÍ ČÁST.....	29
7.2. LABORATORNÍ ČÁST .....	32
7.2.1. ANALÝZA VODY .....	32
7.2.2. MIKROSKOPIE HORNIN .....	34
7.2.3. SILIKÁTOVÁ ANALÝZA.....	34
7.2.4. GEOCHEMICKÉ MODELOVÁNÍ .....	35

<b>8. CHEMICKÉ SLOŽENÍ VODY Z JESKYNĚ, SRÁŽKOVÉ VODY A HORNIN Z JESKYNĚ CYRILKA .....</b>	<b>36</b>
8.1. SPEKTROFOTOMETRIE A ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROFOTOMETRIE .....	36
8.2. SILIKÁTOVÁ ANALÝZA.....	41
8.3. VÝVOJ pH.....	42
8.4. STANOVENÍ ALKALITY VODY .....	43
8.4.1. GRANOVA METODA .....	43
8.5. SATURAČNÍ INDEXY .....	46
<b>9. ROVNOVÁŽNÉ MODELOVÁNÍ.....</b>	<b>49</b>
<b>10. NORMATIVNÍ SLOŽENÍ HORNIN.....</b>	<b>60</b>
<b>11. DISKUZE.....</b>	<b>61</b>
<b>12. ZÁVĚR.....</b>	<b>66</b>
<b>13. POUŽITÁ LITERATURA.....</b>	<b>68</b>

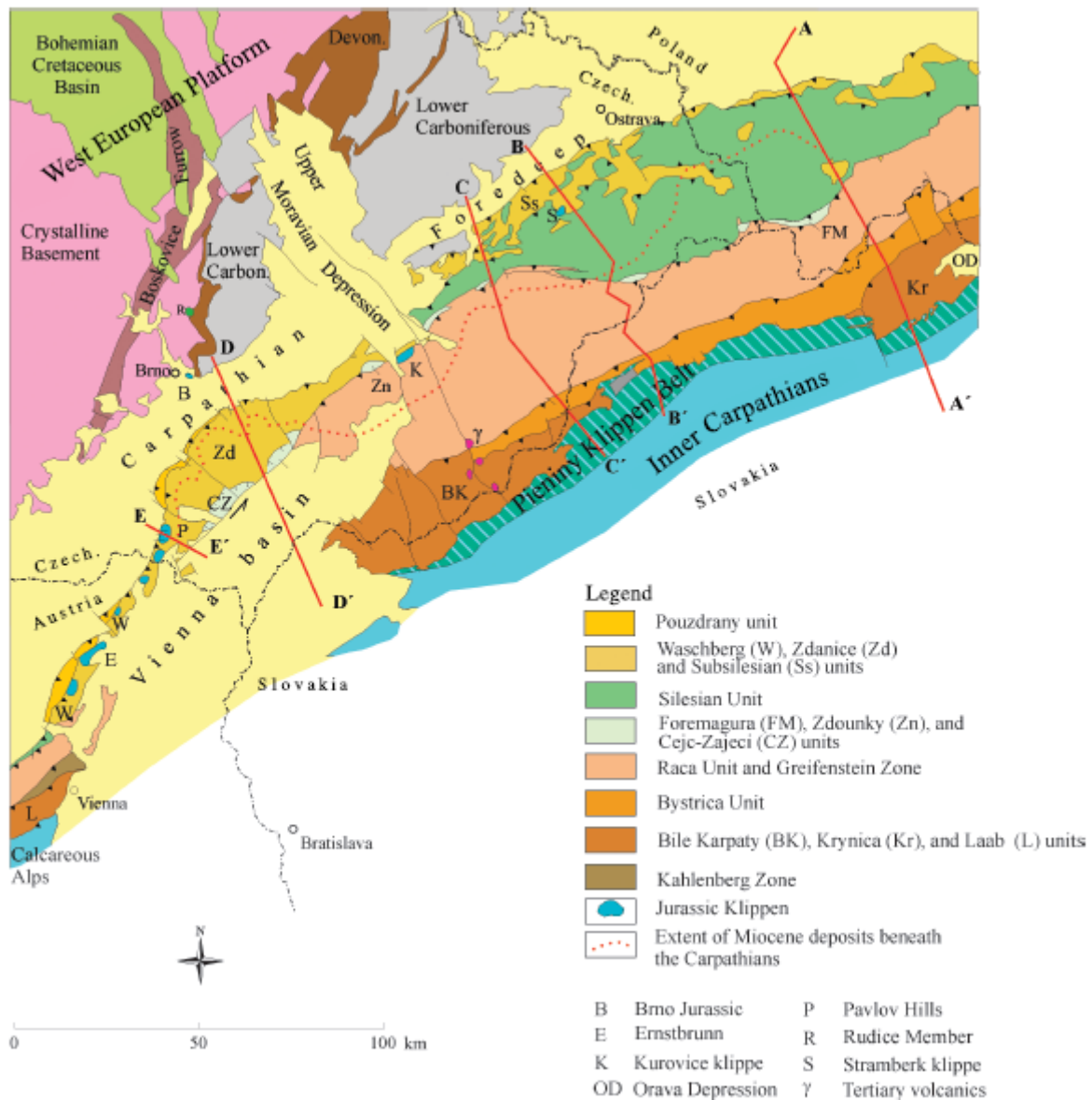
# 1. ÚVOD

Pseudokrasové jeskyně mají zvláštní charakter, jelikož jejich vznik probíhá v nekarbonátových horninách. Jeskyně Cyrilka je pseudokrasovou jeskyní nacházející se v Moravskoslezských Beskydech a její vznik úzce souvisí s tektonickou činností. V jeskyni neustále probíhají různé geologické procesy, mezi něž patří rozšiřování puklin a možné jsou i procesy krasovění. V jeskyni byla již dříve objevena brčka, která jsou produktem krasovění v nekarbonátových horninách. Jeskyně je z velké části tvořena pískovci a slepenci, jejichž pojivem je vápenný tmel. Ten se může ve styku s vodou vyluhovat a může dojít k rozpouštění minerálů. Při tomto rozpouštění se voda obohacuje o určité minerály či složky a stává se mineralizovanou. Rekonstrukce probíhajících procesů je možné analyzovat pomocí geochemického modelování. Rovnovážné geochemické modelování nám zprostředkovává představu, zda ve studované vodě dochází k rozpouštění či srážení minerálů a udává hodnoty nabožení vody.

Cílem této práce je v první řadě určení chemismu vod v jeskyni a srážkové vody v oblasti Pusteven. V jeskyni budou studovány vody stékající po puklinách horninových masívů a voda z jezírka. Druhým bodem je určení, zda dochází ke srážení či rozpouštění jednotlivých složek ve vodě a zde je voda v jeskyni obohacená vůči srážkové vodě v oblasti. Voda prolínající určitým horninovým prostředím se může obohatit o minerály a složky nacházející se v horninách, zejména v pojivu. Z těchto výsledků lze určit, zda v pseudokrasové jeskyni dochází k procesům krasovění.

## 2. GEOLOGICKÁ STAVBA MORAVSKOSLEZSKÝCH BESKYD

Západní Karpaty (obr. 1) dělíme na území České republiky na flyšové pásmo, karpatskou předhlubeň, vídeňskou pánev a autochtonní paleogén (Čtyroký a Stráník, 1995).

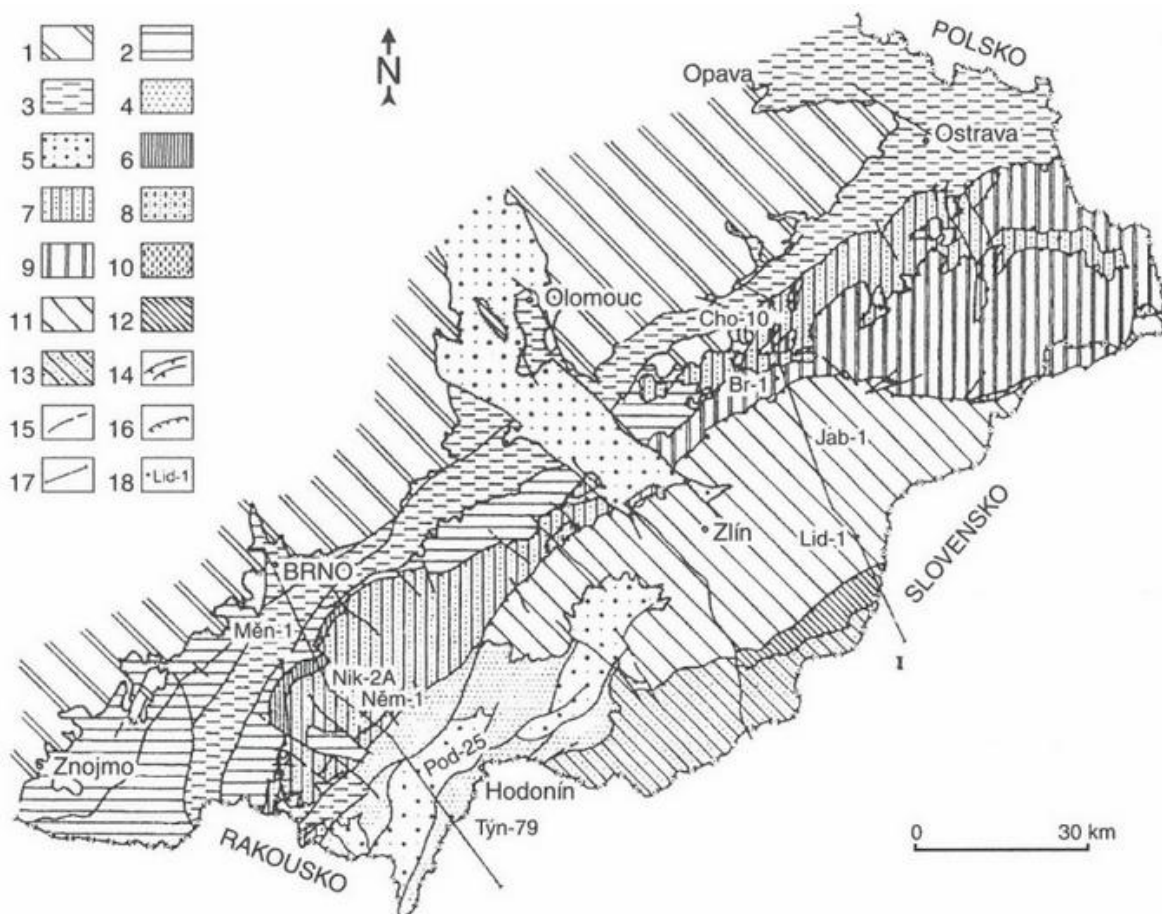


Obr. 1: Rozšíření vnějších Západních Karpat, Vídeňské pánve a karpatské předhlubně na území České republiky (Golonka a Picha, 2006).

Flyšové pásmo se vyznačuje výskytem sedimentárních hornin (pískovců, jílovců, slínovců, vzácně i vápenců a slepenců), které se rytmicky střídají. Vyskytují se zde však i horniny, které nejsou typické pro flyš, jedná se například o silicity a vápence, kde nedochází k rytmickému střídání určitých hornin typických pro flyš. Flyšové pásmo se vyvrásnilo během miocénu a pliocénu. Podle Čtyrokého



a Stránika (1995) dělíme flyšové pásmo na menilito-krosněnskou (vnější) jednotku, a na ni se nasunující jednotku magurskou (vnitřní). Ve stejné práci autoři (1995) rovněž popisují rozdělení krosněnské jednotky na šest dílčích (obr. 2): pouzdřanskou, žďánickou, podslezskou, slezskou, zdouneckou a předmagurskou. Kachlík (2003) doplňuje vnější skupinu příkrovů ještě o jednotku dukelskou a skolskou, ty se však nacházejí na polském a slovenském území. Moravskoslezské Beskydy jsou tvořeny podslezskou a slezskou jednotkou. Ve slezské jednotce se vyskytuje úplný sled sedimentů křídý, které vyplňují pánve třemi vývojovými typy: godulský, bašský a kelčský vývoj (Matějka a Roth, 1949 In Eliáš, 1970). Slezská jednotka se tedy rozkládá v Moravskoslezské bráně, Podbeskydské pahorkatině a Rožnovské brázdě a zdejší horniny lze datovat do období jura - oligocén (Chlupáč et al., 2011).



Obr. Regionální geologické dělení Západních Karpat na našem území (podle usnesení České stratigrafické komise 1994, 1995). 1 – Český masiv; 2 – spodní miocén karpatské předhlubně (eggenburg–karpat); 3 – střední miocén (baden); 4 – svrchní miocén (sarmat–pannon); 5 – pliocén; 6 – pouzdřanská jednotka; 7 – žďánická a podslezská j.; 8 – zdounecká j.; 9 – slezská j.; 10 – předmagurská j.; 11 – račanská j. magurské skupiny příkrovů; 12 – bystrická j. magurské skupiny příkrovů; 13 – bělokarpatská j. magurské skupiny příkrovů; 14 – příkrový a přesmyky; 15 – zlomy; 16 – okraj transgrese; 17 – linie geologických řezů; 18 – vrty.

Obr. 2: Regionální geologické členění Západních Karpat v České republice (Chlupáč et al., 2011).

## 2.1. GODULSKÝ VÝVOJ SLEZSKÉ JEDNOTKY

Godulský vývoj (Matějka a Roth, 1949 In Eliáš, 1970) je podle Menčíka et al. (1983) zastoupen v Moravskoslezských Beskydech, a to zejména v Rožnovské brázdě a Kelčské pahorkatině. Chlupáč et al. (2011) uvádí, že vnější skupiny příkrovů mají ve slezské jednotce dvojí vývoj. Jako první je mělkovodní vývoj, při němž docházelo především ke tvorbě útesů, např. štramberský vápenec, druhý je označován jako hlubokovodní, pánevní vývoj. Podle Menčíka et al. (1983) se ve vrstevním sledu nejprve uložily spodní těšínské vrstvy – dnes pojmenované Eliášem et al. (2003) jako vendryňské souvrství, na které nasedají těšínské vápence. Hohenegger (1861 In Menčík et al., 1983) dělí těšínské vápence dále na facii kalovou a organodetrítickou. Dále nasedá těšínsko-hradišťské souvrství, které Menčík et al. (1983) rozděluje na svrchní těšínské vrstvy a hradišťské vrstvy. Podle nového návrhu zjednodušeného litostratigrafického členění slezské jednotky je toto souvrství Eliášem et al. (2003) označováno jako hradišťské souvrství. Kromě těšínsko-hradišťského souvrství se zde ukládaly navíc ještě veřovické vrstvy (Menčík et al., 1983), které se v nové klasifikaci již řadí samostatně a jsou pojmenovány Eliášem et al. (2003) jako veřovické souvrství (obr. 3). V jejich nadloží se pak nachází lhotecké souvrství (Chlupáč et al., 2011), dříve označované jako lhotecké vrstvy (Menčík et al., 1983). Ve svrchní křídě pak podle Menčíka et al. (1983) nasedá godulské souvrství, které je později Stráníkem a Brzobohatým (1995 In Chlupáč et al., 2002) přejmenováno na mazácké souvrství. Toto souvrství se dále dělí na pestré vrstvy godulské, ostravický pískovec a godulské vrstvy s.s. Do tohoto souvrství spadají námi studované pustevecké pískovce. Později během křídý a paleocénu pokračovala sedimentace označovaná jako istebňanské souvrství. Vývoj i nadále pokračuje sedimentací rožnovského souvrství v období paleocén – svrch. eocén. Toto souvrství bylo dříve Menčíkem et al. (1983) označováno jako podmenilitové a je pro něj typická pelitická či písčité sedimentace. V paleogénu slezské jednotky pak nastupuje menilitové souvrství (Stráník, 1981). Posledním členem tohoto vývoje jsou krosněnské vrstvy, pro které je charakteristické střídání vápnitých prachovců a středně zrnitých pískovců (Menčík et al., 1983).

<b>KŘÍDA</b>	svrchní	CENOMAN	mazácké souvrství
	<b>spodní</b>	ALB	lhotecké souvrství
		APT	veřovické souvrství
		BARREM	hradištské souvrství
		HAUTERIV	
		VALANGIN	
		BERRIAS	těšínské vápence
		<b>JURA</b>	<b>svrchní</b>
KIMMERIDŽ			
OXFORD			

Obr. 3: Litostratigrafické členění nižší části slezské jednotky (upraveno podle Eliáše et al., 2003).

## 2.2. GEOMORFOLOGIE OBLASTI

Podle Demka et al. (1987) lze jeskyni Cyrilku zařadit do provincie Západních Karpat, subprovincie vnější Západní Karpaty, celku Moravskoslezské Beskydy, podcelku Radhošťská hornatina a okrsku Radhošťský hřbet.

Radhošťská hornatina se rozkládá na území Moravskoslezských Beskyd o rozloze 223 km<sup>2</sup>. Podle Demka et al. (1987) dosahuje zdejší střední výška 701,5m, střední sklon má pak 15°41'. Jsou zde zastoupeny vrstvy istebňanské a godulské, které se uklánějí směrem k jihu. Vyskytují se zde mocné polohy slepenců a pískovců, ve kterých dochází ke vzniku pseudokrasových rozsedlinových jeskyní (Hromas et al., 2009).







Radhošťský hřbet je členitá hornatina ve východní části Radhošťské hornatiny a z hornin je zde zastoupen zejména pískovec a jílovec godulských vrstev. Zde se nachází nejvyšší bod Radhošťské

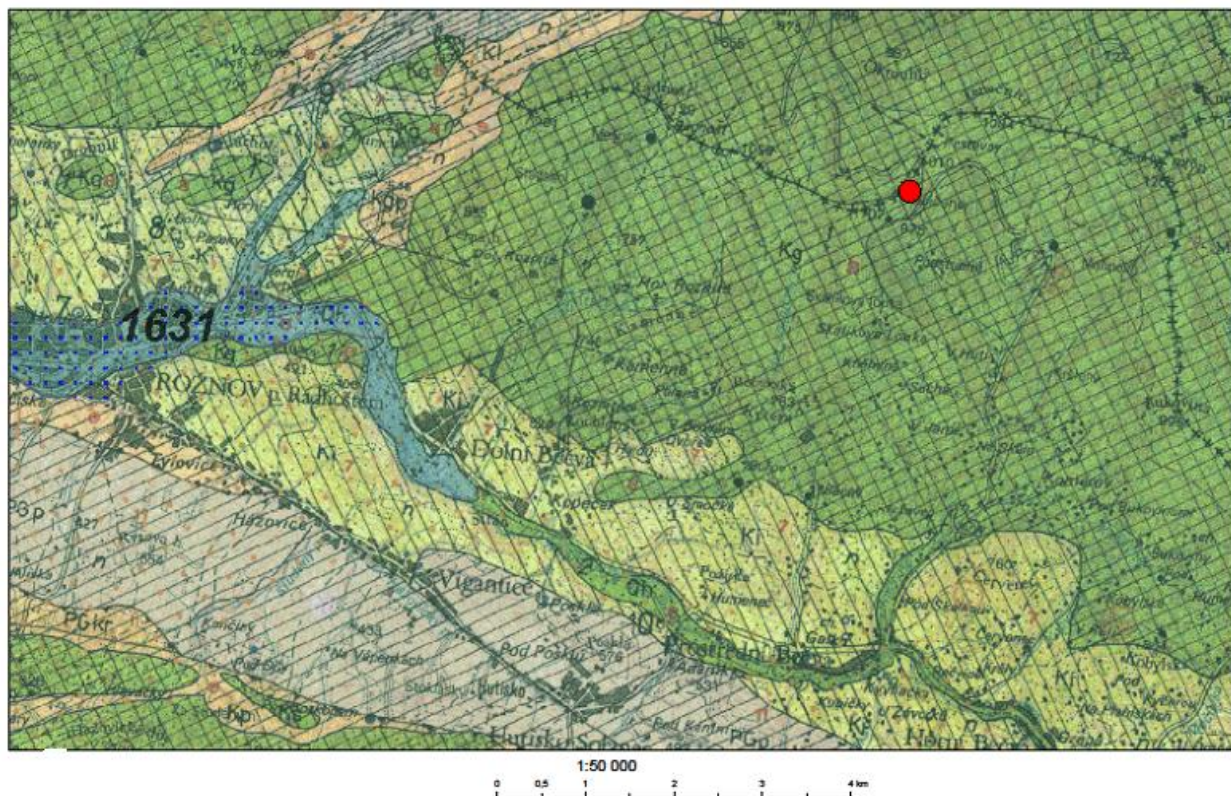
hornatiny – Smrk (1 276 m). V jeho západní části se nachází vrchol Radhoště (1 129 m), který je s vrcholem Tanečnice (1 084 m) spojen sedlem zvaným Pustevny. Vrchol Radhoště je situován asi 4 km jihozápadně od obce Trojanovice. Je součástí CHKO Beskydy, NPR Radhošť a Kněhyně – Čertův mlýn.

### 2.3. HYDROLOGICKÉ A HYDROGEOLOGICKÉ PODMÍNKY V OBLASTI

Pro oblast Pusteven je typická hustá údolní síť bystřinných toků, např. Mečůvka, Kněhyně, Horní a Dolní Rozpítý potok, Dolnopasecký potok, Hodforský a Zašovský potok. Všechny zdejší toky se dále vlévají do Rožnovské Bečvy (Demek et al., 1987). Ve zdejší oblasti se střídají zvrásněné a ukloněné ryze puklinové vrstevné kolektory a izolátory (Krásný 1986, 1990 In Čurda et al., 1990). Jedná se o godulské souvrství (obr. 4), v němž koeficient transmisivity se pohybuje v rozmezí  $3 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Podle Krásného (1986, 1990 In Čurda et al., 1990) lze tuto transmisivitu označit jako nízkou, přibližná vydatnost jednotlivých vrtů při snížení o cca 5 m je 0,05-0,5 litrů za sekundu. Z hlediska hospodářského významu se zdejší podzemní voda dá využít při menších odběrech pro místní zásobování, např. pro jednotlivé domy. Velikost směrodatné odchylky indexu transmisivity se označuje symbolem  $s_Y$  a ve zdejší oblasti je  $s_Y = 0,29$  (obr. 4). V blízkosti jeskyně se nachází hlavní rozvodnice podzemní vody v první zvodni.



-  průlinový kolektor kvartérních písků (Qh) T:  $2 \cdot 10^{-5}$  –  $2 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, sY = 0,43
-  godulské souvrství (Kg): T =  $3 \cdot 10^{-5}$  –  $2 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, sY = 0,29
-  istebňanské souvrství (Ki): T =  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $1 \cdot 10^{-4}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, sY nelze stanovit
-  podmenilitové souvrství s vložkami pestrých jílovců (PGp): T <  $1 \cdot 10^{-6}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>
-  lhotecké vrstvy (KI)
-  jeskyně Cyrilka



Obr. 4: Výřez z hydrogeologické mapy. List 25-23 Rožnov pod Radhoštěm (Krásný 1986, 1990 In Čurda et al., 1990).

## 2.4. PETROGRAFIE GODULSKÉHO VÝVOJE SLEZSKÉ JEDNOTKY

### *Trias*

Trias je ve slezské jednotce dokázán jen pomocí valounů vyskytujících se ve slepencích, samostatná tělesa se v oblasti nenachází. Chlupáč et al. (2011) zmiňuje werfenské břidlice, guttensteinské vápence a dolomity, mikritové, silicifikované či krinoidové vápence. Vulkanická činnost je zastoupena v podobě spilitů.

### *Jura*

Z jurských sedimentů se v této oblasti nachází zejména štramberský vápenec, jehož vznik byl zapříčiněn během mělkovodního vývoje rozpadem korálových útesů v období tithonu (Chlupáč et al.,

2011). V těchto tělesech se však nachází i další sedimenty, např. olivetský vápenec, kopřivnický vápenec, jílovce plaňavského souvrství a chlebovické slepence.

### *Křída*

Chlupáč et al. (2011) uvádí, že křídové sedimenty v úplném sledu se nachází pouze ve slezské jednotce.

Sedimenty spodní křídy se usazovaly v hlubokovodním prostředí. Godulský vývoj se vyznačuje sedimentací spodních těšínských vrstev, jež jsou nejčastěji zastoupeny těšínskými vápenci (Boorová et al., 2003). Jedná se o detritické vápence s převahou kalcitu nad dolomitem a sideritem. Díky silné tektonické aktivitě se v tomto období usazuje také hrubější klastický materiál a vytváří se polohy slepenců a pískovců. Vulkanická činnost probíhala severovýchodně od Hranic na Moravě až k hranicím republiky s Polskem, a je označována jako těšínitová asociace. Další významně zastoupenou horninou jsou jílovce bohaté na pyrit nebo vápnité jílovce. Sedimentace kopřivnického vápence pokračuje z jury do spodní křídy.

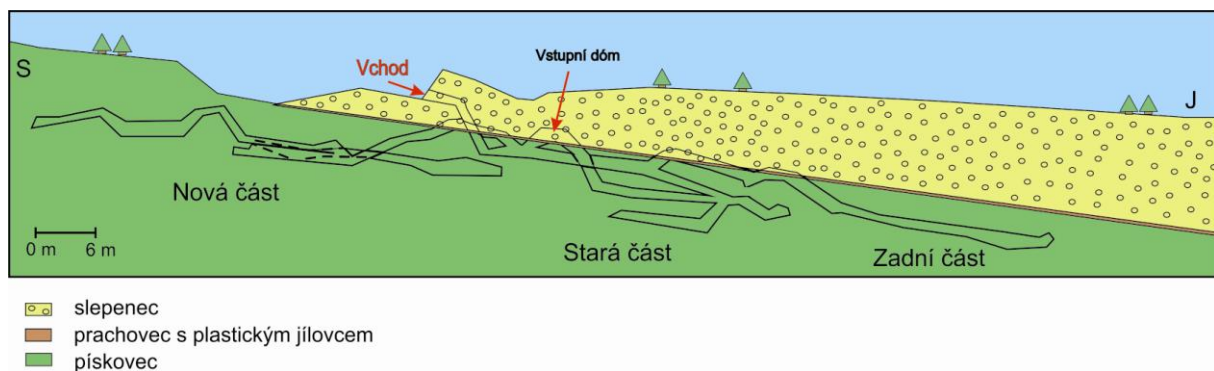
Nejvýznamněji zastoupenou horninou ve svrchní křídě je pustevenský pískovec, který je specifický přítomností glaukonitu (Eliáš, 2000). Tato hornina má podle Eliáše (2000) šedou, někdy lehce namodralou či nazelenalou barvu, struktura je nejčastěji středně zrnitá až velmi hrubozrná – přechází v polymiktní slepence žlutohnědé až hnědošedé barvy. Z minerálů lze makroskopicky pozorovat zejména křemen, muskovit, živce a biotit (Malinčíková, 2013). Další vyskytující se horninou je prachovec hnědošedé barvy s vrstevnatou texturou (Malinčíková, 2013). Makroskopicky lze pozorovat zejména křemen a v menší míře živce. Jako poslední horninu je nutné zmínit jílovec. Vyskytuje se jen v malých mocnostech jako vložka nejčastěji mezi pískovci a slepenci. Je zbarven hnědošedě a v přítomnosti vody se stává plastickým. Je jedním z příčin vzniku svahových pohybů a následně pseudokrasových jeskyní.

### *Terciérní uložení*

V terciéru pokračovala nadále mořská sedimentace jednotného rázu, která je však ovlivněna laramijskou orogenezí. Jedná se o vápnité nebo nevápnité jílovce, které se usazovaly v důsledku hlubokovodní sedimentace (Chlupáč et al., 2011). Další významnou horninou se stal sádrovec jako produkt zvětrávání. Běžně se vyskytují pískovce a slepence.

## 2.5 PSEUDOKRASOVÁ JESKYNĚ CYRILKA

Jeskyňe Cyrilka je pseudokrasová jeskyňe v katastrálním území Prostřední Bečvy a patří okrajově do CHKO Beskydy. Její vznik je zapříčiněn tektonickými procesy, zejména svahovými pohyby. Jeskyňe je horizontálně uložena a umístěna jen několik metrů pod povrchem. Je tvořena slepenci ve vyšších polohách a pískovci ve větších hloubkách. Mezi těmito horninami se nacházejí úlomky prachovce a jílovec, který se stává v kontaktu s vodou plastickým. Plastický jílovec umožňuje svrchnímu horninovému masívu ujíždět po svém podloží a tím dochází k rozšiřování puklin a tvorbě nových podzemních prostor. Jeskyňe je rozdělena (obr. 5) podle stáří jejího objevu do tří částí: Stará, Nová a Zadní část. Strukturně má jeskyňe tři patra a mnohé chodby jsou velmi obtížně přístupné. Z tohoto důvodu probíhal výzkum jen ve Staré části jeskyňe, která je nejlépe schůdná. V Nové části byla v minulosti objevena již zmiňovaná brčka, která značí procesy krasovění, ale v dnešní době jsou neaktivní. Tato brčka se nachází v tzv. Labyrintu. Zadní část je uložena nejhloběji pod povrchem a maximální objevená hloubka je 16 m. Všechny chodby v jeskyni jsou tvořené rozšiřujícími se puklinami, po kterých stéká dovnitř z povrchu země voda. Tato voda může také prolínat přímo skrz horninu, zejména pokud se jedná o klastické sedimenty jako v tomto případě. Z obrázku (obr. 5) je patrné, že ve Staré části se nachází Vstupní dóm, kde proběhl odběr první stékající vody, druhé místo odběru (obr. 12) je umístěno hlouběji v jeskyni blízko křižovatky, která umožňuje vchod do Zadní části jeskyňe. Ve Staré části jeskyňe jsou tři stálá jezírka a pro tuto práci bylo vybrané jezírko, které je umístěné nejdál od skapávajících vod a zavodněné během všech ročních období.



Obr. 5: Zjednodušený podélný profil jeskyňe, zakreslení jeskyňe podle Lenarta (2011).

## 3. DEFINICE KRASU A PSEUDOKRASU

Hromas et al. (2009) definuje kras jako území, ve kterém se prolínají zvláštní hydrologické znaky a tvary vznikající kombinací vysoké rozpustnosti a pórovitosti hornin. Pórovitost hornin lze definovat podle Šráčka a Kuchovského (2003) jako podíl objemu dutin vůči objemu celkového vzorku horniny a dělí se na dvě podskupiny: prvotní, která vzniká během sedimentace hornin, a druhotnou – po vzniku horniny, např. jejím rozpukáním. Základním klíčem ke vzniku krasových jevů je rozvoj neobvyklé

podzemní hydrologie, díky které se vytvářejí zvláštní tvary reliéfu na povrchu i v podzemí (Hromas et al., 2009). Krasová voda má velmi charakteristické složení, v případě přesycení dokáže rozpouštět okolní horninové prostředí (Hynie, 1961). Procesy krasování primárně probíhají v místech se slabě vyvinutými půdami (White, 1988). Ke krasování dochází zejména u hornin obsahující karbonátové minerály – nejčastěji kalcit, dolomit či aragonit. Dále můžou krasovět horniny tvořené převážně sírany – sádrovec a anhydrit. Méně typické krasovějící horniny mohou být vyvřelé (karbonatity) či pískovce s podstatným množstvím křemene a křemence (Hromas et al., 2009). Podle Cigny (1986 In Hromas et al., 2009) rozdělujeme kras na několik dílčích podskupin:

- 1) hyperkras – proces s více než třemi složkami, např. systém hydrotermálního krasu, který je možný definovat rovnicí:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{teplota}$ .
- 2) kras – proces se třemi složkami, např. systém karbonátového krasu. Rovnice pro tento typ krasu je:  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .
- 3) parakras – proces se dvěma složkami, např. systém sádrovcového krasu. Rovnici lze zapsat jako:  $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Tento typ krasu lze dále rozlišit na bradykras a tachykras. Bradykras vzniká v nesnadno nebo částečně rozpuštěných horninách (kvarcity, peridotity, žula atd.). Tachykras zahrnuje jevy vznikající ve snadno rozpustných horninách (sírany, chloridy, bromidy).

- 4) hypokras – jednosložkový proces, např. kras vznikající v ledu.
- 5) pseudokras – proces probíhající bez vstupní složky (voda, oxid uhličitý) a bez rozpouštění ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaSO}_4$ ).

Vznik pseudokrasu závisí zejména na svahových pohybech, které se vážou na vrstvení plochy sedimentů nebo na jejich rotační plochy. Flyšové pásmo je velmi nestabilním územím ovlivněným těmito pohyby. Tyto pohyby rozdělil Nemčok et al. (1972 In Kycl, 2009) na čtyři hlavní:

- ploužení (creep)
- sesouvání (sliding)
- stékání (flow)
- řícení (fall).

Těmito procesy vznikají podzemní prostory nekrasového charakteru. Nedochází tak k rozpouštění okolních hornin (Hromas et al. 2009). V České republice jsou pseudokrasové jeskyně hojně rozšířeny v Krkonošském Národním parku (Urban a Oteska-Budzyn, 1998), v Moravskoslezských a Slezských Beskydech. Pseudokras lze podle klasifikace Cigny (1986 In Hromas et al., 2009) rozdělit na syngenetický – typické jsou lávové bublinové jeskyně, a epigenetický, pro který jsou charakteristické tektonické a erozní jeskyně.

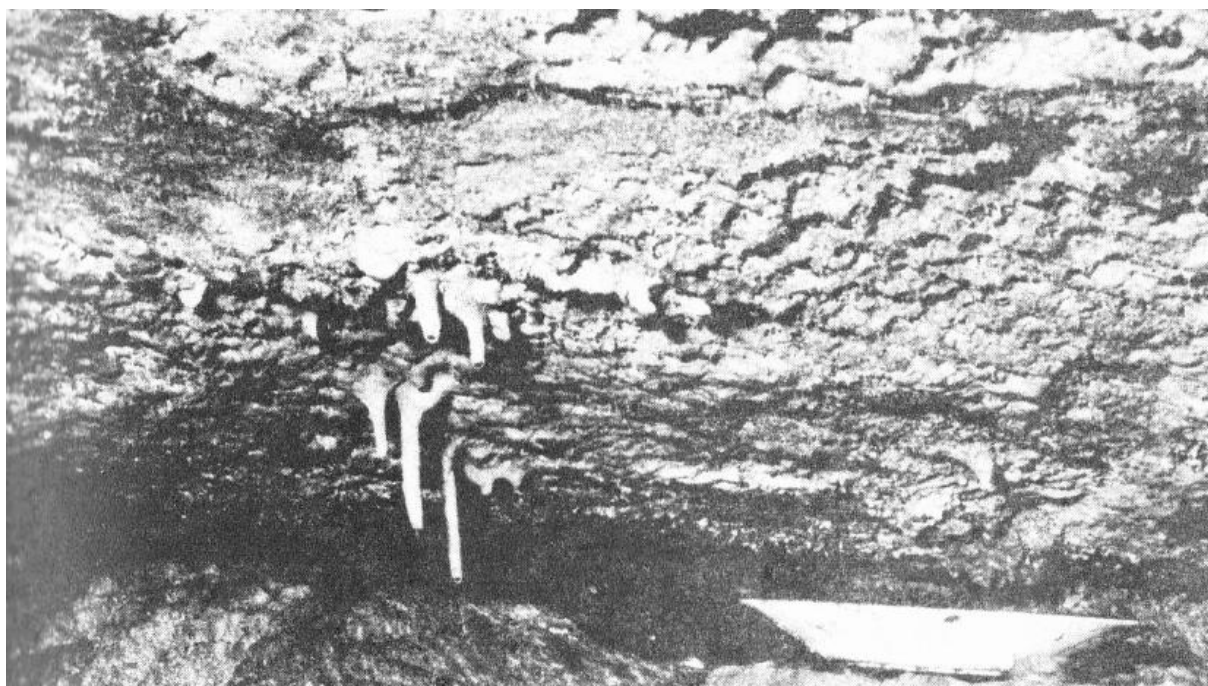


### 3.1. PROJEVY KRASOVĚNÍ

Krasové jevy se dělí na primární a sekundární. Primární jevy vznikají za přímého působení erozní činnosti vody. Patří sem škrapy, závrtý, říční ponory, krasová jezírka, krasové kapsy, geologické varhany, uvala - povrchová sníženina vzniklá nejčastěji bočním spojením několika závrtů, polje - protáhlé, většinou uzavřené, velké krasové sníženiny, ohraničené příkrými svahy s ostrým úpatím, slepé údolí, pěnovecová kaskáda, jeskyně atd.

U sekundárních jevů je jejich vznik závislý na opětovném vysrážení rozpuštěného vápence z vodního prostředí a následnou přeměnou zpět do skupenství pevného. Dochází tak ke tvorbě sintru, což je silně porézní bělavá hornina chemogenního původu, ze které se vytváří krasová výplň v jeskyních. Tyto jevy jsou nejčastěji zastoupeny krápníky. Krápníky se dále dělí podle směru jejich růstu – od stropu jeskyně se jedná o stalaktit (brčko) (obr. 6), od dna jeskyně roste stalagmit, jejich vzájemné spojení v jednodílné těleso je označováno jako stalagnát. Dalšími tvary jsou například závoje, excentrické krápníky, jeskynní růžice, jeskynní perly či travertinové hrázky.

Skapová voda je voda, která prosákla horninovým komplexem do volného podzemního prostoru (Vágner, 2008). Tato voda bývá podle Vágnera (2008) obvykle sezónně proměnlivá. Mění se zejména rychlost průtoku vody během jednotlivých ročních období. Další proměnnou je složení vody, které je závislé na vnějších podmínkách jako je teplota, tlak, parciální tlak  $p_{CO_2}$ . Navrátilová (2009) uvádí ve své práci dělení skapů podle dvou kritérií. Prvním kritériem je okamžitý průtok vody, kde rozlišujeme skapy rychlé – stovky ml/hod, a skapy pomalé – jednotky až desítky ml/hod. Druhé kritérium se řídí změnami průtoků v čase, kde se skapy dělí na stálé a kolísavé.



Obr. 6: Brčka v jeskyni Cyrilka (Wagner et al., 1990).

### 3.2. KARBONÁTOVÉ MINERÁLY

Karbonáty jsou velmi reaktivními minerály, snadno dochází k jejich rozpouštění či krystalizaci. Karbonátové minerály velmi často obsahují skupinu  $\text{CO}_3^{2-}$  a kationty kovů  $\text{M}^{2+}$ , jen vzácně se vyskytuje skupina  $\text{OH}^-$  a kationty  $\text{M}^+$  (Hladil, 1996). Kationty  $\text{M}^{2+}$  jsou nejčastěji zastoupeny  $\text{Ca}^{2+}$  nebo  $\text{Mg}^{2+}$ . Velmi snadno reagují díky své krystalové mřížce na změny v horninovém fluidu a v závislosti na tlakových a teplotních podmínkách, méně často pak reagují svým chemickým složením (Hladil, 1996). Tyto minerály jsou ve vodě téměř nerozpustné, rozpouští je však kyselina uhličitá, která vzniká ve vodě reakcí s  $\text{CO}_2$ . V uvedené tabulce (tab. 1) jsou horninotvornými minerály jen kalcit, dolomit a aragonit. Hladil (1996) uvádí, že nejčastěji mají karbonáty kalcitovou (trigonální) mřížku, jenž se projevuje tvarem klence (rhomboedrem). Tato mřížka je podmíněna tlakem do 0,8 GPa a teplotami do 600°C. Druhým typem mřížky je aragonitová (rhombická) mřížka, která je podmíněna existencí nejednotných vrstev karbonátových, ploše uspořádaných skupin. U těchto mřížek dochází k jejich defektu, kdy dochází k posunutí karbonátových vrstev, a často se periodicky opakují (Hladil, 1996): posuny mřížky, inverzní defekt, antifázové hranice, dvojčatění nebo rotace celých domén krystalové mřížky.

<b>Minerál</b>	<b>Složení</b>	<b>Minerál</b>	<b>Složení</b>
<b>kalcitový strukturní typ mřížky</b>		<b>aragonitový strukturní typ mřížky</b>	
kalcit (*)	$\text{CaCO}_3$	aragonit (*)	$\text{CaCO}_3$
magnezit	$\text{MgCO}_3$	witherit	$\text{BaCO}_3$
siderit	$\text{MgCO}_3$	stroncianit	$\text{SrCO}_3$
rodochrozit	$\text{MnCO}_3$	cerusit	$\text{PbCO}_3$
smithsonit	$\text{ZnCO}_3$		
otavit	$\text{CdCO}_3$		
sferokobaltit	$\text{CoCO}_3$		
<b>dolomitový strukturní typ mřížky</b>		<b>jiný strukturní typ mřížky</b>	
dolomit (*)	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	malachit	$\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$
ankerit	$\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$	azurit	$\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$
kutnohorit	$\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$		

Tab. 1: Přehled karbonátových minerálů (Hladil, 1996).

### 3.3. DEFINICE pH

Hodnota pH vyjadřuje stupeň acidity nebo bazicity daného roztoku a je definována jako záporně vzatý dekadický logaritmus aktivity oxoniových kationtů (Sorensen, 1909 In Kohlmann, 2003). Matematicky lze tento vztah vyjádřit rovnicí:  $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ , kde  $[\text{H}^+]$  je koncentrace vodíkových iontů v molech na jeden litr. Měření pH probíhá pomocí  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  iontů, které spolu tvoří rovnici pro vodu:  $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$  (Addy et al., 2004). Pokud je koncentrace  $\text{H}^+$  větší než koncentrace  $\text{OH}^-$ , pak je studovaný roztok kyselý. Při opačném poměru koncentrací je tento roztok zásaditý. Neutrálním se roztok stává v případě, že poměry koncentrací obou iontů jsou stejné. V takovém případě nabývá pH hodnoty 7 (obr. 7), což se dá vyjádřit pomocí rovnice:  $[\text{H}^+] = 1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ . Tato logaritmická rovnice představuje změnu jedné jednotky pH jako desetinásobnou koncentraci vodíkových iontů (Kohlmann, 2003). Hodnoty pH mohou dosahovat čísel od 0 do 14, kde pH menší než sedm udává kyselý roztok, a pH větší než sedm značí roztok zásaditý (Addy et al., 2004).

$[\text{OH}^-]$ concentration (mol/l)		pH		$[\text{H}^+]$ concentration (mol/l)
$1 \times 10^{-14}$	0.00000000000001	0	1	$1 \times 100$
$1 \times 10^{-13}$	0.0000000000001	1	0.1	$1 \times 10^{-1}$
$1 \times 10^{-12}$	0.000000000001	2	0.01	$1 \times 10^{-2}$
$1 \times 10^{-11}$	0.00000000001	3	0.001	$1 \times 10^{-3}$
$1 \times 10^{-10}$	0.0000000001	4	0.0001	$1 \times 10^{-4}$
$1 \times 10^{-9}$	0.000000001	5	0.00001	$1 \times 10^{-5}$
$1 \times 10^{-8}$	0.00000001	6	0.000001	$1 \times 10^{-6}$
$1 \times 10^{-7}$	0.0000001	7	0.0000001	$1 \times 10^{-7}$
$1 \times 10^{-6}$	0.000001	8	0.00000001	$1 \times 10^{-8}$
$1 \times 10^{-5}$	0.00001	9	0.000000001	$1 \times 10^{-9}$
$1 \times 10^{-4}$	0.0001	10	0.0000000001	$1 \times 10^{-10}$
$1 \times 10^{-3}$	0.001	11	0.00000000001	$1 \times 10^{-11}$
$1 \times 10^{-2}$	0.01	12	0.000000000001	$1 \times 10^{-12}$
$1 \times 10^{-1}$	0.1	13	0.0000000000001	$1 \times 10^{-13}$
$1 \times 100$	1	14	0.00000000000001	$1 \times 10^{-14}$

Obr. 7: Tabulka koncentrací  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$  iontů v molech na litr (Kohlmann, 2003).

## 4. KARBONÁTOVÝ SYSTÉM

Karbonátový systém úzce souvisí s globálním cyklem uhlíku, jehož největším rezervoárem je litosféra a atmosféra. Podle Zemana (2002) je karbonátový systém tvořen karbonátovými látkami, které jsou rozpuštěné ve vodě, a stává se tak nejvýznamnějším regulátorem kyselosti v přírodním prostředí. Tento systém výrazně komunikuje s atmosférou, což se projevuje jejich vzájemnou výměnou oxidu uhličitého. V druhém případě komunikuje s litosférou a interaguje s pevnými karbonáty hornin či dnovými sedimenty. Hladil (1996) dodává, že základní podmínkou pro krystalizaci a rozpouštění je koexistence pevné fáze a vodného roztoku karbonátu. Vodné karbonátové systémy a jejich chování je závislé na kontaktu a komunikaci vody s atmosférou a pevnými karbonáty. Další podmínkou je proces volné výměny oxidu uhličitého s atmosférou a následná možnost

rozpuštění či vysrážení pevných karbonátů (Zeman, 2002). Karbonátové systémy se dělí na dva základní: otevřený a uzavřený.

#### 4.1. ROVNOVÁHA V KARBONÁTOVÉM SYSTÉMU

Základním pojmem kinetiky v chemii je podle Hladila (1996) rovnováha, která nastává v případě, kdy rychlost rozpouštění a rychlost krystalizace jsou stejné. Karbonáty se však skládají převážně z více složek ve vodném roztoku, které dodávají nebo odebírají ionty do elektrické dvojvrstvy, a proto je nutné dosažení rovnováhy aktivity iontů. Složkami karbonátové systému jsou:  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ ,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{M}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

#### 4.2. OTEVŘENÝ KARBONÁTOVÝ SYSTÉM

Podle Hladila (1996) jsou změny v otevřeném systému typické pro časná stádia karbonátových těles. V otevřeném karbonátovém systému spolu interagují voda, karbonát a  $\text{CO}_2$ . To znamená, že k rozpouštění dochází za přítomnosti atmosféry (Zeman, 2002).

Rozpuštění karbonátu probíhá podle rovnice:



$K_s$  je rovnovážná konstanta srážení karbonátu - tzv. součin rozpustnosti.

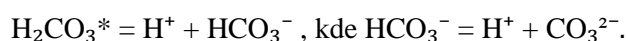
Podle Zemana (2002) je rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě definována Henryho zákonem –  $\text{CO}_2$  se ve vodě rozpouští tak dlouho, dokud není dosaženo rovnováhy mezi  $\text{CO}_2$  v atmosféře a  $\text{CO}_2$  rozpuštěným ve vodě:



$K_H$  je rovnovážná konstanta rozpuštěného  $\text{CO}_2$  ve vodě – Henryho konstanta. Část rozpuštěných molekul dále reaguje s vodou a vzniká slabá dvojsytná kyselina uhličitá:



Koncentrace kyseliny uhličitě v roztoku je určena rovnováhou s plynným  $\text{CO}_2$ . Rozpuštěný oxid uhličitý a kyselinu uhličitou ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ) je možné sloučit do jedné složky, která bývá nazývána jako zdánlivá kyselina uhličitá a označuje se \*. Rozpuštěný  $\text{CO}_2$  se v roztoku nachází ve formě hydratovaných molekul  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  a jen každá šedesátá pátá molekula tohoto oxidu se mění na skutečnou kyselinu uhličitou:



Jejich vzájemný poměr zůstává konstantní a koncentrace zdánlivé kyseliny uhličitě je dána součtem koncentrací skutečné kyseliny uhličitě a  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ . Kyselina uhličitá dále disociuje do prvního a druhého stupně a tyto reakce lze popsat následujícími chemickými rovnicemi:



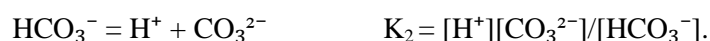
$K_1$  a  $K_2$  lze nazvat jako konstanty protolýzy (nebo také kyselosti).

### 4.3. UZAVŘENÝ KARBONÁTOVÝ SYSTÉM

V uzavřeném karbonátovém systému spolu reaguje voda a pevný karbonát. Tento systém je tak bez přítomnosti atmosféry a je popsán pomocí rovnice rozpouštění karbonátu (Zeman, 2002):



$K_s$  je součinn rozpustnosti a následuje disociace kyseliny uhličitě do 1. a 2. stupně:



Rozpouštění kalcitu probíhá tak dlouho, dokud není dosaženo rovnováhy. Tato rovnováha pak určuje koncentrace iontu  $\text{CO}_3^{2-}$  a následně lze určit koncentrace ostatních karbonátových látek v systému.

### 4.4. SOUČINN ROZPUSTNOSTI

Součinn rozpustnosti udává termodynamickou stabilitu sraženiny. Čím menší hodnoty  $K_s$  nabývá, tím se sraženina méně rozpouští, a naopak.  $K_s$  je tedy konstanta, která vyjadřuje množství látek, které lze rozpustit v daném roztoku [1].



### 4.5. TERMODYNAMICKÉ VELIČINY V KARBONÁTOVÉM SYSTÉMU

#### 4.5.1. INDEX NASYCENÍ

Index nasycení je definován Zemanem (2002) jako:

$$SI = \log Q/K.$$

$Q$  je reakční kvocient a  $K$  je rovnovážná konstanta. Index nasycení krasových vod vyjadřuje, jak daleko je systém karbonát-voda-CO<sub>2</sub> od rovnováhy, a kterým směrem se bude vyvíjet.

Při rovnováze platí:  $SI = 0$  (voda je v rovnováze s kalcitem).

Jestliže je:  $SI > 0$  (voda je přesycená a karbonát by měl růst).

$SI < 0$ , (voda je nenasycená a karbonát by se měl rozpouštět).

#### 4.5.2. ALKALITA

Zeman (2002) definuje alkalitu jako obsah bází, které jsou schopny přijmout a vázat protony při jejich vstupu do systému. Alkalita zároveň představuje kyselinovou neutralizační kapacitu, což je množství kyseliny, které je systém schopen přijmout bez výraznější změny pH. Neutralizační kapacita je integrálem tlumivé kapacity v daném rozmezí hodnot pH (Pitter, 1999). Při okyselování systému tak dochází k tlumení pH. Alkalita je tak mírou stability pH a chrání vodu a život v ní před náhlými změnami pH. Často bývá také označována jako pufrční kapacita (Addy et al., 2004). Tato vlastnost vody je nesmírně důležitá zejména v oblastech s výskytem kyselých dešťů. Čím větší je parametr, tím větší má voda a látky v ní rozpuštěné schopnost neutralizovat kyselinu, která je do vody přidána (Pitter, 1999). Zjednodušeně udává tedy hodnotu, kolik kyseliny je zkoumaná voda schopna neutralizovat. Ve vodě bez této neutralizační schopnosti by každý uvolněný kationt  $H^+$  způsobil patřičný pokles pH. Naopak ve vodě s dostatečnou alkalitou je pak nárůst  $H^+$  kompenzován neutralizačními reakcemi a pH se nemění. Poté, co je kyselinová neutralizační kapacita vyčerpána, může přidání kyseliny způsobit pokles pH. Pokud má voda vysokou alkalitu, tak má tendenci vracet se ke svému původnímu vyššímu pH. Alkalita v přirozených vodách je nejčastěji způsobena přítomností hydrogenuhličitánů (Addy et al., 2004). Zkratka  $KNK_{4,5}$  označuje kyselinovou neutralizační kapacitu do  $pH > 4,5$  a jedná se o celkovou alkalitu (m-alkalitu) (obr. 8). Zkratka  $KNK_{8,3}$  označuje kyselinovou neutralizační kapacitu do  $pH > 8,3$  (obr. 8) a je označována jako zjevná alkalita (p-alkalita). Alkalita se stanovuje titrací kyselinou (obr. 9). Zkratka  $KNK_{10,6}$  pak udává hydroxidovou alkalitu (Pitter, 1999).

Alkalita je rovna součtu jejich ekvivalentů (Zeman, 2002):

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

a určuje se titrací silnou kyselinou. Bod ekvivalence je definován tak, že všechny karbonátové látky jsou formálně převedeny na nedisociovanou kyselinu uhličitou. Pro karbonátový systém je bod ekvivalence charakterizován hodnotou pH kolem 4,6.

#### 4.5.3. ACIDITA

Acidita je Zemanem (2002) definována jako obsah látek v roztoku, které jsou schopny uvolnit protony. Acidita je zároveň rovna neutralizační kapacitě bází (ZNK) a je způsobena kyselinami a kyselými solemi (Pitter, 1999). Rozlišuje se acidita celková a zjevná. Celková acidita vody pak odpovídá spotřebě silné jednosytné zásady (v mmol/l) při titraci do hodnoty  $pH < 8,3$  (obr. 8). Je dána koncentrací volného  $CO_2$  a hydrogenuhličitany. Zjevná nebo také minerální acidita ( $ZNK_{4,5}$ ) dosahuje hodnot pod  $pH = 4,5$  a je dána silnými minerálními a organickými kyselinami. Vliv  $CO_2$  je zde

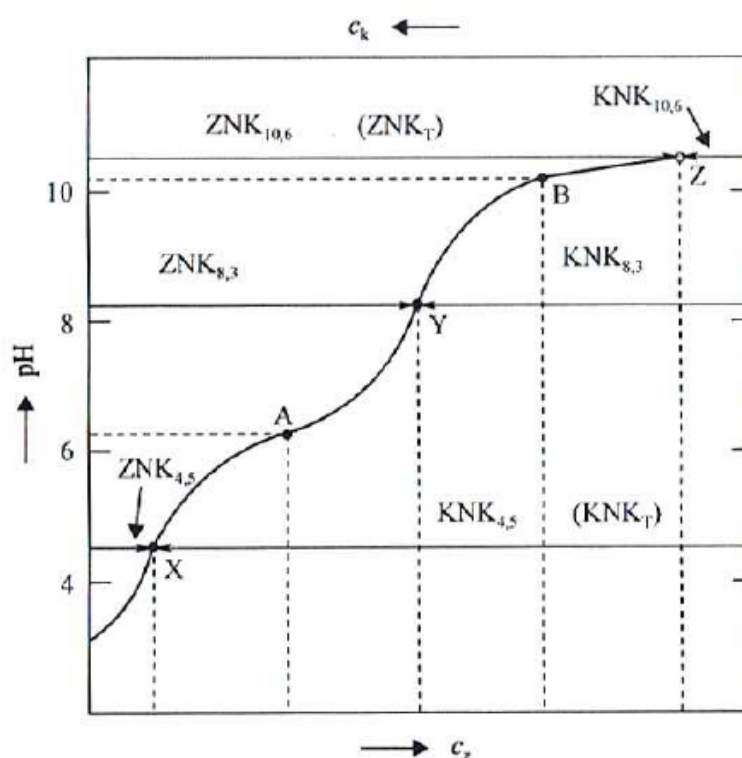
zanedbatelný. U přírodních vod, které jsou mírně mineralizované a jejichž pH nepřesahuje hodnotu 4,5, lze z hodnoty celkové acidity vypočítat obsah volného CO<sub>2</sub> (v mg/l).

Je možné ji přímo zjistit přidáním určitého množství silné báze pomocí titrace, dokud není dosaženo bodu ekvivalence (obr. 9). V karbonátovém systému se jedná o nedisociovanou kyselinu uhličitou a bikarbonátový ion. Dochází k tlumení zvyšování pH a poklesu koncentrace protonů. Acidita je v karbonátovém systému rovna součtu ekvivalentů kyseliny uhličitě a bikarbonátových ionů, který je snížen o ekvivalent hydroxylových ionů. Pro karbonátový systém je tento bod určen okolo pH = 10,6 (Pitter, 1999). Acidita se stanovuje nejčastěji pomocí methyloranže (platí pro pH < 4,5) nebo phenolphtaleinu (pH < 8,3). Acidita je dána rovnicí:

$$[Acy] = 2[H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [H^+] - [OH^-].$$

pH	Typy alkality	Typy acidity
< 4,6		minerální acidita (H - acy)
4,6 - 8,3	celková alkalita (alk)	CO <sub>2</sub> - acidita (CO <sub>2</sub> - acy)
8,3 - 10,6	p - alkalita (p - alk)	celková acidita (acy)
>10,6	minerální louhová alkalita (OH - alk)	

Obr. 8: Typy alkality a acidity (Zeman, 2002).



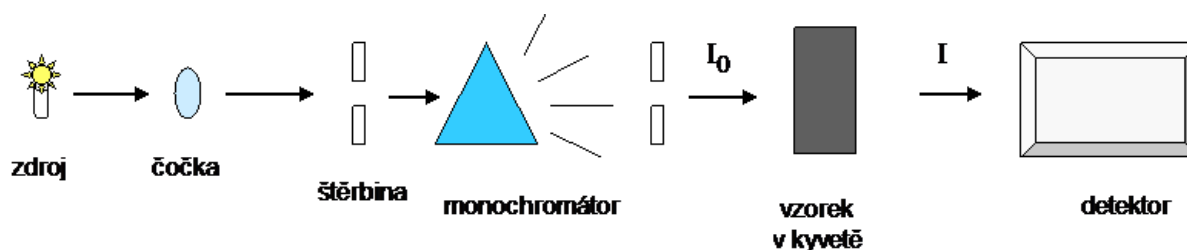
Obr. 9: Titrační křivka uhličitánového systému a příslušné neutralizační kapacity; X,Y – body ekvivalence,  $c_k$  – přidavek silné jednosytné kyseliny v mmol.l<sup>-1</sup>;  $c_z$  – přidavek silné jednosytné zásady v mmol.l<sup>-1</sup>;  $ZNK_T$  ( $KNK_T$ ) – celková zásadová (kyselinová) kapacita; A,B – hodnoty pH maximální tlumivé kapacity uhličitánového systému (Pitter, 1999).

## 5. SPEKTROFOTOMETRIE

Spektrofotometrie je kvantitativní metoda, kterou stanovujeme koncentraci dané látky (plynné či kapalné). Pro stanovení iontů je nutné použít roztok s určitým reakčním činidlem [2]. Spektrofotometrie se zabývá látkami a jejich schopností absorbovat elektromagnetické záření v různých vlnových délkách záření (Borůvková, 2009). Pokud se měří jen v jedné vlnové délce, pak se jedná spíše o fotometrii. Záření musí být vždy monochromatické, pro tuto práci se používá jen viditelné záření. Koncentrace se obecně určuje Lambert-Beerovým zákonem a její závislost vůči absorbanci je lineární. Absorbance je veličina, která charakterizuje míru absorpce v látce [3]. Vzorec zákona je:  $A = \varepsilon \cdot C \cdot d$ , kde  $\varepsilon$  je molární absorpční koeficient,  $C$  je molární koncentrace roztoku a  $d$  je tloušťka vrstvy (Navrátil, 2010). Absorbanci lze vynést do grafu společně s vlnovou délkou a tím se získá absorpční křivka a lze určit absorpční maximum a stanovit tak koncentraci dané látky (Borůvková, 2009).

Pro tuto metodu se běžně používají spektrofotometry (obr. 10) s jednopaprskovým či dvoupaprskovým uspořádáním. Jednopaprskové spektrofotometry mají monochromátor obsahující hranol a mřížku, kyvetu, zdroj záření a detektor. Dvoupaprskové spektrofotometry vykazují dva paprsky, přičemž jeden vstupuje do kyvety s blankem a druhý do kyvety s měřeným roztokem. Blank je čistý roztok neobsahující měřenou látku, většinou jde o deionizovanou vodu. Tyto přístroje jsou schopné měřit v různých vlnových délkách záření, pro UV záření se používá vodíková výbojka, viditelné světlo je opatřeno žárovkou s wolframovou spirálou (Borůvková, 2009).

Dalším typem spektrofotometru je atomový absorpční spektrofotometr, který funguje na principu absorpce záření volných atomů studovaných prvků. Měřenou veličinou této metody je absorbance. Primární záření zajišťuje nízkotlaká výbojka s dutou katodou, která je naplněná neonem (Krofta et al., 2001). Dále se zde nachází mřížkový monochromátor, který plní funkci izolace záření vhodné vlnové délky. Natáčením této mřížky se reguluje velikost vlnové délky. Jako detektor je zde nastaven fotonásobič s fotokatodou, který je ještě opatřen zesilovačem. Místo, kde vznikají volné atomy analytu, se nazývá jako atomizátor a je umístěn před monochromátorem (Krofta et al., 2001).



Obr. 10: Zjednodušené schéma spektrofotometru [4].



## 5.1. VYBRANÉ IONTY V PŘÍRODNÍCH VODÁCH

### VÁPŇÍK

Vápník (lat. *Calcium*) je velmi reaktivním prvkem, který se vyskytuje pouze v mocenství  $\text{Ca}^{2+}$ . Nejběžnější horninou obsahující vápník je vápenec. Dalším významným zdrojem vápníku jsou minerály dolomit, apatit, fluorit a sádrovec. Jedná se o biogenní prvek a je základní stavební hmotou buněk všech organismů na Zemi.

### HOŘČÍK

Hořčík (lat. *Magnesium*) je poměrně reaktivní prvek, který se vyskytuje v přírodě v mocenství  $\text{Mg}^{2+}$ . Je významným biogenním prvkem, který je nezbytný v zelených rostlinách jako součást chlorofylu. Vyskytuje se v dolomitu, magnezitu a mnoha dalších minerálech. Významným zdrojem hořčíku je mořská voda. Často tvoří soli, které jsou dobře rozpustné ve vodě. Hořčík je lehký kov alkalických zemin, dobře tažený a za normální teploty reaguje pomalu s kyslíkem a vodou.

### SODÍK

Sodík (lat. *Natrium*) je velmi měkký, lehký kov. Je hojně zastoupený v zemské kůře a nejběžnější kov z řady kovů alkalických zemin. Hojné koncentrace můžeme najít i v mořské vodě a v tělech živočichů. Sloučeniny sodíku jsou vysoce rozpustné a sodík tvoří základní složku chloridu sodného, který je základní složkou solí vyskytujících se v oceánech. Je biogenním prvkem obsaženým ve všech rostlinách. Největší zastoupení v minerálech je u halitu nebo chilského ledku.

### DRASLÍK

Draslík (lat. *Kalium*) řadíme mezi alkalické kovy. Hojně je zastoupen v zemské kůře, živých organismech i mořské vodě. Z minerálů je nejčastěji zastoupen v sylvínu a ledku draselném. Jedná se o biogenní prvek obsažený zejména v buňkách těl živočichů a hraje významnou roli při vývoji organismu.

### AMONIAK

Amoniakální dusík se ve vodě objevuje v hydratovaném stavu ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) při pH 9,3 nebo vyšším než 10, nebo ve formě  $\text{NH}_4^+$  při pH menším než 8. Vzniká rozkladem organických látek a rozlišujeme podle něj čistotu vody. Pitná voda může obsahovat maximálně 0,5 mg/l.

### UHLIČITANY A HYDROGENUHLIČITANY

Uhličitany jsou soli kyseliny uhličitě, u kterých došlo ke ztrátě dvou atomů vodíku. Uhličitan lze vyjádřit pomocí vzorce jako  $\text{CO}_3^{2-}$ . V této práci se z řady uhličitanů jedná zejména o uhličitan vápenatý  $\text{CaCO}_3$ , což jsou karbonátové minerály různých modifikací (kalcit, aragonit, vaterit). Ty se v přírodě objevují nejčastěji ve vápencích nebo ve schránkách mnoha živočichů.

Hydrogenuhlíčitany se často označují jako bikarbonáty a jejich vzorec lze definovat jako  $\text{HCO}_3^-$ . Jedná se o soli kyseliny uhličitě, které na rozdíl od uhličitánů ztrácejí pouze jeden atom vodíku. Ten je posléze nahrazen jiným kationtem. Bikarbonáty hrají významnou roli při udržení acidobazické rovnováhy.

### *FOSFOREČNANY*

Fosforečnany lze pojmenovat také jako fosfáty a jedná se o soli kyseliny fosforečné  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Jejich vzorec je  $\text{PO}_4^{3-}$ . V přírodě je můžeme najít v mnoha minerálech, nejčastěji však např. v monazitu či apatitu. Fosfor jako samostatný prvek se ve vodě objevuje jako organický či anorganický. Fosforečnany jsou významným ukazatelem při eutrofizaci vod, jelikož se sám podílí na vzniku a rozšíření zelených řas ve vodě. Jeho přítomnost je tak velmi škodlivá pro životní prostředí. Kvůli jeho rozkladu bakteriemi dochází k ochuzení vody o kyslík a k produkci různých toxických látek. Abychom mohli stanovit přítomnost fosforu ve vodě, je nutné všechny organický fosfor převést na sloučeniny orthofosforečnanů, které stejně jako polyfosforečnany vážou anorganický fosfor. Polyfosforečnany jsou samy schopny se převést během hydrolyzy (Borůvková, 2009).

### *DUSIČNANY*

Dusičnany, nebo také ledky či nitráty, jsou soli kyseliny dusičné  $\text{HNO}_3$  a vážou anion  $\text{NO}_3^{2-}$ . V současné době tyto koncentrace stoupají v důsledku činnosti člověka (zemědělství). Jejich vznik je spjat s nitrifikací amoniaku nebo s rozkladem organických dusíkatých látek (Borůvková, 2009). Přítomnost dusičnanů ve vodě není nijak škodlivá jak pro člověka, tak pro životní prostředí. Často však dochází díky bakteriální činnosti k jejich redukci na dusitany, které jsou toxické (Borůvková, 2009).

### *DUSITANY*

Dusitany mohou ve vodě vznikat již zmíněnou redukcí bakteriemi nebo nitrifikací amoniaku. Dusitan, někdy označován také jako nitrit, je solí kyseliny dusité  $\text{HNO}_2$ . Jejich vzorec je  $\text{NO}_2^-$ . Jejich oxidací vznikají méně škodlivé dusičnany, naopak při redukci vzniká amoniakální dusík. Společně s ním slouží dusitany jako indikátory znečištění vod. V přírodních vodách se dusitany vyskytují jen ve stopových množstvích, jejich koncentrace narůstají u povrchových vod a silně znečištěných podzemních vod (Borůvková, 2009). Dusitany jsou toxické a způsobují běžně methemoglobinemii (Horák, 2004), kdy dochází ke ztrátě schopnosti hemoglobinu vázat a přenášet kyslík. Podle Borůvkové (2009) mohou mít dusitany karcinogenní účinky, a to zejména v kyselém prostředí žaludku, kde může dojít k reakci kyseliny dusité se sekundárními aminy a vzniku N-nitrosoaminů.

## *SÍRANY*

Sírany jsou soli kyseliny sírové a jejich vzorec má v základu aniont  $\text{SO}_4^{2-}$ . Minerály vzniklé z těchto solí jsou často mořského původu a jsou označovány jako evapority. Méně často vznikají reakcemi plyných oxidů síry, oxidací sulfidů anebo jsou hydrotermálního původu [5]. Nejvýznamnějšími sírany jsou baryt, bezvodý anhydrit či sádrovec. Pokud se v síranech objeví velké množství bakterií, může dojít díky nim k redukci na sirovodík.

## *CHLÓR*

Chlór se vyskytuje na Zemi jen ve formě sloučenin a jeho chemická značka je Cl. Jedná se o reaktivní, toxický plyn světle zelené barvy [6]. Sloučeniny chlóru jsou přítomné zejména v mořské vodě. Nejčastěji jej lze nalézt v podobě chloridu sodného (halit) a vystupuje zde jako aniont. Chlór se vyskytuje i v organických sloučeninách, za zmínku stojí např. PCB (polychlorované bifenyly), DDT (dichlordifenyltrichlorethan) či PVC (polyvinylchlorid). Chlór se přidává i do vody, protože zabraňuje množení a vzniku nových bakterií.

## *ŽELEZO*

Železo má chemickou značku Fe a jeho latinský název je *Ferrum*. Je druhým nejrozšířenějším prvkem na Zemi a jedná se také o biogenní prvek. Jako prvek je velmi nestabilní a reaktivní. Sloučeniny mají v sobě železo v podobě dvou mocností  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ . Železo je běžně obsaženo v přírodních vodách a pro člověka není nijak škodlivé. I přesto se však odstraňuje z pitné vody zejména z hygienických důvodů.

## 6. GEOCHEMICKÉ MODELOVÁNÍ

Jedná se o základní a nejjednodušší formu z rovnovážných geochemických modelů, tzv. speciaci neboli rovnovážné modelování. K výpočtu tohoto modelu stačí pouze jeden vzorek zkoumané vody, podle které dokáže dále určený program vypočítat distribuci rozpuštěných iontů prvků do okolí i jejich saturační indexy. Nevýhodou této metody je podle Šráčka et al. (2013) nepřítomnost časového faktoru, kdy metoda je postavena pouze na základě termodynamické rovnováhy. Modelováním tohoto typu se navíc získají saturační indexy, z nichž lze určit, zda je voda v rovnováze s minerály, nenasycená či přesycená vůči minerálům.

## 7. METODIKA

Odběr vzorků vody probíhal v jeskyni Cyrilka, která se nachází na katastrálním území Prostřední Bečvy v Moravskoslezských Beskydech. Tato jeskyně i nadále zůstává veřejnosti nepřístupná, veškeré práce tak byly prováděny za přítomnosti p. Jana Lenarta ze Základní organizace České speleologické společnosti 7-01 ORCUS Bohumín. V první řadě byla provedena terénní část, která spočívala v odebrání několika vzorků vod. Jednalo se o vody stékající po puklinách v jeskyni a srážkové vody. Druhá etapa probíhala v laboratoři, kde byly stanoveny koncentrace různých iontů ve vodách odebraných v terénu. Ty byly dále zpracovány a vyhodnoceny v tabulkách. Podobné práce jsou zpracovány i v dalších jeskynních systémech, zejména v krasových oblastech.

Podobná metodika již byla zpracována v mnoha pracích. V Moravském krasu se tímto problémem zabýval například Ličbinský (2005), Navrátilová (2009) nebo Ličbinská (2011). Podobná problematika je řešena v krasových oblastech Slovenska, kterou se zabývala například Haviarová (2006). Běžně jsou zkoumány i vody, které nepřišly do styku s karbonátovými horninami. Průlinem vody přes pískovce se zabýval Bruthans a Schweigstillová (2009) v oblasti Českého ráje.

### 7.1. TERÉNNÍ ČÁST

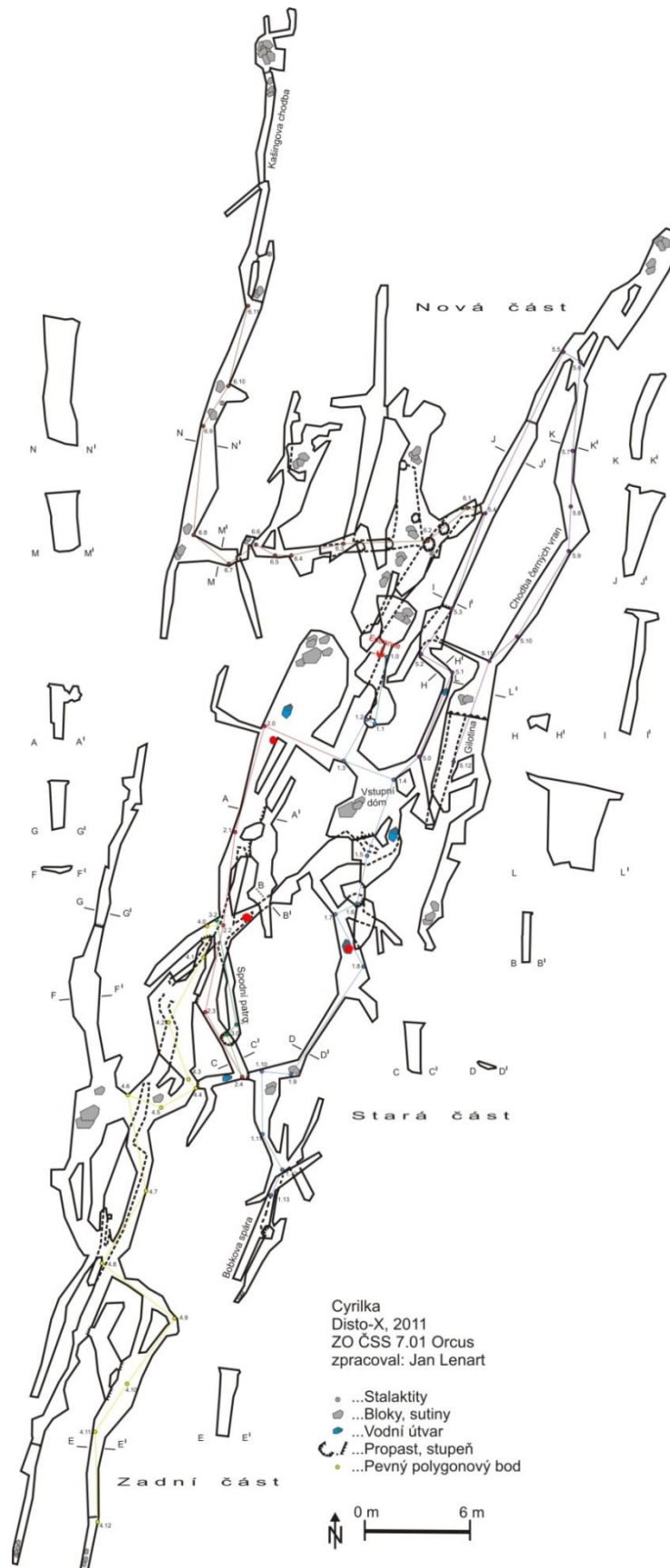
Jeskyně Cyrilka je pseudokrasového typu, i přesto se v některých částech jeskyně nalézají malá tenká brčka, jež jsou projevem krasovějících procesů. Analýza vody může objasnit hydrologické a hydrogeologické pochody probíhající v jeskyni nebo prokázat již probíhající krasovění.

Voda byla postupně získávána během jednotlivých ročních období. U prvních dvou vzorků S1 a S2 se jedná o vodu stékající po puklinách horninových masivů v jeskyni, kde může docházet k jejich postupnému nabohacení o jednotlivé ionty. V tomto případě záleží na okolních horninách, kterými voda prostupuje, a na čase, po který byla voda zadržena v horninovém prostředí. Vzhledem k tomu, že voda nepochází přímo z brček v jeskyni, není možné tuto vodu definovat přímo jako skapovou. Třetí vzorek vody byl odebrán z jezírka (obr. 12). Voda v jezírku zůstává delší dobu a má tak možnost déle reagovat s okolím (jeskynní atmosféra, přítomnost kyslíku, činnost organismů). Dá se očekávat, že tato voda bude mít jiné chemické složení, předpokládáné jsou vyšší koncentrace u většiny iontů. Všechny získané vzorky se nacházely ve Staré části jeskyně, která je nejbližší povrchu země (obr. 12). Odběr probíhal jednorázově, tj. voda při daném odběru musela nakapat do 24 hodin, aby nedocházelo k samovolnému úniku iontů. Následně byly vzorky převezeny a ihned analyzovány v laboratoři. Voda byla odebrána do silnostěnných PET lahví značky Nalgene o objemu 1 litr (obr. 11) a uzavřena v chladicí tašce. Při odběru vody bylo v terénu změřeno pH vody a teplota vzduchu v jeskyni. Jelikož se jedná o pseudokrasovou jeskyni, přítomnost vody je zde výrazně menší než v krasových oblastech, proto návštěva jeskyně vždy probíhala za deštivého počasí pro získání dostatečného množství vody. Dále byly odebrány vzorky hornin určené pro silikátovou analýzu.



Obr. 11: Silnostěnné PET láhve od firmy Nalgene, objem 1 litr (foto: autorka).

Při návštěvě jeskyně bylo vždy nutné dbát na bezpečnost, jelikož se jedná o podzemní stísněné prostory. Z tohoto důvodu bylo nutné se řádně vybavit – čelovka, helma, nepromokavý oděv, náhradní svítilna.



Obr. 12: Schéma jeskyně Cyrilka, místa odběru vody jsou označena červenou tečkou, upraveno (Lenart, 2011).

## 7.2. LABORATORNÍ ČÁST

### 7.2.1. ANALÝZA VODY

Analýza vody probíhala v laboratoři katedry ekologie Univerzity Palackého za přítomnosti pana dr. Hekery. Z kationtů byly analyzovány ionty  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{NH}_4^+$ . Z aniontů byly vybrány  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{HPO}_4^{3-}$ . Stanovení síranů, fosforečnanů, amoniaku a chloridů proběhlo na spektrofotometru DR 2000, dusičnany byly stanoveny na spektrofotometru DR 2800 (obr. 13). Kationty vápníku, hořčíku, sodíku a draslíku byly stanoveny na atomovém absorpčním spektrofotometru GBC SDS-270. Před samotným měřením je potřeba nastavit BLANK změřením 25 ml deionizované vody o vodivosti  $< 5 \text{ mS.m}^{-1}$ . Jako BLANK je označována kontrolní hodnota, která je stanovena před každým měřením pomocí kalibračního roztoku.



Obr. 13: Spektrofotometr DR 2000 (vlevo) a DR 2800 (vpravo) (foto: autorka).

- *Sírany*

Pro stanovení síranů je nutné nastavit vlnovou délku 450 nm a spustit na přístroji metodu číslo 680. Před samotným měřením je potřeba nastavit BLANK změřením 25 ml deionizované vody o vodivosti  $< 5 \text{ mS.m}^{-1}$ . K měření se odebírá 25 ml vzorku, ke kterému je nutné přidat reagent SulfaVer 4 (1 balení pro 25 ml) a dobře promíchat do rozpuštění. Po pěti minutách je možné měřit vzorek. Hodnoty na displeji jsou uvedeny v mg/l.

- *Fosforečnany*

Stanovení fosforečnanů probíhá nastavením vlnové délky na hodnotu 890 nm a spuštěním metody číslo 490. Před samotným měřením je nutné stanovit BLANK obdobně jako u síranů. Vzorek vody o objemu 25 ml je nutné předem přefiltrovat a pak do něj přidat reagent PhosVer 3 (1 balení pro



25 ml) a promíchat 2 minuty. Po 8-10 minutách je možné měřit vzorek, výsledné hodnoty jsou uvedené v mg/l.

- *Amoniak*

Ke stanovení amoniaku je potřeba přístroj nastavit na vlnovou délku 425 nm. Před měřením se opět stanoví BLANK v podobě 5 ml destilované vody se 3 kapkami reagentu Nessler-reagent HACH. K měření vzorku se odebírá 5 ml zkoumané vody, do které se přidají 3 kapky již zmiňovaného reagentu, a po deseti minutách je možné měřit. Hodnota na displeji udává absorbanci, kterou je nutné převést z grafu na výslednou hodnotu v mg/l. Pro přepočítání těchto hodnot slouží program Sample Linear-NH4\_5.STC.

- *Chloridy*

Stanovení chloridů je uloženo pod metodou číslo 70 a vlnová délka odpovídá hodnotě 455 nm. K vytvoření BLANKU je potřeba odebrat 25 ml deionizované vody a přidat 2 ml Mercuric Thiocyanate sol. a promíchat, poté přidat 1 ml Ferric Ion sol. a opět promíchat. Stejně množství přidáváme i do zkoumaného vzorku a po 2 minutách je možné měřit vzorek, výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l.

- *Dusičnany a dusitany*

Dusičnany ( $\text{NO}_3^-$ ) jsou uloženy pod metodou číslo 355 a vlnovou délkou 500 nm. Dusitany ( $\text{NO}_2^-$ ) jsou uloženy pod metodou číslo 371 a vlnová délka je 507 nm. Před měřením se stanoví BLANK změřením 10 ml neionizované vody. Ke vzorku 10 ml vody přidáme NitraVer5 (1 balení pro 10 ml) nebo NitraVer 3, mícháme 1 minutu a po 5 minutách můžeme vzorek změřit. Hodnoty na displeji jsou uvedené v mg/l.

- *Výpočet kyselinové neutralizační kapacity a zásadové neutralizační kapacity*

Pro měření KNK a ZNK je nutné předem znát pH zkoumané vody a poté určit vhodné odměrné činidlo. Hodnoty pH vzorku vody se pohybovaly v rozmezí  $4,5 < \text{pH} < 8,3$ , tudíž bylo nutné stanovit  $\text{KNK}_{4,5}$  a  $\text{ZNK}_{8,3}$ .

Stanovení  $\text{KNK}_{4,5}$  probíhá titrací kyselinou chlorovodíkovou ( $c = 0,1 \text{ mol/l}$ ) a poté přidáním 3 kapek indikátorového roztoku methylové oranže. Pro měření je potřeba odebrat 50 ml vzorku vody a titrovat vzorek, dokud se žluté zbarvení nezmění v cibulové (oranžová, lehce do fialova). Pro výpočet KNK se uvádí tento vzorec:  $\text{KNK}_{4,5} = c_{(\text{HCl})} \cdot V_t \cdot 1000 / V_v$ , kde

$c_{(\text{HCl})}$  ... látková koncentrace roztoku HCl (v mol/l)

$V_t$  ... objem roztoku HCl spotřebovaný do konce titrace (v ml)

$V_v$  ... objem vzorku spotřebovaný k titraci (v ml).

Pro  $ZNK_{8,3}$  je potřeba titrovat vzorek roztokem hydroxidu sodného o  $c = 0,01$ - M mol/l. Objem měřeného vzorku vody je 50 ml, k roztoku přidáme asi 2 kapky indikátorového roztoku fenolftaleinu. Titrujeme vzorek roztokem až do přechodu indikátoru do růžové barvy. Vzorec pro výpočet ZNK je:

$$ZNK_{8,3} = c_{(NaOH)} \cdot V_t \cdot 1000 / V_v, \text{ kde}$$

$c_{(NaOH)}$  ... látková koncentrace roztoku NaOH (v mol/l)

$V_t$  ... objem roztoku NaOH spotřebovaný do konce titrace (v ml)

$V_v$  ... objem vzorku spotřebovaný k titraci (v ml).

- *Vápník, hořčík, sodík a draslík*

Kationty těchto prvků se stanovují na atomovém absorpčním spektrofotometru. Výsledky se pak zobrazují v programu GBC Avanta Ver 1.33. Každý kationt vzorku vody je změřen celkem třikrát a z něj pak program vypočte průměr těchto hodnot. Atomový absorpční spektrofotometr stanovuje kationty v hodnotách absorbance, které jsou dále automaticky přepočítány na mg/l ve zmiňovaném programu. Před samotným měřením je důležitá kalibrace přístroje pomocí Astasolu nebo tříbodového standardizovaného roztoku. Při samotném měření se nepřidávají indikátory do studovaných vzorků vody, jako tomu bylo v předchozích případech.

#### 7.2.2. MIKROSKOPIE HORNIN

K mikroskopii hornin byly již dříve zhotoveny leštěné výbrusy, jejichž složení je podrobněji popsáno v autorčině bakalářské práci (Malinčíková, 2013). Pro tuto práci jsou pro další výzkum použity pouze vzorky slepenec a pískovce, kterými protéká studovaná voda.

#### 7.2.3. SILIKÁTOVÁ ANALÝZA

Jedná se o klasickou chemickou analýzu, kdy se vzorek horniny nejčastěji rozpouští v různých kyselinách a vytvoří se tak roztok. Používá se pro stanovení běžně se vyskytujících prvků. Byly odebrány dva vzorky horniny – pískovec a slepenec. Pro jednu analýzu je potřeba zhruba 15 gramů rozemleté horniny. Silikátová analýza byla provedena analytikem P. Kadlecem z chemické laboratoře Ústavu geologických věd v Brně. Výsledky analýzy udávají procentuální zastoupení prvků (či oxidů) a jsou určovány různými analytickými metodami (např. titrace, vázková analýza).

#### 7.2.4. GEOCHEMICKÉ MODELOVÁNÍ

Rovnovážné modelování bylo provedeno v programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999). K vytvoření modelu bylo potřeba použít vstupní data, mezi něž patří chemické složení studované vody a pH. Pro tyto data je nutné použít určitá klíčová data, která jsou předem definovaná samotným programem. Koncentraci roztoku nám udává klíčové slovo „solution”. Výstupem jsou pak koncentrace jednotlivých prvků a určení saturačních indexů, které určují, zda dochází ve vodě k rozpouštění či srážení určitých minerálů. Pokud se jedná o roztok v rovnováze s atmosférou, je nutné použít klíčové slovo „equilibrium phases”.

## 8. CHEMICKÉ SLOŽENÍ VODY Z JESKYNĚ, SRÁŽKOVÉ VODY A HORNIN Z JESKYNĚ CYRILKA

### 8.1. SPEKTROFOTOMETRIE A ATOMOVÁ ABSORPČNÍ

#### SPEKTROFOTOMETRIE

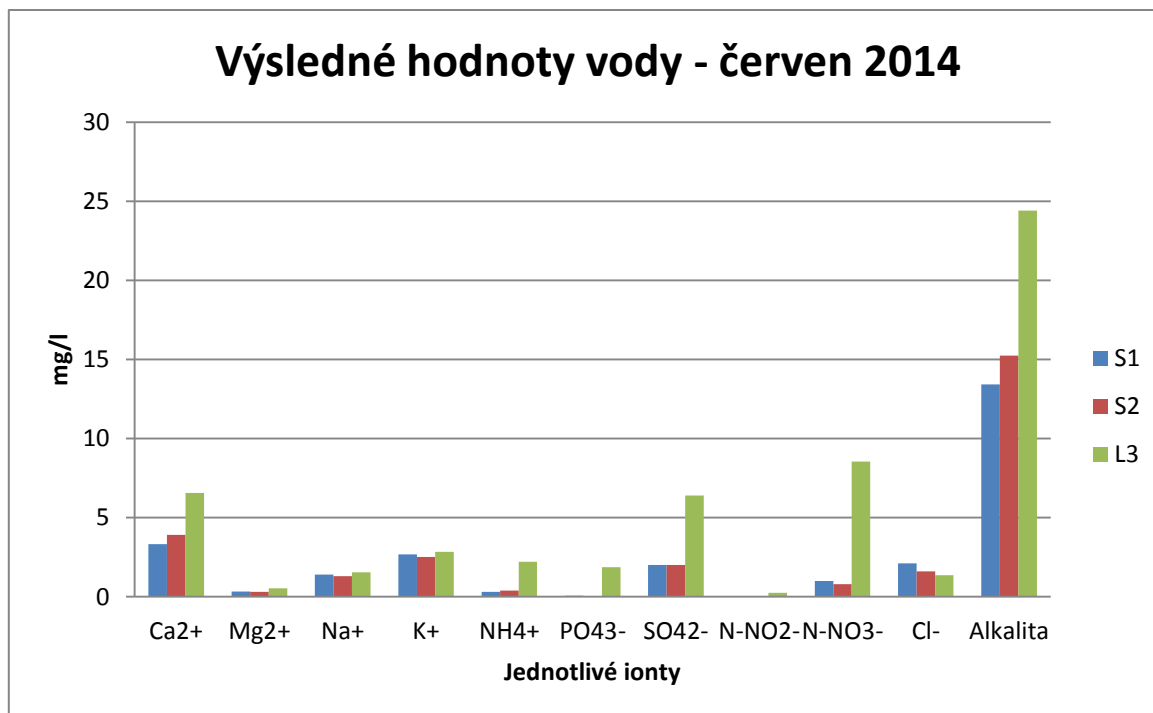
- *VÝSLEDNÉ HODNOTY – ČERVEN 2014*

Z výsledků spektrofotometrie pro letní období (tab. 2) je zřejmé, že z kationtů převládá u všech typů vod vápník následován draslíkem a sodíkem. Naopak hořčík a amoniak mají velmi nízké koncentrace. Z aniontů převažují  $\text{HCO}_3^-$  ionty v podobě alkality, zvýšené koncentrace jsou zjištěny ve všech případech u síranů a chlóru. V zanedbatelném množství se nacházejí dusitany a fosforečnany.

Letní hodnoty (červen 2014)			
Vzorek	S1	S2	L3
$\text{Ca}^{2+}$	3,316	3,92	6,566
$\text{Mg}^{2+}$	0,324	0,314	0,533
$\text{Na}^+$	1,411	1,305	1,537
$\text{K}^+$	2,685	2,523	2,84
$\text{NH}_4^+$	0,301	0,383	2,219
$\text{PO}_4^{3-}$	0,06	0,04	1,86
$\text{SO}_4^{2-}$	2	2	6,4
$\text{N-NO}_2^-$	0,004	0,01	0,252
$\text{N-NO}_3^-$	1	0,8	8,54
$\text{Cl}^-$	2,1	1,6	1,37
Alkalita	13,42	15,25	24,4

Tab. 2: Výsledky spektrofotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie vzorků vod odebraných v červnu 2014. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l.

Obecně lze říci, že zvýšené koncentrace iontů jsou obsaženy ve vodě z jezírka L3. Jediná koncentrace nižší než u vod stékajících po puklinách je u chlóru. Hodnoty jednotlivých koncentrací iontů pro tyto vody jsou pro porovnání znázorněny v následujícím grafu (obr. 14).



Obr. 14: Graf znázorňující koncentrace jednotlivých iontů obsažených ve vzorcích vod pro letní období (červen 2014).

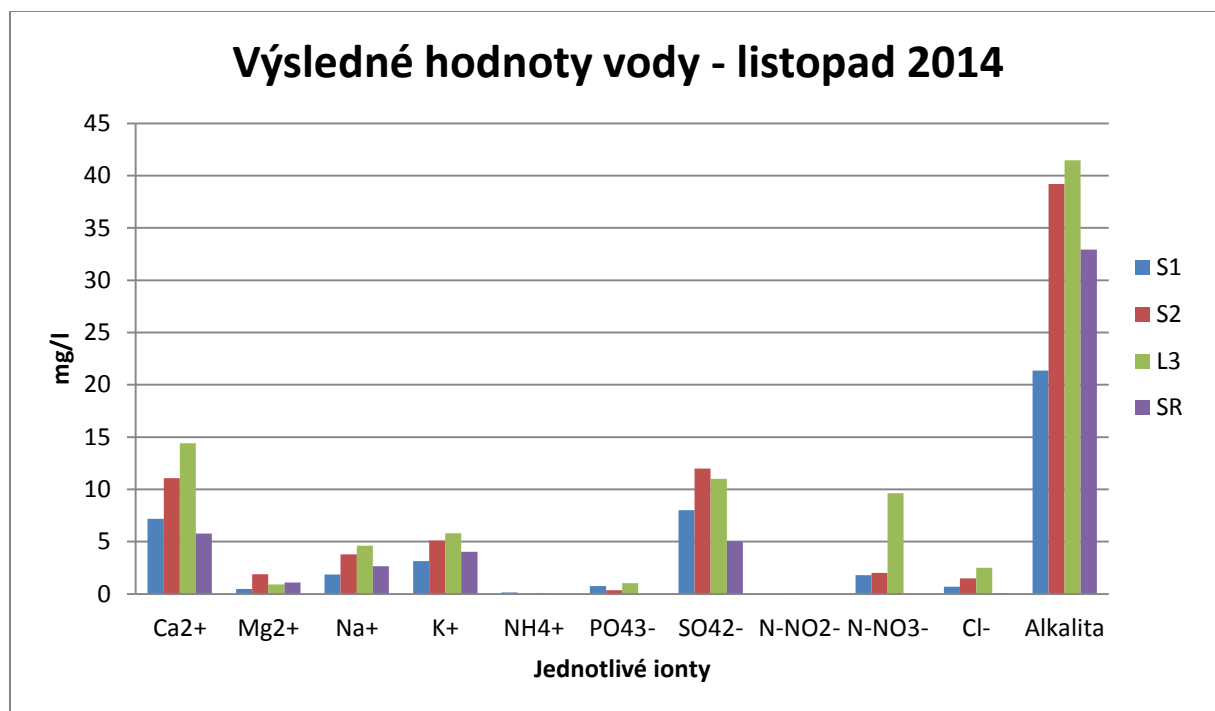
- *VÝSLEDNÉ HODNOTY – LISTOPAD 2014*

V tomto období lze pozorovat z kationtů zvýšené koncentrace vápníku, následuje draslík a sodík. Všechny tyto hodnoty (tab. 3) dosahují vyšších koncentrací než u vod odebraných v létě. V zanedbatelném množství se koncentruje zejména amoniak. Mezi anionty převládá alkalita v podobě  $\text{HCO}_3^-$  iontů. Velmi zvýšené jsou zde koncentrace síranů. Ty jsou následovány koncentracemi dusičnanů, které jsou výrazněji zvýšené ve vodě z jezírka L3. Zanedbatelné množství představují hodnoty dusitanů a fosforečnanů. Srážková voda odebraná v tomto období má obecně menší koncentrace než vody odebrané z jeskyně. Fosforečnany a dusičnany nebyly změřeny z důvodu nedostatku množství odebrané vody.

Podzimní hodnoty (listopad 2014)				
Vzorek	S1	S2	L3	srážky
Ca <sup>2+</sup>	7,182	11,084	14,408	5,791
Mg <sup>2+</sup>	0,481	1,897	0,914	1,097
Na <sup>+</sup>	1,859	3,789	4,61	2,658
K <sup>+</sup>	3,156	5,112	5,807	4,023
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	0,133	0,01	0,085	0,022
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,75	0,37	1,03	/
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	8	12	11	5
N-NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	0	0,01	0,01	0,004
N-NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	1,8	2	9,62	/
Cl <sup>-</sup>	0,7	1,5	2,5	0,1
Alkalita	21,35	39,2	41,48	32,94

Tab. 3: Výsledky spektrofotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie vzorků vod odebraných v listopadu 2014. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l.

I v tomto případě lze pozorovat, že nejvyšší koncentrace iontů jsou obsaženy ve vodě z jezírka L3. Rozdíl je zřejmý i mezi vodami stékajícími po puklinách v jeskyni, kdy voda S2 má obecně vyšší množství iontů než voda S1. Výjimku tvoří jen amoniak a fosforečnany. Výsledné hodnoty jsou znázorněny v následujícím grafu (obr. 15).



Obr. 15: Graf znázorňující koncentrace jednotlivých iontů vod pro podzimní období (listopad 2014).

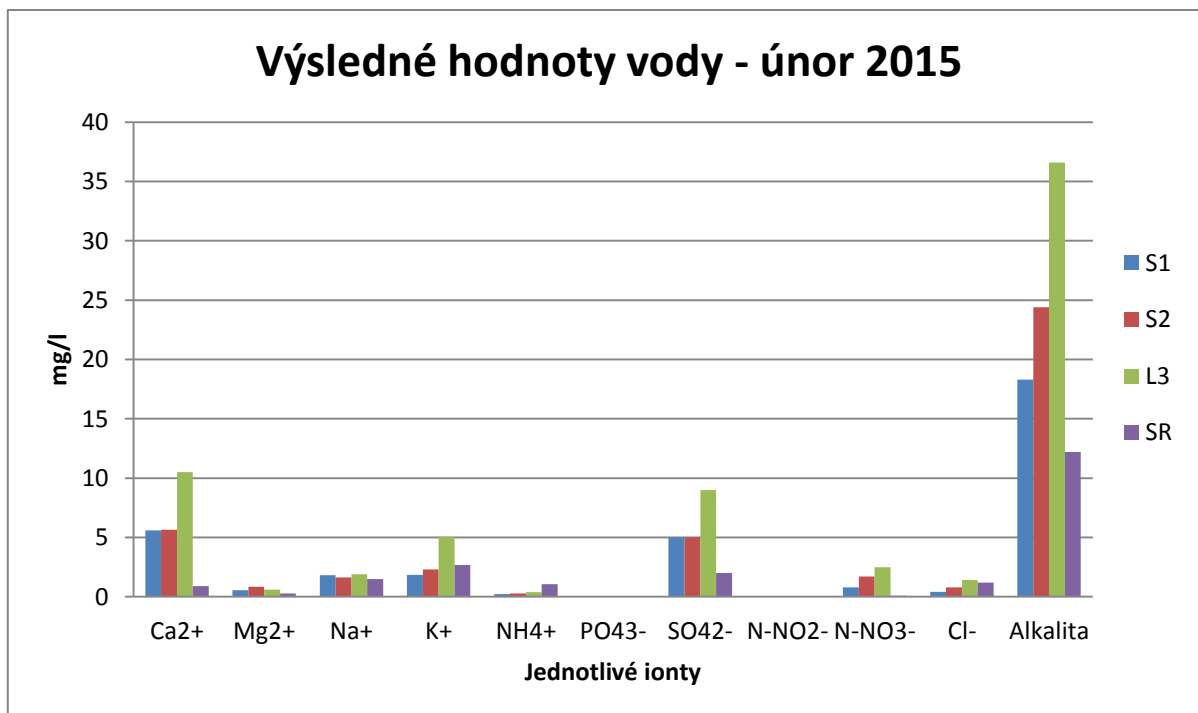
- *VÝSLEDNÉ HODNOTY – ÚNOR 2015*

V tabulce (tab. 4) je patrné, že mezi kationty převládá vápník, následován draslíkem a sodíkem. Nejnižší množství v zastoupení představuje amoniak. Mezi anionty výrazně převládá alkalita v podobě  $\text{HCO}_3^-$  iontů, zvýšený výskyt je opět u síranů. Hodnoty dusičnanů jsou oproti podzemnímu měření výrazně menší a podobné letním hodnotám. Zanedbatelně množství představují mezi anionty dusitany a fosforečnany.

Zimní hodnoty (únor 2015)				
Vzorek	S1	S2	L3	srážky
$\text{Ca}^{2+}$	5,59	5,65	10,51	0,9
$\text{Mg}^{2+}$	0,55	0,84	0,61	0,29
$\text{Na}^+$	1,81	1,63	1,9	1,49
$\text{K}^+$	1,85	2,29	5,05	2,68
$\text{NH}_4^+$	0,224	0,28	0,383	1,066
$\text{PO}_4^{3-}$	0,07	0,01	0,01	0,01
$\text{SO}_4^{2-}$	5	5	9	2
$\text{N-NO}_2^-$	0	0,002	0,007	0
$\text{N-NO}_3^-$	0,8	1,7	2,5	0,1
$\text{Cl}^-$	0,4	0,8	1,4	1,2
Alkalita	18,3	24,4	36,6	12,2

Tab. 4: Výsledky spektrofotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie vzorků vod odebraných v únoru 2015. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l.

V následujícím grafu (obr. 16) je možné porovnat koncentrace vod z jeskyně S1 a S2, které jsou oproti předchozímu měření podobné a liší se jen mírně. Voda z jezírka L3 má obecně vyšší koncentrace iontů než ostatní vody kromě hořčíku a fosforečnanů. Srážková voda má nižší koncentrace než vody z jeskyně.



Obr. 16: Graf znázorňující koncentrace jednotlivých iontů vod pro zimní období (únor 2015).



## 8.2. SILIKÁTOVÁ ANALÝZA

Chemické složení pískovce a slepenec odebraných z jeskyně představuje tab. 5, v níž jsou uvedeny výsledky silikátové analýzy. Naměřené hodnoty jsou vypočítány v hmotnostních procentech. Z tabulky je zřejmé, že v pískovci i slepenci je z oxidů nejvíce zastoupen  $\text{SiO}_2$ . V menší míře se v obou vzorcích vyskytuje sestupně  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  a  $\text{K}_2\text{O}$ . Zbývající oxidy jsou obsaženy v téměř zanedbatelném množství.

Složka	Pískovec	Slepenec
$-\text{H}_2\text{O}$	0,94	0,24
$+\text{H}_2\text{O}$	2,15	0,94
$\text{SiO}_2$	78,80	89,46
$\text{TiO}_2$	0,26	0,24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	7,40	4,67
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	5,37	0,90
$\text{FeO}$	0,45	0,36
$\text{MnO}$	0,01	0,02
$\text{CaO}$	0,73	0,50
$\text{MgO}$	0,46	0,30
$\text{K}_2\text{O}$	2,48	1,63
$\text{Na}_2\text{O}$	0,67	0,55
S	0,00	0,00
$\text{CO}_2$	0,07	0,07
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12	0,05

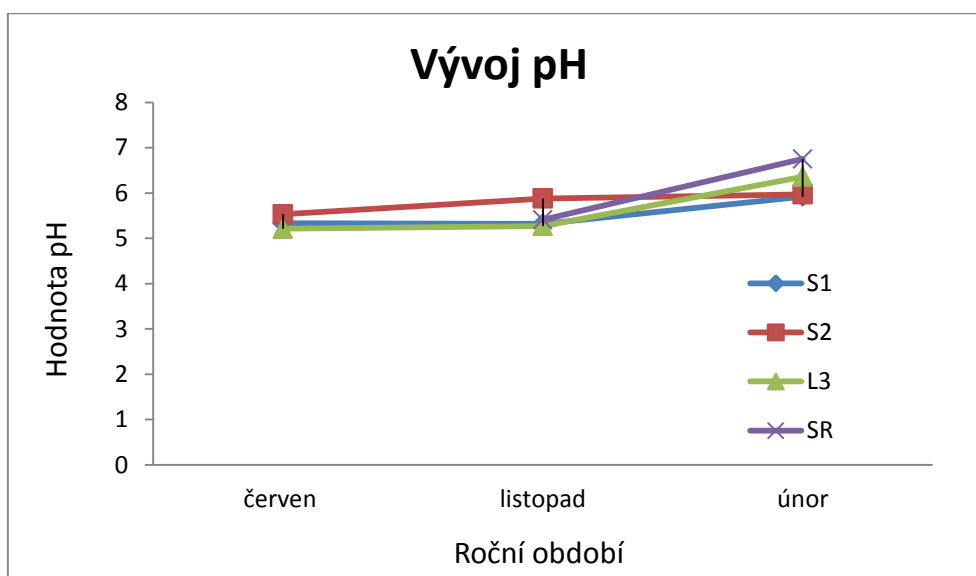
Tab. 5: Výsledky silikátové analýzy pískovce a slepenec. Uvedená zastoupení jednotlivých oxidů jsou uvedena v hmotnostních procentech (analytik P. Kadlec).

### 8.3. VÝVOJ pH

Během jednotlivých ročních období bylo v terénu měřeno pH každého vzorku vody. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v následující tabulce (tab. 6) a vyobrazeny v grafu (obr. 17). Hodnoty pH se v tomto časovém úseku příliš neliší. Za zmínku stojí mírné zvýšení hodnot v období zimy (únor 2015) u vod odebraných v jeskyni. Srážková voda se v zimních měsících lišila výrazněji a její hodnoty v únoru 2015 dosahovaly téměř neutrální hodnoty. Obecně lze říct, že voda z jeskyně i srážková voda je mírně kyselá až neutrální.

pH	červen	listopad	únor
S1	5,33	5,32	5,92
S2	5,53	5,88	5,97
L3	5,21	5,27	6,36
SR	-	5,41	6,75

Tab. 6: Hodnoty pH v jednotlivých ročních obdobích.



Obr. 17: Graf znázorňující hodnoty pH jednotlivých vod pro každé studované roční období.

## 8.4. STANOVENÍ ALKALITY VODY

### 8.4.1. GRANOVA METODA

Pro zjištění alkality je nutno provést titraci vzorku vody pomocí kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $c = 0,1 \text{ mol/l}$ . Titrace byla sledována potenciometricky, což znamená, že spolu s objemem přidané kyseliny se zaznamenává napětí určitého elektrického článku. V tomto případě se jedná o pH metr, který měří průběžně během titrace hodnotu pH a jeho změny. Tyto změny jsou přepočítány pomocí Granovy funkce:  $GF = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}}$  (obr. 18) a zaznamenávají se do grafu společně s objemem přidaného titračního roztoku. Tím je vynesena titrační křivka pro daný vzorek vody a následně provedena linearizace křivky, čímž je určen bod ekvivalence. Pro zjištění bodu ekvivalence je nutno ke křivce vytvořit spojnici trendu, tzv. sečnu. Bod ekvivalence pak určíme v bodě průsečíku spojnice trendu a osy x. Poté tuto zjištěnou hodnotu spotřeby lze přepočítat na celkovou alkalitu zkoumané vody.

S1				
V (ml)	0	0,05	0,1	0,15
pH	5,6	5,1	4,5	4,01
GF	1,26E-04	3,98E-04	1,58E-03	4,90E-03

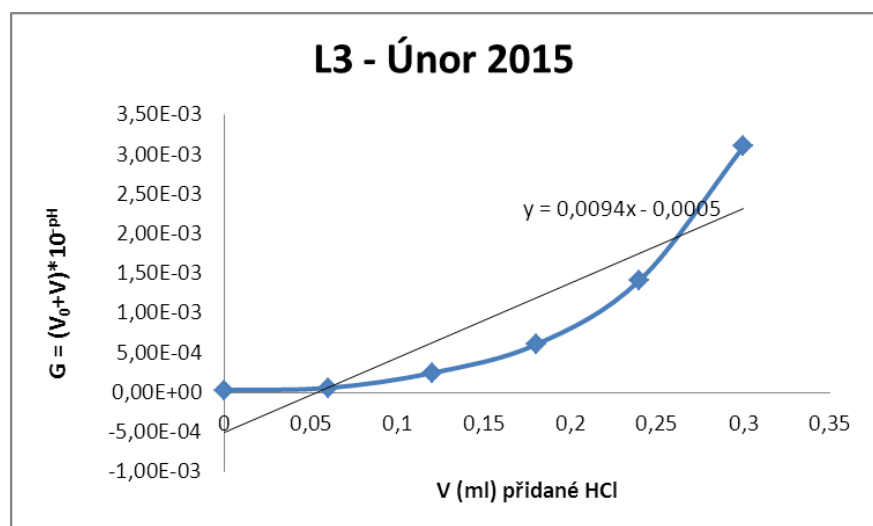
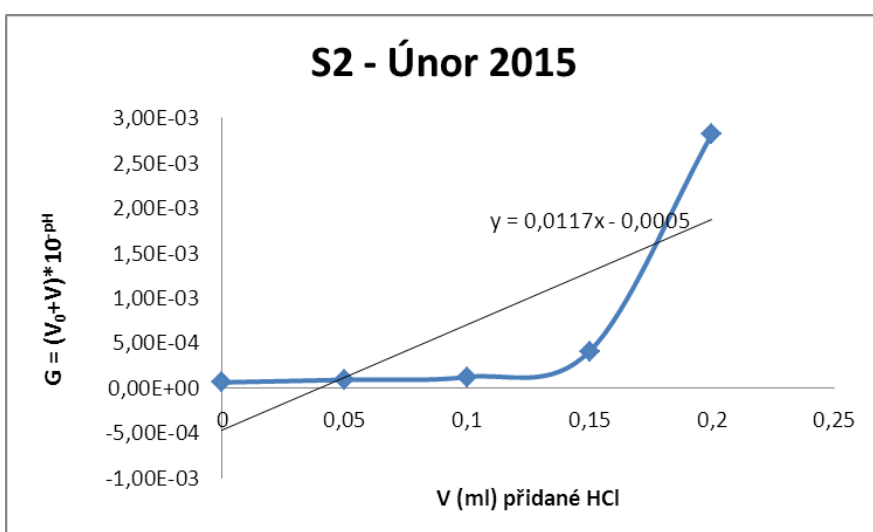
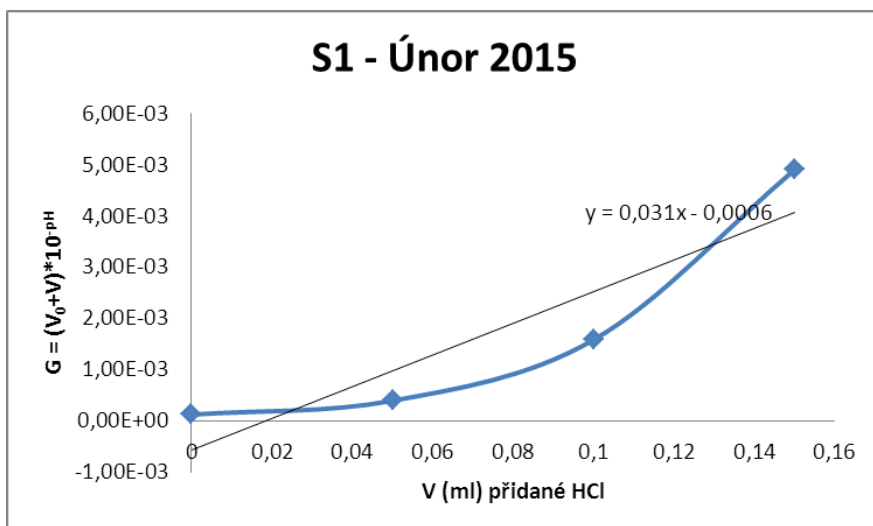
S2					
V (ml)	0	0,05	0,1	0,15	0,2
pH	5,9	5,74	5,61	5,09	4,25
GF	6,29E-05	9,11E-05	1,23E-04	4,08E-04	2,82E-03

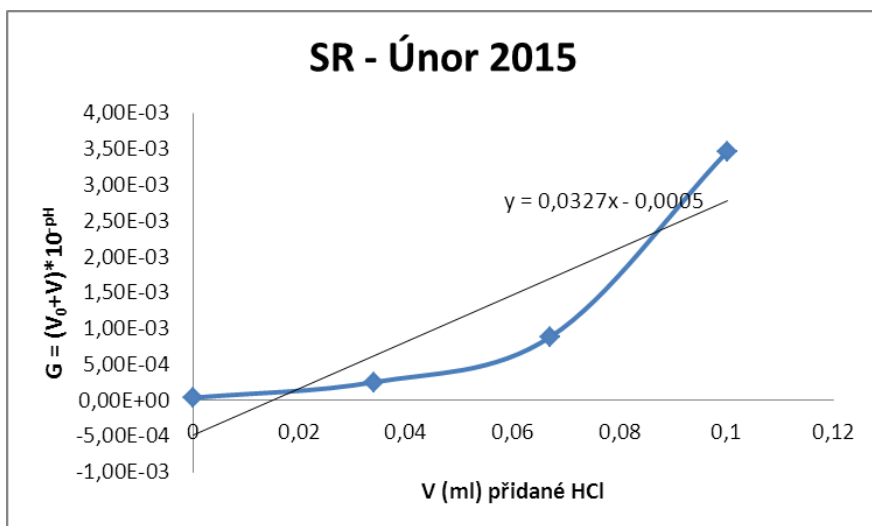
L3						
V (ml)	0	0,06	0,12	0,18	0,24	0,3
pH	6,24	5,95	5,31	4,92	4,55	4,21
GF	2,88E-05	5,62E-05	2,45E-04	6,03E-04	1,42E-03	3,10E-03

SR				
V (ml)	0	0,034	0,067	0,1
pH	6,11	5,29	4,75	4,16
GF	3,88E-05	2,57E-04	8,90E-04	3,47E-03

Obr. 18: Titrace vzorků vody z února 2015 kyselinou chlorovodíkovou (V (ml)), hodnoty změny pH a přepočet pomocí Granovy metody:  $GF = (V_0 + V) \cdot 10^{-\text{pH}}$ .

Pro znázornění výše popsané metody byly z uvedených tabulek (obr. 18) vykresleny jednotlivé grafy titračních křivek studované vody (obr. 19).





Obr. 19: Příklady grafů titračních křivek studované vody z února 2015. S1 a S2 – jeskynní voda stékající po puklinách, L3 – voda z jezírka, SR – srážková voda.

Bod ekvivalence vzorku vody S1 byl vypočítán na hodnotu 0,019 ml, vzorku vody S2 na 0,043 ml, vzorku vody L3 na 0,053 ml a vzorku vody SR na 0,016 ml. Pomocí těchto hodnot lze určit výslednou alkalitu pro dané vzorky vod (tab. 7).

alk S1	1,46E-06
alk S2	3,31E-06
alk L3	3,85E-04
alk SR	1,15E-06

Tab. 7: Výsledné hodnoty stanovení alkality vody pomocí Granovy funkce. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v eq/l.

Z tabulky (č. 7) je patrné, že nejvyšší hodnota alkality je u vzorku vody z jezírka L3. Naopak nejnižší hodnoty má srážková voda, následovaná vodami S1 a S2, jejichž alkalita je lehce vyšší a liší se jen nepatrně.

## 8.5. SATURAČNÍ INDEXY

Saturační index udává stupeň nasycení odebrané vody. Z vypočtených hodnot lze určit, zda v dané vodě dochází k rozpouštění či srážení minerálů. V následujících tabulkách jsou uvedeny hodnoty jednotlivých saturačních indexů vody bez úvahy atmosféry a také saturačních indexů v případě rovnováhy s atmosférou. Vzhledem k tomu, že se jedná o podpovrchovou jeskyni horizontálního charakteru, jsou brány hodnoty pro atmosféru stejné jako na povrchu země.

ČERVEN 2014

Při měření letních hodnot se nepodařilo odebrat srážkovou vodu, proto saturační indexy srážek v této tabulce (tab. 8) chybí. Z tabulky je dobře patrné, že veškeré zjištěné hodnoty jsou záporné, tudíž zde dochází pouze k rozpouštění jednotlivých minerálů. Hodnoty saturačních indexů pro vody z jeskyně označené S1 a S2 jsou velmi podobné. Hodnoty saturačních indexů vody z jezírka L3 už se mírně liší od předchozích, jelikož je tato voda značně znečištěna organickými látkami a zůstává po delší dobu přítomna v jeskyni.

Nejblíže k rovnováze má ve všech případech  $O_2$  v plynném skupenství, pokud je stanovovaná voda v rovnováze s atmosférou. Naopak k největšímu rozpouštění dochází u plynného  $H_2S$  a  $CH_4$  v rovnováze s atmosférou. Za zmínku stojí také rozpouštění minerálů způsobujících krasování, kdy nejrychleji se rozpouští dolomit, aragonit s kalcitem se rozpouští pomaleji prakticky stejnou rychlostí.

Léto 2014	S1		S2		L3	
Minerál	SI	SI (rovnováha s atmosférou)	SI	SI (rovnováha s atmosférou)	SI	SI (rovnováha s atmosférou)
Amoniak	-11.40	-9.38	-11.14	-9.15	-10.66	-12.23
Anhydrit	-4.51	-4.51	-4.44	-4.44	-3.75	-3.77
Aragonit	-4.74	-2.86	-4.40	-2.52	-4.32	-10.08
$CO_2(g)$	-1.27	-3.52	-1.40	-3.52	-0.91	-3.52
Kalcit	-4.58	-2.70	-4.24	-2.36	-4.17	-9.92
Dolomit	-10.11	-6.36	-9.52	-5.76	-9.35	-20.86
Sádrovec	-4.26	-4.25	-4.19	-4.19	-3.49	-3.51
$H_2(g)$	-18.72	-44.56	-19.12	-44.56	-18.48	-44.40
$H_2O(g)$	-2.01	-2.01	-2.01	-2.01	-1.98	-1.98
$H_2S(g)$	-45.55	-153.02	-47.55	-153.29	-44.00	-144.57
Halit	-10.00	-10.00	-10.15	-10.15	-10.16	-10.16
Hydroxyapatit	-20.54	-7.29	-19.33	-6.87	-15.44	-26.44
$N_2(g)$	-1.25	-20.60	-1.34	-21.06	-0.30	-11.15
$O_2(g)$	-52.37	-0.70	-51.57	-0.70	-52.54	-0.70
Síra	-33.00	-114.63	-34.60	-114.91	-31.68	-106.32
$CH_4$	/	-153.10	/	-153.10	/	-152.61

Tab. 8: Hodnoty SI vzorků vody z června 2014.

LISTOPAD 2014

V tabulce č. 9 je zřejmé, že i v listopadu zůstávají hodnoty saturačních indexů záporné, jediná hodnota s kladným číslem se vyskytuje u vzorku S2 v rovnováze s atmosférou, kde nastává možnost srážení minerálu hydroxyapatitu. Hodnota je v tabulce vyznačena tučně. V tomto období byl odebrán vzorek srážkové vody. Ve srážkové vodě se nejpomaleji rozpouští kalcit v rovnováze s atmosférou a oxid uhličitý CO<sub>2</sub>.

Nejblíže k rovnováze a tím i k nejpomalejšímu rozpouštění dochází u složek O<sub>2</sub> (g), H<sub>2</sub>O (g) a již zmiňovaného hydroxyapatitu ve vzorku S1, a to v rovnováze s atmosférou. K největšímu rozpouštění bude docházet u složek H<sub>2</sub>S a CH<sub>4</sub> v rovnováze s atmosférou. U krasovějších minerálů se nejvíce rozpouští dolomit, poté aragonit následován podobnými hodnotami kalcitem. Minerály způsobující krasové jevy se méně rozpouští v případě rovnováhy s atmosférou.

Hodnoty saturačních indexů u vody S1 a S2 jsou obecně méně záporné a pomaleji se rozpouštějí v rovnováze s atmosférou. Vzorek vody z jezírka L3 má tyto hodnoty naopak, což znamená, že dochází k rychlejšímu rozpouštění v rovnováze s atmosférou.

Podzim 2014	S1		S2		L3		SR	
Minerál	SI	SI (rovnováha s atm.)	SI	SI (rovnováha s atm.)	SI	SI (rovnováha s atm.)	SI	SI (rovnováha s atm.)
Amoniak	-11.81	-9.60	-12.35	-10.34	-11.98	-12.17	-12.66	-10.13
Anhydrit	-3.61	-3.61	-3.29	-3.29	-3.22	-3.22	-3.90	-3.90
Aragonit	-4.23	-2.26	-3.25	-1.36	-3.71	-6.87	-4.09	-1.56
CO <sub>2</sub> (g)	-1.07	-3.52	-1.37	-3.52	-0.73	-3.52	-0.98	-3.52
Kalcit	-4.08	-2.10	-3.09	-1.21	-3.55	-6.72	-3.93	-1.40
Dolomit	-9.26	-5.32	-6.87	-3.11	-8.21	-14.55	-8.56	-3.50
Sádrovec	-3.36	-3.36	-3.03	-3.03	-2.97	-2.97	-3.65	-3.65
H <sub>2</sub> (g)	-18.70	-44.52	-19.82	-44.46	-18.60	-44.34	-18.89	-44.96
H <sub>2</sub> O(g)	-2.00	-2.00	-1.99	-1.99	-1.97	-1.97	-2.06	-2.06
H <sub>2</sub> S(g)	-44.90	-152.60	-50.40	-152.99	-44.44	-147.04	-45.62	-154.94
Halit	-10.36	-10.36	-9.73	-9.73	-9.43	-9.43	-11.05	-11.05
Hydroxyapatit	-15.73	-1.75	-10.99	<b>0.72</b>	-14.18	-15.50	-3.66	-26.71
N <sub>2</sub> (g)	-1.00	-20.37	-0.95	-20.97	-0.26	-13.92	-52.83	-0.70
O <sub>2</sub> (g)	-52.34	-0.70	-49.98	-0.70	-52.19	-0.70	-32.94	-116.20
Síra	-32.37	-114.25	-36.74	-114.70	-32.00	-108.85	-12.66	-10.13
CH <sub>4</sub>	/	-152.98	/	-152.80	/	-152.43	/	-154.35

Tab. 9: Hodnoty SI vzorků vody z listopadu 2014.

## ÚNOR 2015

Stejně jako v předchozích měřeních zůstávají hodnoty saturační indexů záporné (tab. 10). Výsledkem je rozpouštění minerálů ve všech typech vod. Ve srovnání s podzimními hodnotami roku 2014 nedochází ke srážení ani v případě hydroxyapatitu ve vzorku S2. Hodnoty saturačních indexů lze porovnat s letními hodnotami a můžeme předpokládat rychlejší rozpouštění. Ve srážkové vodě se nejméně rozpouští kalcit, aragonit a  $O_2$  v rovnováze s atmosférou.

Nejméně se budou rozpouštět složky  $O_2$  (g),  $H_2O$  (g) a sádrovec, z krasových minerálů aragonit a kalcit, všechny složky a minerály jsou v rovnováze s atmosférou. Nejrychleji se budou rozpouštět složky  $H_2S$  a  $CH_4$  v rovnováze s atmosférou, následovány minerály síry.

Hodnoty saturačních indexů vody stékající po puklinách S1 a S2 a vody z jezírka L3 se příliš neliší, větší rozdíly jsou pak ve srážkové vodě.

Zima 2015	S1		S2		L3		SR	
Minerál	SI	SI (rovnováha s atm.)	SI	SI (rovnováha s atm.)	SI	SI (rovnováha s atm.)	SI	SI (rovnováha s atm.)
Amoniak	-10.99	-9.31	-10.83	-9.14	-10.33	-8.85	-9.59	-8.83
Anhydrit	-3.91	-3.91	-3.91	-3.91	-3.42	-3.42	-5.06	-5.06
Aragonit	-3.81	-2.22	-3.63	-2.09	-2.82	-1.50	-3.96	-3.23
Kalcit	-3.65	-2.06	-3.47	-1.93	-2.66	-1.34	-3.80	-3.07
$CO_2(g)$	-1.74	-3.52	-1.66	-3.52	-1.88	-3.52	-2.75	-3.52
Dolomit	-8.24	-5.07	-7.71	-4.63	-6.50	-3.85	-8.07	-6.60
Sádrovec	-3.65	-3.65	-3.65	-3.65	-3.16	-3.16	-4.80	-4.80
$H_2(g)$	-19.90	-44.56	-20.00	-44.54	-20.78	-44.60	-21.57	-44.94
$H_2O(g)$	-2.01	-2.01	-2.00	-2.00	-2.01	-2.01	-2.06	-2.06
$H_2S(g)$	-51.06	-153.06	-51.58	-153.12	-55.19	-153.41	-59.41	-154.37
Halit	-10.61	-10.61	-10.36	-10.36	-10.06	-10.06	-10.21	-10.21
Hydroxyapatit	-15.19	-4.98	-17.37	-7.21	-13.52	-5.24	-16.30	-12.03
$N_2(g)$	-1.35	-21.23	-1.02	-20.69	-0.85	-20.74	-2.26	-23.01
$O_2(g)$	-50.01	-0.70	-49.77	-0.70	-48.33	-0.70	-47.43	-0.70
Síra	-37.33	-114.67	-37.75	-114.76	-40.58	-114.99	-44.04	-115.65
$CH_4$	/	-153.10	/	-153.04	/	-153.23	/	-154.29

Tab. 10: Hodnoty SI vzorků vody z února 2015.



## 9. ROVNOVÁŽNÉ MODELOVÁNÍ

- ČERVEN 2014

V následující tabulce (tab. 11) jsou zobrazeny výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z června 2014. Zvýrazněné hodnoty představují rozdíly mezi jednotlivými molalitami nebo změnu převažující složky daného prvku.

Zastoupení  $H^+$  a  $OH^-$  se samostatně a v rovnováze s atmosférou mění. V druhém případě převládají  $OH^-$  ionty, bez atmosféry je tomu naopak. Uhlík je zastoupen dvěma hlavními složkami –  $CO_2$  a  $HCO_3^-$ . V prvním případě převládá značně  $CO_2$  nad  $HCO_3^-$ , v porovnání s  $CO_2$  v rovnováze s atmosférou se výsledná hodnota liší ještě výrazněji, a proto zde začínají převažovat  $HCO_3^-$  ionty, které se tak výrazně neliší. Fosfor se v prvním případě objevuje ve formě  $H_2PO_4^-$  v celkem nízkých koncentracích, v rovnováze s atmosférou se pak mění převažující složka fosforu na  $HPO_4^{2-}$  a značně narůstá hodnota molality. Molalita dusíku sice zůstává neměnná, ale rozdíl je v převažujících složkách, kdy samostatně převažuje  $N_2$ , zatímco v rovnováze s atmosférou již převažují dusičnany. Ostatní složky zůstávají stejné.

S1 - červen 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>4.79e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>5.66e-08</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>4.88e-10</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>4.13e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	1.66e-05	$NH_4^+$	1.66e-05
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>3.20e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>1.46e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.25e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.80e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	8.25e-05	Ca ( $Ca^{2+}$ )	8.25e-05
Cl ( $Cl^-$ )	5.92e-05	Cl ( $Cl^-$ )	5.92e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>1.90e-06</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>1.13e-03</b>
K ( $K^+$ )	6.88e-05	K ( $K^+$ )	6.88e-05
Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.31e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.31e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>7.17e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>7.17e-05</b>
Na ( $Na^+$ )	6.13e-05	Na ( $Na^+$ )	6.13e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	2.05e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	2.05e-05

Tab. 11: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z června 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

V další tabulce (tab. 12) jsou zobrazeny výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z června 2014. Hodnoty prvků, u nichž dochází ke změně molality či převažující složky, jsou v tabulce zvýrazněny tučně.

Vodík se v tomto případě mění stejně jako u předchozího vzorku. Samostatně převládá v podobě  $H^+$  iontů, v rovnováze s atmosférou naopak mírně převažují ionty  $OH^-$ . Dalším prvkem, jehož převažující složky i molalita se mění, je uhlík. V prvním případě dominuje  $CO_2$ , v rovnováze s atmosférou dochází ke snížení molality  $CO_2$  a tím začínají převládat  $HCO_3^-$  ionty, u kterých dochází jen k mírnému snížení molality. Fosfor se v případě modelování bez úvahy atmosféry objevuje ve formě  $H_2PO_4^-$ , v rovnováze s atmosférou dochází ke snížení molality a změně převažující složky na  $HPO_4^{2-}$  ionty. Prvek dusíku se bez zahrnutí atmosféry do modelování objevuje v jednoduché formě  $N_2$ , pokud však uvažujeme rovnováhu s atmosférou, mění se převládající složka dusíku na dusičnany. Ostatní prvky se v obou úvahách vyskytují ve stejné formě a jejich molalita se nemění, zanedbatelnou změnou je mírně snížená molalita u amoniaku.

S2 – červen 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>3.02e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>7.73e-08</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>7.75e-10</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>3.03e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	2.11e-05	$NH_4^+$	2.10e-05
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>2.36e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.00e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.63e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.80e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	9.73e-05	Ca ( $Ca^{2+}$ )	9.73e-05
Cl ( $Cl^-$ )	4.51e-05	Cl ( $Cl^-$ )	4.51e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>1.26e-06</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>8.43e-07</b>
K ( $K^+$ )	6.44e-05	K ( $K^+$ )	6.44e-05
Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.27e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.27e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>2.89e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>5.78e-05</b>
Na ( $Na^+$ )	5.65e-05	Na ( $Na^+$ )	5.65e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	2.05e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	2.05e-05

Tab. 12: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z června 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

Poslední tabulka (tab. 13) z června 2014 představuje výsledky rovnovážného modelování pro vodu z jezírka L3. Zvýrazněné hodnoty ukazují na změnu v molalitě nebo v převládajících složkách daného prvku.

Složky obsahující vodík zůstávají v tomto případě nezměněné, liší se pouze molalitou. V obou případech tedy převládají  $H^+$  ionty, které v rovnováze s atmosférou zvyšují svou koncentraci. Molalita iontů  $OH^-$  je výrazně nižší oproti iontům  $H^+$ . Prvek uhlíku se opět jako v předchozích vzorcích mění. Jeho molalita klesá v rovnováze s atmosférou. V prvním případě, kdy neuvažujeme atmosféru, převládá  $CO_2$  nad  $HCO_3^-$ , v rovnováze s atmosférou je tomu naopak. Fosfor a jeho převládající složky se nemění, dominují zde  $H_2PO_4^-$  ionty a jejich molalita lehce narostla při rovnováze s atmosférou. Dusík se zde nachází ve dvou převažujících složkách. Pokud není brána v úvahu atmosféra, tak se dusík vyskytuje ve formě  $N_2$ . V rovnováze s atmosférou dochází ke změně a převládající složkou jsou dusičnany, jejichž molalita zde klesá. Ve vodě L3 dochází i k nepatrné změně u síry, jejichž hlavní složkou jsou sírany  $SO_4^{2-}$ . V rovnováze s atmosférou se lehce snižuje molalita, ale jedná se o zanedbatelné množství.

L3 - červen 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>6.36e-06</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>2.36e-04</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>4.02e-10</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.09e-11</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	1.23e-04	$NH_4^+$	1.23e-04
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>7.22e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>1.75e-05</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>3.95e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>2.60e-08</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.62e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.62e-04
Cl ( $Cl^-$ )	3.86e-05	Cl ( $Cl^-$ )	3.86e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>5.92e-05</b>	<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>5.98e-05</b>
K ( $K^+$ )	7.26e-05	K ( $K^+$ )	7.26e-05
Mg ( $Mg^{2+}$ )	2.15e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	2.16e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>3.13e-04</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>5.78e-05</b>
Na ( $Na^+$ )	6.69e-05	Na ( $Na^+$ )	6.69e-05
<b>S (<math>SO_4^{2-}</math>)</b>	<b>6.49e-05</b>	<b>S (<math>SO_4^{2-}</math>)</b>	<b>6.41e-05</b>

Tab. 13: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody L3 z června 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

- LISTOPAD 2014

V následující tabulce (tab. 14) jsou uvedeny výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z listopadu 2014. Výsledky, u nichž dochází ke změnám molality nebo převládající složky, jsou zvýrazněny tučně.

Převládající ionty vodíku se během modelování mění. Pokud není uvažována atmosféra, převládají  $H^+$  ionty a jejich molalita je vyšší než při rovnováze s atmosférou. V menším množství jsou zastoupeny  $OH^-$  ionty, jejichž molalita v rovnováze s atmosférou výrazně stoupá a začne zde převažovat. Prvek uhlíku je bez atmosféry zastoupen zejména ve formě  $CO_2$ , v rovnováze s atmosférou jeho molalita klesá. Oproti tomu  $HCO_3^-$  ionty se mění jen nepatrně, a tak v rovnováze s atmosférou začnou dominovat nad ionty  $CO_2$ . Fosfor je zastoupen dvěma hlavními složkami, kdy bez atmosféry převládají ionty  $H_2PO_4^-$  a v rovnováze s atmosférou začínají dominovat  $HPO_4^{2-}$  ionty. Pokud se jedná o dusík, v prvním případě je hlavní složkou  $N_2$  a jeho molalita je nízká, v rovnováze s atmosférou dochází k nárůstu molality a změně dominující složky na dusičnany. Ostatní prvky mají jednu převažující složku a stejnou molalitu v obou případech.

S1 - listopad 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>4.94e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>8.02e-08</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>4.90e-10</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>3.02e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	7.21e-06	$NH_4^+$	7.16e-06
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>5.09e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.04e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>3.54e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.79e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.77e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.77e-04
Cl ( $Cl^-$ )	1.98e-05	Cl ( $Cl^-$ )	1.98e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>2.38e-05</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>1.57e-05</b>
K ( $K^+$ )	8.08e-05	K ( $K^+$ )	8.08e-05
Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.95e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.94e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>6.43e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>1.29e-04</b>
Na ( $Na^+$ )	8.09e-05	Na ( $Na^+$ )	8.09e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	8.12e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	8.12e-05

Tab. 14: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

Další tabulka (tab. 15) znázorňuje výsledky modelování vzorku vody S2 z listopadu 2014. Zvýrazněné hodnoty se mezi sebou liší molalitou nebo převládající složkou daného prvku.

Dominující složky vodíku se opět mění. Pokud nebereme v úvahu atmosféru, převládají  $H^+$  ionty a jejich molalita dosahuje nejvyšších hodnot.  $OH^-$  iont mají v porovnání mnohem nižší hodnoty molality a tak se nacházejí až na druhém místě. To se však v rovnováze s atmosférou mění, jejich molalita rychle stoupá a ionty  $OH^-$  se dostávají na přední pozici před  $CO_2$ . Menší změnu je možné vidět u amoniaku, kdy v rovnováze s atmosférou se molalita lehce snižuje. Uhlík převládá v prvním případě ve formě  $CO_2$  a má nejvyšší molalitu. Ionty  $HCO_3^-$  se mění jen nepatrně, a proto se v rovnováze s atmosférou dostávají před  $CO_2$ , jehož molalita výrazně klesá. Fosfor je zastoupen zejména dvěma složkami, pokud nebereme v úvahu atmosféru, jedná se o  $H_2PO_4^-$  ionty. V rovnováze s atmosférou se dostávají do popředí  $HPO_4^{2-}$  ionty a molalita lehce klesá. U dusíku dochází k výraznější změně, kdy jednoduchý iont  $N_2$  se v rovnováze s atmosférou mění na dusičnany a molalita se u něj výrazněji zvedá. Výsledky modelování dalších prvků zůstávají nezměněné.

S2 - listopad 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>1.37e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.93e-07</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.85e-09</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>1.32e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
<b><math>NH_4^+</math></b>	<b>5.55e-07</b>	<b><math>NH_4^+</math></b>	<b>5.48e-07</b>
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>2.49e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>4.71e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>6.38e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.77e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	2.70e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	2.70e-04
Cl ( $Cl^-$ )	4.23e-05	Cl ( $Cl^-$ )	4.23e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>2.29e-05</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>1.84e-05</b>
K ( $K^+$ )	1.31e-04	K ( $K^+$ )	1.31e-04
Mg ( $Mg^{2+}$ )	7.67e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	7.62e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>7.18e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>1.44e-04</b>
Na ( $Na^+$ )	1.65e-04	Na ( $Na^+$ )	1.65e-04
S ( $SO_4^{2-}$ )	1.20e-04	S ( $SO_4^{2-}$ )	1.20e-04

Tab. 15: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

Tabulka č. 16 udává výsledky hodnoty vody z jezírka L3 odebrané v listopadu 2014. Hodnoty, u nichž dochází ke změně molality nebo dominující složky určitého prvku, jsou v tabulce zvýrazněny tučně.

Vodík převládá v jednoduché formě  $H^+$ , a to jak v rovnováze s atmosférou, tak bez ní. Jeho molalita se mění, v rovnováze s atmosférou dochází k nárůstu hodnot molality.  $OH^-$  ionty v tomto vzorku zůstávají až na druhém místě s mnohem menší molalitou. Uhlík převládá ve formě  $CO_2$  nad  $HCO_3^-$ , výrazně zvýšená molalita je vidět v případě, kdy nebere v úvahu atmosféru. Výsledky molality  $HCO_3^-$  jsou podstatně nižší v obou modelech. Fosfor je tentokrát obsažen v i iontech  $H_2PO_4^-$  a prakticky se nemění. U dusíku už ke změně dochází, a to především v převažující formě, kdy v prvním příkladu modelu se objevuje jako  $N_2$  a ve druhém jsou převládající složkou dusičnany. Jejich molalita lehce stoupá ve prospěch rovnováhy s atmosférou. U ostatních prvků převažuje jedna dominantní složka a molalita zůstává stejná. Výjimkou je jen hořčík, jež se vyskytuje ve formě  $Mg^{2+}$  a velice mírně narůstá jeho molalita v druhém příkladu modelu. Posledním nestabilním prvkem je dusík, který v prvním případě dominuje ve formě volného  $N_2$ , v rovnováze s atmosférou začínají lehce převažovat dusičnany. U ostatních prvků nedochází k žádným změnám.

L3 - listopad 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>5.59e-06</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>8.68e-06</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>4.80e-10</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>3.09e-10</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	4.99e-06	$NH_4^+$	4.99e-06
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.07e-02</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.74e-05</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>6.83e-04</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>7.15e-07</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	3.53e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	3.55e-04
Cl ( $Cl^-$ )	7.05e-05	Cl ( $Cl^-$ )	7.05e-05
P ( $H_2PO_4^-$ )	3.26e-05	P ( $H_2PO_4^-$ )	3.28e-05
K ( $K^+$ )	1.49e-04	K ( $K^+$ )	1.31e-04
Mg ( $Mg^{2+}$ )	3.67e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	3.70e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>3.44e-04</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>6.88e-04</b>
Na ( $Na^+$ )	2.00e-04	Na ( $Na^+$ )	2.00e-04
S ( $SO_4^{2-}$ )	1.09e-04	S ( $SO_4^{2-}$ )	1.09e-04

Tab. 16: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody L3 z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

Poslední tabulka (tab. 17) z listopadu 2014 udává výsledky modelování srážkové vody. U zvýrazněných hodnot je patrná změna molality či převládající složky u daného prvku.

Vodík převažuje ve formě  $H^+$  iontů bez předpokladu atmosféry a jeho molality zde dosahuje nejvyšších hodnot. V rovnováze s atmosférou jeho molalita značně klesá a hlavní složkou se tak stávají  $OH^-$  ionty, které naopak rostou. Uhlík má nejvyšší molalitu ve formě  $CO_2$  v případě, že není uvažována atmosféra. V modelu s atmosférou však jeho molalita rychle klesá a je nahrazen  $HCO_3^-$  ionty, které zůstávají v obou modelech prakticky neměnné. Hodnoty fosforu nejsou v modelování zahrnuty, jelikož jejich původní koncentrace ve vodě nebyla stanovena. V případě dusíku převažuje v prvním modelu  $N_2$ , jehož molalita je velmi nízká. V rovnováze s atmosférou její hodnota rychle stoupá, ale mění se také dominující složka dusíku na dusičnany. Ostatní prvky zůstávají v nezměněné podobě v obou modelech, jak je uvedeno v tabulce.

SR - listopad 2014			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>4.01e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.68e-07</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>4.92e-10</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>1.17e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	1.11e-06	$NH_4^+$	1.11e-06
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>6.72e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>5.35e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>5.43e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.94e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.43e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.43e-04
Cl ( $Cl^-$ )	2.82e-06	Cl ( $Cl^-$ )	2.82e-06
P	-	P	-
K ( $K^+$ )	1.03e-04	K ( $K^+$ )	1.03e-04
Mg ( $Mg^{2+}$ )	4.48e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	4.47e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>1.43e-07</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>2.86e-04</b>
Na ( $Na^+$ )	1.16e-04	Na ( $Na^+$ )	1.16e-04
S ( $SO_4^{2-}$ )	5.08e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	5.09e-05

Tab. 17: Výsledky rovnovážného modelování vzorku srážkové vody SR z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

- ÚNOR 2015

Následující tabulka č. 18 vyobrazuje výsledky modelování vody S1 odebrané v únoru 2015. Hodnoty, které jsou zvýrazněné tučně, se liší hodnotami molality nebo převažujícími složkami v těchto modelech.

Molalita vodíku převládá ve formě  $H^+$  v příkladu modelu bez atmosféry. V rovnováze s atmosférou však jeho molalita klesá a naopak se zvyšuje molalita  $OH^-$  iontů, které tak začínají dominovat. Stejný případ je i uhlík, kdy bez atmosféry jasně převládá  $CO_2$  nad  $HCO_3^-$ , v rovnováze s atmosférou však molalita  $CO_2$  rychle klesá, zatímco molalita  $HCO_3^-$  iontů se snižuje jen nepatrně. To znamená, že v druhém příkladu modelu už převládají  $HCO_3^-$  ionty. Ke změně mezi dvěma modely dochází i u fosforu. Převažující složka bez úvahy atmosféry jsou  $H_2PO_4^-$  ionty, v rovnováze s atmosférou začne převládat složka  $HPO_4^{2-}$  a molalita fosforu se značně snižuje. U hořčíku převládá v obou modelech složka  $Mg^{2+}$ , jeho molalita lehce v druhém modelu stoupá. Složky dusíku se v jednotlivých případech opět mění. Pokud není brána v úvahu atmosféra, převládá ve formě  $N_2$ . V rovnováze s atmosférou pak dochází k lehkému nárůstu hodnot molality dusíku a hlavní složkou jsou dusičnany. U zbývajících prvků se jejich složky ani molalita nemění.

S1 - únor 2015			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>1.24e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>9.26e-08</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.90e-09</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>2.55e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	1.22e-05	$NH_4^+$	1.21e-05
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.10e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.40e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>3.00e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.81e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.38e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.38e-04
Cl ( $Cl^-$ )	1.13e-05	Cl ( $Cl^-$ )	1.13e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>2.14e-04</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>1.54e-06</b>
K ( $K^+$ )	4.73e-05	K ( $K^+$ )	4.73e-05
<b>Mg (<math>Mg^{2+}</math>)</b>	<b>2.24e-05</b>	<b>Mg (<math>Mg^{2+}</math>)</b>	<b>2.42e-05</b>
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>2.86e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>5.71e-05</b>
Na ( $Na^+$ )	7.87e-05	Na ( $Na^+$ )	7.87e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	5.09e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	5.10e-05

Tab. 18: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).



Tabulka č. 19 znázorňuje hodnoty modelování vzorku vody S2 odebrané v únoru 2015. Zvýrazněné hodnoty jsou prvky, jejichž molalita nebo složka se v modelech liší.

Jako první je v tabulce uveden vodík, jehož hlavní složkou bez úvahy atmosféry je iont  $H^+$ . V rovnováze s atmosférou se jeho molalita značně snižuje a tak je nahrazen dominujícími  $OH^-$  ionty. Jejich molalita má naopak tendenci se zvyšovat, a tak se v druhém modelu stávají hlavní složkou. U uhlíku jako u předchozích vzorků nastává podobná situace. V prvním případě dominuje  $CO_2$  oproti  $HCO_3^-$ , v druhém modelu se situace obrátí. Molalita  $CO_2$  se snižuje, naopak  $HCO_3^-$  se mění jen nepatrně, a tak se stává hlavní složkou v rovnováze s atmosférou. Fosfor je zastoupen dvěma hlavními složkami. V modelu bez atmosféry převládají  $H_2PO_4^-$ , model v rovnováze s atmosférou je zejména zastoupen  $HPO_4^{2-}$  ionty, molalita fosforu se mění jen nepatrně. Posledním prvkem s nestabilními složkami je dusík. V prvním modelu vystupuje jako  $N_2$ , v druhém modelu se převažující složkou stávají dusičnany. Další prvky zůstávají v nezměněné podobě v obou modelech.

S2 - únor 2015			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>1.10e-06</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.08e-07</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>2.17e-09</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>2.21e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	1.55e-05	$NH_4^+$	1.54e-05
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.30e-03</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.77e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>4.00e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.80e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.40e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	1.40e-04
Cl ( $Cl^-$ )	2.26e-05	Cl ( $Cl^-$ )	2.26e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>3.04e-07</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>2.28e-07</b>
K ( $K^+$ )	5.86e-05	K ( $K^+$ )	5.86e-05
Mg ( $Mg^{2+}$ )	3.42e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	3.43e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>6.08e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>1.22e-04</b>
Na ( $Na^+$ )	7.09e-05	Na ( $Na^+$ )	7.09e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	5.09e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	5.09e-05

Tab. 19: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

V tabulce č. 20 jsou uvedeny výsledné hodnoty modelování vzorku vody z jezírka L3 odebrané v únoru 2015. Tučně označené hodnoty jsou výsledky prvků, jejichž molalita nebo hlavní složka se v modelech mění.

Jako první je uvedeno zastoupení vodíku, který v prvním modelu dominuje ve formě  $H^+$ . Jeho molalita se v druhém příkladu modelu snižuje, a tak iont  $H^+$  ztrácí svou převahu. Místo něj začínají v úvaze rovnováhy s atmosférou převažovat  $OH^-$  ionty, jejichž molalita značně narůstá. Uhlík bez úvahy atmosféry vystupuje zejména jako  $CO_2$  následován  $HCO_3^-$  ionty. Rozdíl mezi jejich molalitou byl malý, v rovnováze s atmosférou však molalita  $CO_2$  prudce klesá a do převahy se dostávají  $HCO_3^-$  ionty. U fosforu převládá v prvním modelu složka  $H_2PO_4^-$ , molalita fosforu se lehce snižuje v rovnováze s atmosférou a dominující složkou se stávají  $HPO_4^{2-}$  ionty. Dusík vystupuje v podobě volného iontu  $N_2$ , v rovnováze s atmosférou se hlavní složkou stávají dusičnany. Zbývající prvky se nemění.

L3 - únor 2015			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>4.52e-07</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.58e-07</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>5.21e-09</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>1.50e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	2.12e-05	$NH_4^+$	2.11e-05
<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>7.90e-04</b>	<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>4.17e-04</b>
<b>C (<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>6.00e-04</b>	<b>C (<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.82e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	2.59e-04	Ca ( $Ca^{2+}$ )	2.58e-04
Cl ( $Cl^-$ )	3.95e-05	Cl ( $Cl^-$ )	3.95e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>2.79e-07</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>2.44e-07</b>
K ( $K^+$ )	1.29e-04	K ( $K^+$ )	1.29e-04
Mg ( $Mg^{2+}$ )	2.47e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	2.47e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>8.95e-05</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>1.79e-04</b>
Na ( $Na^+$ )	8.26e-05	Na ( $Na^+$ )	8.26e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	9.05e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	9.05e-05

Tab. 20: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody L3 z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

Poslední tabulka (tab. 21) uvádí výsledky rovnovážného modelování srážkové vody z února 2015. Hodnoty vyznačené tučně jsou hodnoty prvků, u nichž došlo ke změně molality či převládající složky.

Vodík se ve vodě vyskytuje v různých formách, které se v jednotlivých modelech mění. V prvním modelu převládá stejně jako v předchozích případech iont  $H^+$ . Jeho molalita se snižuje v rovnováze s atmosférou, a tak ztrácí svoji převahu a místo něj nastupují  $OH^-$  ionty. U uhlíku dochází oproti předchozím vzorkům vody ke změně. Jako převládající iont je uveden  $HCO_3^-$ , a to v obou úvahách modelování. Fosfor a jeho hlavní složky se v modelech opět mění. Pokud není brána v úvahu atmosféra, převažují  $H_2PO_4^-$  ionty, v rovnováze s atmosférou začínají dominovat  $HPO_4^{2-}$  ionty. Molalita fosforu se však výrazně nemění. Jako poslední prvek, u něhož dochází ke změnám, je dusík. V prvním příkladu modelování je zastoupen zejména  $N_2$ , v případě rovnováhy s atmosférou se převládající složkou stávají dusičnany. Molalita dusíku se při úvaze atmosféry lehce zvyšuje. Zbytek prvků uvedených v tabulce má stejné hodnoty molality a jejich převládající složky se nemění.

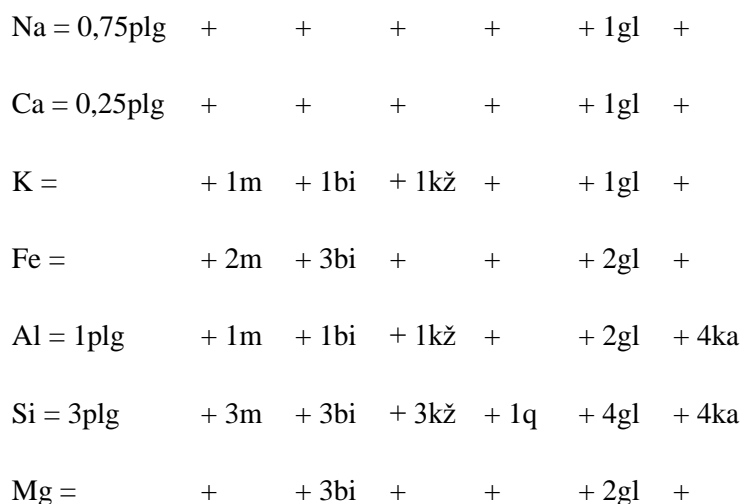
SR - únor 2015			
Bez atmosféry		Rovnováha s atmosférou	
Složky	Molalita (mol/l)	Složky	Molalita (mol/l)
<b><math>H^+</math></b>	<b>6.81e-07</b>	<b><math>OH^-</math></b>	<b>6.08e-08</b>
<b><math>OH^-</math></b>	<b>1.07e-08</b>	<b><math>H^+</math></b>	<b>3.20e-08</b>
$H_2O$	5.55e+01	$H_2O$	5.55e+01
$NH_4^+$	5.91e-05	$NH_4^+$	5.90e-05
<b>C(<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>2.00e-04</b>	<b>C(<math>HCO_3^-</math>)</b>	<b>1.92e-04</b>
<b>C(<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.14e-04</b>	<b>C(<math>CO_2</math>)</b>	<b>1.93e-05</b>
Ca ( $Ca^{2+}$ )	2.24e-05	Ca ( $Ca^{2+}$ )	2.24e-05
Cl ( $Cl^-$ )	3.39e-05	Cl ( $Cl^-$ )	3.39e-05
<b>P (<math>H_2PO_4^-</math>)</b>	<b>2.42e-07</b>	<b>P (<math>HPO_4^{2-}</math>)</b>	<b>2.08e-07</b>
K ( $K^+$ )	6.85e-05	K ( $K^+$ )	6.85e-05
Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.19e-05	Mg ( $Mg^{2+}$ )	1.19e-05
<b>N (<math>N_2</math>)</b>	<b>3.57e-06</b>	<b>N (<math>NO_3^-</math>)</b>	<b>7.14e-06</b>
Na ( $Na^+$ )	6.48e-05	Na ( $Na^+$ )	6.48e-05
S ( $SO_4^{2-}$ )	2.07e-05	S ( $SO_4^{2-}$ )	2.07e-05

Tab. 21: Výsledky rovnovážného modelování vzorku srážkové vody SR z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).

## 10. NORMATIVNÍ SLOŽENÍ HORNIN

Stechiometrie jednotlivých minerálů byla brána obecně podle idealizovaných vzorců. Při výpočtu byly uvažovány tyto minerály: (plg) plagioklas, (m) muskovit, (bi) biotit, (kž) K-živec, (q) křemen, (gl) glaukonit, (ka) kaolinit.

Bilance jednotlivých prvků:



Uvedený systém rovnic byl řešen pomocí matic. U jednotlivých minerálů byly vypočítány molární kvocienty a dále přepočítány na objemová procenta. Normativní složení hornin je uvedeno v následující tabulce (tab. 22). Z výsledků silikátové analýzy a následného přepočtu bylo zjištěno, že dominantním minerálem je křemen. Druhým nejhojnějším minerálem je muskovit (u pískovce až 13%), který výrazně převyšuje nad glaukonitem a biotitem a tvoří převážnou část zastoupení mezi uvedenými slídami. Glaukonit a biotit vystupují pouze jako akcesorické minerály a jejich zastoupení je do 3 obj.% v pískovci a do 1 obj.% ve slepeneci. Kaolinit, plagioklas a draselný živec jsou v horninách obsaženy jako vedlejší minerály.

Zastoupení minerálů v hornině (obj. %)					
	plagioklas	slídy	K-živec	křemen	kaolinit
<b>pískovec</b>	5,23	15,97	3,89	66,73	8,19
<b>slepenec</b>	1,22	3,77	0,19	92,91	1,92

Tab. 22: Normativní složení hornin.

## 11. DISKUZE

Výzkum procesů krasovění v pseudokrasu je velmi ojedinělý, proto není snadné porovnání výsledků složení vod a hornin stejného či podobného charakteru. Stejná metodika i rozbor vod s odlišnými horninami byl použit při výzkumných pracích zejména v Moravském krasu, dále v Českém ráji, na Slovensku i v Moravskoslezských Beskydech, a proto výsledky této práce budou s nimi porovnány.

### *Geochemie podzemních vod*

Geochemii podzemních vod zkoumal Ličbínský (2005) ve své diplomové práci. Jednalo se o podzemní vodu z okolí Adamova, jejíž nasycení probíhá průlinem vody přes granodiorit brněnského masívu. Granodiorit je vyvřelá plutonická hornina, která se výrazně liší svým složením od studovaných sedimentů. Liší se od sedimentů svou genezí, strukturou, texturou a absencí pojiva, konkrétně tmelu. Jedná se však o horninu, která je z větší části tvořena křemenem (20-60%) a živci, z tmavých minerálů se nejčastěji vyskytuje biotit a amfibol. Přítomnost těchto minerálů je tak podobná studovaným sedimentům, které jsou z velké části tvořeny křemenem a živci. Pokud se jedná o silikátovou analýzu (tab. 23), jednotlivé složky se méně či více liší. V prvním případě je nutné zmínit  $\text{SiO}_2$ , které značně převládá u sedimentů, granodiorit obsahuje také velké množství této složky, je však výrazněji nižší než u sedimentů. Zastoupení železa je v obou případech odlišné, kdy zvýšené obsahy můžeme pozorovat u pískovce, ale slepenec má nižší koncentrace než granodiorit. Naopak koncentrace ostatních složek  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  a  $\text{Na}_2\text{O}$  je výrazněji vyšší u granodioritu.

	Pískovec	Slepenec	<b>Granodiorit</b>
-H <sub>2</sub> O	0,94	0,24	<b>0,27</b>
+H <sub>2</sub> O	2,15	0,94	<b>1,47</b>
SiO <sub>2</sub>	78,80	89,46	<b>63,84</b>
TiO <sub>2</sub>	0,26	0,24	<b>0,56</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	7,40	4,67	<b>16,65</b>
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,37	0,90	<b>1,26</b>
FeO	0,45	0,36	<b>2,26</b>
MnO	0,01	0,02	<b>0,06</b>
CaO	0,73	0,50	<b>3,59</b>
MgO	0,46	0,30	<b>1,71</b>
K <sub>2</sub> O	2,48	1,63	<b>1,56</b>
Na <sub>2</sub> O	0,67	0,55	<b>5,02</b>
S	0,00	0,00	<b>0</b>
CO <sub>2</sub>	0,07	0,07	<b>1,02</b>
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,12	0,05	<b>0,22</b>

Tab. 23: Porovnání silikátových analýz pusteveských sedimentů s granodioritem z lokality Adamov (Ličbínský, 2005). Analýzy provedeny P. Kadlecem.

Hodnoty pH vod získaných vyluhováním granodioritů (Ličbinský, 2005) dosahují vyšších hodnot než vody prolínající sedimenty z jeskyně, jejich průměrná hodnota se pohybovala kolem 7,23. Můžeme konstatovat, že podzemní voda prolínající přes granodiorit dosahuje neutrálních hodnot. V porovnání s podzemními vodami v nadloží granodioritu jsou vody prošlé přes sedimenty lehce kyselé a jejich průměrná hodnota je 5,62.

Při srovnání normativního složení hornin je zřejmé, že v případě granodioritu je stechiometrie jednodušší a obsahuje méně prvků a uvažovaných minerálů. I když se jedná o odlišné horniny, tak na jejich složení se podílí zejména křemen a plagioklas. U primárního granodioritu (Ličbinský, 2005) převládá plagioklas nad křemenem, dále jsou zastoupeny v sestupném pořadí draselný živec, biotit, chlorit a kalcit. Sekundární fáze granodioritu jsou zastoupeny velkým podílem křemene, vyšší koncentrace je zjištěna také u K-slídy a albitu.

Důležitým faktorem pro porovnání jednotlivých vod je stupeň jejich nasycení pomocí indexu nasycení. K tomu slouží program PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999). Výsledné hodnoty indexů nasycení se velmi liší, jelikož se v jednotlivých horninách vyskytují jiné minerály a dochází v nich k odlišným procesům. Indexy nasycení pusteveckých pískovců a slepenců jsou až na výjimku záporné, což dokládá rozpouštění minerálů vůči vodě. Zmíněnou výjimkou byl hydroxyapaptit, který dosáhl i kladné hodnoty, která však byla velmi blízká nule. V tomto případě by se dal uvažovat scénář srážení tohoto minerálu. Naopak u granodioritu z okolí Adamova (Ličbinský, 2005) jsou výsledky indexů nasycení různé. K rozpouštění minerálů dochází v případě chloritu, halitu, anhydritu, sádrovce, magnesitu, aragonitu, kalcitu a dolomitu. Naopak se v podzemní vodě srážejí minerály chalcedonu, křemene, albitu, K-živce, montmorillonitu, illitu, K-slídy a kaolinitu. Nejblíže k rovnovážnému stavu dosahují indexy nasycení u kalcitu, dolomitu, aragonitu a chalcedonu.

#### *Koncentrace iontů Mg a Ca v krasových vodách*

Další podobnou prací se zabývala Navrátilová (2009), která se zaměřila především na přítomnost iontů Mg a Ca ve vápencích Moravského krasu. Vápence byly uměle experimentálně rozpouštěny a míchány ve vsádkovém reaktoru, proto je nutné brát tyto výsledky pouze jako předběžné. K experimentu bylo využito šest druhů vápenců: lažánecký, vavřínecký, křtinský, hádsko-říčský, josefovský a vilémovický. Obecně lze říci, že při rozpouštění vápenců se ve vodě vyskytují vyšší koncentrace iontů Ca. Jejich průměrné zastoupení je  $3,96 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ , maximální koncentrace dosahuje hodnoty až  $8,45 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ . Ionty hořčíku mají nižší hodnoty, průměrně se pohybují kolem  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ , maximum dosahuje až na koncentraci  $7,78 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ . Navrátilová (2009) dále zjistila, že ionty hořčíku se uvolňují pomaleji než ionty vápníku. U vod získaných v jeskyni Cyrilka se hodnoty koncentrací iontů hořčíku pohybují v rozmezí  $1,27\text{--}3,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$  a jsou tak mnohem nižší než maximální zastoupení v roztocích vzniklých rozpouštěním vápenců. Jediná výjimka nastává u vody S2 v listopadu 2014, kde se koncentrace iontu Mg vyšplhala na  $7,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Hodnoty pH roztoků získaných rozpouštěním jednotlivých vápenců jsou mnohem zásaditější než pH vod z jeskyně Cyrilka. Průměrná hodnota pH roztoků je kolem 8, maximální hodnoty 9,03 dosáhl při rozpouštění vilémovický vápenec (Navrátilová, 2009). Již zmiňovaná průměrná hodnota pH vod odebraných z pseudokrasové jeskyně Cyrilka je 5,62.

Saturační indexy byly určeny Navrátilovou (2009) jen pro minerály obsahující studované prvky Mg a Ca. Během určitého období se hodnoty SI změnily z negativních na pozitivní. Průměrná doba, kdy roztok dosáhl bodu přesycení, tedy srážení, je 21 dní. Minerály srážející se v experimentálním roztoku jsou kalcit a dolomit. U vod odebraných z jeskyně jsou jasně dané negativní hodnoty saturačních indexů, což značí, že voda je nenasycená vůči minerálům, a dochází zde pouze k rozpouštění.

#### *Index nasycení jako indikátor růstu speleotém*

Růst speleotém je možné predikovat podle hodnot indexů nasycení vůči kalcitu. Ličbinská se ve své disertační práci (2011) zabývá potenciálním vznikem a růstem speleotém v několika jeskyních v Moravském krasu. Hornina přicházející do styku s vodou je vápenec, proto lze jednoznačně říci, že zde v průběhu času dochází k trvalému srážení kalcitu a růstu speleotém. Indexy nasycení vyšly kladně, což značí přesycení vody vůči kalcitu. K největšímu srážení kalcitu dochází v Punkevních jeskyních (Husův sloup, Masarykův dóm), nejpomalejší srážení se odehrává v Amatérské jeskyni a v jeskyni Balcárka. Výjimkou je Tunelová chodba v Punkevní jeskyni, kde byla hodnota SI lehce záporná. Ličbinská tak dokazuje, že v této chodbě nedochází ke srážení kalcitu, ale naopak voda koroduje speleotémy. V jeskyni Cyrilka se nachází klastické sedimenty, slepenec a pískovec, které obsahují vápnitý tmel. Přesto hodnoty SI kalcitu jsou záporné a voda je nenasycená vůči kalcitu. V této jeskyni tak nedochází ke srážení kalcitových speleotém, ale pouze k rozpouštění kalcitu, dalších karbonátů a minerálů.

#### *Vody nenasycené zóny pískovců*

Pískovce v severní části Českého ráje byly zkoumány Bruthansem a Schweigstillovou (2009), na lokalitách Klokočské skály a Besedické skály. Vody procházející nenasycenou zónou pískovce mají nízké pH v rozmezí 3,6 – 4,6. V jeskyni Cyrilka dosahují vody vyšších hodnot v průměru kolem 5,62. Z kationtů převládá ve vodě hliník, anionty jsou nejvíce zastoupeny sírany, nitráty a chloridy. Ve vodách odebraných v jeskyni Cyrilka jsou dominantními kationty vápník a draslík, v menší míře sodík. Hliník nebyl v této práci stanovován. U aniontů je nejvýraznější koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  iontů v podobě alkality, následují obsahy síranů a nitrátů.

Saturační indexy vzorků vody v nenasycené zóně pískovců Českého ráje dosahovaly ve většině případů záporných hodnot. Výjimku tvořil křemen a chalcedon, u nichž byla hodnota kladná. Některé vzorky vody měly kladné saturační indexy dále vůči alunitu, basaluminitu, jurbanitu, kaolinitu a gibbsitu. V jeskyni Cyrilka byly saturační indexy vždy záporné, a to v každém studovaném ročním

období. Jedinou výjimkou se stal hydroxyapatit ve vzorku S2 v listopadu 2014 (tab. 9) v případě úvahy rovnováhy s atmosférou.

Voda z nenasycené zóny pískovců a srážková voda mají podle Bruthanse a Schweigstillové (2009) velmi podobné chemické složení. Při měření izotopů O a H bylo zjištěno, že zejména při odběru na podzim a v zimě jsou izotopy vody z nenasycené zóny velmi blízké průměrnému složení srážkových vod. Naopak při srovnání těchto výsledků s průměrným složením srážkových vod uvedených ČHMÚ dochází k odlišnostem, kdy obsah hliníku a křemíku stoupá až dvousetnásobně. Srážková voda v Moravskoslezských Beskydech se liší od vody z jeskyně Cyrilka jen nepatrně. Lze však pozorovat, že voda z jeskyně je obohacená o většinu iontů oproti srážkám. Rozdíly jsou však velmi malé.

#### *Chemické složení průsakových vod*

Lískovská jeskyně se nachází nedaleko Rožumberka na Slovensku a jedná se o krasovou jeskyni vápenco-dolomitického charakteru. Odběry průsakové vody probíhaly ve Velké a v Jánošíkové síni. Z chemických analýz v jeskyni určila Haviarová (2006), že se jedná o vápenato-hydrogenuhlčitanovo-síranové vody. Koncentrace  $\text{HCO}_3^-$  iontů dosahovala v Jánošíkově síni hodnot až 299 mg/l, sírany byly ve vodách obsaženy v rozmezí 91,26 – 103,7 mg/l. Zastoupení dusičnanů a amoniaku bylo naopak velmi nízké (v řádech setin až jednotek). Průměrný obsah vápníku byl 118,2 mg/l a stal se tak dominantním prvkem mezi kationty. Velká síň se projevila výrazně nižšími koncentracemi hydrogenuhlčitanů, přesto zůstávají dominantní složkou mezi anionty. Naopak sírany měly průměrné obsahy relativně vyšší než v Jánošíkové síni. Stejný jev se vyskytl i v případě dusičnanů, kde došlo k několikanásobnému zvýšení. Koncentrace vápníku se nijak výrazně neliší, průměrná hodnota je v rozmezí 82,1 – 112,2 mg/l. Při srovnání s pseudokrasovou jeskyní Cyrilka jsou koncentrace iontů v průsakových vodách až několika řádově vyšší. Hlavním zástupcem u vod odebraných z jeskyně Cyrilka jsou hydrogenuhlčitany s hodnotami 13,42 – 41,48 mg/l. Mezi kationty převažuje vápník s koncentracemi 3,32 – 14,41 mg/l. Studovanou vodu lze označit jako vápenato-hydrogenuhlčitanovou vodu.

#### *Chemismus srážkových vod*

Vícha et al. (2013) studoval chemismus srážek v Moravskoslezských Beskydech od 80. let minulého století po současnost, konkrétně na lokalitách povodí Červíku a Malé Ráztoky. Pozorování koncentrací během těchto let ukazuje na pokles zejména u síranů, chloridů, vápníku, hořčíku, sodíku, železa a hliníku. K viditelnému poklesu zastoupení jednotlivých iontů došlo v 1. polovině 90. let minulého století. Dusitany a amoniak neprokazují trend poklesu koncentrací během let, avšak dochází u nich k velkým výkyvům v celoroční průměrné koncentraci. Od roku 1997 je podle Víchy et al. (2003) nejvíce snižována kontaminace srážek těmito ionty. Tento jev měl dopad i na snížení pH srážkové vody, které se pohybovalo v rozmezí 4,77 – 6,28. Hodnoty pH srážkové vody na Pustevnách měly



během jednotlivých ročních období proměnlivý charakter, kdy nejvyšších hodnot dosahovaly v zimním období. V únoru 2015 byla hodnota pH 6,75 a blížila se tak neutrální hodnotě 7. Naopak v listopadu 2014 byla tato hodnota daleko kyselější, pH = 5,41 (tab. 6).

#### *Zastoupení minerálů v hornině*

Eliáš (2000) zkoumal blíže pustevenské pískovce, jejichž hlavním minerálem je křemen a typickým minerálem je glaukonit. Eliáš (2000) popisuje vysoké zastoupení živců (místy až 15-25%), kdy draselný živec převládá nad plagioklasem. Vedlejší minerály jsou slídy (muskovit, biotit, glaukonit) a pojivo je tvořeno převážně jílem a vápnitým tmelem. U pískovce z jeskyně Cyrilka je hlavním minerálem taktéž křemen. Druhým nejhojnějším minerálem je muskovit (až 13%), který vystupuje převážně jako vedlejší minerál spolu s dalšími slídkami. Tmel v pískovci je především železitý, u slepence se vyskytuje železitý i karbonátový. Rozdíl mezi pustevenským pískovcem od Eliáše (2000) a pískovcem z jeskyně Cyrilka je zejména v obsahu živců, kdy hornina z jeskyně neobsahuje takové množství živců. U pískovce z jeskyně dosahoval obsah živců hodnot maximálně 9,12% a u slepence pouhé 1,41%. Podstatným rozdílem je, že ve zkoumaném pískovci převažuje plagioklas nad draselným živcem.

## 12. ZÁVĚR

Oblast Moravskoslezských Beskyd je charakteristická výskytem pseudokrasu, jež je typický pro nekarbonátové horniny. Flyšové pásmo vnějších Západních Karpat se z velké části skládá z pískovců, jílovců a slepenců, které se rytmicky střídají. Tyto klastické sedimenty jsou soudržné díky pojivu, jehož tmel může být často vápnlitý. V jeskyni Cyrilka se v části Labyrint nachází brčka jako projev krasovnění, na základě kterých bylo nutné se zaměřit na dynamiku procesů probíhajících v jeskyni. Tato brčka jsou však momentálně neaktivní, proto nebylo možné odebrat vodu přímo z nich. V rámci této práce taky byly změřeny koncentrace vod odebraných z puklin v jeskyni, srážkových vod v oblasti Pusteven. Následně bylo analyzováno chemické složení hornin, kterými zkoumaná voda prolíná.

Celková mineralizace vod odebraných v jeskyni Cyrilka je nejvíce zastoupena  $\text{Ca}^{2+}$  ionty (3,32 - 14,41 mg/l) a  $\text{HCO}_3^-$  ionty (13,42 - 41,48 mg/l), přičemž voda odebraná z jezírka je nejvíce mineralizována. Jedná se tak o vápenato-hydrogenuhličitanové vody.

Celková mineralizace srážkových vod je obecně nižší než mineralizace vod z jeskyně, zastoupení iontů se však lehce liší. Dominantní koncentraci představují ionty  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{HCO}_3^-$ . Srážkové vody lze označit termínem vápenato-hydrogenuhličitanové nebo amoniakálně-hydrogenuhličitanové vody.

Složení srážek v oblasti Moravskoslezských Beskydech je variabilní. Jednotlivé koncentrace iontů se v některých případech výrazně liší ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HCO}_3^-$ ).

Hodnota pH vod v jeskyni se průměrně pohybuje okolo 5,62 a vzrůstá v souvislosti se střídajícím se ročním obdobím. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny v zimních měsících (pH = 6,36), naopak nejnižších hodnot pH bylo dosaženo v létě (pH = 5,21). Hodnoty pH srážek jsou proměnlivé a závislé na změně počasí.

Saturační indexy vyšly ve většině případů záporně, výjimkou je vzorek vody S2 z listopadu 2014, kdy byla pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999) vypočítána jediná kladná hodnota saturačního indexu u hydroxyapatitu. Jako jediný se tak může v tomto prostředí a za těchto podmínek srážet.

Studované vody jsou nenasycené vůči kalcitu i jiným minerálům, nedochází tak ke srážení žádného minerálu ani k růstu speleotém. Jednotlivé složky nebo minerály se naopak rozpouštějí. Vznik brček v jeskyni tak může být spjat s odlišnými okolními podmínkami v geologické minulosti, než jaké jsou dnes. Dalším faktorem, který může tuto teorii ovlivnit, je místo odebrání vzorků vody. Studované vody pocházejí z míst, které jsou blíže povrchu, naopak objevená brčka jsou umístěna hlouběji v jeskyni. Momentálně jsou tato brčka neaktivní, proto lze předpokládat, že v minulosti zde docházelo ke krasovnění, avšak v dnešní době tomu tak není.

Normativní složení hornin uvádí, že pískovec i slepenec je převážně tvořen křemenem (u pískovce 66,73%, u slepence 92,91%). U pískovce je významnější množství muskovitu (až 13%) a kaolinitu (8,19%) následováno nízkými koncentracemi živců (tab. 22). Slepenec obsahuje kromě naprosto převažujícího křemene slídy (3,77%), kaolinit (1,92%) a plagioklas (1,22%).

Chemismus vod odebraných v jeskyni a srážkových vod se příliš neliší. Výsledkem je zjištění, že v pseudokrasové jeskyni nedochází k procesům krasovění. Vody odebrané v jeskyni se při průchodu horninovým prostředím lehce obohatí o jednotlivé minerály, nejedná se však o krasové vody. Hlavním důvodem, proč nejspíš nedochází k většímu nabohacení hornin, je rychlý tok horninovým prostředím, kdy se voda nestihne dostatečně obohatit. Dalším důležitým znakem je přítomnost vápnitého tmelu v sedimentech, který se nevyskytuje rovnoměrně a někde se neobjevuje vůbec. Procesy krasovění jsou závislé také na okolních podmínkách, zejména pH. Studované vody vykazují celkem vysoké hodnoty pH a dá se říct, že se přibližují neutrální hodnotě. Pro tvorbu speleotém jsou však vhodnější vody s kyselým pH.

## 13. POUŽITÁ LITERATURA

- Addy, K., Green, L., Herron, E. (2004): pH and alkalinity. – URI Watershed watch. University of Rhode Island, Kingston.
- Boorová, D., Skupien, P., Vašíček, Z. (2003): Biostratigrafické studium těšínských vápenců v okolí Třince (nejnižší křída, slezská jednotka vnějších Západních Karpat). – In: Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity, ř. horn. – geol., Monografie 8, Roč. 49, str. 33-43. Ostrava.
- Borůvková, R. (2009): Jednoduché kolorimetrické stanovení iontů v přírodních vodách. – Bakalářská práce, 63 s. Univerzita Palackého Olomouc: Katedra fyzikální chemie. Vedoucí práce: doc. RNDr. Libor Kvítek, CSc.
- Bruthans, J., Schweigstillová, J. (2009): Hliníkem bohaté vody z nenasycené zóny pískovců: atmosférickou depozicí nejvíce acidifikované prostředí v ČR? – Sborník 1. Národního inženýrskogeologického kongresu s mezinárodní účastí, 43-46. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha.
- Cigna, A. A., Forti, P. (1986): The speleogenetic role of air flow caused by convection. – International Journal of Speleology, 15, 41-52.
- Čtyroký, P., Stráník, Z. (1995): Zpráva pracovní skupiny české stratigrafické komise o regionálním dělení Západních Karpat. – Věstník Českého geologického ústavu, 70, 3, 67-72. Český geologický ústav, Praha.
- Čurda, J., Cihelka, M. (1990): Hydrogeologická mapa ČR 1:50 000 : List 25-23 Rožnov pod Radhoštěm. – Český geologický ústav.
- Demek, J. et al. (1987): Zeměpisný lexikon ČSR: Hory a nížiny. – Vydavatelství Academia, Praha. 584 s.
- Eliáš, M. (1970): Litologie a sedimentologie slezské jednotky v Moravskoslezských Beskydech. – In: Sborník geologických Věd, ř. G, 18, 7 – 90. Praha.
- Eliáš, M. (2000): Vztahy mezi pústevenskými pískovci a pískovci Malinovské skály (godulské souvrství s.s.) v Beskydech. – In: Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v roce 1999. 64 – 66. Brno.
- Eliáš, M., Skupien, P., Vašíček, Z. (2003): Návrh úpravy litostratigrafického členění nižší části slezské jednotky na českém území (vnější Západní Karpaty). – In: Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské - Technické univerzity, ř. horn. – geol., Monografie 8, 49, 7-13. Ostrava.
- Eliáš, M. (2000): Vztahy mezi pústevenskými pískovci a pískovci Malinovské skály (godulské souvrství s.s.) v Beskydech. – Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku v r. 1999, 7, 64-66. Ústav geologických věd PřF MU, Brno.

- Golonka, J., Picha, F. (2006): The Carpatians and Their Foreland: Geology and Hydrocarbon Resources. – AAPG Memoir 84.
- Haviarová, D. (2006): Hydrogeochemické zhodnotenie priesakových vôd v Liskovskej jaskyni. – Aragonit, 11, 14-18. Liptovský Mikuláš, Slovensko.
- Hladil, J. (1996): Karbonátová sedimentární tělesa I.: Jejich vznik a vývoj. 1. vyd. – Masarykova univerzita, Brno.
- Horák, J., Linhart, I., Klusoň, P. (2004): Úvod do toxikologie a ekologie pro chemiky. 1. vyd. – Vysoká škola chemicko-technologická, Praha.
- Hromas, J. et al. (2009): Chráněná území ČR: Jeskyně. – Agentura ochrany přírody a krajiny ČR, Praha a EkoCentrum ve spol. se Správou jeskyní ČR, Brno. Svazek 14.
- Hynie, O. (1961): Hydrogeologie ČSSR I: Prosté vody. – Nakladatelství Československé Akademie Věd, Praha. 564 s.
- Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002): Geologická minulost České republiky, 1.vyd. – Vydavatelství Academia, Praha. 436 s.
- Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2011): Geologická minulost České republiky, 2.vyd. – Vydavatelství Academia, Praha. 436 s.
- Kachlík, V. (2003): Geologický vývoj území České republiky. – Ústav geologie a paleontologie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Praha. 64 s.
- Kohlmann, F., J. (2003): What is pH, and how is it measured? – A technical Handbook of Industry. Hach Company. G004, 1-23.
- Krofta et al. (2001): Atomová absorpční spektrometrie. – Návodů pro laboratorní cvičení z analytické chemie II. 6. vyd. 165 s. VŠCHT, Praha.
- Kycl, P. (2009): Svahové nestability. – Základní pojmy a klasifikace [online]. Česká geologická služba, Praha. Dostupné z: <<http://www.geology.cz/svahovenestability/pojmy/>> (cit. 23.2.2013).
- Lenart, J. (2011): Cyrilka: mapa. – ZO-01 ČSS ORCUS Bohumín.
- Ličbinská, M. (2011): Vliv rostlinného pokryvu na geochemii recentních krasových procesů. – Disertační práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno. Ved. práce: doc. Ing. Jiří Faimon, Dr. 130 s.
- Ličbínský, R. (2005): Geochemie a inverzní modelování podzemních vod (lokalita Adamov). – Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno. Ved. práce: doc. Ing. Jiří Faimon, Dr. 61 s.
- Malinčíková, K. (2013): Pseudokrasová jeskyně Cyrilka v Moravskoslezských Beskydech. – Bakalářská práce. Univerzita Palackého: Katedra geologie, Olomouc. Ved. práce: Ing. Lada Hýlová, Ph.D. 58 s.

- Menčík, E., Svoboda, J. et al. (1983): Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny. – Vydavatelství Academia, Praha. 304 s.
- Navrátil, L. et al. (2010): Medicínská biofyzika. – Nakladatelství Grada Publishing, a.s., Praha. 1.vyd. 524 s.
- Navrátilová Š. (2009): Mg jako indikátor reakčně-transportních cest v krasovém systému. – Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno. Ved. práce: doc. Ing. Jiří Faimon, Dr. 45 s.
- Nemčok, A., Pašek, J., Rybář, J. (1972): Classification of landslides and other mass movements. – Rock mechanics, 4, 71-78.
- Parkhurst, D. L., Appelo C. A. J. (1999): User's guide to PHREEQC a computer program for speciation, batch-reaction, one dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – U. S. Geol. Surv., Dencer, USA. Dostupné z: <http://water.usgs.gov/software> (cit. 25.5.2015).
- Pitter, P. (1999): Koncepce neutralizačních kapacit v hydrochemii a technologii vody. – Chemické Listy, 93, 509-511. Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav technologie vody a prostředí, Praha.
- Sorensen, S. P. L. (1909): Stupnice pH.
- Stráník, Z. (1981): Litofaciální vývoj a korelace menilitových vrstev ve flyšovém pásmu Karpat na Moravě. – Zem. Plyn a Nafta, 26, 9-18. Hodonín.
- Šráček, O., Černík, M., Vencelides, Z.(2013): Applications of Geochemical and Reactive Transport Modeling in Hydrogeology. 1. vyd. – Univerzita Palackého, Olomouc. 120 s.
- Šráček, O., Kuchovský, T. (2003): Základy hydrogeologie. 1. vyd. – Přírodovědecká fakulta Masarykovy Univerzity, Brno. 177 s.
- Urban, J., Oteška-Budzyn, J. (1998): Geodiversity of pseudokarst caves as the reason for their scientific importance and motive of protection. – Geologica Balcanica. 28, 163-166. Polish Academy of Science, Institute of Nature Conservation, Sophia.
- Vágner, O. (2008): Císařská jeskyně: vztah dynamiky a složení skapových vod. – Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta MU, Brno. Vedoucí práce: doc. Ing. Jiří Faimon, Dr. 27 s.
- Vícha, Z., Lachmanová, Z., Fadrhonsová, V., Lochman, V., Bíba, M. (2013): Vývoj depozice látek a chemismu vody povrchových zdrojů na povodích v Moravskoslezských Beskydech. – Zprávy lesnického výzkumu, 58, 3, 218-225. Výzkumný ústav lesního hospodářství a myslivosti, Strnady.
- Wagner, J., Demek, J., Stráník, Z. (1990): Jeskyně Moravskoslezských Beskyd a okolí. 1. vyd. – Česká speleologická společnost, Praha. 131 s.
- White, W. B. (1988): Geomorphology and hydrology of karst terrains. – Oxford University Press, New York. 464 s.

- Zeman, J. (2002): Přírodní karbonátové systémy. – Nakladatelství a vydavatelství Nauma, Brno. 157 s.

#### INTERNETOVÉ ZDROJE

- www1: Chemistry. UJEP. Dostupné z:  
[http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/05\\_Sr%C3%A1%C5%BEec%C3%AD%20reakce.pdf](http://chemistry.ujep.cz/userfiles/files/05_Sr%C3%A1%C5%BEec%C3%AD%20reakce.pdf)  
(cit. 9.11.2013)
- www2: 3. lékařská fakulta Univerzity Karlovy. CUNI. Dostupné z:  
[http://www.lf3.cuni.cz/opencms/export/sites/www.lf3.cuni.cz/cs/pracoviste/chemie/vyuka/studijni-materialy/CCBGCH21/pro-kruhy/vk\\_analyticke\\_metody\\_web.pdf](http://www.lf3.cuni.cz/opencms/export/sites/www.lf3.cuni.cz/cs/pracoviste/chemie/vyuka/studijni-materialy/CCBGCH21/pro-kruhy/vk_analyticke_metody_web.pdf) (cit. 12.1.2014)
- www3: Lambert-Beerův zákon. Wikipedia. Dostupné z:  
[http://www.wikiskripta.eu/index.php/Lambert-Beer%C5%AFv\\_z%C3%A1kon](http://www.wikiskripta.eu/index.php/Lambert-Beer%C5%AFv_z%C3%A1kon) (cit. 12.1.2014)
- www4: Image 004. CUNI. Dostupné z:  
[http://old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/praktika/uloha\\_B1\\_soubory/image004.gif](http://old.lf3.cuni.cz/chemie/cesky/praktika/uloha_B1_soubory/image004.gif) (cit. 25.5.2015)
- www5: Sírany. Trugeo. Dostupné z: <http://trugeo.cz/wp-content/uploads/2013/11/6.-S%C3%ADrany.pdf> (cit. 3.5.2014)
- www6: Chlór. Wikipedia. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Chlor> (cit. 6.5.2014)

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Rozšíření vnějších Západních Karpat, Vídeňské pánve a karpatské předhlubně na území České republiky (Golonka a Picha, 2006).....	8
Obr. 2: Regionální geologické členění Západních Karpat v České republice (Chlupáč et al., 2011). ....	9
Obr. 3: Litostratigrafické členění nižší části slezské jednotky (upraveno podle Eliáše et al., 2003). ...	11
Obr. 4: Výřez z hydrogeologické mapy. List 25-23 Rožnov pod Radhoštěm (Krásný 1986, 1990 In Čurda et al., 1990).....	13
Obr. 5: Zjednodušený podélný profil jeskyně, zakreslení jeskyně podle Lenarta (2011). ....	15
Obr. 6: Brčka v jeskyni Cyrilka (Wagner et al., 1990).....	17
Obr. 7: Tabulka koncentrací H <sup>+</sup> a OH <sup>-</sup> iontů v molech na litr (Kohlmann, 2003). ....	19
Obr. 8: Typy alkality a acidity (Zeman, 2002).....	23
Obr. 9: Titrační křivka uhličitánového systému a příslušné neutralizační kapacity; X,Y – body ekvivalence, c <sub>K</sub> – přídavek silné jednosytné kyseliny v mmol.l <sup>-1</sup> ; c <sub>Z</sub> –přídavek silné jednosytné zásady v mmol.l <sup>-1</sup> ; ZNK <sub>T</sub> (KNK <sub>T</sub> ) – celková zásadová (kyselinová) kapacita; A,B – hodnoty pH maximální tlumivé kapacity uhličitánového systému (Pitter, 1999). ....	23
Obr. 10: Zjednodušené schéma spektrofotometru [4]. ....	24
Obr. 11: Silnostěnné PET láhve od firmy Nalgene, objem 1 litr (foto: autorka). ....	30
Obr. 12: Schéma jeskyně Cyrilka, místa odběru vody jsou označena červenou tečkou, upraveno (Lenart, 2011). ....	31
Obr. 13: Spektrofotometr DR 2000 (vlevo) a DR 2800 (vpravo) (foto: autorka). ....	32
Obr. 14: Graf znázorňující koncentrace jednotlivých iontů obsažených ve vzorcích vod pro letní období (červen 2014).....	37
Obr. 15: Graf znázorňující koncentrace jednotlivých iontů vod pro podzimní období (listopad 2014). ....	38
Obr. 16: Graf znázorňující koncentrace jednotlivých iontů vod pro zimní období (únor 2015).....	40
Obr. 17: Graf znázorňující hodnoty pH jednotlivých vod pro každé studované roční období.....	42
Obr. 18: Titrace vzorků vody z února 2015 kyselinou chlorovodíkovou (V (ml)), hodnoty změny pH a přepočít pomocí Granovy metody: $GF = (V_0 + V) \cdot 10^{-pH}$ . ....	43
Obr. 19: Příklady grafů titračních křivek studované vody z února 2015. S1 a S2 – jeskynní voda stékající po puklinách, L3 – voda z jezírka, SR – srážková voda. ....	45



## SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Přehled karbonátových minerálů (Hladil, 1996). .....	18
Tab. 2: Výsledky spektrofotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie vzorků vod odebraných v červnu 2014. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l.....	36
Tab. 3: Výsledky spektrofotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie vzorků vod odebraných v listopadu 2014. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l.....	38
Tab. 4: Výsledky spektrofotometrie a atomové absorpční spektrofotometrie vzorků vod odebraných v únoru 2015. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v mg/l. ....	39
Tab. 5: Výsledky silikátové analýzy pískovce a slepence. Uvedená zastoupení jednotlivých oxidů jsou uvedena v hmotnostních procentech (analytik P. Kadlec).....	41
Tab. 6: Hodnoty pH v jednotlivých ročních obdobích. ....	42
Tab. 7: Výsledné hodnoty stanovení alkality vody pomocí Granovy funkce. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v eq/l. ....	45
Tab. 8: Hodnoty SI vzorků vody z června 2014.....	46
Tab. 9: Hodnoty SI vzorků vody z listopadu 2014.....	47
Tab. 10: Hodnoty SI vzorků vody z února 2015. ....	48
Tab. 11: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z června 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	49
Tab. 12: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z června 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	50
Tab. 13: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody L3 z června 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	51
Tab. 14: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	52
Tab. 15: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	53
Tab. 16: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody L3 z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	54
Tab. 17: Výsledky rovnovážného modelování vzorku srážkové vody SR z listopadu 2014. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	55
Tab. 18: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S1 z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	56
Tab. 19: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody S2 z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	57
Tab. 20: Výsledky rovnovážného modelování vzorku vody L3 z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	58
Tab. 21: Výsledky rovnovážného modelování vzorku srážkové vody SR z února 2015. Modelováno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999).....	59
Tab. 22: Normativní složení hornin.....	60
Tab. 23: Porovnání silikátových analýz pusteveských sedimentů s granodioritem z lokality Adamov (Ličbinský, 2005). Analýzy provedeny P. Kadlecem.....	61