

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra geologie



Diplomová práce

Miluše Hradská

**Modelování procesů v zóně epikarstu v oblasti
Punkevních jeskyní**

Olomouc 2016

Vedoucí práce: prof. Ing. Ondřej Šráček, M.Sc., Ph.D.

„Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a veškeré použité prameny jsou řádně citovány.“

V Olomouci dne

.....

Miluše Hradská

Poděkování

Děkuji panu prof. Ing. Ondřeji Šráčkovi, M.Sc., Ph.D., za všechny odborné rady, připomínky, veškerý čas strávený konzultacemi a korekcí textů a především trpělivost při vypracování mé diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat Mgr. Pavlovi Pracnému za poskytnutí materiálů, panu Ing. Františkovi Bůzkovi, CSc., za vyhotovení izotopových analýz v laboratořích ČGS v Praze a zároveň i vedoucímu Správy jeskyní Moravského krasu, který umožnil přístup a výzkum v Punkevních jeskyních. V neposlední řadě děkuji i své rodině a příteli, bez jejichž podpory by tato diplomová práce nemusela vzniknout.

Bibliografická identifikace

Autor: Bc. Miluše Hradská

Název práce: Modelování procesů v zóně epikarstu v oblasti Punkevních jeskyní

Typ práce: Diplomová práce

Pracoviště: Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci, katedra geologie

Studijní obor: Environmentální geologie

Vedoucí práce: prof. Ing. Ondřej Šráček, M.Sc., Ph.D.

Rok obhajoby: 2016

Abstrakt:

Diplomová práce je zaměřena na geochemické procesy a interakce mezi horninou a vodou v nenasycené zóně nad jeskyněmi. V epikarstu dochází k formování chemismu krasových vod způsobené zvýšeným parciálním tlakem CO₂, který reaguje s kalcitem a dalšími minerály a rozpouští podložní horninu. V terénní části byly odebrány vzorky skapových vod v Punkevních jeskyních, které byly následně podrobeny laboratorním analýzám. Na základě vzorkování byl definován chemismus skapových vod a koncentrace stabilních izotopů ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$). V modelovacím programu PHREEQC byly vypočítány speciace a vytvořeny hypotetické scénáře inverzního geochemického modelování, které určily reaktanty zapojené do chemických reakcí. Složení skapových vod je především určeno rozpouštěním Mg-kalcitu a produkcí CO₂(g) v epikarstu. Skapy lze na základě výsledných analýz rozdělit na běžné, které vykazují podobné hodnoty a skap anomální (TC1), který se liší odlišnými hodnotami alkality, EC, poměru Mg/Ca, SI_C a $\delta^{13}\text{C}$ oproti ostatním skapům. To je pravděpodobně způsobeno předchozím odplyněním vody a srážením kalcitu v epikarstu nad jeskyní.

Klíčová slova: skapová voda, stabilní izotopy, epikarst, parciální tlaky CO₂, inverzní modelování, PHREEQC, Punkevní jeskyně

Počet stran: 52

Počet příloh: 11

Bibliographical identification

Author: Bc. Miluše Hradská

Title of thesis: Modeling epikarst zone processes in Punkva caves

Type of thesis: Diploma thesis

Institution: Faculty of Science of Palacky University in Olomouc

Field of study: Environmental Geology

Supervisor: prof. Ing. Ondřej Šrámek, M.Sc., Ph.D.

The year of presentation: 2016

Abstract:

This thesis is aimed at the geochemical processes and interactions between the bedrock and groundwater in unsaturated zone above caves. Composition of karst waters is formed in epikarst, where the partial pressure of CO₂ is higher than in the atmosphere. Dissolved CO₂ reacts with calcite and other minerals. Therefore, this process causes the dissolution of carbonates. Samples of dripwaters in Punkva caves were analyzed in the laboratory to determine their chemical composition and stable isotopes ($\delta^2\text{H}$, $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$). Speciation calculations and inverse geochemical modeling for the determination of reactants was performed by the PHREEQC program. Composition of dripwaters was determined by the Mg-calcite and CO₂(g) dissolving in epikarst. The studied drips were divided into two groups: (1) regular drips with similar parameters and (2) anomalous drip (TC1) with different values of alkalinity, EC, Mg/Ca ratio, saturation indices, and $\delta^{13}\text{C}$. It is probably caused by the degassing of CO₂ and the precipitation of calcite in epikarst before the water enters the cave.

Key words: dripwaters, stable isotopes, epikarst, partial pressures of CO₂, inverse modeling, PHREEQC, Punkva caves

Number of pages: 52

Number of appendices: 11

Obsah

1. Úvod	(7)
2. Přehled dané problematiky	(8)
2.1. Geochemické inverzní modelování	(9)
2.2. Význam izotopů v hydrogeologii	(10)
2.2.1. Geochemie stabilních izotopů	(10)
2.2.2. Deuterium D a kyslík ¹⁸ O	(11)
2.2.3. Uhlík ¹³ C	(13)
2.3. Hydrogeochemie krasových vod	(16)
2.4. Index nasycení	(19)
3. Charakteristika studované oblasti	(20)
3.1. Chráněná krajinná oblast Moravský kras	(20)
3.2. Geologická stavba oblasti	(21)
3.3. Geomorfologie	(23)
3.4. Hydrologie území	(24)
3.5. Profil krasu	(25)
3.6. Klimatické poměry	(26)
3.7. Pedologie	(27)
3.8. Vegetace	(28)
3.9. Role půdního CO ₂ v krasu	(29)
4. Metodika	(31)
4.1. Lokalizace studovaných skapů	(31)
4.2. Monitoring srážkových vod	(32)
4.3. Monitoring skapových vod	(32)
5. Výsledky	(34)
5.1. Chemismus srážkových vod	(34)
5.2. Chemismus skapových vod	(35)
5.3. Srovnání chemismu srážkových a skapových vod	(36)
5.4. Vydatnost skapů	(37)
5.5. Izotopy	(39)
6. Geochemické modelování	(41)
6.1. Speciační modelování	(41)
6.2. Inverzní geochemické modelování	(42)
7. Diskuse	(44)
8. Závěry	(46)
9. Použitá literatura	(48)
Přílohy	(53)

1. Úvod

Důležitou problematikou krasových oblastí je chemické složení skapových vod, které ve svém důsledku ovlivňuje průběh krasových procesů. Chemismus krasových vod je ovlivňován geologickou stavbou krasového území, ale zároveň i řadou dalších přírodních faktorů, např. vegetací, půdou, složením matečné horniny, hydrologickými nebo klimatickými podmínkami. Kras je jeden z nejsložitějších a nejcitlivějších přírodních útvarů, jenž reaguje i na drobné změny koncentrací jednotlivých složek. Neméně podstatnou problematikou krasových procesů je koroze a opadávání speleotém. Doposud nebyl potvrzen negativní vliv skapových vod na korozi krasových útvarů, jelikož studované skapy bývají ve většině případů přesyceny ke kalcitu a nalezené koroze brček se objevují pouze na vnější straně stěn vlivem kondenzační koroze (Durd'áková a Faimon, 2011).

Předložená diplomová práce je zaměřena na nenasycenou zónu nad jeskyněmi, zvanou epikarst, která má vliv na mineralizaci vody a termodynamické děje systému kalcit – voda. Vysoké parciální tlaky CO_2 v půdě ($P_{\text{CO}_2} = 10^{-1.5}$) ovlivňují průběh chemických reakcí, dochází k rozpouštění karbonátového podloží a nasycení vod vůči kalcitu. V jeskyni se parciální tlaky v atmosféře pohybují okolo $P_{\text{CO}_2} = 10^{-3}$ a nutí skapové vody k odplynění oxidu uhličitého, které vede ke srážení kalcitu (Ford a Williams, 2007). Problematiku stavby krasu a mocnosti zón epikarstu, vadózní zóny a freatické zóny nelze prozkoumat přímým monitorováním a procesy probíhající nad studovanými skapy lze rekonstruovat jen geochemickými modely. Při stopovacích zkouškách a zhotovování odhadů doby zadržení podzemních vod se často využívají izotopy.

Cílem mé diplomové práce je přiblížit vliv zóny epikarstu na krasové procesy probíhající v Punkevních jeskyních pomocí geochemických modelových scénářů v programu PHREEQC (Appelo a Parkhurst, 1999). Na základě chemických analýz skapových vod a následných výpočtů speciací lze určit přesycení/nenasycení vod vůči kalcitu. Následným inverzním geochemickým modelováním lze vytvořit modely vývoje chemismu vod v zóně epikarstu, které mohou přiblížit průběh chemických reakcí v nedostupných částech krasu a přispět k rozšíření znalostí v oblasti krasové hydrogeochemie. Výsledky analýz a geochemického modelování jsou porovnány s hodnotami analýz stabilních izotopů.

2. Přehled dané problematiky

Kras je rozsáhlý přírodní systém, který vzniká za vhodných klimatických podmínek v horninovém prostředí, které je náchylné k chemickému zvětrávání. Nejčastěji se setkáváme s karbonátovým krasem, který bývá převážně tvořen vápenci s příměsí dolomitu. Rozhodující geologické procesy v krasu jsou především eroze, rozpouštění a vyluhování hornin, jejichž důsledkem dochází k narušování hornin, rozšiřování puklin a vznik krasových útvarů.

Dalším důležitým faktorem pro vývoj krasového prostředí je porozita hornin, která závisí na vhodných fyzikálních vlastnostech karbonátů (pevnost, vrstevnatost nebo deskovitá až lavicová odlučnost) nebo na tektonických procesech. Porozitu lze rozdělit do tří skupin podle vzniku: primární, sekundární a terciární. Primární porozita vzniká současně během formování horniny, kdežto sekundární porozita vzniká u již vytvořených hornin vlivem tektonických procesů (např. pukliny, zlomy). Terciární porozita navazuje na sekundární porozitu rozpouštěním horniny - krasovými nebo hydrotermálními procesy. U karbonátových sedimentů převládá puklinovo-krasová a krasová pórovitost (Krásný et al., 2012).

Postupným rozpouštěním horniny a rozšiřováním diskontinuit (puklin, mezivrstevních ploch a zlomů) dochází k tzv. krasovění. Významnými předpoklady zkrasovění krajiny jsou dostatečná mocnost a rozsah rozpustné horniny, hydraulický sklon oblasti a přítomnost povrchových a podzemních vod. Chemické složení vod se neustále mění během jejího pohybu v krasu. Voda v atmosféře je v rovnováze se vzduchem, pH je mírně kyselé v důsledku rozpuštěného CO₂. Voda infiltrující na povrchu krasu rozpouští minerály obsažené v půdě ve snaze přiblížit se rovnovážnému stavu kalcit-voda. V případě nasycení vod ke kalcitu se uplatňuje jen mechanická eroze.

Proces krasovění se skládá z následujících postupů:

1) nejdříve podzemní voda proudí z oblasti infiltrace k zóně drenáže skupinou drobných kanálků, které jsou propustnější než jejich okolí

2) poté, co první z těchto preferenčních cest dosáhne zóny drenáže, klesne v ní hladina podzemní vody a tím se změní hydraulické tlakové pole v jejím okolí

3) ostatní kanály změní směr proudění k prvnímu kanálu a spojí se s ním, postupně se tak připojí ostatní kanály a vzniká tak efektivní sběrný systém v celé oblasti, odvodňovaný v zóně drenáže jediným kanálem – vzniká tzv. drenážní síť - sebeorganizace proudění podzemní vody (Klimchouk et al., 2000).

Ve směru proudění stoupá nejen mineralizace ale i stáří vod, které lze určit pomocí radioaktivních izotopů. V případě stabilních izotopů dochází k určování původu vody a typu geochemických reakcí uvnitř krasu. Chemické a izotopové složení vody odráží její historii (Šrámek a Kuchovský, 2003).

2.1. Geochemické inverzní modelování

Geochemické modelování v programu PHREEQC je používáno k interpretaci geochemických procesů a vytváření eventuálních modelů ve studovaném prostředí (Šrámek et al., 2013). Výsledky modelování představují chemické interakce mezi atmosférou, vodou a horninou. V krasovém prostředí probíhají tři typy reakcí – srážení a rozpouštění minerálů, acidobazické reakce a oxidačně-redukční (redoxní) reakce.

Inverzní modelování se používá v případě, kdy je známo mineralogické složení pevné fáze (horniny) a složení podzemních vod ze dvou odebraných vzorků ve stejné proudové linii. Výsledky modelování generují všechny možné reakce, které by mohly probíhat mezi těmito body a důsledky změn v chemismu vody.

Do vstupního souboru programu PHREEQC je potřeba jednotlivá data zadávat pod klíčovými slovy. Termín SOLUTION 1 označuje složení srážkových vod, SOLUTION 2 skrývá chemismus skapových vod. Termín INVERSE_MODELING zahrnuje vlastnosti výpočtu inverzního modelování, označení -solution 1 2 předpokládá pořadí vzniklých roztoků, z roztoku 1 (srážek) se vytvořil odlišný roztok 2 (skapová voda). Opravy a nejistoty v analytickém měření se zadávají pod klíčovým slovem -uncertainty. Za údajem -phases byly zadány minerální fáze, které se zapojily do reakcí. Pro ukončení zápisu ve vstupním souboru se používá výraz END (Appelo a Parkhurst, 1999).

Výsledný soubor procesů uvnitř krasu lze vyjádřit podle obecné rovnice:



Modelování v programu má jisté nedostatky, počítá pouze s bilancí hmoty, termodynamické procesy nejsou v modelech zahrnuty a ve výsledcích se mohou objevovat nevyhovující reakce, je tedy na místě předvídat reálný vývoj systému. Dalším úskalím při

tvorbě modelových scénářů je nejedinečnost výsledků, jelikož pro jedno složení vod může odpovídat několik modelů. Problém může způsobit i komplexní složení pevné fáze, které může být u některých hornin poměrně složité. Výsledky lze porovnat se speciálními modely, které vyjadřují stupeň nasycení minerálů a potvrzují, zda mohou být minerály z roztoku vysráženy nebo jestli došlo k jejich rozpouštění (Šrámek a Zeman, 2004).

2.2. Význam izotopů v hydrogeologii

Izotopy jsou různé formy atomu téhož prvku, které mají stejný počet protonů a elektronů, ale liší se počtem neutronů v jádře a tedy i atomovou hmotností. Dělí se do dvou skupin: (1) izotopy stabilní, jež se v čase nerozpadají a (2) izotopy nestabilní (radioaktivní), které se v čase rozpadají (Šilar et al., 1983). Radioizotopy lze dále rozdělit na přirozené (např. izotopy uranu, radia, thoria, radonu) a uměle vytvořené (Šrámek et al., 2002).

Studium izotopů v geologii je významné při zjišťování zdrojů chemických prvků. Izotopy, které mají význam v hydrogeologii, patří mezi izotopy stabilní. Jsou využívány pro studium frakcionace izotopů v přirozených systémech. Nejčastěji analyzované jsou izotopy kyslíku ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$), uhlíku ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$), vodíku ($^2\text{H}/\text{H}$), které se běžně vyskytují v ovzduší a jejich hojnost závisí na environmentálních podmínkách (www1).

Izotopické analýzy se používají k doplnění hydrogeochemických a hydrodynamických procesů. Především se používají k určení původu podzemních vod, doby zadržení vody v kolektorech nebo pochopení zákonitostí proudění podzemní vody. Izotopy mohou mít mj. uplatnění k určení stáří vody při výpočtu jejich zásob, geochemických procesů probíhajících ve zvodních, případně slouží k posouzení nepropustnosti izolátorů (Šrámek a Kuchovský, 2003).

2.2.1. Geochemie stabilních izotopů

Při geochemických procesech, např. evaporaci a kondenzaci vod, dochází k frakcionaci izotopů, která je způsobena rozdílnými fyzikálními vlastnostmi molekul. Obecně platí, že při změně skupenství zůstává těžší izotop v hustší fázi a lehčí izotop přechází

do lehčí fáze. Molekuly obsahující těžké izotopy mají silnější chemické vazby, větší hmotnost zároveň snižuje pohyblivost molekul a tímto snáze kondenzují.

Fracionace izotopů vodíku a kyslíku vyskytující se v atmosféře a hydrosféře nám dává kvalitní nástroj pro sledování klimatických změn a hydrologických jevů. Poměr izotopů jednotlivých prvků se mění v závislosti na teplotě. Pomocí izotopické termometrie byl například sestaven vývoj teplot v kvartéru a určení rozmezí dob ledových a meziledových.

Existují dva typy frakcionace – rovnovážné a kinetické (nevratné). Kinetická frakcionace probíhá u jednosměrných procesů (od výchozích látek k produktům), kde jsou vzniklé sloučeniny nebo fáze v porovnání s původními ochuzené o těžší izotopy. U rovnovážné frakcionace dochází pouze k redistribuci izotopů mezi látkami, případně molekulami, nedochází ke změnám koncentrací u reaktantů (Hoefs, 1997).

Fracionační faktor α , častěji uváděn výrazem koeficient frakcionace, je definován jako podíl poměru dvou izotopů ve sloučenině A vydělený odpovídajícím poměrem izotopů ve sloučenině B (Hoefs, 1997):

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B} \quad (2)$$

Pro vyjádření obsahu izotopů se používá relativní izotopový poměr δ , uváděn vzhledem ke zvolenému standardu v ‰:

$$\delta = \frac{R_{(sample)} - R_{(standard)}}{R_{(standard)}} \cdot 1000 \quad (3)$$

též uváděn rovnicí podle Craiga (1961):

$$\delta = \left[\left(\frac{R_{(sample)}}{R_{(SMOW)}} \right) - 1 \right] \cdot 1000 \quad (4)$$

2.2.2. Deuterium D a kyslík ¹⁸O

Měření zastoupení stabilních izotopů v roztoku se vyjadřuje pomocí odchylky od standardu se známým izotopovým složením. Pro nulové hodnoty izotopů deuteria a ¹⁸O odpovídají koncentrace hodnotám mořské vody podle standardu SMOW, případně upravený V-SMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water).

Mezi izotopy D a ^{18}O existuje blízký vztah, který je graficky zobrazen jako GMWL (Global Meteoric Water Line) a vyjádřen rovnicí:

$$\delta D = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (5)$$

Při odpařování vod v hydrologickém cyklu dochází k přednostnímu odpařování lehčích izotopů, mořská voda je tak bohatší o těžší izotopy vodíku. Zastoupení deuteria ve srážkové vodě tak závisí na zeměpisné poloze (vzdálenosti od pobřeží a na nadmořské výšce). Tuto rovnici je potřeba upravit pro danou oblast a vytvořit lokální linii meteorické vody (LMWL). Podzemní voda v dané oblasti má obvykle hodnoty δD a $\delta^{18}\text{O}$ odpovídající váženému průměru srážek (Šrámek a Kuchovský, 2003).

Pro studované skapy byla použita lokální linie upravena pro Prahu vyjádřena rovnicí (Bůžek, osobní sdělení 2014):

$$\delta D = 7,86 \delta^{18}\text{O} + 7,93 \quad (6)$$

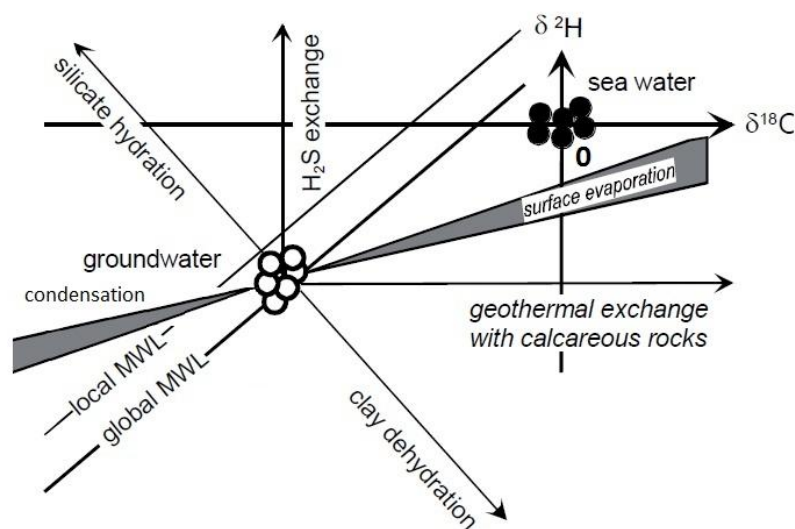
Deuterium excess (přebytek deuteria) d je měřítkem vzájemných poměrů obou izotopů ve vzorku. Můžeme jej označit jako index odchylky od GMWL a hraje důležitou roli při vzniku primárních vodních par při nerovnovážných (kinetických) procesech během evaporace a vymezuje míru vlhkosti prostředí (Clark a Fritz, 1997).

Deuterium excess je definován podle vztahu (Dansgaard, 1964):

$$d = \delta D - 8 \delta^{18}\text{O} \quad (7)$$

Existují různé procesy frakcionace nebo izotopické výměny, které vyvolávají odchylky od linie meteorických vod. Nejčastěji bývají způsobeny evaporačními procesy, kondenzačními procesy, výměnami kyslíku se silikátovými minerály – tzv. hydratace silikátů, kdy dojde k nabožení jen ^{18}O , v silikátech je k dispozici jen malé množství vodíku nebo izotopovými výměnami H_2S .

Obr. 1: Schéma odchylek od MWL způsobených jmenovanými procesy (upraveno podle IAEA, 2000).



Např. při vzorkování vod z uzavřených pánví, ve kterých převládají evaporační procesy, je typická odchylka okolo tzv. evaporační linie se sklonem 5 (body jsou shlukovány pod linií) ve srovnání s meteorickou linií se sklonem 8. Stejně tak může docházet ke vzniku odchylek kolísáním teplot srážkových vod (Craig, 1961).

2.2.3. Uhlík ^{13}C

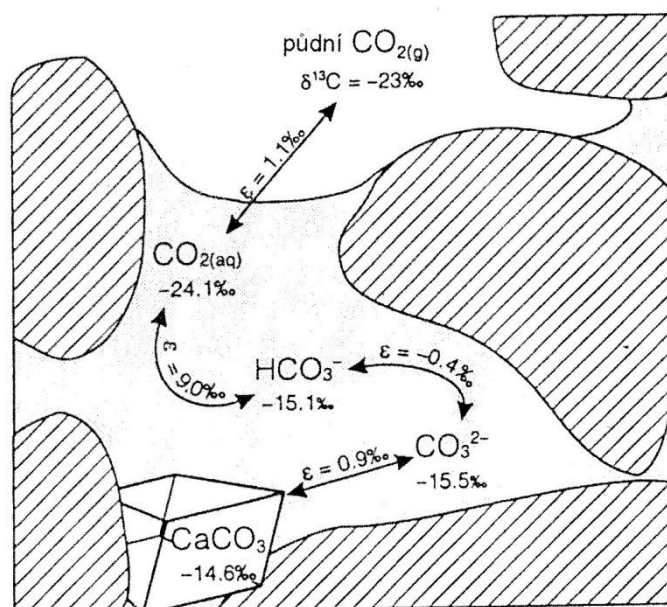
V případě výpočtů stabilních izotopů uhlíku $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ z karbonátů se používá PDB, případně upravený a kalibrovaný standard VPDB (Vienna Pee Dee Belemnite). PDB se vyznačuje vysokým poměrem izotopů $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$. PDB je standard určený podle hodnot naměřených ve struktuře kalcitu z mořské fosilie *Belemnitella americana* z křídové formace Pee Dee v Jižní Karolíně. Jedná se, kromě geochemického, o významný paleoklimatický indikátor v geologii. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ v mořských karbonátech jsou 0, v atmosférickém CO_2 okolo -6,4 ‰ a v hydrotermálních karbonátech od -3 do -6 ‰ (Šrámek a Kuchovský, 2003).

K frakcionaci uhlíku dochází už při samotné fotosyntéze rostlin. Rostliny přednostně přijímají ^{12}C . V půdě dochází k biogenním procesům, jako je oxidace organické hmoty, za vzniku CO_2 , který se dále může rozpouštět ve vodě. Vznik CO_2 v půdách z organické hmoty lze vyjádřit pomocí rovnice (Appelo a Postma, 2005):



K nejvýznamnější frakcionaci uhlíku dochází při vzniku hydrogenuhličitanu z $CO_2(aq)$. Na obr. 2 lze vidět cyklus uhlíku s koeficienty nabohacení ϵ . HCO_3^- je ochuzen o -9 ‰ oproti půdnímu $CO_2(aq)$.

Obr. 2: Frakcionace ^{13}C (Clark a Fritz, 1997).



Koncentrace izotopů ^{13}C jsou řízeny parciálními tlaky CO_2 v systému. U otevřeného systému vůči CO_2 v nenasatované zóně dochází k neomezenému doplňování uhlíku z půdního CO_2 a hodnoty $\delta^{13}C$ se tak snaží vyrovnat hodnotám půdního vzduchu -15 ‰. V případě uzavřeného systému v saturované zóně nedochází ke kontaktu podzemních vod s půdní atmosférou. V případě, že dojde vypotřebování kyseliny uhličitě v roztoku, nedochází k doplnění CO_2 z půdního vzduchu (Clark, 2015). Výsledné hodnoty $\delta^{13}C$ jsou omezeny o přísun uhlíku a ve výsledku ovlivněny hodnotou $\delta^{13}C(CaCO_3)$ odpovídající 0 ‰.

Atmosféra obsahuje okolo 400 ppmv CO_2 , zatímco v půdách se hodnoty SOC (Soil Organic Carbon) pohybují v rozmezí 3000 – 10000 ppmv, hodnoty $\delta^{13}C$ se pohybují v rozmezí od -20 do -23 ‰ (Clark, 2015).

Hodnoty $\delta^{13}C$ vyjadřující rozpuštěný anorganický vápník ve vodě se zvyšuje během zvětrávání jak v otevřeném, tak i v uzavřeném systému (viz obr. 3). Izotopy uhlíku by nám měly poukázat, za jakých podmínek došlo k formování krasových vod. V otevřeném systému

jsou hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ řízeny výměnami s půdním CO_2 a pH. Clark (2015) popsal výměny v otevřeném rezervoáru vztahem:

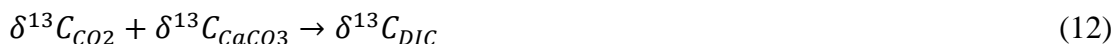


A frakcionací uhlíku:



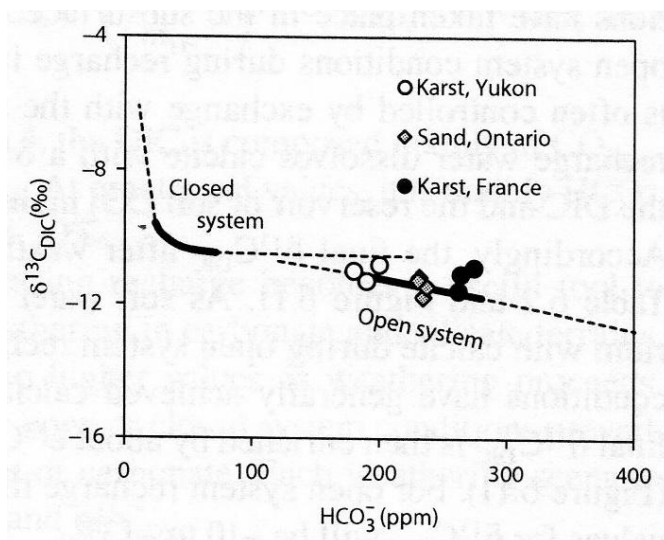
$$-20\text{‰} + 10\text{‰} \rightarrow -10\text{‰}$$

V případě uzavřeného systému nedochází k výměnám s půdním CO_2 a tak počáteční hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ budou narůstat získáním uhlíku z karbonátu. Výsledný roztok vznikne podle stechiometrie karbonátového systému 50% zředěním s karbonáty ve zvodni. Běžné hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ karbonátů magmatického i metamorfovaného původu mají hodnoty od 0 do -10 ‰.



$$-20\text{‰} + 0\text{‰} \rightarrow -10\text{‰}$$

Obr. 3: Vztah alkality a $\delta^{13}\text{C}$ vyjadřující zvětrávání karbonátů v otevřeném a uzavřeném systému (upraveno podle Clarka, 2015).



2.3. Hydrogeochemie krasových vod

V krasovém systému, který lze obecně označit vztahem *atmosféra – kapalina – hornina*, dochází k interakci mezi jednotlivými složkami a řadě chemických procesů. Povrchová voda, nejčastěji ve formě atmosférických srážek, se v krasovém území poměrně rychle vsakuje do podloží a reaguje s půdním oxidem uhličitým, který se ve vodě rozpouští tak dlouho, dokud není dosaženo rovnováhy mezi $CO_2(g)$ a $CO_2(aq)$. Koncentrace CO_2 v roztoku řídí koncentrace karbonátových složek. Zvýšením $P_{CO_2(aq)}$ dojde k narušení rovnováhy a nenasycená voda vůči kalcitu rozpouští karbonátové podloží.

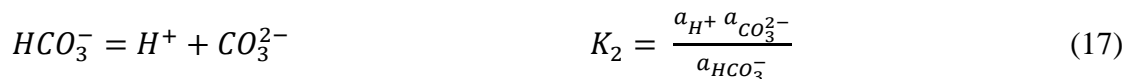
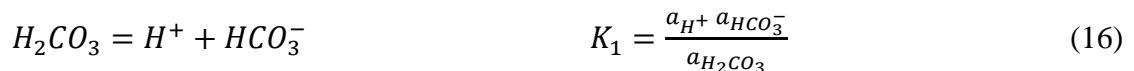
Vzájemné působení kapalné a plynné složky lze popsat následnými rovnicemi. Prvně dochází k rozpouštění plynného CO_2 na vodný oxid uhličitý (13), následně vzniká kyselina uhličitá (14):



Rozpustnost oxidu uhličitého ve vodě je dána Henryho zákonem s rovnovážnou konstantou, tzv. Henryho konstantou K_H (Anderson a Crerar, 1994):

$$K_H = \frac{a_{H_2CO_3}}{P_{CO_2}} \quad (15)$$

Nestabilní a slabý roztok kyseliny uhličitě podléhá dvoustupňové disociaci za vzniku hydrogenuhličitanových a uhličitanových aniontů:



Kalcit není rozpustný ve vodě, ale podléhá rozpadu v kyselině uhličitě podle rovnice:



Obecná rovnice, která zahrnuje veškeré reakce v krasovém systému, vyjadřující rozpouštění a srážení kalcitu, je vyjádřena následující oboustrannou rovnicí:



s rovnovážnou konstantou při 25°C:

$$K = \frac{a_{Ca^{2+}} a_{HCO_3^-}}{P_{CO_2}} \quad (20)$$

Rovnovážné konstanty se používají pro výpočet jednotlivých složek zapojených do reakce po dosažení rovnováhy (Morse a Mackenzie, 1990). Uvedené rovnovážné konstanty jsou závislé na teplotě. Hodnoty rovnovážných konstant odpovídají pro vybrané teploty podle následující tabulky 1:

Tabulka 1: Vybrané rovnovážné konstanty v karbonátovém systému (upraveno podle Šráčka a Zemana, 2004).

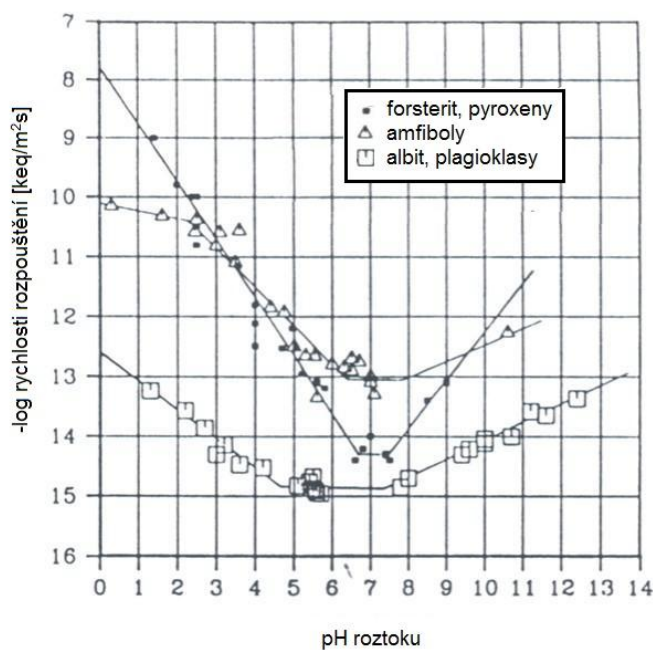
T (° C)	pK _{CO2}	pK ₁	pK ₂	pK _C
5	1,19	6,52	10,55	8,39
10	1,27	6,46	10,49	8,41
15	1,34	6,42	10,43	8,43
20	1,41	6,38	10,38	8,45
25	1,47	6,35	10,33	8,48

V karbonátových oblastech se proudící voda může vyskytovat ve dvou systémech – otevřený vůči CO₂ a uzavřený CO₂. V případě otevřeného systému je voda v kontaktu s půdní atmosférou a může tak docházet ke stálému doplňování a výměnám CO₂ v roztoku. V uzavřeném systému, kdy bývají pukliny vyplněny vodou, je koncentrace karbonátového uhlíku konstantní. V epikarstu se mohou objevit oba typy systémů a je obtížné přímým pozorováním zjistit, za jakých podmínek byla sledovaná voda vytvořena.

Appelo a Postma (2005) uvedly podle provedených studií, že pH má vliv na rychlosti rozpouštění minerálů. Podle grafu závislosti mezi rychlostí rozpouštění silikátů a pH bylo

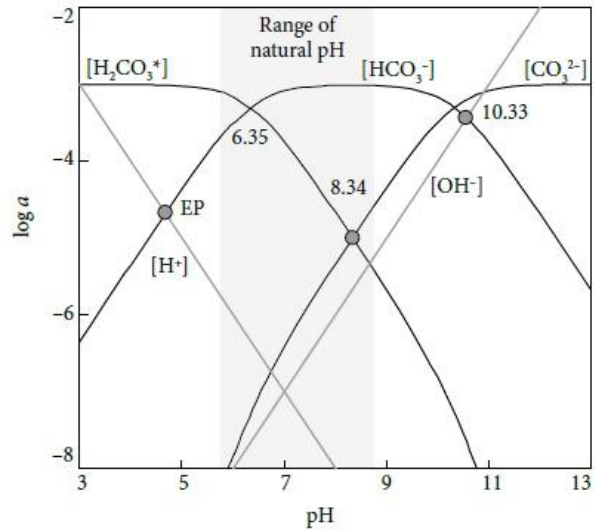
zjištěno, že nejrychleji se minerály rozpouští v krajních mezích kyselosti i zásaditosti prostředí, nejpomaleji se minerály rozpouštějí v prostředí s hodnotami pH 6 až 8. Obecně lze tedy říct, že rychlost rozpouštění stoupá při klesajících i stoupajících hodnotách pH.

Obr. 4: Rychlosti rozpouštění silikátů při 25°C (podle Appela a Postmy, 2005).



Mezi koncentracemi jednotlivých karbonátových složek (H_2CO_3 , HCO_3^- a CO_3^{2-}) a pH existuje závislost zobrazena na obrázku 5. Nejvíce hydrogenuhličitanových iontů lze očekávat v krasových vodách při $\text{pH}=8$.

Obr. 5: Aktivity karbonátových složek závislé na pH (upraveno podle Šrámka a Zemana, 2004).



2.4. Index nasycení

Stupeň nasycení roztoku vůči kalcitu je vyjádřen saturačním indexem SI_C , podle rovnice:

$$SI_C = \log \frac{a_{Ca^{2+}} a_{CO_3^{2-}}}{K_C} \quad (21)$$

Bude-li hodnota $SI_C > 0$, voda je vůči minerálu přesycena a mělo by dojít ke srážení minerálu z roztoku. V opačném případě, kdy $SI_C < 0$, vyjadřuje nenасыcení vody ke kalcitu a naznačuje směr reakce vedoucí k rozpouštění kalcitu. K rovnovážnému stavu mezi roztokem a kalcitem dochází při $SI_C = 0$.

3. Charakteristika studované oblasti

3.1. Chráněná krajinná oblast Moravský kras

Moravský kras se nachází přibližně 20 km SV od Brna, rozkládá se na území o rozloze 9 200 ha. Jedná se o nejrozsáhlejší a nejnavštěvovanější zkrasovělé území České republiky, zahrnuje přes 1 100 objevených jeskyní, z nichž jsou pouze 4 přístupné veřejnosti – Sloupsko-šošůvské jeskyně, Jeskyně Balcarů, Punkevní jeskyně a Kateřinská jeskyně.

V roce 1956, po přijetí zákona č.40/1956 Sb. o státní ochraně přírody, byl tento přírodní útvar připsán na seznam Chráněných krajinných oblastí. Zahrnuje 4 národní přírodní rezervace (Vývěry Punkvy, Habrůvecká bučina, Býčí skála, Hádecká planinka), 2 národní přírodní památky (Rudické propadání, Jeskyně Pekárna), 11 přírodních rezervací (Sloupsko-šošůvské jeskyně, Bílá voda, Balcarova skála – Vintoky, Mokřad pod Típečkem, Dřínová, U Výpustku, Březinka, Čihadlo, Údolí Říčky, Velký Hornek, U Brněnky) a 7 naučných stezek (viz příloha 1). Dále jsou v působnosti Správy CHKO Moravský kras 2 národní přírodní rezervace (NPR Mohelnická hadcová step, NPR Krumlovsko-rokytenské slepence) a 2 národní přírodní památky (NPP Červený kopec, NPP Stránská skála), které se nacházejí mimo území CHKO Moravský kras.

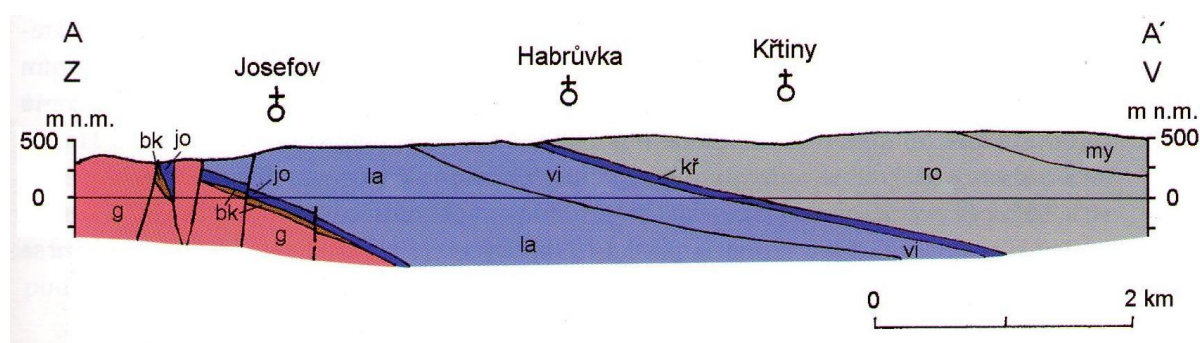
Po uznání své jedinečnosti byly dvě třetiny tohoto území připsány na seznam významných lokalit Natura 2000 a podzemní oblast řeky Punkvy je od roku 2004 zařazena mezi mokřady mezinárodního významu podle Ramsarské smlouvy.

Na území Moravského krasu se nachází i řada kulturních památek, které dokumentují historickou část osídlování této krajiny. V jeskyni Kůlna byly objeveny první stopy po osídlování od člověka neandertálského, které bylo podle nalezených artefaktů datováno na dobu před 120 000 lety. V jeskyni Pekárna se dochovaly některé nástěnné malby a rytiny koní a bizonů na kostech z dob před 13 000 let. V okolí Josefova zůstaly dochovány památky hutnického průmyslu, které zde byly budovány v období od 8. až do 18. století (www2).

3.2. Geologická stavba oblasti

Charakteristika podloží Moravského krasu není zcela jednoduchá. Je pravděpodobné, že na tak rozlehlém území nedocházelo ke všem procesům sedimentace současně a svědčí o tom i sklon uložených sedimentů orientovaný k východnímu okraji (viz obr. 6). Z geologických vrtů se podařily získat vzorky hornin, které zpětně přispěly k pochopení geologických událostí, vzniklých před miliony let.

Obr. 6: Řez napříč Moravským krasem (upraveno podle Hanzla et al., 2000).



Moravský kras se vyvinul v 3-6 km širokém a 25 km dlouhém pruhu devonských vápenců, který se táhne od městských částí Brno-Líšeň a Maloměřice severně směrem ke Sloupu a Holštejnu (příloha 2).

Úplné podloží Moravského krasu tvoří krystalinické horniny proterozoického stáří. Jedná se o granitoidní horniny intruzivního tělesa brněnského masivu, které později podléhaly procesu zvětrávání a rozpadaly se do nezpevněných eluviálních písků (Musil, 1993).

Po hiátu, který trval až do spodního devonu, se na tento podklad uložily červené až červenofialové usazeniny, vzniklé v aridním klimatu. Ve středním devonu došlo k poklesu východního okraje brněnského masivu a vytvořila se mořská sedimentační pánev, na západním okraji se uložily pestře zbarvené pískovce, arkózy a slepence tzv. bazální klastika devonu (Hromas et al., 2009). Vyskytují se především jižně od oblasti Moravského krasu ve formě slepenců, které se směrem na sever mění v jemnozrnější droby a arkózy. Tyto nejspodnější paleozoické vrstvy nesou souhrnný název - bazální devonská klastika.

Ve středním devonu (svrchní eifel) došlo k zaplavení severní části Moravského krasu a tudíž i k mělkovodní sedimentaci karbonátové platformy. Tehdy začalo ukládání křemenných pískovců šedé barvy, které byly plynule překryty světle šedými deskovitě vrstevnatými vavříneckými vápenci. Jedná se o vápence s bohatou stromatoporoidovou a korálovou faunou.

Na přelomu mezi stupni eifel a givet moře z části zaplaveného Moravského krasu ustoupilo. Po odkrytí nově vzniklých vápenců začalo docházet k prvnímu krasovění, které bylo rychle vystřídáno obnovením sedimentace. Krasové sníženiny se zaplnily červenými jílovitými pískovci suchozemského původu a zelenými mořskými pískovci.

V nadloží je vystřídaly vápence josefovské, pro které je charakteristická tmavě šedá barva a výskyt brachiopodů typu *Bornhardtina* a *Stringocephalus*. Výše do nadloží přecházejí do lažáneckých vápenců tmavě šedé barvy. Jsou většinou lavicovitě uloženy a obsahují hojné množství stromatoporoidů a korálů. Poslední vrstvou macošského souvrství jsou vápence vilémovické. Jelikož je přechod mezi lažáneckými a vilémovickými vápenci pozvolný, staří je odhadováno jen přibližně. Vilémovické vápence mají masivní nebo lavicovitou strukturu, světle šedou barvu a stejné fosilní zastoupení jako vápence lažánecké. Většina jeskynních systémů Moravského krasu je vytvořena právě v těchto vápencích. Mocnost vrstvy je na některých místech až 600m z celkového 1000m macošského souvrství. Z provedených studií je známo, že tyto vápence čtyřikrát cyklicky opakují – popsán jako cyklus čelechovický, Býčí skály, ochotský a mokerský (Hladil, 1983).

V té době bylo moře především na jižním okraji Moravského krasu, velkoplošně od východu k západu, jižně od říčmanicko-ochozské elevace. Sedimentace macošského souvrství byla ukončena velkým vymíráním na hranici frasn/famen (Kalvoda et al., 2002).

V nadloží macošského souvrství se v období od svrchního devonu do spodního karbonu začalo ukládat souvrství líšeňské. To je zastoupené křtinskými, hádsko-říčskými a dražovickými vápenci. Křtinské vápence jsou červeně zbarvené hlíznaté s pestrou faunou. Hlavní horninotvornou složku tvoří hlavonožci, trilobiti, konodonti a stromatolity. V těchto vápencích se v minulosti vytvořily jeskyně, které dnes nesou název Šamalíkovy. Nad těmito vrstvami se lokálně objevují tenká tělesa černých vápenců s hymeniiovou faunou. Na jižní straně kry se po hiátu frasn/famen až tournai, kdy zřejmě došlo k regresi moře, uložily na vilémovské vápence šedo zelené silicifikované ostrovské břidlice (Musil, 1993).

Až do středního visé docházelo díky pohybu ker ke zvláštnímu vývoji. V okolí Hád, kde kra klesala, vznikly černé vápnité břidlice s vložkami tmavošedých biotritických vápenců. K pohybům ker docházelo podél starých dislokací a v prodloužení Blanenského prolomu vytvářely náklon vrstev a orientaci vrás ve směru SSZ-JJV (Musil, 1993).

Dalšími doloženými vrstvami jsou březinské jílové břidlice ve středním visé, střídající se s vápenci líšeňského souvrství. Jinde na území Moravského krasu docházelo k ukládání sedimentů rozstáňského a myslejovického souvrství. Pro severní část je charakteristické střídání černošedých prachovitých břidlic, prachovců a jemnozrnných drob rozstáňského souvrství, kdežto na jihu Moravského krasu se rozšířil vývoj myslejovických vrstev. Hrubozrnné modrošedé droby až slepence, doložené především na jihovýchodě Dražanské vrchoviny, jsou nejmladšími paleozoickými vrstvami.

V období karbonu, permu a spodní jury nebyly na území Moravského krasu nalezeny známky po sedimentaci. Moravský kras byl zaplaven až v období střední jury (Hanzlíková a Bosák, 1977).

Další vrstvy vápenatých sedimentů se uložily po transgresi moře mezi Olomučany a Rudicí v období svrchní jury. Vznikly zde i pestřejší útvary, tzv. Rudické koule nebo rohovcové konkréce.

V subtropickém klimatu, které ovládlo období spodní křídly, došlo k zvětrávání jurských sedimentů, ke vzniku rudických vrstev a železných rud v krasových depresích na Rudické a Babické plošině. Svrchnokřídlové kaolinitové sedimenty se dodnes dochovaly jen v okolí Olomučan, podobně jako žlutavé pískovce v jejich nadloží.

Během třetihor docházelo ke vzniku jeskynních úrovní a soustav. Neogenní prohlubování údolních říčních sítí ještě více napomáhalo ke krasovým procesům a prohlubování jeskynních soustav. Pleistocén přinesl konečnou modelaci říční sítě a pomalé osídlování zemského povrchu člověkem.

3.3. Geomorfologie

Moravský kras spadá do geomorfologického celku Dražanské vrchoviny. Tvoří pruh devonských vápenců, které jsou severněji vystřídány nekrasovými horninami kulmu Dražanské vrchoviny. Jedná se o morfologicky jednotvárnou jednotku, jejíž dnešní podoba

byla dokončena třetihorními a pleistocenními zahloubeními. V paleogénu se odehrály tektonické pohyby, které omezily vápencovou oblast Moravského krasu proti nekrasovému okolí. Při třetihorní denudaci a odnosu materiálu nabyla oblast celkový sklon k jihovýchodu (Kunský a Stehlík, 1961).

Oblast leží v povodí Svitavy a Svatky, konkrétně je odvodňována řekou Punkvou a Křtinským potokem do Svitavy a Říčkou do Svatky (Hromas et al., 2009).

Denudační zbytky jurských a svrchnokřídových sedimentů spočívající na zarovnaném povrchu, dokazují, že jde o velice starý tvar, který byl modelován celou řadou různých reliéfových procesů. Po ústupu spodnotortonského moře byla postupně exhumována stará říční síť, vznikala nová údolí a ke změnám uspořádání vodních toků. Modelace reliéfu v období pleistocénu a holocénu obohacuje území jen drobnými změnami a v současné době probíhá intenzivní splach sedimentů do závrťů a jimi do podzemí (Demek, 1965).

Oblast Punkevních jeskyní je situována v severozápadní části Moravského krasu. Území je tvořeno plochými elevacemi, které jsou od sebe odděleny mělkými sedly, skalními stěnami nebo až hlubokými kaňony - žleby. Macošská plošina, ve které se studované jeskyně nachází, je ze stran omezena Pustým a Suchým žlebem. V okolí Macochy dosahuje plošina výšky asi 500 m n. m. a směrem k jihozápadu klesá na 470 m n. m., svahy žlebů jsou příkré a vysoké až 120m (Štelcl, 1989).

Z krasových útvarů se na povrchu plošiny vyvinuly škrapy, ojediněle závrty, které jsou překryty tenkou vrstvou spraší a sprašových hlín kopírující skalní reliéf. Na mnoha místech byly zjištěny rudohnědé jílové sedimenty charakteru *terra rossa*, u Ostrova u Macochy se objevují denudační zbytky křemitých, dokonale zaoblených šterků a pestrých jílovitých písků s železitými konkracemi (Demek, 1965).

3.4. Hydrologie území

Pro vznik krasových jevů a modelaci krasového území je důležitá přítomnost přírodních vod. Přírodní vody lze rozdělit na atmosférické, povrchové a podzemní. Atmosférické vody se vyznačují dvěma typy depozice 1) suchá (představuje depozici tuhých látek a plynů probíhající neustále) a 2) mokrá (vertikální - déšť, sníh, kroupy; horizontální - mlha, námraza, jinovatka), které probíhají epizodicky (Pitter, 2015).

Pro krasové oblasti, které jsou tvořeny propustnými horninami, je typická absence povrchových vodních ploch a útvarů. Podle původu lze krasové vody rozdělit na dva typy: (1) alochtonní a (2) autochtonní. Alochtonní vody mají původ mimo krasové území, přitékají z nekrasových oblastí nebo okolních hydrogeologických struktur. Vody autochtonního původu představují veškeré atmosférické vody dopadající na krasové území.

Moravským krasem protékají tři alochtonní toky, jejichž zdrojnice sahají až do Drahanské vrchoviny. Řekou Punkvou a Křtinským potokem je odvodňován do Svitavy a Říčkou do Svratky. Punkva vzniká soutokem Sloupského potoka a Bílé vody v Amatérských jeskyních. Do Punkevních jeskyní přitéká doposud neprobádanými koryty, vyvěrá na dně Macochy, kde vytváří 2 přírodní jezírka a o pár metrů dál se opět zanořuje do podzemí. Moravský kras lze z hydrologického hlediska rozdělit na tři části – severní, střední a jižní (příloha 2). Severní část odvodňuje řeka Punkva, střední část spadá do povodí Křtinského a Jedovnického potoka a jižní část je odvodňována Ochozským, Hádeckým a Hostěnickým potokem sbíhající se do jednoho toku takzvaného Říčka (www3).

Proudění vody v krasu bývá řízeno influkcí povrchových toků alochtonních vod nebo infiltrací vod autochtonních. Podzemní vodní cesty a spletité puklinovo-krasové systémy jsou preferenčními cestami proudění krasových vod ve zvodnělých systémech. Tyto komplikované systémy cest zprostředkovávají rychlé spojení mezi oblastmi infiltrace a drenáže.

3.5. Profil krasu

V závislosti na hydrogeologických podmínkách proudění vody lze kras rozdělit na 3 základní zóny - zónu epikarstu, vadózní zónu a zónu freatickou (Ford a Williams, 2007).

Nejsvrchnější část krasu, tzv. *epikarst*, se nachází pod povrchem (pod půdním profilem, je-li přítomen) nebo přímo jako denudovaná část krasové krajiny. Jedná se o silně zvětralý a zkrasovělý úsek karbonátového podloží, který dosahuje až k vadózní zóně. Charakteristickými rysy epikarstu jsou extrémní pórovitost a propustnost, které závisí na stupni rozpadu horniny - schopnost prosakování vod společně s narušením podložní karbonátové horniny do hloubky klesá (Drew, 1995).

Podle Klimchouka (2004) se epikarst nachází zpravidla v hloubce od 3 do 10 m pod povrchem, ale může se v závislosti na litologii a geomorfologii oblasti značně lišit. Např. pro aridní a glaciální oblasti je typická absence půdního pokryvu. V alpských oblastech, kde jsou karbonátové horniny silně narušovány klimatickými i tektonickými vlivy, se může hloubka epikarstu pohybovat až ve 30 a více metrech pod povrchem.

Epikarst hraje významnou roli při infiltraci povrchových vod a akumulaci podzemních vod v krasu. V dostatečně zkrasovělém profilu se na rozhraní epikarstu a vadózní zóny zadržuje prosakující atmosférická voda a dochází ke vzniku tzv. epikarstových zvodní. Nejlepší podmínky pro vznik zavěšených kolektorů se nachází v čistých krystalických vápencích nebo mramoru o mocnosti 10 m. Tento typ kolektoru dokáže udržovat postupný průtok krasových vod z epikarstu až do jeskyní, kde dochází k trvalému skapu ze stalaktitů v průběhu celého roku. Pro vznik dostatečně vyvinutého epikarstu existuje řada vhodných podmínek (litologie, textura podložní horniny, geomorfologie, klimatické podmínky), které vytváří unikátní krasová území po celém světě (Williams, 2008).

Vadózni zóna podle Williamse (2008) zahrnuje půdu, epikarst a zónu transmisivity, kterou protékají vody do saturované nebo freatické zóny.

Hydraulická odezva po srážkách či náhlých tání sněhu se může šířit i nesaturovanou zónou krasu velmi rychle, až v desítkách metrů za několik hodin. Vzhledem k poměrně nízké propustnosti a značné storativitě většiny objemu významná část vody dotuje po dlouhá období saturovanou zónu. V 70 m mocném epikarstu a nesaturované zóně nad Ochozskou jeskyní v Moravském krasu byla zjištěna na základě přirozených stopovačů doba zadržení okolo 10-15 let (Krásný et al., 2012).

Freatická zóna je definována hladinou podzemní vody, tedy zóna saturovaná a oproti výše položeným zónám zde dochází k horizontálnímu proudění vody.

3.6. Klimatické poměry

Klima Moravského krasu náleží mezi mírně teplé klimatické oblasti a zároveň je ovlivněno výškovou členitostí reliéfu a morfologií terénu. Obecně platí, že severní část je chladnější a srážkově bohatší než část jižní. Průměrná roční teplota v severní části se pohybuje okolo 6,5 °C a v jižní části 8,4 °C. Nejchladnějším měsícem v Moravském krasu je

leden s průměrnými teplotami $-3\text{ }^{\circ}\text{C}$, nejteplejší je červenec, kdy se průměrné teploty pohybují okolo $18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Srážkové poměry se stejně jako teplotní liší v jednotlivých částech oblasti. Podle průměrných ročních úhrnů v období od října do března spadne ve střední části 210 mm atmosférické vody, v teplejším pololetí (duben až září) dokonce 327 mm srážek, což odpovídá 61 % z celkového ročního množství. Do srážkových úhrnů lze zařadit i sněhovou pokrývku, která se na území Moravského krasu vyskytuje od konce listopadu do poloviny března (www4).

ČR leží v přechodné klimatické středoevropské oblasti, kontinentálního podnebí, směrem na východ klesá vliv oceánu, ubývá srážek a zvyšují se teplotní amplitudy. Klima je zároveň ovlivňováno horskými masivy (nadmořská výška), kdy horská pásma tvoří klimatické předěly (Žalud, 2015).

3.7. Pedologie

Hlavní půdotvornou horninou jsou devonské vápence, na kterých vznikají mělké, vysychavé půdy rendzinového typu. Zvětralinny a půdy mají specifické složení, tvoří nerozpustný zbytek vápenců (příměsí vápenců). Rendziny jsou charakteristické vysokou mineralizací, především vysokým obsahem Ca a nižšími hodnotami K a Mg. Jsou těžšího charakteru (obsahují výrazné množství zvětralinového štěrku). Krasové půdy, které leží na nezvětralém vápencovém podkladu, tzv. dlažbě, jsou náchylné k erozím. Rendziny svahového charakteru mají zároveň schopnost neustálého omlazování, jelikož dochází k neustálému odlamování matečného materiálu. V Moravském krasu byly na základě studií sedimentárně petrografické charakteristiky půd zjištěny dva půdní typy - vyluhované a kambické rendziny (Zatloukalová, 2006).

Dalším typem krasových půd jsou červenohnědé sedimenty terra rossa, patřící do skupiny jílovitých sedimentů terrae calcis. Ty se vyznačují slabým humózním A-horizontem a výrazně zbarveným B-horizontem s vysokým obsahem sloučenin železa. Terrae calcis patří mezi paleopůdy, které se vytvořily v interglaciálech a tvoří především výplně starých puklin a dutin v krasových vápencích.

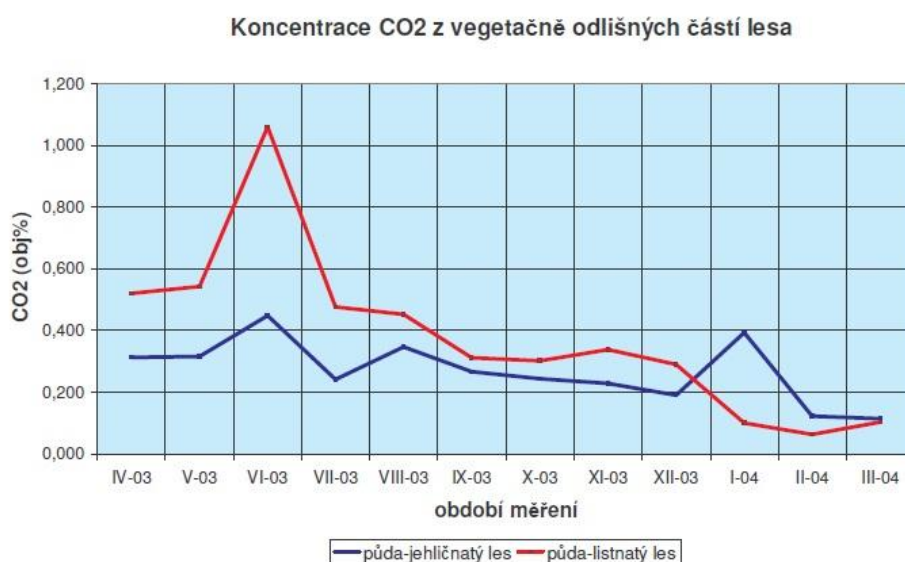
3.8. Vegetace

Členitost reliéfu, geologie oblasti a mikroklimatické podmínky mají zásluhu na pestrosti vegetačního pokryvu. V jižní části se nacházejí teplomilné druhy panonské květeny a šípákové doubravy. Dubohabrové lesy jsou směrem na sever oblasti nahrazovány bučinami, případně jedlobučinami. Na svazích krasových údolí se uchovaly suťové lesy (jasanové a lipové javořiny), v hlubokých kaňonovitých žlebech a na dně propasti Macocha se můžeme setkat s vegetační inverzí (www5).

Na základě petrografických studií na Macošské plošině došlo k určení převládajících typů půd - kambické a vyluhované (degradované) rendziny. Zároveň byly vyzorovány dva převládající typy dřevin - jehličnaté (smrkové) a listnaté lesy (bučiny). Vyluhované rendziny typické pro jehličnaté lesy dosahují větších mocností (70-80 cm), degradují rychleji a obsahují menší příměs vápencového štěrku. Kambické rendziny pod listnatým porostem zasahují do průměrné hloubky 50 až 60 cm a obsahují výraznější podíl štěrkových úlomků matečných vápenců. S hloubkou půdního profilu klesá obsah organické hmoty a zvyšuje se obsah karbonátů (Zatloukalová, 2006).

Podle hojného počtu vzniklých studií ohledně vlivu vegetačního pokryvu na geochemii krasových procesů byla potvrzena jistá sezónnost u naměřených koncentrací CO₂ v půdách. Bez ohledu na typ vegetačního pokryvu byly nejvyšší koncentrace naměřeny v letních měsících (až 0,5 obj. %), v zimních měsících dosahovaly koncentrace nejnižších hodnot (0,1 až 0,2 obj. %). Podle Kvapila (2012) jsou koncentrace půdního CO₂ řízeny především teplotou, nejvyšší koncentrace CO₂ (až 1,082 obj %) byly naměřeny v závrtu s travnatým porostem, kde byly zároveň změřeny nejvyšší teploty (až 25,3 °C).

Obr. 7: Sezónní průběh koncentrací CO₂ v závislosti na typu lesa na lokalitě Punkevní jeskyně (zpracováno podle Zatloukalové, 2006).



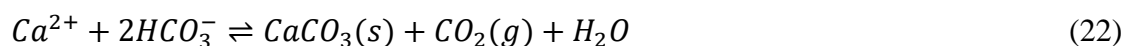
Koncentrace CO₂ v půdě výrazně vzrůstá koncem května a v letních měsících dosahují hodnoty parciálních tlaků CO₂ v půdě maximálních hodnot. K poklesu hodnot dochází na podzim a v zimě (Apello a Postma, 2005).

Typ vegetace a substrátové složky v nadloží ovlivňují především pH, alkalitu a aciditu pórových roztoků, zároveň ovlivňují zastoupení organických látek, které se rozpouštějí v krasových vodách. Podle Ličbinské (2011) jsou půdní pórové roztoky pod jehličnany agresivnější, vykazují nižší pH, vyšší aciditu a vyšší koncentrace fulvových kyselin, které mají za důsledek vznik půdního profilu o větších mocnostech (až 90 cm) oproti mělkým půdám pod listnatým a travnatým porostem (do 65 cm).

3.9. Role půdního CO₂ v krasu

Přítomnost půdního CO₂ hraje v krasovém systému důležitou roli při rozpouštění karbonátového podloží. Hodnoty parciálního tlaku CO₂(g) v půdě jsou ovlivněné dýcháním živé půdní složky a rozkladem odumřelé organické hmoty a oproti hodnotám v atmosféře jsou mnohonásobně vyšší. Oxid uhličitý rovněž ovlivňuje půdní reakci a přispívá k acidifikaci půd. Koncentrace CO₂ tedy směrem do hloubky půdního profilu roste (Cuezva et al., 2011).

Parciální tlaky v atmosféře se běžně pohybují okolo hodnot $10^{-3,5}$ (tedy okolo 0,033 obj.%), oproti tomu v půdě jsou hodnoty P_{CO_2} vyšší, pohybují v rozmezí $10^{-2,0}$ až $10^{-1,0}$. V podzemních vodách tímto dochází ke zvyšování P_{CO_2} , který zároveň ovlivňuje rozpouštění karbonátů a obohacuje vody o rozpuštěné karbonátové složky (vede k dosažení rovnováhy v systému voda-hornina). V momentě, kdy se voda dostane zpět do kontaktu s atmosférou, snaží se dosáhnout rovnovážného stavu voda-atmosféra, dochází k odplynění vod a srážení kalcitu (následující rovnice probíhá směrem doprava). Zvyšováním teploty ve vzorku může být tento proces urychlen (Šrámek et al., 2013).



S rostoucím P_{CO_2} roste koncentrace Ca^{2+} v roztoku a snižuje se pH – dochází k rozpouštění kalcitu a zvyšování koncentrace Ca^{2+} . V opačném případě společně s klesajícími P_{CO_2} se přebytečné vápenaté kationty sráží ve formě kalcitových krystalů.

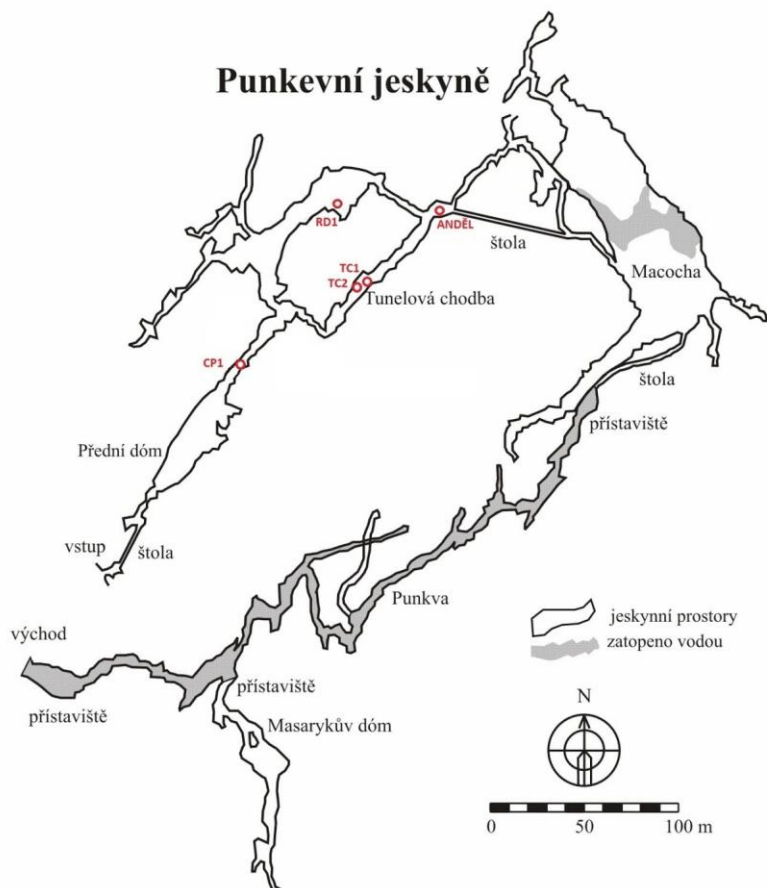
Koncentrace CO_2 naměřené v jeskyních vykazují sezónnost srovnatelnou s koncentracemi CO_2 v půdách. Zároveň bylo u některých studovaných skapových vod zjištěno, že naměřené koncentrace převyšovaly naměřené hodnoty P_{CO_2} v půdách, což ukazuje na přítomnost dalších zdrojů CO_2 v epikarstu. Jistý vliv může mít ventilace nebo oxid uhličitý antropogenního původu ve frekventované části Punkevních jeskyní (Ličbinská, 2011).

4. Metodika

4.1. Lokalizace studovaných skapů

Do diplomové práce byly vybrány a odebrány vzorky vod z 5 sledovaných skapů, které se nachází v suché turisticky přístupné části Punkevních jeskyní v Moravském krasu (viz obr. 8). Skapová voda CP1 stéká po sintrové stěně v chodbě za Předním dómem. Skapové vody TC1 a TC2 byly odebrány uprostřed vybetonované cesty v Tunelové chodbě, kde se po jejich dopadu vytvořily výrazné prohlubně. Voda ze skapu TC1 kape ze záclonového sintru, který navazuje na ústí komína ve stropu chodby. Tato skutečnost indikuje, že zde v minulosti protékala voda, která vedla ke srážení kalcitu, tudíž měla diametrálně odlišné vlastnosti jako voda současná. Skap RD1 se nachází v Zadním dómu za Reichenbachovým dómem, jenž dopadá na mohutný stalagmit z výšky zhruba 20 m.

Obr. 8: Schéma Punkevních jeskyní s vyznačenými místy odběru skapových vod (upraveno podle Baláka, nepublikovaná práce).



4.2. Monitoring srážkových vod

Složení srážkových vod odráží původ i vývoj vod během transportu v hydrologickém cyklu. Srážkové vody mohou kromě běžně rozpustných látek obsahovat i plyny nebo pevné částice (především v průmyslových oblastech). Nejvýznamnějším ukazatelem původu srážkových vod bývají chloridy. Běžné koncentrace chloridů v atmosférických vodách nad oceány bývá mezi 10 až 15 mg/l. Přesunem srážkových vod do vnitrozemí dochází úměrně ke snižování koncentrace chloridů. Chloridy jsou zároveň vhodným inertním stopovačem při modelování vod. Předpokládá se, že koncentrace chloridů se během interakce mezi vodou a horninou nebudou zvyšovat (Ličbinský, 2005).

4.3. Monitoring skapových vod

Odběry skapových vod probíhaly ve dvou terénních výjezdech v dubnu a listopadu 2014. Vzorky skapových vod pro zjišťování izotopů deuteria a kyslíku-18 byly odebrány do polyethylenových nádob o objemu 100ml, bez vzduchových bublin, aby nedošlo k výparu. Hodnoty izotopů byly stanoveny v laboratořích České geologické služby v Praze laserovou absorpční spektrometrií. Analýzy izotopu $\delta^{13}\text{C}$ byly zhotoveny přidáním NaOH a BaCl_2 do vzorkovaných vod. Vysrážené BaCO_3 bylo následně rozpuštěno v kyselině fosforečné. Hodnoty izotopů byly určeny s přesností 0,05 ‰ a stanoveny podle V-SMOW standardu (Pracný et al., 2016).

U všech vzorků byla změřena vydatnost skapů, pH, elektrická vodivost (EC) a teplota vody (viz příloha 3). Z jeskynní atmosféry byly změřeny koncentrace oxidu uhličitého k určení parciálního tlaku CO_2 a míry odplynění vod v zóně pod epikarstem. Koncentrace vápníku byly stanoveny komplexometrickou mikrotitrací, hodnoty alkality acidometrickou titrací a vynesením titrační křivky pomocí Granovy funkce (Stumm a Morgan, 1996).

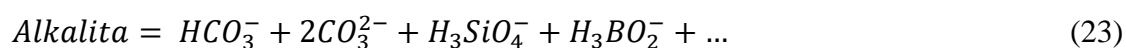
Ostatní koncentrace rozpuštěných komponent byly stanoveny v laboratoři za použití hmotnostní spektrometrie ICP-MS. Hodnoty elektrické vodivosti vzorkované vody byly změřeny v laboratořích společnosti GEOTest.

Některé fyzikálně-chemické parametry vod byly změřeny přímo v jeskyních, jelikož se jejich hodnoty mohou rychle měnit a pozdější měření by bylo téměř bezvýznamné. Jedním z nich je *teplota*, jedná se o parametr, který je velmi nestálý a ovlivňuje jiné parametry (např.

pH, Eh, EC). Hodnoty **pH** jsou závislé na distribuci karbonátových složek ve vodě a bývají ovlivňovány rovnovahami a kontaktem s atmosférou (Šrámek et al., 2013).

Alkalita je míra kyselinové neutralizační kapacity roztoku k pojmání ekvivalentně silné báze po dosažení neutrality (Faimon, 2011). Nejvyšší hodnoty alkality byly podle Ličbinské (2011) naměřeny na místech s travnatým porostem a vykazovaly shodný trend s hodnotami pH.

Alkalita vyjadřuje především obsah karbonátových složek v roztoku, ovšem k vyjádření alkality přispívají i další ekvivalenty volných bází (Šrámek et al., 2013):



Práce zároveň zahrnuje přejatá data, která byla naměřena v časovém rozmezí od února 2012 do března 2013, kdy k odběrům vzorků docházelo dvakrát měsíčně (Pracný et al., 2016).

5. Výsledky

Výsledky práce jsou seřazeny podle postupného získávání jednotlivých analýz a následných výpočtů. Některé méně vydatné skapy (TC2 a RD1) nezajistily při všech odběrech dostatečné množství vody k vyhotovení kompletních chemických analýz, soubory dat jsou z tohoto důvodu nekompletní.

5.1. Chemismus srážkových vod

Atmosférická voda ve formě sněhu byla odebrána v zimě 2013/2014. Odebrané vzorky sněhu na Macošské plošině z roku 2013 nasvědčovaly kontaminaci vzorku a nahradily je analýzy srážek naměřených ČHMÚ ve stanici Košetice (viz tabulka 2). V laboratoři byly analyzovány chemické komponenty, potřebné ke vstupu do geochemického modelování.

Tabulka 2: Přehled geochemických vlastností srážkových vod.

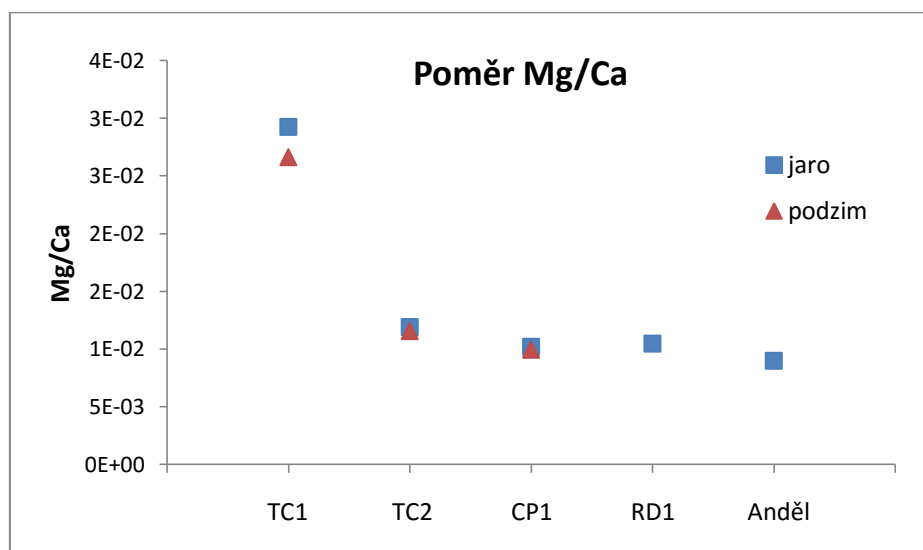
pH	6,3
alkalita	1,155 mg/l
hlavní ionty:	(mg/l)
Na	0,57
K	0,293
Ca	0,57
Mg	0,092
Cl	0,477
SO ₄	1,078
NO ₃	2,4
NH ₄	0,9
Fe	0,017
Zn	0,007
Pb	0,002
F	0,012
Mn	0,007

5.2. Chemismus skapových vod

Laboratorní analýzy zajistily přehled rozpuštěných komponent ve skapových vodách (viz příloha 3). Tyto údaje následně slouží k výpočtu saturačních indexů a dalších speciací. U skapů TC2, CP1, RD1 a Anděl byly u většiny parametrů indikovány podobné hodnoty, výjimku tvoří skap TC1 v Tunelové chodbě, který vykazuje jisté anomálie.

Naměřené hodnoty koncentrace vápníku u skapu TC1 byly na jaře 54,7 mg/l a na podzim 67,6 mg/l, u ostatních skapů se hodnoty pohybovaly v rozmezí od 117,5 do 140,8 mg/l. Koncentrace hořčíku jsou u všech skapů podobné, pohybují se v intervalu od 1,2 do 1,8 mg/l. Zajímavějším indikátorem v rozdílnosti skapů je poměr Mg/Ca, který u skapu TC1 vykazuje odlišné hodnoty ve srovnání s ostatními skapy (viz obr. 9). Hořčík se vyznačuje tím, že se při rozpouštění vápence uvolňuje stechiometricky s vápníkem, kdežto při reversibilním procesu se hořčík do precipitačních procesů téměř nezapojuje a zůstává v roztoku. Roztok je tím ochuzen o vápník, ale koncentrace hořčíku bývají téměř nezměněny a poměr mezi Mg a Ca vykazuje vyšší hodnoty (Fairchild et al, 2000).

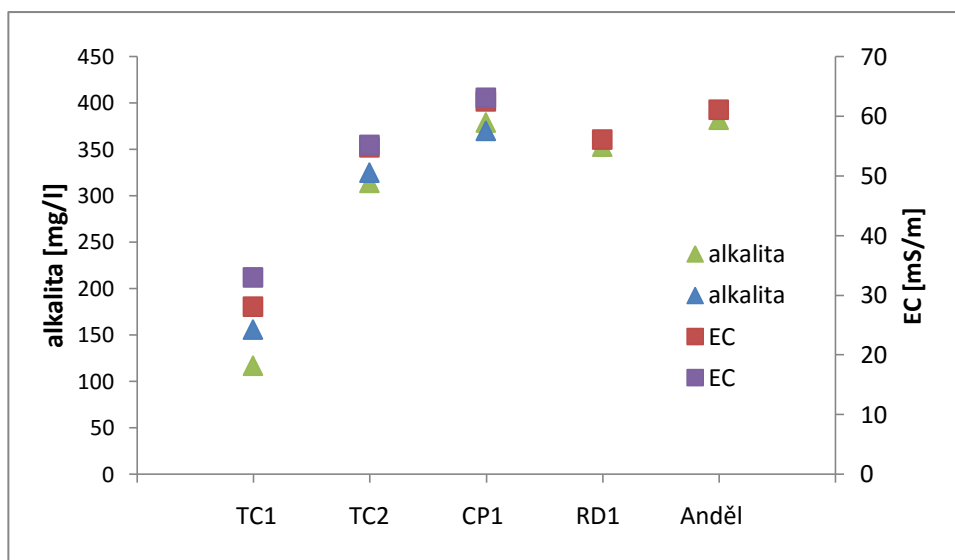
Obr. 9: Poměr Mg/Ca u sledovaných skapů během jarního i podzimního měření.



Alkalita, vyjádřena pomocí hydrogenuhličitanového aniontu, byla u skapu TC1 naměřena v jarním období na 117 mg/l a na podzim 156 mg/l. Hodnoty alkality u ostatních skapů se pohybují v rozmezí hodnot od 314 do 382 mg/l. Skap TC1 zároveň vykazoval

nejnižší hodnoty konduktivity oproti ostatním sledovaným skapům (54,8 až 63,1 mS/m). Jarní hodnoty byly změřeny na 28,1 mS/m, podzimní na 33 mS/m. Žádný ze skapů nevykazoval anomální hodnoty u parametru pH, zjištěné hodnoty se pohybovaly v intervalu od 7,61 do 7,97.

Obr. 10: Graf zahrnující dva chemické parametry - alkalitu a pH skapů v Punkevních jeskyních.



5.3. Srovnání chemismu srážkových a skapových vod

Obecně platí, že v podzemních vodách je rozpuštěno více látek než ve vodách povrchových. Je to ovlivněno delším kontaktem podpovrchových vod s horninovým prostředím a izolací od atmosférických srážek. Podzemní voda má na rozdíl od povrchové více redukční charakter, obsahuje větší množství síranů, ale i vyšší koncentrace dalších iontů - Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} atd. (Langmuir, 1997).

Sekundární (skapová) voda byla při průtoku krasovým profilem obohacena o vybrané komponenty a má vyšší mineralizaci oproti vodám srážkovým. Rozdíly v chemismech vod tedy naznačují interakci vod s krasovými horninami. Nejvyšší nárůst koncentrací proběhl u karbonátových aniontů (alkalita) a vápenatých iontů, který odráží interakci vod s karbonáty. Zvyšování síranů v roztoku může mít tři zdroje – uvolňují se z podložních hornin, klimaticko-antropogenní vlivy nebo produkce při mikrobiologických procesech sírných bakterií (Đurđová, 2008). Zvyšování chloridových aniontů může nasvědčovat o interakci vod s chloritizovanými horninami.

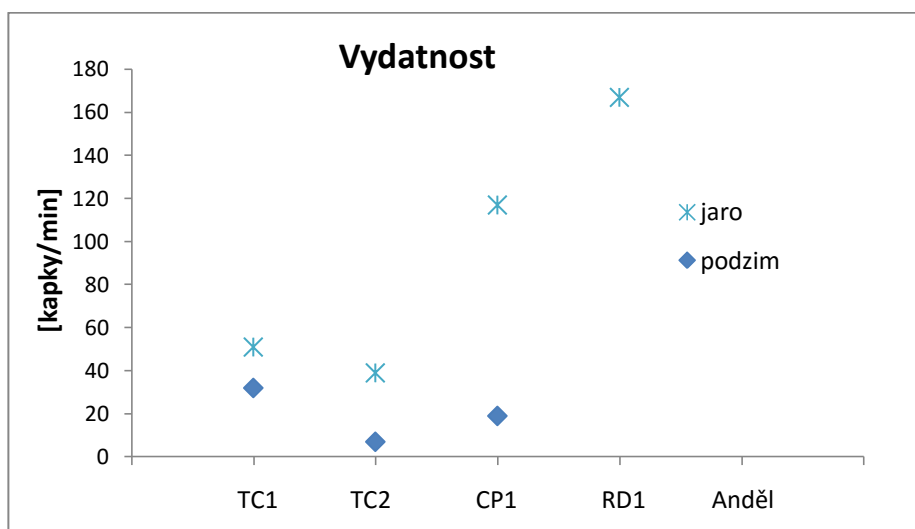
Tabulka č. 3: Koncentrace vybraných komponent ve studovaných vodách (hodnoty jsou uvedeny v jednotkách mg/l).

mg/l	srážky	skap TC2 jaro	rozdíl (TC2-srážky)
alkalita	1,155	314	312,845
Na ⁺	0,57	2,1	1,53
K ⁺	0,293	0,57	0,277
Ca ²⁺	0,57	117,5	116,93
Mg ²⁺	0,092	1,4	1,308
Cl ⁻	0,477	7	6,523
SO ₄ ²⁻	1,078	38,6	37,522
NO ³⁻	2,4	3,7	1,3
Fe ³⁺	0,017	0,1	0,083
Mn ²⁺	0,007	0,05	0,043
pH	6,3	7,92	1,62

5.4. Vydátnost skapů

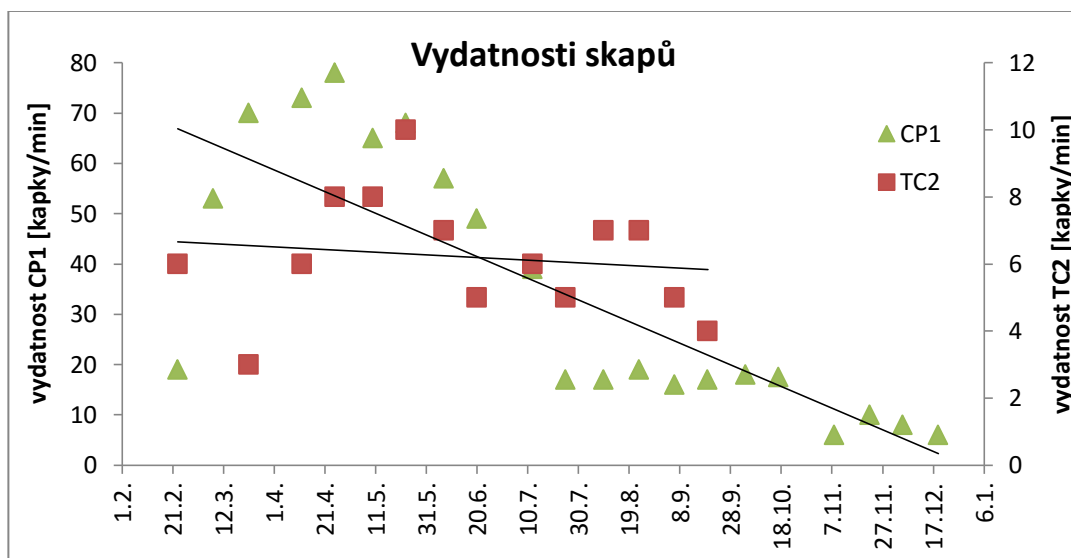
Studium skapů ukazuje na různé režimy a vykazuje sezónní vydátnosti. Nejvíce vydátné se v jarním měření jevíly skapy CP1 a RD1, s hodnotami 117 a 167 kapek/min ve stejném pořadí. Oproti tomu na podzim bylo u skapu CP1 naměřeno pouhých 19 kapek za minutu a u skapu RD1 byla vydátnost nižší než 10 kapek/min. Oba skapy vykazují vyšší variabilitu vydátností a jeví se jako sezónně variabilní. Skapy TC1 a TC2 vykazují relativně stálou vydátnost s jarními hodnotami 51 a 39 kapek/min, na podzim skapy vykazovaly nižší vydátnosti 32 a 7 kapek/min ve stejném pořadí.

Obr. 11: Vydátnost skapů TC1, TC2, CP,1 RD1 a skapu u Anděla během sledovaného období.



Všechny skapy v průběhu celoročního měření vykazují mírně klesající trend (viz obr. 12), nejvyšší vydátnosti byly pozorovány v období oblev na přelomu února a března a pak postupně hodnoty klesaly až do prosince (Pracný et al., 2016).

Obr. 12: Přehled vydátnosti vybraných skapů během celoročního měření z roku 2012 (Pracný et al., 2016).



5.5. Izotopy

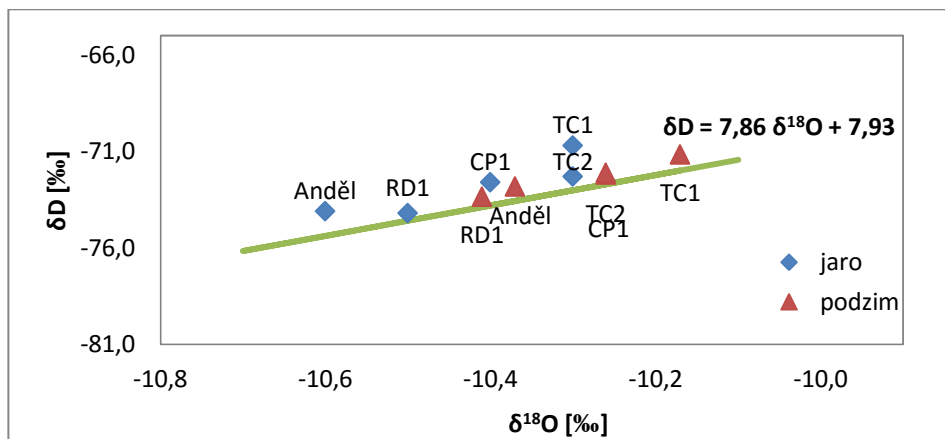
Dubnové hodnoty $\delta^2\text{H}$ byly naměřeny v rozmezí od -70,7‰ do -74,2‰ VSMOW a pro $\delta^{18}\text{O}$ od -10,3‰ do -10,6‰ (viz tabulka 4). Hodnoty $\delta^2\text{H}$ v listopadu se pohybovaly v rozmezí -71,16‰ do -73,35‰ VSMOW. Pro $\delta^{18}\text{O}$ odpovídaly výsledným hodnotám -10,17‰ a -10,41‰.

Tabulka 4: Hodnoty izotopů ze sledovaných skapů.

lokality	jaro 2014				podzim 2014			
	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	deut. excess	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ PDB)	$\delta^2\text{H}$	$\delta^{18}\text{O}$	deut. excess
TC 1	-7,85	-70,7	-10,3	12,0	-8,35	-71,16	-10,17	10,2
TC 2	-10,66	-72,3	-10,3	10,2	-10,39	-72,20	-10,26	9,9
CP 1	-10,34	-72,6	-10,4	10,5	-10,67	-72,11	-10,26	9,9
Anděl 1	-10,94	-74,1	-10,6	11,0	-10,30	-72,82	-10,37	10,2
RD 1	-	-74,2	-10,5	10,1	-	-73,35	-10,41	9,9

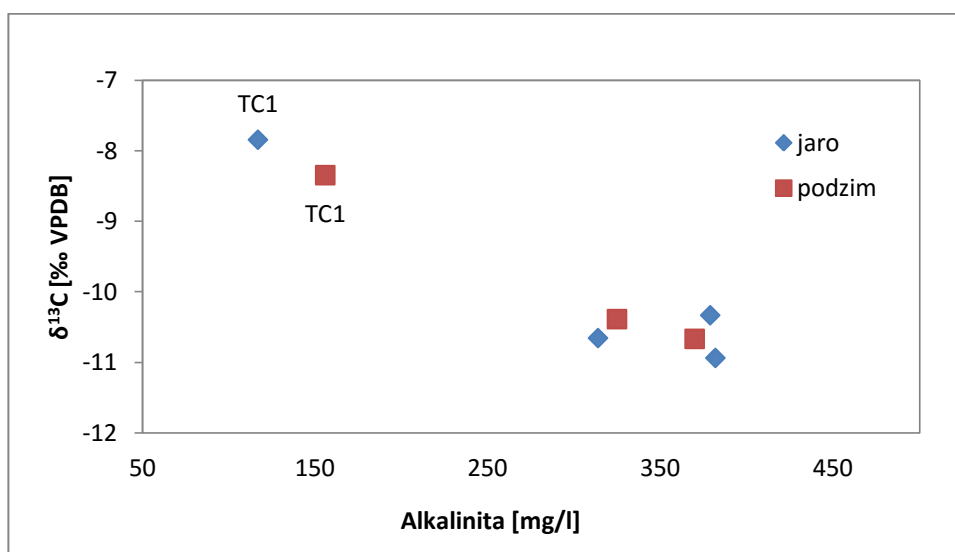
Většina vzorků skapů v grafu δD vs. $\delta^{18}\text{O}$ se nachází u lokální meteorické linie pro Prahu. Pouze u jarních měření se projevují odchylky od linie. Žádná z hodnot neukazuje na evaporační procesy v půdě nebo v epikarstu. Odchylna od PMWL může naznačovat hydratační procesy v minerálních fázích. Podzimní hodnoty jsou oproti jarním hodnotám mírně nabohaceny, což je patrné např. u skapu TC1. To indikuje neúplné míchání v zóně nad jeskyní, kdy voda z letních srážek formovaná za vyšších teplot ovlivňuje izotopové složení vody v epikarstu a částečně vytlačuje vodu infiltrovanou ze zimních srážek.

Obr. 13: Porovnání izotopů δD a $\delta^{18}O$ jednotlivých vzorků vůči PMWL upravené pro Prahu podle rovnice $\delta D = 7,86 \delta^{18}O + 7,93$.



V jarním i podzimním měření byly zjištěny rozdíly v hodnotách $\delta^{13}C$. Izotopový poměr $\delta^{13}C$ v jarním období vykazoval u běžných skapů hodnot v rozmezí od -10,34 ‰ do -10,94 ‰, na podzim -10,39 ‰ až -10,67 ‰ VPDB. Jinak tomu bylo u anomálního skapu TC1, pro který byly naměřeny hodnoty -7,85 ‰ na jaře a -8,35 ‰ na podzim 2014. V následujícím grafu je zobrazena závislost $\delta^{13}C$ vůči alkalitě. Zvýšené hodnoty $\delta^{13}C$ u anomálního skapu lze interpretovat jako důsledek odplynění vody a vysrážení kalcitu v zóně epikarstu nad jeskyní (Clark a Fritz, 1997; Pracný et al., 2016).

Obr. 14: Graf zobrazující vztah mezi alkalitou a $\delta^{13}C$ u sledovaných skapů.



6. Geochemické modelování

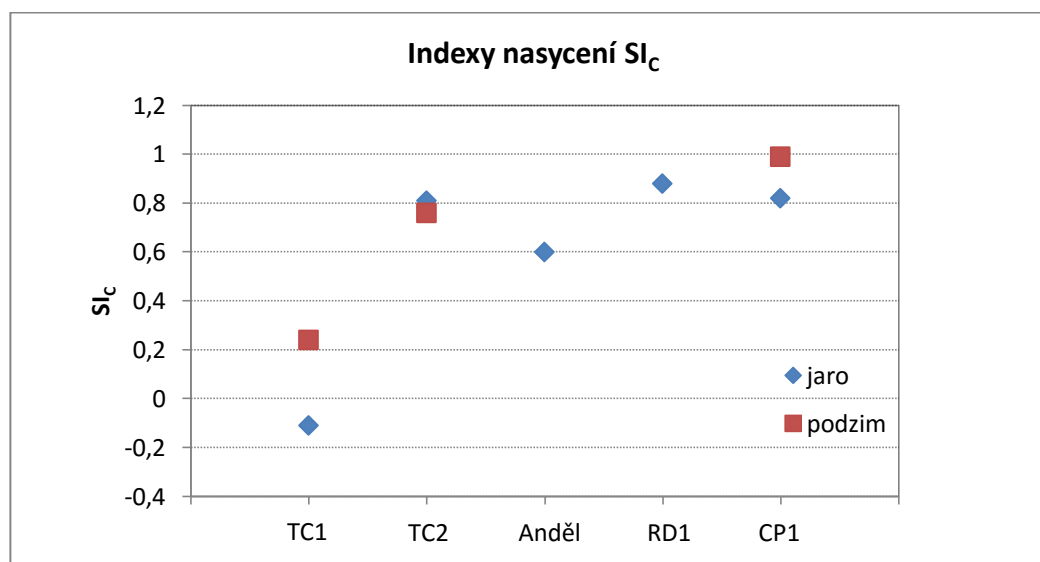
6.1. Speciační modelování

Z laboratorních chemických rozborů vod byly v programu PHREEQC (Appelo a Parkhurst, 1999) vypočítány indexy nasycení vůči sledovaným minerálům – např. kalcitu (SI_C), dolomitu (SI_D), P_{CO_2} apod. Potřebné údaje pro výpočet speciací a saturačních indexů jsou hodnoty pH, teplota, alkalita a koncentrace rozpuštěných iontů ve vzorkované vodě (viz příloha 3).

Vstupní soubor pro výpočet speciací skapu TC1 lze vidět v příloze 4.

Na obr. 15 lze u většiny skapů sledovat kladné hodnoty saturačních indexů vůči kalcitu (v rozmezí od 0,8 do 1,0). Výjimkou je právě anomální skap TC1, jehož hodnoty se blíží rovnovážným hodnotám nebo vykazují slabě záporné hodnoty (-0,11 a 0,2). Jedná se o dlouhodobě sledovaný skap, označovaný jako sezónně nenasycený skap vůči kalcitu (Šulák, 2006).

Obr. 15: Saturační indexy SI_C naměřené během sledovaného období.



Negativní hodnoty SI_D indikují nenasycení většiny skapových vod vůči dolomitu (viz příloha 3). Jediný skap CP1 v podzimním měření naznačoval hodnoty blízké rovnovážnému stavu (0,1).

Hodnota P_{CO_2} vyjadřuje parciální tlak CO_2 rozpuštěného ve vodě, který je v rovnováze s rozpuštěnými karbonátovými složkami. Logaritmy výsledných hodnot $P_{\text{CO}_2(\text{DW})}$, vypočítané v programu PHREEQC, se u všech skapů pohybují v záporných hodnotách od -2,1 až do -2,7 (atm) v obou sledovaných obdobích (viz příloha 3). Tyto hodnoty jsou vyšší než pro atmosférický CO_2 (hodnota -3,5), ale nižší než hodnoty typické pro půdní zónu (často > -2,0).

6.2. Inverzní geochemické modelování.

V dalším kroku bylo použito inverzní geochemické modelování, které mělo ověřit možné scénáře vývoje chemismu vod v zóně epikarstu. Při tomto typu modelování je zadán počáteční chemismus atmosférické vody a finální chemismus vod odebraných v jeskyních. Zároveň jsou zadány minerály v zóně epikarstu, které reagují s vodou. Program generuje možné reakce, které způsobují formování chemismu finální vody z vody počáteční, tedy atmosférických srážek (Šrámek et al., 2013).

Jako vstupní voda pro geochemické modelování nebyla použita voda z roztopeného sněhu, protože ta je vzhledem k vysokým koncentracím chloridů pravděpodobně kontaminovaná posypovými solemi. Místo toho byl použit chemismus srážek na lokalitě Košetice, dostupný na webových stránkách (www6). Tento chemismus ale bylo třeba upravit na vliv výparu. Opět nebylo možné z důvodu pravděpodobné kontaminace použít chloridy a byl tak použit poměr mezi koncentrací dusičnanů ve skapu a jejich koncentrací ve srážkách. Výsledný faktor nabohacení byl 1,54, kterým pak byly vynásobeny i další koncentrace ve skapu. Dalším problémem u srážek byla chybějící data pro alkalitu a tím i pro koncentraci bikarbonátu. Vzorek srážek byl v programu PHREEQC dán do rovnováhy s atmosférickou hodnotou parciálního tlaku CO_2 rovnou $10^{-3,5}$ a program dopočítal koncentrace rozpuštěného bikarbonátu. Jako výstupní voda inverzního geochemického modelu byl použit pomalý skap TC2. Ten je možné považovat za reprezentativní z hlediska vývoje chemismu skapů, protože není ovlivněn předchozím odplyněním a vysrážením kalcitu v epikarstu.

Jako minerály (fáze) byly v první fázi použity: Mg-kalcit o složení $\text{Ca}_{0,9961}\text{Mg}_{0,0039}\text{CO}_3$ (na základě analýzy mikrosondou na MU Brno), halit (jen rozpouštění), sádrovec (jen rozpouštění), albit (jen rozpouštění), NaX, CaX₂, MgX₂ (X jsou místa výměny kationtů) a $\text{CO}_2(\text{g})$ v plynné fázi. Byla použita hodnota nejistoty (uncertainty) 0,05. Vstupní soubor inverzního modelování je v příloze 5.

Program generoval dva možné modely (viz příloha 6), které se od sebe lišily jen v detailech (koeficienty transferu jsou v mmol/l):

Model 1

$$\text{Voda-srážky} + 2.573\text{Mg-kalcit} + 0.184\text{halit} + 0.3908\text{sádrovec} + 0.01093\text{CaX}_2 + 0.04379\text{MgX}_2 + 2.662\text{CO}_2(\text{g}) = \text{Voda-skap} + 0.1094\text{NaX}$$

Model 2

$$\text{Voda-srážky} + 2.538\text{Mg-kalcit} + 0.1737 \text{ halit} + 0.3908\text{sádrovec} + 0.04681\text{MgX}_2 + 2.626\text{CO}_2(\text{g}) = \text{Voda-skap} + 0.09362 \text{ NaX}$$

U obou modelů se rozpouští značné množství Mg-kalcitu a v epikarstu vstupuje do vody značné množství $\text{CO}_2(\text{g})$, který je generován rozkladem organické hmoty v půdě. Množství rozpuštěného sádrovce je fixováno nárůstem koncentrace síranů ve skapu, Ca^{2+} a Mg^{2+} výměnných místech jdou do vody a Na^+ ve vodě jde naopak na výměnná místa. Rozdílné je u obou modelů množství rozpuštěného halitu a hlavně Model 2 nezahrnuje výměnu Ca^{2+} iontů a tím pádem je menší i množství vyměňovaného Na^+ . Rozpuštění albitu není pro modely nutné, protože všechny sodík je generován rozpouštěním halitu. Naopak je nutná výměna kationtů v případě vápníku a hořčíku, které jsou generovány rozpouštěním Mg-kalcitu a které jsou ve stechiometrické rovnováze s produkcí rozpuštěného uhlíku.

7. Diskuse

Na základě hydrogeochemických analýz lze skapy rozdělit do dvou skupin – 1) běžné skapy (TC2, CP1, RD1 a Anděl) a 2) anomální skap TC1. Skap TC1 se od ostatních skapů liší především v naměřených hodnotách konduktivity, která detekuje na nižší mineralizaci (viz obr. 10). Nižší mineralizaci anomálního skapu potvrzují i další naměřené hodnoty - vápníku a alkality, hodnoty poměru Mg/Ca jsou u většiny skapů bez významných rozdílů s výjimkou skapu TC1 (viz dále).

Hodnoty saturačních indexů u skapu TC1 se pohybují kolem rovnováhy nebo v záporných hodnotách, které indikují nenasycení vod ke kalcitu. Poměr Mg/Ca vykazuje vyšší hodnoty než je tomu u běžných skapů. Rozdíly v indexech nasycení i poměr Mg/Ca naznačují srážení kalcitu v prostorech nad skapem v Tunelové chodbě. Podle speleologických prací z roku 1984 komín nad skapem zaujímá protáhlý ukloněný prostor o délce zhruba 20 m se sintrovou výzdobou (Glozar, 1984).

Skapy lze v závislosti na naměřených vydatnostech rozdělit na dva typy: 1) relativně stálé (TC1 a TC2) a 2) sezónní skapy (CP1, RD1, Anděl). Stálé skapy se vyznačují stabilními a objemnými zdroji vody v epikarstu, pomalým a postupným uvolňováním vod z kolektorů. Sezónní skapy indikují velké výkyvy ve vydatnostech v průběhu celého roku, menší prostory zadržované vody a rychlý průtok infiltrovaných vod krasem. Největší přísun vod do kolektorů přichází v zimním období a v době oblev, kdy skapy vykazují nejvyšší vydatnosti. Následně dochází u všech skapů k postupnému vyprazdňování zdrojnic zadržovaných vod nad jeskyněmi v průběhu celého roku. Sezónní srážky a krátkodobé úhrny se na celkové vydatnosti odráží jen minimálně.

Hodnoty δD a $\delta^{18}O$ jsou u všech skapů srovnatelné a nenaznačují evaporaci během průchodu krasovým profilem. Výrazný rozdíl je u analyzovaných hodnot $\delta^{13}C$ u anomálního skapu TC1, které jsou o necelá 3 ‰ vyšší než je tomu u ostatních skapů, pravděpodobně způsobené odplyněním vod v komínu nad skapem.

Vytvořené modelovací scénáře ukazují na dva nejvýznamnější činitele zapojené do rozpouštění v zóně epikarstu – Mg-kalcit a $CO_2(g)$. Podle předpokladů se ve vodách rozpouští Mg-kalcit, který je primárním minerálem ve vápencích Moravského krasu. Rozpouštění oxidu

uhličitého ve scénářích indikuje velké množství CO_2 v epikarstu a lze předpokládat dostatečné zadržení vod a možnost komunikace vod s atmosférickým CO_2 v otevřeném systému. Dále může docházet k rozpouštění sádrovce, který by vysvětloval nárůst síranů ve skapových vodách. Rozpouštěním halitu se zvyšují hodnoty chloridů ve vodě, albit podle tohoto modelovacího scénáře do reakcí nevstupuje, jelikož je všechn sodík generován při rozpouštění halitu. Program dále navrhuje výměny kationtů vápníku a hořčíku za sodík, který je nahrazuje na místech výměny kationtů na jílech.

8. Závěry

Na základě terénních dat ze vzorkování v Punkevních jeskyních, provedených analýz a výsledků modelování byly učiněny závěry:

- Na celkové mineralizaci krasových vod v Punkevních jeskyních se v největší míře podílí hydrogenuhličitanové, vápenaté a síranové ionty. V menší míře byly vody obohaceny o chloridové, dusičnanové, hořečnaté a sodné ionty. Rozdíly v chemismech vod odrážejí interakci vody s horninou a pravděpodobně i kontaminaci posypovými solemi u chloridů.
- Sledované skapy vykazovaly sezónní vydatnosti s nejvyššími hodnotami na přelomu února a března s mírně klesajícím trendem v průběhu roku.
- Izotop stabilního uhlíku $\delta^{13}\text{C}$ potvrzuje anomální chování skapu TC1 v závislosti na alkalitě a ukazují na zvýšení hodnot oproti ostatním skapům. Tento jev si lze vysvětlit únikem CO_2 z roztoku, ke kterému zřejmě dochází v otevřeném prostoru nad skapem.
- Indexy nasycení (SI) skapových vod vůči kalcitu byly pouze u jediného skapu TC1 naměřeny v záporných hodnotách, u ostatní skapů se SI_C pohybují v oblasti kladných hodnot a naznačují přesycení vod vůči kalcitu v souladu s odplyněním skapů při průniku vod do jeskyně. Indexy nasycení vůči dolomitu naopak inklinují k záporným hodnotám a nasvědčují o stavu nenasyčení skapových vod vůči dolomitu. U skapu TC1 záporná hodnota SI pro kalcit indikuje, že k odplynění už došlo v epikarstu nad jeskyní a je v souladu s dalšími geochemickými parametry (mineralizace, poměr Mg/Ca apod.).
- Výsledné scénáře inverzního modelování v programu PHREEQC ukazují na dva možné scénáře, které se liší pouze v množství rozpuštěného halitu a u modelu 2 v absenci CaX_2 .
- Modelovací scénáře naznačují, že nejvíce se do geochemických procesů zapojují Mg-kalcit a $\text{CO}_2(\text{g})$, které mají hlavní zdroj v epikarstu. V menší míře se rozpouští sádrovec, který zvyšuje hodnoty síranů ve skapových vodách. Rozpouštění halitu se odráží na druhé straně rovnice, kdy produkovaný Na^+ obsazuje NaX výměnná místa.

Výsledky této práce poskytují náhled o geochemických procesech probíhajících v zóně epikarstu nad skapy v jeskyních a změnách v mineralizaci mezi vstupními a skapovými vodami v Moravském krasu. V infiltrujících vodách bylo modelováním potvrzeno rozpouštění primární horniny (Mg-kalcit) a reakce vod s CO₂ obsaženém v půdách. Analýzy izotopů $\delta^2\text{H}$ a $\delta^{18}\text{O}$ vyvrátily možnost významného odpařování vod v epikarstu a v případě anomálního skapu TC1 $\delta^{13}\text{C}$ naznačuje možnost odplynění a srážení kalcitu při průchodu otevřenými prostory nad místem odběru.

9. Použitá literatura

- Anderson G. M., Crerar D. A. (1994): *Thermodynamics in Geochemistry: The Equilibrium Model*. – Oxford University Press, New York.
- Appelo C. A. J., Parkhurst D. L. (1999): *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations*. – Water-Resources Investigation Report 99-4259, Denver.
- Appelo C. A. J., Postma D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*. – A. A. Balkema Publishers, Leiden.
- Clark I. D. (2015): *Groundwater, Geochemistry and Isotopes*. – CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton.
- Clark, I. D., Fritz P. (1997): *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. – Lewis Publishers, New York.
- Craig H. (1961): *Isotopic Variations in Meteoric Waters*. – Science vol. 133, pp. 1702-1703.
- Cuezva S., Fernandez-Cortes A., Benavente D., Serrano-Ortiz P., Kowalski A.S., Sanchez-Moral S. (2011): *Short-term CO₂(g) exchange between a shallow karstic cavity and the external atmosphere during summer: Role of the surface soil layer*. – Atmospheric Environment. 45 s.
- Dansgaard W. (1964): *Stable isotopes in precipitation*. – Tellus, 16, pp. 436-468.
- Demek J. (1965): *Geomorfologie Českých Zemí*. – Nakladatelství Československé akademie věd, Praha.
- Drew D. (1995): *Glossary of karstic terminology*. – COST Action 65 Report.
- Durd'áková M., Faimon J. (2011): *Destrukce kalcitových speleotém v jeskyních Moravského krasu. Geologické výzkumy na Moravě a ve Slezsku*, Brno. – Přírodovědecká fakulta MU Brno.XVIII/2011, č. 2, s. 165-167.

- Ďurdřová L. (2008): Vybrané faktory rŮstu koncentrace síranŮ v podzemnĚch vodách. – Disertační práce. ĀVUT, fakulta stavebnĚ, Praha.
- Faimon J. (2011): Geochemistry of karst processes. – MS, přednáška, elektronické podklady, MU, Brno.
- Fairchild I. J., Borsato A., Tooth A. F., Frisia S., Hawkesworth C. J., Huang Y., McDermott F. & Spiro B. (2000): Controls on trace elements (Sr-Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. – *Chemical Geology*, 166, pp. 255–269.
- Ford D. C., Williams P. W. (2007): *Karst Hydrology and Geomorphology*. – John Wiley & Sons Ltd. England.
- Glozar P. (1984): PrŮzkum komĚnových prostor v suché části PunkevnĚch jeskynĚ. – ĀeskoslovenskĚ kras, Academia.
- Hanzlíková A., Bosák P. (1977): Microfossils and mikrofacies of the Jurassic relict Nera OlomuĀany (Blansko district). – *VĚstník ŮstřednĚho Ůstavu geologickĚho*, Praha.
- Hanzl P., KrejĀí Z., VĚt J., Otava J., Novák Z., StránĤ Z. (2000): GeologickĚ mapa Brna a okolí. In: Müller P., Novák Z. (2000): *Geologie Brna a okolí*. – ĀeskĚ geologickĚ Ůstav, Praha.
- Hladil J. (1983): CyklickĚ sedimentace v devonskĚch karbonátech macošského souvrstvĚ. – *ZemnĚ plyn a nafta*, HodonĚn.
- Hoefs J. (1997): *Stable isotope geochemistry*. – Springer-Verlag, Berlin.
- Hromas J., Bosák P., BílkovĚ D. (2009): *JeskynĚ: ChránĚná ŮzemĚ ĀeskĚ republiky, svazek XIV*. – Agentura ochrany přírody a krajiny ĀeskĚ republiky a EkoCentrum Brno, Praha.
- IAEA (2000): *Environmental Isotopes in the Hydrological Cycle: Principles and Applications*, vol. 4, *Groundwater: Saturated and Unsaturated Zone*. – International Atomic Energy Agency and United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
- Kalvoda J., Bábek O., BrzobohatĚ R. (2002): *HistorickĚ geologie*. – MS, Univerzita PalackĚho v Olomouci.

Klimchouk A. B. (2004): Toeard, defining, delimiting and classifying epikarst: its origin, processes and variants of geomorphic evolution. In: Jones W. K., Culver D. C., Herman J. S. (Eds.) – Epikarst. Special Publication 9. Charles Town, Wv: Karst Waters Institute: pp. 23-35.

Klimchouk A. B., Ford D. C., Palmer A. N., Dreybrodt W. (2000): Speleogenesis: Evolution of Karst Aquifers. – Huntsville, USA.

Krásný J., Císlarová M., Čurda S., Datel J., Dvořák J., Grmela A., Hrkal Z., Kříž H., Marszalek H., Šantrůček J., Šilar J. (2012): Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod. – Česká geologická služba Praha.

Kvapil M. (2012): Dynamika půdního CO₂. – Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, MU Brno.

Kunský J., Stehlík V. (1961): Macocha a Moravský kras. – Československá akademie věd, Praha.

Langmuir D. (1997): Aqueous environmental geochemistry. – Prentice Hall Inc., New Jersey.

Ličbinská M. (2011): Vliv rostlinného pokryvu na geochemii recentních krasových procesů. – Disertační práce. Přírodovědecká fakulta, MU Brno.

Ličbinský R. (2005): Geochemie a inverzní modelování podzemních vod (lokalita Adamov). – Diplomová práce. Masarykova Univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, Brno.

Morse J. W., Mackenzie F. T. (1990): Geochemistry of sedimentary carbonates. – Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Musil R. (1993): Moravský kras: labyrinty poznání. – Geo program, Adamov.

Pitter P. (2015): Hydrochemie. – Vysoká škola chemicko-technologická v Praze.

Pracný P., Faimon J., Šrámek O., Kabelka L., Hebelka J. (2016): Anomalous drip in the Punkva caves (Moravian Karst): relevant implications for paleoclimatic proxies. – Hydrological Processes. Volume 30. Issue 10. pp 1506-1520.

Stumm W., Morgan J. J. (1996): Aquatic chemistry: chemical equilibria and rates in natural waters. – John Wiley & Sons: New York.

Šilar J., Pačes T., Dovolil M., Sarga K. (1983): Všeobecná hydrogeologie. – SPN Praha.

Šráček O., Černík M., Vencelides Z. (2013): Applications of Geochemical and Reactive Transport Modeling in Hydrogeology. – Palacky University, Olomouc.

Šráček O., Datel J., Mls J. (2002): Kontaminační hydrogeologie. – Univerzita Karlova v Praze.

Šráček O., Kuchovský T. (2003): Základy hydrogeologie. – MS, Masarykova univerzita v Brně.

Šráček O., Zeman J. (2004): Introduction to Environmental Hydrogeochemistry. – Faculty of Science, Masaryk University in Brno.

Štelcl J. (1989): Komplexní geologický výzkum oblasti Chobotu v severozápadní části Moravského krasu. – Univerzita J. E. Purkyně. Brno.

Šulák M. (2006): Studium nenasycených skapů ve vybraných jeskyních Moravského krasu. – Bakalářská práce. Přírodovědecká fakulta, MU Brno.

Williams P. W. (2008): The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: a review. – International Journal of Speleology, 37 (1), 1-10., Bologna, Italy.

Zatloukalová I. (2006): Sedimentárně petrografická charakteristika púd Moravského krasu ve vztahu k recentním krasovým procesům. – Diplomová práce. Přírodovědecká fakulta, MU Brno.

Žalud Z. (2015): Bioklimatologie. – Mendelova univerzita v Brně.

Internetové zdroje:

www1: A Primer on Stable Isotopes and Some Common Uses in Hydrology. Microbial Life. Dostupné z:

http://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/environ_sampling/stableisotopes.html
(cit. 28. 4. 2016).

www2: Stará huť u Adamova. Technické muzeum v Brně. Dostupné z:
<http://www.technicalmuseum.cz/adamov-pamatka> (cit. 20. 11. 2014).

www3: Hydrologie. Správa CHKO Moravský kras. Dostupné z:
<http://moravskykras.ochranaprirody.cz/charakteristika-oblasti/hydrologie/> (cit. 22. 3. 2015).

www4: Klimatické poměry. Správa CHKO Moravský kras. Dostupné z:
<http://moravskykras.ochranaprirody.cz/charakteristika-oblasti/klimaticke-pomery/> (cit. 23. 3. 2015).

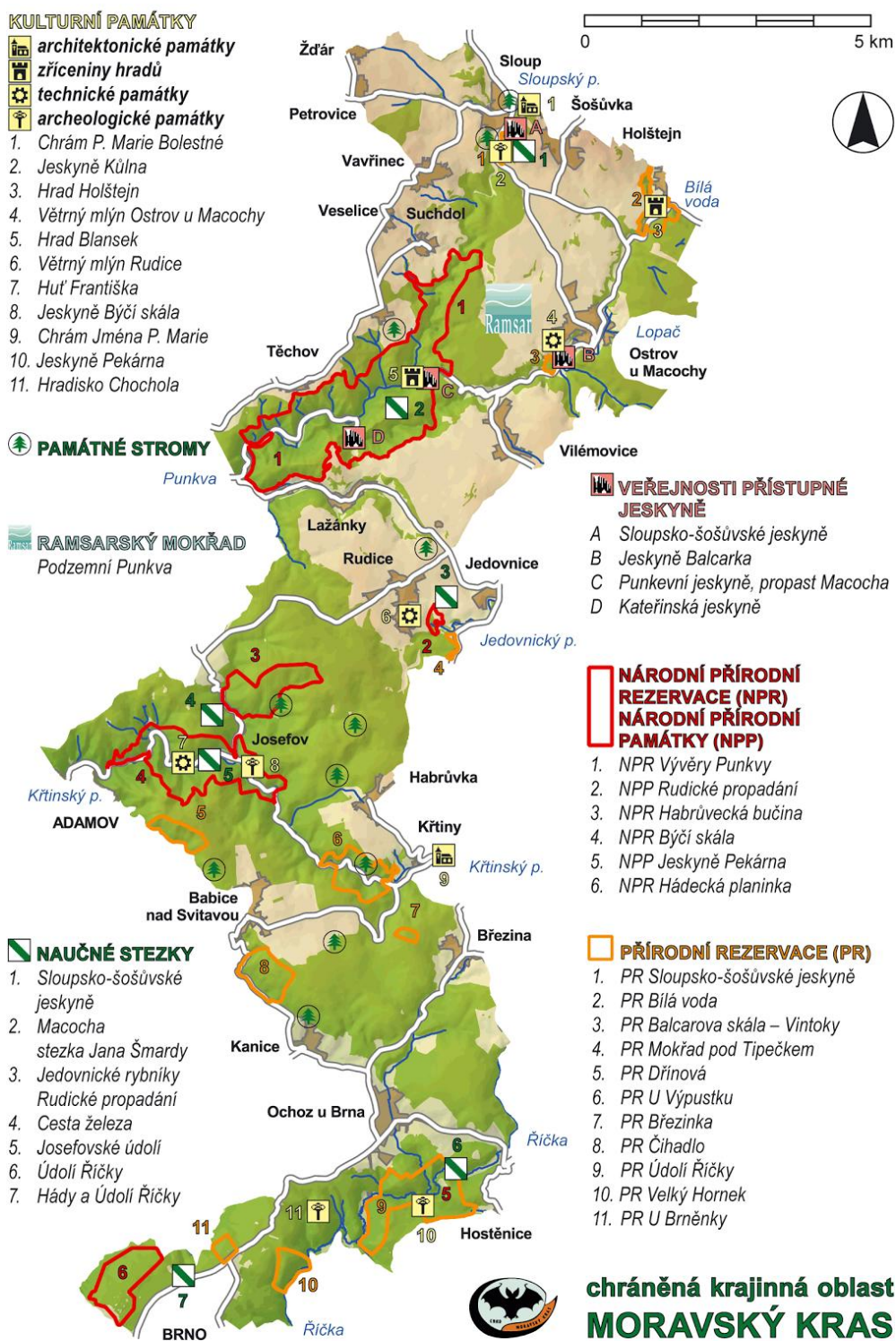
www5: Flóra. Správa CHKO Moravský kras. Dostupné z:
<http://moravskykras.ochranaprirody.cz/charakteristika-oblasti/flora/> (cit. 23. 3. 2015).

www6: Využívání dešťové vody. TZB info. Dostupné z: <http://www.tzb-info.cz/3902-vyuzivani-destove-vody-i-kvalita-a-cisteni> (cit. 20. 6. 2016).

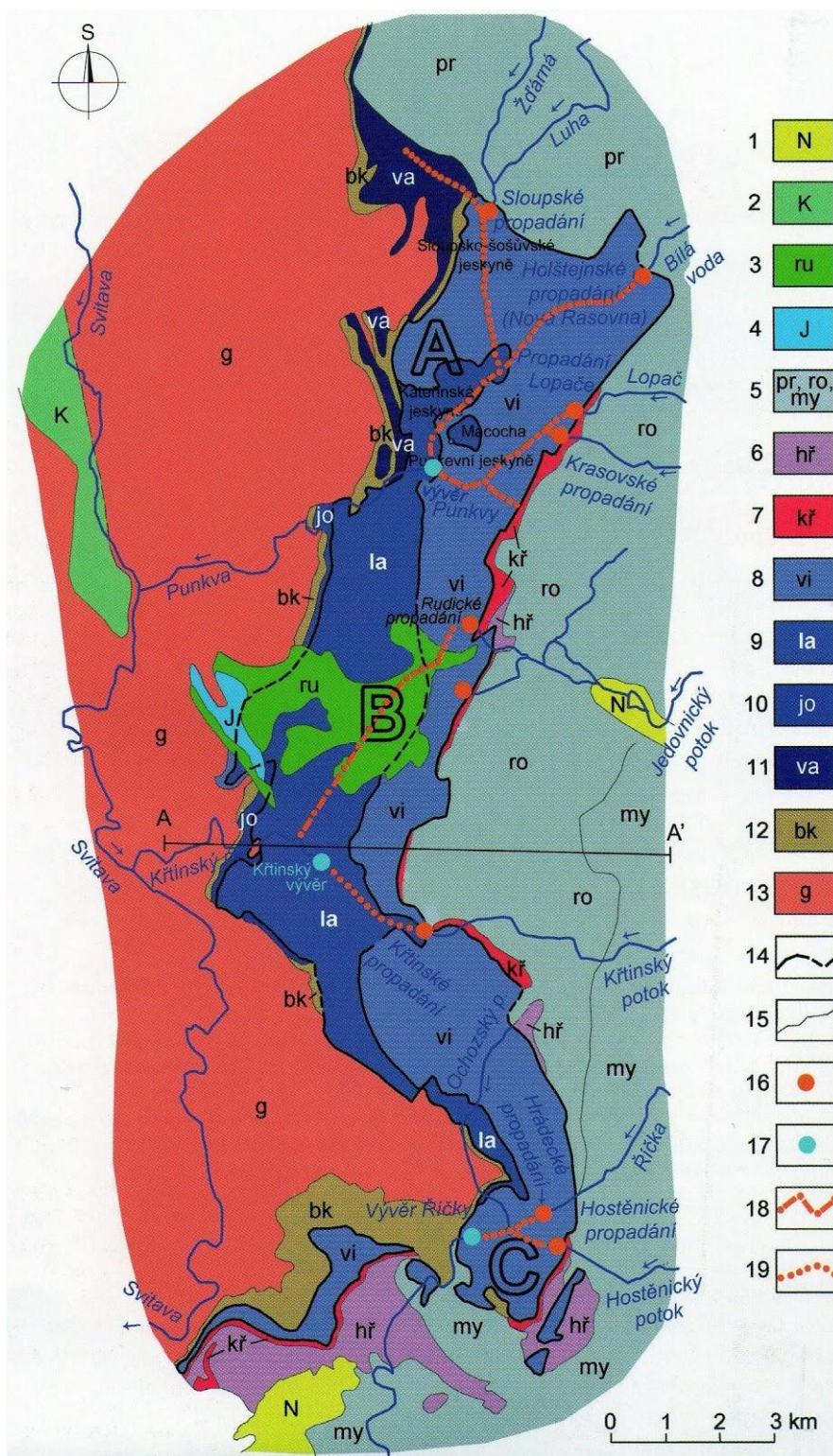
www7: Charakteristika oblasti. Správa CHKO Moravský kras. Dostupné z:
<http://moravskykras.ochranaprirody.cz/res/archive/081/012051.gif?seek=1382513925> (cit. 20. 3. 2015).

Přílohy

Příloha 1: Mapa Chráněné krajinné oblasti Moravský kras (www7).



Příloha 2: Geologické schéma, hlavní krasové jevy a převládající směry proudění podzemních vod v Moravském krasu (Krásný et al., 2012).



A – severní část Moravského krasu – povodí Punkvy, **B** – střední část – Povodí Křtinského a Jedovnického potoka, **C** – jižní část – povodí Řičky.

1 – výběžky neogenních sedimentů karpatské předhlubně (N); **2-3: křída**: **2** – perucko-korycanské a bělohorské souvrství blanského prolomu (K), **3** – kaolinické písky a jíly rudických vrstev (ru); **4** – jurské vápence (J); **5: spodní karbon**: pr – břidlice, prachovce a droby protivanovského souvrství, ro – droby, prachovce a břidlice rozstáňského souvrství, my – droby, zčásti slepence myslejovického souvrství; **6-7: devon–karbon**: líšeňské souvrství: **6** – vápence hádko-říčské (hř), **7** – křtinské vápence (kř); **8-12: devon**: **8-11**: vápence macošského souvrství: **8** – lažánecké (la), **9** – vilémovické (vi), **10** – josefovské (jo), **11** – vavřínecké (va), **12** – arkózy a křemence bazálního klastického souvrství (bk), místy s vápenci vavříneckými; **13** – žuly, granodiority a diority brněnského masivu (g); **14** – hranice hlavních vápencových jednotek; **15** – hranice ostatních jednotek; **16** – ponory (propadání); **17** – vývěry (vyvěračky); **18** – zmapované jeskynní systémy a potvrzené směry proudění ze stopovacích zkoušek; **19** – předpokládané směry proudění a jeskynní systémy.

Příloha 3: Kompletní chemická analýza studovaných skapů v jarním období 2014.

		jaro					podzim				
parametr	jednotka	TC1	TC2	CP1	RD1	Anděl	TC1	TC2	CP1	RD1	Anděl
teplota	°C	7,1	7,1	8,1	9	7,1	8,3	8,3	8,7	-	-
vodivost	mS/m (25°C)	28,1	54,8	62,5	56,1	61,1	33	55,2	63,1	-	-
vydatnost	kapky/min	51	39	117	167	neměřitelná	32	7	19	-	-
ZNK 8,3	mmol/l	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	-	-
KNK 4,5	mmol/l	1,91	5,14	6,21	5,78	6,27	2,55	5,32	6,07	-	-
tvrdost celková	mmol/l	1,43	2,99	3,48	3,15	3,38	1,76	3,08	3,57	-	-
Na	mg/l	2,1	2,1	1,9	2,3	3	2,2	1,6	2,1	-	-
K	mg/l	0,86	0,57	0,77	0,71	<0,5	0,74	1	0,74	-	-
Ca	mg/l	54,7	117,5	137,2	124,1	133,5	67,6	121,1	140,8	-	-
Ca z jeskyně	mg/l	52,8	124	144	--	137,6	65,6	--	146,4	-	-
Mg	mg/l	1,6	1,4	1,4	1,3	1,2	1,8	1,4	1,4	-	-
SO ₄	mg/l	40,1	38,6	45,6	30,6	30,2	40,2	38,2	53,9	-	-
Cl	mg/l	9	7	4	5	3	9	7	7	-	-
NO ₃	mg/l	6,5	3,7	<3	<3	<3	5,2	3	<3	-	-
Suma kationtů	cz	2,97	6,08	7,06	6,42	6,89	3,64	6,25	7,25	-	-
Suma aniontů	cz	3,1	6,2	7,27	6,56	6,98	3,73	6,36	7,39	-	-
HCO ₃ ⁻	mg/l	117	314	379	353	382	156	325	370	-	-
alkalita z jeskyně	meq/l	1,83	5,28	6,25	--	6,153561	2,63	--	6,20	-	-
přep. na HCO ₃ ⁻	mg/l	111,8	322,1	381,6	--	375,5	160,6	--	378,6	-	-
Al	µg/l	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	<20	-	-
Mn	mg/l	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	-	-
Fe	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
Sr	µg/l	77,6	77,9	86	75,9	87,2	90,6	85,9	98,8	-	-
Si	µg/l	2055	1805	2225	1782	1847	2514	2143	2668	-	-
Li	mg/l	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	-	-
pH při titraci (elektroda theta)		7,7	7,92	7,78	7,89	7,61	7,83	7,97	7,95	-	-
Sl _c		-0,11	0,81	0,6	0,88	0,82	0,2	0,8	1	-	-
Sl _b		-1,68	-0,24	-0,7	-0,12	-0,27	-1	-0,3	0,1	-	-
P _{CO2}		-2,65	-2,46	-2,1	-2,37	-2,24	-2,7	-2,4	-2,4	-	-

Příloha 4: Vstupní soubor programu PHREEQC pro výpočet speciací.

TITLE Analýza skapu TC1 jaro

SOLUTION 1

temp 7.1

pH 7.7

-units mg/L

Na 2.1 # komponenty rozpuštěné ve vodě

K 0.86

Ca 54.7

N(5) 6.5

Mg 1.6

S(6) 40.1

Cl 9

Alkalinity 117 # as HCO₃⁻

END

Příloha 5: Vstupní soubor inverzního modelování z programu PHREEQC.

TITLE Inverse modeling Drip TC2

SOLUTION 1 Precipitation

temp 9
pH 6.3
#pe 6.1
units mg/l
Alkalinity 1.155 as HCO3
Na 0.385
K 0.293
Ca 0.57
Mg 0.092
Cl 0.477 #charge
S(6) 1.078 as SO4

SOLUTION 2 Drip TC2 jaro

temp 7.1
pH 7.92
#pe 3.81
units mg/l
Alkalinity 314 as HCO3
Na 2.1
K 0.57
Ca 117.5
Mg 1.4
Cl 7
S(6) 38.6 as SO4

INVERSE_MODELING

-solutions 1 2
-uncertainty 0.05
-range true
-balances
 pH 0.1
 Alkalinity 5
 K 1
-phases
 Mg-calcite
 K-feldspar dis
 Anorthite
 Halite dis
 Gypsum dis
 Albite dis

#KX
NaX
CaX2
MgX2
CO2 (g)

PHASES

Mg-calcite

Ca0.9961Mg0.0039CO3=0.9961Ca+2+0.0039Mg+2+CO3-2

END

Příloha 6: Výběr z výstupního souboru pro inverzní modelování v programu PHREEQC.

Beginning of inverse modeling 1 calculations.

Using C11 standard precision optimization routine.

Solution 1: Precipitation

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.300e+00	+	0.000e+00	=	6.300e+00
Al	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Alkalinity	1.893e-05	+	0.000e+00	=	1.893e-05
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	4.807e-05	+	0.000e+00	=	4.807e-05
Ca	1.422e-05	+	0.000e+00	=	1.422e-05
Cl	1.345e-05	+	0.000e+00	=	1.345e-05
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
K	7.493e-06	+	-5.425e-06	=	2.068e-06
Mg	3.784e-06	+	0.000e+00	=	3.784e-06
Na	1.675e-05	+	0.000e+00	=	1.675e-05
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	1.122e-05	+	0.000e+00	=	1.122e-05
Si	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 2: Drip TC2 jaro

	Input		Delta		Input+Delta
pH	7.920e+00	+	0.000e+00	=	7.920e+00
Al	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Alkalinity	5.148e-03	+	0.000e+00	=	5.148e-03
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	5.272e-03	+	0.000e+00	=	5.272e-03
Ca	2.933e-03	+	3.759e-05	=	2.971e-03
Cl	1.975e-04	+	0.000e+00	=	1.975e-04
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
K	1.458e-05	+	-1.252e-05	=	2.068e-06
Mg	5.761e-05	+	0.000e+00	=	5.761e-05
Na	9.139e-05	+	0.000e+00	=	9.139e-05
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	4.020e-04	+	0.000e+00	=	4.020e-04
Si	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

X 0.000e+00 + 0.000e+00 = 0.000e+00

Solution fractions: Minimum Maximum
 Solution 1 1.000e+00 1.000e+00 1.000e+00
 Solution 2 1.000e+00 1.000e+00 1.000e+00

Phase mole transfers: Minimum Maximum
 Mg-calcite 2.565e-03 2.410e-03 2.706e-03
 Ca0.9961Mg0.0039CO3
 Halite 1.841e-04 1.735e-04 1.946e-04
 NaCl
 Gypsum 3.908e-04 3.701e-04 4.114e-04
 CaSO4:2H2O
 NaX -1.094e-04 -1.254e-04 -9.349e-05
 NaX
 CaX2 1.090e-05 -7.573e-07 2.241e-05
 CaX2
 MgX2 4.383e-05 4.023e-05 4.750e-05
 MgX2
 CO2(g) 2.659e-03 2.497e-03 2.822e-03
 CO2

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation):
 1.839e+00
 Sum of delta/uncertainty limit:
 1.838e+00
 Maximum fractional error in element concentration: 8.582e-01

=====
 Solution 1: Precipitation

	Input		Delta		Input+Delta
pH	6.300e+00	+	0.000e+00	=	6.300e+00
Al	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Alkalinity	1.893e-05	+	0.000e+00	=	1.893e-05
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	4.807e-05	+	0.000e+00	=	4.807e-05
Ca	1.422e-05	+	0.000e+00	=	1.422e-05
Cl	1.345e-05	+	5.375e-07	=	1.399e-05
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
K	7.493e-06	+	-4.050e-06	=	3.443e-06

Mg	3.784e-06	+	0.000e+00	=	3.784e-06
Na	1.675e-05	+	-8.373e-07	=	1.591e-05
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	1.122e-05	+	0.000e+00	=	1.122e-05
Si	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution 2: Drip TC2 jaro

	Input		Delta		Input+Delta
pH	7.920e+00	+	0.000e+00	=	7.920e+00
Al	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
Alkalinity	5.148e-03	+	-5.360e-05	=	5.095e-03
C(-4)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
C(4)	5.272e-03	+	-5.490e-05	=	5.217e-03
Ca	2.933e-03	+	0.000e+00	=	2.933e-03
Cl	1.975e-04	+	-9.877e-06	=	1.877e-04
H(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
K	1.458e-05	+	-1.114e-05	=	3.443e-06
Mg	5.761e-05	+	2.881e-06	=	6.049e-05
Na	9.139e-05	+	4.569e-06	=	9.596e-05
O(0)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(-2)	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
S(6)	4.020e-04	+	0.000e+00	=	4.020e-04
Si	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00
X	0.000e+00	+	0.000e+00	=	0.000e+00

Solution fractions:		Minimum	Maximum
Solution 1	1.000e+00	1.000e+00	1.000e+00
Solution 2	1.000e+00	1.000e+00	1.000e+00

Phase mole transfers:		Minimum	Maximum
Mg-calcite	2.538e-03	2.410e-03	2.604e-03
Ca0.9961Mg0.0039CO3			
Halite	1.737e-04	1.735e-04	1.750e-04
NaCl			
Gypsum	3.908e-04	3.701e-04	4.114e-04
CaSO4:2H2O			
NaX	-9.362e-05	-9.500e-05	-9.349e-05
NaX			
MgX2	4.681e-05	4.674e-05	4.750e-05
MgX2			

CO2 (g) 2.631e-03 2.497e-03 2.755e-03
CO2

Redox mole transfers:

Sum of residuals (epsilons in documentation):
6.314e+00
Sum of delta/uncertainty limit:
6.314e+00
Maximum fractional error in element concentration: 7.639e-01

Model contains minimum number of phases.

=====

Summary of inverse modeling:

Number of models found: 2
Number of minimal models found: 1
Number of infeasible sets of phases saved: 13
Number of calls to c11: 62

End of simulation.

Reading input data for simulation 2.

End of run.
