

Univerzita Karlova Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Jakub Mareš

Stopovací zkoušky v krasu s přihlédnutím k novějším výzkumům
Tracer tests in karst with focus on new development in this field

Bakalářská práce

Vedoucí práce:
Doc. RNDr. Jiří Bruthans, Ph.D.

Praha, 2017

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně a uvedl jsem všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze

Poděkování

Chtěl bych poděkovat vedoucímu práce J. Bruthansovi za ochotu při vysvětlování problémů, za trpělivost při vyhodnocování výsledků a cenné rady při psaní. Dále bych chtěl poděkovat Míše Matuštkové za kontrolu formálních náležitostí této práce, Marušce Matuštkové za podporu a Zbyňkovi Česákovi za odběr vzorků z Bezednice.

Terénní práce byly hrazeny z grantu GAČR 16-19459S.

Abstrakt

Krasové kolektory jsou tvořeny vysoce propustnými kanály, které umožňují velmi rychlé a koncentrované proudění vody. V nich se mohou šířit kontaminanty a ohrožovat zdroje pitné vody. Vzhledem k velkému rozšíření zkrasovělých karbonátových hornin je potřeba zabránit možné kontaminaci. Pro zjištění rozsahu krasových povodí a hydrodynamických parametrů se používají stopovací zkoušky. Ty se neustále vyvíjejí, aby lépe simulovaly transport jak rozpuštěných, tak nerozpuštěných látek a mohlo se minimalizovat riziko znečištění. V současné době se hlavně rozvíjí využití částicových a koloidních stopovačů, jako třeba DNA, které lépe simulují pohyb patogenních bakterií. Tímto vývojem se zabývá tato bakalářská práce. V praktické části jsem provedl stopovací zkoušky pomocí NaCl a LiCl v české křídové pánvi v krasu jizerského souvrství z ponoru v osadě Borek do vzorkovacích míst a pramenů na Vazoveckém potoce, prameni Bezednice a pramenech u Jizery. Stopovací zkoušky vyvrátily prvotní předpoklad, že voda z ponoru směřuje přímo do Vazoveckého potoka pod závrtem a ukazuje na jednu z mála zjištěných polyfurkací v České republice. Dále se potvrzuje předpoklad, že se jedná o nejlépe vyvinutý kras v Čechách. Série tří stopovacích zkoušek, provedená na jaře roku 2017 zjistila spojení ponoru jak s Vazoveckým potokem, tak s pramenem Bezednice a s pramenem v údolí Jizery. Rychlosti proudění jsou ovlivněny aktuálním průtokem. Pohybují se od 644 m/den, což je rychlost třetího píku z pramene u Jizery (H) při třetí stopovací zkoušce až do rychlosti 7447 m/den ve Vazoveckém potoce (D) při první stopovací zkoušce.

Abstract

The karst aquifers are formed by highly permeable conduits that allow very fast and concentrated flow. They can transport contaminants and endanger drinking water sources. Due to the large abundance of karstified carbonate rocks, it is necessary to prevent possible contamination. Tracer tests are used to determine the catchment and hydrodynamic parameters. These are constantly evolving to better simulate the transport of both dissolved and particulate substances and to minimize the risk of contamination. At present, particulate and colloidal tracers, such as DNA, are being developed to better simulate the movement of pathogenic bacteria. This bachelor thesis deals with this development. In the practical part, a tracer tests were carried out in the Bohemian Cretaceous Basin in the karst of the Jizera Formation, which utilized the obtained knowledge. There was injected NaCl and LiCl into a sinkhole in the settlement Borek and then conductivity was monitored and samples were taken at several places in the Vazovec stream, the spring of Bezednice and the springs near river Jizera. The tracer tests refuted the initial assumption that the water from the sinkhole flows directly into the Vazovec stream under the sinkhole and show one of the few found polyfurcations in the Czech Republic. Furthermore, it is confirm the idea that it is the best developed karst in Bohemia. A series of three tracer tests carried out in spring 2017 found a connection a sinkhole with both the Vazovec stream and the Bezednice spring and a spring in the Jizera valley. Flow velocities are affected by the current flow rate. It ranges from 644 m / day, which is the speed of the third peak from the spring near Jizera (H) in the third tracer test to 7447 m / day in the Vazovec stream (D) at the first tracer test.

Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Kras a krasové kanály.....	2
	Vznik a vývoj krasových kanálů.....	4
3.	Proudění vody v krasu.....	6
	Imobilní zóny.....	7
4.	Stopovací zkoušky.....	8
5.	Analýza průnikových křivek stopovače.....	11
6.	Druhy stopovacích látek.....	13
7.	Transport reziduí léčiv v krasovém prostředí.....	18
8.	Příklady stopovacích zkoušek pro popis různých částí krasového prostředí.....	20
9.	Modelování transportu stopovače fitováním průnikových křivek.....	22
10.	Vlastní výzkum.....	24
	Studovaná oblast.....	24
	Materiály a metody.....	25
	Výsledky.....	26
	Diskuse.....	31
11.	Závěr.....	33
12.	Použitá literatura.....	34
13.	Přílohy.....	37

1. Úvod

Krasové kolektory se těžko charakterizují, protože voda v nich proudí v kanálech vzniklých rozpouštěním, které se velmi špatně zachytávají vrtným průzkumem. Místo testování pomocí vrtů se používají stopovací zkoušky. Stopovací zkoušky se nejčastěji provádějí v krasu, protože kras je náchylný ke kontaminaci, jelikož krátké transportní časy a silně propustné kanály značně limitují atenuaci mikroorganismů a představují značné zdravotní riziko. Fekální kontaminace představuje riziko ve zdrojích pitné vody jak v rozvojových, tak v rozvinutých zemích (Schipperski a kol., 2016). Data ze studní v USA v 16 hlavních kolektorech, kde 6 bylo úplně nebo částečně tvořeno karbonátovými horninami, ukázala, že v karbonátech byl největší poměr studní, které byly pozitivní na všechny koliformní bakterie, na *Escherichii coli* a na koliofágy. Veřejné vodní zdroje z karbonátových hornin jsou považovány za zvláště citlivé na choroby přenášené vodou (Worthington a Ford, 2009).

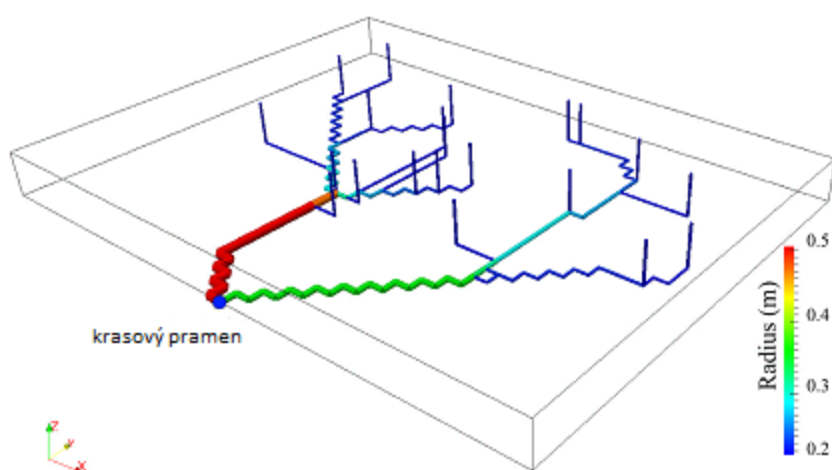
Cílem rešeršní části práce je popsat krasové prostředí a využití stopovacích zkoušek v krasu s přihlédnutím k novým poznatkům a postupům (např. využití DNA při stopovacích zkouškách), které mohou lépe pochopit šíření kontaminantů v krasu. Cílem praktické části práce je pokusit se pomocí stopovacích zkoušek určit směry proudění vody v krasu písčitých vápenců až vápnitých pískovců jizerského souvrství u osady Borek severně od Turnova.

2. Kras a krasové kanály

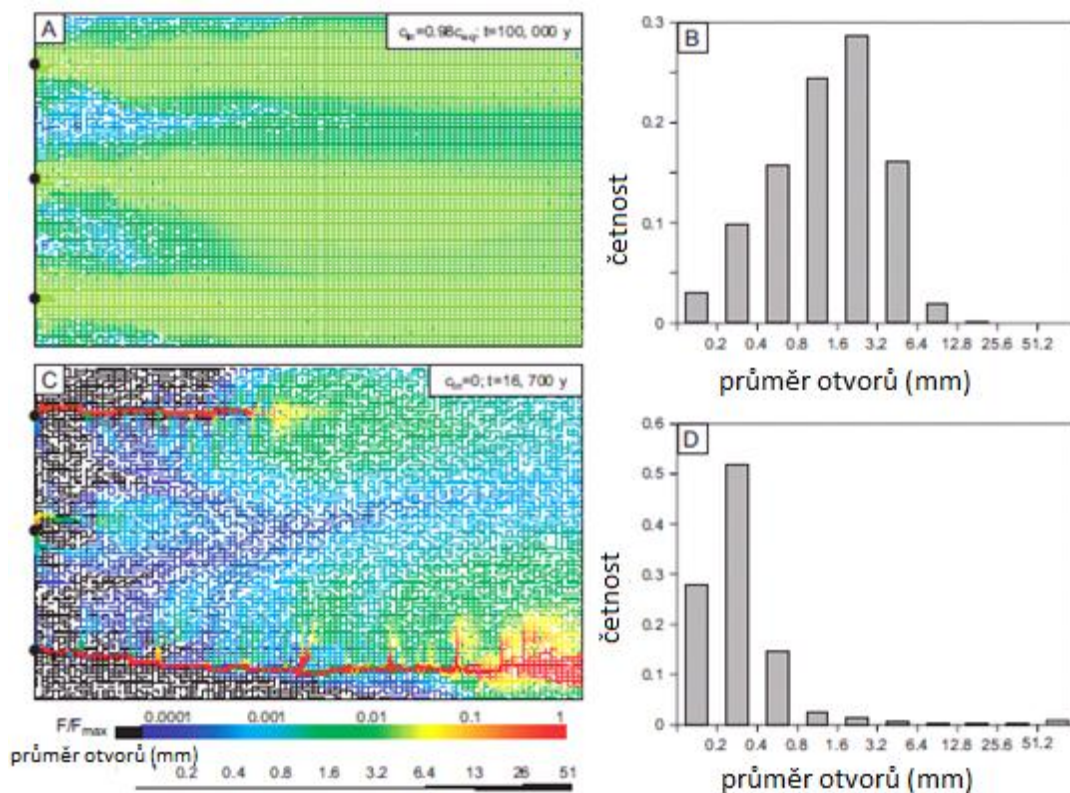
Nejprve je třeba si definovat, co je to kras. Termín kras obvykle odkazuje na charakteristickou povrchovou morfologii s vysoce rozpustným podložím, ale není žádná široce přijímaná definice, co tvoří krasový (nebo zkrasovělý) kolektor. Definice může být užší nebo širší. Atkinson a Smart (1981) nabízejí užší definici: „Neexistuje žádná obecně přijímaná definice krasového proudění podzemní vody, ale podle našeho názoru by tento pojem měl být omezen na rozpuštěné kanály, ve kterých nastává turbulentní tok.“

Toto kontrastuje s širší definicí od Huntoona (1995): „Kras je geologické prostředí, které obsahuje rozpustné horniny, kde dominuje propustnost spojenými kanály, rozpuštěnými v okolních horninách, které jsou organizovány tak, aby usnadnily oběh tekutin směrem dolů, a kde se propustná struktura vytvořila v důsledku rozpuštění horniny tekutinami.“

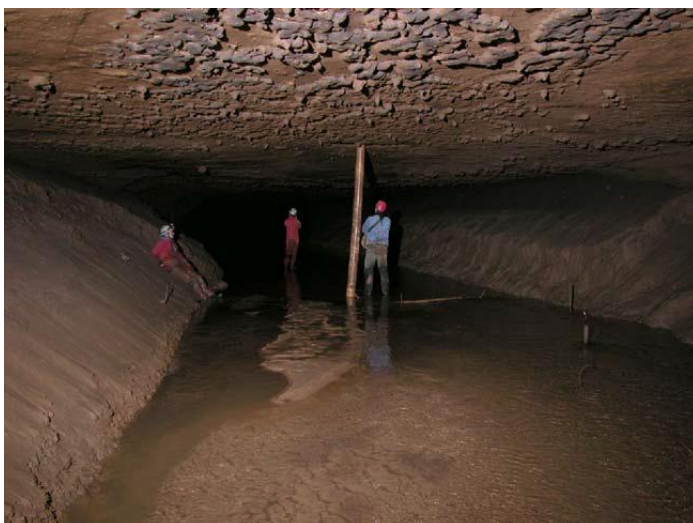
Turbulentní proudění je určujícím kritériem v úzké definici. Což je někdy obtížné určit. Toto v širší definici nepotřebujeme. V tom případě můžeme definovat krasový kolektor jako kolektor sebeorganizovaný (obr. 1), s vysokou propustností formovaný pozitivní zpětnou vazbou mezi rozpouštěním a průtokem (Worthington a Ford, 2009). Sebeorganizace systému nastává ve chvíli, kdy se v daném systému začínají vyskytovat určité vzory, které se opakují (Ortoleva a kol. 1987). Možná by bylo vhodné dělit je na mikro- a makrokrasové kolektory. Podle širší definice je většina karbonátových kolektorů krasová, což je důležité kvůli uvědomění si, že voda proudí skrz organizovanou síť kanálů s rychlostí proudění často přesahující 100 m/den (obr. 2) (Worthington a Ford, 2009). Průměr kanálů se pohybuje v rozmezí <1 mm až do >10 m. Na malé kanály o velikosti 1 až 10 mm je možno narazit ve studnách a vrtech a ty největší jsou reprezentovány jeskyněmi (obr. 3). Jeskyně jsou největší kanály, tak velké, že do nich může vstoupit člověk, a jsou častější ve vápencích než v dolomitech (Worthington, 2014).



Obr. 1: Vývoj sítě kanálů (upraveno podle Borghi a kol., 2016)



Obr. 2: Během vývoje krasu dochází k vytváření velmi propustných kanálů a zároveň se zmenšuje propustnost matrix (upraveno podle Worthingtona a Forda, 2009)

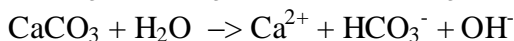
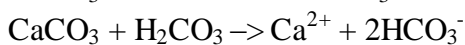
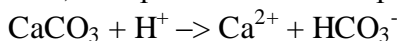


Obr. 3: Kanály mohou dosahovat několikametrových průměrů (Worthington, 2009)

Kras se může vyskytovat v karbonátových horninách, sádrovci, anhydritu a v halitu. V této práci se budu zabývat pouze krasem v karbonátech.

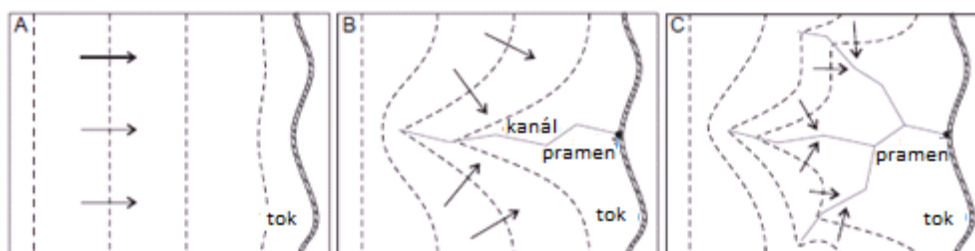
Karbonáty jsou široce rozšířeny a jsou na ně vázány značné zásoby pitné vody. Předpokládá se, že přibližně pětina lidí na světě je částečně nebo úplně závislá na vodě z karbonátových kolektorů. Je to kvůli jejich rozšíření a také kvůli velké propustnosti v regionálním měřítku (Worthington, 2014), ta je způsobena přítomností krasových kanálů. Vznik kanálů se obecně nazývá krasovění (Worthington, 2009). Tvorba sebeorganizovaných kanálů, které vznikly chemickými procesy, odlišují krasové kolektory od kolektorů s puklinovou propustností, kde záleží na tektonickém porušení horniny (Worthington a Ford, 2009).

Karbonáty jsou většinou středně rozpustné a podzemní vody v nich mají koncentraci rozpuštěných pevných látek obvykle ve stovkách mg/l, což z nich činí ideální pitnou vodu (Worthington a Ford, 2009). Rozpuštění kalcitu v přírodním prostředí probíhá podle těchto reakcí (White, 2002):



Vznik a vývoj krasových kanálů

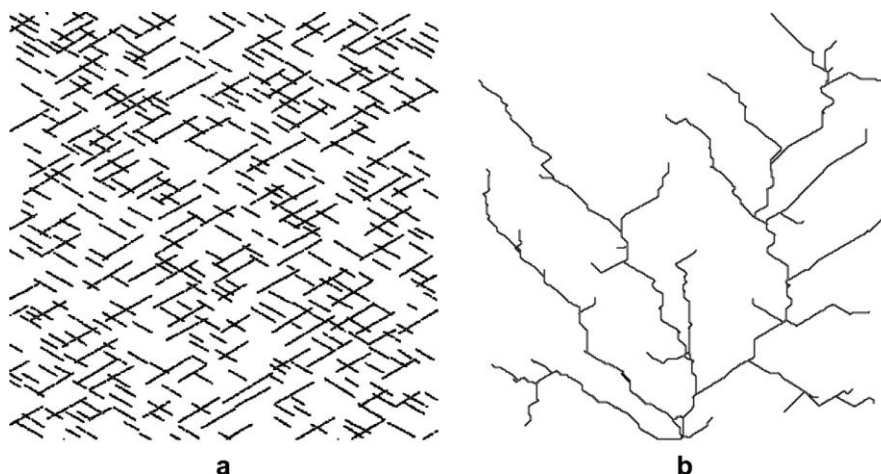
Proces tvorby rozpuštěných kanálů byl pochopen poměrně nedávno. V 70 letech došlo k zásadnímu průlomů v pochopení kinetiky rozpouštění u vápenců. To odstartovalo studie o vývoji kolektorů za použití empirických, fyzikálních a numerických modelů. Srážková voda napájející karbonátové kolektory obvykle rozpouští 100 až 300 mg/l kalcitu nebo dolomitu. Klíčovou otázkou je, kde toto rozpouštění probíhá. Laboratorní experimenty ukazují, že dochází k strmému poklesu v míře rozpouštění vápence, když se přiblíží nasycení roztoku ke kalcitu, takže rozpouštění probíhá po mnohem delší dobu, než by se dalo odhadnout z intenzity rozpouštění málo nasyceného roztoku. Je to tím, že při nasycení kolem 80 % se mění řád reakce z kinetiky 1. řádu na 4. řád, čímž dojde k výraznému zpomalení intenzity rozpouštění (Morse a Arvidson, 2002). Při rozpouštění kalcitu tak k plnému nasycení prakticky nedochází a je tedy možné rozpouštění podél trhlin hluboko v hornině. Modelování ukazuje, že nárůst průtoku způsobuje zvýšení intenzity rozpouštění, což vede k zvětšování kanálů podél podzemní dráhy proudění. Nakonec je dosaženo "průniku", což je definováno jako okamžik, kdy se kanál zvětší natolik, aby mohlo dojít k turbulentnímu proudění v celé jeho délce (Worthington a Ford, 2009). Nedarcyovské proudění nastává v kanálech větších než cca 1 cm. Tato hranice je také považována za přechod mezi puklinovým prouděním a krasovým (White, 2002). Po průniku dochází k rychlému zvětšení průměru kanálů, což vede k poklesu hladiny v kanálu a jeho okolí. To způsobuje reorientaci proudění, takže podzemní voda proudí směrem ke kanálu a vytváří se síť přítokových kanálů. Tento proces pokračuje a tvoří se velký počet propojených kanálů. To znamená, že v propustnosti kolektoru začíná dominovat stromovitá sebeorganizovaná síť kanálů vytvářející podobný systém jako povrchové říční toky (obr. 4) (Worthington, 2014). Pochopení tohoto mechanismu způsobilo revoluci v chápání rozpouštění v karbonátových kolektorech (Worthington a Ford, 2009).



Obr. 4: Vývoj sebeorganizované sítě kanálů (upraveno podle Worthingtona a Ford, 2009)

Nelineární rozpouštění kalcitu, míchání vody s různými koncentracemi CO_2 a různé rozpouštění hornin má za následek tvorbu kanálů. Na směr kanálů mají v lokálním měřítku vliv pukliny (obr. 5), ale v regionálním hydraulický gradient. Kanály mají oproti pórům a puklinám velké rozevření (vyšší mm až desítky m) a díky nízkému tření v nich voda může proudit velkou rychlostí. Ve větších hloubkách dochází k pomalejšímu selektivnímu zvětšování cest. Malé kanály jsou hojnější než větší a

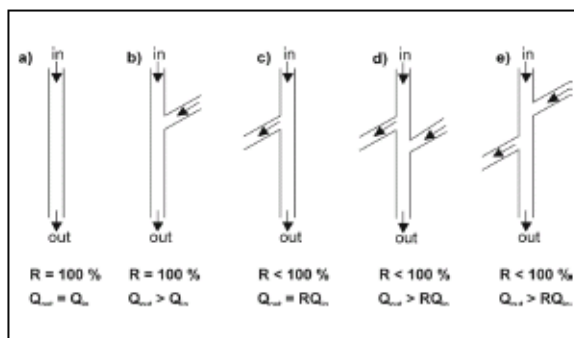
je možno je zachytit ve vrtech.



Obr. 5: Vznik krasových kanálů z iniciálních puklin (Borghgi a kol., 2016)

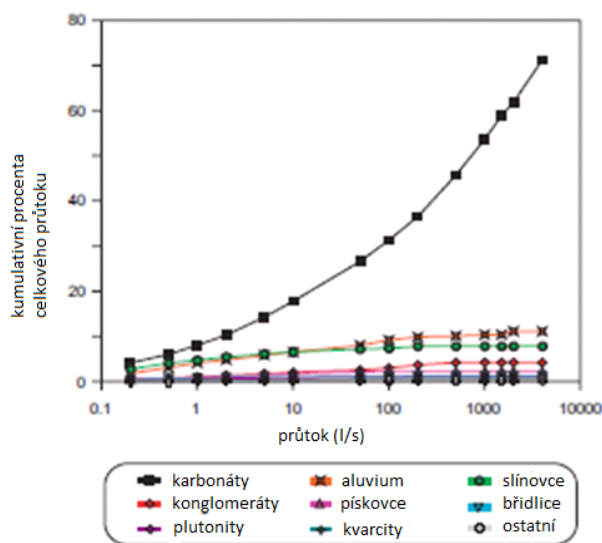
Přítok vody do kolektoru je významný faktor, který ovlivňuje velikost a typ kanálu (Worthington a Ford, 2009). Může pocházet z různých zdrojů a dá se rozdělit na: 1) Alochtonní napájení povrchovým tokem, který přitéká z nekarbonátových hornin a vstupuje do podzemí. 2) Difúzní autochtonní infiltraci srážkami, které padají přímo na krasový povrch a tam zasakující do podzemí. 3) Autochtonní soustředěný přítok vody při bouřkách tvořící malé potůčky, které tečou přímo do závrtu. 4) Podzemní alochtonní přetok z nekarbonátových kolektorů, kde voda přetéká z klastického kolektoru umístěného nad karbonáty. Velké přítoky a srážky můžeme dobře měřit, ale podzemní přítoky do systému se špatně zjišťují (White, 2002). Velké množství modelů ukazuje, že velké kanály se tvoří v místech, kde je přítok vody z povrchu, vysoká pevnost v tlaku, řídká rozpukaná hornina nebo nízký hydraulický gradient. Na druhou stranu velký hydraulický gradient, hustá síť prasklin a absence ponorného toku způsobují tvorbu více kanálů střední velikosti. Obecně velikost kanálů roste směrem po proudu (Worthington, 2009). Síť kanálů se běžně vyvíjí v karbonátových kolektorech a to jak ve vápencích, tak i v dolomitech. Krasovění postihuje různé horniny od prekambričských karbonátů metamorfovaných v amfibolitové facii až po slabě konsolidované pleistocénní vápence posledního glaciálního cyklu (Worthington a Ford, 2009). Absence jeskyní a krasového povrchu neznamena nekarsovost kolektoru (Worthington, 2009).

I přes detritický (stromovitě se větvící) systém kanálů může docházet k vzájemnému spojování a rozpojování kanálů mezi místem injektáže a měření, což může ovlivnit stopovací zkoušky. Větvení má zásadní vliv na návratnost stopovače a na průtok (obr. 6). Z těchto dat lze odhadnout strukturu kanálů ve zkoumané oblasti (Field, 1999). Jsou známy případy, kde lze projít jeskyní od ponoru až k prameni. V těchto případech lze dobře změřit délku a vypočítat tortuositu. Ta se dá také přibližně odhadnout pro jeskyně delší než 5 km (Worthington, 2014). Tortuosita v krasu se pohybuje od 1 do 1,5 (Aquilanti a kol., 2016).



Obr. 6: Různé typy sítě kanálů (Goldscheider a kol., 2008)

Pramen je místo, kde vystupuje podzemní voda na zemský povrch. Je to ideální místo pro monitorování případné kontaminace, protože kvůli konvergentnímu proudění se svádí voda z širokého okolí do jednoho místa. Větší počet kanálů vede k většímu počtu menších pramenů (Worthington, 2009). Pro vyzrálé krasové kolektory je charakteristická vysoká variabilita průtoku v pramenech, což je dáno dobře vyvinutými kanály s velkou transmisivitou (Perrin and Leutscher, 2008). Voda z pramenů, kde jsou kanály větší než 1 cm, mění v průběhu roku teplotu, chemické složení a průtok a může se stát, že někdy pramen vyschne úplně (White, 2002). Ze soupisu 8000 pramenů ve Španělsku, kde karbonátové horniny pokrývají 19 % zkoumané plochy, prameny v karbonátech tvořily 49 % z celkového počtu pramenů a podílely se 71 % na celkovém odtoku z kolektorů. Velká převaha pramenů (zvláště velkých) v karbonátových kolektorech silně kontrastuje s ostatními typy, kde je velmi málo vydatných pramenů (obr. 7). To kontrastující chování dokazuje přítomnost sítě kanálů v karbonátech (Worthington a Ford, 2009).



Obr. 7: Průtok v pramenech z různých typů kolektoru (upraveno podle Worthingtona a Forda, 2009)

3. Proudění vody v krasu

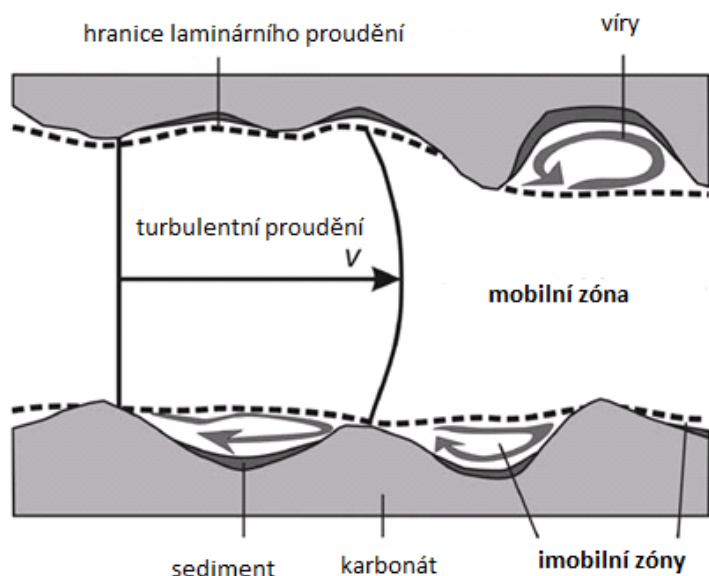
Karbonátové kolektory se těžko charakterizují, protože voda proudí jak v matrix, tak i v rozpuštěných kanálech. Ale propustnost matrix je obvykle výrazně menší než celého kolektoru (Worthington, 2014), proto většina vody proudí v rozpuštěných kanálech, kde je rychlé turbulentní proudění (Field a Leij, 2012).

Proudění v kolektorech s průlinovou porózitou a v krasových kanálech představují koncové členy spektra. V prvním případě jde o porézní prostředí, kde voda proudí paralelně a vytéká na povrch ve formě výronových ploch. V druhém případě jde o proudění v konvergujícím systému kanálů, které vytvářejí vydatné prameny. Většina kolektorů je částečně tvořena oběma členy (Worthington, 2014).

Vysoká hydraulická vodivost kanálů v karbonátových kolektorech umožňuje vysoce koncentrovaný průtok s nízkým hydraulickým gradientem. Z toho se dá očekávat, že karbonátové kolektory budou vykazovat (1) rychlý tok podzemní vody (zjištěno ze stopovacích rychlostí), (2) hojný výskyt pramenů, zejména velkých a (3) vysokou frekvenci kontaminace biotou, včetně střevních mikroorganismů (Worthington a Ford, 2009). V karbonátových kolektorech běžně narůstá hydraulická vodivost a klesá hydraulický gradient ve směru toku (Worthington, 2014). Velké freatické kanály mají velkou hydraulickou vodivost a malý hydraulický gradient, tudíž dochází k zadržování a vytváření podzemních jezer (Lauber a kol., 2014)

Imobilní zóny

Imobilní zóna je taková oblast, ve které se voda vzhledem k vodě v mobilní zóně nepohybuje. Může se vyskytovat v sedimentech, slepých kanálech a při okrajích kanálů s nepravidelným průřezem (obr. 8) (Geyer a kol., 2007). Když je transport v hlavním proudu příliš rychlý nebo je vzdálenost příliš krátká, tak není příliš efektivní zadržování stopovače v imobilní zóně, protože doba, po kterou je v kontaktu s mobilní zónou, je příliš krátká. Tyto imobilní zóny obklopují stěny a tvoří okrajovou oblast, která snižuje turbiditu a tím i disperzi. Zato v zaplavených oblastech, kde je nízká rychlost vody, jezírka a peřeje, dochází k výměně látek mezi mobilní a imobilní zónou, což je umožněno kvůli disperzi. Pokud je doba dočasného zadržování látek v imobilní zóně dostatečně dlouhá, tak může dojít k výraznému zdržení vody. Tento parametr je silně závislý na geometrii zaplavené oblasti. Při zvýšení průtoku nemusí nutně dojít k prodloužení doby zdržení, ale určitě se zvýší zásobní kapacita (Dewaide a kol., 2015).



Obr. 8: Mobilní a imobilní zóny (upraveno podle Geyera a kol., 2007)

4. Stopovací zkoušky

Stopovací zkoušky jsou nejučinnější nástroje pro určení cest, propojení kanálů a vymezení povodí (Einsiedl a kol., 2010). Spočívají v injektování známého množství stopovače do místa, u kterého se předpokládá napojení na podzemní kanály. Poté jsou odebírány vzorky vod v místech, kde se předpokládá spojení s místem injektáže (Aquilanti a kol., 2016).

Vývoj stopovacích zkoušek (White, 2002):

- 1) Vizuální sledování stopovacího barviva
- 2) Kvalitativní testy pomocí aktivního uhlí
- 3) Použití receptorů na měření fluorescenčního spektra
- 4) Kvantitativní testy s automatickými odběračky a analýzou v laboratoři
- 5) Kvantitativní testy s in-situ analýzou pomocí spektrofluorometru

Stopovací zkoušky můžeme dělit na ty s přirozeným a s vynuceným gradientem. Stopovací zkoušky s přirozeným gradientem spočívají ve vylití stopovače do závrtu nebo ponoru a jeho sledování v prameni. Jsou relativně jednoduše proveditelné, protože se proudové cesty sbíhají na pramenech. U stopovacích zkoušek s vynuceným gradientem je proudění vyvoláno čerpáním ve vrtech. Ty jsou však mnohem méně časté (Worthington a Ford, 2009). Ve vrtech většina vody proudí převážně v pár horizontech, jež jsou tvořeny malými kanály o velikostech 1 – 100 mm (Worthington, 2014). Pravděpodobnost naražení vrtu na velký kanál je asi 0,01 – 0,1 (Worthington, 2009).

Stopovací zkoušky jsou používané ve všech hydrologických a hydrogeologických prostředích pro zjištění pohybu vody a kontaminantů, původně však byly vymyšleny pro kras (Goldscheider a kol., 2008). Slouží k určení sítě kanálů, kde dochází k rychlému proudění podzemní vody. Mohou být prováděny pro určení cest až na vzdálenost několika desítek kilometrů (Worthington, 2014). Poskytují informace o povodí, proudových cestách, době zdržení a průměrné rychlosti. V případě analýzy kvantitativních testů dostaneme z průnikové křivky i informace o disperzi a retardaci (Lauber a kol., 2014).

Přesto, že jsou krasové kolektory heterogenní a anisotropní, tak pomocí stopovacích zkoušek se dá dobře určit směr proudění a doba zdržení (Worthington, 2009). K odhadnutí středního objemu kolektoru V [m^3] pro kras se užívá rovnice $V = Q_M \cdot t_i$, kde Q_M [m^3/s , m^3/rok] je průtok měřený v pramenech a t_i [s, rok] střední doba zdržení (Einsiedl a kol., 2010). V krasu je obvykle 90 – 95 % objemu vody v matrix (Lauber a kol., 2014). Dynamické zadržení je takový objem vody, který se může uvolnit z prostředí během bouřkových událostí (Einsiedl, 2005). Doba průchodu (T) se počítá pomocí rovnice $T = Ln_e / (-iK)$, kde L je vzdálenost, n_e efektivní porozita, i hydraulický gradient a K hydraulická vodivost. Hydraulický gradient se obvykle měří z výšek hladin ve vrtech a hydraulická vodivost z čerpacích zkoušek. Odhadnout efektivní porozitu v karbonátech je velmi obtížné a stopovací zkoušky ukazují, že reálné hodnoty jsou mnohem nižší než předpokládané (Worthington, 2014).

Předpokládá se, že více než 90 % stopovacích zkoušek bylo provedeno v karbonátových kolektorech. Výsledky 3015 stopovacích zkoušek ukazují přibližně lognormální rozdělení rychlosti s mediánem rychlosti proudění 1940 m/den a geometrickým průměrem rychlosti proudění 1740 m/den (Worthington a Ford, 2009). To potvrzuje předpoklady Darcyho a Dupuita, že proudění v krasových kanálech je rychlé (Worthington, 2014). Velké rychlosti podzemní vody ukázané stopovacími zkouškami jasně ukazují, že je běžné propojení ponorů s prameny v podobě velkých kanálů. Tyto

rychlosti odrážejí kombinaci nízké efektivní porozity a vysoké hydraulické vodivosti. Velké rychlosti v přímé linii ve vzdálenosti mnoha kilometrů podtrhují výraznou sebeorganizaci vyskytující se v těchto kolektorech (Worthington a Ford, 2009). V krasových kanálech jsou hlavními procesy advekce a disperze, které ovlivňují aktuální průtokové podmínky (Dewaide a kol., 2015). Advekce znamená pohyb masы rozpuštěné látky ve vodě pomocí proudění. Mechanická disperze je způsobena různými cestami molekul vody v prostředí. Některé cesty jsou přímější, takže dochází k předbíhání hlavní masы, kdežto při dlouhých cestách kolem zrn dochází k zpomalování (Schulze-Makuch, 2009). Koeficient podélné disperze je definován jako rozsah mraku stopovače (Field, 1999). Difuze je náhodný pohyb částic, který je způsoben tepelnou energií rozpuštěných látek (Schulze-Makuch, 2009).

Injektáž by měla spočívat ve zředění stopovače vodou a jeho vylití do ponorného toku. V případě injektáže do závrtu je potřeba zalít stopovač několika metry rychlovými vody pro spláchnutí do podzemí skrz nesaturovanou zónu (obr. 9). Průtok by ale neměl být výrazně ovlivněn, aby nedošlo k aktivaci nezaplavených kanálů (Goldscheider a kol., 2008). Stopovač je obvykle odebírán ve vzorcích vody v pramenech (Lauber a kol., 2014). Je vhodné odebrat pár vzorků před stopovacím testem, abychom určili pozad'ové koncentrace. Na začátku by intervaly odbírání měly být krátké a postupem času se mohou prodlužovat. (Goldscheider a kol., 2008). Použitím automatických odběráků (obr. 10), kontinuálních filtrových fluorometrů, fluorometrů s optickým vláknem a spektrofluorometrů se nutnost pobytu v terénu minimalizuje (Field, 1999). Moderní fluorometry (obr. 11) dokážou analyzovat až tři barviva najednou. (Goldscheider a kol., 2008). Pro analýzu solí jsou vzorky uchovávány v plastových lahvičkách a analyzovány v laboratoři iontovým chromatografem (Einsiedl, 2005). Vzorky fluorescenčních barviv jsou odebírány do skleněných lahviček a analyzovány pomocí spektrofluorometru (Goldscheider a kol., 2008).



Obr. 9: Spláchnutí injektovaného stopovače (Goldscheider a kol., 2008)



Obr. 10: Automatický odběrák (Goldscheider a kol., 2008)



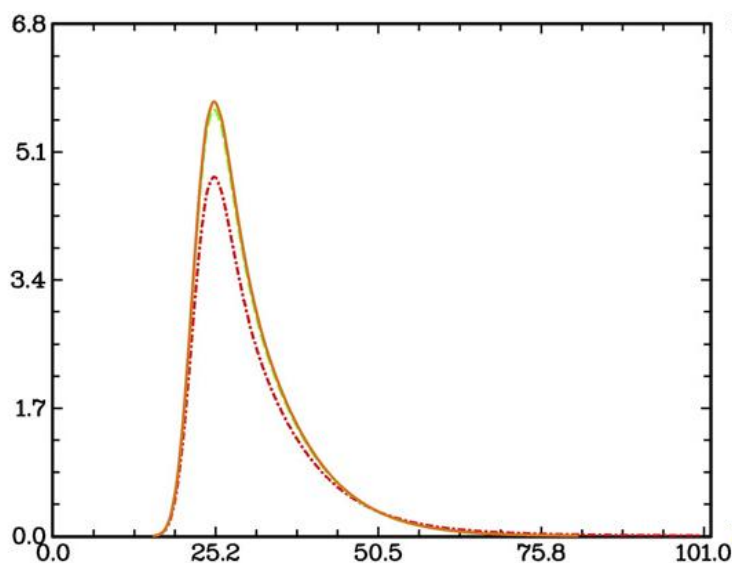
Obr. 11: Fluorometr GGUN-FL24 (Gabrovšek a kol., 2010)

Typický kvalitativní test (bez průnikové křivky a měření průtoku) spočívá ve vypuštění fluorescenčního barviva (sodný fluorescein) a sledování jeho zachycení na patronách aktivního uhlí. Tyto běžně používané metody nám dávají málo informací, protože zaznamenávají pouze spojení dvou bodů bez možnosti popisu transportu rozpuštěných látek (Field a Leij, 2014). Kvalitativní testy jsou vhodné pro určení rozsahu povodí, zranitelnosti a hrubý odhad rychlosti proudění (Perrin a Leutscher, 2008). Používají se v nepřístupných místech, kam patronu umístíme, na konci testu analyzujeme na přítomnost či nepřítomnost stopovače (Goldscheider a kol., 2008). Aktivní uhlí s nasorbovaným barvivem se louží v koncentrovaném roztoku etanolu a silné zásady (například KOH). Případné zachycené barvivo se uvolní do roztoku, kde je poté analyzováno (White, 2007).

Pro lepší poznání migrace rozpuštěných látek v krasových kolektorech se používají kvantitativní testy, při kterých dochází k odběru a analýze vzorků. Výsledky kvantitativních stopovacích zkoušek jsou hodnoty koncentrace stopovače v čase tvořící průnikovou křivku, na kterou lze aplikovat matematické transportní modely (Field a Leij, 2014). Provádět kvantitativní testy je náročné, protože existuje velké množství cest, kam může voda téci, a na potřebnou analýzu je nutné odebrat desítky vzorků z různých míst. Také je nutné měřit průtok, což je nezbytné pro kvantitativní vyhodnocování, protože znalost průtoku je klíčová pro určení množství zachyceného stopovače. Když se provádí vzorkování, ale ne měření průtoku, dá se analýza nazvat jako semikvantitativní (Field, 1999).

5. Analýza průnikových křivek stopovače

Kvantitativní stopovací zkoušky se dají vyhodnocovat pomocí průnikových křivek, což je křivka koncentrace v čase (Goldscheider a kol., 2008). Průnikové křivky ze stopovacích zkoušek v krasu jsou obvykle pozitivně sešikmené, což znamená, že při objevení stopovače rychle vystoupá koncentrace na maximum a pak dlouho klesá a vytváří ocas (obr. 12) (Field a Leij, 2014). Pokud je náběhová hrana průnikové křivky zrcadlena přes maximální koncentraci, vznikne symetrický pík, kdy koncentrace po maximu klesá stejným způsobem, jako před maximem rostla. Ocas je ta část průnikové křivky, která se nevejde do symetrického píku vytvořeného zrcadlením náběhové části průnikové křivky. Výskyt ocasu jde vysvětlit dvěma způsoby. Buď stopovač proudí v málo propustné matrix, nebo se zpomaluje v imobilních zónách a rozšířeních kanálů (Perrin a Leutscher, 2008).



Obr. 12: Průnikové křivky s dlouhým ocasem (upraveno podle Fielda a Leij, 2014)

Návratnost (R) je množství stopovače, které dorazí z místa injektáže do místa odběru. Obvykle se vyjadřuje v procentech (Goldscheider a kol., 2008). Počítá se rovnicí $R(t) = \int Q(t) C(t) dt$, kde Q je průtok v čase t , a C koncentrace v čase t integrovaném od prvního příchodu stopovače do jeho vymizení (Einsiedl a kol., 2010). Od výsledných koncentrací by měly být odečteny hodnoty pozadí, které zjistíme analýzou vzorku odebraného před stopovací zkouškou (Field, 1999).

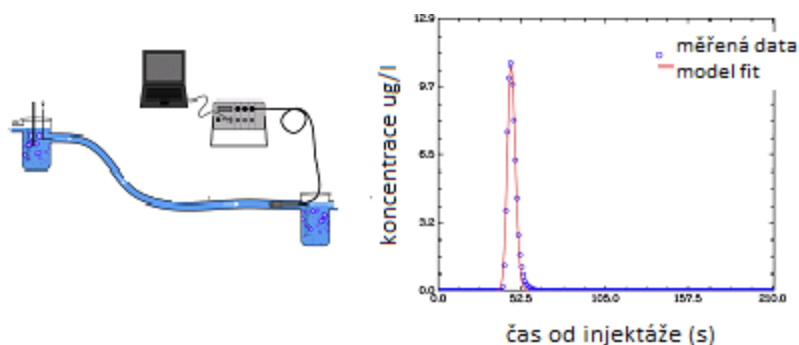
Většina rozpouštěcích procesů probíhá v blízkosti povrchu, kde se vytváří vysoce propustná zvětralá zóna (Worthington, 2014). Ta se nazývá epikras. Je tvořena matečnou horninou a půdou s častými škrapy, kde se může zachytávat voda a infiltrovat do podzemí (White, 2002). V těchto místech bývá nejnižší návratnost stopovače, protože se voda rozlévá mnoha malými kanálky a dochází k výraznému zachycení a sorpci (Goldscheider a kol., 2008).

Normalizace dat umožňuje porovnání vlastností průnikových křivek u různých stopovačů. První spočívá ve vydělení každé hodnoty hodnotou pozadí. Tím se získá přehled o příchodu stopovače a tvaru průnikových křivek (obr. 21a). Druhá normalizace se získá odečtením hodnot pozadí od naměřených a vydělení celou plochou křivky (obr. 21b). To umožňuje detailnější matematický pohled, protože když jsou plochy stejné, tak mají stejnou návratnost (Luhmann a kol., 2013).

Když se během zkoušky mění průtokové podmínky, tak se může vyskytovat více vrcholů. Tento případ nastává v místech, kde se proud rozděluje do více kanálů, nebo kde jsou vodopády a větší nádrže

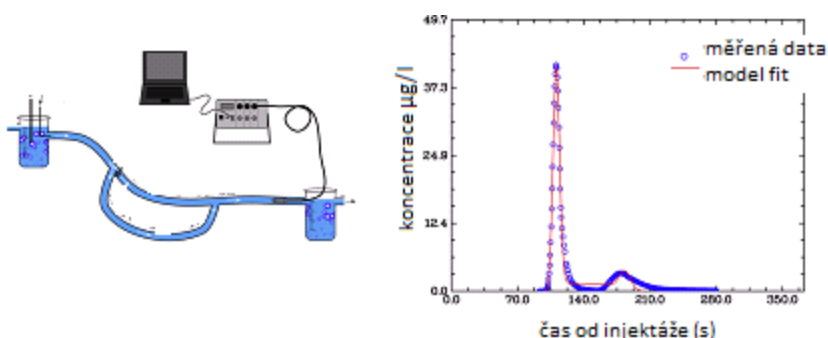
(Field a Leij, 2012). Pro lepší pochopení výskytu více vrcholů v průnikových křivkách uspořádali Field a Leij (2012) sérii experimentů, skládajících se z nádrže, trubek, bazénů a odběráku vzorků. Stopovací zkoušky byly prováděny pomocí uraninu, který se přímo vylil do hlavní trubky. Barvivo bylo analyzováno pomocí fluorometru s optickým vláknem se záznamem naměřených dat.

Při prvním experimentu bylo simulováno proudění v jediném kanálu. To bylo provedeno pomocí zakřivené trubky o délce 30,5 m s průměrem 3,2 cm a hydraulickým gradientem 0,02 a rychlostí proudění 0,3 m/s. Výsledkem byla průniková křivka s jedním vrcholem (obr. 13).



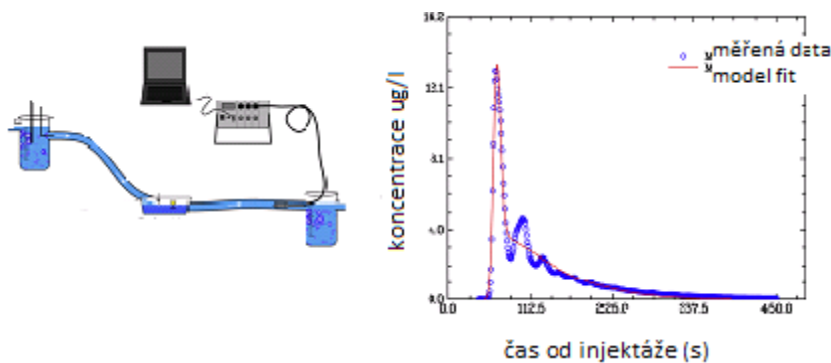
Obr. 13: Experiment č. 1 (upraveno podle Fielda a Leije, 2012)

Druhý experiment byl stejný jako první, navíc však byla přidána postranní trubka propojená s hlavní. Při tomto postavení se vytvářela úplně stejná průniková křivka jako při prvním experimentu, z čehož lze určit, že voda proudí pouze hlavní trubkou. Proto byla do hlavní trubky přidána zarážka hned za odbočku do postranní, takže voda proudila oběma trubkami, což už vytvořilo dvouvrcholovou průnikovou křivku. V krasových kanálech může tuto zarážku představovat například nahromaděný sediment nebo zúžení v důsledku odlišné litologie. Za této situace se již vytvořily dva vrcholy (obr. 14). Bohužel není možné určit, který kanál vytvořil který vrchol. Je nutné podotknout, že tento pokus není přesným analogem krasových kanálů, protože tady jsou dvě izolované trubky, kdežto v krasu může proudit voda i v matrix mezi kanály.



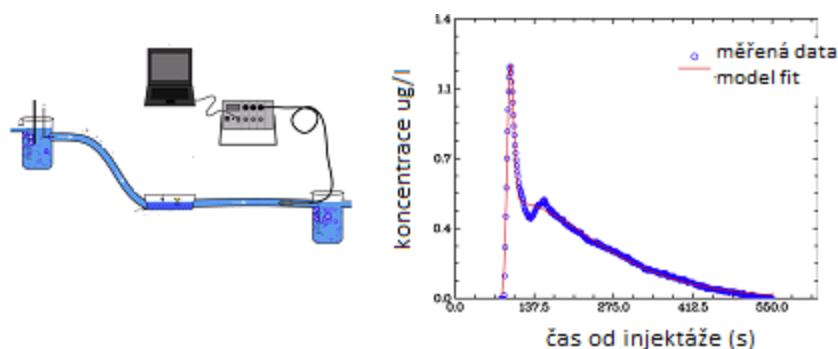
Obr. 14: Experiment č. 2 (upraveno podle Fielda a Leije, 2012)

Třetí experiment byl tvořen trubkou, které ústila do bazénu ve formě vodopádu, kde dochází k turbulenci. Z bazénu pokračuje druhá trubka, které vede vody k odběráku. Turbulentní proudění pod vodopádem vytvořilo průnikovou křivku s klesajícími vrcholy (obr. 15).



Obr. 15: Experiment č. 3 (upraveno podle Fielda a Leije, 2012)

Poslední experiment byl stejný jako předchozí, jen první trubka byla umístěna pod hladinu vody v bazénku, aby se co nejvíc zmenšil vodopád. Na pohled působil bazén klidně, ale ve větších hloubkách dochází k turbulenci, což je běžně pozorováno v zatopených krasových jeskyních. Tento experiment vytvořil dvouvrcholovou průnikovou křivku s dlouhým ocasem, vypadající jednodušeji než ze třetího experimentu (obr. 16) (Field a Leij, 2012).



Obr. 16: Experiment č. 4 (upraveno podle Fielda a Leije, 2012)

6. Druhy stopovacích látek

Přírodní a umělé stopovače (značkovače, indikátory) jsou běžně používány pro získání základních informací o toku podzemní vody (Luhmann a kol., 2013). Stopovač je umělá látka, která označí tekoucí vodu. Dělí se na konzervativní a nekonzervativní (reaktivní) a na rozpuštěné látky a částice (tabulka 1) (Goldscheider a kol., 2008). Konzervativní stopovač je takový, u kterého během cesty neprobíhá sorpce a rozklad, takže se v zásadě šíří stejně jako částice vody (Dewaide a kol., 2015).

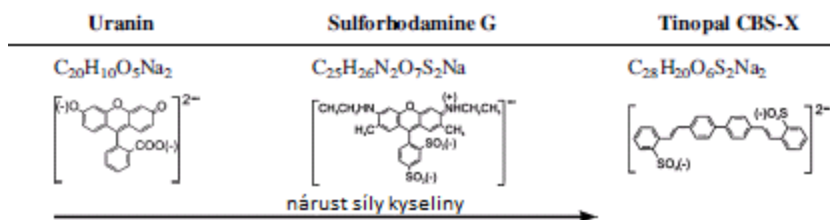
Pro odhadnutí počátečního množství stopovače můžeme použít tuto rovnici: $M = L \cdot k \cdot B$, kde M je množství stopovače v kg nebo počet částic, L vzdálenost v km, k koeficient pro daný stopovač (uranin: 1, ostatní fluorescenční barviva: 2 – 15, soli: 1 000 – 20 000, částice: 10^{12} – 10^{13}) a B faktor hydrogeologických podmínek (pro kras 0,1 – 0,9).

Field (2002) navrhl pro kras speciální rovnici $M = 1,9 \cdot 10^{-5} (LQC)^{0,95}$, kde Q je průtok v m^3/s a C požadovaná vrcholová koncentrace stopovače v $\mu g/l$ (Goldscheider a kol., 2008).

skupina	název stopovače	detekční limit	obecné problémy	specifické problémy
fluorescenční barviva	uranin	10^{-3} µg/l	citlivé na světlo a silné oxidanty analytická interference mezi jednotlivými barvivy	-
	eosin	10^{-2} µg/l		-
	amidorhodamin G			-
	sulforhodamin B			toxický
	rhodamin WT			genotoxický
	pyranin	10^{-1} µg/l		biodegradující
	naphthionate			analytická interference s rozpuštěným organickým uhlíkem
	tinopal CBS-X			
soli	sodík	$10^{-3} - 0,1$ µg/l	sorpce kationtů (Sr>K>Na>Li)	-
	draslík		vysoké hodnoty pozadí	-
	lithium			-
	stroncium			-
	chlorid			-
	bromid			tvoří toxické sloučeniny
	jodid			nestabilní
částice	fluorescenční mikrosféry	detekce jednotlivých částic	analýza časově náročná	-
	bakterie			
	bakteriofágy			omezená stabilita

Tabulka 1: stopovače (upraveno podle Goldscheidera a kol., 2008)

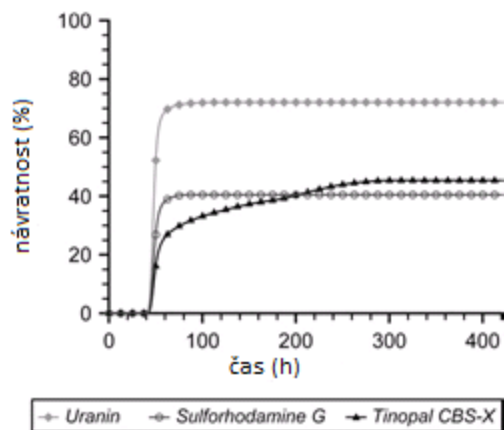
Nejdůležitějším stopovačem jsou fluorescenční barviva (Goldscheider a kol., 2008). Jsou to organické molekuly skládající se z atomů C, H, O a N s alespoň jednou iontovou funkční skupinou (obr. 17) (Geyer a kol., 2007). Funkční skupiny polárního charakteru zajišťují, že molekula stopovače je v běžných podmínkách ve formě aniontu, což způsobuje nízkou sorpci. Přesto se však nějaká sorpce objevuje a ovlivňuje jeho transport (Field a Leij, 2014). Za normálních pH podmínek se na kladně nabitě vápence méně sorbuje uranin než rhodaminy a tinopal CBS-X (obr. 18). Uranin se dá proto považovat za konzervativní stopovač, kdežto tinopal CBS-X a rhodaminy jako stopovače reaktivní (Geyer a kol., 2007). Fluorescenční barviva absorbují světlo o specifické vlnové délce a emitují světlo o jiné vlnové délce. To vede k velmi nízkým detekčním limitům (Goldscheider a kol., 2008).



Obr. 17: Chemické vzorce uraninu, sulforhodaminu G a tinopalu CBS-X. Síla kyseliny roste směrem doprava (upraveno podle Geyera a kol., 2007)

Nejčastěji používané barvivo je uranin, což je sodná sůl fluoresceinu. Jde o preferovaný stopovač, protože je konzervativní, dobře rozpustný, netoxický a má velmi nízký detekční limit. Další používané fluorescenční stopovače jsou eosin, rhodaminy, sodiumnaphthionate a tinopal CBS-X. Naphthionate a tinopal se používají zejména v místech, kde je potřeba omezit zabarvení vody. Nevýhoda

fluorescenčních barviv je, že na světle degradují (Goldscheider a kol., 2008). Některé stopovače jsou toxické, jako například sulforhodamin B, místo kterého se dá použít sulforhodamin G (amidorhodamin G, obr. 19) a tinopal CBS-X s podobnými vlastnostmi a sulfidickými skupinami. Ty jsou však silnější kyseliny, tudíž se projevuje větší reakce s minerály (Geyer a kol., 2007). Poslední dobou se Rhodamin WT moc nepoužívá, protože je genotoxický (Goldscheider a kol., 2008).



Obr. 18: Porovnání návratnosti konzervativního stopovače uraninu a nekonzervativních sulforhodaminu G a tinopalu CBS-X (upraveno podle Geyera a kol., 2007)



Obr. 19: Injektáž fluorescentního stopovače (amidorhodaminu G) do ponorného toku (Gabrovšek a kol., 2010)

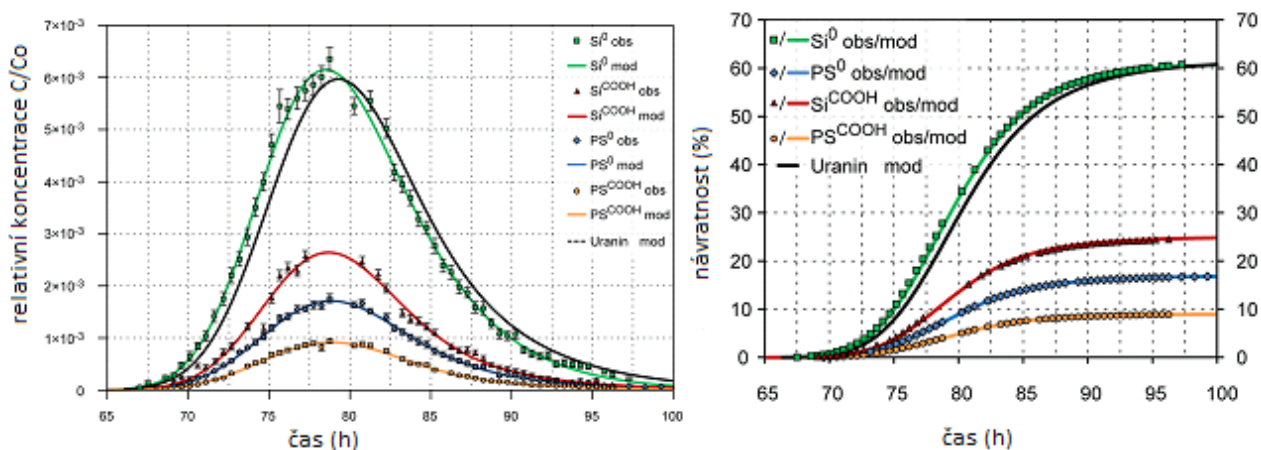
Soli se používají pro zvýšení konduktivity, kterou lze snadno měřit pomocí relativně levných zařízení nebo sledování ve formě iontů. NaCl je levný a často se používá, zejména na kratší vzdálenosti, kde vyšší koncentrace umožňuje snadné monitorování. Problémem bývá špatná detekce při velkém zředění a na konci ocasu, protože má vysoké hodnoty pozadí (Luhmann a kol., 2013) a nelze jej používat ve velkých objemech vzhledem k jeho možnému riziku k biotě (Goldscheider a kol., 2008). Při speciálních analýzách může být použito lithium, draslík, stroncium a z aniontů bromidy a iodidy.

Anionty jsou konzervativnější než kationty, protože u nich neprobíhá kationtová výměna (Goldscheider a kol., 2008).

DNA se používá jako nerozpustný stopovač, pohybující se v suspenzi jako koloidní částice. Primární struktura jednovláknových DNA molekul, které se používají jako biostopovače, se skládá z lineární sekvence nukleotidů, které jsou navzájem propojeny fosfodiesterovými vazbami. Migrace jednovláknových DNA molekul je značně ovlivněna chemickými a fyzikálními vlastnostmi těchto molekul, včetně velikosti a tvaru. DNA se pohybuje zejména advekcí, je méně zpoždována disperzí a retardací a může docházet k vylučovacímu efektu proudění kvůli velikosti molekul, které se pohybují většími šterbinami (Aquilanti a kol., 2016). DNA je vhodný nástroj pro napodobení pohybu kontaminantů pohybujících se v suspenzi (Aquilanti a kol., 2016). Její výhodou je neviditelnost ve vodě, žádná toxicita, neovlivnění hustoty a viskozity, neabsorbování se a nízký detekční limit (Sabir a kol., 1999). Nevýhodou je krátká trvanlivost 1 měsíc, takže se používá pro rychlé cesty (Aquilanti a kol., 2016). Detekce a kvantifikace se provádí pomocí polymerázové řetězové reakce (Aquilanti a kol., 2016).

Částicové stopovače jsou používány zejména pro zjištění atenuace částicových kontaminantů a patogenních mikroorganismů (Goldscheider a kol., 2008). Patří sem zejména fluorescenční mikrosféry, bakteriofágy a bakterie. Nejčastěji používané jsou fluorescenční mikrosféry, což jsou stopovací částice s různou hustotou, nábojem a velikostí. Jsou snadno dostupné a dají se dobře kvantifikovat a analyzovat, i když jejich používání není standardní. Nepodléhají biologickým procesům, čímž zmenšují nepřesnosti spojené se záchytem. Další výhodou je, že jsou ve vodě neviditelné a netoxické, ale dobře simulují pohyby bakterií, bakteriofágů a virů (Schiperski a kol., 2016).

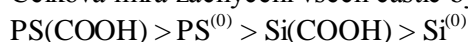
Schiperski a kol. (2016) provedl v dobře prozkoumaném krasovém systému na jihu Německa v povodí pramene Gallusquelle stopovací zkoušku s fluorescenčními částicemi a uraninem. Injektovaný materiál se skládal ze 4 typů 1 μm fluorescenčních částic a 800 g uraninu jako konzervativního stopovače pro srovnání. Velikost částic 1 μm byla vybrána proto, že podobných velikostí dosahují patogenní bakterie a mohly by vykazovat dobrou návratnost. Dva typy částic byly křemíkové (Si) s hustotou okolo $2,0 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a další dva byly polystyrenové (PS) s hustotou asi $1,05 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (podobně jako *Cryptosporidium parvum* oocysty a *Giardia lamblia* cysty). Vždy jeden ze dvou typů měl nezměněný náboj (0) a druhý negativní (karboxylovaný, COOH). Negativní náboj je znám u *Giardia* cyst, *Cryptosporidium* oocyst nebo bakterií. Koncentrace uraninu v prameni byla měřena terénním fluorometrem GGUN-FL 30. Částice byly analyzovány a počítány na mikroskopu.



Obr. 20: Průnikové křivky a návratnost různých částic (upraveno podle Schiperského a kol., 2016)

Návratnost částic s COOH byla menší než nemodifikovaných částic stejného materiálu. Návratnost křemíkových částic byla větší než polystyrenových se stejným nábojem (obr. 20). Za zachycení částic může celá řada faktorů, jako například filtrace či usazení. Návratnost $\text{Si}^{(0)}$ částic byla téměř stejná jako uraninu. Zadržení a sedimentace je zanedbatelná, což by mělo platit i o méně hustém polystyrenu. Zachycení a mechanická filtrace způsobuje menší návratnost u částic než u rozpuštěných látek, ale u $\text{Si}^{(0)}$ je nepodstatná. Procesy nejsou závislé na velikosti, protože by se projevovaly u všech částic stejně. Nemodifikované částice křemíku jsou hydrofilní, zato polystyren hydrofobní. Proto je návratnost polystyrenu menší než křemíku. Větší atenuace COOH modifikovaných částic poukazuje na větší interakci negativně nabitých částic s pozitivně nabitým kolektorem. Mnohé studie ukazují, že kalcit je negativně nabitý. Proto je pravděpodobně pozitivně nabitý biofilm na stěnách kanálů. Také vadózní zóna obsahuje velké množství kladně nabitých minerálů, jako je goethit a jíly, čímž představují velkou retenční zásobu.

Celková míra zachycení všech částic byla v tomto pořadí:



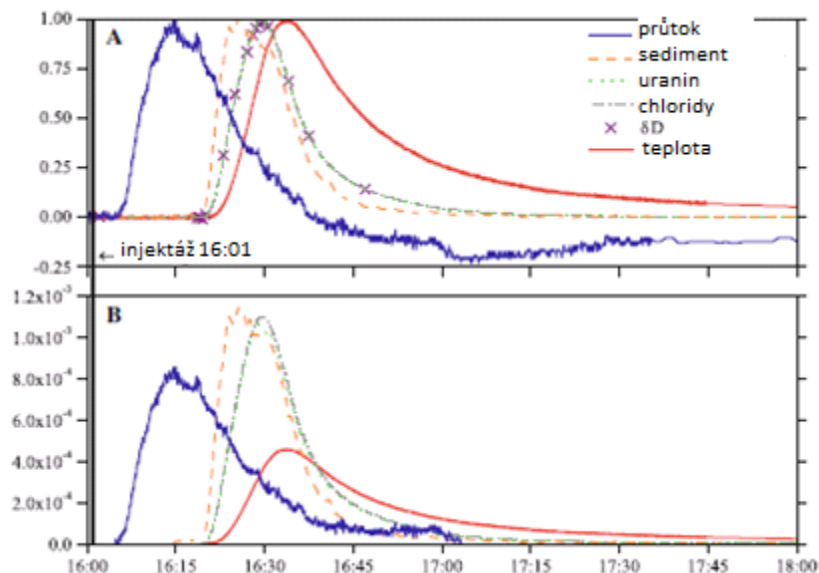
Nebyl zjištěn žádný vliv hustoty na průnikovou křivku, ale je možné, že se může projevovat v jiných kolektorech za jiných průtokových podmínek (Schipperski a kol., 2016).

Pro porovnání chování různých konzervativních a nekonzervativních stopovačů provedl Luhmann a kol. (2013) stopovací zkoušku v povodí Freieitského pramene v Minnesotě, USA. Plastový bazén byl naplněn 13 m^3 vody a umístěn vedle závrtu, aby se do něj mohl vylít. Do vody byla přidána sůl, deuterium a uranin jako konzervativní stopovače a postupně zvýšena teplota, která se chová jako nekonzervativní stopovač. Dva dataloggery Campbell Scientific CR10 byly umístěny do pramene, aby měřily konduktivitu, teplotu a výšku hladiny. Vzorky vody byly odebírány do 30ml lahvíček z borosilikátového skla každých 30 s, později méně často. Dva automatické ISCO odběráky byly umístěny do pramene po další 3 dny. Vzorky byly analyzovány pomocí skenovacího spektrofluorometru. Sediment byl filtrován přes filtr o světlosti $1 \mu\text{m}$ a vysušen při $104 \text{ }^\circ\text{C}$. Jeho množství a množství vody posloužilo k určení koncentrace.

Průnikové křivky byly vypočítány pro všechny stopovače. Průběh koncentrace chloridů téměř přesně souhlasí s průběhem konduktivity, což bylo zjištěno z analýzy aniontů a koncentrace chloridů v čase. Návratnost uraninu byla vypočtena z koncentrace v čase a průtoku a vydělena počátečním množstvím barviva. Návratnost uraninu byla 66 %. Návratnost chloridů byla vypočtena odečtením pozadí. Protože se neprováděla analýza kationtů, tak se sodík počítal jako návratnost chloridů vynásobená atomovou hmotností Na. Návratnost soli byla 78 %. Teplo se po odečtení pozadí počítalo jako integrace výsledné teploty, průtoku a měrné tepelné kapacity vody, vydělené tepelnou energií vody v bazénu. Ta se spočítá jako rozdíl mezi teplotou vody v bazénu a v systému, objemem bazénu a měrnou tepelnou kapacitou vody. Návratnost tepla byla 54 %. Návratnost soli byla o 12 % vyšší než u uraninu. Rozdíl mohl vzniknout tím, že uranin na světle degraduje. Degradace nastala i přesto, že ani bazén, ani pramen nebyly vystaveny přímému slunečnímu svitu. 100% návratnosti nebylo dosaženo kvůli chybám v analýze a v měření průtoku. Stopovače se také mohly zachytit v půdě nebo v imobilní zóně nebo mohly téci jinou cestou, která je mnohem delší než doba měření, nebo téci úplně do jiného pramene.

Obr. 21 ukazuje, že průtok začal narůstat téměř okamžitě a dosáhl vrcholu dříve, než se začaly měnit ostatní parametry. V plně saturovaném kanálu se hydraulický puls pohybuje až rychlostí zvuku ve vodě. Rozdíl času ve vyprázdnění bazénu a nárůstem průtoku je pravděpodobně způsoben průchodem vadózní zónou nebo otevřenými kanály, kde se puls šíří 1,5krát větší rychlostí než molekuly vody.

Vzhledem k tomu, že puls přišel mnohem dříve než stopovače, lze usoudit, že kanály jsou většinou zcela zatopené. Po delší době klesl průtok pod počáteční úroveň. Tento proces se nepodařilo vysvětlit, možná jde o výsledek momentu nebo sifonový efekt. Normalizované vrcholy ukazují, že uranin, δD a chloridy vykazují stejné křivky, závislé zejména na advekci. U normalizovaných ploch vykazuje uranin nižší vrchol, protože má delší ocas, zaznamenaný kvůli nižšímu detekčnímu limitu. Pro δD data nebyla vypočítána normalizovaná plocha, protože δD byl měřen pouze v 19 vzorcích.



Obr. 21: Normalizované průnikové křivky A) normalizované vrcholy B) normalizované plochy (upraveno podle Luhmanna a kol., 2013)

Koncentrace sedimentu se zvyšovala později než průtok, ale dříve než koncentrace uraninu, chloridu a δD . To je zapříčiněno remobilizací sedimentu v kanálech za zvýšeného průtoku. Znamenné zvýšení však nastalo až s příchodem injektované vody. Průniková křivka pro sediment je strmější a to kvůli variacím v průtoku. Jako poslední se začala projevovat změna teploty. Je to kvůli tomu, že teplota není konzervativním stopovačem, naopak silně reaguje s kolektorem, a jak se pohybuje kanály, tak se část tepla ztrácí do okolní horniny. To produkuje termální puls, který je kvůli termální retardaci pomalejší než rychlost proudění vody. Jenže ohřátá hornina znova ohřívá vodu, což se projevuje velmi dlouhým ocasem.

Porovnání různých stopovačů ukázalo, že sůl je velmi vhodná pro určení návratnosti, ale uranin je vhodný na sledování ocasu, díky jeho nízkému detekčnímu limitu a velmi nízkým hodnotám pozadí. Ukázalo se, že krasové kanály jsou z velké části zatopené, protože jinak by byl menší časový rozdíl mezi zvýšením průtoku a příchodu stopovačů. Normalizovaná data ukazují, že průnikové křivky uraninu, chloridů a δD jsou téměř identické a převážně řízeny advekcí (Luhmann a kol., 2013).

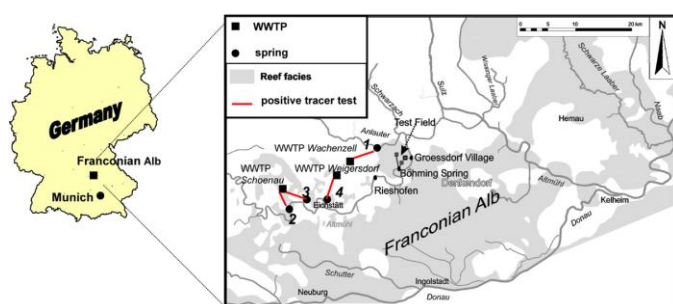
7. Transport reziduí léčiv v krasovém prostředí

Čistírny odpadních vod nejsou schopny úplně odstranit některá léčiva, která je pak možno v řádových koncentracích v ng/l až $\mu\text{g/L}$ nalézt v povrchových vodách (Einsiedl a kol., 2010).

Ibuprofen patří mezi nejčastěji používaná farmaceutika. I přes jeho časté používání se však v krasových kolektorech nevyskytuje tak často, jako jiná léčiva. Například diclofenac se používá

mnohem méně často, ale je možné nalézt jej v přírodě stejně často jako ibuprofen v podobných koncentracích (Reh a kol., 2013).

Einsiedl a kol. (2010) provedl stopovací zkoušky, které měly za cíl ukázat, že navzdory laboratorním experimentům, které ukazují, že ve vodách a v půdě dochází k fotodegradaci, sorpci a biodegradaci, představují tyto látky velké riziko pro zdroje pitné vody, protože ne ve všech prostředích jsou degradační podmínky dostatečně účinné. V krasovém systému Franconianský Alb v jižním Německu dochází desítky let k vypouštění částečně vyčištěných odpadních vod přímo do závrtů a toků, které jsou spojeny s krasovými kanály (obr. 22). K určení dynamických podmínek, povodí a pramenů ohrožených čistírnami, byly použity tři stopovací zkoušky. Stopovače byly vypuštěny do malých toků, kam ústí výtoky s čistíren. Dva kubické metry vody byly použity na spláchnutí stopovače. V nejbližších pramenech v okolí byly pravidelně odebírány vzorky vody do 50 ml plastových lahvíček a uchovávány až do analýzy ve tmě.



Obr. 22: Studovaná oblast (Einsiedl a kol., 2010)

První stopovací zkouška byla provedena u výtoku z čistírny Wachenzell a to pomocí 5 kg uraninu. Výše zmíněný stopovač byl nalezen pouze v prameni č. 1 a to v množství menším než 1 %. To poukazuje na možnou infiltraci podél malých kanálů a dlouhý tranzitní čas. Je také možné, že stopovač zůstal v široké, nesaturované zóně. Z toho můžeme určit, že znečištěná voda infiltruje pomalu a po dlouhou dobu se zdržuje v podzemním systému.

Na druhou stopovací zkoušku u výtoku z čistírny Schoenau bylo použito 5 kg uraninu. Vzorky byly odebírány ze všech pramenů 1 – 4, ale pouze v prameni č. 2 byl zpozorován průkazný výskyt. Návratnost byla přibližně 5 %. To mohlo být způsobeno složitou sítí kanálů, kde pouze malá část teče přímo k prameni. V prameni č. 3 byl taky zpozorován výskyt, ale pouze blízko detekčnímu limitu.

U výtoku z čistírny Weigersdorf, kde byla provedena třetí stopovací zkouška, bylo injektováno 10 kg eosinu přímo do závrtu. Přibližně po 50 hodinách dosáhl stopovač maximální koncentrace v prameni č. 4. Návratnost byla asi 25 %. Je zřejmé, že zbytek stopovače byl na dlouhou dobu zachycen v systému. Ze zjištěných dat je patrné, že organické mikropolutanty, nacházející se ve výtocích z domovních čistíren odpadních vod, jsou v nízkých koncentracích (ng – µg/l) a nepředstavují zásadní ohrožení prostředí. Na druhou stranu z naměřených výsledků vyplývá, že většina vody proudí podél puklin velmi pomalu nebo se uchovává v imobilních zónách.

Pro lepší vyhodnocení zranitelnosti je nutné znát střední dobu zdržení. Tady se porovnávala koncentrace ^3H ve srážkách a v pramenech, čímž se určila průměrná doba zdržení pro celé povodí. Ale kontaminace z čistíren je znečištění bodové, takže spočítané hodnoty mohou sloužit pouze jako maximální čas zdržení. Na základě stopovacích zkoušek a ^3H dat můžeme určit, že systém má velký potenciál pro zdržení vody a farmaceutika neproudí rychle pryč, ale koncentrují se podél kanálů. Už

více než 20 let vypouští čistírny vodu s farmaceutiky a vzhledem k jejich konzervativním vlastnostem se dá předpokládat, že se budou koncentrací v pramenech blížit ke koncentraci ve vypouštěné vodě (C_0).

Ve výtociích z ČOV Wachenzell, Schoenau a Weigersdorf byla koncentrace (C_0) diclofenacu 565 až 1238 ng/l a ibuprofenu 56 až 1003 ng/l. Diclofenac byl objeven ve třech pramenech ze čtyř v koncentracích mezi 3,6 a 15,4 ng/l. Zato ibuprofen byl nalezen pouze v jednom prameni v koncentraci 1,4 až 7,9 ng/l. Poměr mezi koncentrací u výtoku z ČOV a v prameni (C/C_0) je pro diclofenac a ibuprofen 1 : (50 – 250) respektive 1 : 1000. Za běžného provozu vypustí každá čistírna přibližně 80 m³/den. Když to porovnáme s průměrným průtokem v pramenech, dostaneme efekt zředění 100 až 1000. Srovnáním těchto čísel s relativní koncentrací obou léčiv (C/C_0) zjistíme, že koncentrace diclofenacu se snižuje pouze ředěním, a že v přírodě nepodléhá žádným výrazným degradačním procesům. Z výše uvedených dat je potvrzen předpoklad, že ibuprofen podléhá v krasovém prostředí mnohem snáze biodegradaci než diclofenac (Einsiedl a kol., 2010).

8. Příklady stopovacích zkoušek pro popis různých částí krasového prostředí

Stopovač je obvykle injektován do potoků, závrťů a jeskyní a odebírán ve vzorcích vody v pramenech. Zjištěné údaje jsou kombinací transportních parametrů z vadózní, epiphreatické (otevřené kanály) a phreatické (zcela zatopené kanály) zóny. Ty se ovšem mohou v různých zónách zásadně lišit (Lauber a kol., 2014).

Dewaide a kol. (2015) provedl stopovací zkoušku v jižní Belgii mezi Gouffre de Belvaux (GB) a Trou de Han (TH), v nízkých průtokových podmínkách, aby se charakterizoval transport rozpuštěných látek v různých úsecích podzemí. 200 g uraninu bylo injektováno o 260 m nad GB, aby se stopovač dobře promíchal předtím, než vnikl do jeskynního systému. Čtyři automatické odběráky a měřicí zařízení, v tomto případě fluorometry GGUN-FL30, byly umístěny do systému a rozdělily ho na subsystémy různé délky. Rozdělení na subsystémy proběhlo z toho důvodu, aby se rozlišilo různé chování vody v různých podmínkách. Subsystémy GB–A a B–C jsou zaplavené oblasti, které spojuje říční rok (subsystém A–B). Návratnost stopovače byla 85 %, což znamená, že ztráty byly velmi malé.

V říčních úsecích jsou hlavní procesy advekce a disperze, které ovlivňují aktuální průtokové podmínky. Když je transport v hlavním proudu příliš rychlý, nebo je vzdálenost příliš krátká, tak není příliš efektivní zadržení stopovače v imobilní zóně, protože doba, po kterou je v kontaktu s mobilní zónou, je příliš krátká. Mnohem efektivnější zadržení probíhá v úsecích, kde jsou častá jezírka a peřeje. Zato v zaplavených oblastech, kde je nízká rychlost vody, dochází k výměně látek mezi mobilní a imobilní zónou. Tyto imobilní zóny obklopují stěny a tvoří okrajovou oblast, která snižuje turbiditu a tím i disperzi. Pokud je doba dočasného zadržení látek v imobilní zóně dostatečně dlouhá, tak může dojít k výraznému zpomalení transportu části stopovače. Tento parametr je silně závislý na geometrii zaplavené oblasti. Při zvýšení průtoku nemusí nutně dojít k prodloužení doby zadržení, ale určitě se zvýší zásobní kapacita.

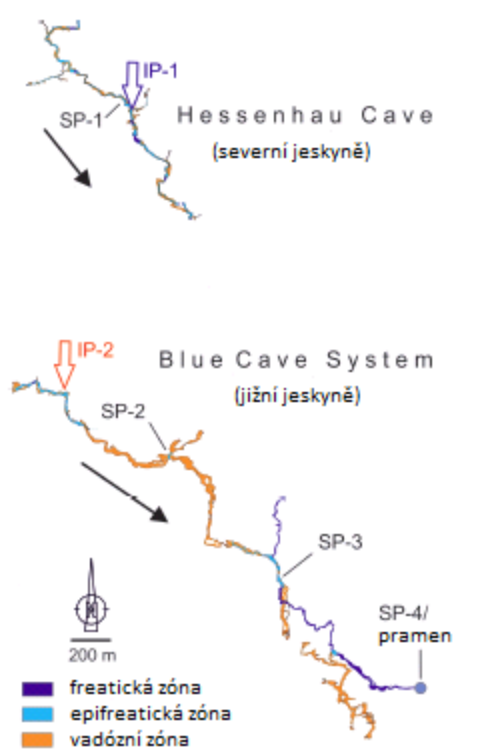
Tvar průnikové křivky, který byl uzavřený a relativně symetrický, ukazuje, že transport byl dominantně veden advekci a maximální koncentrace klesá se vzdáleností, což značí rozšiřování křivky. Zvyšující se asymetrii zapříčiňuje retardace a disperze. Při porovnání křivek z různých úseků

ale zjistíme, že není velký rozdíl mezi tvarem ze zaplavené oblasti a říčního toku (Dewaide a kol., 2015).

Stopovací zkoušky v jeskyni se používají pro měření rychlosti a disperze v otevřených kanálech. Porovnáním těchto dat se stopovacími zkouškami z nenasycené zóny do pramenů lze získat informace o zvětralé epikrasové zóně (Lauber a kol., 2014).

Pro porovnání chování stopovače injektovaného v jeskyni přímo do vodního toku a na povrchu do závrtu (nenasycená zóna) uskutečnil Lauber a kol. (2014) sérii stopovacích zkoušek v německé největší krasové oblasti Švábsko-Franských Alb, konkrétně v jeskynním systému Blauhöhlsystem (obr. 23).

Do severní jeskyně byl injektován uranin a do jižní sulforhodamin G. O týden později se do na povrchu okrajových částí povodí injektoval do dvou závrtů uranin a sulforhodaminu G. Oba stopovače byly zality 78 m³ vody. Dva terénní fluorometry byly instalovány přímo do jeskyní a jeden k prameni (SP-2, 3 a 4). SP-1 byl odebírán jeskyňářem. Kalibrace proběhla vodou z jeskyně. Odběr vzorků byl každé 4 minuty. Pro lepší orientaci v pohybu stopovače byly umístěny na různých místech patrony s aktivním uhlím. Veškeré výsledky byly vyhodnocovány v laboratoři pomocí spektrofluorometru. V jeskyních se měřily průtoky pomocí solí. Průtoky v pramenech byly získány z meteorologických zařízení.



Obr 23: (Lauber a kol., 2014)

Průnikové křivky z testů v jeskyních jsou téměř symetrické a mají krátké ocasy. Uranin (IP-1) byl objeven na SP-3 a v prameni. Průtok v prameni byl 1,24 m³/s. I přes injektáž v jeskyni byla návratnost pouze 52 %. Mezi IP-1 a SP-3 byla průměrná rychlost 74 m/h a disperzivita 734 m²/h. Mezi IP-1 a SP-4 byla rychlost jen 64 m/h a disperzivita 784 m²/h. Rychlost ve freatické zóně mezi SP-3 a SP-4 byla 41 m/h. Sulforhodamin G (IP-2) byl objeven na všech třech vzorkovacích místech. Průtok v prameni byl 1,32 m³/s a návratnost byla 79 %. Nejvyšší rychlost 275 m/h byla naměřena v epifreatické zóně

mezi IP-2 a SP-2 s disperzí 4920 m²/h. Mezi IP-2 a SP-3 byly hodnoty znatelně nižší (112 m/h respektive 1160 m²/h). Nejnižší rychlost 47 m/h byla ve freatické zóně mezi SP-3 a pramenem.

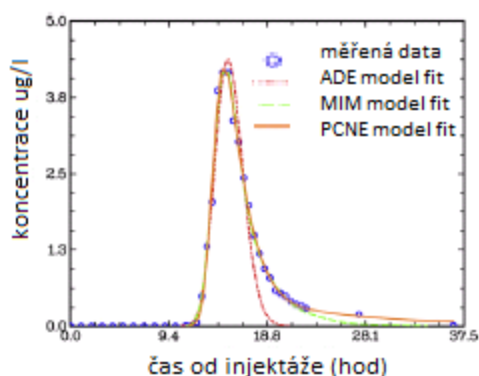
Uranin z nenasycené zóny (IP-3) byl objeven v SP-1, SP-2 a prameni. Průtok v prameni byl 1,04 m³/s a návratnost stopovače 63 %. I přes injektáž skrz nenasycenou zónu vykazuje průniková křivka jeden vrchol a přibližnou symetrii. Nejvyšší rychlost mezi IP-3 a SP-1 byla 69 m/h. Průměrná rychlost mezi IP-3 a SP-3 byla 56 m/s a disperze 794 m²/h. Nejnižší rychlost 27 m/h byla ve freatické zóně mezi SP-3 a pramenem. ADE model dobře vystihuje průnikovou křivku. Sulforhodamin G z IP-4 byl objeven pouze v jižní jeskyni. Všechny průnikové křivky ukazují dva vrcholy. Průtok byl 0,97 m³/s a návratnost pouze 5 %. To poukazuje na velkou sorpci ve vadózní zóně. Druhý vrchol lze vysvětlit remobilizací po dešti, kdy průtok stoupl na 1,25 m³/s. Existence více kanálů byla zavržena kvůli porovnání s výsledkem stopovací zkoušky z roku 1986, který ukazuje jeden vrchol.

Nejvyšší rychlost proudění byla dosažena v epifreatické zóně mezi IP-2 a SP-2, zato nejnižší ve freatické mezi SP-3 a pramenem. Injektáž SP-3 vykazuje velmi malou retenční kapacitu vadózní zóny při extrémně vysokém použitém množství vody pro spláchnutí stopovače. Průnikové křivky u testů IP-1 a IP-3 jsou podobné, takže nejsou výraznější rozdíly v testech v jeskyni a na povrchu (Lauber a kol., 2014). To však bylo patrně zapříčiněno velkým množstvím vody na spláchnutí, díky níž se stopovač dostal rychle skrz povrchovou zónu až do kanálu (Bruthans 2017, ústní sděl.).

9. Modelování transportu stopovače fitováním průnikových křivek

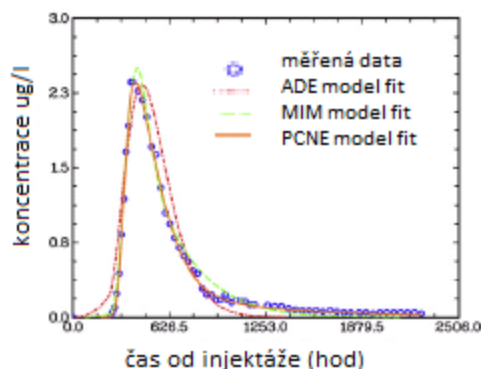
Aplikace rovnovážného modelu, jako například advektivní-disperzní rovnice (ADE) se používala na vysvětlení transportu rozpuštěných látek v minulosti. Ale vzhledem k tomu, že se v krasu vyskytují jeskyně, jezera a jiná zadržování toku, tak se začaly používat fyzikální nerovnovážné modely (PNE). Tyto modely byly původně vytvořeny pro průlinovou a puklinovou porozitu. Pro kras byl koncem minulého století vynalezen model mobilní-imobilní vody (MIM), který ovšem ne vždy adekvátně popisuje průnikovou křivku. Pro chemické procesy rozpuštěných látek, jako je sorpce a reakce s okolím byl vytvořen chemický nerovnovážný model (CNE). Kombinací PNE s CNE vznikne fyzikálně-chemický nerovnovážný model (PCNE), který popisuje jak fyzikální, tak chemické procesy transportu rozpuštěných látek. Pochopení fyzikální a chemické nerovnováhy a aplikace PCNE modelu na průnikovou křivku jsou důležité faktory pro pochopení transportu rozpuštěných látek v krasových kanálech (Field a Leij, 2014). Dále budou uvedeny příklady použití těchto modelů na skutečné příklady stopovacích zkoušek.

Dyers spring, nacházející se v Kentucky, je napojen na síť kanálů a slouží jako důležitý zdroj pitné vody. Nevědělo se, zda není propojen se závrtem u státní silnice, tak tam byla provedena stopovací zkouška pomocí 3,75 g Rhodaminu WT. Účelem bylo zjistit, jak dlouho a jaké množství proudí ze závrtu u silnice do pramene. Pro lepší popis byl utvořen MIM model v programu QTRACER. Obr. 24 ukazuje ADE, MIM a PCNE modely pro Dyers Spring. Podíl mobilní vody je přibližně 91 %, většina vody teče kanály, rychlost je velká, disperze nízká a retardace minimální.



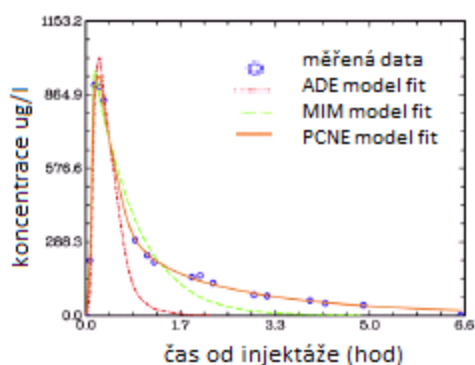
Obr. 24: ADE, MIM a PCNE modely pro Dyers Spring (Field a Leij, 2014)

Další stopovací zkouška se konala mezi monitorovacím vrtem a Quarry spring v Tennessee. Zkouška spočívala v injektáži 0,7 g rhodaminu WT a zalitím 5,6 m³ pitné vody. Za tři hodiny se stopovač objevil v prameni Quarry spring. návratnost byla přibližně 98 %. Kvůli zalití stopovače vodou se pravděpodobně všechno barvivo spláchno do krasového kanálu. Tento jev běžně nastává v bouřkových obdobích. Na obrázku 25 je možno vidět ADE, MIM a PCNE modely. Je vidět, že nejpřesněji naměřená data vystihuje PCNE model včetně ocasu.



Obr. 25: ADE, MIM a PCNE modely pro Quarry spring (Field a Leij, 2014)

Při hloubení obecní studny ve Frederick City v Marylandu se utvořil nový závrt. Aby se zjistilo, jestli nově vytvořený závrt komunikuje se studnou, tak byla uskutečněna stopovací zkouška pomocí 1,4 kg rhodaminu WT, který byl injektován do závrtu a zalit 11 m³ vody. Nově vybudovaná studna byla čerpána konstantním průtokem 18 m³/h. Obrázek 26 ukazuje ADE, MIM a PCNE modely pro průnikovou křivku. Poměr mobilní/imobilní vody je 95 %, takže většina vody proudí rozpuštěnými kanály. Je zřejmé, že PCNE model vystihuje průnikovou křivku lépe než MIM. Nízká rychlost a velká disperse může být důsledkem indukovaného gradientu v čerpané studni. Je také možné, že za normálního stavu by se ani rhodamin do studny nedostal, ale kvůli čerpání tam byl stržen (Field a Leij, 2014).

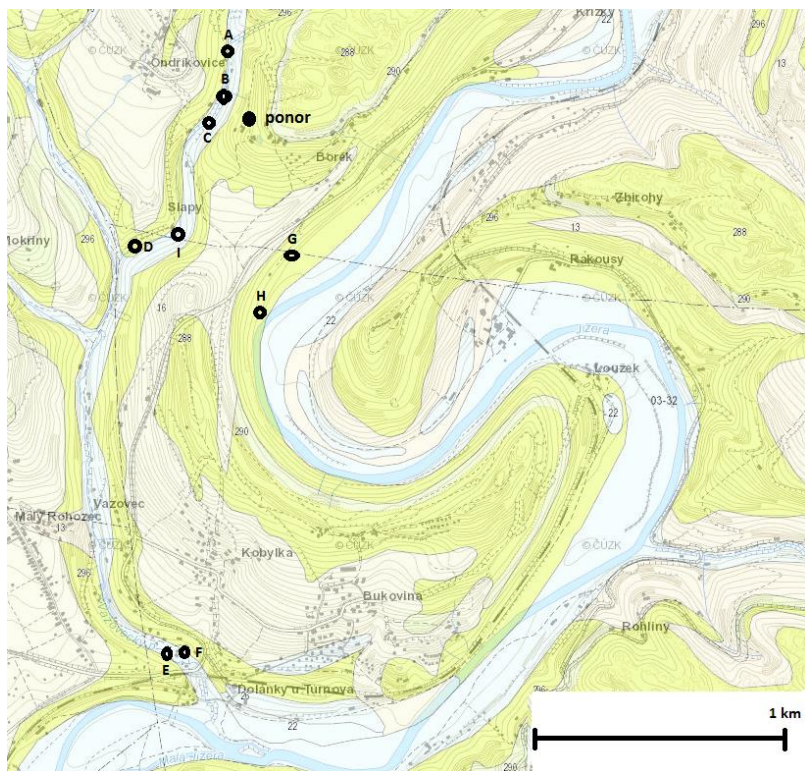


Obr. 26: ADE, MIM a PCNE modely pro průnikovou křivku ze studny ve Frederick City (Field a Leij, 2014)

10. Vlastní výzkum

Studovaná oblast

Zkoumaná oblast se nachází v České křídové pánvi v údolí Vazoveckého potoka severně od Turnova a v údolí Jizery jižně od Malé Skály (obr. 27). Území je tvořeno k jihu ukloněnou plošinou ($5 - 10^\circ$), ve které vyhloubila Jizera a Vazovecký potok výrazné kaňony. Kras je vyvinut v jizerském souvrství (střední turon), které je tvořeno vápnitými pískovci až písčítými vápenci. Obsah karbonátové složky je $21 - 77 \%$, průměrně 55% (Paděra, 2014). Směrem do nadloží přibývá písčité složky. V nadloží se nacházejí vápnité jíly, které slouží jako izolátor, a nad nimi křemenné pískovce teplického souvrství (svrchní turon) (Bruthans a kol., 2001). Z křemenných pískovců Drábovny vytéká u osady Borek Šírkův pramen, který je zachycen pro odběr pitné vody. Po pár stech metrech se na začátku uvaly propadá do jeskyně Šálení smyslů (obr. 27 – ponor). Hltnost ponoru byla v době první stopovací zkoušky $0,7 - 1,6 \text{ l/s}$. V blízkém okolí ponoru se nachází několik závrtů, které jsou většinou zasypány odpadem ze zahrad.



Obr. 27: Mapa zkoumané oblasti s vyznačenými měřeními oblastmi (upraveno podle ČÚZK, 2017; dostupné z mapy.geology.cz)

Materiály a metody

Do ponoru v jeskyni Šálení smyslů bylo dne 7. 4. 2017 mezi 11:17–11:42 injektováno 10 kg NaCl. Injektáž probíhala v postupném přispívání NaCl do průtočné nádoby tak, že se konduktivita pohybovala mezi 5 až 26 mS/cm. Toto postupné přispívání bylo prováděno proto, aby nevznikl hustotní proud. Mezi 11:42–11:48 bylo injektováno 1067 g LiCl. To bylo provedeno vysypáním LiCl do odolné nádoby za stálého míchání, aby nedošlo vlivem velkého uvolnění tepla k poškození nádoby a nekontrolovanému úniku stopovače.

Dva konduktometry s automatickým záznamem konduktivity a teploty (WTW, Německo) byly umístěny do Vazoveckého potoka. První u Mločí jeskyně (C) v osadě Slapy a druhý 100 metrů před soutokem s potokem od Bartošovy pece (D). Dále byly na třech místech instalovány přepady pro měření průtoku. Jeden byl v potoce před ponorem a dva ve Vazoveckém potoce (u Mločí jeskyně (C) a nad osadou Slapy (A)). Ručně byla konduktivita měřena pomocí konduktometru GLF 100 (Greisinger, Německo) na třech místech Vazoveckého potoka (nad osadou Slapy (A), u Mločí jeskyně (C) a pod osadou Slapy), v prameni v korytě Vazoveckého potoka (B) a v prameni na louce u Jizery (G) po dobu tří dní.

Vzorky jsem pravidelně odebíral ve Vazoveckém potoce u Mločí jeskyně (C), ve studánce v korytě potoka o 60 metrů výše (B) a v malém prameni u Jizery (G). Dále k jihu pak bylo vzorkování prováděno panem Česákem a to z Vazoveckého potoka cca 500 m nad ústím do Jizery těsně nad pramenem Bezednice (E) a z pramene. Vzorky byly odebírány do 0,2l PET lahvíček a do analýzy uchovávány v temnu a chladu. Analýza vzorků na množství sodíku a lithia byla prováděna v laboratořích geologických ústavů pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) (sodík) a pomocí

hmotového spektrometru s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) (lithium). Průtok byl měřen na přepadech pomocí 10l nádoby a stopek, kdy jsem měřil dobu, než se nádoba naplnila. Aby se snížila chyba měření, tak jsem na přepadech ve Vazoveckém potoce a u ponoru prováděl vždy tři měření a výsledek průměroval. V prameni u Jizery (G) jsem vzhledem k dlouhé době plnění (více než 6 minut) prováděl pouze jedno měření.

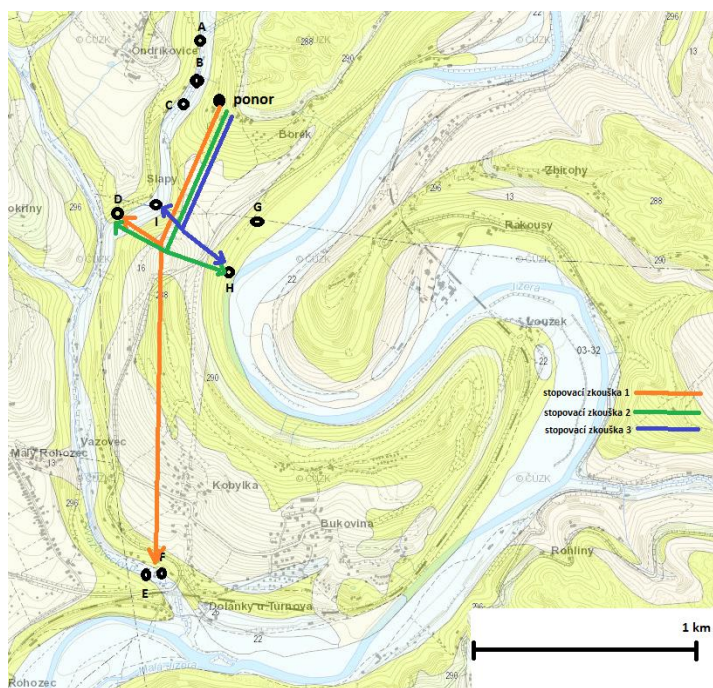
Druhá stopovací zkouška byla provedena 16. 4. 2017, aby se zjistilo spojení s ponorem a nově nalezeným pramenem u Jizery, 1,1 km západně od železničního mostu v Rakousích (obr. 27, pramen H). Do ponoru v jeskyni Šálení smyslů bylo mezi 9:03 a 9:44 injektováno 9,7 kg NaCl. Hltnost ponoru byla okolo 0,4 l/s.

Do pramene (H) u Jizery byl umístěn konduktometr s automatickým záznamem konduktivity. Dále byla již od první stopovací zkoušky nepřetržitě měřena vodivost ve Vazoveckém potoce nad soutokem s bezejmenným potokem vytékajícím z Bartošovy pece (D). Průtok v prameni (H) u Jizery byl měřen metodou ředění, za použití 3x 100 g NaCl a vypočítán pomocí aplikace Průtok (Bruthans a Zeman) v tabulkovém procesoru MS Excel. Průnikové křivky byly vyhodnocovány v programu QTRACER (Field, 1999) a MS Excel.

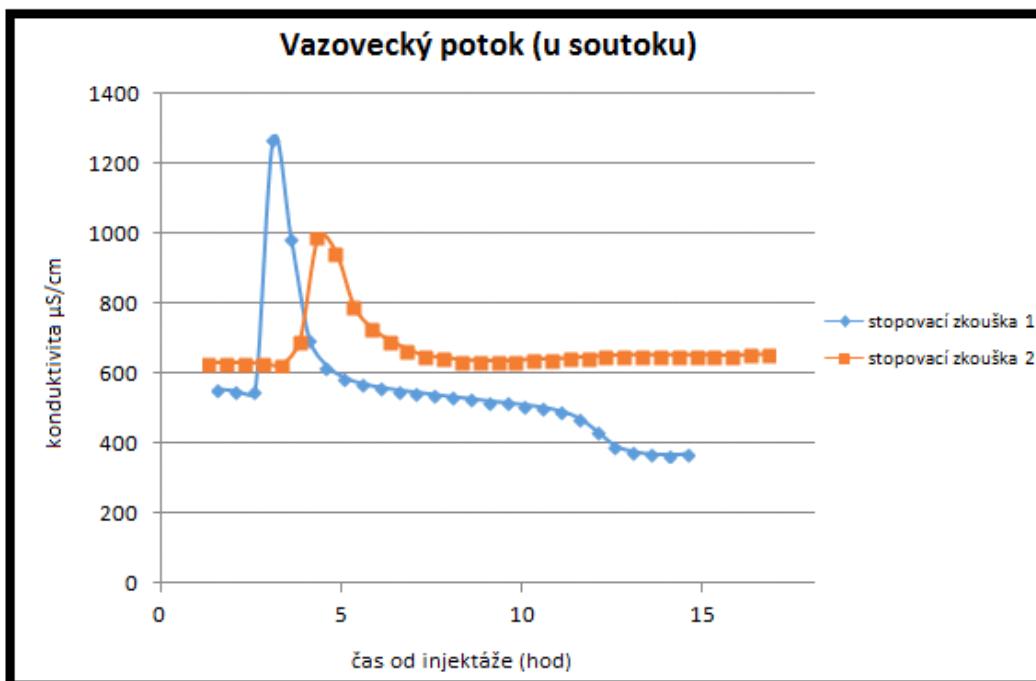
Třetí stopovací zkouška byla provedena studenty hydrogeologického kurzu 2. 6. 2017. Do ponoru v jeskyni Šálení smyslů bylo mezi 11:10 až 11:30 injektováno 3 kg NaCl. Konduktivita byla měřena v nově nalezeném prameni v údolí Vazoveckého potoka 370 m pod mostkem v osadě Slapy (I) před soutokem s bezejmenným potokem vytékajícím z Bartošovy pece (D), ve Vazoveckém potoce nad pramenem I a v prameni (H) u Jizery. Hltnost ponoru při třetí stopovací zkoušce byla 0,25 l/s.

Výsledky

První stopovací zkouška ukázala propojení ponoru a Vazoveckého potoka (měřící místo D) před soutokem s bezejmenným potokem a s pramenem Bezednice (F) (obr. 28).



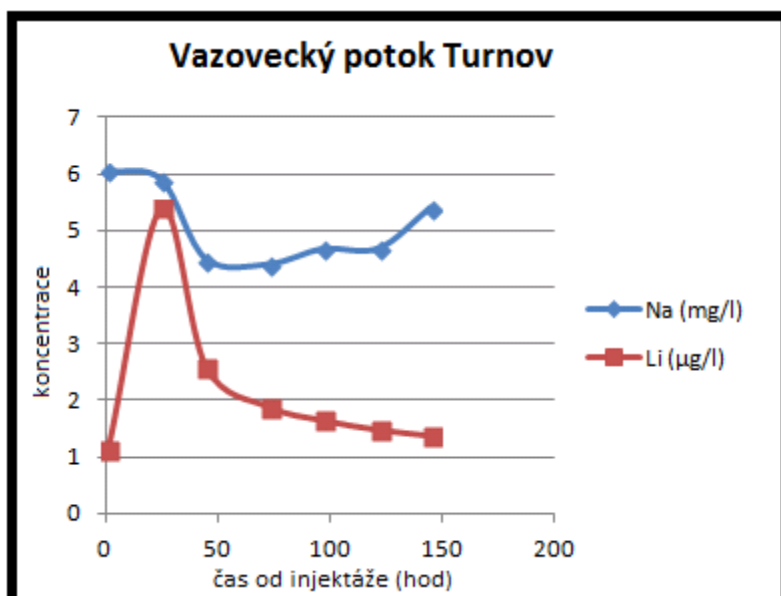
Obr. 28: Směr proudění zjištěný ze stopovacích zkoušek (upraveno podle ČÚZK, 2017; dostupné



Obr. 29: Porovnání konduktivity u stopovacích zkoušek na sledovaném profilu D na Vazoveckém potoce

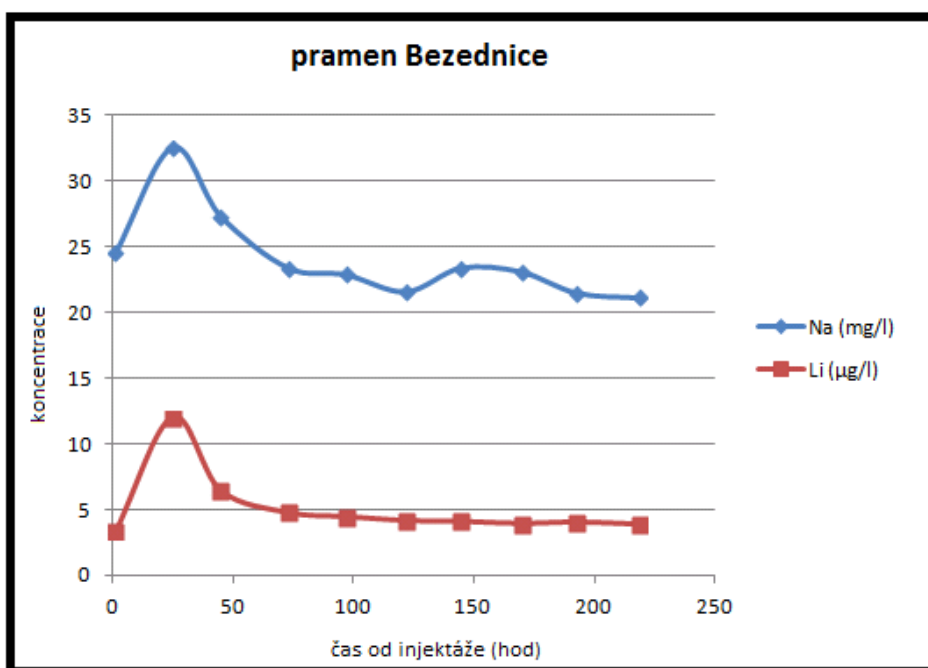
Nárůst konduktivity na profilu D z hodnoty pozadí 545 $\mu\text{S/cm}$ (což odpovídá koncentrace i injechtované NaCl 278 mg/l) nastal po přibližně 160 minutách od počátku injechtáže a maximální hodnoty 1268 $\mu\text{S/cm}$ (647 mg/l) dosáhl po 186 minutách (obr. 29). Průměrná rychlost proudění byla 7340 m/den a maximální 9273 m/den. Průtok na profilu D byl odhadnut na 3 l/s. Vzhledem k neměřenému průtoku byly za krajní hodnoty považovány 50 a 200 % odhadu. Z tohoto rozmezí vyšla návratnost 19 – 74 %.

Z analýzy Na a Li ve Vazoveckém potoce nad pramenem Bezednice (E) se potvrzují výsledky získané z konduktometru D. Je vidět, že koncentrace Na je ovlivněna ředěním díky zvýšení průtoku po srážkách. V tomto případě je vhodné použití Li kvůli jeho nízkým hodnotám pozadí (obr. 30).



Obr. 30: Průnikové křivky z Vazoveckého potoka v Turnově na profilu E při první stopovací zkoušce

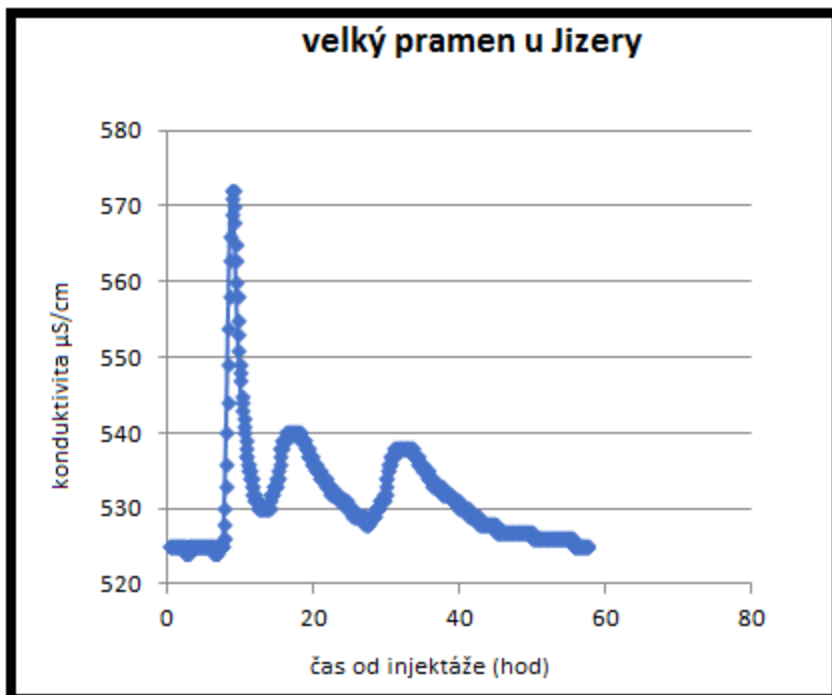
Vzhledem k neznámému průtoku a malému množství odebraných vzorků v prameni Bezednice (F) nelze přesně určit kvantitativní parametry, lze však prokázat existenci spojení s ponorem (obr. 31). Není ale jasné, zda do pramene Bezednice pronikl stopovač přímo krasovým kanálem nebo sem byl transportován potoční vodou od profilu D.



Obr. 31: Průnikové křivky pro pramen Bezednice na profilu F při první stopovací zkoušce

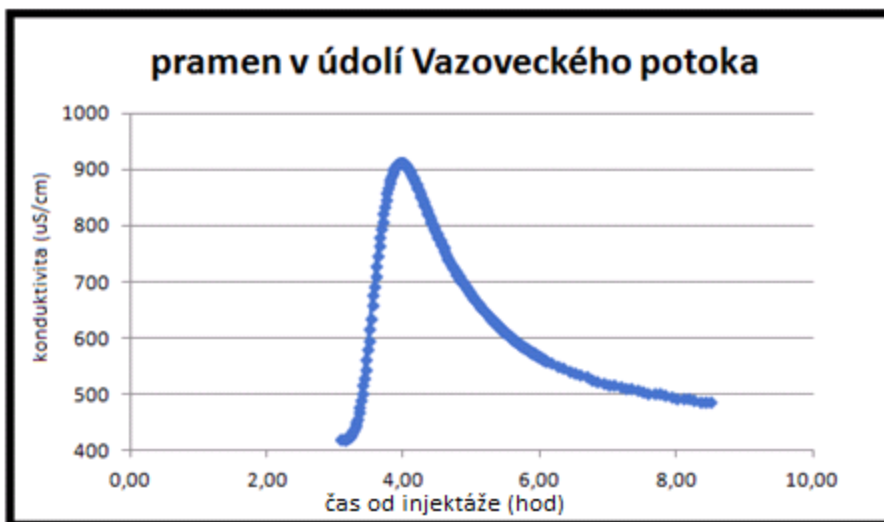
Druhá stopovací zkouška potvrzuje spojení ponoru s odběrovým bodem (D) a ukazuje propojení ponoru a pramene H u Jizery. Nárůst konduktivity ve Vazoveckém potoce na profilu D nastal po 200 minutách od injeztáže z pozad'ové hodnoty 630 µS/cm (321 mg/l) a maximální koncentrace dosáhl po 260 minutách, a to hodnoty 990 µS/cm (505 mg/l) (obr. 29). Průměrná rychlost proudění byla 3180 m/den a maximální rychlost 10 271 m/den. Průtok byl nižší než při první zkoušce a návratnost pod 50 %.

V prameni H u Jizery se vytvořily tři vrcholy (obr. 32). První příchod stopovače nastal po 7,5 hodinách po začátku injekece, kdy počáteční koncentrace 525 $\mu\text{S}/\text{cm}$ vzrostla na 572 $\mu\text{S}/\text{cm}$ v čase 8,83 hodin od injekece. Druhý vrchol dosáhl konduktivity 540 $\mu\text{S}/\text{cm}$ v čase 17,25 hodin a třetí vrchol v čase 32,83 hodin hodnoty 538 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Průměrná rychlost prvního píku byla 3009 m/den, druhého píku 1586 m/den, třetího píku 833 m/den a maximální rychlost byla 3707 m/den. Výskyt tří vrcholů je možno vysvětlit rozdělením toku do více kanálů a jejich opětovné spojení. Průtok byl 2,4 l/s a návratnost 16 %.



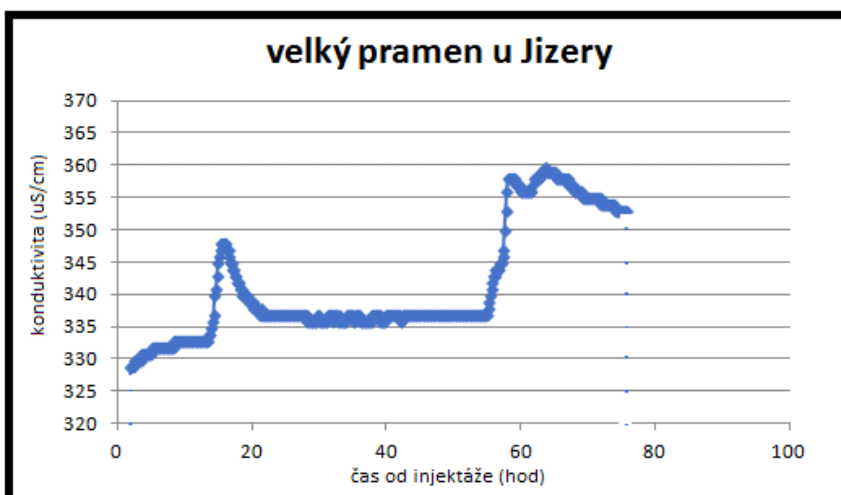
Obr. 32: Průniková křivka pro pramen H u Jizery při druhé stopovací zkoušce

Třetí stopovací zkouška určila místo (pramen I), kde se voda z ponoru dostává do Vazoveckého potoka. Po 187 minutách se začala v prameni zvyšovat konduktivita z počátečních 421 $\mu\text{S}/\text{cm}$ až na vrcholových 913 $\mu\text{S}/\text{cm}$, kterých dosáhla po 237 minutách (obr. 33). Průměrná rychlost proudění byla 6237 m/den a maximální 7855 m/den. Průtok byl na začátku 0,12 l/s, postupně ale klesal na 0,08 l/s a návratnost byla 6 %. Během sledování stopovací zkoušky se konduktivita ve Vazoveckém potoce nad pramenem I neměnila, což ukazuje, že nedošlo k průniku stopovače do Vazoveckého potoka nad pramenem I.



Obr. 33: Průniková křivka pro pramen I v údolí Vazoveckého potoka při třetí stopovací zkoušce

V prameni H u Jizery se vyskytly tři vrcholy (obr. 34). První nastal po 781 minutách a z pozad'ové koncentrace 332 $\mu\text{S/cm}$ vzrostl na 348 $\mu\text{S/cm}$. Druhý pík nastal po 3291 minutách a dosáhl koncentrace 358 $\mu\text{S/cm}$ v čase 3500 minut. Třetí pík se překrývá s druhým a maximální konduktivity 360 $\mu\text{S/cm}$ dosáhl po 3821 minutách od injektáže. Průměrná rychlost prvního píku byla 1647 m/den, druhého píku 701 m/den, třetího píku 644 m/den a maximální rychlost byla 2092 m/den. Průtok byl během třetí stopovací zkoušky 0,54 l/s a návratnost 17 %.



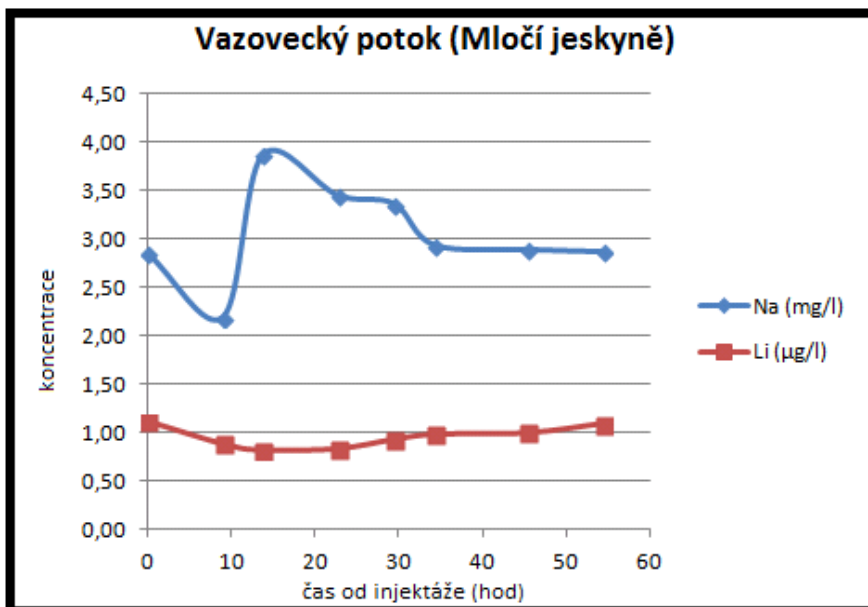
Obr. 34: Průniková křivka pro pramen H u Jizery při třetí stopovací zkoušce

Ve Vazoveckém potoce před soutokem s bezejmenným potokem (D) došlo k nárůstu konduktivity po 386 minutách od injektáže. Z počátečních 585 $\mu\text{S/cm}$ vystoupala konduktivita na 607 $\mu\text{S/cm}$ v čase 496 minut. Průměrná rychlost proudění byla 2961 m/den a maximální 3085 m/den. Průtok byl 0,34 l/s. Kvůli k nízkému průtoku a krátké době měření nebylo dosaženo počáteční hodnoty pozadí a návratnosti pouze 2,2 %.

Rychlost proudění při počítání s tortuositou 1,5 se pohybuje v jednotkách kilometrů za den, což poukazuje na velmi rychlé proudění typické pro krasové prostředí (tabulka 2).

Diskuse

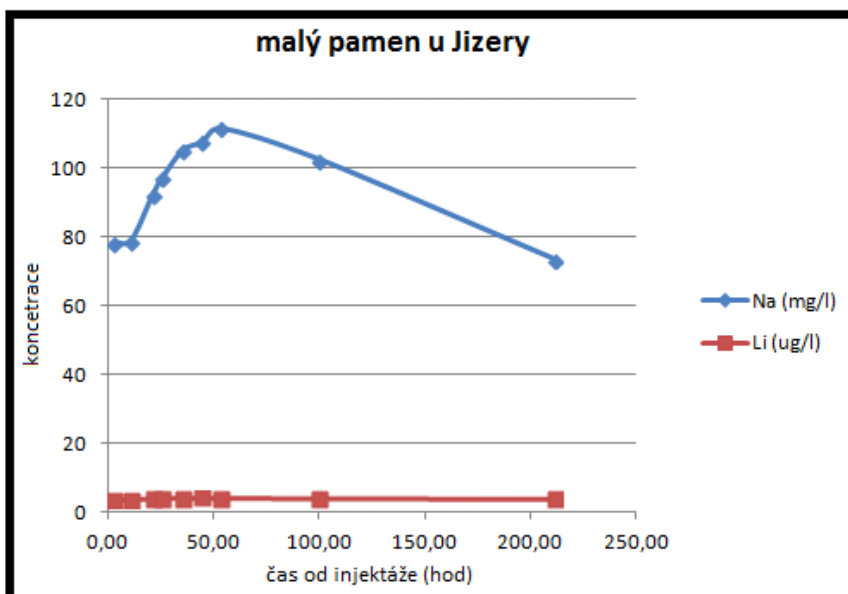
První dvě stopovací zkoušky ukázaly, že stopovač pronikl do Vazoveckého potoka v neznámém místě mezi měřicím bodem C a D, protože výsledky analýzy toku před Mločí jeskyní (obr. 35) ani záznam konduktivity ještě neukazují průnik stopovače z ponoru, kdežto měřicí bod D již spojení potvrzuje. Při třetí stopovací zkoušce se ukázalo, že voda z ponoru vyvěrá z pramene I do Vazoveckého potoka.



Obr. 35: Koncentrace Li a Na u Mločí jeskyně (C) při první stopovací zkoušce

Celková návratnost nejde přesně určit, protože nebyly změřeny všechny průtoky na všech profilech a docházelo k odběru vzorků s širokými intervaly, přesto lze říci, že se návratnost pohybovala u první stopovací zkoušky okolo 50 %, u druhé 60 % a u třetí 25 %. Je tak zřejmé, že zhruba polovina i více stopovače unikla neznámými cestami a výčet pramenů kam vody z ponoru odtékají, nemusí být úplný. Zajímavým zjištěním je rozdělování vody z tohoto ponoru do více směrů (bifurkace).

V malém prameni G u Jizery došlo ke zvýšení koncentrace Na i konduktivity, ale nikoliv koncentrace lithia (obr. 36), což si lze vysvětlit deštěm, který během testu probíhal. Nad pramenkem je usedlost a lze očekávat, že tam je septik, z kterého se bude díky netěsnosti uvolňovat velké množství sodíku i chloridů, které se při dešti zmobilizovaly. Různé návratnosti u prvního a druhého testu ve Vazoveckém potoce mohou být způsobeny odlišným průtokem, který u druhé zkoušky nebyl měřen.



Obr. 36: Koncentrace Li a Na v malém prameni (G) při první stopovací zkoušce

měřicí místo	průtok (l/s)	vzdá lenost (m)	rychlost proudění (m/den)	návratnost (%)
D (stopovací zkouška 1)	3	1020	7447	19 až 74
D (stopovací zkouška 2)	<3	1020	3313	< 50
D (stopovací zkouška 3)	0,35	1020	2961	2
F (stopovací zkouška 1)	cca 60	2225	3243	12 až 48
E (stopovací zkouška 1)	cca 5	2206	3215	2 až 7
H (stopovací zkouška 2)	2,4	1140	842 - 1642 - 3115	16
H (stopovací zkouška 3)	0,54	1140	644 - 701 - 2673	17
I (stopovací zkouška 3)	0,08-0,12	810	6237	6

Tabulka 2: Výsledky z různých měřicích míst

11. Závěr

Stopovací zkoušky jsou běžně prováděné pro zjištění pohybu kontaminantů v krasu. Tato práce měla za cíl popsat nové poznatky a postupy v této vědní oblasti. V současné době jsou pro stopovací zkoušky testovány různé částice a koloidy, které lépe napodobují transport a chování bakterií. Největší novinkou je použití DNA jako stopovače. Velký pokrok také nastává v transportních modelech, pomocí nichž se vyhodnocují průnikové křivky. Vytváří se speciální modely pro kras, které zahrnují interakci mezi mobilní a imobilní zónou, která má v krasových kanálech velký vliv. Nejnovější fyzikálně-chemické nerovnovážné modely dokáží popisovat fyzikální a chemické procesy, jako je sorpce a reakce s okolní horninou. V České republice zatím chybí informace o nových metodách. Je to pravděpodobně tím, že zde nejsou příliš zastoupeny karbonátové horniny a tam kde jsou, tak se jedná o chráněné oblasti s nízkou hustotou osídlení, na které nejsou vázány významné zdroje pitné vody.

V praktické části byly provedeny tři stopovací zkoušky v krasu jizerského souvrství v české křídové pánvi v osadě Borek u Turnova. Do závrtu jsem injektoval NaCl a LiCl a měřil konduktivitu a odebíral vzorky ve Vazoveckém potoce, v pramenech v údolí Vazoveckého potoka, prameni Bezednice a pramenech u Jizery. Z výsledků je patrná polyfurkace podzemního toku do pramene v údolí Vazoveckého potoka, pramene Bezednice a pramene u Jizery. Rychlost proudění se pohybuje v řádu tisíců metrů za den. Velký přínos v použití lithia, které díky své nízké koncentraci v přírodních vodách zřetelně odlišilo příchod stopovače od jiné kontaminace, která mohla vést ke zvýšení koncentrace sodných kationtů a konduktivity.

12. Použitá literatura

- AQUILANTI L., CLEMENTI F., NANNI T., PALPACELLI S., TAZIOLI A., VIVALDA P. M. DNA and fluorescein tracer tests to study the recharge, groundwater flowpath and hydraulic contact of aquifers in the Umbria-Marche limestone ridge (central Apennines, Italy). *Environ Earth sci* 75:626, 2016, DOI 10.1007/s12665-016-5436-5
- ATKINSON T. C., SMART P. L. Artificial tracers in hydrogeology. *Survey of British Hydrogeology*. London: Royal Society, 1981, 173–190
- BORGHI A., RENARD P., CORNATON F. Can one identify karst conduit networks geometry and properties from hydraulic and tracer test data? *Advances in Water Resources* 90, 2016, 99–115
- BRUTHANS J., ZEMAN O., VYSOKÁ, H. (2001): *Geologie a hydrogeologie Bartošovy pece a okolí*. – Speleoforum, Praha, 39–44
- DEWAIDE L., BONNIVER I., ROCHEZ G., HALLET V. Solute transport in heterogeneous karst systems: Dimensioning and estimation of the transport parameters via multi-sampling tracer-tests modelling using the OTIS (One-dimensional Transport with Inflow and Storage) program. *Journal of Hydrology* 534, 2016, 567–578
- EINSIEDL F. Flow system dynamics and water storage of a fissured-porous karst aquifer characterized by artificial and environmental tracers. *Journal of Hydrology* 312, 2005, 312–321, doi:10.1016/j.jhydrol.2005.03.031
- EINSIEDL F., RADKE M., MALOSZEWSKI P. Occurrence and transport of pharmaceuticals in a karst groundwater system affected by domestic wastewater treatment plants. *Journal of Contaminant Hydrology* 117, 2010, 26–36
- FIELD M. S., The QTRACER Program for Tracer-Breakthrough Curve Analysis for Karst and Fractured Rock Aquifers. National Center for Environmental Assessment–Washington Office Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency Washington, DC 20460, 1999, EPA/600/R-98/156a
- FIELD M. S., LEIJ F. J. Solute transport in solution conduits exhibiting multi-peaked breakthrough curves. *Journal of Hydrology* 440–441, 2012, 26–35.
- FIELD M. S., LEIJ F. J. Combined physical and chemical nonequilibrium transport model for solution conduits. *Journal of Contaminant Hydrology* 157, 2014, 37–46
- GABROVŠEK F., KOGOVŠEK J., KOVAČIČ G., PETRIČ M., RAVBAR N., TURK J. Recent results of tracer tests in the catchment of the Unica river (SW Slovenia). *ACTA CARSOLOGICA* 39/1, 2010, 27–37, POSTOJNA
- GEYER T., BIRK S., LICHA T., LIEDL R., SAUTER M. Multitracer Test Approach to Characterize Reactive Transport in Karst Aquifers. *GROUND WATER* 45, No. 1, 2007, 36–45
- GOLDSCHIEDER N., MEIMAN J., PRONK M., SMART C. Tracer tests in karst hydrogeology and speleology. *International Journal of Speleology*, 37 (1), 2008, 27-40. Bologna (Italy)

HUNTOON R. B. Is it appropriate to apply porous media groundwater circulation models to karstic aquifers? In *Groundwater Models for Resources Analysis and Management*, A.I. El-Kadi, Boca Raton, Florida Lewis Publishers, 1995, 339–358.

LAUBER U., UFRECHT W., GOLDSCHIEDER N. Spatially resolved information on karst conduit flow from in-cave dye tracing. *Hydrology and Earth System Science* 18, 2014, 435–445, DOI:10.5194/hess-18-435-2014

LUHMANN A., COVINGTON M. D., ALEXANDER S. C., CHAI S. Y., SCHWARTZ B. F., GROTEN J. T., ALEXANDER Jr. E. C. Comparison of discharge, chloride, temperature, uranine, δD , and suspended sediment responses from a multiple tracer test in karst. *Carbonates Evaporites* 28, 2013, 191–199, DOI 10.1007/s13146-013-0127-8

MORSE J. W., ARVIDSON R. S., The dissolution kinetics of major sedimentary carbonate minerals. *Earth-Science Reviews* 58, 2002, 51–84

ORTOLEVA P., MERINO E., MOORE C., CHADAM J. (): Geochemical Self-organization I: Reaction-Transport Feedbacks and Modelling Approach. *American Journal of Science*, 287, 1987, Indiana, 979-1007

PADĚRA M., Stopovací zkoušky na krasovém systému Zrcadlová koza u Turnova (píštěité vápence jizerského souvrství). *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2014/H-Hydrogeologie*, Česká geologická služba, Praha, 2015, 155-158

PERRIN J., LUETSCHER M. Inference of the structure of karst conduits using quantitative tracer tests and geological information: example of the Swiss Jura. *Hydrogeology Journal* 16, 2008, 951–967, DOI 10.1007/s10040-008-0281-6

REH R., LICHA T., GEYER T., NÖDLER K., SAUTER M. Occurrence and spacial distribution of organic micropollutants in a complex hydrogeological karst system during low flow and high flow periods, results of a two-year study. *Science of the Total Environment* 443, 2013, 438–445

SABIR I. H., TORGERSEN J., HALDORSEN S., ALESTRÖM P. DNA tracers with information capacity and high detection sensitivity tested in groundwater studies. *Hydrology Journal* 7, 1999, 264–272

SCHIPERSKI F., ZIRLEWAGEN J., SCHEYTT T. Transport and Attenuation of Particles of Different Density and Surface Charge: A Karst Aquifer Field Study. *Environmental Science and Technology* 50, 2016, 8028–8035, DOI: 10.1021/acs.est.6b00335

SHULZE-MAKUCH D., Advection, Dispersion, Sorption, Degradation, Attenuation. *Groundwater – volume 2. Encyclopedia of Life Support System*, 2009, 55–68, ISBN: 978-1-84826-478-6

WHITE W. B. Karst hydrology: recent developments and open questions. *Engineering Geology* 65, 2002, 85–105, PII: S0013-7952(01)00116-8

WHITE W. B., A brief history of karst hydrogeology: contributions of the NSS. *Journal of Cave and Karst Studies* 69, no. 1, 13–26.

WORTHINGTON S. R. H. Diagnostic hydrogeologic characteristics of a karst aquifer (Kentucky, USA). *Hydrogeology Journal* 17, 2009, 1665–1678, DOI 10.1007/s10040-009-0489-0

WORTHINGTON S. R. H. Characteristics of channel networks in unconfined carbonate aquifers. *Geological Society of America Bulletin* 127; no. 5/6, 2014, 759–769, DOI: 10.1130/B31098.1

WORTHINGTON S. R. H., FORD D. C. Self-Organized Permeability in Carbonate Aquifers. *GROUND WATER* 47, 2009, no. 3, 326–336, DOI: 10.1111/j.1745-6584.2009.00551.x

13. Přílohy

měřící místo	datum a čas	konduktivita (μS/cm)	Li (μg/l)	Na (mg/l)
ponor	7.4.2017 10:00	173	1,58	4,21
A	7.4.2017 10:00	203	0,94	2,41
B	7.4.17 10:00	456	1,55	2,96
B	7.4.17 20:08	454	1,48	2,80
B	8.4.17 1:05	453	1,45	2,86
B	8.4.17 9:45	452	1,42	2,90
B	8.4.17 16:30	452	1,46	2,87
B	8.4.17 21:25	457	1,43	2,77
B	9.4.17 8:50	458	1,44	2,82
B	11.4.17 14:40	457	1,45	2,83
C	7.4.17 10:30	414	1,11	2,85
C	7.4.17 20:15	250	0,89	2,19
C	8.4.17 1:00	202	0,83	3,86
C	8.4.17 9:55	243	0,84	3,45
C	8.4.17 16:40	293	0,93	3,36
C	8.4.17 21:30	322	0,99	2,93
C	9.4.17 8:40	357	1,00	2,89
C	9.4.17 17:40	375	1,09	2,86
E	7.4.2017 12:20		1,11	6,04
E	8.4.2017 12:00		5,38	5,89
E	9.4.2017 8:00		2,58	4,48
E	10.4.2017 12:00		1,87	4,39
E	11.4.2017 12:00		1,63	4,66
E	12.4.2017 13:00		1,46	4,67
E	13.4.2017 12:00		1,36	5,39
E	14.4.2017 13:00		1,27	4,48
E	15.4.2017 12:00		1,32	4,43
E	16.4.2017 14:00		1,27	3,99
F	7.4.2017 12:20		3,42	24,6
F	8.4.2017 12:00		12,00	32,5
F	9.4.2017 8:00		6,49	27,3
F	10.4.2017 12:00		4,83	23,4
F	11.4.2017 12:00		4,52	22,9
F	12.4.2017 13:00		4,23	21,6
F	13.4.2017 12:00		4,16	23,4
F	14.4.2017 13:00		4,01	23,1
F	15.4.2017 12:00		4,11	21,5
F	16.4.2017 14:00		3,95	21,2
G	7.4.17 14:30	1039	3,68	78,4
G	7.4.17 22:05	1043	3,72	79,0
G	8.4.17 8:30	1182	4,05	92,6

G	8.4.17 13:10	1236	4,13	97,5
G	8.4.17 22:30	1300	4,23	105
G	9.4.17 7:55	1322	4,29	108
G	9.4.17 17:00	1296	4,23	112
G	11.4.2017 15:30	1100	4,08	103
G	16.4.2017 7:00		3,87	73,6
G	25. 4. 2017		2,00	57,2
H	11.4.2017 15:40	531	3,03	16,5
H	16. 4. 2017 8:00		2,63	13,8
H	25. 4. 2017		3,00	10,6

měřicí místo	datum	čas	průtok (l/s)	konduktivita (μS/cm)
ponor	7. 4.	9:30	0,98	173
ponor		12:19	1,37	
ponor		15:05	1,22	
ponor	8. 4.	1:25	1,67	204
ponor		9:30	1,06	198
ponor		17:00	0,98	197
ponor		21:15	0,93	199
ponor	9. 4.	9:10	0,84	193
ponor		17:30	0,74	196
A	7. 4.	9:50	0,42	203
A		13:21	0,97	162
A		15:50	1,06	153
A		16:55	1,22	150
A		20:00	3,45	167
A	8. 4.	1:10	>10	193
A		9:40	2,86	213
A		12:05	1,82	217
A		16:20	0,83	209
A		21:20	0,63	223
A	9. 4.	9:00	0,45	225
A		13:25	0,38	225
A		17:35	0,35	225
B	7. 4.	10:30	0,68	414
B		12:45	1,25	373
B		13:35	1,32	321
B		15:15	1,35	292
B		16:20	1,43	283
B		17:57	1,52	268
B		20:15	2,13	250
B	8. 4.	1:00	>10	202
B		9:55	3,57	243
B		12:20	2,33	258
B		16:40	1,10	293
B		21:30	0,81	322
B	9. 4.	8:40	0,55	357
B		13:15	0,48	359
B		17:40	0,39	375
E	7. 4.	13:40		377
E		14:50		371
E		15:35		337
E		16:45		332
E		18:10		300
E		20:20		277

E	8. 4.	0:55		206
E		10:35		254
E		12:30		263
E		16:45		293
E		21:55		338
E	9.4.	8:30		367
E		13:05		372
E		16:55		390
G	7. 4.	14:30	0,02	1039
G		22:05	0,03	1043
G		8:30	0,03	1182
G		13:10	0,03	1236
G		16:00	0,03	1263
G		22:30	0,03	1300
G		7:55	0,03	1322
G		17:00	0,03	1296