Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta
Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky

Bc. Martin Paděra

Chemické složení vody z nenasycené zóny vybraných pískovcových výchozů

Chemical composition of water from unsaturated zone of selected sandstone outcrops

DIPLOMOVÁ PRÁCE

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

Praha, 2017

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Práce nebyla použita k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 12. 08. 2017

Poděkování

Za dokončení diplomové práce děkuji především mému vedoucímu Jiřímu Bruthansovi, za ochotu, trpělivost a cenné rady, které mi významně pomohly při práci v terénu a při psaní diplomové práce. Děkuji Laboratoři geologických ústavů PřF UK a Laboratoři Geologického ústavu Akademie Věd ČR, za chemické analýzy vod. Děkuji svým rodičům za podporu a zázemí a mým přátelům za motivaci a za pomoc v terénu při hledání a výběru lokalit.

Tento výzkum byl podpořen Grantovou agenturou ČR (16-19459S).

Abstrakt

Práce se zabývá studiem chemického složení vody z nenasycené zóny pískovců na šesti lokalitách v české křídové pánvi a jedné lokalitě v permokarbonské pánvi. Předmětem studia jsou především kapilárně vázané vody odebrané z hloubky několika cm, k jejichž odběru bylo testováno použití půdních lyzimetrů, tzv. rhizonů. Ačkoliv jsou rhizony určeny primárně pro odběr půdní vlhkosti, odběr vadózních vod z pískovce byl při vhodných podmínkách úspěšný a možný. Vody mají nízké pH 3,7-6,2, způsobené infiltrací kyselých atmosférických srážek, se kterými se do prostředí dostávají především sírany a dusičnany a další komponenty, které se následně podílejí na tvorbě a krystalizaci solí. Vyšší pH 5,7-6,2 vykazují lokality, kde je nárůst pH i odlišný chemismus způsoben odlišnými geologickými podmínkami. Vody vykazují vysoké zastoupení síranů (4,9-763 mg/l), dusičnanů (2,2-109 mg/l), vápníku (1,8-167 mg/l) a hliníku (0,1-4,7 mg/l) a jsou ve srovnání s atmosférickými srážkami nabohaceny o veškeré rozpuštěné látky. Od vod skapových se výrazně neliší. Vody jsou dle výsledků geochemického modelování přesyceny vůči křemeni a chalcedonu. K vysrážení významných solí, sádrovce a K-alumu, které jsou hlavní složky odebraných vod a povrchové eflorescence, dochází s progresivním výparem.

Summary

The thesis is focused on the chemical composition of water from the unsaturated zone of sandstones on six localities in the Bohemian Cretaceous Basin and one site in the permocarbon basin. The subject of the study is mainly capillary water from several cm depth of sandstone exposure. Soil lysimeters, called rhizons, were tested to sample this water. Although rhizons are primarily designed for soil moisture sampling, under suitable conditions water abstraction has been successful. Vadose waters have low pH of 3.7-6.2, mainly caused by the infiltration of acid atmospheric precipitations, rich on sulphates and nitrates and other components, which are subsequently involved in the formation and crystallization of salts. Higher pH 5.7-6.2 show sites where rise in pH and different water chemistry are due to different geological conditions. Waters contain high concentrations of sulphates (4.9-763 mg/l), nitrates (2.2-109 mg/l), calcium (1.8-167 mg/l) and aluminium (0.1-4.7 mg/l) and compared to atmospheric precipitation are enriched for all dissolved ions. However, vadose waters sampled with rhizons do not differ from sandstone seeping waters. According to the results of geochemical modelling, waters are supersaturated with respect to quartz and chalcedony. The precipitation of main salts, such as gypsum and K-alum, which are the dominating components of surface efflorescence and vadose waters, occurs with progressive evaporation.

1. Obsah

2. Úvod a cíl práce ... 1
3. Geologie studovaných oblastí ... 3
3.1 Geologie permokarbonských pánví ... 4
3.2 Geologie české křídové pánve ... 5
4. Studované oblasti ... 9
4.1 Kralupy nad Vltavou ... 9
4.1.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika ... 9
4.1.2 Hydrogeologický přehled ... 9
4.1.3 Vzorkované místo ... 10
4.2 Ostrovské skály ... 12
4.2.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika ... 12
4.2.2 Hydrogeologický přehled ... 12
4.2.3 Vzorkované místo ... 13
4.3 Lužické hory ... 15
4.3.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika ... 15
4.3.2 Hydrogeologický přehled ... 15
4.3.3 Vzorkované místo ... 16
4.4 Mladějov a Klokočské skály ... 18
4.4.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika ... 18
4.4.2 Hydrogeologický přehled ... 19
4.4.3 Vzorkované místo ... 20
4.5 Adršpašsko-teplické skály ... 24
4.5.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika ... 24
4.5.2 Hydrogeologický přehled ... 25
4.5.3 Vzorkovaná místa ... 25
5. METODIKA ... 30
5.1 Terénní metody ... 30
5.1.1 Rhizony ... 30
5.1.2 Karstenovy trubice ... 33
5.1.3 Odběr vzorků ... 33
5.2 Laboratorní metody ... 35
5.2.1 Chemické rozbory ... 35
5.2.2 loužení a filtrace vzorků, geochemické modelování ... 36
6. Dřívější výzkumy vody z nenasycené zóny pískovců ... 37
6.1 Studium vod z nenasycené zóny ... 37

6.2 Studium povrchové eflorescence 43
7. Výsledky a diskuse 45
7.1 Odběr vod z nenasycené zóny pískovců 45
7.2 měření nasákavosti pískovce 47
7.3 Vody z nenasycené zóny křídových pískovců 49
7.3.1 Ostrovské skály, Lužické hory, Klokočské skály, Mladějov_1a, Teplické skály 49
7.3.2 Mladějov_1b a Adršpašské skály 57
7.3.3 Kralupy nad Vltavou 63
7.4 Skapové vody 64
7.5 Složení eflorescence 66
7.6 Speciace hliníku 70
7.7 Geochemické rovnovážné modelování a modelování výparu vody 72
8. ZÁVĚR 76
9. LITERATURA 78
10. SEZNAM PŘÍLOH 84

2. Úvod a cíl práce

V oblasti střední Evropy vyvrcholila v 70. letech 20. století kyselá atmosférická depozice, především oxidů síry a dusíku, které pocházejí zejména ze spalování fosilních paliv. S postupným zaváděním proti-emisních opatření se tato depozice snižuje. Mezi lety 1985 a 2000 klesly emise SO_2, NO_x a NH_3 o 87 %, 51 % a 44 %. Mezi lety 2001 a 2010 dále o 47 %, 39 % a 12 % (Kopáček a Veselý, 2005). Postižené území zahrnuje velkou část české křídové pánve, která je největší souvislou křídovou sedimentární pánví v českém masivu (14600 km^2) a je důležitým zdrojem pitné vody. Mezi nejvíce postižené oblasti kyselou atmosférickou depozicí patří oblast tzv. Černého trojúhelníku, která se rozkládá mezi Německem, Českou republikou a Polskem. Jde o industriální oblast širokou asi 60 km, ležící na obou stranách severní hranice České republiky. Na západě zasahuje do Německa k městu Bad Brambach, na východě do Polska ke Klodzké Bystřici. V České republice vymezuje jižní hranici oblasti linie Karlovy Vary – Ústí nad Labem – Liberec. Přibližně ve středu oblasti se nachází hraniční trojmezí v okolí Žitavy. V této oblasti proběhlo a probíhá nejvíce studií zaměřených na vody z nenasycené zóny pískovců, na které navazují studie z Českého ráje a v rámci této práce také východních Čech.

V minulosti bylo v několika studiích popsáno chemické složení tzv. skapových vod z nenasycené zóny pískovců v oblasti Českosaského Švýcarska (Patzelt, 2007; Vařilová et al., 2011a; Navrátil et al., 2013) a Českého ráje (Bruthans a Schweigstillová, 2009; Mikuš, 2012). Tyto vody jsou oproti atmosférickým srážkám obohaceny o veškeré rozpuštěné látky, především o trojmocný kationt hliníku Al^{3+}.

Proces acidifikace v pískovcových oblastech s nízkým obsahem vápníku a hydrogenuhličitanů vede k tvorbě velmi kyselých roztoků s vysokým obsahem hliníku (Navrátil et al., 2013). Obdobný trend je dokumentován i v dalších pískovcových oblastech v Evropě (Edmunds et al., 1992; Meesenburg et al., 1995). Nízká neutralizační kapacita spolu s kyselými srážkami a vyluhováním organických kyselin z humusu progresivně snižuje pH a koncentrace hliníku roste (Kjoller et al., 2004; Fest et al., 2007). Vysoké vstupní koncentrace síranů a následná mobilizace hliníku vede k zvýšené tvorbě eflorescence (hlavně alumů a sádrovce) na povrchu pískovce především v místech, kde dochází k výparu.

Dosud provedené studie se zaměřily pouze na skapové vody, tj. kapající vodu z převisů a balvanů, kterou je možné přímo volně odebrat. Cílem této práce bylo otestovat možnost odběru

vod z hlubší zóny kvádrových pískovců, která je držena v prostředí kapilárními silami, na 6 lokalitách v České křídové pánvi a jedné lokalitě v permokarbonských arkózových pískovcích. Pro odběr jsem používal půdní lyzimetry, tzv. rhizony, které jsou určeny pro vzorkování půdní vody s cílem zjistit, zda bude vůbec možné vodu z pískovce tímto způsobem odebrat a pokud ano, popsat chemismus odebraných vod. Vadózní vody, které ještě nedosáhly povrchu pískovce se mohou od vod skapových lišit tím, že setrvávají v prostředí déle a mohou tak být více nabohaceny výparem než skapové vody a mohou tak mít potenciálně vyšší koncentrace rozpuštěných látek.

3. Geologie studovaných oblastí

Studované lokality se nacházejí v několika různých částech české křídové pánve, a to v její severní části od SZ na JV. Křídové lokality zahrnují několik litostratigrafických jednotek – bělohorské, teplické a březenské souvrství. Jedna lokalita je pak v permokarbonských arkózách. Zjednodušená geologická a situační mapa je na obrázku č. 1. Seznam lokalit je uveden v tabulce č. 1.

Obr.1 Geologická mapa s umístěním lokalit. Upraveno podle Čech, 1989.

Tab.1 seznam lokalit

číslo	lokalita	GPS souřadnice (S-JTSK Krovak)	Stratigrafická jednotka
1	Kralupy n. Vlt.	1023653X 748709Y	Permokarbon kladenské souvrství
2	Ostrovské skály	959851X 757654Y	Křída bělohorské souvrství
3	Lužické hory	965755X 716139Y	Křída březenské souvrství
4	Klokočské skály	993928X 679460Y	Křída teplické souvrtsví
5	Mladějov	1006334X 678823Y	Křída teplické souvrství
6	Adršpašské skály	999198X 617946Y	Křída teplické souvrství
7	Teplické skály	1003239X 614557Y	Křída teplické souvrství

3.1 Geologie permokarbonských pánví

V období po variské orogenezi vznikly četné komplexy permokarbonských sedimentů přibližně sledující průběh variského oblouku ve střední Evropě. V podloží české křídové pánve se nacházejí 3 regionálně strukturní celky: 1) spodní karbon u Hradce Králové 2) středočeský permokarbon 3) permokarbon sudetské oblasti. Zájmová oblast severně od Kralup nad Vltavou (středočeský permokarbon), ve které se nachází vzorkovací lokalita patří do východní okrajové části kladensko-rakovnické pánve, nad kterou jsou zde uloženy sedimenty svrchní křídy. Svrchně-paleozoická kladensko-rakovnická pánev obsahuje všechna 4 souvrství středočeského permokarbonu - kladenské, týnecké, slánské a líňské souvrství (Malkovský et al., 1974; Opluštil et al., 2005).

Nejstarší kladenské souvrství je tvořeno převážně fluviálními faciemi, kdy se střídají světle šedé až bělavé, střednězrnné arkózovité pískovce a slepence s polohami prachovců, jílovců a jemnozrnných pískovců. Místy jsou vyvinuty jen několik cm mocné černouhelné sloje.

Nadložní týnecké souvrství představuje pokračující sedimentaci bez větších změn, tvoří jej podobné fluviální facie, převážně pískovce a arkózy. Hranice je patrná díky červeně zbarveným jemnozrnným sedimentům a absenci uhelných slojí v týneckém souvrství. (Malkovský et al. 1974; Opluštil et al. 2005).

Slánské souvrství je rozděleno na několik dílčích vrstev, z nichž nejvýznamnější jsou vrstvy mšecké, které tvoří šedočerné jílovce s bitumenní příměsí. Svrchní líňské souvrství sestává z převážně červeně zbarvených prachovců a jílovců s polohami arkóz (Vejlupek, 1968; Malkovský et al. 1974).

Na lokalitě tvoří výchozy arkóz nýřanských vrstev (svrchní část kladenského souvrství) příkré skalní stěny vysoké až 40 m, na něž ve vrchních partiích nasedají křídové sedimenty perucko-korycanského souvrství. (Malkovský et al. 1974, Chlupáč 1999).

Permokarbonský arkózový pískovec je z přibližně 75 % tvořen křemenem (SiO_2) a významně obohacen o živce, které mohou tvořit i přes 25 % horniny. Z živců jde především o K-živec ($KAlSi_3O_8$). Mezi akcesorické minerály patří muskovit, biotit, kaolinit (Pettijohn et al. 1972). Na lokalitě dominuje střednězrnný arkózový pískovec se zaoblenými valounky křemene, až 10 cm velkými. Místy se vyskytují jemnozrnnější siltové polohy. Pískovec obsahuje 30-40 % živce (Opluštil et al. 2005).

3.2 Geologie české křídové pánve

Česká křídová pánev je sedimentární pánev pokrývající významnou část severní poloviny českého masivu o ploše asi 14 600 km^2. Je produktem písčité, jílovité a vápnité sedimentace nejprve ve sladkovodním a brakickém, později výhradně marinním prostředí. Vznikla v jediném sedimentačním cyklu cenoman-santon. (Petránek, 1993; Krásný et al., 2012). Po spodnoturonské mořské transgresi došlo k rozdělení do dvou základních faciálních cyklů, které mezi sebou prstovitě přechází (Valečka, 1979a; Čech et al., 1980)

a) Facie vápnitých jílovců a slínovců pro oblasti hlubší a vzdálené od pobřeží s minimálním přísunem pevninského klastického materiálu
b) Facie kvádrových pískovců pro oblasti s přísunem pevninského klastického materiálu z blízké ploché pevniny

Na bázi jsou na většině území rozšířeny sedimenty perucko-korycanského souvrství, které jsou svým vznikem i složením různorodé a odráží původ sedimentů během několika

transgresních fází, kterými začala sedimentace v České křídové pánvi. Perucké vrstvy vyplňují deprese předkřídového povrchu a zahrnují v sobě říční a jezerní sedimenty, cyklicky přecházející od slepenců a pískovců do jílovců (Skoček a Valečka, 1983). Jejich mocnost silně kolísá v závislosti na tvarech podložního reliéfu od jednotek metrů až po desítky, s maximy kolem 100 m. Korycanské vrstvy marinního původu jsou tvořeny jílovitými pískovci a prachovci s polohami slepenců (Herčík et al., 1987; Adamovič, 1992). Zarovnávají deprese, jež ovlivnily předchozí vývoj peruckých vrstev. Mocnosti se pohybují v řádu desítek metrů s maximy do 130 m (Adamovič, 1992; Krásný et al., 2012).

Následuje bělohorské souvrství, které představuje další prohloubení a rozšíření oblasti mořské sedimentace v období spodního turonu. V důsledku celopánevní transgrese převažují při bázi na většině území karbonátové sedimenty - vápnité jílovce, slínovce a opuky. Do nadloží pak přecházejí postupně hrubnoucí cykly různých typů pískovců (Adamovič, 1992). V oblastech, kam dosáhl přínos písčitého materiálu lze identifikovat převládající středně až hrubě zrnité, křemenné kvádrové pískovce (např. severní část pánve při lužické poruše). Celková mocnost bělohorského souvrství se pohybuje mezi 25-30 metry ve slínovcové facii a až 120 m v s. progradačním areálu, ve kterém tvoří kvádrové pískovce např. Ostrovské a Tiské skály (Skoček a Valečka, 1983; Adamovič, 1992; Krásný et al., 2012).

Nadložní jizerské souvrství představuje další fázi svrchnokřídové transgrese a rozšiřování pánve. Pískovce jizerského souvrství mají největší rozsah a mocnosti v s. progradačním areálu. V jeho SSV části jde téměř výhradně o tělesa kvádrových pískovců mocná až 400 m (Skoček a Valečka, 1983; Krásný et al., 2012). Pískovcové facie jsou zde hrubozrnné až středně zrnité a směrem k okrajovým partiím zjemňují. Směrem k JZ prstovitě přecházejí do slínovců a jejich mocnost se snižuje až na 80 m (Malkovský et al., 1974). Pískovcová facie jizerského souvrství se významně podílí na stavbě skalních měst např. v Českosaském Švýcarsku nebo na Kokořínsku (Skoček a Valečka, 1983).

Na jizerské souvrství nasedá teplické souvrství, které je produktem vrcholící transgrese, kdy bylo zaplavení českého masivu ve svrchním turonu a coniaku nejrozsáhlejší a česká křídová pánev dosáhla maximálního rozsahu. Na většině území pánve je teplické souvrství tvořeno vápnitými jílovci až slínovci a vápenci. Pískovce teplického souvrství se nacházejí jen na několika plošně omezených výskytech. V s. progradačním areálu sledují v 5-7 km široké zóně lužický zlom ve vývoji jemně až středně zrnitých, jílovitých a křemenných pískovců o mocnostech 40-120 m. Ve facii kvádrových pískovců jsou vyvinuta skalní města Vyskeřské vrchoviny a Prachovské pahorkatiny, např. Prachovské skály, Hruboskalsko, Borecké a

Klokočské skály (Macák, 1956; Skoček a Valečka, 1983; Uličný, 2001). Do svrchní části teplického souvrství patří i křemenné, převážně hrubozrnné kvádrové pískovce v Polické pánvi, které tvoří Teplické a Adršpašské skalní město nebo např. vrcholové partie stolové hory Ostaš (Skoček a Valečka, 1983).

Nadložní březenské souvrství tvoří svrchní části, které jsou místy již značně erodované. Větší plošný rozsah má slínitá facie ve středu pánve. Díky klidnějšímu a hlubšímu charakteru prostředí docházelo k sedimentaci vápnitých jílovců a slínovců. Facie kvádrových pískovců je zastoupena pouze v severozápadní části od lužické poruchy v linii Česká Kamenice-Česká lípa-Mladá Boleslav. S postupným změlčováním prostředí končí karbonátová sedimentace a přibývá pískovců o celkové mocnosti kolem 200 m (Skoček a Valečka, 1983; Krásný et al., 2012).

Křídové sedimenty jsou většinou uloženy horizontálně nebo s mírným úklonem. Hrubozrnné pískovce mají často šikmé zvrstvení se sklonem až 18° (Uličný, 2001). Toto typické zvrstvení je možné dobře pozorovat téměř ve všech skalních městech a zřetelně viditelné je na obrázku č. 2.

Obr. 2 Kvádrové pískovce spodního turonu tvoří tzv. Velké Tiské stěny v oblasti Labských pískovců.

Křídové sedimenty však byly později v kenozoiku postiženy tzv. saxonskou tektonikou, kdy došlo za vzniku mohutných zlomů k výrazným vertikálním posunům, místy blížícím se 1000 m. Jednou z nejvýraznějších struktur je Lužická porucha (vedoucí ve směru SSZ-JJV), která na S omezuje českou křídovou pánev a probíhá od Drážďan až k Jičínu. Podél ní došlo k výzdvihu permských a jurských hornin přes křídové sedimenty a částečně tak došlo k tektonickému ovlivnění a predisponování kvádrové odlučnosti pískovců (Šeda, 1987; Chlupáč et al., 2011).

Kvádrové pískovce tvoří pestrý reliéf od výskytu mikrotvarů (voštiny, skalní hodiny a hřiby) až po mnohdy velmi rozsáhlé komplexy pískovcových skalních měst. Kvádrovými pískovci je označujeme pro jejich charakteristický blokový rozpad podél puklin.

Pískovec je z 90-98 hm. % tvořen křemenem (SiO_2), draselný živec ($KAlSi_3O_8$) je zastoupen 2-6 hm. %. Z akcesorických minerálů jsou přítomny např. muskovit, biotit nebo apatit. Pískovec je cementován oxy-hydroxidy železa a jílovými minerály, především kaolinitem ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$). Povrch pískovců bývá pokryt amorfní SiO_2 krustou, vzniklou při sekundární silicifikaci (Vařilová, 2002; Přikryl et al., 2007).

Celková pórovitost pískovce se pohybuje mezi 30-35 %, efektivní pórovitost pak 10-15 % z celkové pórovitosti. Největší zastoupení mají kapilární póry velikosti 100-500 nm. Díky relativně vysokým hodnotám může gravitační voda poměrně rychle proudit horninovým prostředím (Přikryl et al., 2007; Navrátil et al., 2013).

4. Studované oblasti

4.1 Kralupy nad Vltavou

4.1.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika

Severní okolí Kralup nad Vltavou patří v rámci geomorfologického členění do celku Dolnooherské tabule s volným přechodem k JZ do Kladenské tabule. Dolnoohérská tabule je charakteristická strukturně a erozně denudačními tvary na cenomanských a turonských křídových sedimentech s četným výskytem neovulkanických těles. Svahy jsou často postiženy svahovými pochody. Povrch je členitý, s průměrnou nadmořskou výškou 230 m n.m. a nejvyšší bod představuje neovulkanický vrch Říp (456 m n.m.). Dolnooharská Tabule je tvořena svrchnokřídovými slínovci, prachovci a pískovci, které zejména ve východní části zakrývají permokarbonské sedimenty (Demek et al., 1965).

Navazující Kladenská tabule se vyznačuje plochým reliéfem sklánějícím se ve směru odvodňování k SV. Povrch je pokryt svrchnokřídovými sedimenty, pod nimiž vystupují horniny permokarbonu (Demek et al., 1965).

Pro poměrně malé vertikální členění reliéfu a nižší nadmořské výšky se dlouhodobé průměrné roční úhrny srážek (1961-1990) pohybují mezi 500-550 mm. Průměrné roční teploty se pohybují kolem 8°C (Krásný et al., 2012).

4.1.2 Hydrogeologický přehled

Lokalita spadá do hydrogeologického rajonu Kladenská pánev (5140). Vlivem proměnlivého faciálního vývoje dochází zejména ve vertikálním směru ke střídání různě propustných hornin s převládající puklinovou pórovitostí, kdy jsou lépe propustné zóny ve svrchních částech pánevní výplně často tektonicky predisponovány. Směrem do hloubky se celková propustnost obecně rychle zmenšuje a začíná se uplatňovat i pórovitost průlinová. Časté faciální změny sedimentů způsobují změny hydrogeologických vlastností a neumožňují tak vymezení regionálně rozšířených kolektorů a izolátorů. Obecně plní psamitické polohy funkci kolektorů a aleuropelitické polohy funkci izolátorů (Krásný et al., 2012).

Specifický odtok je dle Čapka (1984) odhadován na 0,5 l/s/km^2. Převládající transmisivita kolektorů kladenského souvrství pak dosahuje max. jednotek m^2/d. Kolektorské polohy arkóz nýřanských vrstev, které tvoří na lokalitě mohutné výchozy, mají efektivní pórovitost kolem 15 %. Infiltrace srážkových vod je částečně omezena existencí zbytků

nadložních křídových sedimentů, které mohou vytvářet izolované zvodněné subsystémy s odvodněním přímo do vodních toků v erozních údolích, které bývají zaříznuty až do permokarbonu. Na proudění podzemní vody má trvalý vliv regionální drenážní báze, dolní tok Vltavy s. od Kralup nad Vltavou a proudění se tak stáčí k V až SV (Krásný et al., 2012).

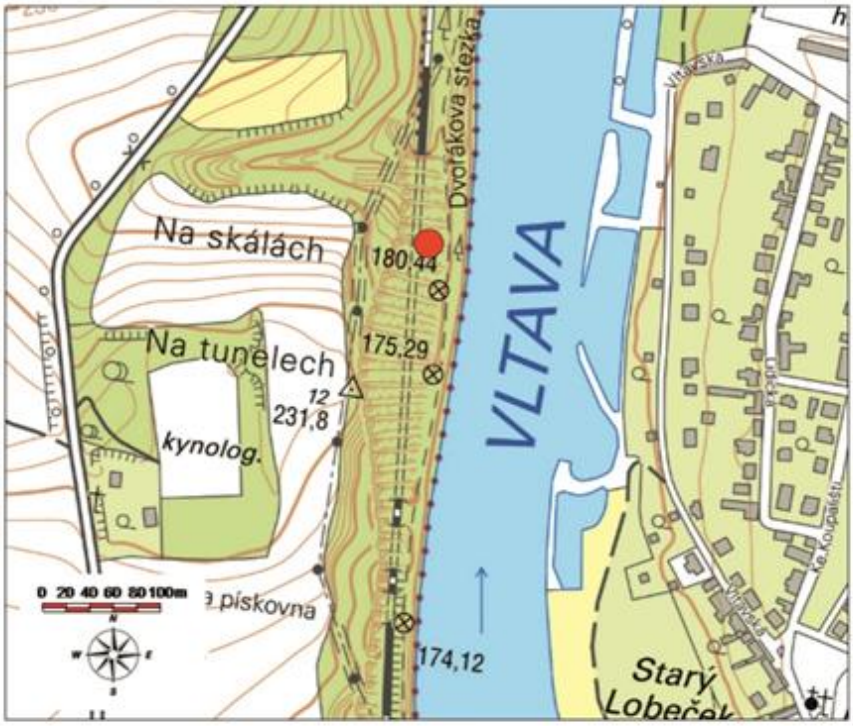
4.1.3 Vzorkované místo

V Kralupech nad Vltavou jsem vzorky odebíral v blízkosti tzv. Dvořákovy stezky, která od Kralup směrem k severu sleduje levý břeh Vltavy podél skalních výchozů kladenského souvrství. Pískovcové výchozy tvoří příkré skalní stěny, které se zvedají nad železniční tratí. Odběr probíhal při patě výchozu, který se tyčí asi 10 m vlevo nad turistickou cestou. Výchoz je široký asi 15 m a vysoký přibližně 30 m. Svrchní partie výchozu jsou holé, bez půdního pokryvu. Pohled na výchoz je na obrázku 3 (a, b). Mapa lokality je na obrázku 4, souřadnice v tab. 1.

(a)

(b)

Obr. 3 Celkový pohled na vzorkovanou lokalitu (a) a detail (b)



Obr. 4 Lokalizace vzorkovaného místa Kralupy nad Vltavou

4.2 Ostrovské skály

4.2.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika

CHKO Labské pískovce spadá do několika geomorfologických celků. Největší část území náleží do jednotky Děčínská vrchovina (Děčínské stěny), rozkládající se na západě zájmového území. Děčínské stěny tvoří rozsáhlé plošiny, které se mírně sklánějí k S. Plochá hornatina, ležící na křídových pískovcích, je ve východní části proťata 100-300 m hlubokým labským kaňonem, který je lemován mohutnými stěnami, vysokými až 80 m. Charakteristické rysy reliéfu mimo kaňon Labe jsou dále rozlámané kuesty, strukturní plošiny a stolové hory. Nejvyšší bod tvoří stolová hora Děčínský Sněžník (721 m n.m.) (Demek et al., 1965; Mikuláš et al. 2007)

Povrch území je tvořen převážně turonskými kvádrovými pískovci, jejichž rozsah a mocnost byla ovlivněna přínosem hrubozrnného písku z tzv. západosudetského ostrova a pískovec je zde v porovnání s ostatními oblastmi v Čechách výrazně hrubší. Křídové sedimenty se místy dochovaly v celkové mocnosti až 1000 m. Spodní část o mocnosti do 600 m je tvořena křemennými kvádrovými pískovci. Svrchní část, tvořená zejména vápnitými jílovci a slínovci se zachovala jen na malé ploše (Demek et al., 1965; Mikuláš et al., 2007).

Následnou erozí bylo vytvořeno velké množství forem skalního reliéfu. Velké formy představují skalní města Tisá, Rájec nebo Ostrov. Střední formy jsou zastoupeny izolovanými skalními věžemi a masivy, skalními hřiby, převisy apod. Z malých forem jsou pak nejběžnější voštiny, skalní mísy a pseudoškrapy. Oproti ostatním oblastem kvádrových pískovců nemá zdejší rozmanitost forem reliéfu obdoby jak u nás, tak v zahraničí (Mikuláš et al., 2007).

Průměrný roční úhrn srážek se v západní části Labských pískovců pohybuje okolo 800 mm/rok. Průměrná roční teplota ve stanici Děčín je 7-9 °C, v hlubokých údolích a kaňonech je výrazně chladněji. Sněhová pokrývka leží v průměru 3-34 dní v roce (1961-1990) (Mikuláš et al., 2007; Krásný et al., 2012).

4.2.2 Hydrogeologický přehled

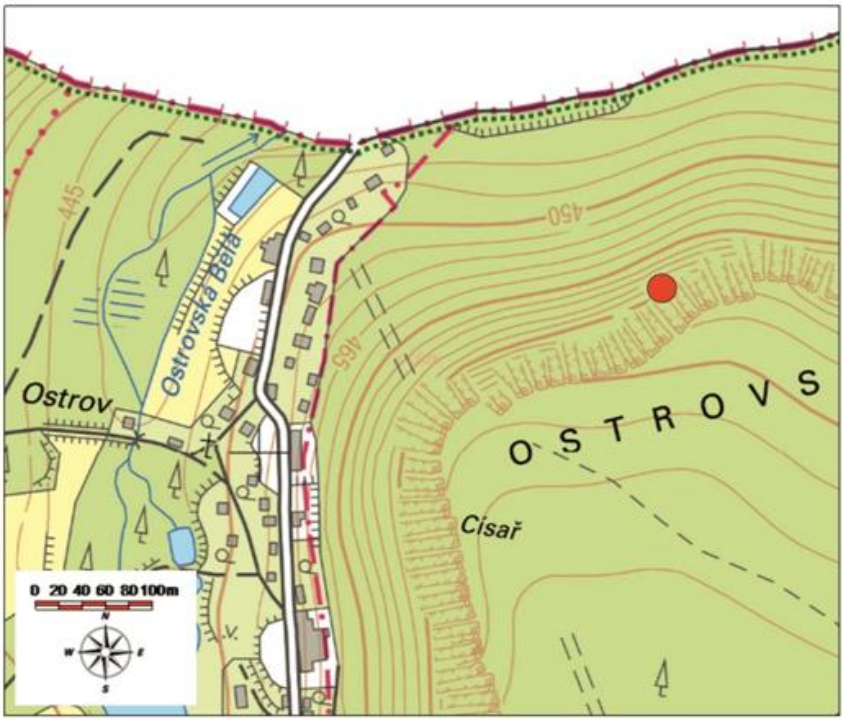
Oblast spadá do Děčínskosněžnického zvodněného systému (4630). Průměrný specifický odtok podzemní vody je odhadován na cca 5-6 l/s/km^2, přičemž pro území v okolí vzorkovacího místa v Ostrovských skalách je uvažováno až 7,5 l/s/km^2. Střední hodnoty transmisivity jsou pro kolektor A 27 m^2/d a BC 48-59 m^2/d (Herčík et al., 1999).

Kolektor A je reprezentován perucko-korycanským souvrstvím s převládajícími pískovci. Izolační poloha prachovců a slínovců ve spodní části bělohorského souvrství vymezuje svrchní polohy bělohorského souvrství v pískovcovém vývoji jako kolektor B. Podobně izolují spodní část jizerského souvrství aleuropelity a písčité sedimenty, nad nimi pak vytvářejí kolektor C. Izolátory nemají přílišnou mocnost a lze proto očekávat hydraulickou souvislost kolektorů, především bělohorského a jizerského souvrství (BC). Propustnost kolektorů je průlinová a uplatňuje se i puklinová z dob saxonské tektoniky. Ve směru SV-JZ přibývá jílu a tím dochází k poklesu transmisivity (Herčík et al., 1999; Krásný et al., 2012).

4.2.3 Vzorkované místo

Odběr vzorků probíhal v oblasti Ostrovských skal. Pohled na výchoz je na obrázku 5, Mapa lokality na obrázku 6, souřadnice v tab. 1. Ostrovské skály bělohorského souvrství lemují jednu z tektonicky rozlámaných kuest, které jsou pro celou Sněžnickou hornatinu typické. Spolu s Volskými kameny tvoří jižní část zaklesnutého údolí, které přechází do německého údolí Bielatal, které je po obou stranách lemováno pískovcovými věžemi a masivy vysokými 40-50 m. Rhizon byl umístěn do skalního výchozu v blízkosti dominantní věže Císař. Výchoz je celoročně příznivě zavlhčen a vhodný pro odběr prosakující vody. Oblast je porostlá jehličnatým lesem, složeným převážně ze smrků a borovic. Půdní pokryv tvoří několik cm mocný humózní horizont s písčitým podložím, porostlý převážně borůvčím. Výchoz vysoký asi 12 m je orientován na sever a díky malému přístupu slunečního svitu je blízké okolí velmi vlhké. Na lokalitě jsem také odebral vzorek povrchové eflorescence.

Obr. 5 Celkový pohled na lokalitu Ostrovské skály



Obr. 6 Vzorkovací místo Ostrovské skály

4.3 Lužické hory

4.3.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika

Lužické hory tvoří protaženou oblast od východu na západ mezi Děčínskou vrchovinou a Ještědsko-kozákovským hřbetem. Lužický hřbet se zvedá jižně od lužické poruchy a je tvořen výlevnými horninami, převážně trachyty a znělcem, které tvoří až 300 m vysoké vrcholy Hvozd (750 m n.m.), Jedlová (770 m n.m.) i nejvyšší vrchol Luž (793 m n. m.). Po jeho úbočích vystupují svrchnokřídové pískovce v různě rozsáhlé výchozy, izolované věže i menší skalní města, např. Oybin v Německu nebo Horní skály v Čechách. Velká část území je budována křídovými pískovci březenského souvrství. Ty jsou lužickou poruchou tektonicky ohraničeny proti variským žulám na severu, které jsou nad pískovce nasunuty. Na východě jsou pak na březenské pískovce nasunuty pískovce perucko-korycanské (Demek et al., 1965; Mikuláš et al., 2007).

V Lužických horách je celé březenské souvrství vyvinuto v křemenné, jemně až středně zrnité a jílovité pískovce o maximální mocnosti až 250 m (Krásný et al., 2012).

V lužických horách panuje silné oceánické klima. Průměrný roční úhrn srážek je na území Lužických hor 750-1000 mm, vrcholové partie a zaříznutá údolí jsou chladnější a vlhčí. Průměrná roční teplota je 6-7 °C (Mikuláš et al., 2007).

4.3.2 Hydrogeologický přehled

Zájmová oblast spadá do Benešovsko-ústeckého zvodněného systému (4650). V severovýchodní části zvodněného systému při lužické poruše dominují pískovcové kolektory. V okolí vzorkovacího místa severně od Nového Boru tvoří pískovce až 100 % vrstevního sledu křídových sedimentů. Směrem k JZ a J do těchto sedimentů postupně prstovitě vstupují polohy jemnozrnných slínovců, které tvoří izolátory. V přízdrojovém areálu tak pískovce různých souvrství tvoří jeden kolektor o mocnosti několika set metrů, který se laterálně štěpí nastupujícími vložkami izolátorů na bazální, střední a svrchní kolektor. Ve všech kolektorech se uplatňuje průlinovo-puklinová porozita (Krásný et al., 2012).

Mocnost kolektoru A je v rozmezí 30-70 m, transmisivita je v okolí lužické poruchy poměrně nízká, mezi 30-100 m^2/d. Kolektor BC je nejvýznamnější a také nejmocnější, kdy v okolí lužické poruchy a přízdrojového areálu dosahuje mocností až 700 m a jeho mocnost se směrem k JZ snižuje. Transmisivita klesá s poklesem mocnosti od hodnot blížících se 1000

m^2/d na SV až po desítky m^2/d na JZ. Kolektor D ve stejném pískovcovém vývoji představuje stejný trend poklesu transmisivity od stovek m^2/d na SV až po jednotky m^2/d na JZ. K infiltraci do kolektoru A dochází především v pruhu podél lužické poruchy. Infiltrovaná voda sestupuje při zlomu skrz celý křídový vrstevný sled a proudí ve směru SV-JZ k hlavní drenážní bázi, kterou tvoří kaňon Labe. K infiltraci do kolektoru BC dochází na velké ploše J od Lužické poruchy a proudí Z až JZ směrem do hlavní zóny drenáže, kterou je údolí Kamenice. Díky velmi hlubokému uložení kolektoru A získávají vody termální charakter (Herčík et al., 1999; Krásný et al., 2012).

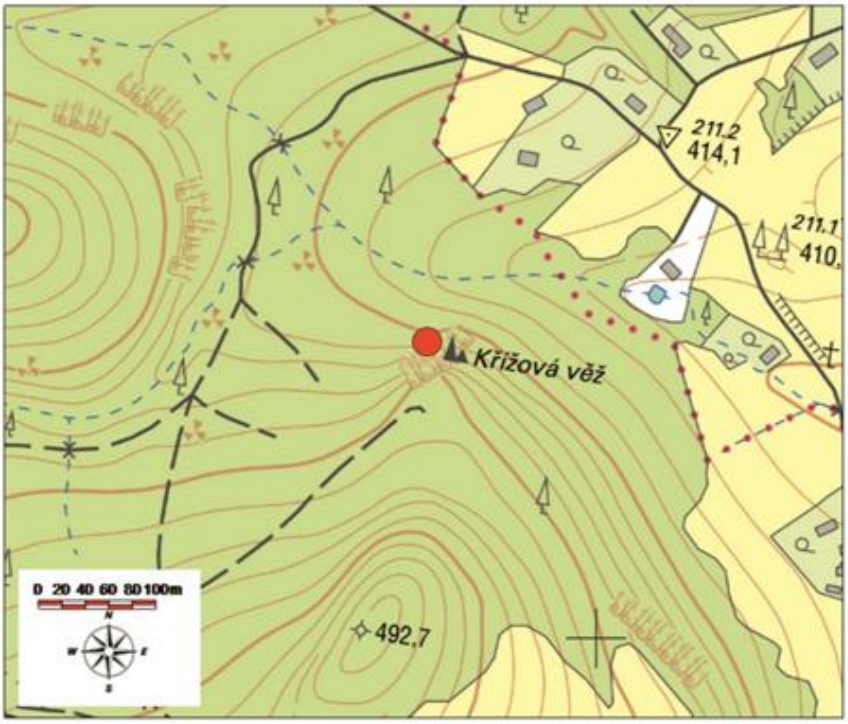
4.3.3 Vzorkované místo

Odběr probíhal nad vesnicí Trávník z výchozu březenského souvrství pískovcové věže zvané Křížová věž, východně od zříceniny hradu Milštejn. Pohled na lokalitu je na obrázku 7 (a, b), mapa lokality na obrázku 8, souřadnice v tab. 1. Osamocená věž vyčnívá z pískovcového hřbetu Trávnického vrchu. Po obvodu probíhá výchoz asi 60 m dlouhý a 10 m vysoký. Na několika místech je pokryt vrstvou mechu. Na vrcholu hřbetu je pak povrch pokryt pískem až písčitou hlínou s borůvčím. Výchoz byl při zahájení vzorkování poměrně vlhký a s odběrem vody nebyl problém. V následujícím období však s příchodem sucha vyschla i lokalita a již nebylo možné získat další vzorky a odběr musel být ukončen. Zároveň byl odebrán i vzorek skapové vody ze stejné části výchozu, kde voda volně odkapávala z mohutného převisu.

(a)

(b)

Obr. 7 Křížová věž, celkový pohled na lokalitu Lužické hory (a) a (b) detail



Obr. 8 Mapa vzorkovacího místa Lužické hory

4.4 Mladějov a Klokočské skály

4.4.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika

Dle regionálně-geomorfologického členění patří CHKO Český ráj do celku Jičínská pahorkatina. Relativně plochá vrchovina je tvořena především coniackými jemnozrnnými až střednězrnnými kvádrovými pískovci o mocnosti do 160 m. Povrch je tvořen strukturně denudačními plošinami se zvedajícími se vypreparovanými vulkanickými tělesy sopouchů a žil. Klokočské skály představují hranu Klokočské kuesty a tvoří skalní defilé v délce kolem 1,5 km. Klokočské skály se rozprostírají podél stromovitě větveného údolí, které se zařezává do plochého povrchu kuesty, spolu s dalšími četnými údolími v kraji, často puklinově a zlomově predisponovanými. Ta jsou velmi často suchá nebo jen s občasnými toky, protože voda se rychle infiltruje do propustných pískovců. V takovémto údolí se nachází vzorkovací místo Mladějov. Erozí vznikla četná skalní města s tvary selektivního zvětrávání a věžemi vysokými až 60 m, kdy je zejména v Českém ráji odnos písčitých zvětralin řízen procesem sufoze. Díky

ní se v krajině vytvářejí četné sufózní závrty, které jsou pro oblast charakteristické (Demek et al. 1965, Mikuláš et al., 2007; Adamovič et al., 2010).

V krajině se také nachází velké množství pseudokrasových jeskyň, které vznikají při okrajích kuest a hran údolí. Vlivem selektivního zvětrávání a sufoze se kvádrové pískovce blokově boří do měkkého prachovcového podloží a dochází k rozšiřování vzniklých puklin a tvorbě jeskyní. Mezi nejznámější patří jeskyně Sklepy pod Troskami a jeskyně Postojná (Vítek, 1993; Peša, 2006).

Průměrný roční úhrn srážek je na území Českého ráje 621-692 mm. Průměrná roční teplota je 7-8 °C (Mikuláš et al., 2007).

4.4.2 Hydrogeologický přehled

Zájmová oblast spadá do Boleslavsko-mělnického zvodněného systému (4430), ve kterém je v místě lokality jako rajon svrchní vrstvy vymezen HG rajon 4430 – Jizerský coniak.

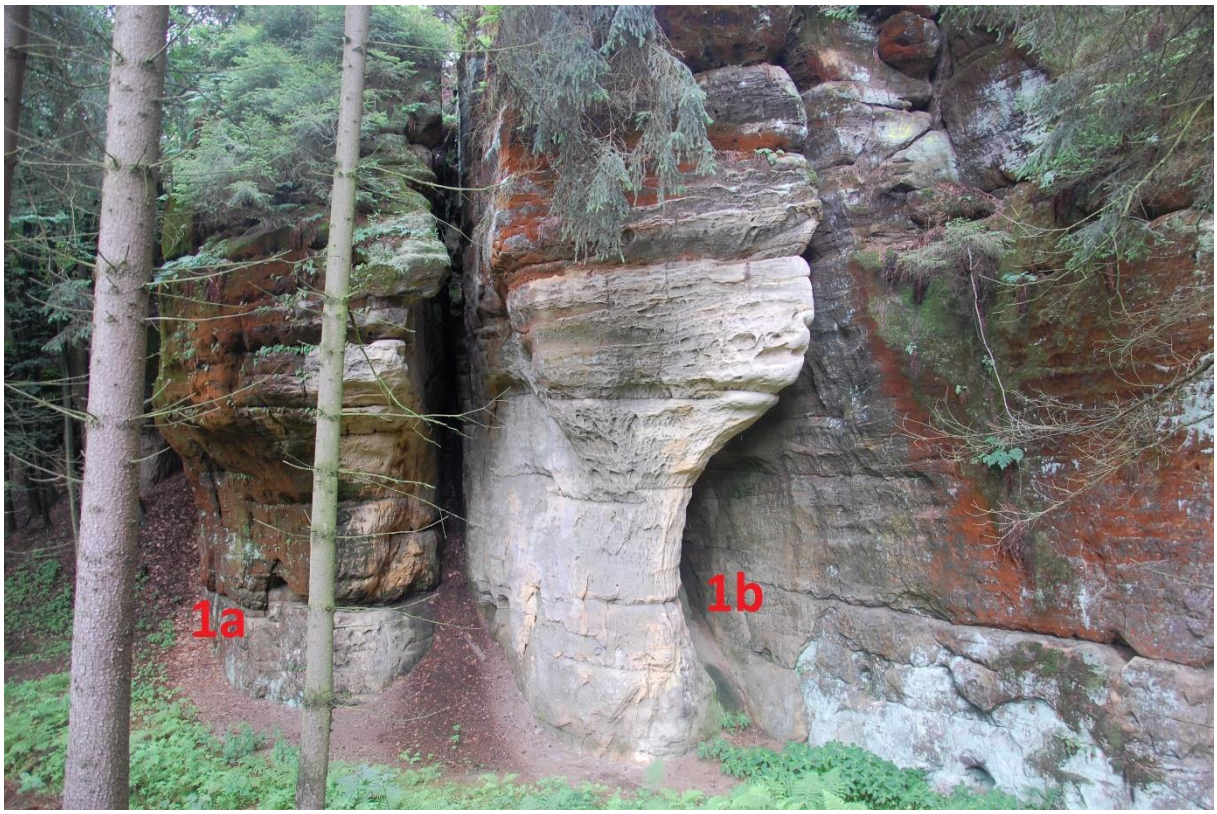
V území jsou 3 hydrogeologické kolektory, převážně v pískovcovém vývoji. Bazální křídový kolektor A cenomanského stáří. Jeho mocnost se ve směru Z-V zvětšuje a stejně tak generelně roste i transmisivita. Nejvyšší hodnoty se pohybují mezi 200-400 m^2/d a na Z klesají až k jednotkám m^2/d. Hlavní střední kolektor C je tvořen pískovci turonského stáří. Mocnost obecně klesá z centrální části, kde dosahuje až 200 m směrem do stran. Hodnoty transmisivity jsou značně rozkolísané od desítek a stovek m^2/d až po tisíce m^2/d. Rozkolísanost je dána hlavně tektonickou expozicí a hydrogeologickou pozicí území. Svrchní kolektor D je vázán středně zrnité coniacké pískovce s hodnotami transmisivity do několika set m^2/d. V pískovcích Českého Ráje umožňuje výskyt pseudokrasových jevů v tomto kolektoru velmi intenzivní proudění podzemních vod i značně převyšující tyto hodnoty transmisivity, nicméně dochází i k významnému zhoršování propustnosti v souvislosti s přechodem pískovců do pelitických sedimentů, kdy mohou hodnoty transmisivity klesat i k desetinám m^2/d. (Herčík et al., 1999; Krásný et al., 2012).

Proudění podzemní vody v kolektoru A, C má převládající směr SV-JZ. V kolektoru D k rozsáhlejšímu proudění nedochází. K infiltraci do kolektoru A dochází především v místech jeho výchozů, k dílčímu odvodnění v údolí Jizery (pramen Maloskalská teplice) a dalších vodních tocích. Kolektor C je infiltrován v místech četných výchozů na většině plochy. K drenáži pak dochází ve vodních tocích, kterých je však výrazně více, než v případě kolektoru

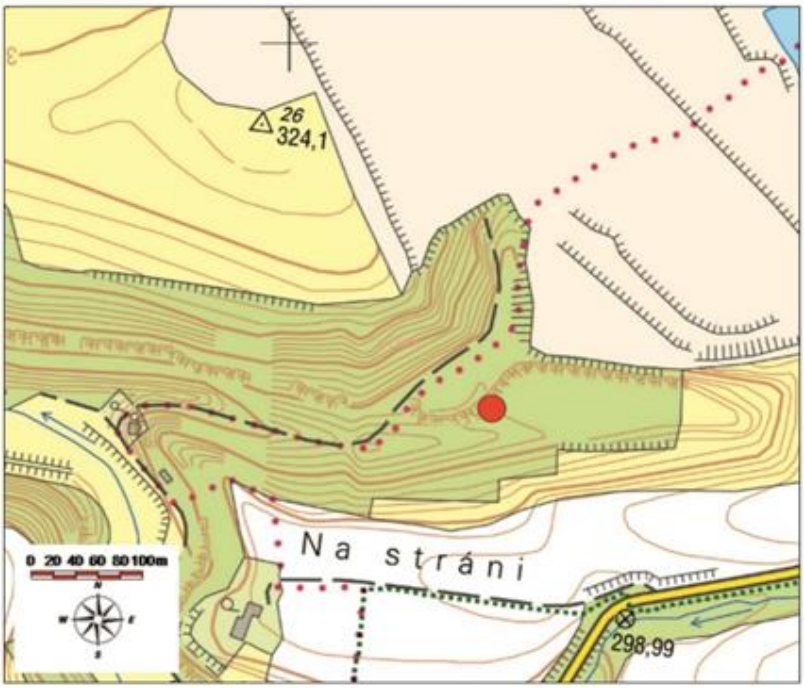
A. Podzemní vody svrchního kolektoru D, infiltrované téměř na celé ploše kolektoru, jsou drénovány zejména údolím Žehrovky. Specifický podzemní odtok je vzhledem k menší tvorbě zdrojů v prostředí převážně slínovcovém odhadován na 1,8 l/s/km^2. (Herčík et al., 1999).

4.4.3 Vzorkované místo

Vzorkování na lokalitě Mladějov_1 probíhalo na pískovcových výchozech teplického souvrství v JZ okolí pískovcového lomu Střeleč, asi 900 m SV od obce Mladějov. Pohled na výchoz je na obrázku 9, mapa lokality na obrázku 10, souřadnice v tab. 1. Jde o pískovcové výchozy až 15 m vysoké. Stěny jsou pokryty četnými voštinami a puklinami různé velikosti. Výchoz je ukryt ve smíšeném lese, s jižní expozicí, nicméně je díky porostu zastíněn. Půdní pokryv okolí tvoří humózní horizont s písčito-jílovitým podložím. Na vrcholu pískovcového masivu je hustý smrkový les a mocný půdní horizont do 1 m, porostlý mechy, kapradinami a borůvčím. Na lokalitě jsem vytvořil 2 vzorkovací místa s odlišnou expozicí a charakterem. Místo č.1a bylo ve vertikální stěně výchozu v místech zjevně prosakující vody, kdy byl povrch skal intenzivně porostlý mechem. Výchoz volně vystupuje do prostoru a je plně vystaven povětrnostním vlivům. Místo č.1b je v malé jeskyni, vytvořené podél vertikální pukliny. Panuje zde v porovnání s venkovním okolím výrazně chadnější a vlhčí mikroklima. Stěny jsou zde bez vegetace a na povrchu se vyskytuje vysrážená eflorescence.



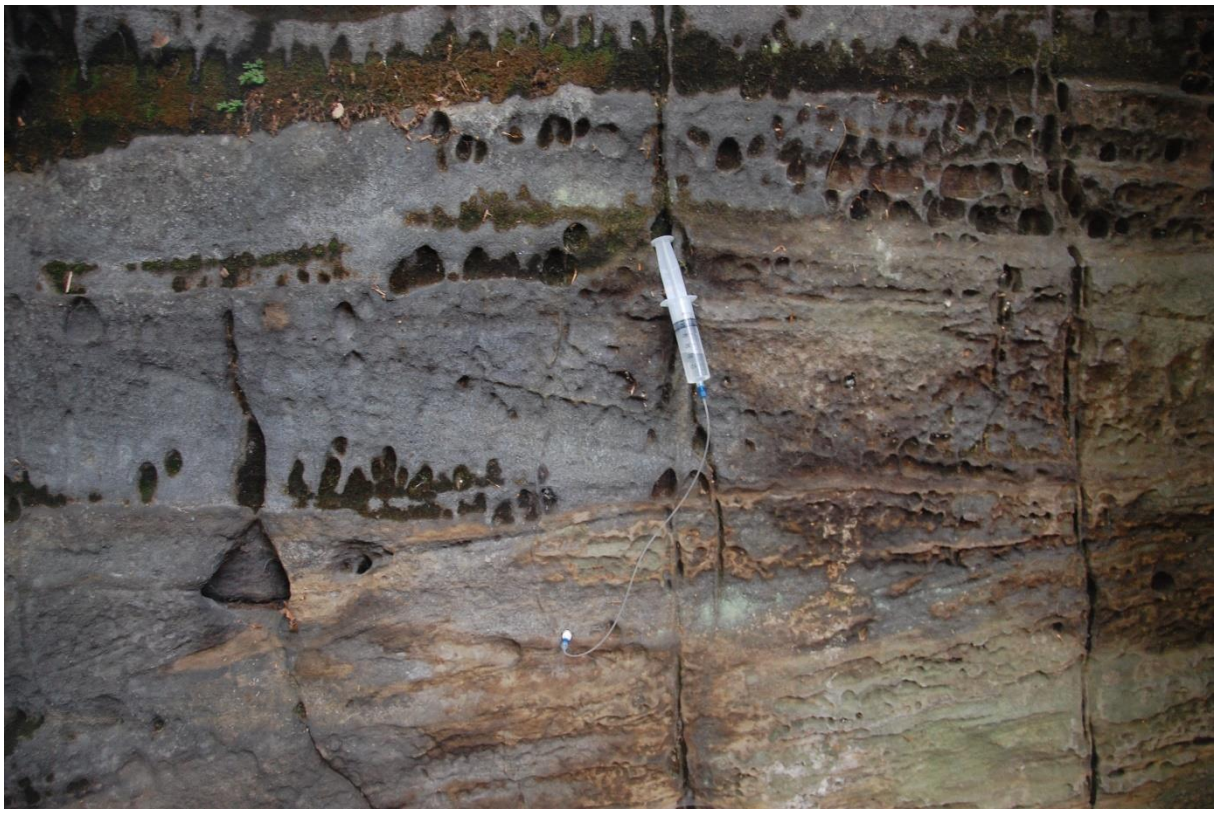
Obr. 9 Vzorkovací místo Mladějov_1. Rhizon 1a byl umístěn v levé části výchozu, rhizon 1b v jeskyni



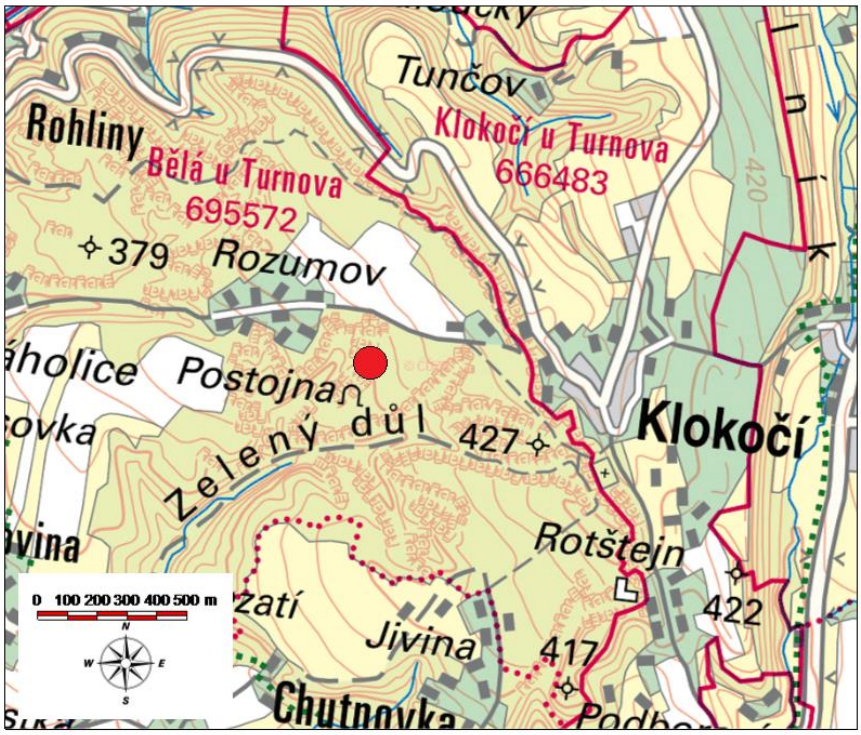
Obr. 10 Mapa vzorkovacího místa Mladějov_1

Lokalita Klokočské skály se nachází přibližně 500 m západně od obce Klokočí. Pohled na výchoz je na obrázku č. 11, mapa lokality na obrázku č. 12, souřadnice v tab. 1. Vodu jsem odebíral z pískovcového výchozu teplického souvrství, vysokého přibližně 5 m. Výchoz je ze všech stran porostlý mechy a stěny obsahují velké množství voštin. Výchoz je ve smíšeném lese a má východní expozici. Díky tomu do stěny v dopoledních hodinách prosvítá slunce a východní stěna proto není pokryta vegetací v takové míře, jako ostatní stěny. Na vrcholu výchozu je humózní horizont s písčito-jílovitým podloží do 0.5 m, hojně porostlý mechy, kapradinami a borůvčím.

(a)



Obr. 11 Vzorkovací místo Klokočské skály, pohled na výchoz (a) a detail (b)



Obr.12 Lokalizace vzorkovacího místa Klokočské skály

4.5 Adršpašsko-teplické skály

4.5.1 Geomorfologická a klimatická charakteristika

Rozsáhlý komplex Adršpašsko-teplických skal, samostatně Adršpašské skály a Teplické skály, spadá v rámci geomorfologického členění do celku Broumovská vrchovina, podcelek Polická vrchovina. Broumovská vrchovina představuje členitou vrchovinu převážně v povodí řeky Metuje, která se svými přítoky sleduje četné zlomové linie a vytváří tak hluboce zaříznutá údolí. Mezi další četné prvky celku patří skalní tvary selektivního zvětrávání a odnosu kvádrových pískovců (pískovcová skalní města) a strukturní tvary stolových hor a kuest (Krásný et al., 2002; Onderčová, 2002).

Polická vrchovina svým rozsahem kopíruje geologickou jednotku polická pánev. Reliéf byl v minulosti silně ovlivněn zlomovou saxonskou tektonikou, kdy došlo ke vzniku četných puklinových systému, charakteristických pro kvádrové pískovce. Nejvýznamnějšími zlomy jsou ve směru SZ-JV Polický a Bělský (Krásný et al., 2012).

Povrch je velmi členitý, s průměrnou nadmořskou výškou 400-450 m n.m., která v Adršpašsko-teplických skalách, tvořících tzv. adršpašsko-teplickou tabuli, dosahuje až 800 m n.m. a představuje tak nejvyšší nadmořské výšky křídových sedimentů v Českém masivu. Teplicko-Adršpašské skály jsou tvořeny hustou sítí kaňonů a menších údolí s výškovými rozdíly až 100 m. Kaňon Vlčí rokle rozděluje oblast do dvou samostatných skalních měst, Adršpašských a Teplických skal. Obvod Polické vrchoviny je tvořen obloukem vnitřních kuest, které se mírně sklánějí ke středu pánve. V osní části je pak reliéf plochý se zaříznutými údolími (Demek et al., 1965; Krásný et al., 2002; Mikuláš et al., 2007).

Plochý vnitřek pánve je tvořen jemnozrnnými až hrubozrnnými pískovci a písčitými slepenci, na nichž leží písčité jílovce, prachovce a slínovce (Krásný et al. 1997). Na tyto horniny nasedá teplické souvrství, které zde tvoří nejvyšší části křídové sekvence a vystupuje v podobě křemenných kvádrových pískovců Adršpašského a Teplického skalního města nebo vrcholové partie Ostaše. Zde jsou zachovány ve své největší ploše a jejich mocnost dosahuje až 180 m, přičemž na povrchu, ve formě skalních věží a masivů dosahují až 100 m (Krásný et al., 1996).

Průměrný roční úhrn srážek v Polické pánvi je 700-740 mm, v okolí Adršpachu pak 850-1000 mm. Průměrná roční teplota je 7-7,4 °C. Vzhledem ke svému velkému rozsahu mají oblasti skalních měst mikroklimatický charakter, kdy se v hlubokých a zastíněných roklích a soutěskách vytváří výrazná teplotní inverze. Díky tomu se ve velmi vlhkých a chladných

prostorách může držet sníh a led až do letních měsíců. Sněhová pokrývka leží v průměru 70-90 dnů, místy ale až 120 dnů (Kopecký, 2011).

4.5.2 Hydrogeologický přehled

Oblast spadá do Polického zvodnělého systému a shoduje se s hydrogeologickým rajonem 4110 Polická pánev. Lze zde vymezit několik nad sebou ležících kolektorů. Nejvýznamnějším je tzv. bazální křídový komplex s regionálním prouděním podzemní vody. Zahrnuje kolektor A1 (psamitické souvrství) a nejvýznamnější A2 (rohovcové souvrství), které jsou odděleny úzkým prachovcovým izolátorem. Dalším kolektorem je nadložní kolektor C (jizerské souvrství), který se nachází v prostoru Broumovských stěn. Kolektor D (teplické souvrství) kvádrových pískovců Adršpašsko-teplických skalních měst obsahuje četné puklinové systémy s řadou vyvěrajících pramenů (Krásný et al., 1996).

Jednotlivé kolektory jsou odděleny izolačními polohami a komplexy proměnlivých mocností o různých vlastnostech, mezi nimiž dochází v různé míře k vertikálnímu přetékání (Krásný et al., 1996).

Specifický odtok podzemní vody je odhadován na cca 3-5 l/s/km^2. Transmisivita kolektoru A1 je přibližně 130 m^2/d, kolektoru A2 mezi 1700-2500 m^2/d. Pro kolektory C a D platí souhrnný odhad kolem 8,6 m^2/d. Pro severní část pánve je vymezen tzv. severní zvodnělý subsystém skalních měst, kde převládá puklinová pórovitost. Infiltrace vody nastává především ve výchozových částech pískovcových kolektorů. Drenážní zónou je pak území Teplic nad Metují, kde voda vyvěrá do řeky Metuje v pásu dlouhém asi 1,5 km. Významnými drény jsou i prameny Jezírko a Sokol s vydatnostmi 80 a 40 l/s (Krásný et al., 2002; Krásný et al., 2012).

4.5.3 Vzorkovaná místa

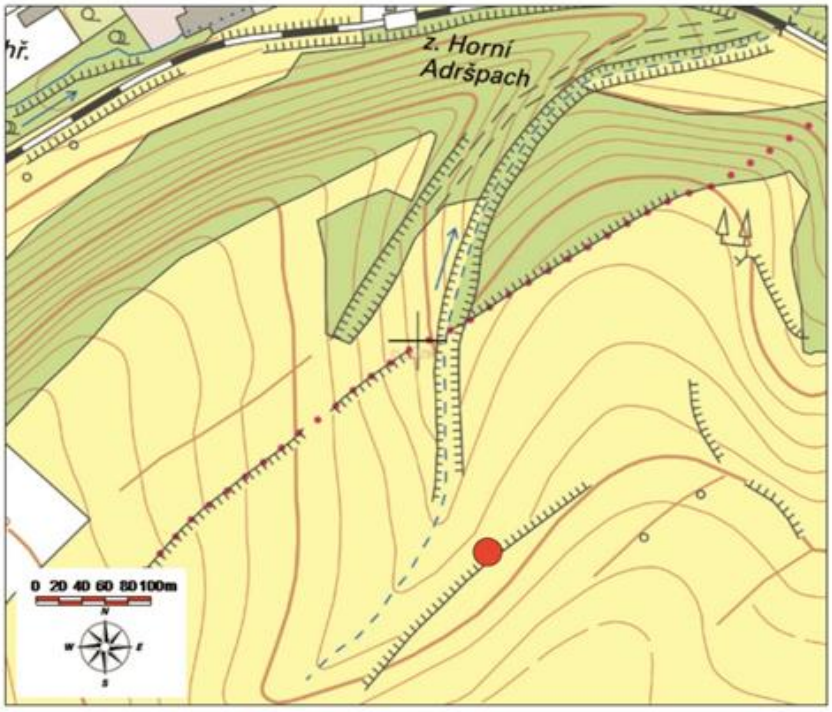
V Adršpašských skalách jsem odběr prováděl nad vesnicí Horní Adršpach, nad mělkým údolím potoka v místech zvaných Nad Horním Adršpachem. Vzorkovaná část výchozu teplického souvrství je na obrázku č. 13 (a, b), mapa lokality na obrázku č. 14, souřadnice v tab. 1. Údolí je lemováno pískovcovým výchozem vysokým do 6 m, v celkové délce asi 250 m. Výchoz je ukryt ve smíšeném lese. Půdní pokryv tvoří několik cm mocný písčito-hlinitý horizont, přecházející na podloží kvádrových pískovců v balvanité nebo blokové svahoviny. Svrchní partie výchozu jsou střídavě tímto horizontem z části pokryté, z části je pískovec bez

pokryvu. Výchoz má severní expozici, díky níž není vystaven slunečnímu svitu, panuje zde chladnější mikroklima, a i pro hustý lesním pokryv je místo příznivě vlhké, umožňující odběr vody z výchozu.

(a)

(b)

Obr. 13 Skalní výchoz na lokalitě Adršpašské skály (a) a detail (b)



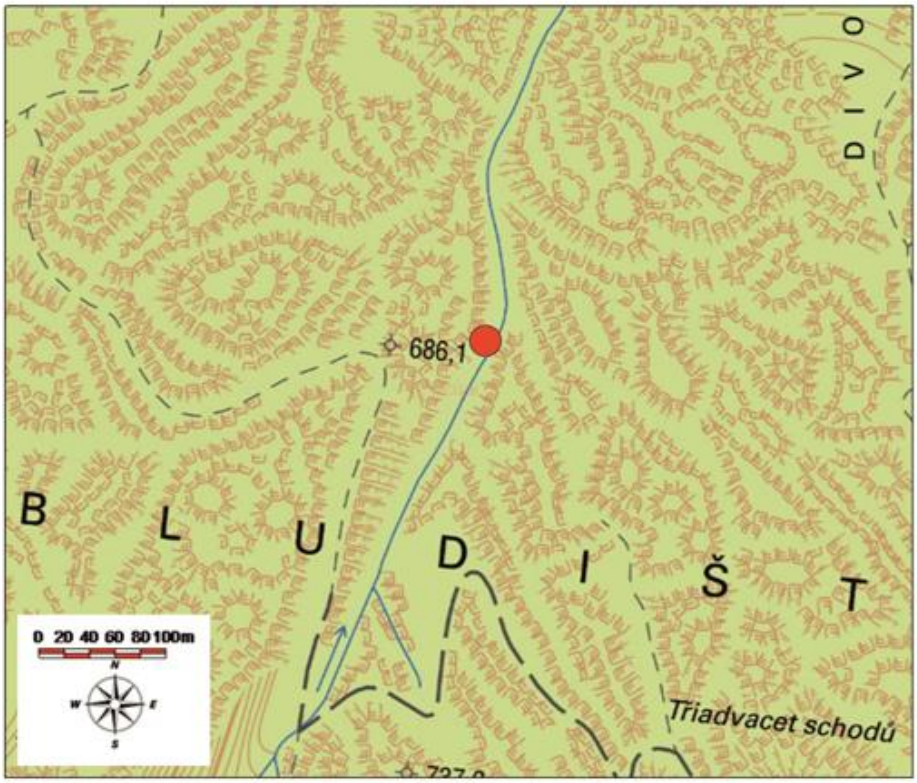
Obr. 14 Lokalizace vzorkovaného místa Adršpašské skály

V Teplických skalách probíhal odběr vzorků v cca 50 m hlubokém, zaklesnutém údolí tzv. Tří mušketýrů, pod masivem zvaným Třiadvacet mostů. Pohled na skalní výchoz teplického souvrství je na obrázku 15 (a, b), mapa lokality je na obrázku 16, souřadnice v tab. 1. Údolím protéká bezejmenný potok, dále směřující do Skalního potoka. Po obou stranách údolí se tyčí samostatné skalní věže vysoké až 40 m. Dno údolí je zaplněno pískovcovými bloky různých velikostí, od malých balvanů až po bloky velikosti nákladního auta. Jejich nahromaděním vznikla soustava tunelů a jeskyní, kdy je vodní tok zakryt hluboko pod nimi a bez vstupu dovnitř není viditelný. Díky hloubce údolí a hustému jehličnatému porostu je údolí bez většího přístupu slunečního svitu. Zemský povrch je pokryt převážně borůvčím a mechy. Půdní pokryv tvoří několik cm mocný humózní horizont s písčitým podložím. Skalní stěny na dně údolí jsou vlhké až mokré se stěnami pokrytými mechy a kapradinami. Vrcholky těchto bloků, masivů a věžiček jsou buď zcela holé nebo pokryté tenkou vrstvou písčité půdy porostlé mechy a kapradinami.

(a)

(b)

Obr. 15 skalní výchoz na lokalitě Teplické skály (a) a detail (b)



Obr. 16 Lokalizace vzorkovacího místa Teplické skály

5. METODIKA

Při terénních pracích byly průběhu dvou let (jaro 2015 až jaro 2017) v nepravidelných intervalech odebírány vzorky vody z nenasycené zóny pískovců k bezprostřednímu měření a pozdějším laboratorním analýzám. V této kapitole popisuji vybavení, se kterým jsem pracoval a které jsem použil pro odběr vody, způsob odběru a následné vyhodnocení získaných dat.

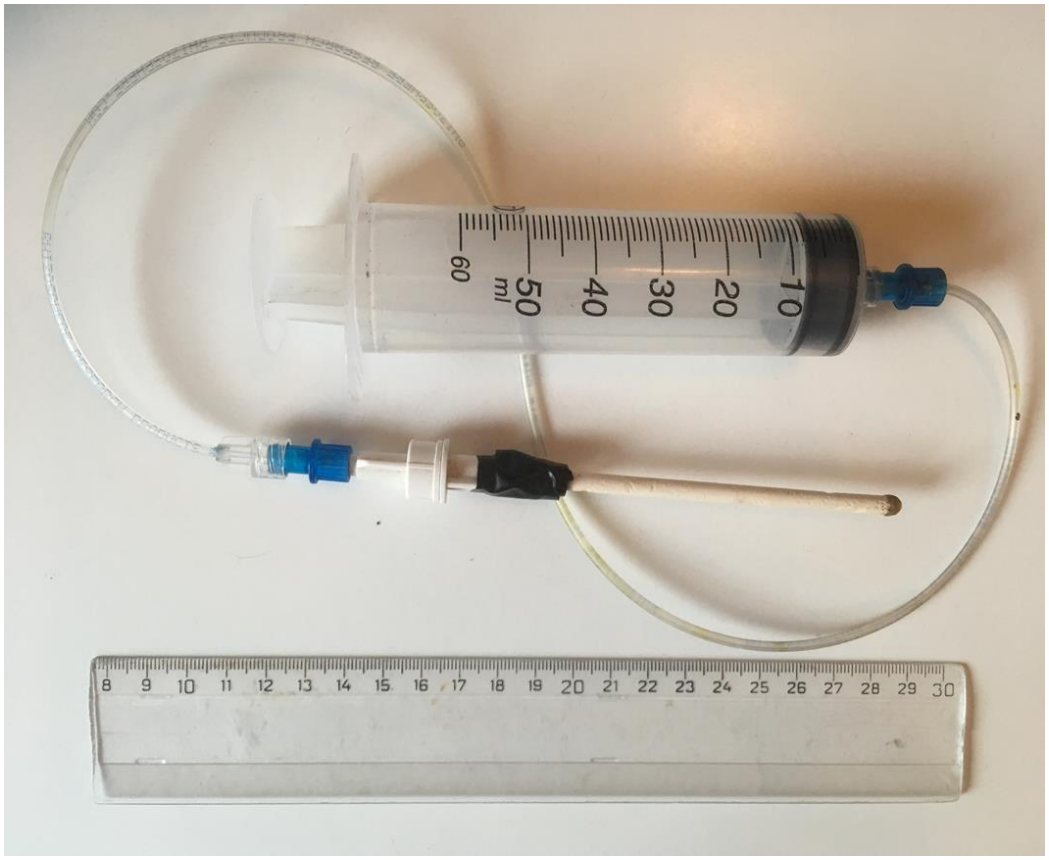
5.1 Terénní metody

Pro navrtání skalního výchozu a umístění odběrových půdních lyzimetrů (rhizonů) jsem používal akumulátorovou vrtačku DeWalt s příklepem a diamantovými vrtáky délky 10 cm s průměrem 4,5 mm, které přesně odpovídají průměru rhizonů. K měření konduktivity a teploty odebrané vody jsem používal přístroj WTW cond3310 a k měření pH přístroj multi 340i s garantovanou přesností 0,5 %. Konduktivita je funkcí teploty a hodnoty proto byly automaticky přepočteny na teplotu 25°C.

5.1.1 Rhizony

Pro odběr vody z nesaturované zóny pískovců jsem používal rhizony od firmy Eijkelkamp (Holandsko). Rhizony jsou primárně určeny pro vzorkování půdní vlhkosti z nesaturované zóny. Běžně jsou využívány k opakovanému a spolehlivému odběru půdní vody pro vzorkování všech rozpuštěných komponent v půdním roztoku. Vyrábí se v různých velikostech a provedení pro použití v laboratorních podmínkách i terénu. Při mém výzkumu jsem používal tzv. MacroRhizony Eijkelkamp, které jsou navrženy pro vzorkování v terénu. Mezi hlavní výhody jejich použití patří malé narušení hydraulických vlastností půdy nebo horniny, velmi malý tzv. “mrtvý objem“ < 0,5 ml, tj. objem, který zůstává v aparatuře, protože tělo rhizonu musí být vyplněno destilovanou vodou před odběrem vzorku kvůli zamezení průniku vzduchu a ztrátě podtlaku. Dále při odběru nedochází ke změně nebo ovlivnění pH a voda je ihned filtrována do odběrné injekční stříkačky. Osazená sestava v provozu je na obrázku č. 17 a detailní pohled na jednotlivé součásti na obrázku č. 18.

Obr. 17 Rhizon propojený se sací trubičkou a připojený k sběrné injekční stříkačce s aretací



Obr. 18 Detail celé aparatury

Čas potřebný pro odběr vzorku vody přímo závisí na hodnotě nenasycené hydraulické vodivosti (K) zeminy. Odběr by měl být bezproblémový při hodnotách $K > 10^{-6}$ m/s. Protože rhizony nebyly dosud zřejmě použity pro odběr vody z horniny, v tomto případě z pískovce, který může mít i výrazně nižší hodnoty hydraulické vodivosti, nebylo jisté, zda bude možné tuto metodu vůbec použít. Mikuš (2012) naměřil infiltračními zkouškami hodnoty hydraulické vodivosti biokrustou pokrytého povrchu pískovce teplického souvrství mezi $1{,}8 \times 10^{-6}$–6×10^{-9} m/s. Hodnoty hydraulické vodivosti samotného pískovce dle Šedy (1987) vychází v rozmezí 10^{-3}–$8{,}5 \times 10^{-5}$ m/s. Jde široké rozpětí hodnot, kdy jsou hodnoty i výrazně nižší než ideální hodnoty pro odběr vzorků. Nicméně během odběrů se ukázalo, že pokud je pískovec dostatečně vlhký, není problém vodu ze skály získat, v závislosti na vlhkosti a vlastnostech pískovce na konkrétních lokalitách.

Nenasycená hydraulická vodivost je funkcí vlhkosti horniny, proto i malé změny vlhkosti mohou znamenat rozdíl mezi úspěšným nebo neúspěšným odběrem vzorku. Dojde-li k vysušení zeminy, rhizon přestává fungovat a při opětovném zavlhčení by se jeho funkce měla dle výrobce obnovit.

Rhizon má účinnou délku porézní části 10 cm, průměr 4,5 mm s průměrem pórů 0,15 μm. Porézní část je sací epoxidová tyčinka z materiálu PES, která je vyplněna skelnými vlákny. Rhizony používají standardní Luer Lock závit, kterým jsou spojeny s PVC hadičkou o vnitřním průměru 1 mm, která má povrch potažen PE materiálem. Ta je stejným způsobem připojena k odběrné injekční stříkačce. Rhizon má výrobcem stanoven sací tlak, při kterém dochází k drenáži pórů (vstupní hodnota vzduchu h_a) na hodnoty $h_a > 2$ bar.

Odběrná injekční stříkačka je standardně dodávána v objemu 30 ml spolu s aretační destičkou, zajišťující stálý podtlak. V některých případech jsem použil i objemnější 60 ml injekční stříkačku získanou ze zdravotních potřeb. Výtěžnost v čisté vodě je přibližně 10 ml/min. V mokré zemině typicky 7 ml za 0,1-2 h v závislosti na vlastnostech prostředí. Při odběru vody nikdy nedošlo k úplnému naplnění stříkačky. Ta byla vždy naplněna přibližně z 90 %. Sací tlak zřejmě klesl pod úroveň, aby voda dále přitékala do rhizonu. Odebraná voda byla přelita do plastových HDPE vzorkovnic různého objemu dle aktuálního množství vody, které byly uchovány v chladu a tmě až do laboratorního zpracování.

5.1.2 Karstenovy trubice

Dále byla v terénu pomocí tzv. Karstenových trubic měřena nasákavost pískovce. Metoda použití Karstenovy trubice byla prvně popsána v roce 1963. Jde o měření infiltrace vody do porézního prostředí. Jedná se o nedestruktivní a rychlou metodu, která přináší informace o chování materiálu přímo v terénu, nicméně její výsledky jsou pouze orientační (Hendrix, 2013).

Karstenova trubice je skleněná nálevka, která může být na testovaný povrch připevněna horizontálně nebo vertikálně. K uchycení byla podle výrobce použita plastelíně podobná hmota (lepící hmota na plakáty), jelikož je možné ji po ukončení testu jednoduše odstranit. Trubice je vybavena ryskou pro odečet objemu nasáknuté vody. Do nálevky byla po rysku nalita destilovaná voda, která se do pískovce vsakovala. Množství infiltrované vody bylo zaznamenáno jako časová funkce a stanovena průměrná rychlost vsakování (ml/hod) (Hendrix, 2013).

5.1.3 Odběr vzorků

Základním předpokladem pro výběr vzorkovaných lokalit bylo, aby byly skalní stěny a výchozy dostatečně vlhké a byl tak umožněn odběr a aby byly lokality dobře přístupné pro opakovaný odběr. Po výběru vhodného místa jsem vždy vyvrtal díru (obr. 19), do které byl následně umístěn aktivovaný Rhizon. Aktivace rhizonu znamená, že je tyčinka navlhčena a je nasáno dostatečné množství destilované vody tak, aby se první kapky objevily v injekční stříkačce. Poté je voda ze stříkačky i z hadičky odstraněna a rhizon je umístěn do připravené díry.

Obr. 19 vrtání díry pro umístění rhizonu

Rhizon by měl být umístěn v rozmezí od horizontální polohy až do sklonu 45°, což bylo splněno vždy až na jeden případ, kdy byl umístěn ve stropě bloku. Nicméně i v této pozici bez problému fungoval.

Po usazení a upevnění rhizonu byla injekční stříkačka doplněna aretační dřevěnou destičkou, která zajišťuje stálý podtlak. Po částečném nebo úplném naplnění stříkačky byl rhizon odpojen a voda odebrána do vzorkovnice. Poté byl rhizon umístěn zpět. Část odebrané vody byla použita pro bezprostřední měření pH, konduktivity a teploty, zbytek byl následně v laboratoři podroben chemické analýze. Vzorky pro stanovení kationtů byly před chemickým rozborem stabilizovány okyselením 1M kyselinou dusičnou (HNO_3), aby se zabránilo sorbci a vysrážení kationtů.

V tabulce č. 2 je výčet lokalit s daty prvního a posledního odběru vody a počtem vzorků, které byly na každé lokalitě odebrány.

Tab. 2 seznam lokalit s odběry a počtem vzorků

lokalita	první odběr	poslední odběr	počet vzorků
Kralupy n. Vlt.	13.06.2015	10.07.2015	2
Ostrovské skály	13.08.2015	02.11.2015	7
Lužické hory	03.10.2015	08.11.2015	3
Lužické hory_skap	17.10.2015	17.10.2015	1
Klokočské skály	15.10.2016	04.04.2017	3
Klokočské skály_skap	04.04.2017	04.04.2017	1
Mladějov_1a	30.04.2015	15.09.2015	8
Mladějov_1b	30.04.2015	25.08.2015	7
Adršpašské skály	19.07.2015	31.08.2015	4
Teplické skály	15.06.2016	10.10.2016	10
Teplické skály_skap	15.06.2016	01.10.2016	3

Současně byly na třech lokalitách odebrány i vzorky skapové vody pro porovnání chemismu s vodami z hlubší zóny pískovce. Skapové vody byly odebrány pouze tam, kde pískovec tvoří převisy a kde může voda při plném nasycení pórů volně odkapávat či vytékat ven. Při odběru těchto vod bylo vždy zkontrolováno, že se nejedná o vody stékající po povrchu pískovce z půdy, ale že se jedná opravdu o vody z nenasycené zóny. Odebráno bylo pouze 5 vzorků skapových vod, protože skapy na lokalitách postupně vyschly a odběr nebyl dále možný.

Na dvou lokalitách byly odebrány vzorky eflorescence. Eflorescence byla seškrabána z povrchu pískovce nerezovým nožem tak, aby bylo obsaženo co nejméně pískovcových zrn (obsahující např. křemen, který by mohl eflorescenci kontaminovat).

5.2 Laboratorní metody

5.2.1 Chemické rozbory

Chemické rozbory vzorků vod byly prováděny na rozpuštěné kationty a anionty v Laboratoři geologických ústavů PřF UK v Praze a v laboratoři Geologického ústavu Akademie Věd ČR. Při chemických rozborech byly analyzovány pouze anorganické komponenty.

Kationty byly stanoveny metodou emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES) a metodou atomové absorbční spektrometrie (AAS). Stanoveny byly kationty Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, Sr, a mimo kationtů i Si.

Anionty byly stanoveny metodou vysoce účinné kapalinové chromatografie (HPLC). Stanoveny byly anionty F, Cl, SO4, NO3. Pro malé množství některých vzorků musely být tyto vzorky 10x ředěny a výsledky přepočteny.

5.2.2 loužení a filtrace vzorků, geochemické modelování

Odebrané vzorky eflorescence byly v laboratoři louženy a výluh následně zfiltrován a analyzován. Přibližně 1 g eflorescence byl nadrcen na prášek a loužen ve 100 ml destilované vody v třepacím přístroji po dobu 12 hodin. K filtrování výluhů ze solí byla použita filtrační souprava Nalgene, vakuová pumpa a filtry milipore s průměrem pórů 0,45 μm. Výluh byl umístěn do filtrační soupravy a za podtlaku zfiltrován do sběrné nádoby a následně přelit do vzorkovnice. Před každou filtraci byla souprava nejprve vymyta destilovanou vodou a poté i malým množstvím filtrovaného vzorku.

Výsledky chemických rozborů byly použity ke geochemickému rovnovážnému modelovaní v programu PHREEQC, verze 3 a MINTEQ, verze 3.1. Při modelování jsem pracoval s databází minteq.dat, která obsahuje některé sole (např. K-alum), které v běžné databázi phreeqc.dat nejsou. Při modelování jsem nejprve stanovil saturační rovnováhy významných fází přímo v odebrané vodě. Následně jsem simuloval výpar odebrané vody a sledoval změnu v saturačních rovnováhách. Simulaci výparu jsem uskutečnil ve 20 krocích, ve kterých bylo rovnoměrně v každém kroku odebráno 5 % vody tak, aby na konci simulace došlo k odpaření 99.5% vody (55.5 z 55.6 molů vody).

Modelování jsem doplnil o výpočet zastoupení některých solí na jednotlivých lokalitách. V programu excel jsem dle metodiky Sommerové (2017) stanovil pro jednotlivé formy solí limitující prvek pro jejich srážení a následně vypočítal koncentraci minerálu v mg/l. Podíl hmotností koncentrace minerálu a celkové mineralizace roztoku pak představuje procentuální zastoupení minerálu v roztoku. Koncentrace dalších minerálů jsem pak počítal pouze s množstvím daného prvku, které nebylo pro výpočet koncentrace minerálu použito (Sommerová, 2017).

6. Dřívější výzkumy vody z nenasycené zóny pískovců

V minulosti proběhlo několik studií zaměřených na výzkum složení vody z nenasycené zóny v pískovcových skalních městech v České republice, které byly uskutečněny zejména za účelem studia vstupu různých solí a jejich komponent z kyselé atmosférické depozice do pískovcového prostředí (Patzelt, 2007; Bruthans a Schweigstillová, 2009; Vařilová et al., 2011a; Navrátil et al., 2013)

6.1 Studium vod z nenasycené zóny

Patzelt (2007) se v oblasti národního parku Českosaské Švýcarsko jako jeden z prvních zabýval studiem chemismu podzemních vod z různých prostředí včetně nasycené i nenasycené zóny pískovců. Z nasycené zóny byla voda odebírána v místech pramenních vývěrů na povrch, z nenasycené zóny jako volně odkapávající gravitační voda ze skalních převisů, tzv. skapová voda. Výsledné srovnání je uvedeno v tabulce č. 3.

Tab. 3 chemické složení vody z nenasycené a nasycené zóny pískovců, Českosaské Švýcarsko. Podle Patzelta (2007).

	Patzelt 2007	
	Nenasycená z.	Nasycená z.
pH	3-4,5	5-6
kond (uS/cm)	10-20	10-20
Al (mg/l)	2,5-11	0,01-1
Ca (mg/l)	1-10	10-35
HCO3 (mg/l)	0	1-100
Cd (mg/l)	0,001-0,004	0
Sr (mg/l)	0,01-0,05	0,01-0,1
Zn (mg/l)	0,06-0,15	0,01-0,06

Výsledky ukazují rozdíl ve složení obou typů vod. Voda z nenasycené zóny má nižší pH, vysoké koncentrace hliníku a zinku. Naopak díky nízkému pH neobsahujehydrogenuhličitany, ale jen kyselinu uhličitou. Podzemní voda z nasycené zóny má vyšší pH a je jen mírně kyselá, již s nízkými koncentracemi hliníku. Vyznačuje se též vyšším obsahem vápníku a hydrogenuhličitanů (Patzelt, 2007).

Studiem skapových vod se v národním parku Českosaské Švýcarsko na lokalitě Pravčická brána v letech 2004-2009 zabývala Vařilová et al. (2011a) a na lokalitách v celém národním parku pak Navrátil et al. (2013). V Českém ráji tyto vody studoval Bruthans a Schweigstillová (2009) a Mikuš (2012).

První detailní výsledky studia chemismu vody z nenasycené zóny pískovců z oblasti Českosaského Švýcarska z lokality Pravčická brána přinesl výzkum Vařilové (2011a). Mezi lety 2004-2009 bylo opakovaně z jednoho místa odebráno 11 vzorků skapových vod. Vody mají velmi nízké pH mezi 3,3-4,4, dané kyselým charakterem atmosférických srážek s průměrnou konduktivitou 167 uS/cm a mineralizací 50-190 mg/l. Vody obsahují významné množství rozpuštěného organického materiálu (DOM). Zdrojem je především rozpadající se organická hmota, která se hromadí v trhlinách a nerovnostech na povrchu pískovce. Pískovec primárně neobsahuje významnější množství organického uhlíku a na vrcholu Pravčické brány není žádný půdní pokryv, který je jinak hlavním zdrojem DOM pro prosakující vody. Výsledky chemických analýz jsou zobrazeny v tabulce č. 4.

Průměrná koncentrace SO_4 je 27,5 mg/l, přibližně 9x vyšší než koncentrace v atmosférické depozici. Koncentrace NO_3 mezi 7,8-42 mg/l je pak až 13x vyšší. Vápník a hořčík mají průměrné koncentrace 3,4 a 1 mg/l také přibližně 10x vyšší. Nejvýznamněji (až 160x) jsou skapové vody obohaceny o různé formy hliníku s průměrnou koncentrací 5,7 mg/l (Vařilová et al., 2011a).

Isotopový signál O a H vody z nenasycené zóny se velmi blíží globální meteorické linii, což vylučuje významnější výpar nebo mísení skapových vod se starší vodou fixovanou v pórech nebo s vodou podzemní. Nejzastoupenější vysráženou fází v atmosférických vodách byl sádrovec ($CaSO_4 . 2H_2O$). Ze skapových vod z nenasycené zóny se pak při výparu vysrážel sádrovec a síran draselno-hlinitý (K-Alum, $KAl(SO_4)_2$). (Vařilová et al., 2011a).

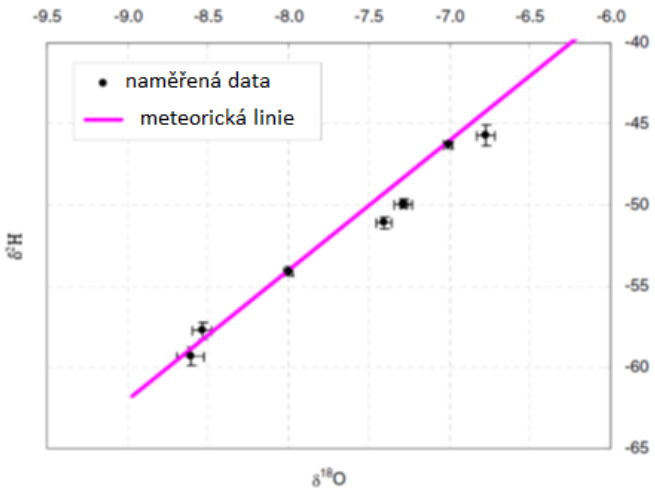
Navrátil et al. (2013) studoval chemismus skapových vod z 10 lokalit v NP Českosaské Švýcarsko s hlavním zaměřením na problematiku mobilizace a speciace hliníku. Stejně jako v případě Vařilové et al. (2011a) byly vzorkovány skapové vody. Výsledky isotopového signálu se shodují s výsledky Vařilové et al. (2011a) a jsou zobrazeny na obrázku č. 20. Skapové vody jsou typicky kyselé s pH 3,5-4,5 s nízkou průměrnou konduktivitou 130 uS/cm a vyšší

mineralizací 167 mg/l (tab. 4). Skapové vody jsou oproti atmosférickým srážkám nabohaceny o veškeré rozpuštěné látky.

pH vod se po dopadu atm. srážek zvyšuje – dohází k pufrování. Pufrační kapacita je ale u pískovců a místních půd nízká. Nižší pH výluhů, než u srážek je dáno především rozpouštěním org. hmoty. Velmi nízké pH z pískovcových oblastí v UK demonstroval také Edmunds et al (1992) – pH 4-4,5. Zdroj DOM jsou např. mechy a houby. V místech, kde chybí půdní pokryv pak ze spadu vegetace. DOM může výrazně přispět ke srážení nebo rozpouštění alumosilikátů (Navrátil et al., 2013).

Zvýšená koncentrace vápníku (1,86 mg/l) ve skapových vodách oproti vodám srážkovým (0,33 mg/l) je způsobena rozpouštěním sádrovce. Průměrná koncentrace hliníku (3,83 mg/l) je přibližně 100x vyšší. Zdrojem je rozpouštění alumosilikátů (K-živec, muskovit, biotit), kaolinitu obsaženého v cementační hmotě a vysrážených solí (K-alum, alunit) (Navrátil et al., 2013).

Vysoké koncentrace dosahují sírany, v průměru 24,6 mg/l, která je asi 10x vyšší než v atmosférických srážkách (2,3 mg/l). Pískovec žádný přirozený zdroj síry neobsahuje a zvýšené koncentrace síranů ve vadózních vodách jsou způsobeny díky progresivnímu rozpouštění dříve vysráženého sádrovce a K-Alumu (Schweigstillová et al., 2009). Dusičnany jsou ve vodách ve vyšší průměrné koncentraci 5,5 mg/l než ve srážkách (2,8 mg/l) a pocházejí hlavně z rozkladu organické hmoty po infiltraci srážek. Oxidací dusičnanů pak dochází k poklesu pH. Naopak koncentrace amoniaku je ve skapových vodách nižší než v atmosférických srážkách nebo až pod detekčním limitem 0,05 mg/l. Jediným místem, kde jsou vody amoniakem významněji nabohaceny je lokalita Pravčická brána. Zdrojem je s největší pravděpodobností zemědělské znečištění z výše umístěné usedlosti, kde byl v minulosti chov prasat. Voda současně obsahuje oproti ostatním lokalitám zvýšené koncentrace arzenu a mědi, které pravděpodobně pocházejí ze spalování uhlí ve zmíněném obydlí (Vařilová a Belisová, 2010).



Obr. 20 Isotopový signál vody z nenasycené zóny pískovců se shoduje s hodnotami globální meteorické linie (Navrátil et al. 2013)

Navrátil et al. (2013) se také zaměřil na speciaci rozpuštěného hliníku, která je důležitá z hlediska jeho toxicity a možného ohrožení podzemní vody v mělkých kolektorech přímo navazujících na nenasycenou zónu pískovců. Kladně nabité formy Al^{n+} jsou výrazně toxičtější než komplexy s rozpuštěnými organickými materiály. 50-98 % celkové koncentrace hliníku se vyskytuje ve formě kladně nabitého Al^{n+}. S použitím rovnovážného geochemického modelování byly stanoveny hlavní formy anorganického hliníku jako Al^{3+}, $AlSO^{4+}$, AlF^{2+} v zastoupení Al^{3+} 43-84 %, $AlSO^{4+}$ 6-36 % a AlF^{2+} 6-20 %. Výpočet saturačních indexů ukazuje, že skapové vody jsou nenasyceny vůči gibbsitu ($Al(OH)_3$), kaolinitu ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), alunitu ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), basaluminitu ($Al_4(OH)_{10}SO_4$) a jurbanitu ($AlOHSO_4$). Na jedné lokalitě s nejvyšším pH 4,7 byly roztoky vůči alunitu, kaolinitu a basaluminitu přesycené. Všechny vzorky pak byly přesyceny vůči křemeni a vody s nejvyšší koncentrací Si pak byly přesyceny vůči chalcedonu.

Tab. 4 Průměrné koncentrace vybraných látek z jednotlivých studií. B (Besedické skály), K (Klokočské skály), Kpv (Klokočské skály – podzemní voda), N – nestanoveno

	Bruthans 2009			Navrátil 2013			Vařilová 2011a	
	skapy B	skapy K	pramen Kpv	srážky	skapy	prameny	srážky	skapy
pH	5,4	4,2	6,5	4,5	3,8	5,9	4,6	3,8
kond (uS/cm)	41-168	41-168	41-168	21,0	133,0	140,0	19,1	167,0
TDS (mg/l)	-	-	-	-	78,5	83,4	ND	89,5
SO_4^{2-} (mg/l)	8,79	22,17	66,00	2,30	24,60	34,03	2,1	27,5
NO_3^- (mg/l)	6,11	1,73	3,80	2,80	5,50	6,38	3,0	25,8
Altot (mg/l)	0,61	3,67	0,30	0,04	3,83	0,15	0,0	5,7
Ca^{2+} (mg/l)	2,11	1,00	13,50	0,33	1,86	16,17	0,3	3,4
Na^+ (mg/l)	0,79	1,85	3,00	0,31	1,19	3,68	0,3	2,7
NH_4^+ (mg/l)	0,17	0,06	0,05	0,97	0,18	0,11	1,2	2,2
Cl^- (mg/l)	1,73	3,57	4,70	0,53	2,27	4,19	0,6	3,7
K^+ (mg/l)	1,30	0,70	3,20	0,22	0,84	2,14	0,2	1,3
Mg^{2+} (mg/l)	0,30	0,28	4,20	0,08	0,70	3,59	0,1	1,0
F^- (mg/l)	0,14	0,40	0,10	0,03	0,29	0,16	0,0	0,6
Fe (mg/l)	0,20	0,48	0,01	0,08	0,18	0,07	N	N
Si (mg/l)	1,06	6,02	5,20	0,01	3,40	N	N	N
Zn (ug/l)	35,43	24,17	8,00	10,40	52,90	14,40	N	N
PO_4 (mg/l)	0,58	0,04	0,04	N	0,17	0,15	N	N

Detailní studii chemického složení vody z nenasycené zóny pískovců v oblasti Klokočských a Besedických skal v Českém ráji provedli Bruthans a Schweigstillová (2009). Cílem jejich práce bylo popsat chemizmus vody v závislosti na rozsahu půdního a vegetačního pokryvu a na mocnosti nenasycené zóny pískovců. Stejně jako v ostatních studiích byl izotopový signal O a H blízký meteoritické linii. Změny signálu během roku ukazují na krátké doby zdržení významné části vod, které dosahují pouze několika měsíců.

Vody z nenasycené zóny mají nízkou konduktivitu 41-168 uS/cm a pH 3,6-4,6. Nejzastoupenějším kationtem je hliník a vápník, z aniontů pak sírany a chloridy (tab. 4) (Bruthans a Schweigstillová, 2009).

Podle výsledků geochemického modelování se hliník vyskytuje v anorganické formě Al^{n+} v průměru z 90 %. Obdobně jako ve vodách z Českosaského Švýcarska je zastoupen především ve formách Al^{3+} (47-91 %), AlF^{2+} (až 41 %) a $AlSO^{4+}$ (6-29 %). Křemík se vyskytuje

převážně ve formě neutrální molekuly kyseliny křemičité H_4SiO_4. Besedické a Klokočské skály se chemismem vod vzájemně liší a zároveň se výrazně liší i od složení podzemní vody z nasycené zóny (Bruthans a Schweigstillová, 2009).

Při porovnání chemismu srážkových vod a vod z nenasycené zóny je ve vodách z nenasycené zóny koncentrace hliníku a křemíku 6-200x vyšší než ve srážkových vodách. Zdrojem je stejně jako v předchozích případech rozpouštění alumosilikátů (K-živec, muskovit, biotit), kaolinit obsažený v cementační hmotě a vysrážené sole. V Besedických skalách byly zaznamenány vysoké koncentrace manganu (Bruthans a Schweigstillová, 2009).

Besedické skály nemají v porovnání s Klokočskými skalami zcela vyvinut půdní pokryv, a proto vody obsahují větší množství dusičnanů, fosforečnanů a amonných iontů, jelikož nedochází k jejich spotřebování rostlinami. V závislosti na mocnosti půdního pokryvu se mění obsahy chloridů a sodíku. S rostoucí mocností roste evapotranspirace a koncentrace Na a Cl se zvyšuje a jejich koncentrace jsou proto v Klokočských skalách vyšší. V Klokočských skalách jsou vyšší také koncentrace křemíku a hliníku. Vyšší jsou i koncentrace železa, kde je mocnost půdního pokryvu větší. Naopak neexistuje vztah mezi mocností nenasycené zóny a chemickým složením vody (Bruthans a Schweigstillová, 2009).

Studiem chemického složení vod z nenasycené zóny pískovců a hmotnostními toky rozpuštěných látek se na lokalitě Klokočské skály zabýval Mikuš (2012). Bylo měřeno chemické složení srážek, podkorunových srážek a půdní a skapové vody. Nejzastoupenějším iontem byly ve skapových vodách sírany s průměrnou koncentrací 27.2 mg/l. Koncentrace dusičnanů klesá do podloží a ve skapových vodách je nejnižší. Dochází ke spotřebování dusičnanů vegetací dříve, než se vody infiltrují do pískovce. Koncentrace sodíku se od srážkových vod, kde jsou nejnižší zvyšují a u vod skapových dosahují nejvyšších koncentrací. Naopak draslík vykazuje opačný trend, kdy jsou koncentrace ve skapových vodách i o řád nižší, než ve vodách srážkových a půdních a vykazují zřetelnou sezonní cykličnost dle vegetačního cyklu. Draslík se hlavně na podzim uvolňuje z tlejícího listí a dostává se do vody, kde je rychle konzumován kořeny a dostává se zpět do vegetace. Proto je v půdních vodách vyšší koncentrace draslíku než ve skapových vodách, kde už je vyčerpán. Vyšší koncentrace vápníku, než ve skapových vodách byly zachyceny ve vodách srážkových. Atmosférické srážky jsou tak zdrojem vápníku a ten je později odebírán vegetací a jeho koncentrace klesají. Zbylý vápník, který se dostane do pískovcového masivu se pak podílí na tvorbě solí. Koncentrace hliníku se

ve srážkových vodách pohybovaly pod měřitelnou hranicí, v půdních vodách byly nepatrně vyšší. Velmi vysokých koncentrací však dosahovaly u vod skapových. Koncentrace rozpuštěného křemíku se postupně od srážkových vod zvyšují a nejvyšších koncentrací dosahují v půdních vodách. Ve skapových vodách koncentrace mírně klesá, může docházet ke srážení různých forem křemene (opál, chalcedon) díky odparu vody v blízkosti povrchu. Nejvyšší koncentrace železa byly naměřeny v půdních vodách, kde je vysoký obsah huminových látek, vyšší než u hlubších skapových vod. V hlubších zónách pískovce je koncentrace železa menší, protože může v přípovrchových partiích docházet ke srážení oxihydroxidů železa.

6.2 Studium povrchové eflorescence

Mimo studium skapových vod z nenasycené zóny pískovců bylo realizováno i několik výzkumů zaměřených na srážení a krystalizaci solí na povrchu pískovců, které se mohou významně podílet na zvětrávání a degradaci horniny. Výskyt eflorescence je poměrně rozšířený fenomén na povrchu hlavně jemnozrnných pískovců, zejména v místech, kde se tvoří převisy. Kyselá atmosférická depozice je jedním z hlavních faktorů, podílejících se na tvorbě a složení eflorescence (Schweigstillová a Hradil, 2007; Vařilová et al., 2011b).

Na základě přibližně 200 vzorků ze severozápadní části české křídové pánve je vysrážená eflorescence dominantně tvořena sádrovcem a K-alumem (Soukupová et al., 2002).

V rámci následujícího výzkumu byl realizován také evaporační experiment pro stanovení saturačních indexů jednotlivých fází (Schweigstillová a Hradil, 2007). Při výparu se vždy jako první začal srážet sádrovec, naopak fáze obsahující dominantně hliník zůstávají většinou daleko od rovnovážného stavu, vzhledem k malému obsahu hliníku v atmosférických srážkách. Jak ukazuje tabulka č. 5, z hliníkem bohatých fází je nejblíže rovnovážnému stavu K-alum, především díky mobilizaci Al v hornině vlivem migrace kyselých srážek. Pokud dojde při velmi nízkém pH k loužení alumosilikátů, pak se Al-sole, především K-Alum, také vysráží, protože dojde k nárůstu koncentrací Al z rozpuštěných alumosilikátů a vody se stanou hliníkem přesycené. Přítomnost sádrovce se ukazuje jako nejpravděpodobnější i přesto, že pískovec s jílovitou základní hmotou neobsahuje výraznější koncentrace Ca, což dokazuje, že přínos Ca z atmosférických srážek je dostatečný.

Tab. 5 výsledky simulace výparu v programu PHREEQC. Saturační Index (SI) před (1) a po (2) simulaci (Schweigstillová a Hradil, 2007 in Hartel, 2007)

fáze	sádrovec		anhydrit		alunit		K-alum		gibbsit	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
SI	-4.86	0.69	-5.11	0.46	-4.41	-12.38	-15.07	-4.17	-0.84	-10.34

Hlavní iontové formy SO_4 a Ca, které tvoří sledované sole a minerály pocházejí z kyselých srážek a Al z interakce voda-hornina, stejně jako ve výše zmíněných studiích. Pozitivní korelace Ca-SO_4 (r = 0,65), indikuje stejný zdroj těchto iontů z atmosférických srážek a jejich silnou vzájemnou závislost (Schweigstillová a Hradil, 2007).

Podrobnou studií mineralogie eflorescence z lokality Pravčická brána toto složení solí potvrdila Vařilová et al. (2011b). Eflorescence je tvořena komplexem několika krystalických fází, z nichž dominuje sádrovec, který je doprovázen K-alumem. Dále je v malé míře zastoupen tschermigit ($NH_4Al(SO_4)_2.12H_2O$), alunit ($K(Al_3(SO_4)_2(OH)_6)$, natroalunit ($NaAl_3(SO_4)_2(OH)_6$), alunogen, Na-alum ($NaAl(SO_4)_2.12H_2O$) a další. Zcela tak dominují síranové formy. Zdrojem síry je v minulosti intenzivní spalování uhlí. Oxidace pyritu může být na základě izotopových studií a rozdílnému signálu vyloučena (Schweigstillová et al., 2009; Přikryl et al., 2004).

7. Výsledky a diskuse

V této části práce se věnuji vlastním výsledkům chemických analýz a geochemického rovnovážného modelování vod odebraných z nenasycené zóny pískovců. Nejprve se věnuji průběhu odběru vod z jednotlivých lokalit a měření nasákavosti pískovce. Dále se zvlášť věnuji vodám z kvádrových pískovců a z arkózových permokarbonských pískovců v Kralupech nad Vltavou, protože jde o vody z odlišného prostředí a značně odlišné od vod z ostatních křídových lokalit. Pro přehlednější tok textu jsem v rámci křídových vod oddělil na základě odlišného chemismu také lokalitu Mladějov_1b a Adršpašské skály. Interpretovány jsou také výsledky chemických analýz skapových vod. Na závěr se věnuji geochemickému modelování speciace hliníku a evaporačnímu modelování, kdy jsem stanovil saturační indexy k různým fázím, na základě odlišného složení vod a jsou také interpretovány výsledky chemického složení odebrané eflorescence ze 2 lokalit.

7.1 Odběr vod z nenasycené zóny pískovců

Výtěžnost v čase při použití 60 ml odběrné stříkačky na jednotlivých lokalitách shrnuje tabulka č. 6. Je vidět, že se možnosti odběru vody z různých lokalit velmi liší. Teplické skály jsou velmi vydatná lokalita, kde byl díky velmi vlhkému a studenému klimatu, které panuje na dně údolí, odběr velmi rychlý a jednoduchý. Ostrovské a Adršpašské skály byly také velmi vhodné pro odběr vody, hlavně díky severní expozici, kdy je skalní výchoz většinu dne ukryt před slunečním svitem, a i zde jsou skalní výchozy poměrně vlhké. Lužické hory, Mladějov a Klokočské skály nejsou již tak ukryté nebo zakleslé lokality, mají západní až jihozápadní expozici. I zde však byl odběr možný v poměrně krátkém intervalu do 1 týdne, dokud nedošlo k tak významnému vyschnutí skal, až byl odběr přerušen. Lokalita Kralupy nad Vltavou je pro odběr vadózní vody s použitím Rhizonu nejméně vhodná. Může to být dáno charakterem pískovce, který může obsahovat větší množství tmele a mít nižší efektivní porozitu, a pro vodu může být proto hůře průstupný, dále východní expozicí, kdy do výchozů svítí většinu dne slunce a skály jsou poměrně suché.

Tab. 6 Čas potřebný k naplnění odběrné stříkačky na jednotlivých lokalitách.

lokalita	čas pro naplnění 60 ml
Teplické skály	5-10 min
Ostrovské skály	1-2 h
Adršpašské skály	8-12 h
Lužické hory	první dny
Mladějov	do 1 týdne
Klokočské skály	do 1 týdne
Kralupy n. Vlt.	týdny

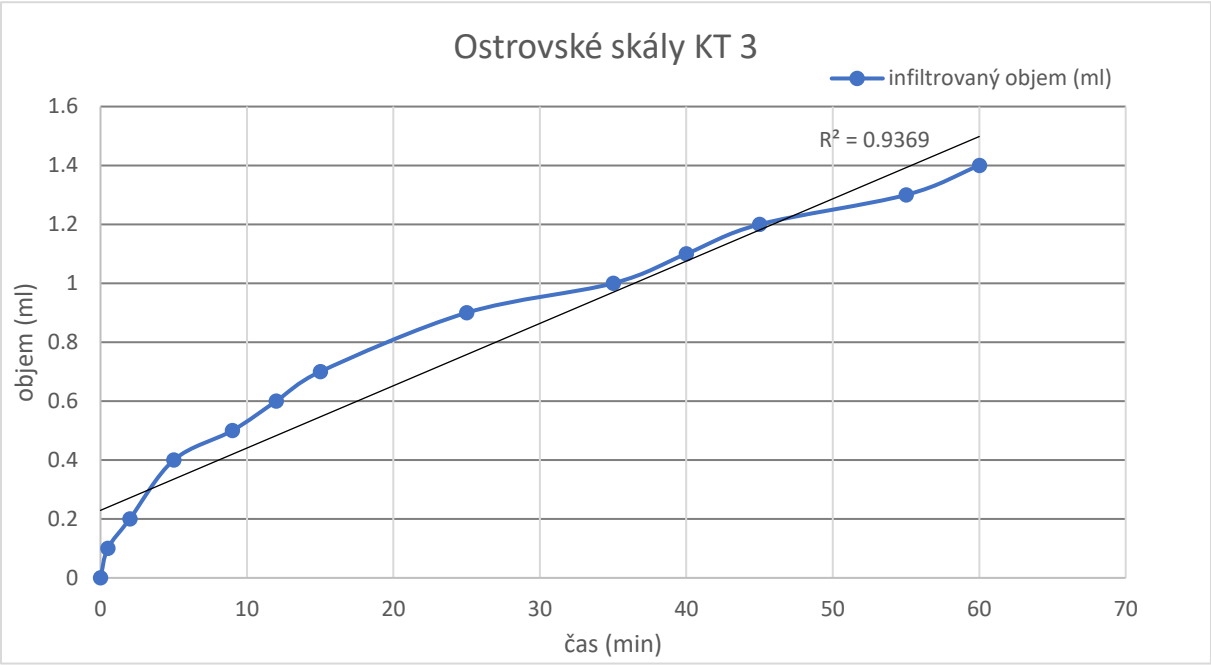
Během období vzorkování byl odběr vždy možný především na jaře a na podzim. Díky nižším teplotám a většímu množství srážek, než v létě byly skály více nasyceny vodou a pomaleji vysychaly. Toto bylo možné nejlépe pozorovat na lokalitě Mladějov_1a, kdy byl celý výchoz v jarních a podzimních měsících intenzivně porostlý mechy a na omak velmi vlhký, zatímco v létě zcela vyschl a vegetace ubylo. Detailní pohled na mechem porostlý pískovec je na obrázku č. 21.

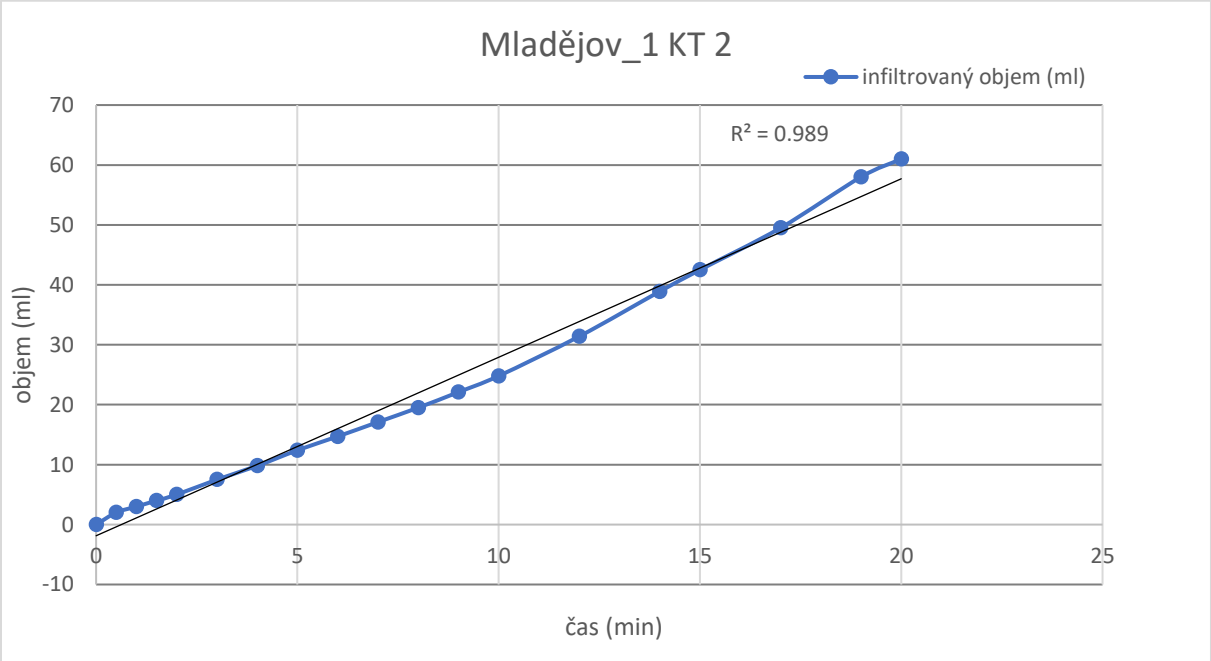
Obr. 21 Detail výchozu, který je díky dostatečné vlhkosti porostlý silnou vrstvou mechu

Odběr vod byl několikrát přerušen hlodavci, kteří rozkousali sací trubičku, která musela být při plánovaném odběru vyměněna a odběr vzorku se díky tomu zkomplikoval. Jak bylo řečeno v metodice, pokud dojde k vysušení horniny, funkce rhizonu by se měla přerušit a po opětovném zvlhčení obnovit. Bohužel jsem zjistil, že se funkce rhizonu neobnoví. Při přerušení sání dojde k vyprázdnění sací trubičky do sběrné stříkačky, sací trubička vyschne a vytvořený podtlak zmizí. Dojde-li k opětovnému zvlhčení pískovce, rhizon již nepůsobí sací tlak a odběr proto nepokračuje.

7.2 měření nasákavosti pískovce

Nasákavost pískovce byla měřena na lokalitách Ostrovské skály a Mladějov_1. Obě lokality se od sebe množstvím infiltrované vody do pískovce výrazně liší. Na lokalitě Ostrovské skály, kde je na povrchu pískovce v porovnání s lokalitou Mladějov_1 vyvinutá biogenní skalní kúra ve větším rozsahu, je průměrná rychlost infiltrace 1,3 ml/hod. Pokud je skalní kúra již značně železitá, průměrná rychlost infiltrace klesá pod 0,6 ml/hod. Na lokalitě Mladějov_1 byla průměrná rychlost infiltrace v místě, kde skalní kúra chybí 213 ml/h a v místě vyvinuté biogenní skalní kúry 16,5 ml/hod (kompletní výsledky viz příloha 1). Průběh infiltrace je pro obě lokality v podobě součtové křivky na obrázku č. 22, připevněné Karstenovy trubice na obrázku č. 23, kde je také patrný rozdíl v přítomnosti povrchové kúry na pískovci. Skalní kúra tak až o tři řády zpomaluje kapilární nasákavost a snižuje průnik vlhkosti do pískovcového masivu. Současně může zpomalovat pohyb vody z masivu k povrchu a tím zvyšuje v blízkosti povrchu vlhkost. Snížená míra infiltrace skrz biogenní skalní kůru je způsobena zejména hydrofobicitou organické hmoty (Shirtcliffe et al., 2006; Slavík et al., 2017)





Obr. 22 Časový průběh infiltrace pomocí Karstenovy trubice. Rychlost infiltrace je v obou případech lineární

Obr. 23 Umístěné Karstenovy trubice na lokalitě Ostrovské skály (vlevo) a Mladějov_1 (vpravo).

7.3 Vody z nenasycené zóny křídových pískovců

V této kapitole jsou zpracovány výsledky z lokalit kvádrových pískovců v České křídové pánvi mimo lokalit Mladějov_1b a Adršpašské skály, které se od ostatních lokalit liší vyšším pH a zvýšenými koncentracemi některých prvků.

7.3.1 Ostrovské skály, Lužické hory, Klokočské skály, Mladějov_1a, Teplické skály

Vody odebrané z nenasycené zóny křídových pískovců mají pH mezi 3,6-4,9, nízkou konduktivitu 38-204 uS/cm a mineralizaci 17-95 mg/l. Odebrané vody jsou výrazně nabohaceny rozpuštěnými látkami oproti atmosférickým srážkám. Souhrnné výsledky chemických analýz vadózních vod odebraných rhizony ukazuje tabulka č. 7 (kompletní výsledky viz příloha 1). Graficky jsou spolu se skapovými vodami zobrazeny v podobě Piperova diagramu na obrázku č. 24. Piperův diagram ukazuje v trojúhelníkových grafech koncentrace kationtů a aniontů, které jsou následně promítnuty výše do kosočtverečného diagramu. Dle umístění v Piperově diagramu je možné odlišit různé hydrochemické facie. V odebraných vodách dominují sírany, chloridy a vápník a v Piperově rozdělení spadají převážně do silně kyselých vod kalcium-chloridového typu. Protože Piperův diagram nezachycuje hliník, je na obrázku č. 25 v trojúhelníkovém grafu zobrazen spolu s dalšími

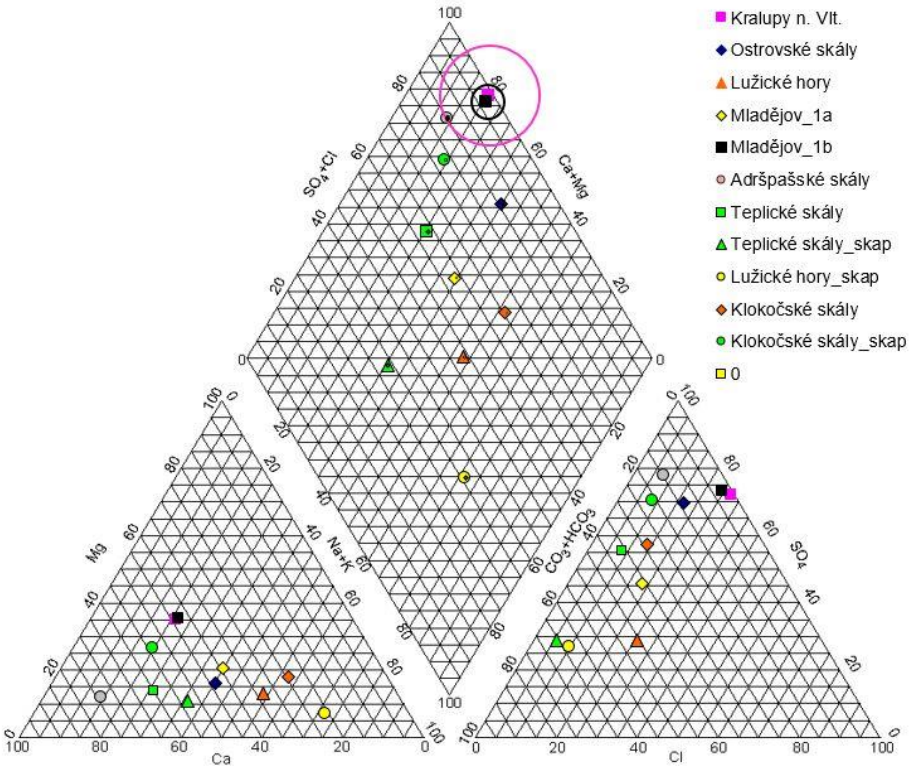
kationty. Je vidět, že přibližně v polovině případů se hliník mezi kationty významně podílí na složení vod a dané vody pak představují hydrochemický typ Al-Ca-SO_4.

Koncentrace vápníku se pohybují mezi 0,7-7 mg/l. Koncentrace hořčíku jsou poměrně vyrovnané, 0,2-1 mg/l. Koncentrace hliníku kolísají mezi 0-3,2 mg/l, křemíku 4,2-7,9 mg/l. Vody jsou hliníkem a křemíkem oproti srážkovým vodám nabohaceny v průměru 100x. Koncentrace sodíku 0,6-7,8 mg/l a draslíku 0,9-3,2 mg/l jsou spolu s koncentracemi ostatních prvků srovnatelné s koncentracemi zjištěnými Bruthansem a Schweigstillovou (2009), Vařilovou et al. (2011a) a Navrátilem et al. (2013).

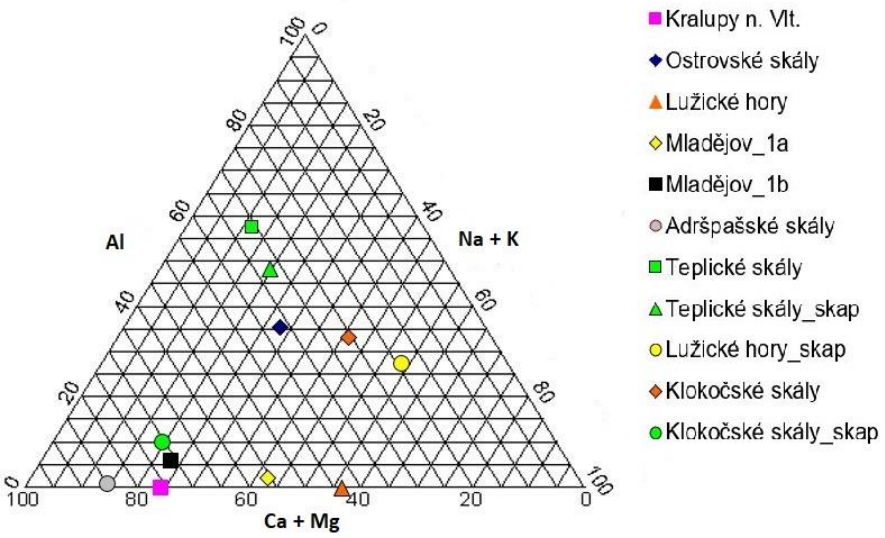
Tab. 7 souhrnné výsledky chemických analýz. K (Kralupy n.Vlt.), O (Ostrovské skály), L (Lužické hory), M_1a (Mladějov_1a), M_1b (Mladějov_1b), A (Adršpašské skály), T (Teplické skály), Kl (Klokočské skály), N – nestanoveno, * hodnoty spočítané v programu PHREEQC, kdy nebyl k dispozici konduktometr.

	Padera 2017							
	K	O	L	Kl	M_1a	M_1b	A	T
pH	5,7	3,7	4,7*	4,3	4,9	5,7	6,2	4,1
kond (uS/cm)	1936	204	38*	78	70,9	814	151	85,9
TDS (mg/l)	1639	95,2	25,72	35,50	44,4	681,3	90,6	31,8
SO_4^{2-} (mg/l)	763	39,8	4,94	15,60	9,88	257,1	42,1	12,10
NO_3^- (mg/l)	26,0	13,8	9,85	2,22	12,1	109	6,61	5,95
Al (mg/l)	0,00	3,17	0,00	2,02	0,11	4,73	0,12	2,84
Ca^{2+} (mg/l)	167	4,40	2,15	1,77	3,26	62,8	18,1	2,19
Na^+ (mg/l)	41,0	3,78	2,57	3,05	1,88	13,6	3,03	0,60
Cl^- (mg/l)	211	7,05	3,25	2,77	2,97	63,0	3,08	1,38
K^+ (mg/l)	87,4	1,56	2,44	2,90	3,23	37,6	1,59	0,85
Mg^{2+} (mg/l)	81,2	0,98	0,52	0,79	1,03	31,2	1,81	0,31
F^- (mg/l)	0,00	0,84	0,27	0,00	0,35	1,14	0,00	0,18
Fe_{tot} (mg/l)	0,00	0,42	0,31	0,59	0,24	4,27	0,00	1,22
Si (mg/l)	7,10	6,30	N	7,85	7,48	13,9	6,10	6,45
Sr (mg/l)	1,00	0,06	0,02	N	0,05	0,47	0,12	0,00
Mn (mg/l)	0,50	0,15	1,06	N	0,66	4,01	0,00	0,09

Hliník je nejvíce zastoupeným kationtem (meq/l) na lokalitách Ostrovské skály, Klokočské skály a Teplické skály, vápník je nejvíce zastoupeným kationtem (meq/l) na lokalitě Mladějov_1a a sodík na lokalitě Lužické hory. Hořčík a Draslík se významněji podílí na složení vod jen na lokalitě Mladějov_1a.



Obr. 24 Piperův diagram. Kružnice okolo bodu představují míru mineralizace.



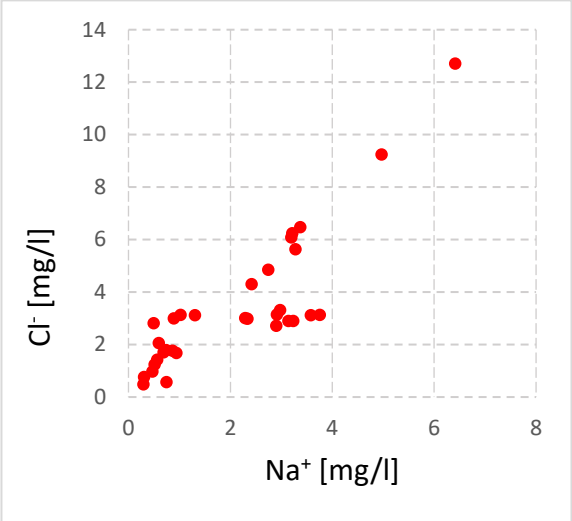
Obr. 25 Trojúhelníkový diagram Al – Ca+Mg – Na+K zachycující zastoupení hliníku v odebraných vodách.

Koncentrace síranů se pohybují mezi 3,4-39,8 mg/l, dusičnanů 2,2-13,8 mg/l a chloridů mezi 1,4-7 mg/l. Opět jsou to hodnoty srovnatelné s výsledky Bruthanse a Schweigstillové (2009), Vařilové et al. (2011a) a Navrátila et al. (2013). Nejzastoupenějším aniontem (meq/l) jsou sírany na lokalitách Ostrovské skály, Klokočské skály, Mladějov_1a a Teplické skály, dusičnany dominují na lokalitě Lužické hory. Chloridy se významněji podílí na složení vody na lokalitě Klokočské skály. V měřitelných koncentracích byly na několika lokalitách zachyceny fluoridy, které se však na složení vod významněji nepodílejí.

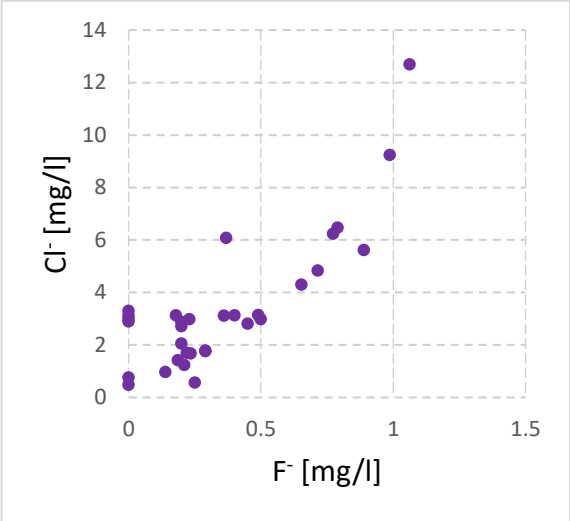
Amoniak nebyl zachycen nad detekčním limitem 0,05 mg/l v žádném ze vzorků. Kovové prvky měď a olovo nebyly nad detekčním limitem zachyceny v žádném vzorku, zinek se ve všech vzorcích objevuje v koncentracích do 0,3 mg/l a může pocházet z plastových vzorkovnic, ve kterých je obsažen.

Nejvyšší pozitivní korelace (vyjma lokalit Mladějov_1b, Adršpašské skály a Kralupy nad Vltavou) je mezi chloridy a sodíkem (r=0,85) a chloridy a fluoridy (r=0,81) (obr. č. 26 a, b). Společným zdrojem chloridů a sodíku jsou atmosférické srážky, na což poukázal také Bruthans a Schweigstillová (2009) se vzájemnou korelací pro Na-Cl r=0,89. Naopak Vařilová et al. (2011a) tuto vzájemnou závislost nezaznamenala a jako možný dodatečný zdroj nabízí aplikaci posypových solí v zimě, díky čemuž možnost vyšší korelace mizí.

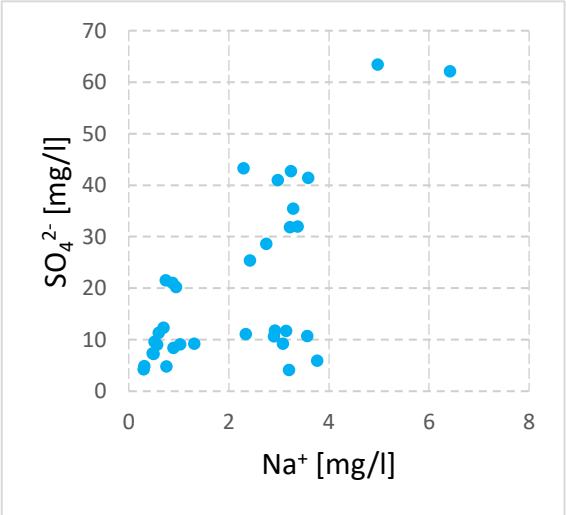
Koncentrace síranů vykazují velmi těsnou pozitivní korelaci s koncentracemi sodíku (r=0,73) a chloridů (r=0,71) (obr. č. 26 c, d). Pozitivní korelace mezi sírany a vápníkem a sírany a hořčíkem (shodně r=0,65) potvrzuje, že významná část koncentrací Ca a Mg, které spolu vzájemně také pozitivně korelují (r=0,64), může pocházet z emisí odsířených elektráren a zdrojem jsou atmosférické srážky (Fišák et al. 2004; Vařilová 2011a). Pozitivně korelují sírany s dusičnany, což potvrzuje jejich společný původní zdroj z atmosférických srážek, kterým je spalování fosilních paliv (Vařilová et al., 2011a). Absence korelace mezi sírany a draslíkem může být výsledkem biologické aktivity nebo vymývání síranů z nenasycené zóny. Absence korelace může být dána také tím, že hlavní srážené sole jsou sádrovec a alumy a o síru se tedy dělí jak vápník, tak draslík a poměr je u každého vzorku jiný. Proto pokud korelujeme SO_4 vůči Ca+K, již vychází poměrně vysoká pozitivní korelace (r=0,61). Kompletní hodnoty korelace mezi ionty jsou zobrazeny v tabulce č. 8.



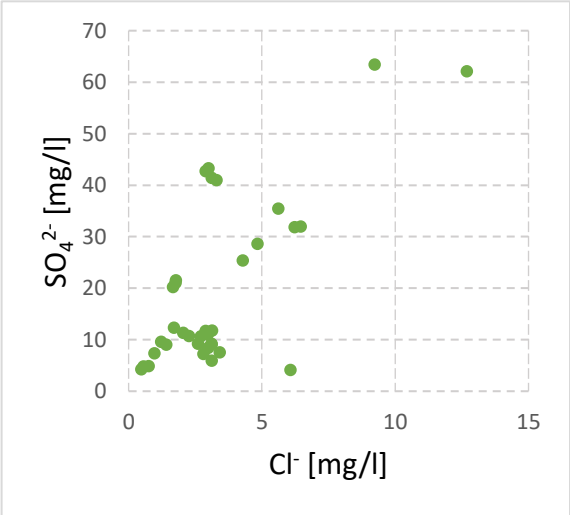
(a)



(b)



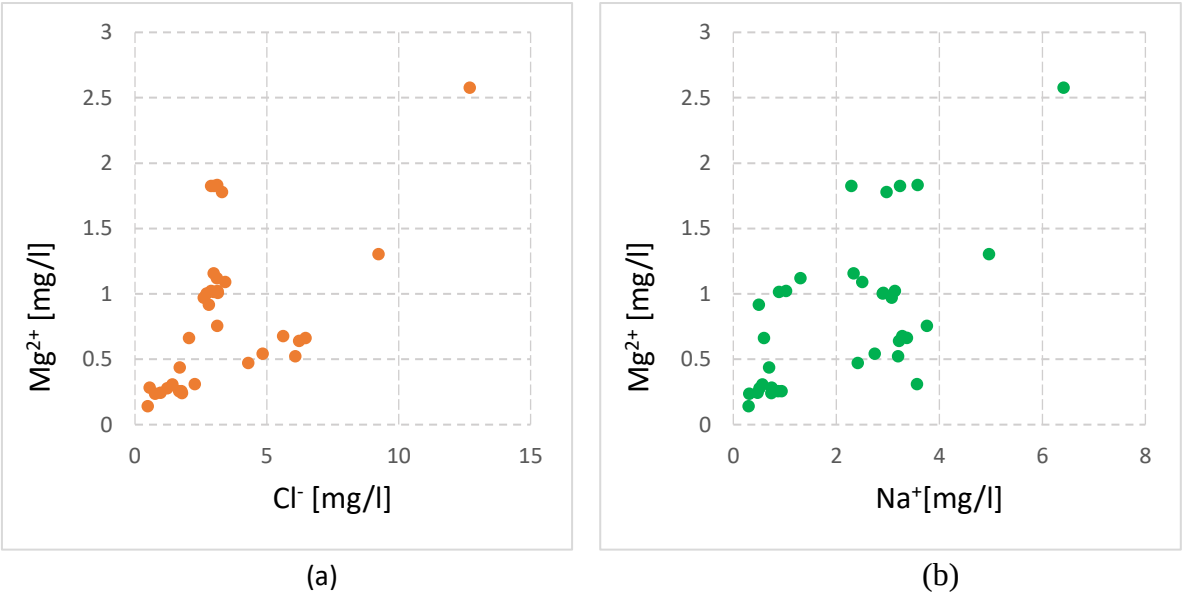
(c)



(d)

Obr. 26 vztah vzájemné koncentrace chloridů a sodíku (a), chloridů a fluoridů (b), síranů a sodíku (c), síranů a chloridů (d)

Zvýšené pozitivní korelace dosahují ionty sodíku a chloridů s hořčíkem (obr. č. 27 a, b). Nabízí se přísun hořčíku z jiných zdrojů, např. loužení z vegetace nebo vysrážených hořečnatých solí (Vařilová et al., 2011a) nebo přítomnost významnějších množství mořské NaCl v atmosférických srážkách (Fišák et al., 2004).



Obr. 27 vztah vzájemné koncentrace hořčíku a chloridů (a) a hořčíku a sodíku (b)

Naopak negativní korelace panuje mezi železem a všemi ionty vyjma hliníku. Jde však o hodnoty blízké nule, a tak je vzájemná závislost slabá. Obdobně i hodnoty korelačního koeficientu pro mangan jsou ve vztahu ke všem iontům blízké nule. Mangan významně nekoreluje s žádným z iontů. Vysvětlením může být přítomnost a různá distribuce organického odpadu z vegetace, kdy se mangan může vyluhovat a ovlivňovat tak vztahy mezi ionty (Fišák et al., 2004).

Silná vzájemná korelace mezi hliníkem a vápníkem v atmosférických vodách, na kterou poukazuje Vařilová et al. (2011a) s tím, že se může jednat o hliník, který je přítomný v prachu a pochází tak spolu s vápníkem ze stejného zdroje, odebrané vadózní vody nevykazují. Je tak zřejmé, že hliník pochází čistě z horninového prostředí.

Tab. 8 srovnání korelačních koeficientů rozpuštěných látek ve vodách z nenasycené zóny (bez lokalit Mladějov_1b, Adršpašské skály a Kralupy nad Vltavou). Tučně jsou zvýrazněné těsné korelace, podtrženy jsou velmi těsné korelace mezi ionty.

	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	NO3	SO4	Al	Mn	Fe
Na											
K	0.36										
Ca	0.39	0.02									
Mg	**0.64**	0.46	**0.64**								
F	**0.53**	0.17	0.49	0.13							
Cl	**<u>0.85</u>**	0.27	0.22	**0.56**	**<u>0.81</u>**						
NO3	**0.65**	0.38	0.09	0.45	**0.64**	**0.68**					
SO4	**<u>0.73</u>**	-0.10	**0.65**	**0.65**	0.45	**<u>0.71</u>**	0.37				
Al	0.27	-0.02	-0.04	0.14	0.39	0.45	0.21	0.47			
Mn	-0.14	0.35	-0.24	-0.04	0.02	-0.13	0.32	-0.34	-0.20		
Fe	-0.33	-0.24	-0.16	-0.27	-0.09	-0.15	-0.11	-0.19	0.16	-0.17	

Při dopadu atmosférických srážek se běžně pH díky pufračním procesům zvýší. Na studovaných lokalitách je ale vzhledem k nízkému obsahu v prostředí písčitých půd a pískovců pufrační kapacita nízká. Nižší pH vod z nenasycené zóny je dáno především rozpouštěním DOM v půdě. Zdrojem DOM jsou například mechy, houby, lišejníky a v místech, kde tyto chybí pak DOM pochází z vegetačního spadu. DOM může svým vlivem na pH výrazně přispět ke srážení nebo rozpouštění alumosilikátů, které se progresivně uplatňuje s klesajícím pH. Současně se uplatňují procesy nitrifikace, kdy dochází k oxidaci amoniaku a dalšímu poklesu pH. (Edmunds et al., 1992).

Hlavním zdrojem vápníku jsou atmosférické srážky, kdy před odprašněním provozů a odsíření elektráren byly jeho koncentrace výrazně vyšší než dnes. Dále je to rozpouštění sádrovce z cementační matrix a z vysrážené eflorescence. Vstup z těchto fází je dnes pravděpodobně významnější, než vstup ze srážek, kde je dnes vápník vzhledem k technologickým úpravám stále méně zastoupen. Hlavním zdrojem hořčíku je pravděpodobně prach z atmosférické depozice, dále se může do vody dostávat z rozpouštění hořečnaté sole boussingaultitu ($(NH_4)_2(Mg(H_2O)_6(SO_4)_2)$), mangan může být dále spolu s železem obsažen ve vodě z rozpouštění Fe-Mn krusty a cementace v pískovci (Bruthans a Schweigstillová 2009; Vařilová et al. 2011a). Bazické kationty (Na, K, Ca, Mg) mohou také pocházet z rozpouštění silikátů, ve kterých jsou v různých modifikacích obsaženy.

Zvýšené koncentrace hliníku jsou běžné i pro kyselé půdní roztoky z jiných pískovcových oblastí ve světě. V oblasti severozápadního Německa byly v kyselých roztocích z písčitých půd naměřeny koncentrace hliníku mezi 2,5-12,2 mg/l a ve Velké Británii ve skapových vodách z pískovců 10-20 mg/l (Edmunds et al., 1992; Meesenburg et al., 1995). Podobné výsledky přinesli Bruthans a Schweigstillová (2009) z Českého ráje s koncentracemi hliníku 0,1-5,9 mg/l a křemíku 0,2-7,7 mg/l a Navrátil et al. (2013) z Českosaského Švýcarska, kde hliník kolísá mezi 1,6-8,1 mg/l a křemík mezi 1,9-5,6 mg/l. Vysoké koncentrace a mobilita hliníku v roztocích z nenasycené zóny z prostředí, kde je nízký obsah vápníku jsou způsobeny nízkou nebo chybějící kyselinovou neutralizační kapacitou, danou zejména absencí karbonátů v půdě, které při rozpouštění pohlcují H^+ ionty (Kjoller et al., 2004). Příspěvek hliníku z atmosférické depozice je ve srovnání s koncentracemi v odebraných vodách zanedbatelný (Bruthans a Schweigstillová, 2009). Hlavními zdroji je, jak už bylo výše uvedeno, loužení hliníku z přítomných alumosilikátů, z kaolinitu obsaženého v pískovcové matrix a z vysrážených solí. Rozpouštění kaolinitu za vzniku kyseliny křemičité popisuje rovnice (1) a rozpouštění K-alumu rovnice (2). Velmi nízké pH, přítomnost rozpuštěných organických látek a vysoká koncentrace síranů a fluoridů se významně podílejí na těchto procesech (Vařilová et al., 2011a).

$$Al_2Si_2O_5(OH)_4 + 6H^+ \rightarrow 2Al^{3+} + 2H_4SiO_4 + H_2O \qquad (1)$$

$$KAl(SO_4)_2 \,.\, 12H_2O \rightarrow Al^{3+} + K^+ + 2SO_4^{2-} + + 12H_2O \qquad (2)$$

Z rovnice (1) vyplývá, že také křemík ve formě kyseliny křemičité je ve vodách obsažen především díky jílovým minerálům v pískovci a vstup z atmosférických srážek není významný.

Vysoké koncentrace síranů pocházejí z atmosférických srážek, díky čemuž následně dochází k vysrážení sádrovce a K-alumu. Tyto a další méně zastoupené síranové formy jsou výsledkem vstupu síranů do prostředí z kyselé atmosférické depozice (ve formě SO_2), na což ukazuje i izotopový signál síry z dřívějších studií (Navrátil et al., 2013).

Dusičnany vstupují z atmosférických srážek do prostředí ve formě oxidů dusíku NO_x a amoniaku, kde se následně uplatňuje oxidace amoniaku (rovnice (3) a (4)) a dalších organických sloučenin (rovnice (5)). Tyto procesy dodávají do roztoků anionty, které přispívají k dalšímu poklesu pH (Vařilová et al., 2011a; Navrátil et al. 2013).

$$2NH_4^+ + 3O_2 \rightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+ \quad (3)$$

$$2NO_2^- + O_2 \rightarrow 2NO_3^- \quad (4)$$

$$R - CH_2NH_2 + 3O_2 \rightarrow NO_3^- + RCOO^- + 2H^+ + H_2O \quad (5)$$

Absence amoniaku naznačuje jeho kompletní oxidaci na dusičnany. Dle Bruthanse a Schweigstillové (2009) v oblasti Besedických skal byly koncentrace amoniaku ve skapových vodách nižší než ve vodách srážkových, což potvrdil i Navrátil et al. (2013), který ve srážkových vodách v Českosaském Švýcarsku změřil koncentraci 1 mg/l a ve skapových vodách 0,2 mg/l. Pokles koncentrací amoniaku po infiltraci může být způsoben biologickou aktivitou a redoxními procesy. Pokud se amoniak nachází ve zvýšených koncentracích, může tvořit spolu s draslíkem alumy v eflorescenci.

Chloridy je možné pro jejich konzervativní chování využít jako indikátoru pro stanovení koncentrace rozpuštěných iontů v závislosti na evapotranspiraci (Bruthans a Schweigstillová 2009). Vody z pískovců jsou oproti srážkovým vodám o chloridy výrazně nabohaceny a jejich vzrůstající koncentrace jsou výsledkem evapotranspiračních procesů v průběhu infiltrace do horninového prostředí. Následně se už jejich koncentrace nezvyšují, protože pískovec neobsahuje žádné významné zdroje chloridů, ze kterých by se mohly do prosakující vody rozpouštět.

Některé lokality vykazují zvýšenou koncentraci fluoridů, které mohou být ve vodě z rozpouštění minerálu fluoritu (CaF_2), na což by ukazovaly i výsledky geochemického modelování, které je diskutováno níže.

7.3.2 Mladějov_1b a Adršpašské skály

Lokalita Mladějov_1b se od ostatních liší vyšším pH 5,7. Voda má také ve srovnání s ostatními lokalitami a zejména s přilehlou lokalitou Mladějov_1a výrazně vyšší konduktivitu 814 uS/cm a mineralizaci 681,3 mg/l, oba parametry jsou přibližně 10x zvýšené. Vysoké jsou také koncentrace všech rozpuštěných iontů. Koncentrace iontů z lokalit Mladějov_1a a Mladějov_1b jsou v tabulce č. 9, výsledky z Adršpašských skal jsou výše v tabulce č. 7 s výsledky z ostatních lokalit.

Z kationtů jsou na lokalitě Mladějov_1b zvýšené koncentrace hliníku (43x), hořčíku (30x), vápníku (19x), železa (18x), draslíku (12x), stroncia (9x), sodíku (7x) a manganu (6x) vůči lokalitě Mladějov 1_a. Z aniontů vykazují největší nárůst sírany, o které je voda obohacena 26x. Dále jsou vyšší koncentrace chloridů (21x), dusičnanů (9x) a fluoridů (3x).

Tab. 9 porovnání rozdílného chemického složení z lokality Mladějov_1

	Mladějov_1a	Mladějov_1b
pH	4,9	5,7
kond (uS/cm)	70,9	814
TDS (mg/l)	44,4	681,3
SO_4^{2-} (mg/l)	9,88	257,1
NO_3^- (mg/l)	12,1	108,9
Al_{tot} (mg/l)	0,11	4,73
Ca^{2+} (mg/l)	3,26	62,75
Na^+ (mg/l)	1,88	13,62
Cl^- (mg/l)	2,97	63,02
K^+ (mg/l)	3,23	37,64
Mg^{2+} (mg/l)	1,03	31,22
F^- (mg/l)	0,35	1,14
Fe_{tot} (mg/l)	0,24	4,27
Si (mg/l)	7,48	13,87
Sr (mg/l)	0,05	0,47
Mn (mg/l)	0,66	4,01

Vápník je nejvíce zastoupeným kationtem následovaný hořčíkem (meq/l). Hliník, i přesto, že jsou jím vody oproti lokalitě Mladějov_1a nabohaceny nejvíce, není vzhledem k vysokým koncentracím ostatních iontů významně zastoupen. Z aniontů dominují sírany, následovány dusičnany a chloridy. Vysoké koncentrace vápníku a hořčíku mohou pocházet z rozpouštění karbonátů, vysrážených na povrchu pískovce. Ten může být z části tvořen Mg-kalcitem (Bruthans et al., 2012).

Nejvyšší koncentrace hliníku 4,73 mg/l ze všech lokalit jsou přítomny i přesto, že vody mají poměrně vysoké pH a obsahují velké množství vápníku, který může pocházet z karbonátů, které mají schopnost mobilitu hliníku tlumit (Navrátil et al., 2013).

Obdobně vysoká je také koncentrace železa 4,27 mg/l. Jansen et al. (2005) experimentálně ukázal, že koncentrace hliníku a železa zůstávají relativně nízké při pH > 4,5,

zatímco významně rostou při pH < 4. Stejná závislost platí i v případě koncentrací hliníku a DOM – při vyšších koncentracích DOM a pH < 4 byla koncentrace hliníku vyšší než při pH > 4,5 a malé koncentraci DOM. U vod z lokality Mladějov_1b je ale situace opačná a při srovnání s ostatními lokalitami se pH s rostoucí koncentrací hliníku i železa zvyšuje. Nabízí se možnost, že je obsah hliníku silně ovlivněn DOM, který může být vzhledem k velkému obsahu dusičnanů ve vysokých koncentracích.

Spolu se sírany (257,1 mg/l) dosahuje vysoké koncentrace vápník (62,8 mg/l) a dle velmi vysoké korelace (r=0,92) na lokalitě Mladějov_1b mohou být silně provázány (korelováno jen 8 vzorků odebraných vod z této lokality a vyšší míru korelace vykazují téměř všechny ionty. Proto zde další vzájemné korelace vzhledem k malému počtu vzorků neuvádím). To může podporovat předpoklad rozpouštění vysráženého sádrovce na povrchu pískovce, které probíhá kongruentně (ionty přechází do roztoku v poměru 1:1) a proto jsou oba rozpuštěné ionty ve zvýšených koncentracích. Rozpouštěné ionty mohou přecházet hlouběji do pískovce a zvyšovat koncentraci v odebíraných vodách. Vzorkované místo v jeskyni (obr. č. 28) obsahuje významné množství vysrážené eflorescence (obr. č. 29), která se v místě odběru na ostatních lokalitách vůbec nevyskytuje.

Obr. 28 Jeskyně na vzorkované lokalitě Mladějov_1

Obr. 29 Detail vzorkovacího místa Mladějov_1b s vysráženou eflorescencí na povrchu pískovce

Velmi vysoké koncentrace dusičnanů 109 mg/l naznačují vysokou míru znečištění organickým materiálem z povrchu nebo nabohacení výparem. Pravděpodobně probíhá intenzivní oxidace amoniaku (rovnice (4)), protože přínos organického materiálu zejména z povrchového vegetačního spadu předpokládám jako jeden z nejvyšších ze všech lokalit. Na vrcholu pískovcového masivu je hustý smrkový les a mocný půdní horizont do 1 m, porostlý mechy, kapradinami a borůvčím. Nedochází k běžnému poklesu pH, s největší pravděpodobností díky přítomnosti karbonátů, a proto pH neklesá na hodnoty blízké ostatním lokalitám. Podobné zjištění publikoval Fest et al. (2007), kdy se pH půdních písčitých roztoků v zemědělsky využívaných oblastech s hloubkou zvyšuje, protože během infiltrace a transportu je voda pufrována půdou.

Další možnou příčinou vyššího pH může být charakter vzorkovaného místa Mladějov_1b, které je umístěno v menší jeskyni. V jeskyních v minulosti docházelo ke srážení karbonátů (Bruthans et al., 2012). Výskyt karbonátů v jeskyních v Českém ráji je poměrně častý. Karbonáty mohou v jeskyních tvořit až 20 mm mocný pokryv na povrchu pískovců v různých vzdálenostech od vchodu do jeskyně. Jejich zdrojem mohly být v minulosti jemné sedimentární polohy prachovců a jílovců, nacházející se nad jeskyněmi, ze kterých se karbonáty

rozpuštěním dostaly do hlubších partií a následně došlo k vysrážení na stěnách jeskyně. (Bruthans et al. 2012).

Po vyčerpání zdroje karbonátů dochází v současnosti ke srážení hliníkem bohaté eflorescence na povrchu pískovce, což ukazuje na významnou změnu chemismu vod, kterou potvrzují i výsledky této práce. Pokud se prosakující voda dostane do kontaktu i s malým množstvím karbonátů, může docházet k pufraci roztoků, nárůstu pH a srážení Al. Vody v minulosti tedy měly díky obsahu karbonátů vyšší pH. Po vysrážení a vyčerpání karbonátů se díky infiltraci kyselých srážek voda nabohacovala sírany a docházelo k poklesu pH na hodnoty 4 a nižší, které jsou bohaté právě na sírany a hliník (Bruthans et al., 2012)

V jeskyni je také snížena intenzita výparu a v případě převažující difuse iontů z nakoncentrovaných vypařujících se roztoků u povrchu (které jsou ve velké míře přítomny) směrem do masivu může docházet k obohacení odebíraných vod. Tímto způsobem se mohou do hlubších partiích pískovce dostávat např. sírany z difuze nakoncentrovaných iontů proti směru přitékající vody k povrchu. Pokud je výpar intenzivní, lze očekávat, že se vše na povrchu vysráží. Pokud jde ovšem o jeskynní prostředí jako zde, může být výpar méně intenzivní a ionty mohou mít čas prostřednictvím difuze pronikat až několik cm od výparové fronty dovnitř do masivu. Při nárůstu síranových iontů díky výparu by současně došlo k poklesu pH, ovšem díky rozpouštění karbonátů se může držet na vyšších hodnotách.

Z výsledků měření nasákavosti pískovce s použitím Karstenovy trubice (obr. 23) v blízkosti vzorkovaného místa Mladějov_1b vyplývá, že pískovec, který v místě odběru není na povrchu kolonizován biogenní skalní kúrou, která zpomaluje kapilární nasákavost, je pro vodu poměrně dobře propustný i ve směru od povrchu dovnitř (Slavík et al., 2017). V případě velké vlhkosti a nízkého výparu, který v jeskyních panuje by se mohly rozpuštěné ionty do hlubších částí dostávat prouděním vsakované vody i bez nutnosti převažující difuse. Lineární rychlost vsakování (obr. 22) zde dosahuje v průměru 183 ml/hod.

Hlavní faktory, vymezující srážení a rozpouštění solí jsou množství infiltrované vody a její chemické složení a reaktivita cementační matrix. Nehomogenity v hornině, přítomnost mikro trhlin a nepravidelná distribuce vysrážených solí způsobují rozdíly v chemismu vod, které jsou vzorkovány jen v nepatrné vzdálenosti od sebe (Vařilová et al., 2011a). To může být důvodem, proč jsou vody z lokality Mladějov_1a a Mladějov_1b odlišné, protože i když jejich vzorkovací místa byla velmi blízko sebe, jejich charakter se značně lišil.

Voda z lokality Adršpašské skály se od ostatních liší především nejvyšším pH 6,2. Konduktivita 151 uS/cm a mineralizace 90,6 mg/l jsou jen mírně zvýšené a ve srovnání s lokalitou Ostrovské skály jsou dokonce nižší. Voda oproti ostatním lokalitám obsahuje v průměru 6,5x vyšší koncentrace vápníku (18,1 mg/l) a 2,8x je zvýšená koncentrace hořčíku (1,8 mg/l). Koncentrace sodíku, draslíku a křemíku jsou s ostatními křídovými lokalitami (vyjma Mladějov_1b) srovnatelné, pouze oproti Teplickým skalám jsou koncentrace draslíku a sodíku 1,8x, resp. 5x zvýšené. Naopak koncentrace hliníku 0,12 mg/l je proti lokalitám Ostrovské skály, Klokočské skály a Teplické skály až 23x nižší, což je v souladu s vysokým pH, při kterém je hliník ve vodě v minimálních koncentracích, stejně jako na lokalitě Mladějov_1a, kde je pH zvýšené a hliníku je oproti jiným lokalitám méně. Rozdílem je také nulový obsah železa, v ostatních vodách bylo železo alespoň v malých koncentracích vždy stanoveno.

Koncentrace síranů (42,1 mg/l) jsou v průměru 2,5x vyšší, koncentrace dusičnanů (6,61 mg/l) jsou proti lokalitám Mladějov_1a, Lužické hory a Ostrovské skály průměrně 1,4x-2x nižší, naopak oproti Klokočským skalám jsou 3x vyšší. Koncentrace chloridů (3,08 mg/l) jsou srovnatelné s vodou z Lužických hor, Klokočských skal a Mladějova_1a, oproti Ostrovským skalám jsou 2,3x nižší, naopak 2,2x vyšší jsou ve srovnání s Teplickými skalami. Fluoridy nebyly zachyceny v detekovatelném množství.

Vysvětlením vyššího pH je pravděpodobně přítomnost karbonátů v půdě nebo v pískovci. V půdě mohou být karbonáty obsaženy díky spraším, které se mohou lokálně vyskytovat a tvořit vápenaté sprašové konkrece a vložky. V pískovci mohou být vysrážené karbonátové povlaky (Bruthans et al. 2012) nebo karbonátové konkrece (Adamovič a Mikuláš, 2010).

Vody z nedalekých Teplických skal, které jsou vzdušnou čarou vzdálené pouze 4 km, mají nízké pH 4,1 a také koncentrace vápníku (2,2 mg/l) je nízká. Zároveň ze srážkových dat Českého hydrometeorologického ústavu ze stanice Úpice (Adršpašské skály) z let 1997/1998 (tabulka č.10) vyplývá, že místní atmosférické srážky byly svým složením velmi blízké složení srážek z oblasti Českosaského Švýcarska v letech 2004-2007 (ČHMÚ, 1997; ČHMÚ, 2009 in Navrátil et al., 2013). Proto bych očekával, že také chemismus odebraných vod bude podobný. Vzhledem k tomu, že se Adršpašská voda neliší od ostatních ve všech parametrech jako voda z lokality Mladějov_1b, ale výrazný rozdíl je pouze v hodnotě pH a koncentraci vápníku a hliníku, přikláním se k vysvětlení s přítomností karbonátových poloh na lokalitě Adršpach, které výsledný chemismus vody ovlivňují.

Tab. 10 Složení atmosférických srážek v Adršpašských skalách a Českosaském Švýcarsku ČHMÚ 1997; ČHMÚ 2009 in Navrátil et al. 2013).

	Adršpašské skály	Českosaské Švýcarsko
kond. (uS/cm)	26,5	21
pH	4,6	4,5
Na^{+}(mg/l)	0,23	0,31
K^{+}(mg/l)	0,26	0,22
NH^{+}_{4}(mg/l)	1,61	0,97
Mg^{2+}(mg/l)	0,07	0,08
Ca^{2+}(mg/l)	0,34	0,33
Mn^{2+}(mg/l)	0,014	-
Zn^{2+}(mg/l)	0,019	0,014
Fe^{2+}(mg/l)	0,07	0,08
Al^{3+}(mg/l)	-	0,04
F^{-}(mg/l)	0,03	0,03
Cl^{-}(mg/l)	0,46	0,53
NO^{-}_{3}(mg/l)	2,28	2,8
SO_4^{2-}(mg/l)	2,89	2,3

7.3.3 Kralupy nad Vltavou

Voda z nenasycené zóny permokarbonských arkózových pískovců má velmi vysokou celkovou mineralizaci přes 1,6 g/l a lze ji tak označit jako vodu minerální. Obsahuje velmi vysoké koncentrace síranů (763 mg/l) a vápníku (167 mg/l). Vysokých koncentrací dosahují i ostatní rozpuštěné látky (hořčík, sodík, draslík a chloridy). Voda má pH 5,7 a vzhledem k množství rozpuštěných iontů také vysokou konduktivitu, která je přímo úměrná koncentraci rozpuštěných iontů ve vodě (Krawczyk a Ford, 2006).

Proti vodám z křídových pískovců je voda z permokarbonského arkózového pískovce 2,8-109x nabohacena o většinu rozpuštěných látek. Kralupy nad Vltavou leží v oblasti velkého množství továren, spaloven a v blízkosti ropné rafinerie a vysoké koncentrace mohou pocházet z těchto zdrojů. Mezi další zdroje mohou patřit četné uhelné a jílovito-prachovité polohy v pískovci. Uhlí a jemnozrnnější sedimenty jsou často doprovázeny pyritem FeS_2, který vzniká v sedimentárních horninách s obsahem organické hmoty, tedy například přímo v uhlí (Petránek, 1993). Jeho následnou oxidací se do vod může dostávat kyselina sírová H_2SO_4 a podílet se tak na intenzivním vyluhování většiny minerálů v pískovci, a proto mohou být koncentrace rozpuštěných látek ve vodě tak vysoké. Možná oxidace pyritu je popsána rovnicí (6).

$$FeS_2 + 15/4O_2 + 7/2H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 2H_2SO_4 + \text{energie} \qquad (6)$$

Hliník a železo nejsou na základě chemických rozborů ve vodě vůbec obsaženy. Vzhledem k velké pravděpodobnosti přítomnosti právě pyritu a velmi pravděpodobně i draselného živce $KAlSi_3O_8$, ze kterého by se hliník do vody uvolňoval, předpokládám, že se železo z vody vysráželo díky okysličení ještě předtím, než došlo k fixaci vzorku a chemické analýze. Hliník může ve vodě chybět v důsledku vyššího pH vody. Vzhledem k tomu, že v rámci chemických rozborů nebyly analyzovány organicky vázané formy prvků je možné, že hliník i železo mohou být částečně vázány na huminové kyseliny.

Dusičnany dosahují v porovnání s křídovými vodami mírně zvýšené koncentrace 26 mg/l. Příčinou může být větší zemědělské využití v okolí a na polích, ležících nad lokalitou. Infiltrací atmosférických srážek se mohou vymývat z polí a dostávat se tak do nenasycené zóny. Dalším zdrojem může být oxidace organické hmoty z uhlí. Vysoké koncentrace chloridů mohou pocházet z dvou zdrojů. Pravděpodobnějším zdrojem jsou chloridy z atmosférických srážek. Po výparu vody ve vyšších partiích skalních výchozů se mohou díky občasnému splachu dostat níže, infiltrovat do pískovce a nabohatit tak odebrané vody. Druhým, méně pravděpodobným zdrojem by mohl být Cl ze synsedimentárních solanek, který není dosud úplně vyloužen z jemnozrnných sedimentů. Solanky se mohou vyskytovat v hlubších zónách permokarbonu, kde byly zastiženy několika vrty (Krásný et al., 2012). Vzhledem k výskytu solanek v hlubších zónách permokarbonských sedimentů je však tento zdroj méně pravděpodobný, nicméně malé zbytky chloridů by v sedimentech být dosud mohly.

7.4 Skapové vody

Výsledky Bruthanse a Schweigstilové (2009), Vařilové et al. (2011a), Mikuše (2012) a Navrátila et al. (2013) ukázaly, že skapové vody jsou oproti vodám srážkovým o veškeré rozpuštěné látky obohaceny. Odebrané skapové vody ze tří lokalit (Lužické hory, Klokočské skály, Teplické skály) také vykazují nárůst koncentrací rozpuštěných látek oproti vodám srážkovým. V porovnání s vadózními vodami odebranými rhizony jsou však skapové vody o větší část rozpuštěných látek ochuzeny. Skapové vody mají nižší pH. Srovnání vadózních vod odebraných rhizony a vod skapových je v tabulce č.11 (kompletní výsledky chemických analýz skapových vod viz příloha 1).

Tab. 11 množství rozpuštěných látek ve vadózních vodách odebraných rhizony (100 %) a srovnání změny koncentrace se skapovými vodami. L (Lužické hory), LS (Lužické hory_skap), Kl (Klokočské skály), KlS (Klokočské skály_skap), T (Teplické skály), TS (Teplické skály_skap). * hodnoty spočítané v programu PHREEQC, kdy nebyl k dispozici konduktometr, N-nestanoveno

	L	LS	Kl	KlS	T	TS
pH	4,7*	3,6*	4,3	4,2	4,1	3,8
kond (uS/cm)	100*	231*	100	135	100	67
TDS (mg/l)	100	73	100	141	100	64
SO_4^{2-} (mg/l)	100	68	100	62	100	28
NO_3^- (mg/l)	100	99	100	490	100	132
Al (mg/l)	100	180	100	38	100	53
Ca^{2+} (mg/l)	100	35	100	396	100	66
Na^+ (mg/l)	100	61	100	62	100	122
Cl^- (mg/l)	100	27	100	87	100	36
K^+ (mg/l)	100	99	100	63	100	84
$Mg2^+$ (mg/l)	100	31	100	266	100	58
F^- (mg/l)	100	63	N	N	100	44
Fe_{tot} (mg/l)	100	174	100	100	100	17
Si (mg/l)	N	N	100	66	100	66
Sr^{2+} (mg/l)	100	50	N	N	100	16
Mn^{2+} (mg/l)	100	1	100	293	100	33

Skapové vody z Teplických skal mají nižší celkovou mineralizaci a koncentrace rozpuštěných látek oproti vodám z rhizonů. Výjimkou jsou dusičnany a sodík, jejichž koncentrace jsou vyšší. Dusičnany se mohou v teplejším prostředí a přítomnosti organické hmoty v odběrné stříkačce rozpadat, oproti tomu skapové vody protékají prostředím rychle a také díky přítomnosti kyslíku se dusičnany nemusí stihnout rozpadat, a proto o ně mohou být skapové vody obohaceny.

Také na lokalitě Lužické hory vykazují skapové vody oproti vadózním vodám odebraným rhizony nižší celkovou mineralizaci a koncentrace všech rozpuštěných látek kromě hliníku a železa. Při odběrech vod v Lužických horách jsem neměl k dispozici přístroje pro měření pH a konduktivity, a proto jsou hodnoty pH a konduktivity spočítány v programu PHREEQC. Výsledná hodnota pH je v souladu s nižšími hodnotami pH, které vykazují skapové vody z ostatních lokalit oproti vodám z rhizonů. Hodnoty konduktivity a celkové mineralizace však vykazují protichůdný vývoj, kdy se s poklesem mineralizace konduktivita zvýší. To je v rozporu s lineární provázaností obou hodnot, protože konduktivita je v roztocích lineární funkcí koncentrace iontů a s poklesem koncentrace klesá. Proto předpokládám, že jde o chybu

ve výpočtu. Při porovnání měřených hodnot pH a konduktivity na všech ostatních vzorkovaných lokalitách jsou výsledky výpočtu velmi blízké měření a tedy správné. Hliník ve vadózních vodách z Lužických hor není obsažen vůbec (hodnota 100 % pro nulovou koncentraci) a ve skapových vodách je v koncentraci 0,8 mg/l. To může být dáno rozpouštěním povrchové eflorescence, která se na lokalitě v místě skapu nachází a hliník v ní může být obsažen přímo z atmosférické depozice. Jelikož ve vodách odebraných rhizony nebyl detekován, nemůže být přítomen z interakce uvnitř pískovce. Nárůst koncentrace železa může být způsoben rozpouštěním hematitu, který se vzhledem k četné železité inkrustaci na povrchu pískovce v místě odběru může vyskytovat.

V Klokočských skalách je situace odlišná, skapové vody jsou převážně obohaceny o rozpuštěné látky a díky tomu je vyšší také mineralizace. Nižší koncentrace oproti vadozním vodám vykazují hliník, sodík, draslík a chloridy a sírany.

U vod odebraných rhizony jsem očekával větší nabohacení výparem a díky delšímu setrvání v prostředí než u skapových vod, jsem očekával vyšší koncentraci rozpuštěných látek. Vzhledem k tomu, že byly odebrány pouze 2 vzorky skapových vod z Ostrovských skal a 1 vzorek z Teplických skal, mohou být výsledky málo reprezentativní.

7.5 Složení eflorescence

V tabulce č. 12 je uvedeno chemické složení výluhů z eflorescencí, které byly odebrány na dvou vzorkovaných lokalitách. Na obrázku č. 27 je zachycena vysrážená eflorescence z Teplických skal. Eflorescence byla odebrána ze stejného masivu v blízkosti místa odběru vody. Mezi chemickým složením vod odebraných z pískovců a složením výluhu z eflorescencí jsou významné rozdíly. Přesto, že odebrané vody obsahují ve většině případů stejné ionty, které tvoří eflorescenci, některé jsou ve výluzích obsaženy ve velmi malém množství (chloridy, železo, sodík).

Tab. 12 chemické složení výluhů z eflorescencí, N-nestanoveno

	Ostrovské skály odebraná voda	Ostrovské skály výluh z eflorescence	Teplické skály odebraná voda	Teplické skály výluh z eflorescence
pH	3,7	4,1	4,1	4,03
kond (uS/cm)	204,14	2185	85,9	1299
TDS (mg/l)	95,28	2155	31,78	1291
SO_4^{2-} (mg/l)	39,81	1544	12,13	926,4
NO_3^- (mg/l)	13,78	42,4	5,95	26,4
Al (mg/l)	3,17	44	2,84	47,4
Ca^{2+} (mg/l)	4,4	506,2	2,19	259,2
Na^+ (mg/l)	3,78	4,7	0,6	3,4
Cl^- (mg/l)	7,05	2,5	1,38	1,9
K^+ (mg/l)	1,56	8,8	0,85	11
Mg^{2+} (mg/l)	0,98	5,7	0,31	3,7
F^- (mg/l)	0,84	N	0,18	N
Fe_{tot} (mg/l)	0,42	0,04	1,22	0,27
Si (mg/l)	6	0,14	6,45	0,22
Sr^{2+} (mg/l)	0,06	2,3	0	0
Mn^{2+} (mg/l)	0,15	5,7	0,09	3,67

Z tabulky č. 12 je patrné, že solný výluh je významně (23x v Teplických skalách a 41x v Ostrovských skalách) obohacen o většinu rozpuštěných látek, 11x, resp. 15x je také vyšší konduktivita. Nejvýznamnější nárůst koncentrace vykazuje z kationtů vápník (115x a 117x), hliník (14x a 17x), draslík (7x a 14x), hořčík (9x a 36x), sodík (1,2x a 5,6x), mangan (38x a 40x) a stroncium (38x, pouze Ostrovské skály). Z aniontů jsou obohaceny o sírany (39x a 76x) a dusičnany (3x a 4x). Naopak došlo k poklesu koncentrace železa (11x a 5x) a křemíku (43x a 29x). Ve vzorcích z Ostrovských skal došlo také k poklesu koncentrací chloridů, které ve vzorcích z Teplických skal vykazují nepatrný nárůst. Následující tabulka č. 13 ukazuje, jaké je skutečné zastoupení iontů v mekv % ve vadózních vodách odebraných rhizony a ve výluzích z eflorescencí.

Tab. 13 zastoupení rozpuštěných iontů (mekv %) v roztocích, N-nestanoveno

	Ostrovské skály odebraná voda	Ostrovské skály výluh z eflorescence	Teplické skály odebraná voda	Teplické skály výluh z eflorescence
anionty				
SO_4^{2-} (mekv %)	38,5	49,1	28,1	49,8
NO_3^- (mekv %)	10,3	1,1	10,7	1,1
Cl^- (mekv %)	9,2	0,1	4,3	0,1
kationty Al (mekv %)	16,4	7,6	35,1	13,6
Ca^{2+} (mekv %)	10,2	38,3	12,2	33,4
Na^+ (mekv %)	7,6	0,3	2,9	0,1
K^+ (mekv %)	1,9	0,4	2,4	0,5
Mg^{2+} (mekv %)	3,7	0,7	2,8	0,3
F^- (mekv %)	2,1	N	1,1	N
Mn^{2+} (mekv %)	0,1	2,8	0,1	1,1

Hliník je hlavním kationtem odebraných vadózních vod. Ve vodách z Teplických skal je s 35 mekv % hlavní rozpuštěnou složkou. Z dalších kationtů následují vápník a sodík. Sírany jsou hlavním aniontem, ve vodách z Ostrovských skal dominují celkově (38,5 mekv %). Ve výluzích z eflorescence jsou sírany jednoznačně dominujícím aniontem, shodně dosahují téměř 50 mekv %, následovány vápníkem, se kterým tvoří dohromady přibližně 85 % složení vody. Jejich původem se zabývali Soukupová a Přikryl (2002) a Schweigstillová et al. (2009). Sírany mohou být v eflorescenci obsaženy z dvou zdrojů, a to vnějších (atmosférické srážky a prosakující podzemní voda) nebo přímo z pískovce (sole v pórech). Vzhledem k malému obsahu sulfidických forem v pískovci pochází nově formované sulfidické sole především z externích zdrojů.

Obr. 27 Eflorescence na povrchu pískovce v Teplických skalách

Malé množství vápníku, které se v pískovci může nacházet díky přítomnosti živců není dostatečné pro tvorbu sádrovce, který tvoří hlavní fázi eflorescence, a proto je zdrojem vápníku především atmosférická depozice (Mc.Kinley et al., 2001; Schweigstillová a Hradil, 2007).

Vysvětlením, proč některé ionty ve výluhu z eflorescencí (chloridy, železo, sodík) vykazují pokles koncentrací oproti odebraným vadózním vodám může být tvorba tzv. subflorescencí, tj. srážení solí v pórech pískovce, která se svým složením od eflorescence může lišit. Část iontů se může podílet na tvorbě subflorescence uvnitř pískovce a na povrch se tak vůbec nedostat. To se může stát v případě, že průsak pískovcem je pomalý nebo omezen a voda nestihne prosáknout k povrchu, aby se v ní obsažené ionty mohly při vypařování přesunout do vysrážených solí (Rodriguez-Navarro et al., 1999). Podle Bruthanse a Schweigstillové (2009) je ale nepravděpodobné, aby se v podpovrchových solích nacházel rozpustnější minerál, než je sádrovec a aby tento současně v povrchové eflorescenci chyběl. Méně rozpustné fáze, než je sádrovec, např. opál nebo alunit by ale mohly tvořit subflorescenci a vzhledem k malé rozpustnosti se k povrchu vůbec nedostat (Bruthans a Schweigstillová, 2009).

Pravděpodobnějším a hlavním vysvětlením je spíše fakt, že Fe ionty netvoří rozpustné sole a chloridy se sodíkem mohou tvořit sole, které se za dané relativní vlhkosti nebudou srážet, resp. se dlouhodobě neudrží vysrážené, ale budou přecházet zpět do roztoku. NaCl se sráží, je-li relativní vlhkost vzduchu dlouhodobě pod 75% a z měření vlhkosti pomocí dataloggerů víme, že v lesích je vlhkost obvykle mezi 85-95% (Bruthans, ústní sdělení), takže sodík a chloridy zůstávají v roztocích a jsou odvodněny skapovými vodami nebo pronikají do podzemní vody a nikdy se trvale nevysráží.

7.6 Speciace hliníku

V této části se zabývám geochemickým speciačním modelováním a modelováním výparu odebraných vod. K stanovení speciace anorganického hliníku jsem použil geochemický program Minteq. Program Minteq jsem pro tuto část práce použil především z důvodu lepšího uživatelského prostředí a výsledné formy výstupu, než který nabízí program PHREEQC. Výsledky z obou programů jsou však shodné. Vstupními parametry pro modelování byly pH, konduktivita, teplota vody a koncentrace Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe^{n+}, Al^{n+}, SO_4, NO_3, Cl, F a Si pro vodu z každé lokality. Hliník i železo jsou v modelu uvažovány pouze jako anorganické formy, protože v rámci chemických rozborů nebyly vzorky podrobeny analýze na organické formy.

Znalost speciace hliníku je významná při hodnocení toxicity pro organismy a podzemní vody. Kladně nabité formy hliníku (Al^{n+}) jsou pro organismy toxičtější než hliník tvořící komplexy s rozpuštěným organickým materiálem (Al-org.) (Navrátil et al. 2013). Hliník rozpuštěný ve vodě je dle výsledků modelování přítomen výhradně v anorganické formě Al^{n+}. Hlavní formy výskytu anorganického hliníku ve formě trojmocného kationtu Al^{3+} v odebraných vodách z nenasycené zóny pískovců jsou AlF^{2+} (9-98%), Al^{3+} (5-86%), $AlSO_4^{+}$ (5-68%) a $Al(OH)^{n+}$ (2-65%). Jejich zastoupení ve vodách ukazuje tabulka č. 14.

Tab. 14 speciace hliníku na jednotlivých lokalitách podle modelování v programu Minteq

	Al^{3+} (%)	AlF^{2+} (%)	$AlSO_4^+$ (%)	$Al(OH)^{n+}$ (%)
Ostrovské skály	14	53	10	0
Lužické hory_skap	65	29	5	0
Lužické hory	25	70	0	0
Klokočské skály	33	0	59	6
Klokočské skály_skap	25	0	68	5
Mladějov_1a	0	98	0	0
Mladějov_1b	8	30	47	19
Adršpašské skály	5	0	7	65
Teplické skály	69	9	17	3
Teplické skály_skap	86	2	8	2
Kralupy nad Vltavou	7	0	68	0

Al^{3+} je dominantní v odebraných vodách Teplických skal a skapové vodě z Lužických hor. Na lokalitách Klokočské skály a Klokočské skály_skap je druhou nejčetnější formou po $AlSO_4^+$. $AlSO_4^+$ je dále hlavní formou výskytu na lokalitách Mladějov_1b a Kralupy nad Vltavou. AlF^{2+} je převažující formou na lokalitách Ostrovské skály, Lužické hory a Mladějov_1a, na které je to dle výsledků modelu zároveň jediná forma výskytu. Absence AlF^{2+} je vázána na absenci fluoridů ve vodách, proto se na lokalitách Klokočské skály, Adršpašské skály a Kralupy n. Vltavou tato forma nevyskytuje. Naopak, na zbývajících lokalitách (Ostrovské skály, Lužické hory a Mladějov_1a, Mladějov_1b), kde se fluoridy objevují ve vyšších koncentracích i přes 1 mg/l, je často dominující formou.

Na lokalitě Adršpašské skály se hliník vyskytuje dominantně jako $Al(OH)^{n+}$, významněji zastoupen je také na lokalitě Mladějov_1b. Je to dáno vyšším pH vod z těchto lokalit, kdy vznik jednotlivých forem hydroxohlinitanů je závislý na hodnotě pH. Koncentrace Al^{3+} při pH > 4 prudce klesá a při pH > 5 se začínají progresivně objevovat formy $Al(OH)^{n+}$. Pokud tedy vody obsahují malé koncentrace síranů a fluoridů nebo je jejich koncentrace nulová, převládající formou je při pH < 4 Al^{3+} a pH > 5 $Al(OH)^{n+}$. U vod, které vykazují velmi nízké pH < 4 je zastoupen minimálně nebo vůbec (Tanaka et al., 1987).

Výsledky modelování speciace hliníku jsou podobné výsledkům, které publikovali Bruthans a Schweigstillová (2009), kdy se anorganicky vázaný hliník ve skapových vodách vyskytuje především ve formách Al^{3+} (47-91%), AlF^{2+} (do 41%) a $AlSO_4^+$ (6-29%). Přítomnost

$Al(OH)^{n+}$ nebyla vzhledem k nízkému pH studovaných roztoků významně zachycena. Výsledky Navrátila et al. (2013) jsou rovněž velmi podobné, kdy Al^{3+} tvoří 43-84%, $AlSO_4$ 6-36% a AlF^{2+} 6-20%.

Ačkoli v rámci chemických rozborů odebraných vod nebyl stanoven obsah organicky vázaného hliníku, lze předpokládat, že distribuce hliníku bude podobná distribuci dle Bruthanse a Schweigstillové (2009), tedy že v anorganické formě se hliník vyskytuje v průměru z 73-99 %. Organické komplexy tvořené hliníkem se vyskytují ve větších koncentracích s tím, jak roste koncentrace rozpuštěného organického uhlíku TOC (Navrátil et al., 2013).

7.7 Geochemické rovnovážné modelování a modelování výparu vody

Proces vypařování vody je rozhodující proces při tvorbě solí. Modelování výparu odebrané vody jsem prováděl s využitím geochemického programu PHREEQC, verze 3.0 s databázemi phreeqc.dat miteq.dat, který umožňuje stanovení rovnováh a saturačních indexů fází, které při výparu vznikají (Parkhurst a Appelo, 2013). Saturační indexy (tab. č. 14) byly spočítány před a po simulaci výparu 55.5 molů z celkových 55.6 (1 litr) molů vody.

Následující výsledky jsou výsledky počítačového modelu a je potřeba je přijímat pouze orientačně. pH vod se v průběhu výparu snižovalo na všech lokalitách vyjma lokality Adršpašské skály. Odebrané vody jsou zpravidla vůči většině minerálů zpočátku nenasyceny. Některé minerály se však mohou srážet ještě před samotným výparem a některé se začínají srážet s tím, jak se voda postupně vypařuje. Hlavním faktorem, který ovlivňuje srážení určitého minerálu je koncentrace rozpuštěných látek, ze kterých se může minerál srážet a postupně klesající pH (Schweigstillová a Hradil, 2007).

Dle modelu obecně platí, že vody ze všech lokalit jsou již od počátku přesyceny vzhledem ke křemeni či chalcedonu. Chalcedon se sráží tam, kde jsou koncentrace Si nejvyšší. Srážení začíná velmi rychle, při 5-10% odpaření vody. Stejný trend vykazují i skapové vody odebrané Bruthansem a Schweigstillovou (2009). Na-jarosit ($NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) a K-jarosit ($KFe_3(SO_4)_2(OH)_6$) ze skupiny alunitu se sráží bezprostředně po zahájení výparu (5% výpar) z vod ze všech lokalit. Voda z lokalit Adršpašské skály, Mladějov_1b, Teplické skály_skap a Klokočské skály je od začátku přesycena vůči alunitu ($KAl_3(SO_4)_2(OH)_6$) a díky srážení po 5-10% výparu se rychle dostává do rovnováhy. Lokality Ostrovské skály, Lužické hory_skap, Klokočské skály_skap, Mladějov_1a a Teplické skály_skap jsou naopak vůči Alunitu zpočátku

nenasyceny a jak je vidět v tabulce č. 15, s postupným výparem saturační index alunitu stále klesá. Počáteční přesycení alunitem v oblasti Klokočských skal zaznamenali také Bruthans a Schweigstillová (2009). Při srážení přecházejí do alunitu OH ionty a dochází k poklesu pH a postupnému útlumu srážení alunitu, kdy se vody dostávají po 5-30% výparu do rovnováhy nebo se stávají vůči alunitu nenasycené a může docházet k opětovnému rozpouštění. Alunit se tak může přechodně srážet i rozpouštět.

Tab. 15 výsledky modelování výparu – saturační indexy vybraných krystalických fází na začátku (1) a na konci (2) vypařování, kdy je odpařeno 55,5 molů vody (99,8% původního roztoku).

	sádrovec		Anhydrit		alunit		K-alum		gibbsit	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Kralupy nad Vltavou	-0,66	0	-0,64	0	-	-	-	-	-	-
Ostrovské skály	-2,94	0	-3,07	0,12	-1,11	-4,97	-10,38	-4,06	-3,02	-8,13
Lužické hory	-4,05	-0,3	-4,18	-0,42	-	-	-	-	-	-
Lužické hory_skap	-4,69	-1,24	-4,81	-1,35	-4,75	-8,51	-12,66	-5,88	-3,67	-8,95
Klokočské skály	-3,69	-1,65	-3,67	-1,62	2,07	0	-11,1	-7,16	-0,27	-3,28
Klokočské skály_skap	-2,9	0,03	-2,87	0	0,94	-2,44	-11,35	-4,91	-0,71	-5,64
Mladějov_1a	-3,59	0	-3,7	0,1	-4,67	-10,36	-14,73	-8,88	-2,52	-8,32
Mladějov_1b	-1,3	0	-1,43	0,07	10,28	0	-8,81	-5	1,89	-5,32
Adršpašské skály	-2,31	0	-2,4	0,09	2,87	0	-14,11	-15,43	0,98	0,19
Teplické skály	-3,7	-0,25	-3,81	-0,35	1,03	-1,59	-11,46	-4,7	-1,32	-6,02
Teplické skály_skap	-4,4	-0,9	-4,51	-1	-2,92	-6,59	-12,81	-5,93	-2,62	-7,9

Vody ze všech lokalit jsou na začátku nenasycené vůči sádrovci a anhydritu ($CaSO_4$). Sádrovec a anhydrit se začínají srážet až po vypaření 65-95% vody a na některých lokalitách se vysrážení blíží. Při 65% výparu se sráží z vod z lokality Kralupy nad Vltavou, při 70-75% na lokalitě Ostrovské skály a Mladějov_1b a při 90-95% z vod z lokalit Klokočské skály_skap, Mladějov_1a a Adršpašské skály. Lokality Lužické hory, Lužické hory_skap, Klokočské skály, Teplické skály a Teplické skály_skap se dle modelu vysrážení blíží. Je pravděpodobné, že

k vysrážení dojde i na těchto lokalitách, ovšem po vypaření více než 99,8% vody. Modelování výparu jsem ukončil při odpaření 99,8% vody z důvodu selhání konvergence programu při vyšší míře výparu. Bruthans a Schweigstillová (2009) v oblasti Klokočských skal poukázali na stejný trend, kdy k vysrážení dojde až při vypaření 98,2-99,8% vody. Vařilová et al. (2011a) ukázala, že ze srážkové vody se sádrovec sráží velmi rychle a není třeba další zdroj vápníku, protože ve srážkových vodách je ho dostatek. Z vadózních vod se ale sráží později, pravděpodobně proto, že vápníku je méně a je nutné nejprve díky výparu zvýšit jeho koncentraci, aby mohlo dojít k vysrážení. Při srovnání s výsledky Schweigstillové a Hradila (2007) vyplývá, z výluhů z eflorescencí se sádrovec a anhydrit sráží téměř okamžitě jako první fáze. To ukazuje na to, že ve výluzích je vysoká koncentrace a vody jsou vápníkem a sírany přesyceny a ty se proto rychle sráží.

Všechny vody jsou z počátku výrazně nenasyceny vůči K-alumu, pravděpodobně v důsledku menších koncentrací hliníku. S tím, jak se roztoky blíží k povrchu a postupně se zvyšuje výpar a klesá pH se blíží rovnovážnému stavu a může docházek ke srážení, protože klesající pH může způsobovat větší loužení alumosilikátů, nárůst koncentrace hliníku a následné srážení hlinitých solí (Schweigstillová a Hradil, 2007). Hlavním zdrojem hliníku pro srážení K-alumu je horninové prostředí, protože k vysrážení K-alumu ze srážkových vod nedojde a zdaleka se mu neblíží. Zdrojem hliníku je kaolinit, kdy jeho rozpouštěním vzniká hlinitý kationt a kyselina křemičitá (Vařilová et al., 2011a; Navrátil et al. 2013). Výjimkou je lokalita Adršpašské skály, kde se s výparem vody stávají vůči K-alumu více nenasyceny a nedochází ani k poklesu pH, proto se pravděpodobně nelouží alumosilikáty. K udržení vyššího stabilního pH může přispívat přítomnost $Al(OH)^{n+}$, který je ve vodách z Adršpašských skal přítomen. Současně je to jediná lokalita, kde dochází k vysrážení gibbsitu $Al(OH)_3$, právě díky vyšší hodnotě pH. Fakt, že se K-alum blíží rovnováze a vysrážení vystihuje předpokládaný trend a opět lze očekávat, že pokud dojde k úplnému výparu vody, K-alum se vysráží. Z výsledků chemického rozboru výluhu z odebraných vysrážených solí je patrné, že obsahují dostatek síranů, draslíku a hliníku pro to, aby se K-alum skutečně srážel. To podporují i výsledky analýz Vařilové et al. (2011a), které ukazují, že hlavní fáze, které tvoří vysráženou eflorescenci je spolu se sádrovcem právě K-alum.

Z výsledků procentuálního zastoupení minerálů vyplývá, že v odebraných vadózních vodách z křídových pískovců dominují různé formy síranových solí – především sádrovec, K-alum, síran sodný (Na_2SO_4) a síran horečnatý ($MgSO_4$). Ty jsou zastoupeny v závislosti na koncentraci limitujících prvků v roztocích. Na lokalitách Mladějov_1 a Adršpašské skály v

průměru dominuje sádrovec (21% resp. 64%), na lokalitách Ostrovské a Teplické skály dominuje síran sodný (22% resp. 20%). K-Alum je dominantním minerálem v Klokočských skalách (30%). Síran hořečnatý se významněji vyskytuje jen na lokalitě Mladějov_1. Síran draselný (K_2SO_4) se může vyskytovat pouze ve vodách z lokality Mladějov_1b, na ostatních lokalitách k jeho vysrážení vůbec nedojde, pravděpodobně proto, že dojde k vyčerpání síranů pro srážení ostatních minerálů. Stejně tak síran sodný se vyjma Ostrovských a Teplických skal v ostatních vodách prakticky nevyskytuje. Naopak sádrovec se vyskytuje na všech lokalitách (na lokalitě Adršpašské skály je to jediná zastoupená forma), K-alum není zastoupen pouze ve vodách z Adršpašských skal, kde není obsažen hliník.

Jediné zastoupené formy solí ve skapových vodách jsou sádrovec a K-alum, ve výluzích z odebraných solí na lokalitách Ostrovské a Teplické skály dominuje sádrovec (55-65%) následován síranem sodným (15-26%) a K-alumem (2-5%) (kompletní výsledky viz příloha 1).

Ve vodách z Kralup nad Vltavou dominuje sádrovec a síran hořečnatý. K-Alum se ve vodách vzhledem k nulovému obsahu hliníku nevyskytuje.

Hlavní formy solí ve vodách a v eflorescenci jsou tak sádrovec a K-alum, které se v různé míře vyskytují téměř vždy na všech lokalitách, což je v souladu s výsledky např. Vařilové et al. (2011a), že jde o hlavní formy solí. Tyto formy jsou pak podle různého chemického složení vod doprovázeny dalšími sulfidickými solemi.

Na všech lokalitách (vyjma Kralup nad Vltavou a Adršpašských skal, kde ve vodách není obsaženo železo) podle modelu dochází k vysrážení hematitu (Fe_2O_3), a to ihned se začátkem výparu po odpaření 5-10% vody. K vysrážení fluoritu (CaF_2) dochází na lokalitách Mladějov_1a a Lužické hory po výparu 90-95% vody. Na ostatních lokalitách se s výparem vody blíží rovnováze a po úplném odpaření lze očekávat vysrážení. Vody z Kralup nad Vltavou, Klokočských skal a Adršpachu fluoridy v měřitelných koncentracích neobsahují.

Kalcit ($CaCO_3$, případně další karbonátové minerály) se díky klesajícímu pH v průběhu výparu nesráží. Pouze na lokalitě Adršpašské skály, kde se pH nesnižuje, dojde k vysrážení kalcitu při odpaření 90-95% vody.

8. ZÁVĚR

Použití rhizonů pro odběr vody z nenasycené zóny pískovců se ukázalo jako možné a úspěšné v závislosti na aktuální vlhkosti pískovce. Pokud byl pískovec dostatečně vlhký, odběr vody byl možný. Bylo zjištěno, že pokud dojde k vysušení pískovce a tím i sací části rhizonu, jeho funkce není po opětovném zavlhčení obnovena, navzdory tomu, co je uváděno výrobcem.

Pomocí rhizonů byly odebrány vody ze všech vzorkovaných lokalit. Vody jsou vlivem acidifikace atmosférických srážek velmi kyselé s pH mezi 3,6-4,9. Hlavní příčiny jsou intenzivní depozice oxidů síry a dusíku z atmosférických srážek, do kterých se především v minulosti dostávali při spalování fosilních paliv a absence karbonátů, které by pufrovaly pH půdních vod v půdě a pískovci, který je tvořen hlavně křemenem a živcem s kaolinovou základní hmotou.

Výjimkou je lokalita Mladějov_1b, kde je vyšší pH 5,7 pravděpodobně dáno přítomností jeskynních karbonátů, kdy dochází k pufraci roztoků a následnému srážení hliníku ve formě alumů, které v místě odběru tvoří povrchovou eflorescenci. Na lokalitě Adršpašské skály je nejvyšší pH 6,2 způsobeno s největší pravděpodobností také přítomností karbonátů, ovšem ne vysrážených v jeskynním prostředí, ale přítomností ve spraších či v pískovci, které mohou na lokalitě tvořit konkrece a vložky.

Vody částečně patří pod hydrochemický typ Al-SO_4, hliník je často nejzastoupenějším kationtem (meq/l). Druhým nejzastoupenějším kationtem je vápník. Sírany jsou nejzastoupenější aniont (meq/l). Hlavním zdrojem většiny rozpuštěných iontů jsou atmosférické srážky. Výrazně jsou vody nabohaceny hliníkem a křemíkem, které pocházejí z horninového prostředí z rozpouštění alumosilikátů a kaolinitu, mangan může být vyloužen z vegetace, hořčík pak z prachu v atmosférické depozici a rozpouštění solí. Odebrané vadózní vod nejsou oproti vodám skapovým výrazně nabohaceny o koncentrace rozpuštěných látek. Evaporace na povrchu pískovce je pomalá a skapové vody se svým složením výrazněji neliší.

Vody z permokarbonských arkózových pískovců jsou oproti křídovým vodám výrazně nabohaceny o veškeré rozpuštěné látky. Pískovec může obsahovat četné uhelné a jemnozrnné sedimenty, které obsahují zejména pyrit. Při jeho oxidaci se do vod uvolňuje kyselina sírová, která intenzivně vyluhuje většinu minerálů v pískovci, a díky tomu mohou být koncentrace vysoké.

Na základě geochemického speciačního modelování v programu MINTEQ jsem stanovil hlavní formy výskytu hliníku. Ten je podle modelu přítomen především v anorganické, fytotoxické formě Al^{3+}, kdy tvoří až 98% celkové koncentrace hliníku. Je možné, že podíl anorganického hliníku bude nižší a určité zastoupení budou mít také organické formy, které nebyly v rámci chemických analýz stanoveny.

Vadózní vody a výluhy z eflorescencí obsahují vysoké koncentrace síranů, vápníku a hliníku. Ty představují dostatečné množství pro tvorbu hlavních fází vysrážené eflorescence, kterými jsou podle dřívějších výsledků sádrovec a K-alum (Schweigstillová a Hradil, 2007; Vařilová et al. 2011a), podle mých výsledků mezi ně může patřit také síran sodný, případně síran hořečnatý.

Podle evaporačního modelování v programu PHREEQC jsou vadózní vody nenasyceny vůči všem minerálům obsaženým v databázi, kromě křemene a chalcedonu, vůči kterým jsou přesyceny. Jarosit se sráží při zahájení výparu. Sádrovec a Anhydrit se na polovině lokalit vysráží při odpaření 65-95% vody, na zbývajících lokalitách se vysrážení blíží a je pravděpodobné, že ho po odpaření veškeré vody dosáhne. K-alum se rovnováze s progresivním výparem blíží a lze očekávat vysrážení, protože ve skutečnosti je to jedna z nejzastoupenějších fází v eflorescenci. Pokud je ve vodě obsaženo železo, dochází k okamžitému srážení hematitu.

9. LITERATURA

Adamovič, J. (1992): Sedimentologie pískovců lužické a jizerské oblasti české křídové pánve. Úvod do problematiky., MS Archiv Čes. Geol. úst., Praha

Adamovič, J. – Mikuláš, R. (2010): Vznik některých elipsoidálních dutin rozpouštěním karbonátového tmelu v pískovcích jizerského souvrství na Kokořínsku. Zprávy o geologických výzkumech v roce 2010.

Adamovič, J. – Mikuláš, R. – Cílek, V. (2010): Atlas pískovcových skalních měst České a Slovenské republiky: geologie a geomorfologie. 1. vydání, Praha: Academia, 459 s. ISBN 978-80-200-1773-4.

Bruthans, J. – Schweigstillová, J. – Mayo, A. L. – Kotulanová, E. (2009): Vadose water acidification in natural sandstone outcrops (Czech Republic): Composition, evaporation modeling and Al-rich precipitates. Nepublikováno.

Bruthans, J. – Schweigstillová, J. – Jenč, P. – Churáčková, Z. – Bezdička, P. (2012): ^{14}C and U - series dating of speleothems in the Bohemian paradise (Czech republic): Retreat rates of sandstone cave walls and implications for cave origin. Acta Geodynamica et Geomaterialia, 9, 1 (165), p. 93-109.

Čapek, A. (1984): Zhodnocení hydrogeologických průzkumných vrtů v povodí Lišanského potoka. MS vodní zdroje, Praha.

Čech, S. (1989): Upper Cretaceous Didymotis Events from Bohemia. In: Wiedmann, J. (1989): Cretaceous of the Western Tethys. Schweizerbart. Verlag, Stutgart, s. 657-676.

Čech, S. – Klein, V. – Kříž, J. – Valečka, J. (1980): Revision of the Upper Cretaceous stratigraphy of the Bohemian Cretaceous Basion. Věštník ÚÚG, 55, 5, Praha, p. 277-296.

Demek, J. (1965): Geomorfologie Českých zemí. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 336 s.

Edmunds, W.M. – Kinniburgh, D.G. – Moss, P.D. (1992): Trace metals in interstitial waters from sandstones-acidic inputs to shallow groundwaters. Environmental pollution, 77 (2-3), s. 129-141.

Fest, E.P.M.J. – Temminghoff, E.J.M. – Griffioen, J. – Van Der Gift, B. – Van Riemsdijk, V.H. (2007): Groundwater chemistry of Al under Dutch sandy soils: effects of land use and depth. Applied Geochemistry, 22 (7), p. 1427-1438.

Fišák, J. – Fottová, D. – Navrátil, T. – Skřivan, P. – Špičková, J. – Vach, M. (2004): The precipitation chemistry over central Bohemia: Attempt to estimate the sources and pathways. Studia geophysica et geodaetica, 48 (4), 20 p.

Hendrickx, R. (2013): Using the Karsten tube to estimate water transport parametres of porous building materials: the possibilities of analytical and numerical solutions. Materials and Structures, 46, p. 1309–1320.

Herčík, F. – Herman, Z. – Nakládal, V. (1987): Hydrogeologická syntéza české křídové pánve. MS Stavební geologie.

Herčík, F. – Hermann, Z. – Valečka, J. (1999): Hydrogeologie české křídové pánve. 1. vydání, Praha: Český geologický ústav, 115 s.

Chlupáč, I. (1999): Vycházky za geologickou minulostí Prahy a okolí. 2. uprav. vyd., Academia, Praha, 279 s.

Chlupáč, I. – Brzobohatý I. – Kovanda, J. – Stráník, Z. (2011): Geologická minulost České republiky. 2. vyd., Praha: Academia, 436 s.

Jansen, B. – Nierop, K.G.J. – Verstraten, J.M. (2005): Mechanisms controlling the mobility of dissolved organic matter, aluminium and iron in podzol B horizons. European Journal of Soil Science, 56, p. 537-550.

Kjoller, C. – Postma, D. – Larsen, F. (2004): Groundwater acidification and the Mobilization of trace metals in sandy aquifer. Environmental science and technology, 38, p. 2829-2835.

Kopáček, J. – Veselý, J. (2005): Sulfur and Nitrogen emissions in the Czech Republic and Slovakia from 1850 till 2000. Atmospheric Environment, 39, p. 2179-2188.

Kopecký, J. (2011): Adršpašsko. Juko.

Krawczyk, W.E. – Ford, D.C. (2006): Correlating specific conductivity with total hardness in limestone and dolomite karst waters. Earth surf. Process. Landforms, 31, p. 221-234.

Krásný, J. (1996): Optimalizace využívání a ochrany podzemních vod s ohledem na ostatní složky životního prostředí: Polická pánev. Závěrečná zpráva. Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky PřF UK, Praha.

Krásný, J. (1997): Návrh změn pásem hygienické ochrany podzemních vod vodních zdrojů polické křídové pánve, pilotní projekt. Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užité geofyziky, PřF UK, Praha.

Krásný, J. – Buchtele, J. – Čech, S. – Hrkal, Z. – Jakeš, P. – Kobr, M. – Mls, J. – Šantrůček, J. – Šilar, J. – Valečka, J. (2002): Hydrogeologie polické křídové pánve: optimalizace využívání a ochrany podzemních vod. Sbor. Geol. Věd, hydrogeologie, inženýrská geologie, 22, 112 s.

Krásný, J. (2012): Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod. 1 vyd. Praha: Česká geologická služba, 1143 s.

Macák P. (1956): Hydrogeologické poměry na Drábovně u Malé Skály vzhledem k zamýšlené těžbě sklářských písků. Diplomová práce, katedra hydrogeologie a inženýrské geologie PřF UK, Praha, 38 s.

Malkovský, M. (1974): Geologie české křídové pánve a jejího podloží. Academia, Praha, 262 s.

McKinley, J.M. – Curran, J.M. – Turkington, A.V. (2001): Gypsum formation in non-calcareous building Sandstone: a case study of Scrabo sandstone. Earth surf. Process. Landforms, 26, p. 869-875.

Meesenburg, H. – Meiwes, K.J. – Rademacher, P. (1995): Long term trends in atmospheric deposition and seepage output in northwest German forest ecosystem. Water, Air, and soil Pollution, 85, s. 611-616.

Mikuláš, R. – Adamovič, J. – Bílý, M. – Thelenová, J. (2007): Lusatian/Zittau Mountains (Czech republic/Germany). In: Hartel, H. – Cílek, V. – Jackson, A. – Williams R. (2007): Sandstone Landscapes. Praha, Academia, 496 p.

Mikuláš, R. – Adamovič, J. – Hartel, H. – Benda, P. – Trýzna, M. – Kučerová, L. (2007): Elbe sandstones (Czech republic/Germany). In: Hartel, H. – Cílek, V. – Jackson, A. – Williams R. (2007): Sandstone Landscapes. Praha, Academia, 496 p.

Mikuláš, R. – Adamovič, J. – Hájek, A. – Spíšek, J. (2007): Adršpašsko-teplické skály Cliffs and Ostaš Hill (Czech republic). In: Hartel, H. – Cílek, V. – Jackson, A. – Williams R. (2007): Sandstone Landscapes. Praha, Academia, 496 p.

Mikuláš, R. – Adamovič, J. – Šoltysová, L. (2007): Bohemian Paradise (Czech republic). In: Hartel, H. – Cílek, V. – Jackson, A. – Williams R. (2007): Sandstone Landscapes. Praha, Academia, 496 p.

Mikuš, P. (2012): Proudění, chemismus a izotopové složení vody v nenasycené zóně kvádrových pískovců Klokočských skal. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Praha.

Navrátil, T. – Vařilová, Z. – Rohovec, J. (2013): Mobilization of aluminium by the acid percolates within unsaturated zone of sandstones. Environmental monitoring and assessment, 185 (9), p. 7115-7131.

Onderčová, J. (2002): Skalní hřiby v Broumovských stěnách. Bakalářská práce. Univerzita Palackého, Olomouc. In: Sýkora, B. (2004): Pískaři. JUKO, Náchod, 262 s.

Opluštil, S. – Martínek, K. – Tasáryová, Z. (2005): Facies and architectural analysis of fluvial deposits of the Nýřany Member and the Týnec Formation (Westphalian D – Barruelian) in the Kladno-Rakovník and Pilsen basins. Bulletin of Geosciences, 80 (1), s. 45-66.

Parkhurst, L. – Appelo, C.A.J. (2013): Description of Input and Examples for PHREEQC Version 3-A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey, Denver, Colorado, 519 p.

Patzelt, Z. (2007): Groundwater chemistry of the Bohemian Switzerland National Park (Czech Republic). In: Hartel, H. – Cílek, V. – Jackson, A. – Williams R. (2007): Sandstone Landscapes. Praha, Academia, 496 p.

Peša, V. (2006): Využívání skalních dutin v Českém ráji v mladší době bronzové až halštatské. In: Navrátil, I. – Šoltysová, L. (2006): 50 let CHKO Český ráj. Státní okresní archiv Semily pro Správu CHKO Český ráj v Turnově, Turnov, 408 s.

Pettijohn, F.J. – Potter, P.E. – Siever, R. (1972): Sand and sandstone. New York, Springer-Verlag, 618 s.

Petránek, J. (1993) Malá encyklopedie geologie. JIH, České Budějovice, 248 s.

Přikryl, R. – Svobodová, J. – Žák, K. – Hradil, D. (2004): Anthropogenic origin of salts crust on sandstone sculptures of Prague´s Charles Bridge (Czech Republic): Evidence of mineralogy and stable isotope geochemistry. European Journal of Mineralogy, 16 (4), p. 609-617.

Přikryl, R. – Melounová, L. – Vařilová, Z. – Weishauptová, Z. (2007): Spatial relationships of salt distribution and related physical changes of underlying rocks on naturally weathered sandstone exposures (Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic). Environmental Geology, 52, s. 409-420.

Rodriguez-Navarro, C. – Doehne, E. – Sebastian, E. (1999): Origins of honeycomb weathering: The role of salts and wind. GSA Bulletin, 111 (8), p. 1250-1255.

Shirtcliffe, N.J. – Pyatt, F.B. – Newton, M.I. – McHale, G. (2006): A lichen protected by a super-hydrophobic and breathable structure. Journal of plant and Physiology, 163 (11), p. 1193-1197.

Schweigstillová, J. – Hradil, D. (2007): Salt formation on the Cretaceous sandstones in North and Northwest Bohemia (Czech Republic). In: Hartel, H. – Cílek, V. – Jackson, A. – Williams R. (2007): Sandstone Landscapes. Praha, Academia, 496 p.

Schweigstillová, J. – Přikryl, R. – Novotná, M. (2009): Isotopic composition of salt efflorescence from the sandstone castellated rocks of the Bohemian Cretaceous Basin (Czech republic). Environmental Geology, 58, p. 217-225.

Skoček, V. – Valečka, J. (1983): Paleogeography of the Late Cretaceous Quadersandstein of the Central Europe. Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology, 44, p. 71-92.V

Slavík, M. – Bruthans, J. – Kobrlová, A. – Vorlíček, P. – Paděra, M. (2017): Hydraulické vlastnosti biogenní skalní kúry na pískovci. Zprávy o geologických výzkumech v roce 2017.

Sommerová, A. (2017): Srážení solí v přípovrchové zóně pískovce a dalších porézních hornin a simulace transportu a výparu vody. Diplomová práce. Univerzita Karlova, Praha.

Soukupová, J. – Hradil, D. – Přikryl, R. (2002): Chemical weathering of sandstone matrix – controls and case studies. In: Přikryl, R. – Viles, H.A. (2002): Understanding and managing stone decay. Karolinum press, Charles University Prague, s. 263-271.

Šeda, S. (1987): Turnov – Nudvojovice (závěrečná zpráva). Vodní zdroje, n.p. Praha, závod 02 Bylany, 1987, Chrudim.

Tanaka, A. – Tadano, T. – Yamamoto, K. – Kanamura, N. (1987): Comparison of toxicity to plants among Al^{3+}, $AlSO_4^{+}$, and Al-F complex ions. Soil Science and Plant Nutrition, 33(1), p. 43-55.

Uličný, D. (2001): Depositional systems and sequence stratigraphy of coarse-grained deltas in a shallow-marine, strike-slip settings: The Bohemian Cretaceous Basin, Czech republic. Sedimentology, 48, s. 599-628.

Valečka, J. (1979a): Paleogeografie a litofaciální vývoj severozápadní části české křídové pánve. Sborník geologických věd, Geologie, 33, s. 47-81.

Vařilová, Z. (2002): A review of selected sandstone weathering forms in Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic. In: Přikryl, R. – Viles, H. A. (2002): Understanding and managing stone decay. Karolinum press, Charles University Prague, s. 263-271.

Vařilová, Z. – Belisová, N. (2010): Pravčická brána - velká kniha o velké bráně. Praha, Academia.

Vařilová, Z. – Navrátil, T. – Dobešová, I. (2011a): Recent Atmospheric deposition and its effects on sandstone Cliffs in Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic. Water, Air, and Soil pollution, 220, s. 117-130.

Vařilová, Z. – Přikryl, R. – Cílek, V. (2011b): Pravčice rock arch (Bohemian Switzerland National Park, Czech Republic) deterioration due to natural and anthropogenic weathering. Environmental Earth Science, 63, s. 1861-1878.

Vejlupek, M. (1968): Geologie východního okraje kladenské pánve. Rigorózní práce. PřF UK, Praha, 62 s.

Vítek, J. (1993): Pseudokrasové tvary na Kozákovském hřbetu. Vysoká škola pedagogická Hradec Králové, 14 s.

http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/tab_roc/1997_enh/CZE/kap_22/st_04613_027.html. Přístupné červenec 2017

10. SEZNAM PŘÍLOH

1. PŘÍLOHA 1

výsledky chemických analýz vod z nenasycené z. odebraných rhizony……tab. 1, 2
výsledky chemických analýz skapových vod…….tab. 3
výsledky chemických analýz výluhů z eflorescence……..tab. 4
výsledky procentuálního zastoupení solí v roztocích…….tab. 5
výsledky měření nasákavosti pískovce.....tab. 6, 7
průběh zkoušek nasákavosti……obr. 1-8