

DP 2904

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Transport rozpuštěných látek v nenasycené zóně krasu: Studium stabilních izotopů a chemizmu

Transport of dissolved solids in unsaturated zone of karst: Study of
stable isotopes and chemistry

Diplomová práce

Jiří Kamas



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

Praha 2008

ABSTRAKT

Na lokalitě Ochozská jeskyně (jižní část Moravského krasu) byl jednou měsíčně po dobu 1,5 roku sledován chemismus skapových a půdních vod. Celkem bylo na základní chemický rozbor odebráno 70 vzorků skapových a 46 vzorků půdních vod z gravitačních lyzimetrů umístěných v hloubce 0, 5, 15 a 60 cm pod povrchem. Dále byly analyzovány dva vzorky půdního vzduchu a 34 vzorků skapových a půdních vod na hodnotu $\delta^{13}\text{C}$.

V lednu 2007 byla zahájena stopovací zkouška skrze 72 m mocnou nesaturovanou zónu nad skapovým místem E využívající 4 inertních umělých stopovačů (Na-fluorescein, pyranin, sulforhodamin B a rylux NT). Při stopovací zkoušce bylo automatickými vzorkovači v intervalu 30 hodin vzorkováno 6 skapových míst, ostatních 50 skapových míst bylo vzorkováno jednou měsíčně při pravidelných odběrech, za vysokých vodních stavů bylo vzorkování zahuštěno. Při stopovací zkoušce bylo do července 2008 analyzováno přes 2700 vzorků.

Na detailně studovaném skapu E2 byl v kroku 20 minut měřen průtok skapu (Q), teplota a specifická vodivost (EC) vody v hermeticky uzavřených nádobách, v nichž vzorkovaná voda protéká bez přístupu vzduchu. Do gravitačního lyzimetru na hranici půdy a epikrasu bylo instalováno tlakové čidlo, zaznamenávající změnu vodní hladiny s krokem 1 hodina, jehož výsledkem je záznam o přítoku vody z půdy k svrchní hranici epikrasu.

Na základě kombinace výše popsaných parametrů a průběhu koncentrace stopovače byl sestaven model nesaturované zóny nad jeskyní.

Na základě vodní bilance byla určena míra evapotranspirace mezi srážkami, půdními lyzimetry a skapovými místy v jeskyni. Dále byla lokalizována místa v systému, kde dochází ke ztrátám nebo nabohacení vod o makroprvky. Byl zjištěn překvapivě vysoký vliv atmosférické depozice a vegetace na hmotnostní toky iontů Mg^{2+} a K^+ .

Při vzorkování skapových vod v hloubce nad 70 m pod terénem a v jeskyních umístěných v mělkých hloubkách do 20 m byly zjištěny zóny intenzivního rozpouštění karbonátové horniny.

Výsledky chemismu a isotopového složení uhlíku skapových vod byly porovnány s detailně sledovanými průběhy EC, Q a koncentrace stopovače označujícího přítok vody z epikrasu.

Na skapu O a E2, které se navzájem výrazně liší podmínkami odběru vzorku (skap O je ovlivněn silným prouděním vzduchu, skap E2 byl měřen a odebírán bez kontaktu s atmosférou) byl porovnán chemismus a hodnoty $\delta^{13}\text{C}$. Výsledky ukázaly, že proces degazace silně ovlivňuje chemický a isotopový signál vody z nesaturované zóny, který se běžně využívá např. při studiu paleoklimatu a paleohydrologie oblasti (molární poměry Mg/Ca a Sr/Ca), nebo při určení vody s vyšší dobou zdržení v nesaturované zóně (Mg^{2+} , $\delta^{13}\text{C}$).

SUMMARY

Thorough understanding of processes within karst unsaturated zone (including soil, epikarst and deeper part of unsaturated zone) along with description of flow conditions between particular parts of the system are objects of intensive investigations at the present time. There are several reasons:

- 1- The research of paleoclimatology and paleohydrology of karst regions is based on observation of trace elements and isotopic composition in dripstone sinters developed from drip waters whose signal is formed/affected in unsaturated zone.
- 2- The flow geometry in unsaturated zone, the response of vadose reservoir on recharge events and mean residence time of water in unsaturated zone are important parameters in designing the right measures in karst aquifers and caves protection.

Unsaturated zone above Ochozská Cave (Moravian Karst, Czech Republic) was studied for 36 months (10/2006 - 5/2008). Unsaturated zone consists of very pure limestone (low Mg as well as other elements). It is between 20 and 80 m thick. Chemistry and isotopic composition of drip waters and soil water from lysimeters in depth 0, 15, 60 cm was studied on monthly basis. In the samples Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , alkalinity, COD (chemical oxygen demand) and $\delta^{13}\text{C}$ were analysed. Electrical conductivity (EC), pH, temperature (T), dissolved oxygen (DO) and discharge (Q) in drip waters were measured. Concerning soil water the volume of collected water in no tension lysimeters was measured beside other above mentioned parameters. Rain depth was measured on daily basis 600 m far from the cave.

Since January 2007 water dyetracing was realized via 72 m thick unsaturated zone above cave. Four inert tracers were used (Na-fluorescein, pyranin, sulforhodamin B and rylux NT). Six drip places were continuously sampled by 2 automatic samplers (ZKZ 1.0) in 30 hours step. Additional 50 places were sampled on monthly basis, or more frequently during recharge events. More than 2700 samples have been collected and analyzed since the start of the tracer test.

The discharge, temperature and EC of drip water were continuously measured on E site (in 20 min. step). Chemical parameters of water were measured in through-flow cell sealed from cave atmosphere ($\text{pH} \leq 7$, $\text{DO} \leq 80\%$). Water level was monitored by pressure transducer in collecting vessel of L15 no tension lysimeter in order to record recharge events from soil to topmost epikarst.

On the base of these continuous measurement (record from L15, Q, EC, and tracer concentration in the drip water at the E site) conceptual model of unsaturated zone was designed.

Evapotranspiration in various depths in soil and epikarst was calculated based on chloride and water balance approaches. Subsequently, the mass balance for individual ions were calculated and sources, sinks and fluxes were estimated. We have found pronounced influence of atmospheric deposition and vegetation uptake/release on Mg^{2+} and K^+ mass fluxes.

Depth intervals of intensive carbonate rock dissolution were established based on chemical analysis of cave drips from different depths 5 - 80 m (the Ochozská Cave and small shallow caves in its close surrounding).

Time series of individual ions and $\delta^{13}\text{C}$ in drip water have been compared with continuous signal of EC, Q and dye tracer concentration (tracer clearly marks water from epikarst) to test whether the variation in concentration can be explained by natural processes.

On two diverse drips 1) drip O - intensive degassing of CO_2 ; and 2) drip E2 (no degassing) the chemical and isotopic data have been compared. Degassing of water strongly affects chemical and

isotopic signal water from unsaturated zone. Use of molar ratios Mg/Ca or Sr/Ca, which are the common toll in paleohydrological studies, is complicated in this case thanks to:

- 1) Predominant source of Mg is not the carbonate rock/unsaturated zone as commonly supposed by researches but the precipitations at this locality
- 2) Degassing has predominant affect on chemical and namely isotopic (^{13}C) composition of drips.

To avoid the second effect the water should be measured and sampled directly from tubing attached to drip place and sealed from cave atmosphere.

OBSAH

1. ÚVOD	1
2. CÍLE PRÁCE	1
3. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ	2
3.1 Předchozí výzkum na lokalitě	2
3.2 Nesaturovaná zóna krasu, epikras	3
3.2.1 Popis epikrasu	3
3.2.2 Druhy epikrasu	4
3.2.3 Proudění vody v nesaturované zóně	5
3.2.4 Hydrogeologické procesy v nesaturované zóně a epikrasu	5
3.2.5 Střední doba zdržení vody v nesaturované zóně	6
3.3 Stopovací zkoušky	6
3.3.1 Stopovací zkoušky v nesaturované zóně krasu	7
3.3.2 Souhrn výsledků z předchozích stopovacích zkoušek v nesaturované zóně krasu ...	7
3.4 Geochemie nesaturované zóny krasu	9
3.4.1 Procesy v nesaturované zóně	9
3.4.1.1 Mísení různých druhů vod	10
3.4.1.2 Srážení kalcitu (PCP) v nesaturované zóně	10
3.4.1.3 Vliv mocnosti nesaturované zóny na chemismus skapových vod	12
3.5 Isotopové složení uhlíku vod	12
3.5.1 Isotopový signál $\delta^{13}\text{C}$ skapových vod	12
3.5.2 Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v $\text{CO}_2(\text{g})$	13
3.5.3 Isotopové složení vod nesaturované zóny	13
3.5.4 Kombinace chemických a isotopových dat při studiu nesaturované zóny krasu ...	14
4. METODIKA	15
4.1 Terénní odběry vzorků pro chemické a isotopové rozbory	15
4.1.1 Srážky	15
4.1.2 Odběr vzorků půdní vody:	15
4.1.3 Odběr půdního vzduchu	15
4.1.4 Studium a odběr vzorku ze skapu E2	15
4.1.5 Studium a odběr vzorku skapu O	15
4.2 Měření fyzikálních parametrů vod	16
4.2.1 Konduktivita (EC)	16
4.2.2 pH	16
4.2.3 Teplota	16
4.2.4 Rozpuštěný kyslík	16
4.3 Chemické analýzy	16
4.3.1 Analýza kationtů	16
4.3.2 Analýza aniontů:	16
4.3.3 Analýza alkality	16
4.3.4 Analýza CHSK_{Mn}	16
4.3.5 Analýza ^{13}C v TDIC v kapalných vzorcích	17
4.4 Měření technických parametrů	17
4.4.1 Měření průtoku	17
4.4.2 Změna hladiny vody v lyzimetru L15	17
4.4.3 Záznam změny hladiny vody v řečišti jeskyně	17
4.5 Chemické a mineralogické složení hornin a půd	17
4.5.1 Chemické složení horniny	17

4.5.2 Mineralogické složení půd	17
4.6 Metodika stopovací zkoušky	18
4.6.1 Fluorescenční barviva	18
4.6.2 Výběr barviva	18
4.6.3 Vpravení stopovače do systému	18
4.6.4 Množství stopovače	19
4.6.5 Vzorkování	19
4.6.6 Příprava stopovače a odběr vzorků:	19
4.6.7 Analýza vzorku na fluorescenčním spektrofotometru	19
4.6.8 Výpočet koncentrace barviva ve směsi více barviv	20
4.7 Evapotranspirace	20
4.7.1 Evapotranspirace podle vodní bilance (ET_{H_2O}) a faktor nabohacení F_{H_2O}	20
4.7.2 Evapotranspirace podle chloridové bilance (ET_{Cl}) a faktor nabohacení F_{Cl}	21
4.7.3 Efektivní srážky (infiltrace)	21
4.7.4 Výpočet koncentrací iontů normalizovaných na evapotranspiraci	21
4.8 Toky hmoty mezi vegetací, srážkami, lyzimetry L0, L15 a E2	22
5. GEOLOGIE A MORFOLOGIE	23
6. VÝSLEDKY CHEMISMU, STABILNÍCH ISOTOPŮ A JEJICH DISKUSE	25
6.1 Chemické a mineralogické složení hornin a půd	25
6.1.1 Chemické složení vápence	25
6.1.2 Složení jílových minerálů v půdě	25
6.2 Evapotranspirace podle vodní (ET_{H_2O}) a chloridové (ET_{Cl}) bilance v jednotlivých hloubkových úrovních	26
6.2.1 Evapotranspirace podle vodní bilance (ET_{H_2O})	26
6.2.2 Evapotranspirace podle chloridové bilance (ET_{Cl})	27
6.2.3 Srovnání výsledků obou přístupů pro výpočet ET	28
6.3 Chemické složení vod	28
6.3.1 Zastoupení iontů v lyzimetrech a skapových vodách	28
6.3.2 Toky chemických látek v různých hloubkách na lokalitě	28
6.3.2.1 Vstupní data pro bilancování a diskuze jejich reprezentativnosti	28
6.3.2.2 Vliv ET na chemické složení vody	29
6.3.3 Jednotkové toky na lokalitě	35
6.4 Chemismus skapových vod	35
6.4.1 Vztah mezi chemickým složením horniny a vody	35
6.4.2 Vztah chemického složení vody a hloubky skapového místa pod povrchem	36
6.4.3 Vztahy mezi rozpuštěnými látkami v půdních roztocích a skapových vodách	39
6.4.4 Porovnání skapu E2 a O (odlišné podmínky pozorování viz. kap. 4.1)	41
6.4.5 Detailní studium Mg/Ca a Sr/Ca na skapech O a E2	47
6.5 Stabilní isotopy uhlíku	50
6.6 Ověření kolísání chemického složení skapu E2 na základě detailního průběhu uraninu	53
7. VÝSLEDKY STOPOCÍ ZKOUŠKY A JEJICH DISKUSE	55
7.1 Cíle stopovací zkoušky	55
7.2 Lokalizace stopovací zkoušky a provedení injektáže	55
7.3 Průběh stopovací zkoušky	57
7.4 První objevení stopovače bezprostředně po injektáži	58
7.5 Šíření stopovačů v prostoru	59
7.6 Celkové množství zachyceného stopovače a hlavní trendy	61
7.7 Průběh koncentrace uraninu v čase	64
7.8 Vztah mezi koncentrací uraninu, vydatností skapů a průnikem vody do epikrasu	66

7.8.1	Reakce koncentrace uraninu na srážky	67
7.8.2	Reakce koncentrace uraninu v závislosti na změnu hladiny v L15.....	67
7.9	Reakce EC, Q a koncentrace uraninu na skapu E2 a E	70
7.10	Konceptuální model epikrasu na základě stopovací zkoušky	71
7.11	Průtoky skapů sledovaných během stopovací zkoušky.....	75
7.11.1	Kategorizace skapů podle maxima a variability průtoku	75
7.11.2	Průběh průtoku skapů v čase	77
7.11.3	Vztah mezi kategorizací skapu podle průtoku a původem vody.....	77
8.	DISKUSE HLAVNÍCH VÝSLEDKŮ PRÁCE.....	79
9.	ZÁVĚR.....	81
10.	POUŽITÁ LITERATURA.....	84

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Schéma epikrasu a druhu proudění	4
Obr. 2. Geologická mapa Moravského krasu v okolí Ochozská jeskyně	23
Obr. 3. Topografická mapa okolí Ochozu u Brna	24
Obr. 4. Půdorys Ochozské jeskyně, topografie nad jeskyní a lokalizace míst odběru vzorků skapových vod	24
Obr. 5. Průběh koncentrace iontů Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} a Sr^{2+} s hloubkou odběru bez opravy na výpar	30
Obr. 6. Průběh koncentrace iontů Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{3+} s hloubkou odběru bez opravy na výpar	33
Obr. 7. Průběh koncentrace iontů Cl^- , NO_3^- , PO_3^- , CHSKMns hloubkou odběru bez opravy na výpar	34
Obr. 8. Hmotnostní tok Mg na lokalitě	35
Obr. 9. Hmotnostní tok Ca na lokalitě	35
Obr. 10. MS- mělká skapová místa v hloubce pod povrchem (m) a další skapová místa	36
Obr. 11. Průběh elektrické vodivosti vody na skapech v různé hloubce pod terénem	37
Obr. 12. Koncentrace Sr^{2+} na skapových místech v různé hloubce pod terénem	38
Obr. 13. Organická hmota (CHSKMn v mg/l) ve skapové vodě s narůstající mocností nadloží	39
Obr. 14. Poměr Ca^{2+} a HCO_3^- v lyzimetrech a skapových vodách	40
Obr. 15. Koncentrace Mg^{2+} v závislosti na CHSKMn v lyzimetrech a skapových vodách	40
Obr. 16. Vztah SO_4^{2-} s rozpuštěnou organickou hmotou v půdní a skapové vodě	41
Obr. 17. Závislost HCO_3^- na EC ve skapu O a E2	43
Obr. 18. Nárůst EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) s rostoucím průtokem skapu (počet kapek za minutu)	43
Obr. 19. Hodnota EC v závislosti na SI kalcitu ve skapech	44
Obr. 20. Nárůst HCO_3^- s rostoucím SI kalcitu od lyzimetrů ke skapům	45
Obr. 21. Průtok a SI kalcitu na skapu E2	45
Obr. 22. Průtok a SI kalcitu na skapu O	46
Obr. 23. Poměr molárních poměrů Mg/Ca a Sr/Ca vůči SI kalcitu ve skapových a půdních vodách	46
Obr. 24. Koncentrace vs. molární poměr Mg/Ca na skapech E2 a O	48
Obr. 25. Průběh molárních poměrů Mg/Ca a $\delta^{13}\text{C}$ v čase na skapu E2 a O	48
Obr. 26. Koncentrace Mg^{2+} a hodnota poměru Mg/Ca v závislosti na Q skapu E2	49
Obr. 27. Průběh hodnot $\delta^{13}\text{C}$ v ‰ PDB na skapu E2 a O	51
Obr. 28. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vs EC skapů E2, E, O, Kužel a Vrba	51
Obr. 29. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vs Q skapů E2, E, O, Kužel a Vrba	52
Obr. 30. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vs koncentrace uraninu na skapu E2 a E	52
Obr. 31. Průběh EC, Ca^{2+} , HCO_3^- a $\delta^{13}\text{C}$ v čase na skapu E2	53
Obr. 32. Výřez Ochozské jeskyně a okolí s vyznačení míst injektáže a monitorovaných skapových míst	56
Obr. 33. Záznam příchodu uraninu na skapu E2 a Říp po injektáži stopovače	58
Obr. 34. Průběh koncentrace uraninu na skapu Strop a Igeilt u E v době od 10.3 do 28.4.2007	59
Obr. 35. Znázornění pozitivních skapů v okolí skapu E a jejich aktuální koncentrace v ng/l 23.1.2008	60
Obr. 36. Zachycené množství stopovače (uraninu) na skapu E2 v čase	61
Obr. 37. Kumulativní graf zachyceného množství stopovače na skapech E2 a Říp do července 2008	63
Obr. 38. Průběh koncentrace uraninu od 18.1.2007 – 20.7.2008 na skapových místech, kde se vyskytoval uranin	65
Obr. 39. Průběh koncentrace uraninu na skapových místech po homogenizaci v listopadu 2008	66
Obr. 40. Reakce koncentrace uraninu na skapu E2 na srážkové události během roku 2007	67
Obr. 41. Zpoždění reakce uraninu na skapu E2 a Říp na pohyb hladiny v lyzimetru L15 v hodinách	69
Obr. 42. Reakce uraninu na změnu hladin v L15 na skapu E2 a Říp	70
Obr. 43. reakce měřených fyzikálních a chemických parametrů na skapu E, E2 a Říp v květnu 2008	71
Obr. 44. Průběh koncentrace uraninu na skapech Říp a E2	72
Obr. 45. Model studované nenasycené zóny nad skupinou homogenizovaných skapů podle stopovací zkoušky	73
Obr. 46. Rozdělení vzorkovaných skapů do skupin podle Smarta a Friedericha (1986)	76
Obr. 47. Průběh průtoků na všech sledovaných skapech při stopovací zkoušce od 18.1.2007 do 20.7.2008	77
Obr. 48. Rozdělování hydraulické odezvy z jediného kanálu do více pramenů	78
Obr. 49. Skapy na nichž bylo zachyceno barvivo při stopovací	78

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Vzorek šedého vápence (VZ1) a žilek kalcitu (VZ2).....	25
Tab. 2. Měsíční úhrny srážek [mm] ve stanici Hostěnice v hydrologickém roce 2007.....	26
Tab. 3. Množství zachycené vody [l] v lyzimetrech L0 – L60. Hodnoty z listopadu jsou použity z roku 2007....	26
Tab. 4. Výsledky ET [%] na základě chloridové a vodní bilance.....	27
Tab. 5. ET[%] ve sledovaných objektech vůči srážkám, L0, L15, L60 a skapu O.....	27
Tab. 6. Zastoupení jednotlivých iontů v roztoku v [% z meq/l]	29
Tab. 7. Koncentrace iontů v objektech opravené o evapotranspiraci	31
Tab. 8. Změna koncentrace iontu v % oproti hodnotám Sr – srážek, L0, L5, L15, L60 a skapu O, oprava o ET .	32
Tab. 9. Hmotnostní toky prvků v mg/m2/rok mezi srážkami, půdou a horninou nesaturované zóny nad jeskyní.	37
Tab. 10. Srovnání E2 a O	42
Tab. 11. Pearson. korel. koef. r jednotlivých chemických látek a fyzikálních parametrů s SI kalcitu.....	44
Tab. 12. Hodnota pearson. Korel. koeficientu mezi ionty, EC, Q, C uraninu, SI kalc. a $\delta^{13}C$ na E2 a O.....	47
Tab. 13. Korelace mezi chemicko-fyzikálními parametry a hodnotou $\delta^{13}C$ ‰ na E2 a O.	50
Tab. 14. Pearsonův korelační koeficient pro chemické látky a koncentraci uraninu na E2	54
Tab. 15. Základní informace pro každý injekční bod stopovací zkoušky.....	57
Tab. 16. Množství stopovače v automaticky vzorkovaných skapech	62
Tab. 17. Charakteristika skapů s prokázanou přítomností uraninu:.....	63
Tab. 18. Reakce skapů E2 a Říp na plnění L15 vodou z půdy	68
Tab. 19. Objemy sestupných cest jednotlivých skapů [m3]	72
Tab. 20. Souhrn statistických parametrů pro jednotlivě skapy	76

SEZNAM PŘÍLOH

- C111 - Oprava koncentrací iontů ve sledovaných objektech na ET
- P1 - Rozdělení vzorkovaných skapů do hydrologických skupin
- S1 - Popis sledovaných skapových míst v jeskyni
- S2 - Průběh koncentrace uraninu a průtoku na jednotlivých skapech
- S3 - Reakce koncentrace uraninu na srážkové události ve skapech
- S4 - Fluorescentní stopovače

SEZNAM OBRÁZKŮ V PŘÍLOHÁCH

Příloha CH1:

- Obr. CH1. Hodnoty Ca^{2+} , HCO_3^- , $1000 \times \text{Sr}^{2+}$ a SO_4^{2-}
- Obr. CH2. Hodnoty Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} a Mn^{3+}
- Obr. CH3 Hodnoty Cl^- , NO_3^- , PO_3^- , CHSKMn

Příloha P1

- Obr. P1 Skapy skupiny Seepage flow podle Smarta a Friedericha (1986)
- Obr. P2 Skapy skupiny Seasonal drips podle Smarta a Friedericha (1986)
- Obr. P3 Skapy skupiny Vadose flow podle Smarta a Friedericha (1986)
- Obr. P4 Subcutaneous flow: Výrazná podobnost skapů E a Beránek

Příloha S1

- Obr. S1. Rozmístění skapů v Ochozské jeskyni a lyzimetrů na povrchu nad jeskyní

Příloha S2

- Obr. S2 Skap 29.
- Obr. S3 Skap 30
- Obr. S4 Skap 31
- Obr. S5 Skap 32
- Obr. S6 Skap Beránek
- Obr. S7 Skap MK
- Obr. S8 Skap E
- Obr. S9. Skap E'
- Obr. S10. Skap Říp
- Obr. S11 Skap Říp, směrnice vymývání stopovače ve skapové vodě
- Obr. S12 Skap E2
- Obr. S13 Skap E2, směrnice vymývání stopovače ve skapové vodě.

Příloha S3

- Obr. S14 Průběh Q, L15, C uraninu na skapech E2 a Říp 21.6 – 25.6.2007
- Obr. S15. Průběh Q, L15, C uraninu na skapech E2 a Říp 23.11 – 23.12.2007

SEZNAM TABULEK V PŘÍLOHÁCH:

Příloha S4:

- Tab. S1 Shrnutí základních parametrů popisující vybraná fluorescenční barviva
- Tab. S2. Nastavení fluorimetru při analýze vybraných fluorescenčních barviv

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli RNDr. Jiřímu Bruthansovi, Ph.D. za trpělivost a nespočet hodin strávených při společné práci v terénu, konzultacích výsledků a za spoustu cenných rad a zkušeností, kterých jsem mohl využívat během celé doby magisterského studia. Velký dík patří Lence Ungermanové a Heleně Vysoké, které mi pomáhaly při pravidelných měsíčních odběrech, ať už při 30° nebo -10°C, a v neposlední řadě chci poděkovat Ing. Milanu Ježovi za nezištnou pomoc při obsluze vzorkovacích zařízení a vzorkování skapů za zvýšených vodních stavů. Poděkování dále patří jeskyňářům ze skupiny ZO 6-11, Královopolská; Zdeňovi Vilhelmovi, Viole Kasíkové a Haně Červinkové, kteří se podíleli na realizaci stopovací zkoušky a časově náročnějších terénních pracích, a také RNDr. Janu Himmelovi za půjčení vzorků pro fluorimetrické měření. Dále děkuji za zapůjčení přístrojů a pomoc při laboratorní práci Doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D., RNDr. Ondřejovi Šebkovi a Marii Fayadové. Poděkování patří taktéž zaměstnancům Laboratoří geologických ústavů PřF UK za provedení analýz vzorků vod. Tato práce by nevznikla bez podpory mých rodičů, přátel a taktéž finančních zdrojů, které poskytl Českomoravský cement, a.s., Mokrá.

1. ÚVOD

Pochopení hydrogeochemických procesů uvnitř nenasatované zóny karbonátového krasu (zahrnující půdu, epikras i vlastní horninu nenasatované zóny) spolu s popsáním proudění vody mezi jednotlivými složkami systému je v poslední době předmětem intenzivního zkoumání hned z několika důvodů.

1) Studium paleoklimatu a paleohydrologie krasových oblastí se opírá o data z chemických a isotopových analýz sintrové hmoty krápníků vysrážených ze skapových vod jejichž chemismus je utvářen především v nenasatované zóně krasu. Odběr skapové vody bez kontaktu s jeskynní atmosférou tak umožňuje studovat isotopický a chemický signál geochemických procesů uvnitř nenasatované zóny bez rušivého vlivu sekundárních procesů (degazace CO₂, srážení kalcitu), které se spouští ihned při kontaktu skapové vody s jeskynním vzduchem.

2) Geometrie proudění vody skrze nenasatovanou zónu, reakce systému na povrchovou dotaci epikrasu nebo doba zdržení vody v nenasatované zóně jsou důležité z hlediska ochrany krasových kolektorů i vlastních jeskyní pod zemědělsky a průmyslově využívaným územím nebo právě při studiu paleoklimatologie, zkoumající isotopický signál stabilních isotopů kyslíku a uhlíku v krápnících, které vznikají ze skapových vod, nebo v oboru kontaminační hydrogeologie zabývající se šířením kontaminantů ke zdrojům pitné vody v krasových strukturách.

2. CÍLE PRÁCE

Cíle této práce se dají rozdělit na dva oddíly:

1) Chemismus a isotopové složení uhlíku ($\delta^{13}\text{C}$)

- popsat chemismus a isotopové složení uhlíku skapových a půdních vod v různých hloubkových úrovních.
- určit míru evapotranspirace ve studovaných objektech a odlišit její příspěvek k mineralizaci roztoků od ostatních geochemických procesů.
- lokalizovat místa v systému, kde dochází ke ztrátě nebo nabohacení vod o rozpouštěné látky.
- popsat rozdíl chemismu mezi silně degazovaným skapem O a skapem E2, který je vzorkován bez přístupu vzduchu.
- porovnat chemismus iontů s průběhem průtoku a hodnotou specifické vodivosti vody na skapu.
- srovnat chemismus skapových míst v mělkých jeskyních s chemismem skapu E2 pod 72 m mocnou nenasatovanou zónou.

2) Stopovací zkouška

- pokusit se určit rozsah povodí skapového místa E
- zjistit vliv místní tektoniky na směry proudění v nenasatované zóně (zejména vliv mírně skloněných vrstev a subvertikálních puklin na odklon proudění od vertikálního směru).
- zjistit dobu zdržení stopovačů v prostředí a pokusit se určit zastoupení složek vody s kratší dobou zdržení
- ověřit do jaké míry odráží kolísání chemických látek na skapu E přírodní procesy a do jaké míry je dáno nepřesností laboratorních technik a ovlivněním při odběru
- pokusit se vytvořit model proudění vody v epikrasu na základě stopovací zkoušky a dalších dat

3. SOUČASNÝ STAV POZNÁNÍ

3.1 Předchozí výzkum na lokalitě

Od roku 1987 až dodnes je na lokalitě Ochozská jeskyně J.Himmelem a jeho spolupracovníky studován úhrn dešťových srážek, chemismus půdních a skapových vod, míra odnosu karbonátu z oblasti, proudění infiltrujících srážek půdou a nesaturovanou zónou nad jeskyní, mikropovodí skapů i podzemní odtok oblasti (Himmel 2004). Během 20 let byl proveden detailní průzkum skapového spektra v jeskyni v závislosti na jejich velikosti průtoku a odezvě na povrchovou srážku, dále byly vybrány reprezentativní typy skapů pro další studium chemismu a měření průtoku. V blízké obci Hosténice byla v roce 2000 zřízena srážkoměrná stanice. Od roku 1993 je na skapu E v hlavních dómech jeskyně nainstalováno automatické zařízení zaznamenávající průtok, teplotu, konduktivitu a pH skapové vody (Himmel 2000). Oproti všeobecně ve světě používanému trychtýři přichycenému na stěně pro zachytávání skapové vody, je místo E pro odběr vody upraveno tak, že skapávající voda procházející brčkem je těsně u stěny sváděna gumovou hadicí do aparatury, bez toho aniž by voda přišla do kontaktu se vzduchem jeskyně. Skutečnost, že voda není v kontaktu s jeskyní atmosférou indikuje i hodnota pH vody, která je po celou dobu měření menší než 7. Je tak umožněno jedinečné zkoumání chemismu vody nesaturované zóny. Skapu E náleží mikropovodí 365 m² (Himmel 2004). Každoročně jsou vyhodnocovány křivky vyprazdňování vodosvodných cest na detailně monitorovaných skapech (Himmel 1999). Dále je nepřetržitě monitorován průběh vodivosti vody (EC) a průtok na skapu E. Byly odebírány vzorky půdních vod v rámci studia změny mineralizace infiltrované vody s narůstající hloubkou půdního pokryvu. Ve vzorcích byla měřena EC a základní chemický rozbor (Himmel 1993, 2005).

V letech 2001 – 2003 J. Bruthans, O. Zeman a spol. spustili na Ochozské jeskyni dlouhodobý projekt zabývající se studiem nesaturované zóny krasu. Na třech skapech s odlišným hydrologickým chováním (E, Beránek a Kužel) byly odebírány vzorky pro studium stabilních izotopů kyslíku a tritia ve skapových vodách. Toto studium poskytlo poznatky o době zdržení vody v 72 m mocné nesaturované zóně nad skapem E. Jednotlivé typy skapů (vysoce variabilní průtok - Beránek, E; relativně stálý průtok – Kužel) se neliší nijak výrazně variabilitou hodnot $\delta^{18}\text{O}$ a tím i zastoupením složek s krátkou dobou zdržení. Při srovnání časového průběhu hodnot $\delta^{18}\text{O}$ skapových a srážkových vod je zřejmé výrazné utlumení průběhu hodnot $\delta^{18}\text{O}$ ve skapových vodách oproti srážkám. Zhruba polovina vody sytící skap má střední dobu zdržení v průměru výrazně přesahující jeden rok (Bruthans a kol. 2006). Letní voda zůstává zachycena v nesaturované zóně a do oběhu se dostává až na jaře dalšího roku (Bruthans a kol. 2004). Z analýz tritia, freonů 11, 12 a 113 a SF₆ na skapu E a E2 vychází střední doba zdržení vody v nesaturované zóně okolo 10 let (Vysoká v přípravě). Během tání sněhu nad jeskyní byl na skapu E2 s narůstajícím průtokem pozorován pokles konduktivity cca o 2,2%. Autoři vysvětlují pokles průnikem vody z půdy nebo přimíšením několika procent tavné vody a vody z půdy (Bruthans a kol. 2004). Stejný pokles EC je pozorován i během letních měsíců za vysokých vodních stavů (Bruthans a kol. 2006; Vysoká v přípravě). Za 24-46 h dochází k návratu hodnot mineralizace na úroveň před změnou a poměry jsou stabilizovány (Himmel 2000). Detailním studiem izotopů kyslíku při průvalu způsobeném táním sněhu v březnu 2006 bylo zjištěno zastoupení přímé infiltrace ze srážek (až 16%) z celkového objemu vody ve skapu (Vysoká a kol. 2006). V roce 2006 byly nad Ochozskou jeskyní instalovány H. Vysokou, O. Zemanem a J. Bruthansem půdní gravitační lyzimetrie v hloubce 60 a 15 cm. Vzorky vod byly analyzovány na základní chemický rozbor a analýzu izotopů kyslíku. Podle průběhu a hodnot $\delta^{18}\text{O}$ střední doba zdržení vody v 60 cm mocném půdním profilu dosahuje okolo 3-6 měsíců (Vysoká a kol. 2007, Bruthans a kol. 2007). Největší množství vody v lyzimetru bylo zachyceno v létě a na podzim. Infiltrace do vápenců pod tímto půdním profilem tak probíhá téměř opačně, než vydatnost intenzivních skapů v jeskyni, které mívají maximální průtok v období březen-duben (Vysoká a kol. 2007, Himmel 1999). V hydrologickém roce 2006-2007 byl

studován časový průběh chemismus skapu E2 a O a vod půdních lyzimetrů z hloubek 0, 15 a 30 cm pod povrchem. Je pozorován signifikantní nárůst Ca^{2+} a HCO_3^- s hloubkou, naproti tomu pokles Mg^{2+} a K^+ . Terénní měření půdního vzduchu neprokázalo sezónní změny obsahu CO_2 v půdní atmosféře, zato byl doložen jasný nárůst CO_2 s hloubkou (Bruthans a kol. 2007, Vysoká v přípravě).

Tato diplomová práce navazuje na studium nesaturované zóny krasu nad Ochozskou jeskyní, které zahájil J. Bruthans a O. Zeman (2001 - 2003), na které navázala H. Vysoká (2004 -2007). V této práci využívám data z období od listopadu 2006 do května 2008 (odběry v hydrologickém roce 2007 jsem prováděl spolu s H.Vysokou, od října 2007 jsem odebíral vzorky sám nebo za pomoci J.Bruthanse, L.Ungermanové nebo M.Ježe).

3.2 Nesaturovaná zóna krasu, epikras

V posledních letech mnoho autorů vyčleňuje v nesaturované zóně karbonátového krasu povrchovou subzónu tzv. epikras (Williams 1983; 2008, Alley 1997; Klimchouk. 2000, Klimchouk 2004; Trček 2007, Perrin a kol 2003). Epikras lze definovat jako erozí a rozpouštěním zvětralou svrchní zónu karbonátových hornin ležící pod půdním pokryvem (Williams 1983, Alley 1997). Tato zóna hraje klíčovou roli v karbonátové hydrologii a s ní spjatou tvorbou závrtů, škrapových polí i některých typů propastí (Klimchouk. 2000; Gunn 1983). Dále má tato subzóna zásadní vliv na geochemické procesy vedoucí k vytvoření rovnováhy mezi infiltrovanou vodou a okolní pevnou fází a následně pak na tvorbu skapových vod (Friederich 1980; Fairchild a kol. 2000; Perrin a kol. 2003).

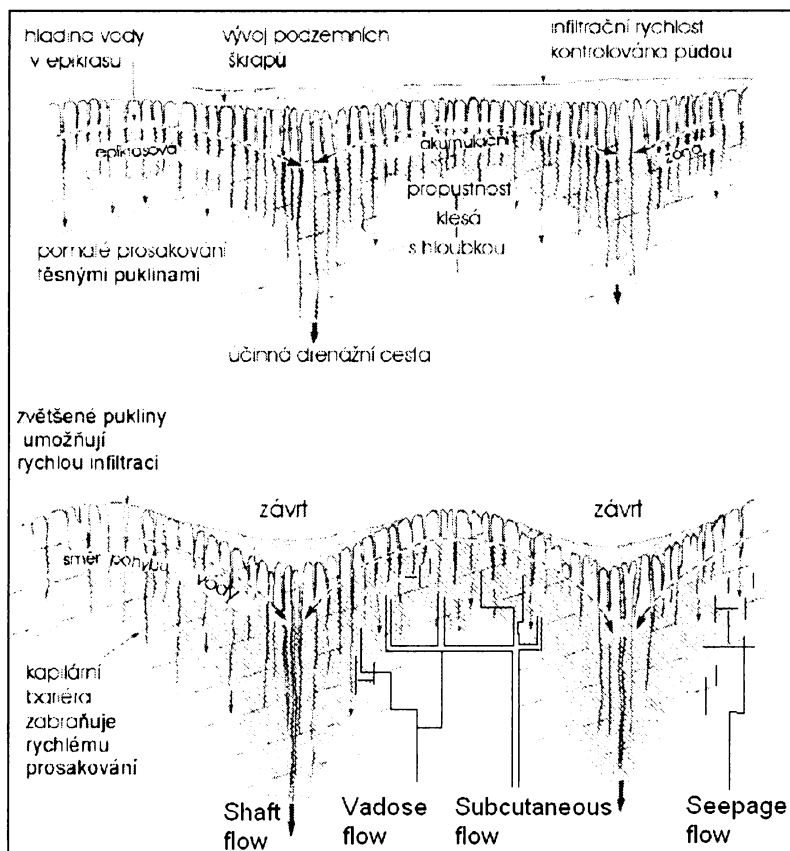
3.2.1 Popis epikrasu

Prostředí epikrasu je charakteristické zvýšenou a homogenně rozptýlenou porozitou v porovnání s masivní horninou ležící pod ním (Williams 1983; Klimchouk 1995, Petrella 2007). Mocnost epikrasu bývá většinou do 10 m, není však výjimkou i mocnost znatelně větší, 30 m (Alley 1997). Tento subsystém reguluje zadržení vody, její přerozdělení a dočasnou distribuci autogenní infiltrace do hlubších částí vadózní zóny (Gunn 1983; Klimchouk 2004). Propustnost epikrasu se dynamicky rozvíjí díky významným trhlinám, které drenují epikras při transportu infiltrujících vod k hlouběji umístěným kolektorovým strukturám (Williams 1983; Kaumann 2003). Z toho je patrné, že stáří epikrasu přímo ovlivňuje množství zadržované vody. Čím je epikras starší, jsou lépe vyvinuty drénující cesty a voda je rychleji odváděna do hlubších horninových partií (Klimchouk 2004).

Epikras lze vymezit strukturálními znaky. Zatímco ve spod ležící kompaktní hornina má síť trhlin silně nepravidelnou s velkou vzájemnou vzdáleností trhlin (30-50 metrů), svrchní partie krasu mají tuto síť homogenní a vzdálenosti mezi jednotlivými trhlinami jsou v řádu decimetrů (Klimchouk 2004). Pozorovaný exponenciální nárůst v hustotě trhlin směrem k povrchu nesaturované zóny je výsledkem horninové dekomprese a biochemického procesu (rozpuštění je ve svrchní části neefektivnější a vegetace napomáhá k tvorbě dalších trhlin a erozí vápence) (Perrin 2003). Podle některých autorů je vymizení trhlin při hranici epikrasu s homogenní horninou, ležící pod ním, důsledkem omezení procesu rozpouštění, který se v maximální míře děje pouze v povrchové části krasu. S hloubkou, jak se voda sytí vůči kalcitu, mizí (Klimchouk. 2000; Dreybrodt a kol. 1996).

Strukturální a propustnostní změny mezi svrchní zvětralou zónou na jedné straně a méně rozrušenou masivní horninou na straně druhé způsobují specifické hydrologické funkce ovlivňující celý krasový systém (Williams 1983; Clemens 1999; Klimchouk 2004). Studie z posledních let poukazují na to, že infiltrace do epikrasu je mnohem snazší, než-li jeho drénování (Clemens 1999; Klimchouk 2000, Klimchouk 2004). Relativně homogenní hydraulická vodivost v přívěrchových vrstvách se mění v heterogenní, dosáhneme-li „dna epikrasu“ (Puech 1996 a Puech and Jeannin 1997 in Perrin 2003). Hydraulická vodivost v epikrasu je o dva až tři řády větší než v pod ním ležící vadózní zóně. Drénování epikrasu hluboce pronikajícími trhlinami způsobuje „nakoncetrování“ vody (Gunn 1983;

Klimchouk 2004). Více než 50% infiltrované vody se do hlubších částí vadózní zóny dostává z epikrasu přímo díky těmto přírodním kanálům (Klimchouk 2000). Epikrasu se připisuje role velké zásobárny vody (např. Smart a Friederich 1986; Perrin a kol 2003). Díky nízké propustnosti horniny na bázi epikrasu dochází po dotaci prostředí srážkou ve značné míře k laterálnímu pohybu vody směrem k hluboko dosahujícím odvodňujícím trhlinám a tvorbě dočasné napjaté hladiny podzemní vody nad samotnou vadózní zónou (Clemens 1999; Klimchouk 2004, Smart a Friederich 1986). Vývoj a mocnost epikrasu je v zásadě funkcí mateřské horniny spolu s její strukturou a texturou, dále pak litologie, tektoniky, klimatu, místní topografie, přítomnosti a tloušťky půdního pokryvu a času (Klimchouk. 2000; Klimchouk 2004, Alley 1997, Williams 1983)



Obr.1 Schéma epikrasu a druhu proudění upraveno podle Williamse (1983), Klimchouka 2004 a Bruthanse (2006).

3.2.2 Druhy epikrasu

Aley (1997) vyčleňuje tři typy epikrasu v závislosti na jeho schopnosti zadržovat vodu. První typ silně drénovaný, druhý sezónně nasycený a poslední trvale nasycený. Silně drénovaný typ je charakteristický tím, že po většinu času je bez vody, kromě několika málo hodin po mohutných srážkách či tání sněhu. Doba zdržení je zde velmi krátká. Tato charakteristika se shoduje s popisem rozvinutého epikrasu (Klimchouk 2004). Druhý typ sezónně nasyceného epikrasu je charakteristický dobou zdržení od několika týdnů po měsíce. Podle Klimchouka (2004) by tomu odpovídal zralý typ epikrasu (mature epikras). Poslední typ trvale nasycený vodou je charakteristický pro silně humidní podmínky a nížinatý terén. Stává se, že se na lokalitě mohou vyskytovat současně dva i více typů epikrasu (Aley 1997).

3.2.3 Proudění vody v nenasurované zóně

Evoluce krasového aquiferu je charakteristická změnou režimu proudění. Během ranných fází vývoje jsou oba dva druhy proudění matrix flow a proudění trhlinkami rovnocenné a hornina se chová jako homogenní porézni prostředí. Poté, co dojde k rozšíření trhlin díky rozpouštění kalcitu, proudění je kontrolováno tímto systémem trhlin. Kaufmann (2003) prezentoval matematický model proudění nenasurovanou zónou krasu. Další matematický model nenasycené zóny na základě fyzikálních parametrů vytvořili Contractor a Jehnson (2000). Gunn (1983) na základě analýz průtoků, teploty a základního chemismu vod a skapů ve vápencích Nového Zélandu definoval základní mechanismy dotace a drenování epikrasu. K podobnému členění dospěli taktéž Smart a Friederich (1981; 1986), kteří definují proudění takto:

Seepage flow (SeF) dosahuje nízkých průtoků 0 – 2 l/hod s velmi plynulým průběhem v čase, rychlosti proudění v přírodní cestě jsou nízké a objem vodosvodné cesty je malý. **Vadose flow** (VF) a **Shaft flow** (ShF) představují rychlejší složky proudění s přírodními cestami o větším objemu. Záznam průtoku v čase obsahuje ostré vrcholy, které pozvolna klesají k původní hodnotě průtoku nebo vysychají. Rozdíl mezi nimi je ve velikosti průtoku. Vadose flow má průtok 10x větší než SeF, zatímco ShF až 100x větší než SeF. Je tomu tak, protože průtok ShF není vázán na šířku trhliny jako VF. ShF se vyskytuje v šachtách vytvořených v centru závrtů, vedoucí od povrchu až do jeskyně. VF prochází trhlinami začínajících teprve ve vlastní nenasycené zóně, tzn. několik metrů pod povrchem. Posledním typem je **Subcutaneous flow** (SubF), který dosahuje až 1000 x větších hodnot průtoku než SF. Průběh průtoku v čase je tvořen ostrými vrcholy, které rychle klesají na nulu až do dalšího ostrého vrcholu. Přírodní cesty taktéž mají velký objem, ale oproti šachtám nevystupují až k povrchu.

3.2.4 Hydrogeologické procesy v nenasurované zóně a epikrasu

Rozptýlená gravitační infiltrace vody uvnitř epikrasu s narůstající hloubkou je stále obtížnější. Je to způsobeno klesající hojností drenujících trhlin, proudění pak vyžaduje výraznější uplatnění laterální složky, která usměrňuje tok vody směrem k preferenčním trhlinám, vyskytujícím se nejčastěji v centru závrtů, které zároveň pronikají nenasurovanou zónou až k jejím dnu a udržují si schopnost vysoké hydraulické vodivosti (Klimchouk 2000; Klimchouk. 2000). Srážková voda je zadržována v epikrasu dokud není dosaženo maximální zadržovací kapacity. Voda potom rychle odtéká do hlubších partií nenasycené zóny. Jakmile je dotace na povrchu zastavena, zadržovaná voda pomalu odtéká vadózním prouděním (Puech a Jeannin 1997 v Perrin 2003). Objemová kapacita epikrasu pro zadržení vody je silně závislá na jeho rozvinutosti, na kontrastu v hydraulické vodivosti a během času se mění. Zadržení vody v epikrasu má za následek zpoždění průchodu infiltrované vody. Studie založené na isotopových metodách určující toto zpoždění ukazují rozporuplné výsledky od několika málo dnů po několik měsíců (Harmon 1979; Atkinson a kol. 1985). Zadržení vody v epikrasu taktéž způsobuje pravidelné prosakování vody epikrasem. Epikrasová zásobárna vody dotuje základní odtok (base flow) v trhlinách i během relativně dlouhých suchých období. Skapová voda v jeskynních prostorech je pak tvořena výhradně pomocí SeF proudění. Během následující periody dotace epikrasu srážkovou vodou určitá část infiltrované vody vstupuje přímo do nenasurované zóny skrze makropóry půdy (Trudgil 1982; Gazis a Feng 2004). To se děje za podmínky, že je půda dostatečně nasycená vodou. Po dotaci epikrasu srážkami se aktivují preferenční trhliny a kanály. Uplatňuje se laterální proudění směrem k trhlinám na bázi epikrasu a zvedají se průtoky na skapech v jeskyni. Nad trvalým SeF ve skapech naprosto převládají rychle složky proudění ShF a VF. Jak dotace epikrasu pokračuje naplňují se nejbližší prostory v okolí drénujících trhlin. Malé objemy odvodňovacích kanálů nestačí odvádět veškerou vodu a v epikrasu se začne zadržovat voda, která pak vytváří dočasnou napjatou hladinu. Hydraulická odezva, v trhlinách pod epikrasem, na povrchovou srážku je závislá na objemové kapacitě epikrasu (na rozvinutí epikrasu) a na množství dříve zadržené vody. Jestliže je epikrasová zásoba malá, může být signál ze srážek dokonce úplně nulový a voda bude zadržena v epikrasu. Za vysokého objemu zadržené vody v epikrasu je hydraulická odezva rychlá a způsobena tzv. piston flow

efektem, kdy nová voda vytlačuje starou a sama je zadržena v epikrasu. Chemická odezva je většinou potlačena, díky tendenci homogenizace v epikrasu (Klimchouk. 2000). Epikrasové aquifery jsou obecně nepravidelně rozmístěny, tak jako epikras samotný, podle distribuce hlavních tektonických trhlin drenující povrchové vrstvy do větších hloubek. Tak jako vzrůstá frekvence rozmístění těchto trhlin a jejich hydraulická vodivost, epikrasová objemová kapacita zadržitelné vody klesá (Klimchouk 2000). Protože proudění v nesaturované zóně krasu lze pro zjednodušení rozdělit podle rychlosti proudění vody v dané struktuře na dvě kategorie na pomalé proudění (seepage flow (SeF) čili vadose seepage), a na rychlé proudění (ShF a VF), lze zjednodušeně popsat i základní rozdíly v chemismu infiltrovaných vod. Hlavním rozdílem je schopnost rozpouštět karbonát vadózní zóny. Vody typu SeF proudění jsou nasyceny až přesyceny vůči kalcitu s širokou prostorovou variací chemismu. Vody ze ShF režimu proudění ve většině případů zůstávají vůči kalcitu nenasyceny. Chemismus vody je důležitý při vývoji samotného epikrasu. Preferenční cesty se z počátku vytvářejí z nenápadných trhlin, kde během času voda ztékající po stěnách trhlin ve formě tenké vrstvy uplatňuje proces rozpouštění, což vede k rozšiřování této trhliny. Prosakování vody epikrasu podél trhlin způsobuje lokální snížení zavěšené hladiny podzemní vody okolo inletů trhlin. To způsobuje rychlejší průchod infiltrátů z půdy do epikrasu než v místech kde toto snížení není (Klimchouk 2000). Tak vzniká zpětná vazba (intenzivnější proudění zvýší rozpouštění, což urychlí zvětšení průměru kanálu, který může drenovat více vody). Tím to způsobem se dostává voda rychleji níže do trhliny, kde začne proces rozpouštění. V takových místech se potom mnohem snáz vytváří terénní deprese a hluboké trhliny dosahující hloubek i několika desítek metrů.

3.2.5 Střední doba zdržení vody v nesaturované zóně

Vzhledem k faktu že epikrasová zóna je za určitých podmínek významným kolektorem vody, vyvstává otázka, jak dlouho může být voda v zóně epikrasu zadržena. Užitečným nástrojem pro sledování této doby zdržení jsou přirozené stopovače, které se dostávají do prostředí společně s infiltrující vodou. Pohybují se v ideálním případě jako voda sama a mají dobře popsanou funkci svého vývoje koncentrace v čase, z níž pak lze vypočítat střední dobu zdržení. Doba zdržení v nesaturované zóně krasu je ve světě předmětem intenzivního studia (např. Caballero a kol. 1996; Perrin a kol. 2003; Bruthans a kol. 2004; Bruthans 2006). Na jednotlivých lokalitách se výrazně liší a není dosud zřejmé proč tomu tak je (Perrin a kol. 2003). Např. Harmon (1979) uvádí střední dobu zdržení 2 týdny na základě sledování $\delta^{18}\text{O}$ skapových vod a srážek v jeskyni Great Onyx v Kentucky (USA). Naproti tomu studie $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^2\text{H}$ skapových vod v jeskyních v Yorkshire Dales v Británii poukázaly na velkou variabilitu v MRT od 2 měsíců po několik let (Atkinson a kol. 1985). Ve Slovinsku na planině Trnovski Gozd v pokusné štoli umístěné v hloubce 10-20 m pod povrchem studium infiltrující vody ukázalo velkou dobu zdržení s vyhlazeným signálem $\delta^{18}\text{O}$. Ke stejnému výsledku dospěl i Yonge a kol. (1985) který při studiu izotopového složení skapových vod mělce uložených jeskyních neobjevil výrazné variace v obsahu $\delta^{18}\text{O}$ v čase, což nasvědčuje střední době zdržení větší než jeden rok.

3.3 Stopovací zkoušky

Zemědělství, kanalizace, průmyslová výroba a v neposlední řadě také ekologické havárie jsou zdrojem znečištění, které prochází skrze nesaturovanou zónu do rezervoárů pitné vody. Více než 25% populace Země čerpá pitnou vodu z krasových kolektorů (Ford a Williams 1989). Proto se v rámci ochrany kolektorových struktur intenzivně studuje pohyb, zdržení a geometrie proudění rozpuštěných látek epikrasem i nesaturovanou zónou krasu. Pro zkoumání nesaturované zóny jsou vhodným nástrojem stopovací zkoušky využívající umělých, zároveň však k prostředí šetrných, stopovačů (Flury a Wai 2003). Za jedny z nejvhodnějších umělých stopovačů při stopovacích zkouškách se považují fluorescenční barviva (FB) (Smart a Laidlaw 1977, Käss a kol. 1998). Oproti přirozeným stopovačům mají uměle vpravené stopovače do prostředí výhodu schopnosti jasně označení

infiltrované vody, kterou pak můžeme snadno rozpoznat ve výstupech ze struktury – prameny, jednotlivá jezera a skapová místa v jeskyních. Tak můžeme například poměrně přesně vymezit infiltrační oblast skapu v jeskyni na zemském povrchu, nebo odhadnout zastoupení mladých složek v prameni nebo ve skapech, popřípadě střední dobu zdržení v kolektoru či nesaturované zóně.

3.3.1 Stopovací zkoušky v nesaturované zóně krasu

Stopovací zkoušky v nesaturované zóně nejsou zdaleka tak běžnou pomůckou v hydrologickém zkoumání krasových struktur jako v zóně saturace (injektáž stopovače do jeskynních toků nebo ztrácejících se povrchových toků a následné vzorkování nevelkého počtu výstupů ze struktury, nejčastěji v pramenech nebo přítocích v jeskyních). Naproti tomu stopovací zkoušky v nesaturované zóně krasu vyžadují vyšší nároky, jak na přípravu (sledujeme mnohem více potenciálních míst objevení se stopovače – skapová místa v jeskyni), tak klade vyšší nároky na analytickou práci při analýze vzorků (Alley 1997, 2002). Kdyby se shrnuly závěry všech technických zpráv o stopovacích zkouškách v krasových oblastech, utvořili bychom si mylnou představu, že při stopovací zkoušce zachytáváme obvykle 20 až 50% injektovaného barviva, většina zkoušek se totiž týká saturované zóny (Aley 1997). Stopovací zkoušky v nesaturované zóně dosahují návratnost (množství zachyceného/množství injektovaného stopovače) obyčejně 0,1-10% maximálně (Alley 1997). Další odlišností je pečlivý výběr barviva pro danou oblast. Podle typu epikrasu podle Alleyho dělení jsou pro **trvale saturované** epikrasy vhodná barviva jako uranin a eosin. Naopak např. sulforhodamin B nemusí být zachycen vůbec. Důvodem je jeho silnější schopnost sorpce na pevnou fázi oproti uraninu nebo pyraninu. Barviva jako pyranin či optické zjasňovače (optical brighteners) se mohou použít pro **sezónně saturovaná** území epikrasu, pro tento typ jsou také vhodné již zmíněná barviva uranin a eosin (Alley 1997). Třetím bodem, ve kterém se stopovací zkoušky epikrasu liší od injektáže do toků v krasových kanálech jsou rychlosti proudění vody. V silně drenovaném epikrasu je rychlost pohybu vody až stovky i tisíce metrů za den, podobně jako je tomu v krasových kanálech. V trvale saturovaném epikrasu se většinou setkáváme s rychlostmi znatelně menšími (0,15 – 25 m/den). V sezónně saturovaných epikrasech jsou rychlosti větší 60 m/den (Alley 1997).

3.3.2 Souhrn výsledků z předchozích stopovacích zkoušek v nesaturované zóně krasu

Jednotlivé práce zabývající se stopovacími zkouškami v nesaturované zóně se do značné míry ve svých závěrech liší. Friederich a Smart (1981) a Smart a Friedrich (1986) na lokalitě Mendip Hills v Anglii zjistili první objevení stopovače již po několika hodinách (max. 12 dní) po injektáži při mocnosti nesaturované zóny 140 m. Stejně tak Alexander, Davis a Dalgleish (1986) na lokalitách Winona County (jv. Minnesota) a Black Hills (Jižní Dakota) nalézají stopovač během prvních dní po injektáži, který se poté opakovaně objevuje ve skapech vždy po silnější srážce. Mocnost nesaturované zóny na lokalitách byla 50 respektive 100 metrů. Naproti tomu Kogovšeková a Šebela (2004) v Postojenské jeskyni (Slovinsko) nalézají stopovač ve skapových vodách s více jak tří měsíčním zpožděním od doby injektáže. Podle výše zmíněných skutečností lze usuzovat na to, že při rychlém objevení stopovače, jak popisuje Friedrich a Smart (1981) a Smart a Friedrich (1986), taktéž pak Alexander a kol. (1986), se jedná o drénovaný typ epikrasu. Zatímco u Kogovšekové a Šebely (2004) se jedná o druhý typ sezónně saturovaného epikrasu. Z předchozích prací na lokalitě Ochozská se zdá, že vadózní zóna nad Ochozskou jeskyní je patrně kombinací prvních dvou typů epikrasu podle Aleyho dělení (Vysoká v přípravě; Aley 1997). Během většiny roku se uplatňuje sezónně nasycený epikras, zatímco po extrémních srážkách a tání sněhu se s přicházejícím velkým objemem vod aktivují cesty po zbytek roku vyschlé. K podobnému závěru dochází též Veselic a Cencur Curk (2001) ve Slovinsku, kde na lokalitě Sinji Vrh v pokusné štolě 15m pod povrchem provedly stopovací zkoušky za různých stavů saturace prostředí vodou. Při saturovaném stavu se stopovač objevuje během 2 hodin. Při období sucha po několika měsících.

Smart a Friederich (1986) popisují laterální rozptýlení barviva po svahu od místa injektáže. Tento jev podle nich způsobuje přítomnost epikrasového aquiferu s horizontálním prouděním o rychlostech proudění až 100 m za den. Při injektáži však bylo použito až 4000 l vody, což mohlo snadno barvivo rozptýlit do širokého okolí. Autoři však dále tvrdí, že ke stejnému rozptýlení stopovače dospěli i přirozenou cestou, kdy stopovač umístili na bázi půdního pokryvu bez dalšího zalití vodou. Pro injekční bod byl vybrán střed povrchové deprese – závrtu, kde bylo barvivo již jednou injektováno. Po silném dešti se barvivo objevilo v podobném rozsahu jako při umělé infiltraci v prvním případě. Překvapující je, že se na průchodu stopovače nesaturovanou zónou výrazně neuplatňuje vliv vrstevních ploch. Protože se jednalo při druhém pokusu o totožné místo infiltrace, není vyloučeno, že se ve skapu objevilo barvivo s předcházející injektáže. Na hlavní drenující trhlíně bylo zachyceno 25% injektovaného barviva. Z recovery stopovače se proto usuzuje na to, že je epikras drenován několika málo otevřenými preferenčními trhlínami s intervalem rozestupu padesát metrů. Na okolních skapech bylo dohromady zachyceno 1% injektovaného množství. Bricelj a Čenčur Curk (2008) při stopovací zkoušce v 15m mocné nenasyčené zóně krasu (Sinji Vrh, Slovinsko) shledávají, že stopovače (bakteriofágy a mikrospóry) byly zachyceny na stěnách šachet a mikrotrhlin, z nichž byly vymývány pouze po silnějších srážkách a to po dobu sedmi měsíců. První objevení stopovače nastalo 5-7 dní po injektáži. Hlavní vrchol koncentrační křivky nastal většinou 1 - 4 dny od prvního objevení stopovače. U některých bodů až po 50 dnech. Návratnost v tomto případě vyšla 0,04 – 0,9%. Rychlost proudění ve vertikálních trhlínách dosahuje na lokalitě Mendip Hills více než 100 m/hod (až 600 m/hod) (Friedrich a Smart 1986). Zároveň autoři popisují i rychlosti mnohem menší 5 – 10 m/den, pozorované u systému méně otevřených trhlin, které jsou podle autorů mnohem méně podstatné při doplňování aquiferu. Většina injektovaného barviva byla vymyta během jednoho velkého pulzu a to ve vysoké koncentraci ve skapu v neveliké hloubce přímo pod injekčním bodem. Barvivo bylo i nadále přítomno po dobu delší než 13 měsíců po injektáži. Z toho lze usuzovat na to, že se část barviva dostala i do dlouhodobě zadržované vody, která je vymývána velmi pozvolna. Za nízkých průtoků byla ve skapech relativně vysoká a stálá koncentrace barviva. Avšak při zvýšených průtocích, způsobených dešti na povrchu, se objevují vysoké hodnoty koncentrace barviva v ostrých vrcholech (píicích) průběhové křivky. To potvrdilo domněnku, že ShF a SubF jsou dominantním doplňovacím procesem. Podle velmi podobné koncentrace barviva v jednotlivých skapech Friederich a Smart (1981) odvozují, že skapy typu SubF, VF spolu se SeepF jsou dotovány z jednoho dobře promíseného zdroje. Zatímco ShF je generován jiným, dobře izolovaným zdrojem vod, jak je vidět z obecně vyšších koncentrací barviva v tomto druhu skapu.

Další práce zabývající se stopovací zkouškou v nesaturované zóně krasu je od Kogovškové a Šebely (2004) v Postojenské jeskyni o mocnosti nesaturované zóny 100 m. Tak jako Friederich a Smart (1981) pro injektáž použili velkého množství vody – 5000 l za suchého období. Stopovač se objevil velmi rychle ve skapu I přímo pod injektážní nádrží, a to po 75 minutách. Po třech dnech se objevil ve skapu H vzdáleném 2 m od skapu I. Po 17 dnech ve skapu G taktéž vzdáleném první metry od bodu I. Po třech měsících po silnějších srážkách se barvivo objevilo v dalších skapech K a L vzdálených cca 60 m od místa s prvním výskytem. Tento test byl proveden za velmi suchého období. Druhý test byl proveden za přesně opačných podmínek, kdy před i po injektáži silně pršelo. Barvivo se objevilo ve skapu I po 21 hodinách, po 30 hodinách ve skapu K a L. Po 43 hodinách bylo barvivo přítomno ve všech pozitivních skapech z prvního testu. Podle strukturních řezů se zdá že velkou roli při tomto stopovací testu hrála místní tektonika. Skapy K a L jsou dotovány ukloněnými vrstvami 70/90, zatímco skapy I, G ,H jsou dotovány nadložími s úhlem vrstev 90/90, 80/90. Návratnost dosáhla okolo 2% injektovaného množství barviva.

Bottrell a Atkinson (1992) uskutečnili deset stopovacích pokusů v nesaturované zóně nad jeskyní White Scar cave v Yorkshire, Anglie. Při pokusech rozmíchali 200g barviva ve 20 l a zalili dalšími 20 l vody. Oproti výše zmíněným pracím bylo použito malého objemu infiltrující vody. Testy byly provedeny v místech, kde mocnost nesaturované zóny nad jeskyní dosahovala 45 – 90 m. Autoři

popisují mísení tří rezervoárů podle doby zdržení barviva. Tak jako Friderich a Smart (1981) nalézají stopovač v některých skapech velmi rychle s dobou zdržení prvních dnů. Druhý rezervoár s krátkou dobou zdržení 30- 70 dnů a třetí s dlouhodobým zdržením 150-170 dnů. Dále autoři popisují prostorové rozšíření barviva pod vlivem nasycení prostředí vodou. Za vlhkých podmínek dochází k nárůstu disperze barviva do stran a tento jev se nezdá být přímo závislý na mocnosti nesaturované zóny. Dále popisují že voda nevstupuje do uzavřených inletů přímo pod místem injektáže, ale může se objevit i 100 m od tohoto bodu. Tato pozorování vedla autory k názoru, že se proudění v nesaturované zóně děje pomocí sítě izolovaných trhlin, což může způsobovat laterální disperzi a zajistit oddělené vodosvodné cesty ke skapům v jeskyni.

V pokusné štole na studijní lokalitě Sinji Vrh ve Slovinsku uskutečnili Veselic a Cencur Curk (2001) a Veselic a kol. (2001) multikomponentní stopovací zkoušku za použití 6 stopovačů. Pokus provedli za dvou odlišných vodních stavů. Při první injektáži (pokus P1) bylo prostředí díky tání sněhu silně nasyceno vodou. Druhý pokus P2 se uskutečnil za dlouhého období sucha. Při P1 se stopovač objevil v maximální koncentraci již 2 hodiny po injektáži. Patrně díky vysokému stupni nasycení a přítomnosti rychle proudící vody podél zlomu. Stopovač byl zachycen v malých trhlinách a postupně vymýván po následujících srážkách. Vertikální disperze byla 5-6 m²/h a průměrná rychlost 0.95 m/h. Käss a kol. (1998) uvádí že jsou to typické hodnoty pro puklinové krasové horniny. Při pokusu P2 se stopovač objevil 3 týdny po injektáži a 2 dny po prudké srážce. Opět byl stopovač zachycen v trhlinách. K dalšímu vymývání došlo po dešti 5 měsíců od injektáže. Dlouhodobý multikomponentní stopovací experiment P3 byl proveden pomocí uraninu, NaCl KCl, MnCl₂, CuSO₄.5H₂O, NiSO₄.6H₂O v suchém období. Experiment prokázal přítomnost 3 druhů proudění. Rychlé proudění krasovým kanálem – pik po 25 dnech po injektáži, respektive 4 dny po dešti. V nadrcené zóně trhlin, představující rezervoár vody s pomalejším prouděním, dochází k retardaci stopovače. Ten se objevuje 58 dní po injektáži a 11 dní po srážce. V zóně trhlin dochází k nejpomalejšímu proudění a stopovač se objevuje 143 dní po injektáži s největší disperzí. Obecně ze studií ve Slovinsku vyplývá, že stopovač bývá po injektáži zachycen v systému trhlin a na stěnách šachet epikrasové zóny a je vymýván vždy při větší srážce i několik měsíců po injektáži. Při studiu průběhu koncentračních křivek Veselic a Cencur Curk (2001) nachází vždy první odběr po srážce s nejvyšší koncentrací, která poté postupně klesá. Krasové kanály nemají schopnost zadržovat vodu, rychlosti proudění jsou velké. Nadrcená zóna má schopnost zadržovat vodu, rychlosti jsou střední. Prostor horniny se sítí trhlin se vyznačuje velmi pomalými rychlostmi a velkou disperzí.

3.4 Geochemie nesaturované zóny krasu

V druhé polovině 20. století se spousta autorů podrobně zabývala krasovou hydrologií a podává jasnější pohled na řídicí faktory ovlivňující chování skapů (Shurbaï a Phillips 1995; Shurbaï a kol. 1995; Kaufmann 2003; Baker a Brunson 2003). Nicméně závěry a modely skapové hydrologie musí být podloženy hydrogeochemickými studiemi, aby mohl být vytvořen kvalitní model nesaturované zóny odpovídající, jak hydrologickým, tak hydrogeochemickým datům. Detailní studium chemismu a stabilních izotopů ve skapových vodách se velice rozšířilo v posledních dvaceti letech. K celkovému pochopení prostorově-časových hydrogeochemických variací ve skapových vodách je třeba podrobně studovat všechny složky krasového systému, zahrnující atmosféru, půdu i vlastní zóny krasového aquiferu.

3.4.1 Procesy v nesaturované zóně

Chemie skapových vod je primárně ovlivňována parciálním tlakem CO₂ (pCO₂) v půdní a jeskyní atmosféře a jeho aktivitou v infiltrované vodě (Apello a Postma 1999). Atkinson (1977) studoval vliv pCO₂ na chemismus skapových vod na lokalitě Mendip Hills v Anglii. Pozoruje nárůst pCO₂ v nesaturované zóně s její hloubkou. Vysoké koncentrace ve velkých hloubkách přisuzuje oxidaci

spláchnuté organické hmoty z povrchu do hlubokých částí nesaturované zóny. Důležitou roli při tvorbě chemismu vod hraje též fakt, zda je karbonátový systém otevřený či uzavřený vůči přístupu CO₂ z půdy a atmosféry (Apello a Postma 1999; Kaufmann a Dreybrodt 2007). Mocnost nadloží ovlivňuje obsah rozpuštěných látek ve skapové vodě (Atkinson 1977; Friederich 1980). Skapová místa v jeskyních odpovídají na povrchové doplňování epikrasu/půdy nebo na klimatické změny variacemi průtoku a chemismu vody (např. Bar-Matthews a kol 1996; Baker a kol. 2000; Huang a kol. 2001; McDonald a kol 2007). Paleohydrologické a paleoklimatické změny mohou být dekodovány z geochemických a fyzikálních vlastností speleothemů vznikajících právě ze skapových vod. Zkoumání hydrogeochemie speleothemů se v poslední době děje pomocí metodiky studující hlavně chemismus stopových prvků a jejich isotopů, včetně lehkých stabilních isotopů (McDermott a kol. 1999; Baker a kol. 2000; Musgrove a Banner 2004; Fairchild a kol. 2006a). Prvky jako Mg, Sr, Ba, U a P byly využity pro studium paleoklimatu v časové škále v závislosti na sezónnosti, paleoariditě či paleomonsunové aktivitě (Verheyden a kol. 2000; Huang a kol. 2001; Johnson a kol. 2006; McDonald a kol. 2007). V krasových oblastech, kde je hlavním zdrojem karbonátu vápenec, a kde vadózní zóna podléhá sezónnímu vysýchání, se může vyskytovat tzv. PCP (prior calcite precipitation). Tento proces díky odlišné distribuci Mg, Sr a Ca iontů do pevné fáze ovlivňuje chemismus skapových vod a odrazí se ve složení vysráženého kalcitu, který je poté záznamem paleohydrologie území (Fairchild a kol. 2000; Tooth a Fairchild 2003). Distribuci Ca, Mg a Sr iontů při srážení nízkohořčnatého kalcitu laboratorně studoval Huang a Fairchild (2000). Podobně zásadní vliv na chemismus minoritních prvků ve skapových vodách má vlastní hornina nesaturované zóny (Musgrove a Banner 2004).

3.4.1.1 Mísení různých druhů vod

Nejjednodušším hydrogeochemickým procesem, který během proudění vody sestupnými dráhami může nastat je mísení mladé vody s vodou zachycenou v rezervoárech s delší dobou zdržení. Studium koncentrací stopovačů typických pro jednotlivé rezervoáry vody umožňuje modelovat proces mísení jednotlivých druhů vod s odlišnou dobou zdržení. Isotopy ¹⁸O a ²H v molekulách vody označují událost (tání, bouře) (např. Caballero a kol. 1996; Gazis a Feng 2004), koncentrace Mg²⁺ a Sr²⁺ označují dlouhou dobu zdržení v nesaturované zóně (Baker a kol. 2000; Fairchild a kol. 2000), koncentrace TOC označuje vodu přicházející výhradně z půdy (Emblanch a kol 1998; Batiot a kol 2003) nebo isotopy uhlíku označující vodu z půdy, nesaturované i saturované zóny (např. Lee a Krothe 2001, Perrin 2003). Mísení vod s větší dobou zdržení s mladými vodami ovlivňuje koncentrace kationtů ve skapových vodách. Baldini a kol. (2006) pozoruje pokles v koncentracích všech kationtů s rostoucím zastoupením mladé vody ve skapu. Jako stopovač vody přicházející z půdy s krátkou dobou zdržení lze použít parametr DOC (Ban a kol. 2006; Emblach a kol. 1998). Pozorování tří pramenů ve Francii prokázalo kolísání obsahu rozpuštěného organického uhlíku v závislosti na průtoku pramenů. Za zvýšeného průtoku se v pramenech objevuje zvýšené množství DOC. Parametr DOC autoři vynášejí do závislosti vůči Mg²⁺, jako stopovači větší doby zdržení. Stoupající trend obsahu DOC ve vodě je doprovázen poklesem koncentrace Mg²⁺. Vzhledem k tomu, že karbonátový masív neobsahuje žádný DOC, obsah DOC ve vodě musí značit přítomnost půdní vody, která je jediná jeho velkým zdrojem (Emblach a kol. 1998). Variaci v obsahu DOC ve skapové vodě na měnícím se průtoku prokázal také Ban a kol. (2006) v jeskyni Shihua v Číně. Zvýšené koncentrace DOC se na skapech objevily v krátké době po silné srážce při menší mocnosti nadloží. V jeskyni Marengo, Indiana USA byly pozorovány silné sezónní i prostorové variace fluorescence vod a koncentrace DOC ve skapech s rychlou odezvou na srážku, zatímco ve skapech s vyrovnaným průtokem variace nebyly pozorovány. Nejvyšší hodnoty DOC byly zjištěny v jarních měsících (Toth 1998).

3.4.1.2 Srážení kalcitu (PCP) v nesaturované zóně

Srážení kalcitu z roztoku odebírá přednostně Ca²⁺, což je dáno distribučním koeficientem ostatních kationtů vůči kalcitu. Protože KD^{Mg-Ca} a KD^{Sr-Ca} v jeskynním kalcitu je výrazně < 1, srážení kalcitu zvyšuje hodnoty molárních poměrů Mg/Ca a Sr/Ca se současným poklesem Ca²⁺ (Verheyden a kol.

2000; Huang a Fairchild 2001). Například distribuční koeficient pro kationt Sr^{2+} je definován takto: $KD^{\text{Sr}-\text{Ca}} = [\text{Sr}/\text{Ca}]_{\text{minerál}}/[\text{Sr}/\text{Ca}]_{\text{roztok}}$ (Musgrove a Banner 2004). Při nízké iontové síle roztoku je srážení kalcitu kontrolováno okolní teplotou (Huang a kol. 2001). Baldini a kol. (2006) přisuzují vysoký stupeň lineární korelace mezi Mg^{2+} a Ca^{2+} (hodnoty $r = 0,73 - 0,96$) procesu ředění. Hodnota pearsonova korelačního koeficientu $r=1$ znamená, že výsledná voda podléhá pouze procesu mísení staré a mladé vody. Naproti tomu data, která mají korelaci poměrně nízkou jsou procesem ředění ovlivněna minimálně. Pro tyto skapy je typická vysoká variace v koncentraci Ca^{2+} a umístění v grafu $\text{Ca}/(\text{Mg}/\text{Ca})$ v modelovém poli srážení kalcitu (Tooth a Fairchild 2003; Baldini a kol. 2006). Variace v Ca^{2+} a Mg/Ca a Sr/Ca poměrech při absenci procesu mísení mohou být ukazatelem PCP (Fairchild a kol. 2000, Tooth a Fairchild 2003). Tooth a Fairchild (2003) shledávají že PCP se děje při nízkých průtocích na skapech a způsobuje kovariaci v Mg/Ca a Sr/Ca . Vyšší poměr Mg/Ca ve skapových vodách za nízkých průtoků popisuje i Tatár a kol. (2004) v jeskyni Béke v Maďarsku. Na základě sledování průtoků a koncentrací Mg^{2+} , Sr^{2+} a Ca^{2+} vytvořili Tooth a Fairchild (2003) model nenasycené zóny. Tento model však neodpovídá klasickým podmínkám nenasycené zóny krasu, protože studované vápence jsou překryty 2 m mocným nadložím ledovcového tillu, což nepředstavuje typickou svrchní vrstvu, jíž bývá epikras.

Při doplňování aquiferu vodou dochází k zaplňování prostoru pórů vodou, a tak se zmenšuje možnost PCP. Zatímco poměrně dobře se PCP děje při obdobích sucha, kdy jsou póry vyplněny vzduchem (McDonald a kol. 2007). Míra úbytku Ca^{2+} potom může informovat o stupni vysušení vadózní zóny a o míře ventilace vzduchem vyplněných kapes uvnitř spodního aquiferu (Fairchild a kol. 2000; Tooth a Fairchild 2003; McDonald a kol. 2007). Při nízkých průtocích může docházet ke srážení kalcitu při prodlužování doby, kdy visí kapka na brčku. Vede to k zesílení signálu z PCP a jeho uložení do speleothému (McDonald a kol. 2007). Genty a Deflandre (1998) považovali nárůst konduktivity při vzrůstajícím průtoku za projev piston flow režimu vytlačujícího více mineralizovanou, starší vodu. McDonald a kolektiv (2007) pozorují v jeskyních systémech jihovýchodní Austrálie pokles konduktivity spojený s klesajícím průtokem a výrazným úbytkem Ca^{2+} . Tento jev přisuzují PCP. Fairchild a kol. (2000) přisuzuje 25% úbytek v Ca^{2+} a konduktivitě vysrážení kalcitu na stěnách stalagtitů. McDonald a kol. (2007) pozorují vyšší koncentrace Mg^{2+} , Sr^{2+} a Ba^{2+} při nízkých průtocích. Vzhledem k tomu, že se na lokalitě nevyskytuje dolomit, nelze tento jev vysvětlit, jako u většiny popisovaných lokalit ze severní hemisféry planety, nekongruentním rozpouštěním dolomitu (McDonald a kol. 2007). Vzhledem k pozitivní korelaci poměrů Sr/Ca , Mg/Ca i Ba/Ca shledávají autoři, že vody jsou dotovány z jednoho zdroje a to půdy. Signál přicházející z půdy potom překrývá možný signál Mg/Ca a Sr/Ca poměrů vzniklých PCP. Dřívější pohled považoval pokles koncentrace Ca^{2+} za proces ředění. Mayer (1999) pozoroval několik jednotlivých skapových míst odpovídající této teorii. Avšak Baldini a kol. (2006) tuto spojitost nenachází, s výjimkou jediného místa. Baker a kol. (2000) u blízce rozmístěných skapů (do 5m), které mají jinou reakci na povrchovou srážku (jak časově, tak v intenzitě skapu), ale podobnou hydrochemií nachází tyto sezónní variace. Luminiscence (označuje přítomnost organické hmoty – DOC) stoupá v zimě a na jaře se zpožděním 2-3 měsíců za průtokem. Při zimním zvýšeném průtoku se na jeho čele vyskytuje hlavně dlouhodobě zadržovaná voda. Ion Sr^{2+} , označující vodu dlouhodobě zadržovanou v nenasycené zóně (Fairchild a kol 2000), negativně koreluje s luminiscencí vody, a má sezónní variace. Konduktivita skapu během pozdního léta a podzimu klesá, což autoři vysvětlují vzrůstající precipitací kalcitu v nenasycené zóně nad jeskyní v návaznosti na vysoušení vadózní zóny. Baldini a kol. (2006) rozděluje skapy a jejich chemismus do tří tříd dle jejich hydrologické charakteristiky. Variace v koncentraci Ca^{2+} i Mg^{2+} se však děje u všech tří typů skapů ve stejné míře a to o 50%. Minima pro oba prvky nastávají v zimních měsících, maxima v letních.

3.4.1.3 Vliv mocnosti nenasatované zóny na chemismus skapových vod

Mocnost nadloží hraje taktéž velkou roli v hydrochemii skapu. Poměry Mg/Ca a Sr/Ca mají vyšší střední hodnotu a větší rozhraní kolísání ve skapech mělkých hloubek. Tyto mělce umístěné skapy mají negativní korelaci molárních poměrů Mg/Ca a Sr/Ca vůči Ca^{2+} v závislosti na vzrůstajícím průtoku. Reakce skapů na srážku je velmi rychlá. Hluboce uložené skapy, někdy na velkou srážku vůbec nereagují. Molární poměry Mg a Sr vůči Ca kolísají jen mírně a střední hodnota je nižší než u mělkých skapů (McDonald a kol. 2006). Vzrůst alkality na skapech v jeskyni Clearwater pozoruje s narůstající mocností i Friederich (1980) v jeskyním systému Mulu Hills v Malinea vápencích v Anglii. Ke stejnému poznatku přichází i Smart a Friederich (1986) v jeskyních karbonátové oblasti Mendip Hill (Anglie). Naproti tomu v jeskyni Tigerfoot alkalita není tak vysoká, jak by se předpokládalo, když skapová místa leží pod 700m mocnou lavicí vápence (Friederich 1980). Atkinson (1977) vzrůstající alkalitu s hloubkou přisuzoval vysokému parciálnímu tlaku CO_2 vyskytujícímu se v nenasatované zóně.

3.5 Isotopové složení uhlíku vod

V posledních dvaceti letech se plně rozvinulo studium stabilních izotopů ve skapových vodách a krápnících z nich vznikajících. Podle mnoha studií jsou stabilní izotopy O a C v sintrové hmotě stalagmitů dobrým podkladem pro studium paleoklimatu (McDermott a kol. 1999, Fairchild a kol. 2005; Ford a Williams 1989). Stabilní izotopy uhlíku jsou současně důležitým indikátorem původu rozpuštěného anorganického uhlíku v krasových vodách (Lee a Krothe 2001; Emblanch a kol. 2003). Hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ vod krasových pramenů, skapů, půdního či jeskynního vzduchu nebo přírůstkových lamin stalagmitů ovlivňují geochemické procesy jako srážení, rozpouštění, evapotranspirace, isotopová frakcionace nebo doba zdržení vody či rychlost skapu (Deninstonn a kol 2000; Verheyden a kol 2000; Johnson a kol. 2006, Mook 1986). Speleothémy mají schopnost zaznamenávat průměrnou roční teplotu. Teorie je založena na tom, že růst speleothému se děje při isotopové rovnováze mezi pevnou fází, skapovými vodami a jeskyní atmosférou (Ford a Williams 1989). Vztah mezi průměrnou teplotou vzduchu a $\delta^{18}\text{O}$ jeskyních skapových vod určuje karbonátovou paleoteplotní škálu (Craig 1957 In Bar-Matthews a kol. 1996). Nicméně, aby tato teorie byla platnou, musíme být schopni doložit, že speleothémy opravdu vznikaly při isotopové rovnováze s mateřskými vodami a nepodstoupily proces kinetické frakcionace během depozice nebo pozdější alterace (Bar-Matthews a kol. 1996). Isotopová rovnováha je podle Bar-Matthewse a kol. (1996) doložena konstantní hodnotou $\delta^{18}\text{O}$ a nepravidelnou variací $\delta^{13}\text{C}$ podél dané vrstvy současně narostlého kalcitu a změnami $\delta^{18}\text{O}$ napříč vrstvami. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vody taktéž závisí na tom, zda-li je půdní CO_2 vytvářeno z C3 typu vegetace ($\delta^{13}\text{C} \approx -27\text{‰ PDB}$) nebo typu C4 ($\delta^{13}\text{C} \approx -14$ až -12‰ PDB) (Cerling a kol. 1984)

3.5.1 Isotopový signál $\delta^{13}\text{C}$ skapových vod

Isotopové složení uhlíku vod vytékajících z karbonátových struktur je dáno hned několika řídicími faktory, které mají zásadní vliv na karbonátový cyklus a jsou charakteristické vlastním isotopovým složením uhlíku (Mook 1986; Deninstonn a kol. 2000). Uhlík ve skapové vodě a následně ve speleothému je primárně dvojího původu – z rozpouštění karbonátové horniny a CO_2 tvořeného respirací rostlin a dekompozicí půdní organické hmoty. Frakcionaci mezi CO_2 (g) a H_2O popsal Zhang a kol. (1995). Isotopický signál uhlíku infiltrujících vod je dále ovlivňován degazací CO_2 , která vede k vysrážení kalcitu a isotopové frakcionaci ^{13}C , popsal např. (Emrich a kol. 1970) nebo ekvibrací vzdušného CO_2 (g) s rozpuštěným bikarbonátovým iontem, popsal (např. Mook a kol. 1974; Szaran 1997). Dostatečně rychlá infiltrace může zamezit dosáhnutí rovnováhy mezi fluidem a CO_2 nebo horninou (Deninstonn a kol. 2000). Pokud je degazace CO_2 v jeskyni extrémně rychlá, vlivy kinetické frakcionace vytváří nerovnováhu mezi HCO_3^- a CO_2 (aq) a roste tak hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vody. Romanov a kol. (2008) propojuje teoretické hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ skapové vody s reálně naměřenými hodnotami za

různých přirozených podmínek srážení kalcitu z tenkého filmu vody stékající po stěně krápníku. Proces je odvislý od Rayleighovy destilace a silně závislý na teplotě. Studie potvrdila výrazné nabohacení vody těžším izotopem ^{13}C při srážení kalcitu za nerovnovážné isotopové frakcionace (Romanov a kol. 2008). Důležitou roli taktéž hraje míšení rezervoárů vody s odlišnou dobou zdržení a rozdílným isotopovým složením uhlíku (Stichler a kol 1997).

3.5.2 Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v $\text{CO}_2(\text{g})$

Tvorba půdního CO_2 je v přímé závislosti na teplotě půdy (Atkinson 1976). S rostoucí teplotou se rozebíhají biologicko-chemické procesy a vytváří se půdní oxid uhličitý. Množství vytvořeného CO_2 je ovlivněno místními vegetačními podmínkami a s hloubkou nesaturované zóny obsah CO_2 roste (Atkinson 1976). Větší množství CO_2 vzniká v půdě pod lesem než pod travnatou loukou, pod níž se nachází méně vyvinutý humusový horizont (Stichler a kol 1997). Atmosférický CO_2 má hodnotu $\delta^{13}\text{C} = -7$ až -8 ‰ PDB. V důsledku rostoucího obsahu CO_2 uvolňovaného zpracováním fosilních paliv hodnota $\delta^{13}\text{C}$ atmosférického CO_2 pozvolna klesá. Antropogenně uvolňovaný oxid uhličitý ze spalování fosilních paliv má hodnotu $\delta^{13}\text{C} = -27$ až -32 ‰ PDB (Mook 1986). Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v půdní organické hmotě s hloubkou narůstá vzhledem k vrstvě opadu o 1 - 3 ‰ (Ekblad a kol. 2005; Boström a kol. 2007). Více jak 1,5 ‰ tohoto nárůstu $\delta^{13}\text{C}$ v půdě je patrně způsobeno poklesem $\delta^{13}\text{C}$ v atmosférickém vzduchu v důsledku přítomnosti velkého množství ochuzeného uhlíku uvolněného do atmosféry spalováním fosilních paliv (Mook 1986; Francey a kol. 1999 in Boström a kol. 2007). Ve vrstvě opadu je hodnota $\delta^{13}\text{C} -28,5$ ‰ PDB v hloubce 2-6 cm se vyskytuje nárůst na hodnotu $\delta^{13}\text{C} = -27,6$ ‰ PDB (Boström a kol. 2007). Půdní vzduch v hloubce 20 - 50 cm má hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ v intervalu (-17 až -23 ‰ PDB) (Emblanch a kol. 2003; Stichler a kol. 1997). Půdní vzduch nad jeskyní Obir v Rakousku v hloubce 30cm vykazuje sezónní variace jak v pCO_2 , tak v isotopovém složení. Nejvyšší pCO_2 se vyskytuje zároveň s nejvyšší teplotou půdy a to v letních měsících. V tomto období hodnota $\delta^{13}\text{C}$ klesá až na -25 ‰ PDB. Naopak nejvyšší hodnoty okolo -13 ‰ PDB jsou měřeny v zimě (Spötl a kol. 2005). Důležitý vliv na hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ skapových vod a speleothémů má isotopové složení jeskynního vzduchu (Spötl a kol. 2005). Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ jeskynního vzduchu během roku kolísá. Svého maxima dosahuje v zimních měsících. Minima pak dosahuje v létě (červen – září), kdy je pCO_2 v jeskyni nejvyšší. V jeskyním systému Obir (Rakousko) se hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ jeskynního vzduchu pohybují v rozmezí -13 ‰ až -21 ‰ PDB (Spötl a kol. 2005).

3.5.3 Isotopové složení vod nesaturované zóny

Isotopové složení uhlíku a alkalita infiltujících vod se výrazně mění s hloubkou (Yu a Krothe 1997). Půdní voda z přepovrchové zóny má hodnoty $\delta^{13}\text{C} = -19$ až -35 ‰ PDB a velmi nízkou koncentraci HCO_3^- . Rozmezí je dáno vlivem půdního vzduchu ($\delta^{13}\text{C} = -21$ až -31 ‰ PDB), biodegradací organické hmoty v aerobních podmínkách ($\delta^{13}\text{C} = -25$ ‰ PDB). V hloubce od 1,5 m do 3 m nastává rapidní nárůst hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ z $-29,3$ ‰ na $-16,8$ ‰ PDB a změna alkality z 116 mg/l na 224 mg/l. Zde se projevuje proces rozpouštění karbonátu vlivem vysokého parciálního tlaku CO_2 a isotopová ekvibrace mezi jednotlivými zdroji. V hloubce 10m pod terénem na hranici báze půdního pokryvu a epikrasu hodnota $\delta^{13}\text{C}$ narůstá už jen o 2 ‰ na $-14,7$ ‰ PDB, doprovázena nárůstem alkality až na 500mg/l (Yu a Krothe 1997; Lee a Krothe 2001). Tak vysoká koncentrace je způsobena vysokým parciálním tlakem CO_2 v podmínkách otevřeného systému vůči půdnímu CO_2 (Yu a Krothe 1997). Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ jednotlivých vstupů a výstupů ze struktury nelze aplikovat na jiné lokality, protože místa byla vzorkována bodově a mezi jednotlivými místy odběru byly značné vzdálenosti, což mohlo spojuvat jinak nepropojená místa. Mořské karbonáty mají hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí -5 až +5 ‰ PDB (Mook 1986). Vztah mezi alkalitou a isotopovým složením uhlíku v DIC Slovinských krasových pramenů ukazuje, že hodnotám vyšší alkality připadají hodnoty více ochuzené o izotop ^{13}C (Stichler a kol. 1997). Naproti tomu studie na krasovém prameni v Beer Creak Valley Tennessee, zaměřená na zkoumání hodnot $\delta^{13}\text{C}$, specifické vodivosti (EC) a Q ukazuje nárůst $\delta^{13}\text{C}$ a EC s klesajícím průtokem (Desmarais a Rojstaczer 2002). Stoupající hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ Desmarais a Rojstaczer (2002) přisuzují

velkému zastoupení vody základního odtoku podzemní vody, kde je voda v dlouhém kontaktu s karbonátovou horninou ($\delta^{13}\text{C} \sim 0 \text{ ‰ PDB}$), což vede k ustalování isotopové rovnováhy mezi vodou a horninou, výsledná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ spadá do vyšších hodnot. V krasovém prameni v jeskyním systému Fontaine de Vaucluse (JV Francie) s narůstajícím průtokem během zimních a jarních měsíců klesá saturační index vůči kalcitu do minusových hodnot. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$, do té doby stabilní na hodnotě -11 ‰ PDB , klesá na -13 ‰ PDB a současně s tím je spojen pokles koncentrace Mg^{2+} (stopovač dlouhé doby zdržení vody v nenasycené zóně (Fairchild a kol. 2006a)), která do té doby byla konstantní. Hodnota $\delta^{18}\text{O}$ také z -8 ‰ klesá v těchto měsících na -9 ‰ PDB (Emblanch a kol. 1998). Emblanch a kol. (2003) na základě hydrografů a izotopového složení $\delta^{13}\text{C}$ v TDIC a $\delta^{18}\text{O}$ na krasovém prameni v Fontaine de Vaucluse (JV Francie) vytvořili model míšení dvou rezervoárů s odlišným chemickým a isotopovým složením. Ze závěrů práce vyplývá, že nenasycená zóna přispívá do celkového objemu vody v prameni pouze za povodňových výrazných srážkami. Čtyř-složkový model míšení v krasovém prostředí založený na hodnotách $\delta^{13}\text{C}$ sestavili Lee a Krothe (2001).

3.5.4 Kombinace chemických a isotopových dat při studiu nenasycené zóny krasu

Jako užitečné se zdá spojit isotopická měření s měřením TOC (total organic carbon) či DOC (dissolved organic carbon). TOC lze použít jako nástroj pro studium rychlé infiltrace do krasového systému. TOC (DOC) bohatá voda se vyskytuje ve svrchním půdním horizontu a tvoří rychlou složku odtoku. TOC má jedinečnou vlastnost vždy odlišit vodu z půdy od vody jiného zdroje (Casper a kol. 2003). Batiot a kol. (2003) na lokalitě Vaucluse (Francie) zjistili vysokou citlivost TOC jako stopovače rychlé infiltrace z půdy oproti jiným běžně používaným přirozeným chemickým a isotopovým stopovačům. Společným použitím iontu Mg^{2+} , $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$ a TOC lze popsat zastoupení jednotlivých zdrojů vody v krasových vodách (rychlá infiltrace z půdy, sycená a nenasycená zóna). TOC jasně označuje rychlou infiltraci vody z půdní zóny. Vysoká hodnota $\delta^{13}\text{C}$ a koncentrace stopových prvků (Mg, Sr) označuje vodu nenasycené zóny s delší dobou zdržení a hodnota $\delta^{18}\text{O}$ odpovídá události (tání sněhu, letní prudká srážka) (Batiot a kol 2003; Casper a kol. 2003).

4. METODIKA

4.1 Teréní odběry vzorků pro chemické a isotopové rozbory

4.1.1 Srážky

Úhrn meteorických srážek byl měřen denně na srážkoměrné stanici v obci Hostěnice cca 600 m od jeskyně zřízené J. Himmelem (1999). Chemismus srážek jsem zpracoval z pětiletých průměrů na lokalitě Loukov (Vysočina), jelikož vlastní odběr srážek pro analýzu na lokalitě nebyl možný pro vysokou navštěvovanost lokality. Za rok a půl terénních prací bylo shledáno hned několik poškození měřících zařízení (tenzometr T6, T5, lyzimetr L5, S1, S2 a L15). Větry nad Ochozskou jeskyní jdou převážně ze SZ, tedy Loukov je nejbližší vhodná stanice ČHMU (www.chmi.cz).

4.1.2 Odběr vzorků půdní vody:

Půdní gravitační lyzimetry byly instalovány do hloubky 60, 15 a 5 cm. Do půdního horizontu byla umístěna plastová nádoba o známé ploše vyplněná velmi čistým křemenným pískem pro sklářské účely (Provodín). Z nádoby byla voda odváděna PE hadicí do sběrného kanystru umístěného ve větší hloubce v blízkosti lyzimetru. Z kanystru vedou k povrchu dvě PE hadičky. Jedna slouží k vysávání vody pomocí vakuové pumpy do odebírací nádoby, druhá k nasávání vzduchu. Pomocí odměrného válce byl měřen objem vody v lyzimetru s přesností ± 10 ml.

4.1.3 Odběr půdního vzduchu

Odběr půdního vzduchu jsem provedl podle metodiky, kterou použil Záhrubský (2002) ve své disertační práci. Sestrojil jsem tzv. probublávačku, ze dvou 250 ml láhví navzájem propojených hadičkami utěsněných teflonovou páskou. Z půdní sondy pro měření půdního CO_2 u lyzimetru L60 jsem žanetou o objemu 0,25 l nasál cca 9 litrů půdního vzduchu s PCO_2 0,34% (metodika měření v H. Vysoká v přípravě) a probublal jej v připravené aparatuře přes 10% roztok BaCl_2 a NaOH. Roztok byl pak zfiltrován a sraženina byla dále analyzována jako vzorky vod z lyzimetrů a skapů v laboratořích ČGS na Barrandově.

4.1.4 Studium a odběr vzorku ze skapu E2

Podrobný popis automatického zařízení měření konduktivity a teploty na skapech E a E2 je v práci H. Vysoké (v přípravě). Voda z krápníku je bez přístupu vzduchu sváděna hadicí do kolony s konduktometrickou a teplotní sondou, dále voda pokračuje na sklopku měřící průtok a poté do sběrné nádoby, odkud je čerpadly automatického vzorkovacího zařízení ZKZ1.0 jednou za 30 hodin vzorkována pro fluorimetrické měření v rámci stopovací zkoušky. Před ústím do sklopky je odbočka, která je využívána pro odebírání vzorku vody na chemické a isotopové analýzy. Při odběru vzorku je voda odváděna do destilovanou vodou vymytých sběrných plastových nádob. V ideálním případě je vzorek odebrán poté, co voda vzorkovacími nádobami protéká a není v kontaktu se vzduchem. Za nízkých průtoků je vzorkovaná voda v kontaktu se vzduchem ve vzorkovacích nádobách.

4.1.5 Studium a odběr vzorku skapu O.

Při příchodu do jeskyně byla pod skapem umístěna nádoba sbírající skapávající vodu. Byl změřen průtok, fyzikální parametry a odebrány vzorky stejně jako u půdních vod a skapu E2.

4.2 Měření fyzikálních parametrů vod

4.2.1 konduktivita (EC)

Konduktivitu jsem měřil přístrojem Cond 340i se sondou TetraCon 325 od firmy WTW měřící s přesností 0,5 %. Jedná se o přístroj se zabudovaným teplotním čidlem s automatickou kompenzací na teplotu 25°C. Veškeré uvedené EC v této práci jsou uváděny pro teplotu 25°C.

4.2.2 pH

bylo měřeno pH-metrem pH 330i se sondou SenTix 41 od firmy WTW do ustálení stabilní hodnoty. Přístroj byl před akcí kalibrován pomocí pufrů dodaných výrobcem.

4.2.3 Teplota

Pro měření teploty jsem použil Cond 340i se sondou TetraCon 325 od firmy WTW.

4.2.4 Rozpuštěný kyslík

Množství rozpuštěného kyslíku ve vodách jsem měřil přístrojem Multi 340i WTW se sondou celOX 325 WTW. Vodu jsem přelil do 250 ml PET láhve, do ní jsem ponořil sondu a pomalu s ní míchal do ustálení hodnoty. Sonda potřebuje k měření alespoň minimální proudění vody kolem membrány.

4.3 Chemické analýzy

4.3.1 Analýza kationtů:

Vzorek jsem nejprve zfiltraval ve vakuovém filtračním zařízení NALGENE přes filtr o velikosti pórů 0,45 μm a poté přelil do 50 ml vzorkovnice z HDPE nebo PET a okyselil HNO_3 na 2% roztok. Vzorky jsem následně uschoval v temnu a po příjezdu z terénu ihned odevzdal k analýze do Laboratoří geologických ústavu na PřF UK v Praze. Kationty Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} a Mn^{3+} byly analyzovány RNDr. O. Šebkem metodou FAAS na přístroji Varian 280 FS.

4.3.2 Analýza aniontů:

Vzorek jsem zfiltraval ve vakuovém filtračním zařízení NALGENE přes filtr s velikostí pórů 0,45 μm , poté přelil do 50 ml vzorkovnice z HDPE nebo PET. Vzorky jsem následně uschoval v temnu a po příjezdu z terénu ihned odevzdal k analýze do Laboratoří geologických ústavu na PřF UK. Anionty NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Cl^- a F^- byly analyzovány Ing. V. Vonáskovou metodou HPLC na přístroji Dionex ICS-2000.

4.3.3 Analýza alkality:

Vzorek vody jsem odebral do 250 ml PET láhve, uzavřel ji bez vzduchové bubliny a uschoval v temnu. Koncentraci HCO_3^- jsem určil potenciometrickou titrací na titrátoru TitroLine Easy, Schott s titračním roztokem 0,05N HCl. Dané množství vzorku jsem odpipetoval do kádinky, vložil magnetické míchadélko, nechal ustálet pH elektrodu a poté spustil titraci do pH 4,5. Před spuštěním analýzy jsem přeměřil konduktivitu vzorku, zda nedošlo ke změně chemismu během transportu vzorku do laboratoře.

4.3.4 Analýza CHSK_{Mn}

Vzorek jsem odebral do 250 ml PET láhve uzavřel bez vzduchové bubliny a uschoval v temnu. Vzorky jsem poté odvezl do ALS laboratoří (dříve Ecochem) v Praze, kde byly vzorky analyzovány metodikou dle normy ČSN EN ISO 8467 – stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem draselným.

4.3.5 Analýza ^{13}C v TDIC v kapalných vzorcích

Odběr vzorku z E2 proběhl po naplnění plnicích nádob, v ideálním případě poté, co jimi voda protékala. Pak jsem rychle vzorek přelil do 0,5 L PET vzorkovnice a zafixoval 10% roztokem $\text{BaCl}_2 + \text{NaOH}$ a uzavřel bez vzduchové bubliny. Roztok způsobil vysrážení BaCO_3 fixující do sebe veškerý anorganický uhlík ve vzorku. Vzniklá sraženina BaCO_3 byla přefitrována přes papírový filtr (provedla Z. Churáčková) a jemný prášek byl přesypán do vzorkovacího pytlíku. Takto připravený vzorek byl odvezen do laboratoří ČGS na Barrandově, kde byly vzorky analyzovány Ing. F. Bůzkem CSc. Analýza probíhala na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 běžnou metodikou převedením vzorku na CO_2 a porovnáním se standardem PDB. Výsledky jsou vyjádřeny pomocí notace $\delta^{13}\text{C}$, proti standardu PDB. Přesnost stanovení je $\pm 0,2\%$. Vzorky ze skapu O a lyzimetřů byly připraveny a analyzovány stejným postupem, jen pro vysrážení BaCO_3 bylo použito většího množství vody (1,5 l a více).

4.4 Měření technických parametrů

4.4.1 Měření průtoku

Na skapových místech v jeskyni byly jednou měsíčně měřeny průtoky skapů a to buď pomocí času plnění nádoby o známém objemu (vydatnější skapy), nebo z počtu kapek za časový interval. Objem kapky byl považován za rovný 0,15 ml (Genty a Deflandre 1998, dále určeno ze srovnání měření nádobou a počtu kapek za časový úsek). Za zvýšené skapové aktivity, byly odběry vzorků s měřením průtoku zahuštěny). Na skapu E2 bylo v březnu 2007 nainstalováno automatické zařízení měřící průtok. Zařízení každých 20 minut zaznamená počet impulzů překlopení vaničky s objemem 10 ml.

4.4.2 Změna hladiny vody v lyzimetru L15

Nad Ochozskou jeskyní bylo ve studovaném období (od léta 2006 do jeho zničení vandaly v srpnu 2008) do kalibrované sběrné nádoby umístěno přesné tlakové čidlo s kapilárou pro automatickou kompenzaci atmosférických změn tlaku, které umožňují zaznamenávat hladinu vody ve sběrné nádobě lyzimetru s krokem 1 hodina (LGR2 fy. Geomon, rozsah 100kPa). Je tak možné sledovat, kdy pronikl hydraulický ráz vyvolaný srážkovou/tavnou vodou do hloubky 15 cm pod povrch půdy a tedy na horní hranici korodovaného vápence

4.4.3 Záznam změny hladiny vody v řečišti jeskyně

Od ledna 2008 je v řečišti vstupní chodby do jeskyně (tzv. Hadici) nainstalováno tlakové čidlo LGR2 (rozsah 40 kPa) pro záznam změny vodní hladiny v řečišti jeskyně. Krok měření je 10 minut. Čidlo tak přesně ukazuje, kdy je jeskyně protékána vodou, stav hladiny a po výpočtu i průtok jeskyně.

4.5 Chemické a mineralogické složení hornin a půd

4.5.1 Chemické složení horniny

Chemické složení horniny bylo analyzováno metodou XRF na přístroji ARL 9400 XP+ spectrometer na VŠCHT Praha.

4.5.2 Mineralogické složení půd

Mineralogické složení půd nad jeskyní bylo provedeno P. Drahotou na difraktometru X'Pert PRO na ÚGMNZ PřF UK.

4.6 Metodika stopovací zkoušky

4.6.1 Fluorescenční barviva

Fluorescenční barviva jsou oblíbeným nástrojem stopovacích zkoušek díky jejich snadnému a rychlému stanovení a také díky nízkým detekčním limitům umožněných analýzou na fluorescenčním spektrofotometru (Käss a kol. 1998). Moderní přístroje dokáží zaznamenat barvivo již v koncentracích 10^{-13} kg/l (Smart a kol. 1998, Aley 2003). Tak nízké koncentrace lze stanovovat pouze ve vysoce čistých vodách. V přírodních vodách je přítomna řada organických, ale i anorganických sloučenin, které zvyšují přirozené fluorescenční pozadí studovaných vod (Smart a Kuranaratne 2001). Toto pozadí odpovídá intenzitě fluorescence připadající určité koncentraci FB. Proto je nutné při přípravě stopovací zkoušky znát hodnotu fluorescenčního pozadí zkoumané vody a v souvislosti s tím zvolit odpovídající množství stopovače, aby jeho koncentrace v místě odběru přesáhla hodnotu fluorescenčního pozadí (Smart a Kuranaratne 2001; Smart a Laidlaw 1977). Jak již bylo řečeno, analýza FB probíhá nejčastěji pomocí fluorescenčního spektrofotometru. Käss a kol. (1998) v knize *Water tracing* shrnuje další možnosti analýzy FB jako např. fluorimetrii s výměnnými filtry nebo HPLC (high pressure liquid chromatography). Při analýze musíme pamatovat na fyzikálně chemické vlastnosti barviv, kterými jsou FB silně ovlivněna. Těmito vlastnostmi jsou pH, teplota, přítomnost oxidačních činidel, vyhasinání fluorescence v přítomnosti anorganických látek, např. bromidů (Flury a Wai 2003). Zmíněných vlastností se někdy využívá při separaci a stanovení jednotlivých barviv ve směsi (Käss a kol. 1998). Patrně nejcitlivější reakce fluorescence FB je se změnou pH. Při měření musí být zajištěna stálost pH podmínek (Behrens 1986; Launay a kol 1979). Na druhou stranu se nestálostí jednotlivých forem FB pod různými pH podmínkami a s tím spojenou změnou intenzity fluorescence využívá při stanovení barviv ovlivňujících navzájem svá emisní spektra. Tak jak je tomu v případě barviv uraninu a pyraninu (Behrens 1986, 1988; Benischke a Schmerlaib 1986). Vlastnosti vybraných fluorescenčních barviv jsou shrnuty v Příloze S4. Ve zkratce průběh měření na fluorimetru: základem je zdroj záření - xenonová lampa, excitační monochromátor, prostor pro křemennou kyvetu, v pravém úhlu k excitačnímu paprsku je umístěn emisní monochromátor za ním fotonásobič a zapisovač (Zýka a kol. 1988).

4.6.2 Výběr barviva

Uranin (Na-fluorescein) a eosin jsou nejvhodnější stopovače, vedle bromidových iontů, pro studium nesaturované zóny a epikrasu (Flury a Wai 2003). Přičemž použití uraninu je výhodnější než u eosinu (Aley 1997). Rhodamin WT, jak byl použit Alexanderem a kol. (1986), lze využít také, ale musí se počítat s většími ztrátami barviva díky adsorpci a biologickému rozkladu (Smart a Laidlaw 1977, Aley 1997). Použit lze i pyranin, který však vyžaduje pracné analytické stanovení, je-li injektován souběžně s uraninem a eosinem (Käss a kol. 1998, Benischke a Schmerlaib 1986, Behrens 1988, Smart a Laidlaw 1977). Použití sulforhodaminu B má jistá omezení (toxicita ve vysoké koncentraci, sorpce, rozpad – Aley 1997). Ostatní barviva (rylux NT, optické zjasňovače) jsou použitelná pouze v sezónně nasycených typech epikrasu (Aley 1997).

4.6.3 Vpravení stopovače do systému.

Jsou dva způsoby jak vpravit stopovač do nesaturované zóny studovaného systému. První, nejčastěji používaný způsob, je rozpustit stopovač v přiměřeném množství vody podle rozpustnosti stopovače a pak jej zalít vodou, aby se barvivo infiltrovalo do sledované struktury (Käss a kol. 1998). Pro zalití stopovače se nejčastěji používají 5 -10 m dlouhé příkopy s bedněním při stěnách, aby nedocházelo k infiltraci barviva do boků infiltrační jámy. V USA se poměrně hojně používají injekční vrty tzv. EDIP-epikarstic dye introduction point dosahující mělké hloubky cca 1,5m (www.dyetrycing.com). Barvivo bývá zalito 1-10 m³ vody (Alley 1997, Friederich a Smart 1986, Kogovšek a Šebela 2004). Toto množství vody je natolik velké, že nemůže vypovídat o přirozeném proudění vody ve studovaných systémech. Druhým způsobem je rozprašení stopovače po povrchu. Infiltrace pak probíhá

čistě v přírodních podmínkách pomocí dešťových, nebo sněhových srážek (Friderich a Smart 1986). Zde však hrozí rozpad stopovače citlivého na sluneční záření.

4.6.4 Množství stopovače

Nikde není stanoveno, jaké množství stopovače použít na tu či onu stopovací zkoušku (Käss a kol. 1998; Smart a Laidlaw 1977). Aley 1997 v návaznosti na dlouholetou praxi se stopovacími zkouškami v epikrasu navrhl jistá pravidla. Mocnější struktury vyžadují použití většího množství barviva. Více barviva je také potřeba studujeme-li trvale saturovaný epikras, než v případě sezónně saturovaného epikrasu. Rapidně drénovaný epikras vyžaduje menší množství barviva. Méně barviva je potřeba také tam, kde epikras není zanesen jílovými částicemi, které brání snadnému prosakování vody a dále, je-li použit systém EDIP vrtů. Naopak jsou-li trhliny epikrasu zaneseny sedimentem, nebo používají-li se infiltrační výkopy musíme použít většího množství barviva (Aley 1997; www.dyetracing.com).

4.6.5 Vzorkování

Zkoumání skapových vod v jeskynních systémech v sobě skrývá jedinečnou možnost přímého studia vody z nesaturované zóny krasu. S rozsahem monitorované plochy v jeskyni však roste i počet vzorků k analýze. Skapová místa se musí osázet sběrnými nádobami nebo patronami s aktivním uhlím (Aley 2002; Käss a kol. 1998). Interval mezi odběrem vzorků po zahájení stopovací zkoušky by měl být poměrně krátký - např. po 2 hodinách poté po 6-ti či 12-ti hodinách a nakonec zvolit interval, který poběží po zbylou dobu stopovací zkoušky. Při příliš dlouhých intervalech z počátku zkoušky můžeme přijít o rychlé objevení stopovače. V poslední době sestrojené automatické vzorkovače mohou odebírat vzorky skapové vody v námi zvoleném intervalu bez lidské přítomnosti. Pokud není možnost pravidelného odběru vzorků, sledovaná místa lze osázet patronami s aktivním uhlím, které se před analýzou vylouží v čistém alkoholu za vysokého pH. Výluh se dále analyzuje stejně jako vzorky skapové vody (Käss a kol 1998; Aley 2002).

4.6.6 Příprava stopovače a odběr vzorků:

Pro stopovací zkoušku byly vybrány fluorescenční barviva uranin (Na-fluorescein), pyranin, sulforhodamin B a rylux NT. Každý ze stopovačů byl v množství 100g látky rozpuštěn ve 20 l vody o pH 7. Pro dokonalé rozpuštění uraninu bylo do vody přidáno cca 0,3 l ethanolu (Käss a kol. 1998). Pro rozpuštění ryluxu NT bylo použito vlažné vody (Käss a kol. 1998). Vzorky byly odebírány automatickým vzorkovacím zařízením ZKZ.1 pomocí čerpadel z nádob, do nichž byla sváděna voda ze skapů. Voda byla čerpána do skleněných vzorkovnic, v kterých je odebraná voda v kontaktu se vzduchem, pH > 8. V jeskyni nehrozí rozpad barviv vlivem slunečního záření. Vzorky byly jednou měsíčně přelity do 20 ml skleněných vzorkovnic a v temnu transportovány do laboratoře k fluorimetrickému stanovení. Standardní roztoky pro fluorimetrickou analýzu byly připraveny ze skapové vody, odebrané před zahájením stopovací zkoušky, o stejném pH jako odebrané vzorky.

4.6.7 Analýza vzorku na fluorescenčním spektrofotometru:

Vzorky odebrané během stopovací zkoušky jsem analyzoval v Laboratořích geologických ústavů Univerzity Karlovy v Praze na fluorescenčním spektrofotometru 650-10S, Perkin-Elmer. Detekční limit pro FB v destilované vodě je pro uranin 10^{-11} kg/l, pyranin $5 \cdot 10^{-11}$ kg/l, sulforhodamin B $5 \cdot 10^{-11}$ kg/l a pro rylux NT $1 \cdot 10^{-10}$ kg/l. Přístroj nedosahuje detekčních limitů, které uvádí práce využívající moderních přístrojů (Smart a kol. 1998; Aley 2003). Snížení citlivosti je dáno vyšším stářím přístroje (1980). Pro kvalitativní i kvantitativní analýzu barviv byla použita metoda synchronous scan, zkráceně synchroscan (Käss a kol. 1998; Behrens 1986,1988). Metoda je založena na tom, že měníme vlnové délky excitace a současně v přesně definovaném odstupu Δd snímáme emisní světlo (Aley 2002, 2003; Käss a kol. 1998). Oba dva monochromátory se otáčejí souběžně. Výsledkem jsou dobře omezené a ostré vrcholy v emisním spektru s mezí detekce barviva o řád nižší než u klasického snímání emisního spektra. (Käss 1998; Aley 2002). Pro xanténová barviva mezi něž patří uranin i sulforhodamin B je

rozdíl mezi maximální excitací a maximální emisí 20-23 nm. Proto i dráhový rozdíl mezi monochromátory $\Delta d = 20 - 23$ nm. Chyba v intenzitě fluorescence způsobená rozdílem v $\Delta d = 2-3$ nm je zanedbatelná v porovnání s chybou měření (Käss a kol. 1998). Maximální vrchol ve spektru uraninu s $\Delta d = 20$ nm nastává na vlnové délce 518 nm. Sulforhodamin B má tento vrchol při $\Delta d = 20$ v 584 nm. Vzhledem k tomu, že sulforhodamin B má svou intenzitu fluorescence nezávislou na pH v intervalu 3-9, může být provedena kvalitativní i kvantitativní analýza z jednoho snímání spektra (Aley 2002, Smart a Laidlaw 1977, Käss a kol. 1998). Synchroscan nelze použít u barviv, která mají od sebe příliš vzdálená excitační a emisní spektra – optické zjasňovače (Käss a kol. 1998). Pro analýzu ryluxu NT, byla použita klasická metoda snímání emisního spektra při pevně nastavené vlnové délce excitace 350 nm. Emisní vrchol byl sledován na vlnové délce (445 nm) (Käss a kol. 1998). Kvantitativní stanovení stopovače bylo provedeno porovnáním intenzity fluorescence vzorků s intenzitami fluorescence standardních roztoků o známé koncentraci připravených ze skapové vody odebrané na lokalitě před vlastní stopovací zkouškou. Je to umožněno linearitou ve vztahu koncentrace a intenzity fluorescence ve velmi zředěných roztocích (Smart a Laidlaw 1977; Smart a kol. 1998). Kvalitativní stanovení barviva pyraninu bylo provedeno podle metodického pokynu Aleyho (2002) za vysokého pH a Δd 35 nm. Výpočet koncentrace podle návodu Kässe a kol. (1998). Během měření byl mezi vzorky vkládán standard pro zaznamenání driftu přístroje. Nastavení přístroje pro jednotlivá barviva je v Tab S2 v Příloze S4. Chyba měření $\pm 5\%$.

4.6.8 Výpočet koncentrace barviva ve směsi více barviv

Při současné přítomnosti barviva uraninu a pyraninu ve vzorku lze správnou koncentraci jednotlivých barviv vypočítat ze vzorců (1) a (2) podle návodu Kässe (1998).

$$F_U = C_U \cdot k_U + C_P \cdot k_P \cdot Z_{PU} \quad (1)$$

$$F_P = C_P \cdot k_P + C_U \cdot k_U \cdot Z_{UP}$$

kde C_U je koncentrace uraninu, kterou hledáme, C_P je hledaná koncentrace pyraninu, k_U je konstanta pro převod intenzity fluorescence roztoku čistého uraninu na koncentraci uraninu, nejlépe když $k_U=1$, k_P konstanta pro převod intenzity fluorescence na koncentraci pyraninu. Parametry Z_{PU} a Z_{UP} jsou intenzity jednotlivých barviv při nastavení přístroje pro druhé barvivo. Např. Z_{PU} je intenzita fluorescence pyraninu při nastavení uraninu, v případě Z_{UP} je tomu naopak.

$$C_A = (F_A - (F_B \cdot Z_{BA})) / (k_A \cdot (1 - Z_{AB} \cdot Z_{BA})) \quad (2)$$

$$C_B = (F_B - (F_A \cdot Z_{AB})) / (k_B \cdot (1 - Z_{AB} \cdot Z_{BA}))$$

Vzorec (2) lze použít pro obecný výpočet koncentrace barviv ve směsi dvou barviv v jednom vzorku.

4.7 Evapotranspirace

4.7.1 Evapotranspirace podle vodní bilance (ET_{H_2O}) a faktor nabohacení F_{H_2O}

Pro určení evapotranspirace jsem sumu zachycených množství vody v gravitačních lyzimetrech za určité období (hydrologický rok 2007) vydělil záchytnou plochou lyzimetru podle vzorce (3) na mm vodního sloupce.

$$H = V / S \quad (3)$$

H [mm] výška vodního sloupce připadající na objem vody v lyzimetru, V [mm³] objem vody v lyzimetru, S [mm²] plocha lyzimetru.

Evapotranspiraci jsem poté vypočetl jako rozdíl sumy srážek a sumy zachyceného množství vody v lyzimetru poděleno sumou srážek - vzorec (4).

$$ET_{H_2O} = (\Sigma \text{ srážky} - \Sigma \text{ objekt}) * 100 / \Sigma \text{ srážky} \quad (4)$$

ET[%] evapotranspirace v objektu, Σ srážky – úhrn srážek za hydrologický rok 2007 v mm, Σ objekt – objem celkově zachyceného množství vody v objektech (L0, L15, L60) přepočtený na mm vodního sloupce

Nabohacovací faktor F_{H_2O} se pro vodní bilanci vypočte podle vztahu (5)

$$F_{H_2O} = (1 / (1 - ET / 100)) \quad (5)$$

ET je hodnota evapotranspirace pro lyzimetry použitá z vodní bilance (ET_{H_2O}), pro skapy E2 a O z bilance chloridové (ET_{Cl}).

4.7.2 Evapotranspirace podle chloridové bilance (ET_{Cl}) a faktor nabohacení F_{Cl}

Při chloridové bilanci se vychází z předpokladu konzervativního chování chloridových iontů v prostředí. V prostředí nejsou sorbovány ani spotřebovávány vegetací. Původ chloridů se v dlouhodobém měřítku uvažuje pouze ze srážek. Předpokládá se, že jejich zadržení v biologických a dalších cyklech je kompenzováno uvolněním stejného množství chloridů z těchto cyklů, tj. že systém je v ustáleném (v čase neměnném) stavu. Koncentrace chloridů tak roste pouze výparem. Za takových podmínek lze definovat faktor nabohacení F_{Cl} podle vztahu (6)

$$F_{Cl} = C_{Cl_objekt} / C_{Cl_srážky} \quad (6)$$

$C_{Cl_srážky}$ je koncentrace chloridových iontů ve srážkové vodě [mg/l] a C_{Cl_objekt} je koncentrace chloridových iontů ve zkoumaném objektu [mg/l]

Evapotranspirace vypočtená z chloridové bilance je pak dána vztahem (7).

$$ET_{Cl} [\%] = (1 - 1 / F_{Cl}) * 100 \quad (7)$$

4.7.3 Efektivní srážky (infiltrace)

Efektivní infiltrace představuje výšku vodního sloupce v mm, který protekl skapem za sledované období. Efektivní srážky pro daný objekt lze vypočítat ze vztahu (8).

$$S_{ef} (mm) = 1 - (ET / 100) * \text{úhrn srážek (mm)} \quad (8)$$

kde ET je evapotranspirace (%) určená buď z vodní nebo chloridové bilance

4.7.4 Výpočet koncentrací iontů normalizovaných na evapotranspiraci

Míra evapotranspirace ve zkoumané oblasti dosahuje v hlubších půdních horizontech až 90% (90% srážkové vody se vypaří). Evapotranspirace tak bez jakýchkoliv dalších chemických reakcí povede k nabohacení koncentrace chemických látek na lokalitě 1:10. Navýšení koncentrace díky evapotranspiraci je proto nutné odlišit např. od navýšení koncentrace díky rozpouštění minerálů a jiným procesům.

Pro kvantifikaci vlivu evapotranspirace jsem vynásobil koncentrace všech iontů ve srážkách faktorem F_{Cl} nebo F_{H_2O} a získal jejich normalizované koncentrace v objektu C_{Cl} nebo C_{H_2O} . Normalizovaná koncentrace udává hodnotu koncentrace iontu v objektu za předpokladu, že vystupuje konzervativně. Pokud je pro danou chemickou látku C reálná = $C_{Cl(H_2O)}$ znamená to, že nedošlo k žádným chemickým reakcím a koncentrace látky byla změněna jen evapotranspirací. Změnu koncentrace iontu ve sledovaném objektu oproti hodnotám srážek (dalších objektů) opravených na výpar normalizačním faktorem F v [%] popisuje vztah (9).

$$\Delta [\%] = (C_o - C_s * F) * 100 / (C_s * F) \quad (9)$$

Δ změna koncentrace iontu v objektu vůči normalizovaným hodnotám [%], C_o - koncentrace iontu v objektu [mg/l], C_s - koncentrace iontu ve srážkách (dalších objektech) [%], F - normalizační faktor z vodní nebo chloridové bilance.

4.8 Toky hmoty mezi vegetací, srážkami, lyzimetry L0, L15 a E2.

Množství iontu ve srážkách:

Množství daného iontu jsem vypočítal jako roční sumu měsíčních koncentrací srážek vynásobených úhrnem srážek za daný měsíc. Jednotky $\text{mg/m}^2/\text{rok}$.

Množství iontu v lyzimetru:

Koncentrace iontů v lyzimetrech jsem vynásobil zachyceným množstvím vody za daný měsíc a hodnoty sečetl pro jeden rok. Jednotky $\text{mg/m}^2/\text{rok}$.

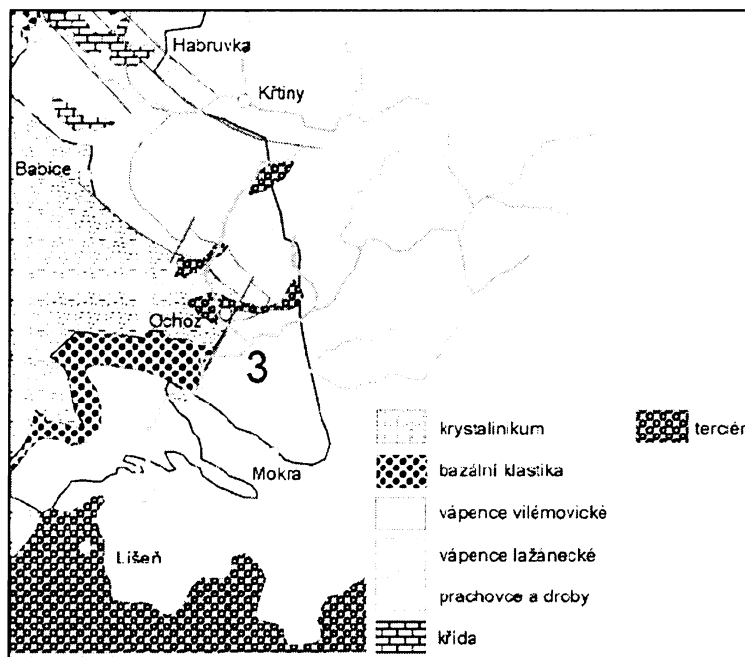
Množství iontu protékající skapem:

Koncentrace iontu na skapu E2 jsem vynásobil sumou průtoku (15 dní před a 15 dní po odběru vzorku) a hodnoty sečetl. Tento výpočet jsem provedl pro každý měsíc zvlášť a výsledné hodnoty sečetl pro celý hydrologický rok 2007. Vypočtené hmoty iontů jsou v jednotkách $\text{mg/m}^2/\text{rok}$.

5. GEOLOGIE A MORFOLOGIE

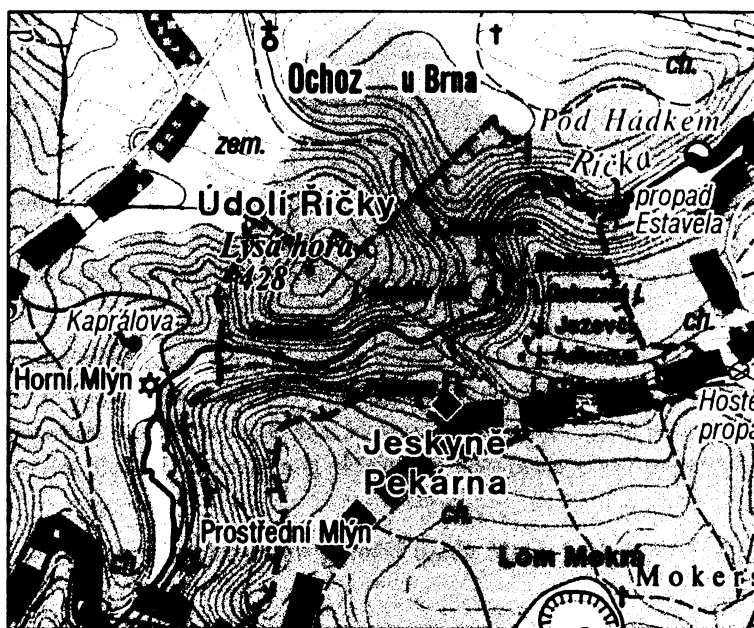
Na zvětralý povrch proterozoického brněnského granitoidního masívu nasedá spodnodevonské, pestře zbarvené bazální klastické souvrství. Následuje macošské souvrství, ve kterém se nachází vápence lažánecké, jež jsou obvykle tmavošedé lavicovité, biomikritické až biodetritické. Jejich mocnost dosahuje až 600 m. V nadloží přechází velmi pozvolna do vápenců vilémovických (Dvořák a Pták 1963). V jižní části Moravského krasu na vilémovické vápence nasedá souvrství líšeňské s křtinskými a říčskými vápenci. V jejich nadloží se nachází sedimenty kulmu (viz Obr. 2). Paleozoické horniny byly deformovány při variské orogenezi. K tektonickým deformacím docházelo zčásti již během sedimentace. Osy vrás jsou většinou směru SSV-JJZ. Vrásové struktury jsou často porušeny kliváží, která je většinou ukloněna k západu. Nejmladším typem deformace paleozoických hornin jsou horizontální posuny ker podél dislokací SSV-JJV až SSZ-JJV (Dvořák a Pták 1963). Ochozská jeskyně se nachází v jižní části Moravského krasu v povodí Říčky (Obr. 3.) Jeskyně je vytvořena ve Vilémovických vápencích devonského stáří. Na studované lokalitě je spád vrstev 125/20 s výskytem subvertikální pukliny orientace P1 (285/70-85) a P2 (10-30/80-90), které patrně predisponují vyvinutí hlavních chodeb jeskyně (změřeno na lokalitě).

Parovina Moravského krasu dosahuje v této oblasti nadmořské výšky 400 - 435 m.n.m a je rozdělena hlubokými žleby a údolím (Obr. 4.). Krasové prameny ústí na povrch ve vývěrové zóně Říčky ve výšce 305-307 m.n.m. Terén je zalesněn smíšenými lesy s převahou lesa listnatého (buk, habr, dub, jasan). Půdní pokryv přímo nad skapovým místem E v hlavní chodbě jeskyně dosahuje prvních desítek centimetrů. Půda je popsána jako hnědý rendzin (Himmel 2005).

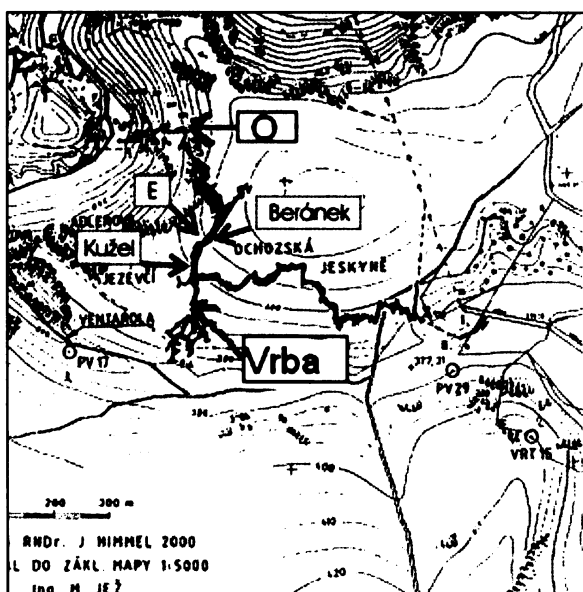


Obr. 2. Geologická mapa Moravského krasu v okolí Ochozské jeskyně, zjednodušeno podle Musil a kol. (1993).

V nejbližším okolí Ochozské jeskyně se nachází další jeskyně (Obr. 3.), které jsou taktéž vyvinuty ve Vilémovických vápencích. Narozdíl od Ochozské jeskyně, kde mocnost nesaturované zóny směrem do jeskyně prudce roste a nad sledovanými skapy E-E2 dosahuje mocnosti již 72 m, v těchto jeskyních dosahuje mocnost nadloží (nesaturované zóny) mnohem nižších hodnot. V jeskyni Jezevčí je pouze 5 – 10 m. Hlavní chodby ostatních jeskyní (Ádlerova, Křížová, Malčina, Netopýrka a Pekárna), v nichž se vzorkovaly skapové vody, jsou vyvinuty do hloubek max. 30 m pod terénem.



Obr. 3. Topografická mapa okolí Ochozu u Brna, upraveno z <http://www.mapy.cz>



Obr. 4. Půdorys Ochozské jeskyňe, topografie nad jeskyní a lokalizace míst odběru vzorků skapových vod. Upraveno podle Himmla (2000) a Bruthanse (2006).

6. VÝSLEDKY CHEMISMU, STABILNÍCH ISOTOPŮ A JEJICH DISKUSE

6.1 Chemické a mineralogické složení hornin a půd

6.1.1 Chemické složení vápence

Nad Ochozskou jeskyní byl 10 m od průmětu skapového místa E na povrchu terénu odebrán v roce 2008 vzorek horniny - devonského karbonátu. Z korodovaného subkutálního škrapu z hloubky 20-30 cm pod povrchem byl pomocí kladiva získán vzorek nenavětralé horniny. V tomto místě i v okolí se hornina skládá z

a) cca 95-99% z šedého vápence a b) 1-5% z bílých žilek rozptýlených ve vápenci. Protože oba materiály mohou mít jiné složení byly analyzovány zvlášť. Makroskopické pozorování na korodovaných površích na lokalitě ukázalo, že koroze postihuje stejně karbonát i žilky. Za daných okolností lze vypočítat složení vápence nad skapem E jako směs obou materiálů v poměru 95/5 až 99/1.

Jedná se o velmi čistý vápenec s minoritní příměsí oxidů MgO, SrO, K₂O v případě žilky s vyšším zastoupením MnO a FeO (viz Tab. 1).

Koncentrace Ca je tedy v hornině 9,938 mol/kg, Mg = 0,049 mol/kg a Sr = 1,1·10⁻³ mol/kg. V krystalickém kalcitu podél tektonických ploch je koncentrace Ca = 9,922 mol/kg, Mg = 0,066 mol/kg a Sr = 1,87·10⁻³ mol/kg. Žilkový kalcit je tedy bohatší o stopové prvky Sr a Mg než vlastní vápenec.

Tab. 1. Vzorek šedého vápence (VZ1) a žilek kalcitu (VZ2). Průměrné složení (v hmotnostních %) je získáno vážením zastoupení obou materiálů (tučně) StdEr – stand.chyba stanovení.

	VZ1	VZ2	95/5	97/3	99/1	StdErVz 1	StdErVz 2
CaO	55.73	55.64	55.73	55.73	55.73	0.25	0.25
MgO	0.199	0.267	0.202	0.201	0.200	0.022	0.026
SrO	0.014	0.0194	0.014	0.014	0.014	0.0053	0.007
K ₂ O	0.0123	0.0065	0.012	0.012	0.012	0.0056	0.0033
MnO	0.0112	0.0311	0.012	0.012	0.011	0.0053	0.0088
Fe ₂ O ₃	0.0103	0.072	0.013	0.012	0.011	0.0051	0.013

6.1.2 Složení jílových minerálů v půdě

Pro určení druhu jílového minerálu v půdách byly odebrány dva vzorky půdy z hloubky 20 cm pod povrchem a to jak nad skapovým místem E (velmi tenký půdní profil) tak i v blízkosti lyzimetru L60 (60 cm mocný půdní profil). Obě půdy mají podobné mineralogické složení. V jílové frakci převládá expanzivní jíl - montmorillonit, s rovněž výraznějším zastoupením illitu. Nelze vyloučit přítomnost kaolinitu (Drahota, ústní sdělení).

6.2 Evapotranspirace podle vodní (ET_{H_2O}) a chloridové (ET_{Cl}) bilance v jednotlivých hloubkových úrovních

6.2.1 Evapotranspirace podle vodní bilance (ET_{H_2O})

Z předchozích prací na lokalitě je známa vysoká míra evapotranspirace postihující půdní a skapovou vodu (Himmel 2000, Bruthans a kol. 2006, Vysoká a kol. 2006). Při pravidelných odběrech půdní vody byl měřen objem zachycené vody ze známé plochy lyzimetru. V nedaleké obci Hostěnice byly denně měřeny úhrny meteorických srážek a jsou také známy průměrné měsíční úhrny srážek za posledních 12 let (Himmel 1999). Při stopovací zkoušce na skapu E2 byl detailně monitorován průtok skapové vody. U skapu O byl průtok měřen jednou měsíčně při pravidelných odběrech vzorků. To umožňuje spočítat množství proteklé vody v lyzimetrech a skapech v jeskyni. Se známým úhrnem srážek za hydrologický rok lze poté spočítat evapotranspiraci a množství efektivní infiltrace do objektu během roku. Pro vodní bilanci používám data z hydrologického roku 2007.

Vodní bilance:

V hydrologickém roce 2007 spadlo na lokalitě celkově 596 mm srážek (viz Tab.2).

Tab. 2: Měsíční úhrny srážek [mm] ve stanici Hostěnice v hydrologickém roce 2007

11.06	12.06	1.07	2.07	3.07	4.07	5.07	6.07	7.07	8.07	9.07	10.07
26.9	20.4	55.8	40.1	54.4	2.5	34.3	142.9	36.3	40.9	114	27.06

Tab. 3. Množství zachycené vody [l] v lyzimetrech L0 – L60. Hodnoty z listopadu jsou použity z roku 2007.

	L60	L15	L5	L0
21.11.2006	0.0	3.8		4.3
22.12.2006	0.6	1.9		3.0
20.1.2007	0.0	2.4		1.7
21.2.2007	0.0	5.4		2.3
22.3.2007	0.0	2.6		5.6
23.4.2007	1.0	1.1		1.4
17.5.2007	0.0	0.0	0.9	1.2
19.6.2007	0.0	0.0	0.7	2.5
20.7.2007	3.0	2.7	1.3	7.0
18.8.2007	0.0	0.0	0.0	0.7
17.9.2007	1.7	0.5	1.9	5.4
21.10.2007	0.0	0.5	0.2	1.4

Evapotranspirace vypočtená z vodní bilance v lyzimetrech L0, L5 a L60 byla 48%, 65% respektive 90%. Pro skap E byla již dříve evapotranspirace spočítána na 90% (Vysoká a kol. 2006). Pro skap O

tento výpočet doposud nebyl proveden. Míru evapotranspirace na skapech E2 a O jsem vypočetl pomocí vzorce (7) (kap.4.7.2).

6.2.2 Evapotranspirace podle chloridové bilance (ET_{Cl})

Jako vstupní data byly použity pětileté průměrné měsíční hodnoty chemismu srážek z let 2002 - 2006 a průměrná hodnota z chemických analýz skapových a půdních vod od října 2007 do května 2008. ET_{Cl} jsem vypočetl podle vzorce (7) (kap.4.7.2).

Tab. 4: Výsledky ET [%] na základě chloridové a vodní bilance

ET z CL	mg/l	ET - Cl	ET - H ₂ O
srážky	0.36		
L0	3.8	91.1	48.4
L5	5	93.2	
L15	4.5	92.4	65.2
L60	1.9	82.1	89.6
O	2.6	86	
E2	3.86	90.6	

Výpočet plochy povodí skapů O a E2

Za hydrologický rok spadlo na lokalitě $0,596\text{m}^3/\text{m}^2$. Skapem O proteklo za stejné období $6,54\text{ m}^3$. Efektivní infiltrace ke skapu O se vypočte podle vzorce (8) (kap.4.7.3). Hodnotu ET poskytla chloridová bilance. Na skapu O pak efektivní infiltrace činila 83,5 mm. Plochu povodí skapu jsem vypočetl tak, že jsem objem proteklého množství vody ΣQ vydělil výškou vodního sloupce efektivní infiltrace. Plocha skapu O je podle tohoto výpočtu 78 m^2 .

Stejně jsem postupoval pro skapové místo E2. Z detailního sledování průtoku na E2 při stopovací zkoušce jsem spočetl objem vody proteklé skapem $\Sigma Q = 8,2\text{ m}^3$ za rok. Efektivní infiltrace při ET 90,6% a úhrnu srážek $0,596\text{m}^3/\text{m}^2$ činila 55,43 mm. Plocha povodí skapu E2 je potom 146 m^2 .

Tab. 5. ET [%] ve sledovaných objektech vůči srážkám, L0, L15, L60 a skapu O z vodní bilance. Hodnoty * jsou z bilance chloridové

	Srážky	L0	L15	L60	O
E	90.6*	82	73.3	10.9	33.6
O	86*	72.8	59.7	-34.2	
L60	89.6	79.8	70		
L15	65.2	32.5			
L0	48.4				

6.2.3 Srovnání výsledků obou přístupů pro výpočet ET

Vodní bilanci lze považovat za velmi přesnou. Plocha lyzimetrů je přesně známa a objem vody zachycené v lyzimetrech se měří s přesností ± 10 ml. Chyba měření je tak pro L0, L5, L15 a L60 u vodní bilance 0,1 mm vodního sloupce. Hodnoty se mohou měnit v prostoru díky nehomogenitě v rozložení korun stromů a kořenových systémů. U stanovení koncentrace Cl^- iontů je chyba laboratorního měření 5%, u velmi zředěných roztoků i větší. Dále při terénním odběru vzorku hrozí kontaminace. Dalším vlivem je možná nepravidelnost v depozici chloridů v prostoru a čase. Chloridová bilance tak jednoznačně poskytuje méně důvěryhodné výsledky než vodní bilance.

V lyzimetrech L0 a L15 se výsledné hodnoty ET z chloridové a vodní bilance vzájemně liší (Tab. 4). Největší rozdíl je v L0, s hloubkou rozdíl klesá, u L60 je rozdíl do 10%. Pro skapy E2 a O nelze hodnoty porovnat, protože zde vodní bilanci nelze provést (není přesně známa plocha povodí).

Důvodem rozdílu je relativně vysoká koncentrace Cl^- v půdní vodě a podkorunových srážkách (throughfall) (L0) oproti srážkám na volné ploše. Chloridy mohou být součástí biologického cyklu mezi organickou vrstvou půdy a vegetací. Pokud je tomu tak, pak neplatí jejich konzervativní chování a nelze je pro nejvyšší půdní horizonty na lokalitě použít.

Pro skapová místa není známa plocha povodí skapu, a tak nelze vypočítat ET pomocí vodní bilance. Proto byla použita chloridová bilance. U E2 je hodnota ET_{Cl} velmi blízká hodnotě $\text{ET}_{\text{H}_2\text{O}}$ (90%) určené z bilance podzemních vod na lokalitě (Bruthans a kol. 2006; Himmel 1999). Evapotranspiraci na skapu E2 a O na úrovni okolo 90% lze proto považovat za reálnou.

Z výsledků je patrné, že téměř 50% srážkové vody je hned na povrchu zachyceno vegetací (intercepce) nebo z povrchu půdy vypařeno zpět do atmosféry. V hloubce prvních decimetrů je evapotranspirace již 65-90%. Ke skapovým místům několik desítek metrů pod povrchem se dostává jen jedna desetina původního množství srážkové vody.

6. 3 Chemické složení vod

6.3.1 Zastoupení iontů v lyzimetrech a skapových vodách

Ve srážkách převažují ionty NO_3^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- z kationtů se jedná o Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ a K^+ (Tab. 6.). Ve sněžném lyzimetru ubývá Na^+ a SO_4^{2-} , zatímco narůstá zastoupení Ca^{2+} a HCO_3^- . Vysoké zastoupení mají stále ionty NO_3^- , K^+ a Mg^{2+} . V 5 cm pod povrchem Ca^{2+} zaujímá již více než 80% ze sumy všech kationtů, ubývá K^+ i Mg^{2+} . Anionty jsou ve stejném zastoupení jako v L0, mizí pouze PO_3^- . V L15 jsou hlavními ionty Ca^{2+} , HCO_3^- a SO_4^{2-} . Pro Ca^{2+} a HCO_3^- platí, že směrem ke skapovým vodám jejich zastoupení stále roste, ostatní ionty jsou zastoupeny minoritně pod 2%, kromě iontu SO_4^{2-} , který je v zastoupení okolo 10%.

6.3.2 Toky chemických látek v různých hloubkách na lokalitě

6.3.2.1 Vstupní data pro bilancování a diskuze jejich reprezentativnosti

Chemismus srážek na lokalitě nebyl měřen ze dvou důvodů:

- 1) Po celou dobu výzkumu se tým potýkal s ničením zařízení, srážkoměr tak nebylo možné instalovat
- 2) Vzhledem k době zdržení vody bylo třeba získat výrazně delší časové řady, než dovolila doba práce na projektu (5 let).

Tab.6. Zastoupení jednotlivých iontů v roztoku v [% z meq/l]

	E2	O	L60	L15	L5	L0	srážky
Ca ²⁺	98	98	96	91	83	64	47
Mg ²⁺	1	1	2	5	7	20	19
Sr ²⁺	0.01	0.02		0.01	0.02	0.01	
Na ⁺	1	1	1	2	5	2	15
K ⁺	0.2	0.2	0.4	2	4	14	17
Fe ²⁺	0.01	0.04	0.2	0.7	0.1	0.1	0.9
Mn ³⁺	0.00	0.02	0.02	0.3	0.2	0.1	0.8
HCO ₃ ⁻	90	84	93	65	49	53	25
Cl ⁻	1	2	2	7	8	8	7
NO ₃ ⁻	0.5	1.6	1.5	10	22	22	29
PO ₃ ⁻	0.01	0.04	0.07	1	1	5	
SO ₄ ²⁻	8	11	4	15	20	12	37
F ⁻	0.02	0.12		1	1	1	2

Chemismus srážek byl proto získán z měsíčních analýz na hydrometeorologické stanici Loukov na Vysočině z let 2002-2006. Stanice se nachází 100 km SZ směrem od Ochozu u Brna ve stejné nadmořské výšce jako je povrch nad Ochozskou jeskyní. Meteorologická stanice je umístěna v krajině vesnického typu – lesy a pole. Ve stejné vzdálenosti jako je od Ochozské jeskyně vzdáleno Brno (cca 15 km) je od Loukova vzdálen Havlíčkův Brod. Dálnice D1 je v podobné vzdálenosti jako od Ochozské jeskyně. Blízký vápencový lom v Mokré je odprašněn a leží ve směru k V, tedy po směru převládajících větrů od lokality.

Chemické složení skapových míst E a O lze považovat za homogenní (nelze předpokládat ovlivnění lokálními vlivy, protože plocha povodí obou skapů je daleko větší než velikost nehomogenit – distribuce stromů, škrápů apod).

Naopak rozměr lyzimetrů L0, L15 a L60 je již výrazně menší než rozměr nehomogenit a údaje z nich je tak nutné brát s rezervou. Bude se zde již odrážet typ pokryvu (druh a stáří stromů apod.). Nicméně rozdíly v koncentracích chemických látek v jednotlivých hloubkových úrovních jsou tak velké, že vliv nehomogenit by u většiny látek neměl být výrazný.

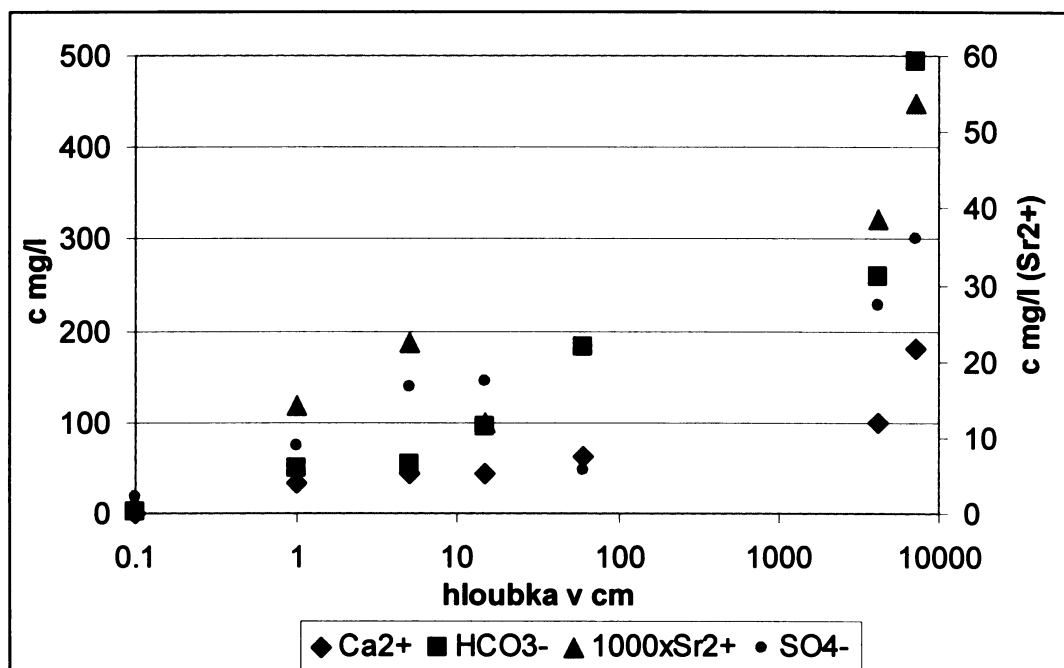
6.3.2.2 Vliv ET na chemické složení vody

Nabohacení koncentrace díky ET má zásadní vliv na vývoj chemického složení vody. Aby mohly být kvantifikovány chemické procesy je třeba nejprve odečíst vliv ET. Pro jednotlivé objekty byly proto vypočteny koncentrace normalizované na evapotranspiraci s využitím F_{H_2O} a F_{Cl} (kap. 4.7.1 a 4.7.2 vz 5 a 6). V tabulkách Tab.7. a Tab.8. jsou vyjádřeny změny koncentrace iontů vůči normalizovaným objektům podle vzorce (9) (kap.4.7.4).

Pro popis změny chemismu vod mezi jednotlivými objekty jsem zvolil data vycházející z vodní bilance (diskuse v kap. 6.2.3). Normalizační faktor je vypočten pomocí F_{H_2O} . Pro stanovení normalizačního faktoru týkajícího se skapů O a E2 vůči ostatním objektům jsem použil ET_{Cl} , protože ET_{H_2O} nebyla k dispozici (diskuse v kap. 6.2.3).

Výsledky:

S hloubkou odběru vzorku výrazně stoupá konduktivita vody (EC). Vzhledem k tomu, že podle Tab. 6 více jak 90% meqv/l zaujmají ve vodě Ca^{2+} a HCO_3^- , je EC (chyba měření 0.5%) nejvýhodnějším parametrem sledování těchto rozpuštěných iontů ve skapových vodách. Nárůst Ca^{2+} a HCO_3^- je vidět i na Obr. 5.



Obr. 5. Průběh koncentrace iontů Ca^{2+} , HCO_3^- , SO_4^{2-} a Sr^{2+} s hloubkou odběru bez opravy na výpar (srov. příloha CH1)

Vyšších hodnot koncentrací ve skapové vodě dosahují ionty SO_4^{2-} . Nárůst koncentrace SO_4^{2-} oproti hodnotám ze srážek dokládá i Tab.8 se změnami koncentrací vůči hodnotám opraveným o výpar. Vzhledem ke střední době zdržení vody v nesaturované zóně nad jeskyní (okolo 10 let, Vysoká v přípravě) mohou být vyšší hodnoty SO_4^{2-} způsobeny zvýšenou depozicí SO_4^{2-} při infiltraci v 80. – 90. letech 20. století. Nárůst SO_4^{2-} od L0 přes L15 k O a E2 patrně není způsoben rozpouštěním karbonátové horniny v epikrasu a vlastní nesaturované zóně, jelikož ve vápenci tvořícím nadloží jeskyně se síra nevyskytuje v žádné ze svých forem (kap. 6.1). Koncentrace SO_4^{2-} může stoupat díky evapotranspiraci, přičemž část SO_4^{2-} se váže na sorpční místa v půdě – úbytek SO_4^{2-} v L60.

Iont Mg^{2+} vystupuje v L0 a L5 ve výrazně vyšších koncentracích, než jaké způsobuje vypaření srážek. Výrazným zdrojem Mg^{2+} je vegetace, což se odráží v koncentracích v půdních roztocích v podzemních měsících. S narůstající mocností půdy se Mg^{2+} ztrácí, což může být způsobeno sorpcí iontů Mg^{2+} na jílové minerály (kap. 6.1) v důsledku poklesu intenzity acidifikace v poslední době a pohlcováním vegetací. Ve skapech je oproti vypařené vodě z L15 o 20% Mg^{2+} víc, než způsobuje samotný výpar mezi skapem a lyzimetrem. Zde se může jednat o rozpouštění vápence, který je malým zdrojem hořčíku, nebo o mísení vod typu L0 a L15. Tomu by odpovídala i vyšší koncentrace K^+ ve skapu E2 oproti hodnotám skapu O. Koncentrace Mg^{2+} na E2 odpovídá vypařené vodě ze skapu O. Mezi skapem O a E2 lze pozorovat další nárůst v koncentraci Ca^{2+} a HCO_3^- , což je však víc než rozpouštěním horniny způsobeno silnou degazací CO_2 na skapu O, která z roztoku odebírá ionty Ca^{2+} a HCO_3^- (viz.kap. 6.4).

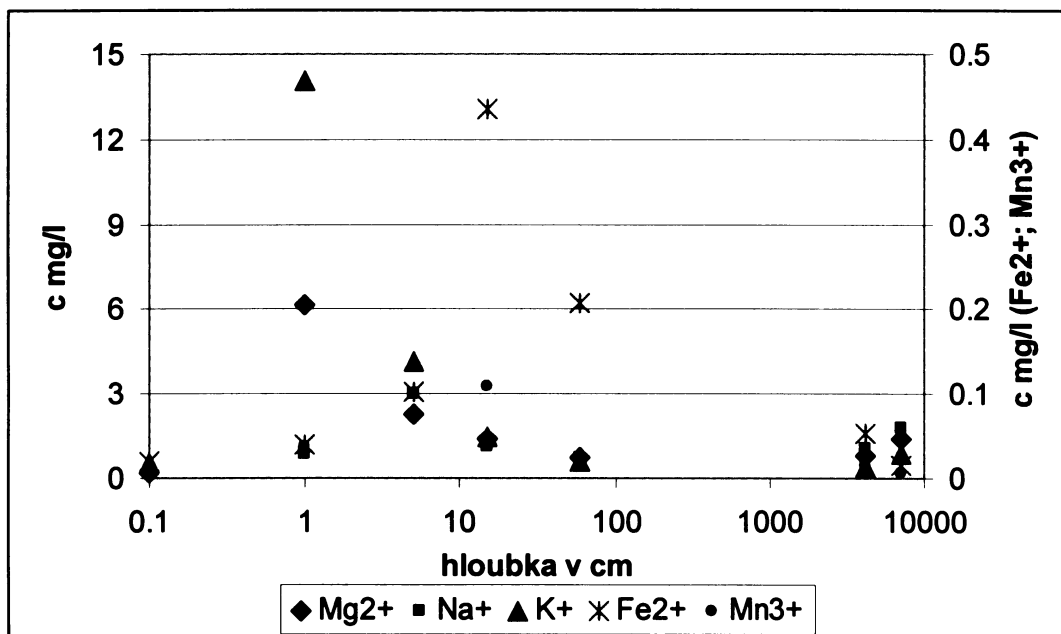
Tabulka 7. Prázdný sloupec označuje, objekt vůči jehož normalizovaným hodnotám je počítána změna koncentrace v hlouběji umístěných objektech. Sr označuje srážky.

	Sr	E2	O	L60	L15	L5	L0	L0	L0	L15	L5	L5	L5	L5	L5	E2	O	L60	L15	L15	E2	O	L60	L60	E2	O	E2	
Na ⁺		-68	-48	-57	-73	-23	-76			35	119	78	12	220		-58	-32	-45	-65		20	94	58		-24	22		-38
K ⁺		-88	-90	-82	-86	-45	99			-94	-95	-91	-93	-73		-78	-81	-68	-75		-13	-26	30		-31	-42		19
NH ₄ ⁺		-100	-100	-100	-100	-100	-98																					
Mg ²⁺		-52	-51	-34	-59	-15	249			-86	-86	-81	-88	-76		-44	-42	-22	-52		17	20	63		-28	-26		-2
Ca ²⁺		2321	1907	1291	407	296	367			419	330	198	9	-15		512	407	252	28		377	296	174		74	44		21
Mn ³⁺		-98	-84	-81	-2	-56	-82			-87	-67	8	457	147		-95	-63	-55	125		-98	-84	-80		-88	-18		-86
Fe ²⁺		-92	-54	74	18	-64	-87			-37	267	1280	821	183		-78	27	381	227		-93	-61	47		-95	-74		-83
F ⁻		-90	-14	-100	-36	-39	-52			-80	71	-100	27	21		-85	33	-100	8		-86	33	-100					-89
Cl ⁻		0	0	0	0	0	0			0	0	0	0	0		0	0	0	0		0	0	0		0	0		0
NO ₃ ⁻		-84	-75	-78	-55	-26	60			-90	-85	-86	-72	-54		-78	-66	-70	-39		-64	-45	-50		-28	10.6		-35
SO ₄ ²⁻		57	104	-60	-25	-50	-58			275	387	-4.4	77.9	19		215	309	-20	49.5		110	173	-46		291	409		-23
HCO ₃ ⁻		2280	1743	1421	363	87	137			902	676	540	94.8	-21		1171	884	712	147		414	298	229		57	21		29
PO ₃ ⁻										-100	-95	-97	-100	-82		-99	-73	-83	-99		0	1600	800		-94	55		-96
Sr ²⁺										717	875	-100	100	188		188	225	-100	-33		308	388	-100					-16
CHSK _{Mn}										-99	-97	-84	-78	-62		-98	-92	-57	-41		-97	-87	-26		-96	-82		-77

Tab. 8. Změna koncentrace iontu v % oproti hodnotám Sr – srážek, L0, L5, L15, L60 a skapu O opraveným o výpar. Kombinace výsledků z vodní (*) a chloridové bilance.

	Sr	E2	O	L60*	L15*	L5	L0*	L0	E2	O	L60*	L15*	L5	E2	O	L60	L15	E2	O	L60*	E2	O	E2
Na ⁺		-68	-48	-74	2	-23	28	35	119	-79	-20	220	-58	-32	-45	-65	20	94	-24	22			-38
K ⁺		-88	-90	-89	-48	-45	953	-94	-95	-99	-95	-73	-78	-81	-68	-75	-13	-26	-31	-42			19
NH ₄ ⁺		-100	-100	-100	-100	-100	-91			-100	-100												
Mg ²⁺		-52	-51	-59	53	-15	1741	-86	-86	-98	-92	-76	-44	-42	-22	-52	17	20	-28	-26			-2
Ca ²⁺		2321	1907	769	1830	296	2380	419	330	-65	-22	-15	512	407	252	28	377	296	74	44			21
Mn ³⁺		-98	-84	-88	276	-56	-4	-87	-67	-87	288	147	-95	-63	-55	125	-98	-84	-88	-18			-86
Fe ²⁺		-92	-54	8	353	-64	-33	-37	267	62	579	183	-78	27	381	227	-93	-61	-95	-74			-83
F ⁻		-90	-14	-100	133	-39	150	-80	71	-100	-7	21	-85	33	-100	8	-86	33	-100				-89
Cl ⁻		0	0	-38	282	0	429	0	0	-88	-28	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NO ₃ ⁻		-84	-75	-86	70	-26	750	-90	-85	-98	-80	-54	-78	-66	-70	-39	-64	-45	-28	11			-35
SO ₄ ²⁻		57	104	-75	184	-50	122	275	387	-89	28	19	215	309	-20	50	110	173	291	409			-23
HCO ₃ ⁻		2280	1743	849	1659	87	1158	902	676	-25	40	-21	1171	884	712	147	414	298	57	21			29
PO ₃ ⁻								-100	-95	-100	-100	-82	-99	-73	-83	-99	0	1600					-96
Sr ²⁺								717	875		33	188	188	225	-100	-33	308	388					-16
CHSK _{Mn}								-99	-97	-98	-84	-62	-98	-92	-57	-41	-97	-87	-96	-82			-77

Ve skapových vodách je výrazně více Sr^{2+} než v půdní vodě po opravě na výpar (srov. McDonald a kol. 2007). Vyšší koncentrace ve skapech jsou způsobeny jednak výparem, ale z větší míry procesem rozpouštění horniny (kap.6.1). Vysoké koncentrace Sr^{2+} byly zaznamenány ve výluhu z listů (říjen 2007), kdy koncentrace dosahovala 50% koncentrace skapu E2. Během většiny roku jsou však koncentrace Sr^{2+} v L0 pod mezí detekce. Mezi vegetací a půdou cykluje cca 20% množství stroncia, které protéká ročně skapem E2 (viz kap.6.2.3).



Obr. 6: Průběh koncentrace iontů Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} , Mn^{3+} s hloubkou odběru bez opravy na výpar (srov. příloha CH1)

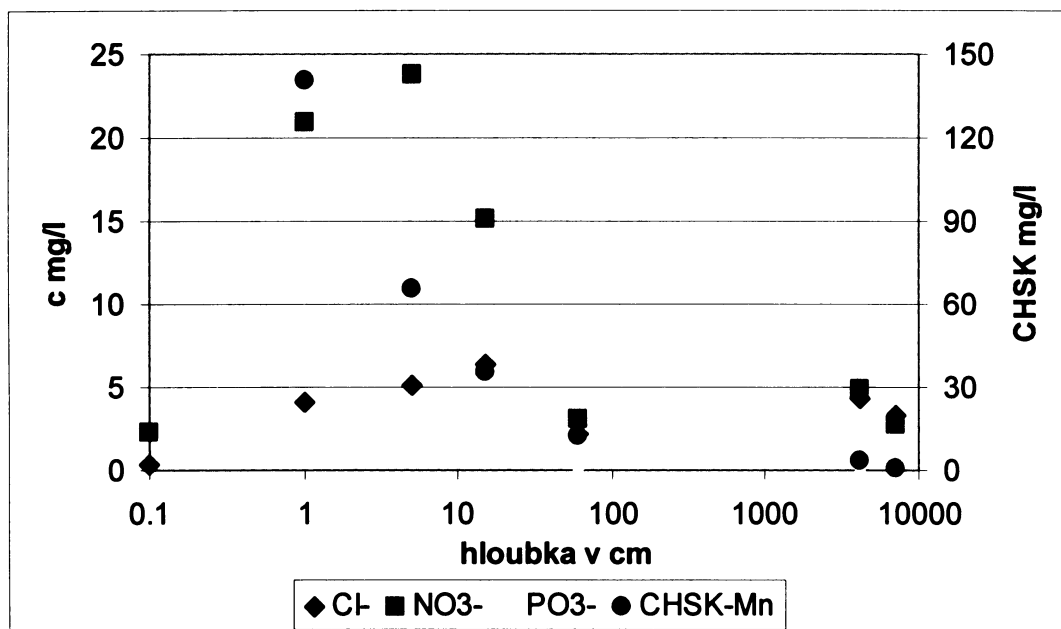
Směrem od L0 ke skapovým vodám je vidět plynulý pokles koncentrace K^+ (Obr.6). Tak jako u Mg^{2+} je zásadním zdrojem K^+ organická hmota. Z Tab. 5. je vidět, že se K^+ oproti L0 ztrácí již v L5 i L15. Ion K^+ je zpět odčerpáván kořenovým systémem rostlin a ukládán do tkáně listů, odkud se na podzim znovu vymývá zpět do prostředí. Skapové voda je pak K^+ výrazně ochuzena oproti hodnotám vypařených srážek. Dalším zdrojem K^+ mohou být jílové minerály (kap.6.1) ve výplních šachet epikrasu.

Oproti hodnotám ze srážek je v roztocích z L0 a L15 výrazně nabohacen ion NO_3^- . Mezi L0 a L15 dochází ke ztrátě 50% dusíku ve formě NO_3^- , úplně pak dusík mizí ve formě NH_4^+ a NO_2^- . Směrem k L60 se ztrácí další podstatná část NO_3^- a ve skapech je ion zastoupen pouze v koncentracích okolo 2 mg/l. Vzhledem k tomu, že na lokalitě je vzrostlý (cca 50 let starý) les, kde nedochází k dotaci prostředí dusíkem ze zemědělství, je největším zdrojem dusíku depozice z atmosféry a organická hmota (srov. Perrin 2003).

Ion Cl^- je tak jako ion NO_3^- výrazně nabohacen v lyzimetru L0 a L15 oproti srážkám. Vysoká koncentrace Cl^- a NO_3^- v lyzimetru L0 v podzimních měsících je patrně způsobena výluhem opadlé listové hmoty, na níž je zachycena prašná depozice z období jaro – podzim.

Koncentrace rozpuštěné organické hmoty (CHSK) s hloubkou odběru významně klesá (Obr.7). Více jak polovina organické hmoty je zachycena již mezi L0 a L15. Ve skapové vodě je již organická hmota zastoupena minimálně (v souladu s Atkinson 1977). V epikrasu pod půdním pokryvem patrně dochází k sorpci a degradaci organické hmoty na výplni trhlin a šachet epikrasu.

Od lyzimetru L0 výrazně klesá koncentrace fosforu v půdních roztocích. Ve skapových vodách je jeho koncentrace ve formě PO_3^- již pod mezí detekce. Fosfor je poután do organické hmoty, a tak jeho koncentrace do hloubky prudce klesá. Nejvyšší koncentrace PO_3^- jsou v půdních roztocích v podzimních měsících (říjen-listopad), což je spojeno s opadem listů a jeho vyluhováním, které je největším zdrojem fosforu na lokalitě.



Obr.7: Průběh koncentrace iontů Cl^- , NO_3^- , PO_3^- , CHSK_{Mn} hloubkou odběru bez opravy na výpar (srov. příloha CH1)

Shrnutí bilance:

Bilance chemismu umožnila:

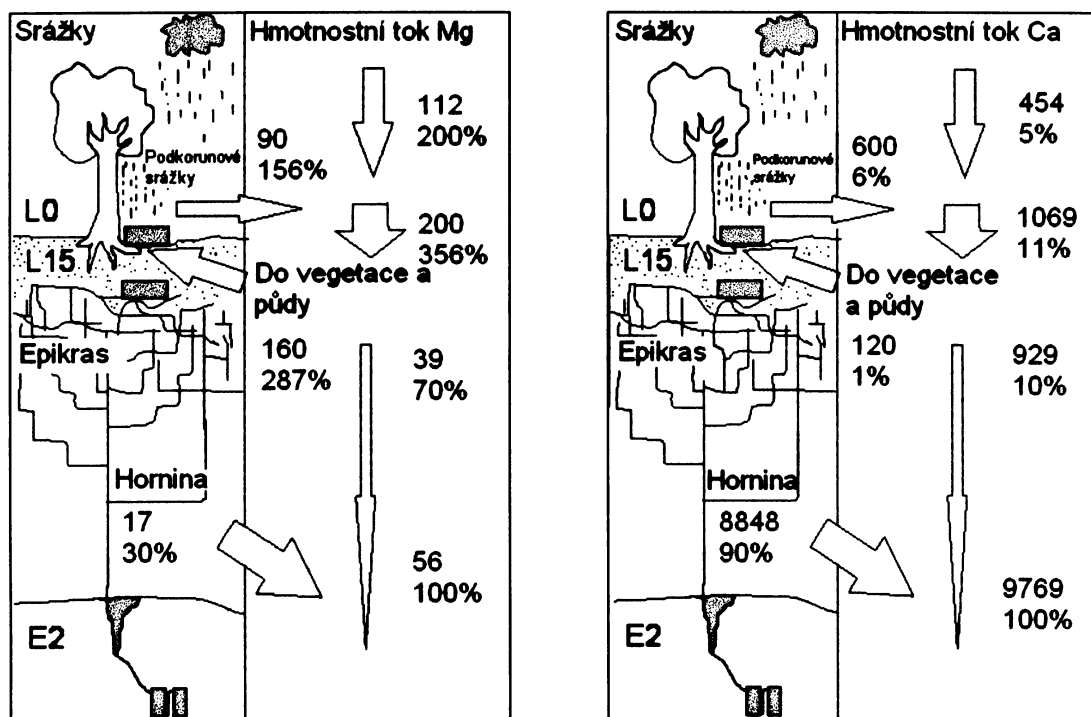
- 1) Určit do jaké míry jsou chemické látky ve skapech a lyzimetrech nabohaceny díky evapotranspiraci a do jaké míry díky rozpouštění a dalším procesům (srov. Baker a kol. 2000; Musgrove a Banner 2004).
- 2) Určit v jakých hloubkových úrovních dochází k dotaci nebo úbytku chemických látek.
- 3) Kvantifikovat podíl jednotlivých zdrojů látek, odhadnout jejich původ a procesy ovlivňující koncentrace látek.

Značné množství K^+ , Mg^{2+} , NH_4^+ , NO_3^- , a organické hmoty (CHSK) dopadá na sněžný lyzimetr ze vzduchu a vegetace, zejména v podzimním období. Tyto ionty jsou do hloubky prvních 15 cm z půdního roztoku odebírány kořeny rostlin, zachyceny na volných sorpčních místech půdy či metabolizovány půdními organismy a bakteriemi. V hloubce 10-20 cm dochází k obohacení roztoku o Fe a Mn. V půdním profilu s hloubkou stoupá koncentrace Ca^{2+} a HCO_3^- a pozvolna také koncentrace Sr^{2+} , jehož významným zdrojem je listová hmota (vysoká koncentrace Sr^{2+} 0.04mg/l byla zachycena ve výluhu z listové hmoty v lyzimetru L0 v měsíci říjnu a listopadu 2007). Při hranici půdy a epikrasu dochází k intenzivnímu rozpouštění navětralého vysokoprocentního vápence, což vede k výraznému obohacení roztoku o Ca^{2+} a HCO_3^- a mírnému nárůstu v koncentraci Sr^{2+} (SrO jsou v hornině zastoupeny v prvních desetínách respektive setínách hmotnostních procent). Nárůst koncentrace SO_4^{2-} oproti hodnotám srážek opravených o

výpar lze brát jako důsledek dlouhé doby zdržení vody s vyšším obsahem SO_4^{2-} z 90. let 20.st. S hloubkou odběru se totálně ztrácí organická hmota.

6.3.3 Jednotkové toky na lokalitě

Na Obr. 8. a Obr. 9. je znázorněn tok hmoty prvku Mg a Ca mezi vegetací, půdou a horninou s dotací z atmosférické depozice.



Obr.8 a 9 Hmotnostní tok Mg a Ca na lokalitě. Hmotnostní tok je vyjádřen v jednotkách $\text{mg}/\text{m}^2/\text{rok}$, vyjádření v procentech je vůči E2 (100%)

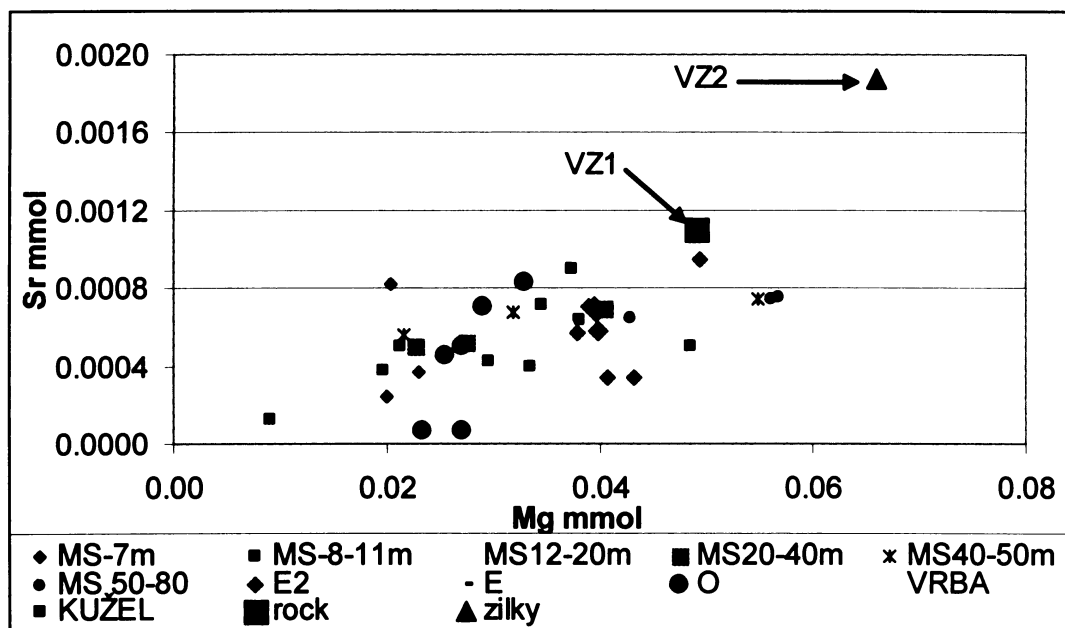
Z Tab. 9 je patrné, že ionty, které pochází z velké části z horninového prostředí jsou Ca^{2+} a HCO_3^- . Horninové prostředí nenasycené zóny do skapových vod dále přispívá ionty Mg^{2+} , Sr^{2+} .

Ze srážek přichází značné množství NH_4^+ , NO_3^- , Fe^{2+} a Mn^{3+} . Dále také Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , Cl^- a SO_4^{2-} . Mezi vegetací a půdou je každoročně v oběhu velké množství Mg^{2+} , K^+ , Ca^{2+} a PO_3^- .

6.4 Chemismus skapových vod

6.4.1 Vztah mezi chemickým složením horniny a vody

Z poměru koncentrace Sr^{2+} a Mg^{2+} na Obr.10 je vidět, že skapová voda je v průměru oproti vlastní hornině (VZ1) ochuzena o Mg a Sr. Vůči kalcitu z tektonických trhlin (VZ2) je voda skapů o Mg i Sr ochuzena ještě výrazně více. Protože koroze žilek a horniny postupuje podle terénní evidence podobnou rychlostí a žilky jsou zastoupeny velmi málo (do 5%), je zřejmé, že jak Mg, tak i Sr musí ve skapové vodě z významné části pocházet z atmosférické depozice nebo půdní zóny. K podobnému výsledku došli i McDonald a kol. (2007).

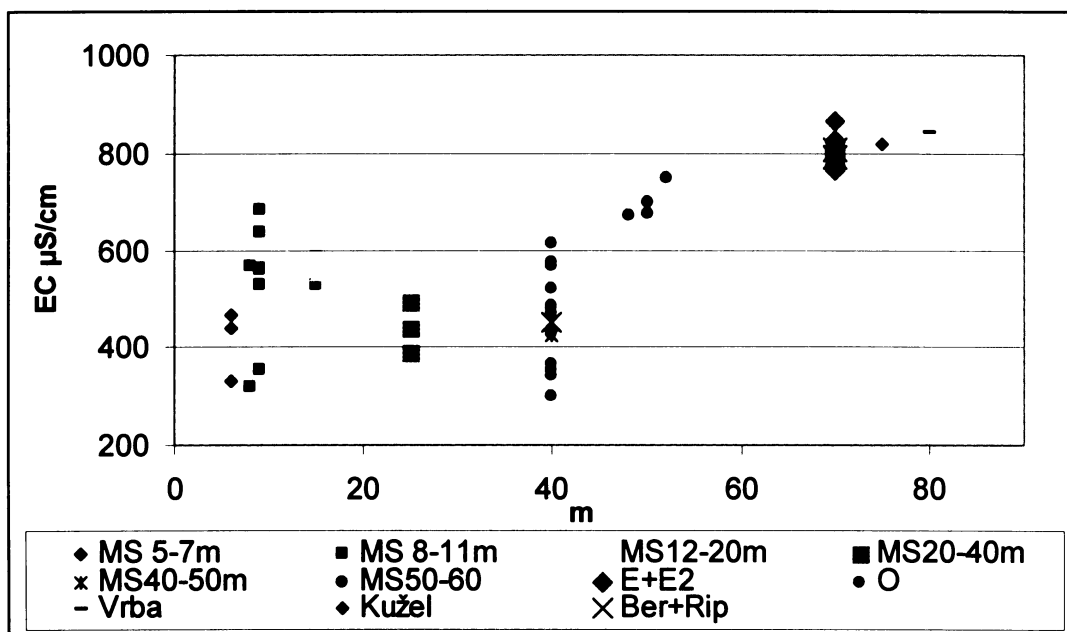


Obr. 10: MS- mělká skapová místa v hloubce pod povrchem (m) a další skapová místa

6.4.2 Vztah chemického složení vody a hloubky skapového místa pod povrchem

V lednu 2008 byla při vysokém nasycení půdy vodou ovzorkována skapová místa v mělce uložených horizontálních jeskyních v jižní části Moravského krasu, v bezprostředním okolí Ochozské jeskyně. Jednalo se o jeskyni Adlerovu, Jezevčí, Křížovou, Pekárnu, Netopýrku a Malčinu. Za běžných a nízkých vodních stavů jsou vzorkovaná skapová místa vesměs neaktivní. V Ochozské jeskyni byly odebrány skapy v chodbě Hadici, kde se vzdáleností od vchodu narůstá mocnost horninového nadloží. Cílem vzorkování bylo zjistit, jaké je složení roztoků v mělkých hloubkách v epikrasu, a doplnit tak údaje o hloubkovém intervalu mezi lyzimetry a trvale pozorovanými skapy v jeskyni. Pro základní popis množství rozpuštěných látek ve skapové vodě dostatečně přesně poslouží parametr elektrické vodivosti EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) viz Obr.11. Koncentrace hydrogenuhličitanů, vápníku, hořčíku a stroncia mohou být ovlivněny průtokem skapu a mírou srážení karbonátů. Dalšími rušivými vlivy chemismu některých prvků je porost nad jeskyní a nerovnoměrné zastoupení škrapových polí nad skapovými místy.

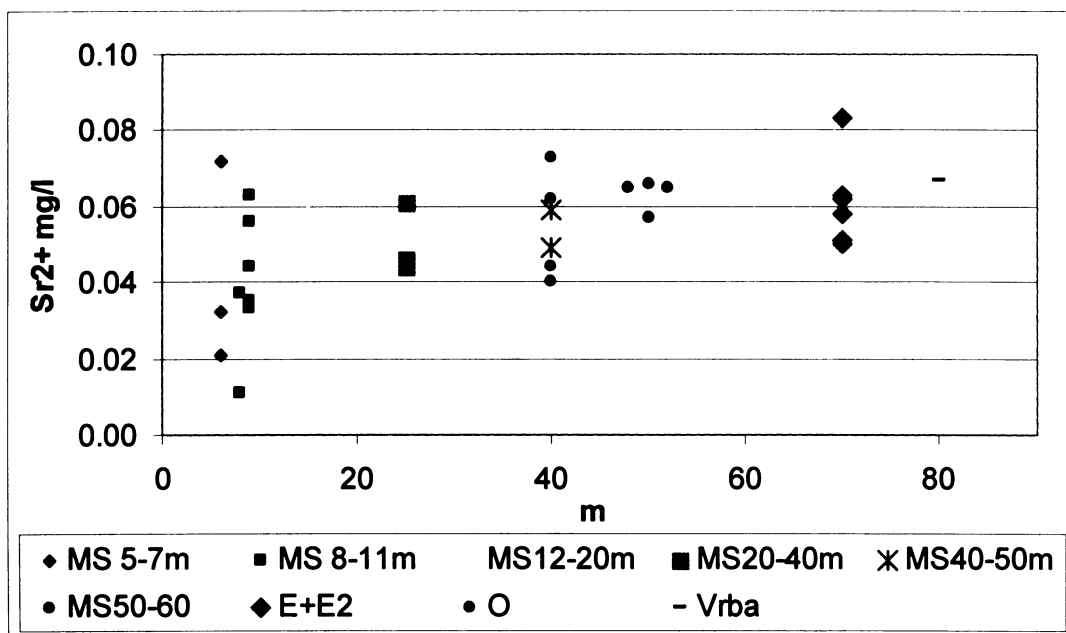
Z Obr.11 je patrné, že již v hloubce pod 5 – 7 m mocnou nesaturovanou zónou je ve skapových vodách hodnota EC rovna 60% a v hloubce okolo 10 m již 80% hodnoty EC skapových míst umístěných v hloubkách 70-80 m. EC vyjadřuje především množství rozpuštěných iontů Ca^{2+} a HCO_3^- (kap.6.3), které mají s hloubkou skapového místa stejný průběh jako EC. Intenzivní rozpouštění karbonátové horniny na lokalitě tedy probíhá do hloubky 10 m pod terénem. Zde je nutné uvést, že EC ukazuje jen minimální hodnoty iontů Ca^{2+} a HCO_3^- v prostředí, protože při skapu může docházet k výrazné degazaci a snížení EC. Nižší hodnoty EC v hloubkách 20 - 40 m odpovídají měřením z prostoru chodby Hadice, kde je degazace výrazná díky silnému proudění vzduchu.



Obr.11: Průběh elektrické vodivosti vody na skapech v různé hloubce pod terénem. Pozn. u skapu O je patrný pokles EC díky degazaci

Tab. 9. Hmotnostní toky prvků v mg/m²/rok mezi srážkami, půdou a horninou nesaturované zóny nad Ochozskou jeskyní.

	mg/m ² /rok				% z E2			
	Srážky	L0	L15	E2	Srážky	L0	L15	E2
HCO ₃ ⁻	1191	1956	1944	26875	4	7	7	100
Ca ²⁺	454	1069	929	9769	5	11	10	100
Mg ²⁺	112	200	39	56	199	356	69	100
Sr ²⁺		0.4	0.2	2		16	10	100
Na ⁺	165	26	32	70	234	37	45	100
K ⁺	321	546	35	42	764	1298	84	100
Fe ²⁺	12	2	13	1	1360	186	1498	100
Mn ³⁺	7	2	2	1	1228	257	284	100
NH ₄ ⁺	580	6	0	0	5799748	62323	100	100
Cl ⁻	203	92	179	209	98	44	86	100
NO ₃ ⁻	1383	556	22	241	573	231	9	100
NO ₂ ⁻		4	1	0		7331	1000	100
PO ₃ ⁻		84	14	1		7556	1260	100
SO ₄ ²⁻	1371	318	393	2016	68	16	19	100



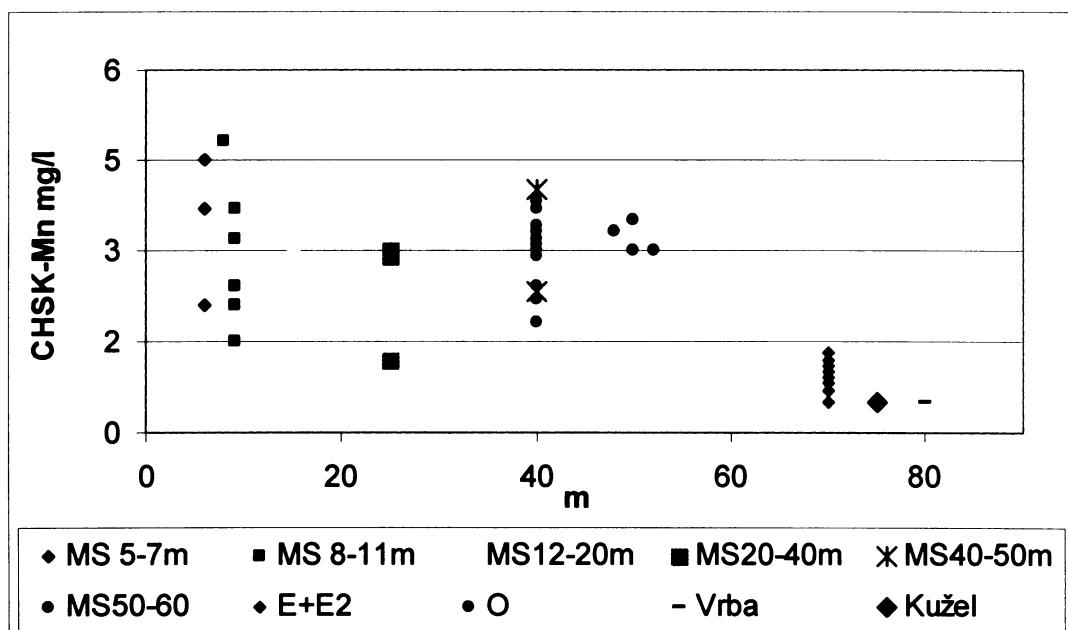
Obr.12. Koncentrace Sr²⁺ na skapových místech v různé hloubce pod terénem

Koncentrace Sr²⁺ v mělké hloubce pod terénem (p.t) cca do 8 m silně kolísá (Obr.12). Některá skapová místa v hloubce 6 m p.t dosahují stejné koncentrace Sr²⁺ jako skap E2 nebo Kužel v hloubce přes 70 m p.t. Vzhledem k tomu, že odběr proběhl v lednu, mohly se ve skapech mísit vody silně obohacené biogenním stronciem z rozpadlého listí. S narůstající mocností nesaturované zóny cca od 15 m.p.t jsou koncentrace stroncia poměrně stálé a mírně rostou (srov. McDonald a kol. 2007).

Podobný průběh koncentrace s hloubkou postihuje i iont Mg²⁺. V mělkých hloubkách je koncentrace Mg²⁺ nižší než v hlouběji uložených skapech, ale v intervalu 8 - 11 m koncentrace hořčíku silně kolísá. Zde se taktéž může jednat o skapové vody s vyšším zastoupením půdní vody, která je velkým zdrojem hořčíku, jak popisují např. McDonald a kol. (2007) (srov. Batiot a kol 2003). S narůstající mocností nadloží je koncentrace hořčíku stálá. Výrazný nárůst lze pozorovat u skapů v hloubce okolo 50- 60 m p.t (SM 50-60m). Jedná se však o skupinu blízkých skapů v Ochozské jeskyni. Není vyloučeno, že se může jednat o bodovou anomálii, např. díky přítomnosti hydrotermálních žil. U skapu E2, Kužel a Vrba je koncentrace nižší než u skupiny SM 50-60 m, avšak cca o 20 - 30 % vyšší než u skapů z hloubky 15 - 40 m p.t.

Koncentrace rozpuštěných organických látek (CHSK_{Mn}) se do hloubky cca 55 m p.t příliš nemění, klesá pouze variabilita hodnot ve skupině. Velké rozpětí hodnot lze pozorovat hlavně v mělce uložených skapech skupin MS 5-7 m a MS 8-11 m. Výrazný pokles v hodnotách CHSK_{Mn} nastává mezi 55-70 m p.t. Ve skapech E a E2, taktéž Kužel a Vrba, je koncentrace organických látek vyjádřená pomocí CHSK_{Mn} oproti skapům skupiny MS 50-60m cca o 60% nižší.

S rostoucí mocností nesaturované zóny nad skapovým místem plynule stoupá koncentrace iontu SO₄²⁻ ve skapové vodě. Tento trend může být způsoben dlouhou dobou zdržení vody v mocnější nesaturované zóně, která tak může zadržovat vodu z dob, kdy byla na lokalitě zvýšená depozice síranů. Síranový iont nepochází z vlastní horniny nesaturované zóny, protože ta síru neobsahuje v žádné z jejích forem (viz kap.6.1).



Obr.13. Organická hmota (CHSK_{Mn} v mg/l) ve skapové vodě s narůstající mocností nadloží

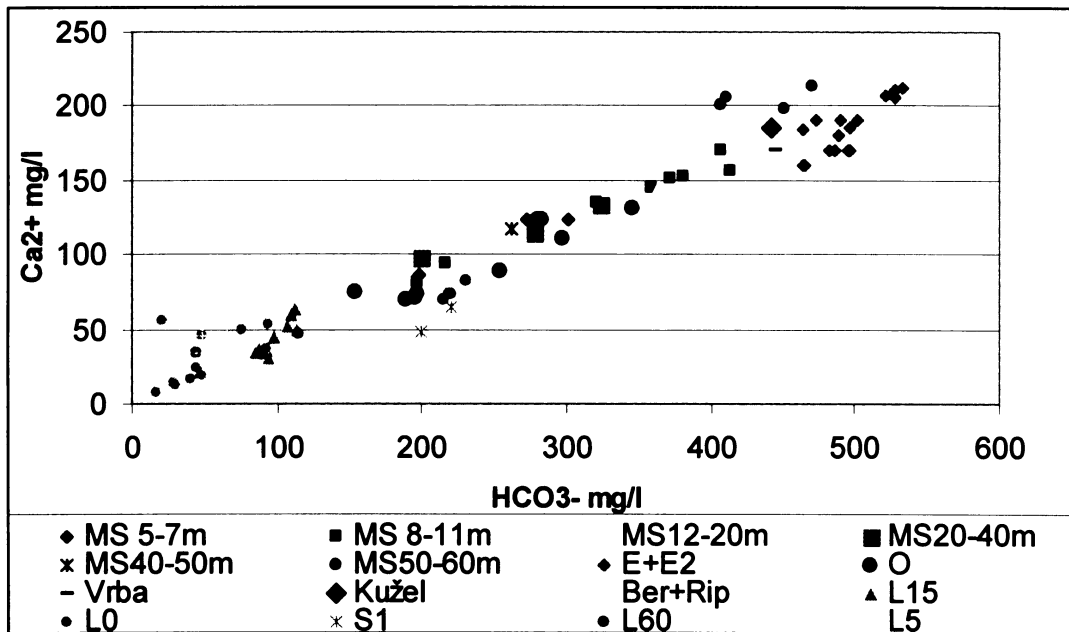
Koncentrace iontů K^+ , Cl^- a NO_3^- jsou ve skapech pod mocnějším nadloží cca o 30 - 50% vyšší než v mělkých skapech do hloubky 20 m, přičemž rozmezí hodnot je malé. V mělkých skapech hodnoty koncentrací velmi kolísají. Koncentrace ostatních iontů jako Na^+ , Mn^{3+} , Fe^{2+} v mělkých skapech (MS 5-7 m; MS 8-11 m) silně kolísají, ale v průměru dosahují podobných hodnot jako skapy ve větší hloubce pod terénem.

6.4.3 Vztahy mezi rozpuštěnými látkami v půdních roztocích a skapových vodách

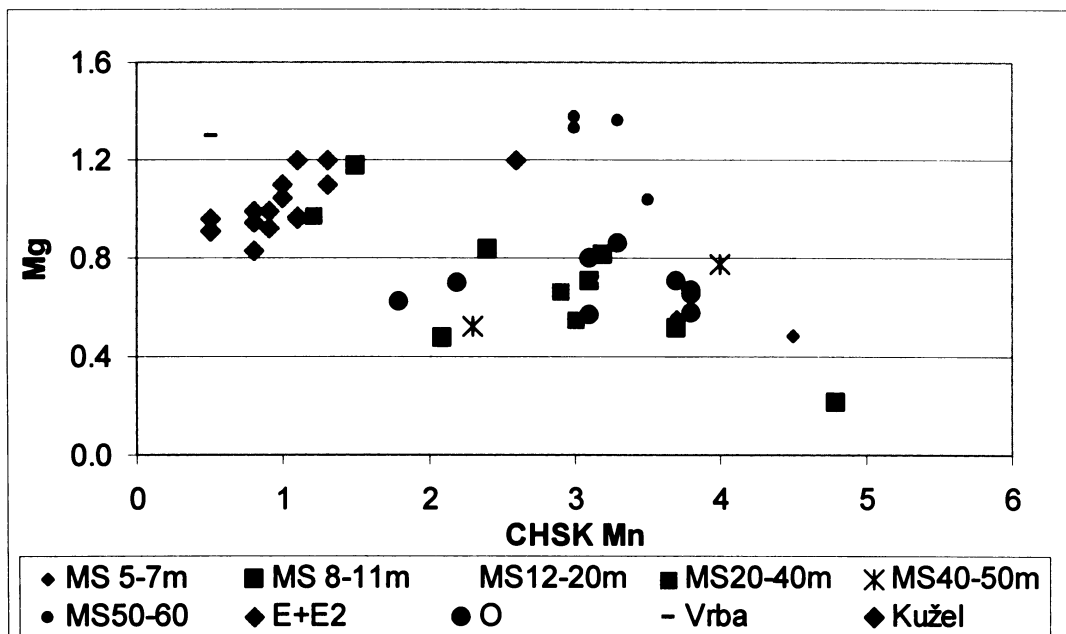
Výrazná korelace mezi HCO_3^- a Ca^{2+} (Obr. 14) je dána rozpouštěním karbonátových minerálů v půdě a následným intenzivním rozpouštěním karbonátové horniny v epikrasu. Odlehlé hodnoty v lyzimetrech L0 a S1 jsou hodnoty z výluhů organické hmoty v podzimních měsících.

Na Obr. 15 je patrný vztah mezi Mg a CHSK. Pro skapy skupiny MS 8-11 m (taktéž MS 12-20 a MS 20-40) platí, že s rostoucím CHSK_{Mn} koncentrace Mg^{2+} klesá. Podobně je tomu i v lyzimetru L15. Naproti tomu u skapu E2 koncentrace Mg^{2+} s CHSK_{Mn} roste. Podobně lze nárůst Mg^{2+} s CHSK_{Mn} pozorovat v lyzimetru L0. To poukazuje na to, že ke skapu E2 scházejí vodosvodné cesty dotované vodou přímo z půdy, jak naznačila i stopovací zkouška (kap.7.9). Ve skapu O není patrný vztah mezi Mg a CHSK.

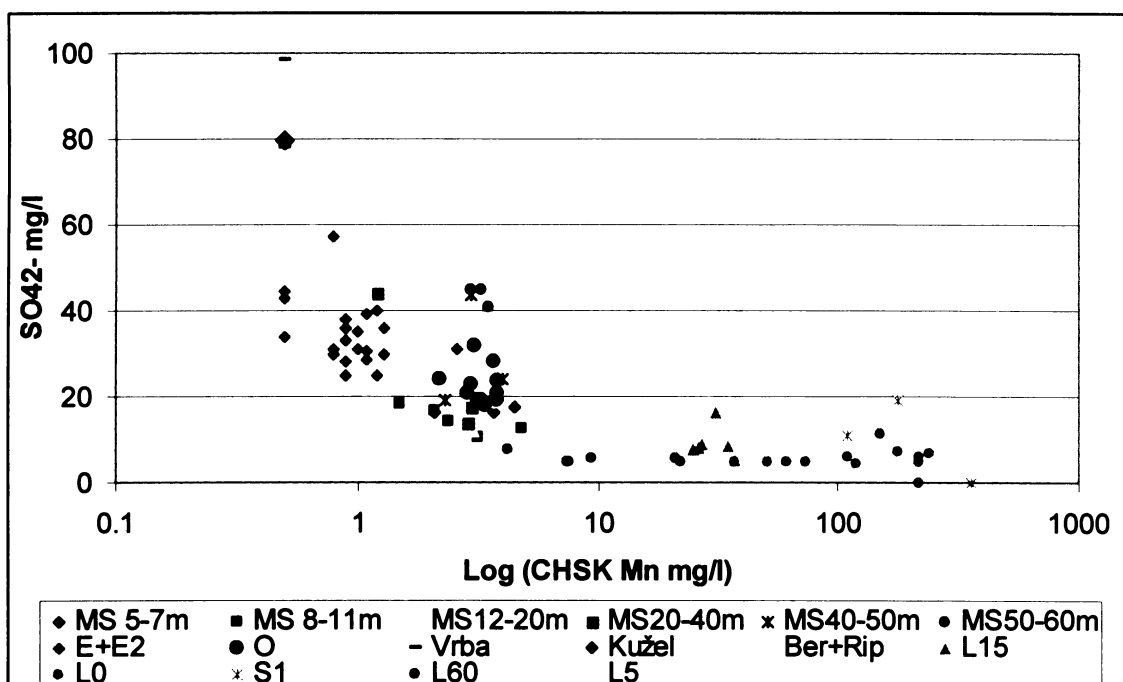
Na Obr.16 je vidět, že v lyzimetrech se nachází značné množství organické hmoty, ale nízké koncentrace SO_4^{2-} . Avšak již ve skapech v mělké hloubce pod 7 – 10 m mocnou nesaturovanou zónou výrazně koncentrace tohoto iontu roste a nejvyšších hodnot koncentrace dosahuje ve skapech Kužel a Vrba. Z Obr. 15 je jasné, že ve studovaném systému rozpuštěná organická hmota není výrazným zdrojem SO_4^{2-} .



Obr.14 Poměr Ca²⁺ a HCO₃⁻ v lyzimetrech a skapových vodách



Obr.15 Koncentrace Mg²⁺ v závislosti na CHSK_{Mn} v lyzimetrech a skapových vodách



Obr. 16. Vztah SO_4^{2-} s rozpuštěnou organickou hmotou v půdní a skapové vodě

6.4.4 Porovnání skapu E2 a O (odlišné podmínky pozorování viz. kap. 4.1)

Chemismus hlavních iontů

Koeficient variace z Tab. 10. pro jednotlivá chemická individua a fyzikální parametry ukazuje že, na skapu E2 silně kolísají koncentrace Fe^{2+} , Mn^{3+} a NO_3^- . V rozmezí 30 - 40% kolísají koncentrace Sr^{2+} , Na^+ , CHSK_{Mn} , H^+ . Méně, okolo 20%, kolísají koncentrace SO_4^{2-} , Cl^- a K^+ . Variace koncentrací Mg^{2+} a Ca^{2+} jsou okolo 10%. Variční koeficient koncentrace HCO_3^- je pouze 4% a pro nejpřesnější fyzikální parametr popisující množství rozpouštěných látek ve vodě, tedy EC, je koeficient variace menší než 2%. U skapu O je koeficient variace hodnot koncentrací jednotlivých iontů v porovnání s každým iontem na E2 vyšší. Koncentrace Ca^{2+} a HCO_3^- kolísají v rozmezí 20 – 30%, EC kolísá o celých 20%.

Z Tab. 10. je patrné, že u skapu E2 koncentrace rozpouštěných chemických látek korelují pouze s průtokem a v ojedinělých případech s EC. S rostoucím průtokem pozitivně korelují ionty Ca^{2+} a HCO_3^- . Naopak klesá koncentrace Mg^{2+} a Na^+ . S rostoucí EC mají negativní korelaci Sr^{2+} a Cl^- . S rostoucím CHSK_{Mn} pozitivně koreluje pouze koncentrace Mn^{3+} . U skapu O s EC korelují pozitivně ionty HCO_3^- , Ca^{2+} , NO_3^- , SO_4^{2-} i CHSK_{Mn} . EC pozitivně koreluje taktéž s průtokem skapu. S rostoucím průtokem dále stoupají koncentrace iontů HCO_3^- , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Mn^{3+} a CHSK_{Mn} .

Zajímavé je, že na skapu O nekoreluje koncentrace Sr^{2+} s CHSK_{Mn} . Ion Sr^{2+} ve skapu O nepochází z přímé infiltrace půdní a srážkové vody. Zároveň však koncentrace Sr^{2+} koreluje s průtokem skapu. Podobně i ionty Mg^{2+} a K^+ nemají výraznou korelaci s CHSK_{Mn} , ty však nemají korelaci ani s průtokem. Vzhledem k nabohacení vody skapu O o Mg^{2+} a Sr^{2+} oproti L15 (kap.6.3) a absenci korelace s CHSK_{Mn} , lze uvažovat nárůst koncentrace Mg^{2+} a Sr^{2+} za příspěvek z rozpouštění mateřské horniny epikrasu a vlastní nesaturované zóny.

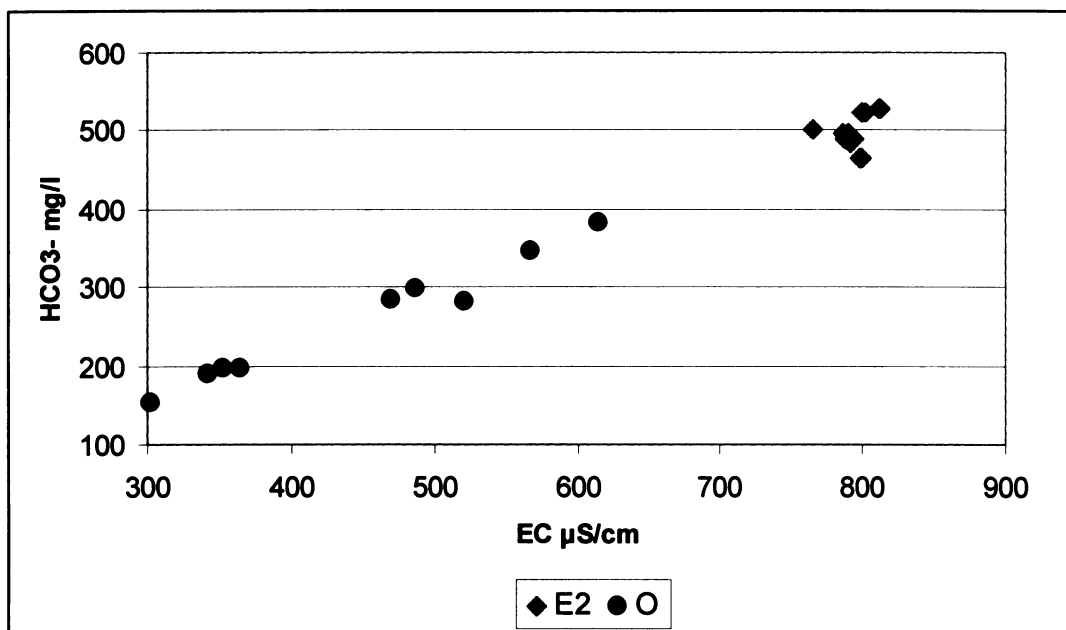
Tabulka 10: Srovnání E2 a O, Var – koeficient variace (smoch/průměr), r – pearsonův korelační koeficient (EC – el.vodivost, Q – průtok, H⁺, CHSK_{Mn})

	E2					O				
	VAR	r EC	r Q	r H	r chsk	VAR	r EC	r Q	r H	r chsk
Q	0.6	0.1		0.0	0.0	0.9	0.6		-0.5	0.7
EC	0.02		0.1	0.2	0.4	0.2		0.6	-0.2	0.5
HCO ₃ ⁻	0.04	0.3	0.6	0.1	-0.3	0.3	1.0	0.8	-0.1	0.7
Ca ²⁺	0.1	0.2	0.5	0.1	-0.4	0.2	0.9	0.7	-0.4	0.6
Mg ²⁺	0.1	0.1	-0.7	0.0	0.3	0.1	0.3	0.2	0.3	0.0
Sr ²⁺	0.3	-0.5	-0.2	0.0	-0.4	0.7	0.1	0.5	0.0	0.2
Na ⁺	0.4	0.1	-0.7	0.0	0.3	0.4	-0.1	-0.2	-0.1	-0.1
K ⁺	0.2	0.0	-0.2	0.1	0.1	0.3	-0.1	-0.3	-0.3	-0.4
Fe ²⁺	1.1	0.1	0.4	0.2	0.0	1.9	0.3	0.1	-0.2	0.4
Mn ³⁺	1.2	0.0	-0.2	-0.2	0.5	1.1	0.2	0.6	0.0	0.7
Cl ⁻	0.2	-0.5	0.4	-0.2	-0.2	0.3	0.4	-0.1	0.0	-0.1
NO ₃ ⁻	0.9	0.4	0.1	-0.1	-0.1	0.6	0.5	0.4	-0.3	0.3
SO ₄ ⁻	0.2	-0.1	-0.3	-0.1	-0.3	0.2	0.5	-0.1	-0.1	-0.2
CHSK _{Mn}	0.3	0.4	0.0	-0.5		0.2	0.5	0.7	-0.3	
t _v	0.1	0.3	-0.2	0.2	0.1	0.2	0.0	-0.1	0.3	0.1
pH	0.0	-0.2	0.0		0.5	0.0	0.2	0.4		0.1
H ⁺	0.3	0.2	0.0		-0.5	0.5	-0.2	-0.5		-0.3

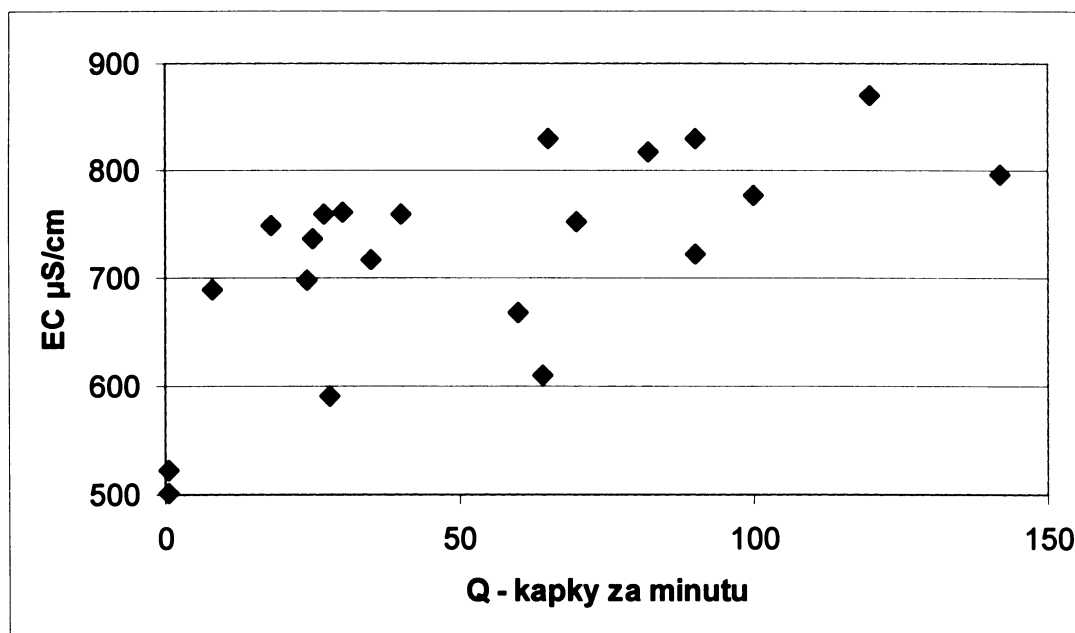
U skapu E2 koncentrace Sr²⁺ nekoreluje ani s Q ani s CHSK_{Mn}, vyšší korelace a to záporná se objevuje s EC (To je však ovlivněno tím, že koncentrace Sr²⁺ na skapu E2 od října 2007 až do dubna 2008 plynule klesala, zatímco EC i koncentrace HCO₃⁻ stoupala – pro vyslovené závěrů je zapotřebí delší doba sledování). Koncentrace Mg²⁺ s průtokem klesá, zatímco s CHSK_{Mn} výrazně nekoreluje (Tab.10). Ion Mg²⁺ patrně taktéž pochází z rozpouštění mateřské horniny a z nabohacení vody výparem (srov. Fairchild a kol. 2000).

U skapu O lze pozorovat přímou závislost koncentrace HCO₃⁻ na EC vody. U skapu E2 není tato závislost příliš zřetelná. Důvodem je to, že skapy O a E2 podléhají navzájem odlišným podmínkám prostředí. Skap O se nachází ve vstupní chodbě cca 40 m pod povrchem v místě, kde dochází k silnému proudění vzduchu a teplota vzduchu i vody je měřitelně ovlivněny blízkým vchodem do jeskyně. Dále skapová voda stéká ve formě filmu po stěně sintru, kde dochází k silným změnám chemismu v důsledku degazace CO₂. Poté voda odkapává a dopadá do sběrné nádoby z výšky více jak 4 metrů. Naproti tomu skap E2 se nachází v hlavních dómech jeskyně, kde je stálá teplota vzduchu a voda je sváděna gumovou hadicí přímo z krápníku do měřící aparatury a sběrných nádob bez kontaktu s jeskynní atmosférou. Z Tab.10 je vidět, že na skapu O specifická vodivost vody pozitivně koreluje s průtokem skapu (taktéž viz. Obr.18). Při vysokém průtoku voda skapávající z brčka nestihne výrazně degazovat a nevysráží se karbonát odebírající z roztoku hydrogenkarbonáty a vápník (srov. Genty a Deflandre 1998). V důsledku toho vzniká výrazná pozitivní korelace koncentrace HCO₃⁻ a Ca²⁺ s EC

vody. U skapu E2 koncentrace iontů HCO_3^- a Ca^{2+} sice pozitivně koreluje s průtokem skapu, ale korelace s EC je poměrně nízká.



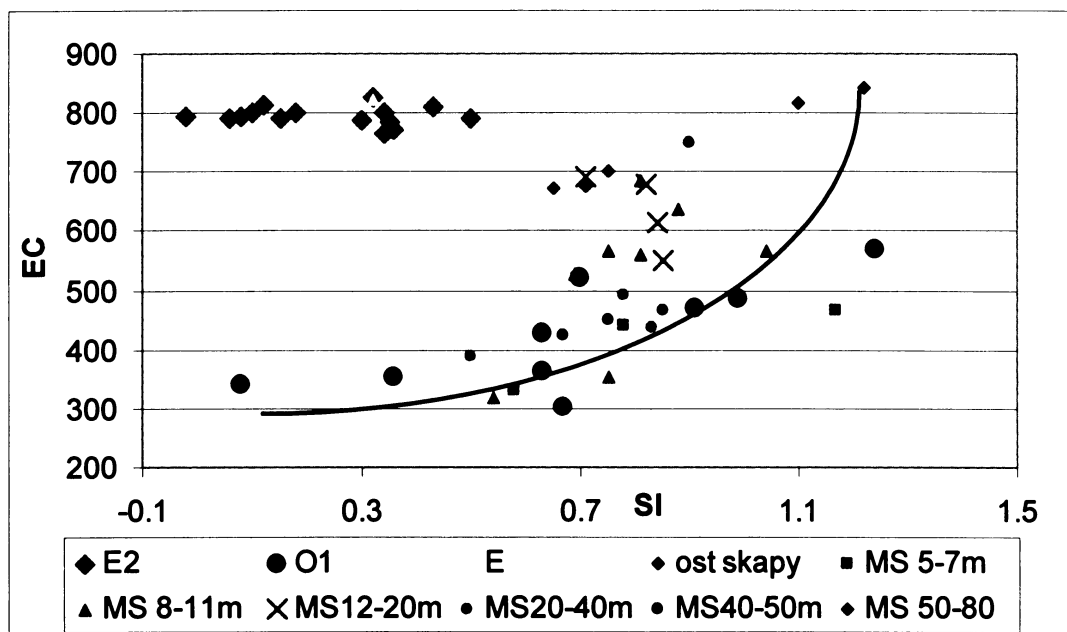
Obr.17. Závislost HCO_3^- na EC ve skapu O a E2



Obr.18 Nárůst EC ($\mu\text{S}/\text{cm}$) s rostoucím průtokem skapu (počet kapek za minutu). Data pochází z měření EC a Q skapových míst vzorkovaných při stopovací zkoušce v červnu 2008.

Saturační index SI_{kalcit}

Saturační index SI_{kalcit} určuje nasycení roztoku vůči kalcitu. Převážná většina odebraných vzorků skapových vod byla vůči kalcitu přesycená, zatímco půdní roztoky a výluhy z listů byly vůči kalcitu nenasycené (v souladu s Tooth a Fairchild 2003). SI půdních vod je v intervalu (-3,23 až -0,96) skapové vody dosahují SI v intervalu (-0,02 až 1,24).



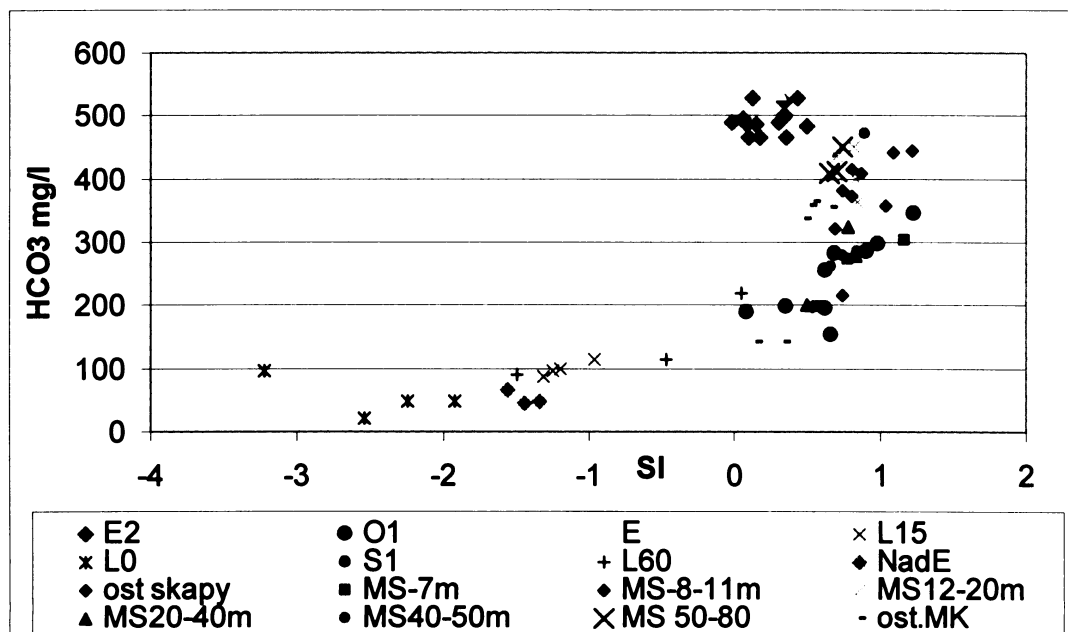
Obr. 19. Hodnota EC v závislosti na SI kalcitu ve skapech

Na Obr.19 je vidět, že množina bodů skapu E2 a E leží mimo hlavní trend, jenž je naznačen mezi ostatními vzorkovanými skapy. Jasně je zde doloženo, že skapová voda z E2 a E je odebrána bez kontaktu s jeskynní atmosférou. Ostatní skapy jsou vůči kalcitu přesyceny mnohem víc, díky procesu degazace CO_2 ze skapové vody.

Tabulka 11. Pearson. korel. koef. jednotlivých chemických látek a fyzikálních parametrů s SI kalcitu. Sloupec A: lyzimetry a skapy, sloupec B: skapy bez E2.

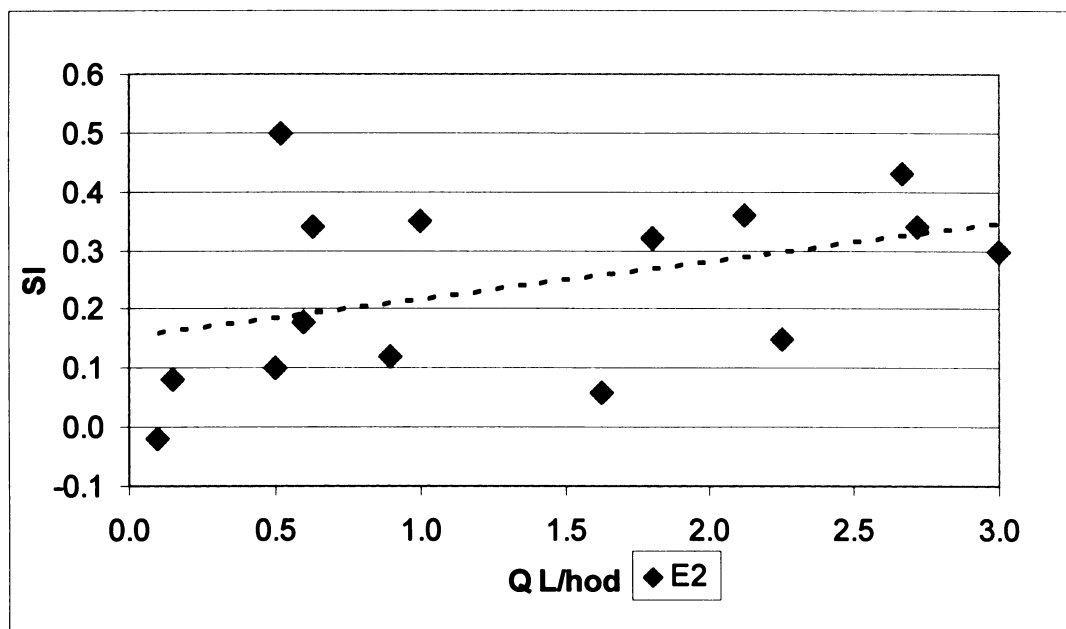
	A	B
HCO_3^-	0.63	0.44
Ca^{2+}	0.68	0.34
Mg^{2+}	-0.55	-0.25
Sr^{2+}	0.53	-0.02
Na^+	0.06	0.05
K^+	-0.68	-0.13
Fe^{2+}	-0.45	0.3
Mn^{3+}	-0.09	0.22
Cl^-	-0.03	0.02
NO_3^-	-0.52	-0.07
SO_4^{2-}	0.26	0.12
$CHSK_{Mn}$	-0.79	-0.05
EC	0.56	0.46
pH	0.8	0.41
Průtok		0.52

Výraznější korelace jsou v prvním sloupci, kde jsou spojeny hodnoty z lyzimetrů s hodnotami ze všech skapových míst. Ve druhém sloupci jsou korelace jen pro skapová místa, bez skapu E2 a E.

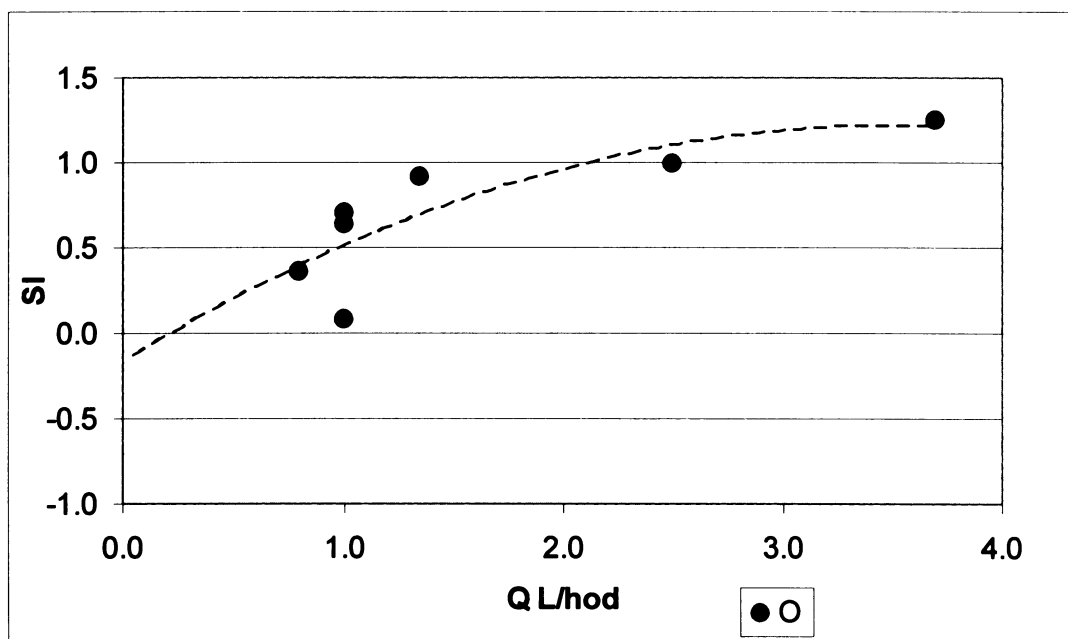


Obr.20. Nárůst HCO_3^- s rostoucím SI kalcitu od lyzimetrů ke skapům

Ve skapových vodách se saturačním indexem SI kalcitu pozitivně koreluje průtok skapu, EC, koncentrace HCO_3^- , pH a mírně i Ca^{2+} . Na Obr.20 je vidět nárůst koncentrace HCO_3^- s rostoucím SI kalcitu vzorkovaných vod. Opět je vidět oddělená množina bodů patřící skapu E2, který se vyznačuje vysokou koncentrací HCO_3^- a nižší hodnotou SI, než ostatní skapy.

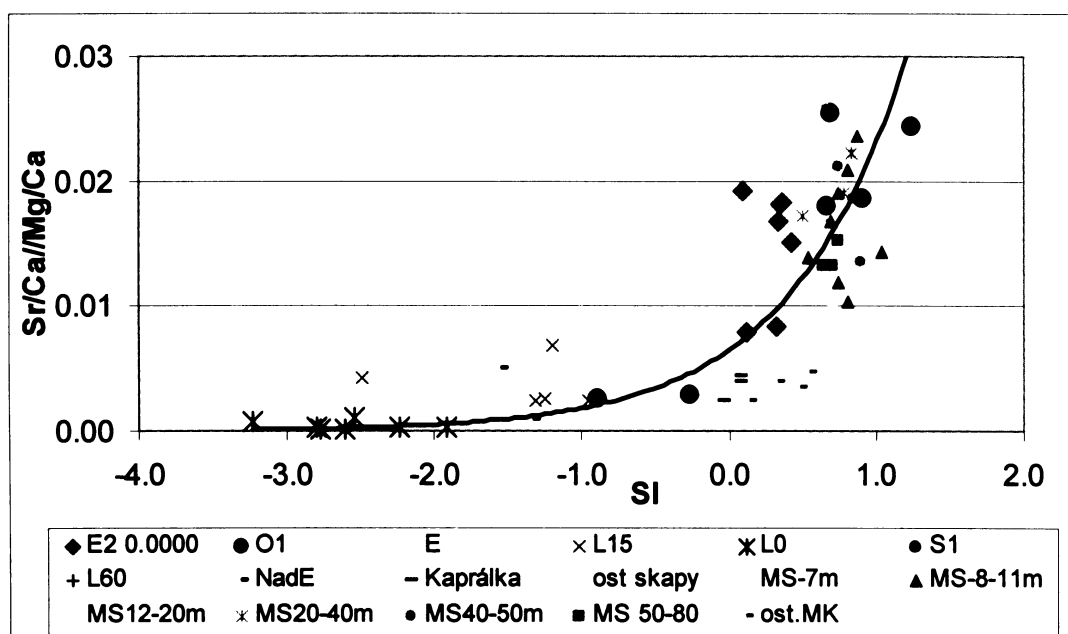


Obr.21. Průtok a SI kalcitu na skapu E2



Obr.22. Průtok a SI kalcitu na skapu O

Poměrně vysokou korelaci ($r = 0,58$) lze pozorovat na vztahu molárních poměrů Sr a Mg vůči Ca s hodnotou SI skapových i půdních vod (Obr.23). Při vyšším stupni nasycení vody se v roztoku vyskytuje vyšší koncentrace Sr^{2+} a Mg^{2+} . To by mohlo poukazovat na to, že během sestupu infiltrujících vod došlo k PCP, jak popisuje Fairchild a kol. (2000).



Obr.23. Poměr molárních poměrů Mg/Ca a Sr/Ca vůči SI kalcitu ve skapových a půdních vodách

6.4.5 Detailní studium Mg/Ca a Sr/Ca na skapech O a E2

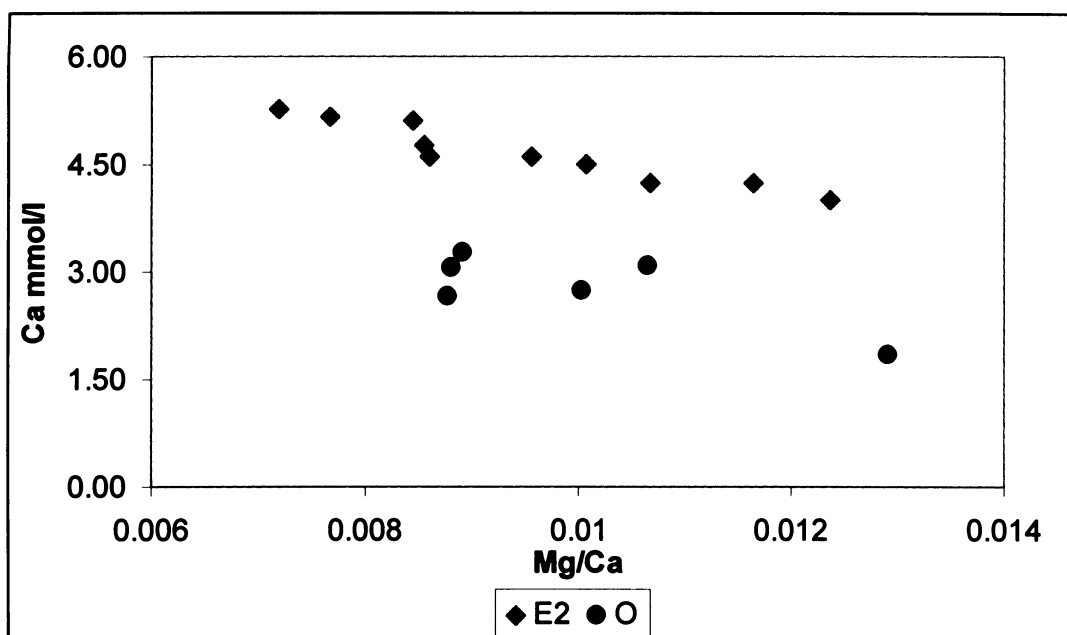
Pokud má molární poměr Mg a Ca vysokou hodnotou korelačního koeficientu ($r = 1$), znamená to, že na tvorbě chemismu skapové vody se uplatňoval výhradně proces ředění starších a mladších vod (Baldini a kol. 2006). Když se hodnoty vynesou do grafu Ca / (Mg/Ca) (Fairchild a kol. 2000) tvoří tyto body vertikální přímkou. Narozdíl od vod ovlivněných srážením kalcitu (PCP), jejichž hodnoty poměrů Ca / (Mg/Ca) se roztáhnou podél modelových křivek srážení kalcitu v horizontálním směru (Fairchild a kol. 2000). Na skapu E2, díky jedinečnému způsobu odběru vzorků, lze proces ředění nebo PCP sledovat bez rušivých vlivů na chemismus skapové vody, vznikajících při kontaktu skapové vody s jeskynní atmosférou.

U skapu E2 je vysoká negativní korelace mezi Mg^{2+} a Ca^{2+} (viz. Tab.12), u skapu O je hodnota korelace nižší a s opačnou směrnicí (srov. Baldini a kol. 2006). To samé platí i pro Sr^{2+} . U skapu E2 je vysoká negativní korelace mezi průtokem skapu a Mg/Ca. Molární poměry iontů Sr^{2+} , Mg^{2+} a Ca^{2+} u skapu E2 nijak nekorelují vůči EC, narozdíl od skapu O, kde je tato korelace vysoká. U skapu O existuje výrazná korelace molárních poměrů Mg/Ca a Sr/Ca s hodnotami $\delta^{13}C$. U skapu E2 parametry popisující PCP nijak výrazně nekorelují s koncentrací uraninu.

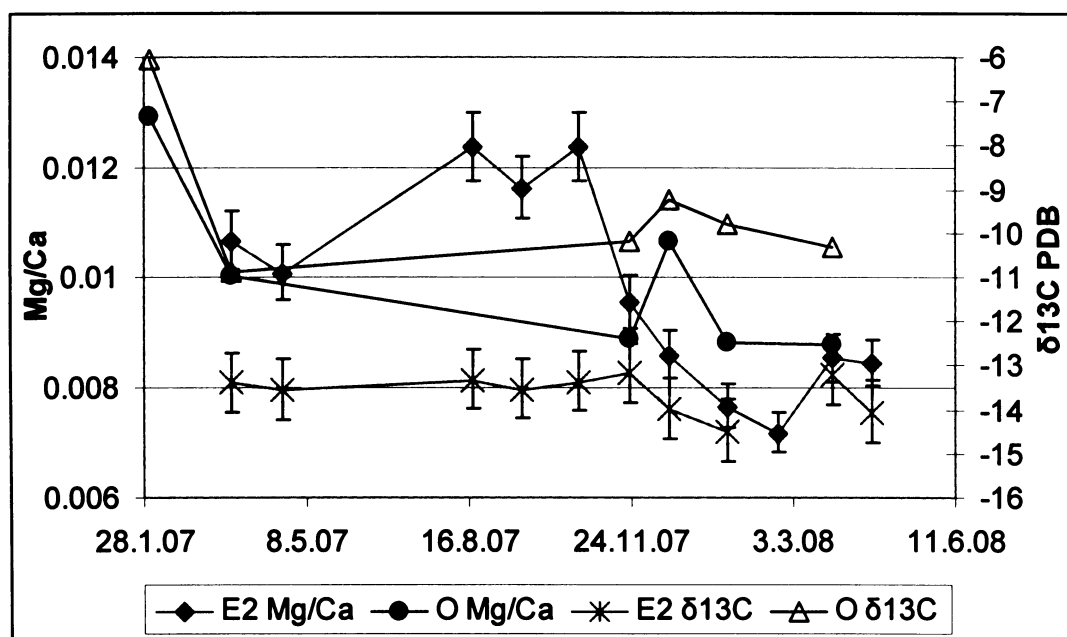
Tab.12. Hodnota pearsonova korelačního koeficientu mezi ionty a EC, Q, C uraninu, SI kalcitu a $\delta^{13}C$ na skapu E2 a O

	E2						O				
	r Ca	r Q	r U	r EC	r SI	r 13C	r Ca	r Q	r EC	r SI	r 13C
Ca²⁺	1.00	0.61	0.29	0.39	0.33	-0.67	1.00	0.53	0.78	0.13	-0.78
Mg²⁺	-0.80	-0.81	-0.42	-0.02	-0.36	0.54	0.69	0.29	0.33	0.64	-0.29
Sr²⁺	-0.82	-0.19	-0.30	-0.47	-0.04	0.49	0.89	0.36	-0.29	0.97	0.70
Mg/Ca	-0.96	-0.74	-0.40	-0.16	-0.37	0.59	-0.79	-0.43	-0.83	0.36	0.88
Sr/Ca	-0.91	-0.37	-0.44	-0.42	-0.23	0.57	0.86	0.31	-0.32	0.96	0.74
Sr/Mg	-0.60	0.16	0.03	-0.58	0.29	0.28	0.94	0.44	-0.34	0.94	0.63
Q	0.61	1.00	0.63	-0.06	0.30	-0.48	0.53	1.00	0.44	0.46	-0.51
U	0.29	0.63	1.00	-0.44	0.27	-0.38	-	-	-	-	-
EC	0.39	-0.06	-0.44	1.00	-0.28	-0.20	0.78	0.44	1.00	-0.15	-0.82
SI	0.33	0.30	0.27	-0.28	1.00	-0.09	0.13	0.46	-0.15	1.00	-0.01
¹³C	-0.67	-0.48	-0.38	-0.20	-0.09	1.00	-0.78	-0.51	-0.82	-0.01	1.00

Na Obr.24 je vidět pokles koncentrace Ca^{2+} při vzrůstající hodnotě poměru Mg/Ca na skapech E2 a O. Tento průběh naznačuje to, že v nesaturované zóně nad jeskyní mohlo docházet k PCP, jak popisuje Fairchild a kol (2000). Autoři popisující PCP (Baldini a kol. 2006, Toth a Fairchild 2003 nebo Fairchild a kol. 2006a) však nachází ve skapových vodách několikanásobně vyšší koncentrace Mg^{2+} , než jaké jsou měřeny na skapu E2. Taktéž je na ostatních lokalitách významným zdrojem Mg^{2+} vlastní hornina, narozdíl od situace v Ochozské jeskyni (kap.6.1). Zda v nesaturované zóně před vstupem vody do jeskyně opravdu dochází k PCP, by bylo dobré sledovat detailně při vysokých a nízkých hydrologických stavech za využití automatického vzorkovacího zařízení s automaticky uzavíratelnými vzorkovnicemi.

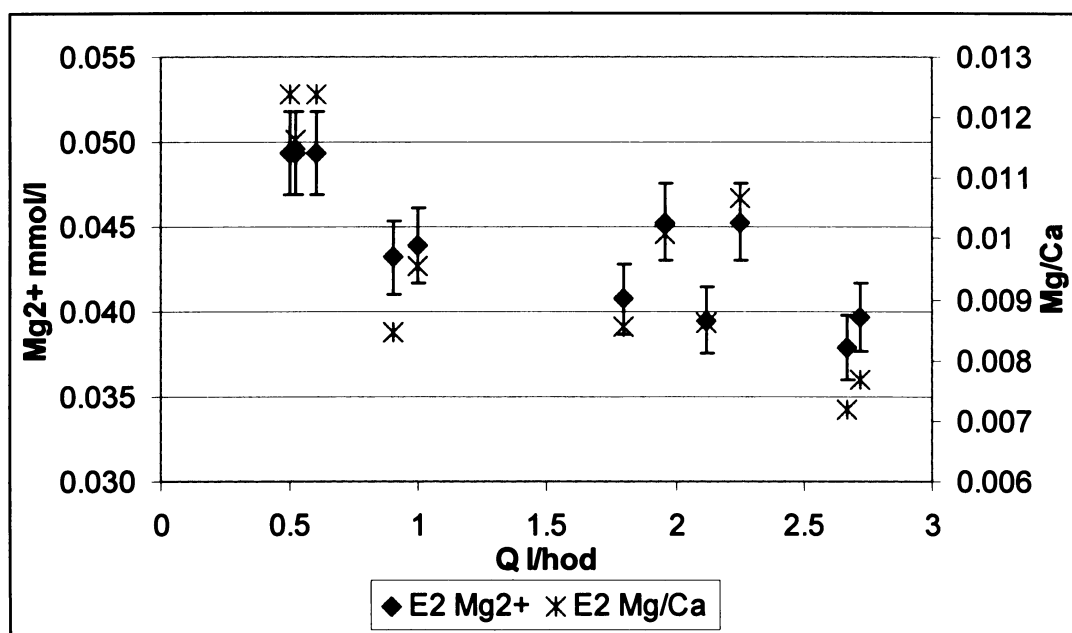


Obr.24 Koncentrace vs. molární poměr Mg/Ca na skapech E2 a O



Obr. 25 Průběh molárních poměrů Mg/Ca a $\delta^{13}\text{C}$ v čase na skapu E2 a O

Obr.25. dokládá jak velký vliv má na hodnotu molárního poměru Mg/Ca kontakt skapové vody s jeskynní atmosférou. Na skapu E2 je hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v čase stálá (kap.6.5). Naproti tomu u skapu O, který je výrazně ovlivněn degazací CO_2 , hodnota $\delta^{13}\text{C}$ výrazně kolísá. U skapu O je kolísání $\delta^{13}\text{C}$ v čase stejné jako kolísání hodnoty molárního poměru Mg/Ca, což dokládá i vysoká hodnota korelace ($r = 0,88$). Srážením kalcitu při vstupu skapové vody do jeskyně může dojít k překrytí signálu PCP z nesaturované zóny.



Obr.26. Koncentrace Mg^{2+} a hodnota poměru Mg/Ca v závislosti na Q skapu E2

Hodnota molárního poměru Mg/Ca na E2 negativně koreluje s průtokem skapu. Se vzrůstajícím průtokem taktéž klesá koncentrace Mg^{2+} (Obr.26). Naznačený trend souhlasí s výsledky McDonaldové a kol. (2007), kde na vzorkovaných skapech s průtokem negativně koreluje hodnota Mg/Ca.

Při zvýšeném Q, dochází k poklesu EC (kap.7.9), což značí přítomnost méně mineralizované vody z půdy (kap.7.10). Tato voda by měla naředit koncentraci Mg^{2+} (Emblanch a kol. 1998). Vzhledem k tomu, že pokles EC, která popisuje množství rozpuštěných iontů ve vodě, je pouze v jednotkách prvních procent (1 - 4%) případná změna v koncentraci iontu je menší než chyba jeho stanovení jeho nízké koncentrace ve vodě. Nelze tak vyloučit, že všechny trendy týkající se chemismu iontů Ca^{2+} , Mg^{2+} a HCO_3^- jsou jen umělým kolísáním způsobeným nedokonalostmi při odběru vzorku a chybou laboratorního měření.

Na skapu O bezpochyby dochází ke srážení kalcitu, což způsobuje, že hodnoty Mg/Ca souhlasí s teorií PCP (Fairchild a kol. 2000). Zda však došlo k PCP, před vniknutím vody do jeskyně, nelze s jistotou prokázat. Na skapu E2, nedochází ke srážení kalcitu před odebráním vzorku vody. Průběhy Mg/Ca naznačují, že k procesu PCP v nenasycené zóně nad jeskyní mohlo dojít. Teorie dále funguje na lokalitách, kde hornina je významným zdrojem Mg^{2+} . Na lokalitě Ochozská jeskyně je však větším zdrojem depozice a půda. Voda přicházející z půdy by tak měla zvyšovat koncentraci Mg^{2+} (Mc Donald a kol. 2007). Změny koncentrací iontů jsou na hranici měřitelnosti a jsou zatíženy velkou chybou. Závislosti, které lze ze získaných dat pozorovat, tak mohou být pouhým artefaktem, způsobeným nedokonalostmi odběru vzorku a analýz v laboratoři.

6.5 Stabilní isotopy uhlíku

Půdní vzduch:

Půdní vzduch odebraný z hloubky 30 cm při parciálním tlaku CO_2 0,38% v měsíci říjnu a listopadu 2007 měl hodnotu $\delta^{13}\text{C} = -26,4\text{‰ PDB}$, respektive $-26,6\text{‰ PDB}$, což odpovídá podobným hodnotám naměřeným ve stejném ročním období na jiných lokalitách např. Obir Caves (Spötl a kol. 2005).

Lyzimetry:

Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v lyzimetru L5 v červenci je rovna $-32,2\text{‰ PDB}$, což odpovídá hodnotám z mělké půdní zóny, kde probíhají metabolické procesy půdních organismů ovlivňující isotopové složení vody k záporným hodnotám $\delta^{13}\text{C}$. V lyzimetru L15 v podzimních měsících (říjen 2007) dosahoval isotopový poměr uhlíku $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ hodnoty $-18,1\text{‰ PDB}$. V lednu 2008 byla hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vyšší, a to $-13,2\text{‰ PDB}$. Hodnoty jsou ovlivněny narůstající mocností půdy, s čímž souvisí větší míra rozpouštění karbonátu ($\delta^{13}\text{C} \sim 0\text{‰ PDB}$), a hlavně úbytkem organické hmoty a útlumem aktivity půdního edafonu v zimních měsících (Boström a kol. 2007).

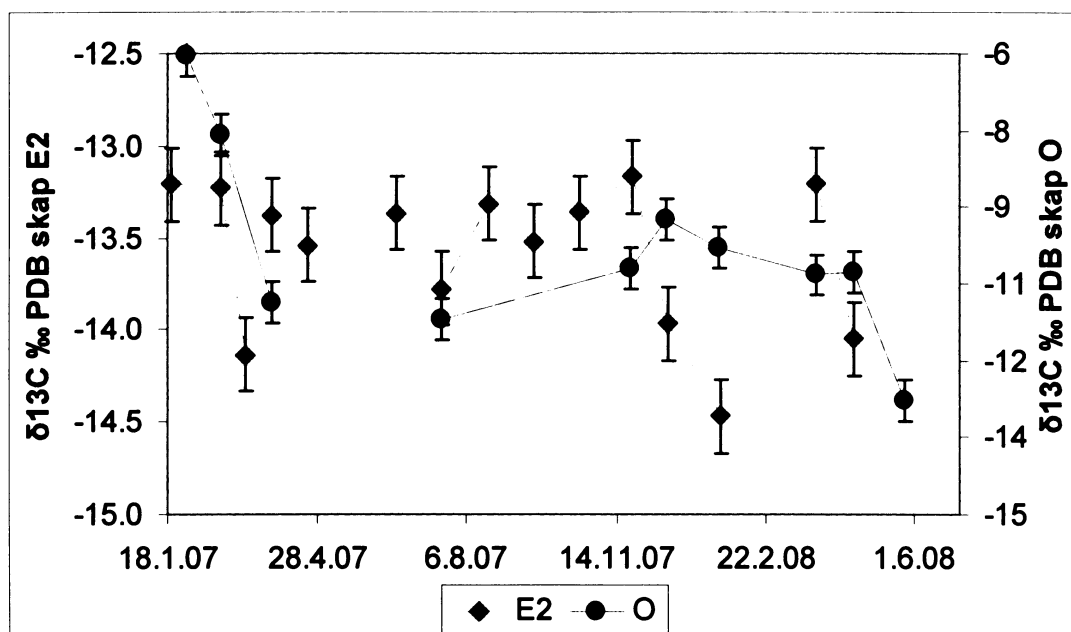
Skapová místa:

Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ na skapu O spadá do širokého rozmezí $-6,1$ až $-12,8\text{‰ PDB}$. Minimální hodnoty skapu O nastávají v letních měsících roku 2007 a jarních měsících roku 2008, viz Obr.27. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ u skapu E2 kolísají výrazně méně a spadají do intervalu $-13,2$ až $-14,4\text{‰ PDB}$ (srov. Spötl a kol. 2005, Fairchild a kol. 2006a). Nejnižší hodnoty nastávají v březnu 2007 při průvalu tavných vod a další výrazný pokles je pozorován při zvýšených průtocích v zimních (2007) a jarních měsících roku 2008.

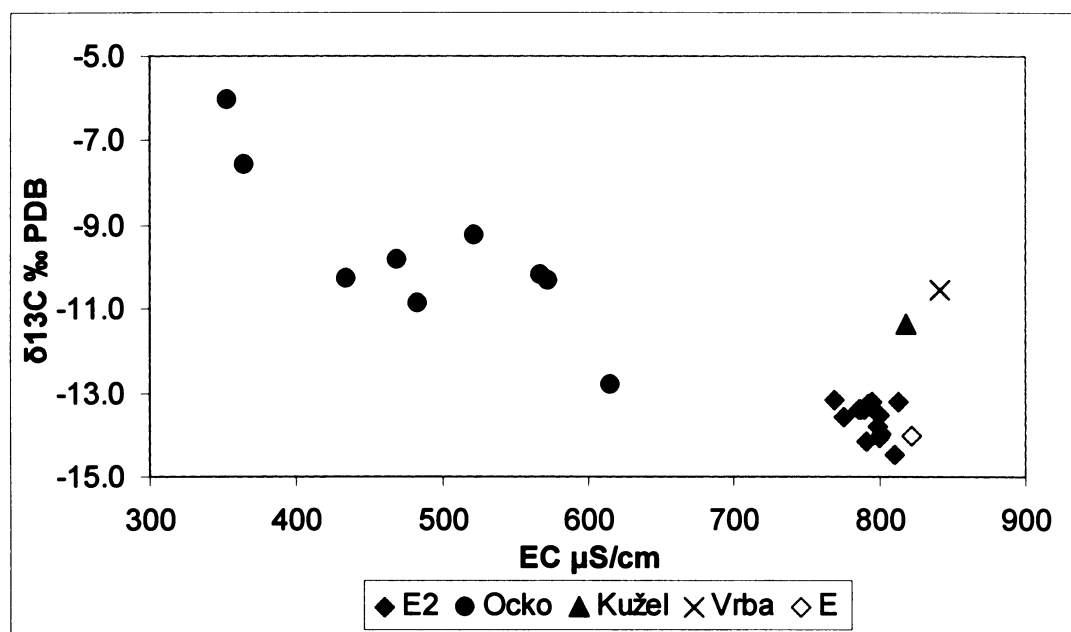
Tab.13. Korelace mezi chemicko-fyzikálními parametry a hodnotou $\delta^{13}\text{C} \text{‰}$ na E2 a O.

	E2						O				
	$r^{13}\text{C}$	Q	rSI	rEC	rU	rpH	$r^{13}\text{C}$	rQ	rSI	rEC	rpH
$\delta^{13}\text{C}$	1.00	-0.57	-0.17	-0.44	-0.28	0.16	1.00	-0.22	0.20	-0.69	0.06
Q	-0.57	1.00	0.46	0.09	0.34	0.02	-0.22	1.00	0.67	0.65	0.39
SI kalc	-0.17	0.46	1.00	0.08	0.22	0.78	0.20	0.67	1.00	0.13	0.35
EC	-0.44	0.09	0.08	1.00	-0.13	-0.26	-0.69	0.65	0.13	1.00	0.20
Uranin	-0.28	0.34	0.22	-0.13	1.00	0.04					
pH	0.16	0.02	0.78	-0.26	0.04	1.00	0.06	0.39	0.35	0.20	1.00
HCO_3^-	-0.50	0.39	0.19	0.24	0.19	0.03	-0.76	0.79	0.79	0.99	0.05
Ca	-0.49	0.38	0.40	0.55	0.10	-0.26	-0.54	0.65	0.30	0.89	0.30
Mg	0.35	-0.43	-0.11	-0.41	-0.15	0.32	0.36	-0.00	0.16	-0.23	0.04

Na Obr.28 je vidět, že na skapu O hodnota $\delta^{13}\text{C}$ silně koreluje s EC. S rostoucím obsahem rozpuštěných látek hodnota $\delta^{13}\text{C}$ klesá. Je to dáno patrně tím, že hodnota EC vyjadřuje do jaké míry byl chemismus skapové vody ovlivněn degazací CO_2 a následným srážením kalcitu. To podporují i vyšší hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ na skapech Kužel a Vrba, jejichž voda dosahuje stejné EC jako E2 nebo E, ale skapová voda je v kontaktu se vzduchem.

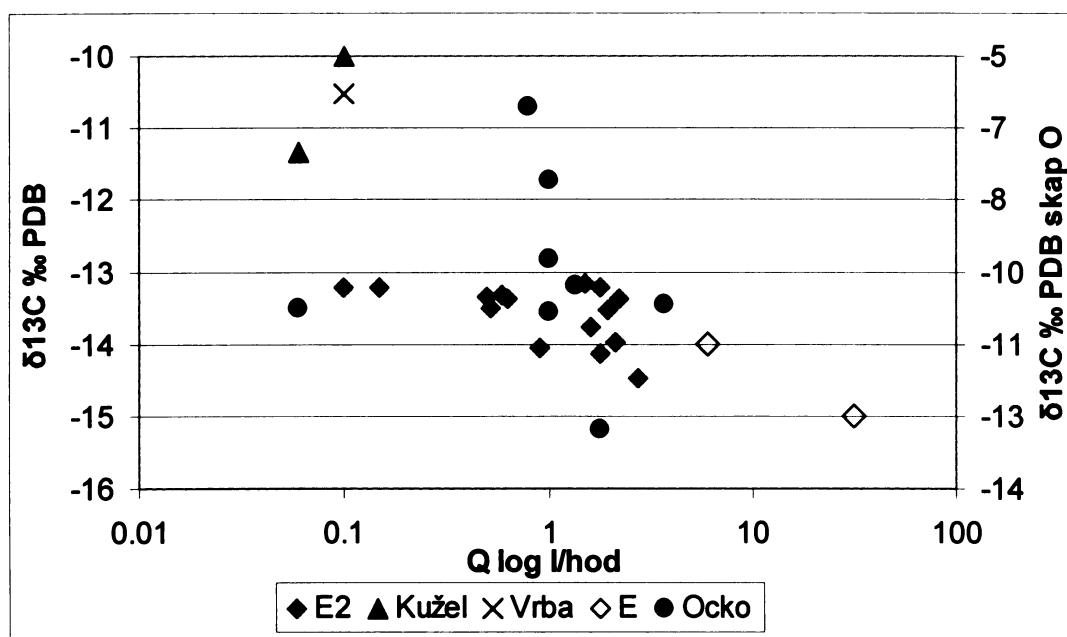


Obr.27: Průběh hodnot $\delta^{13}\text{C}$ v ‰ PDB na skapu E2 a O



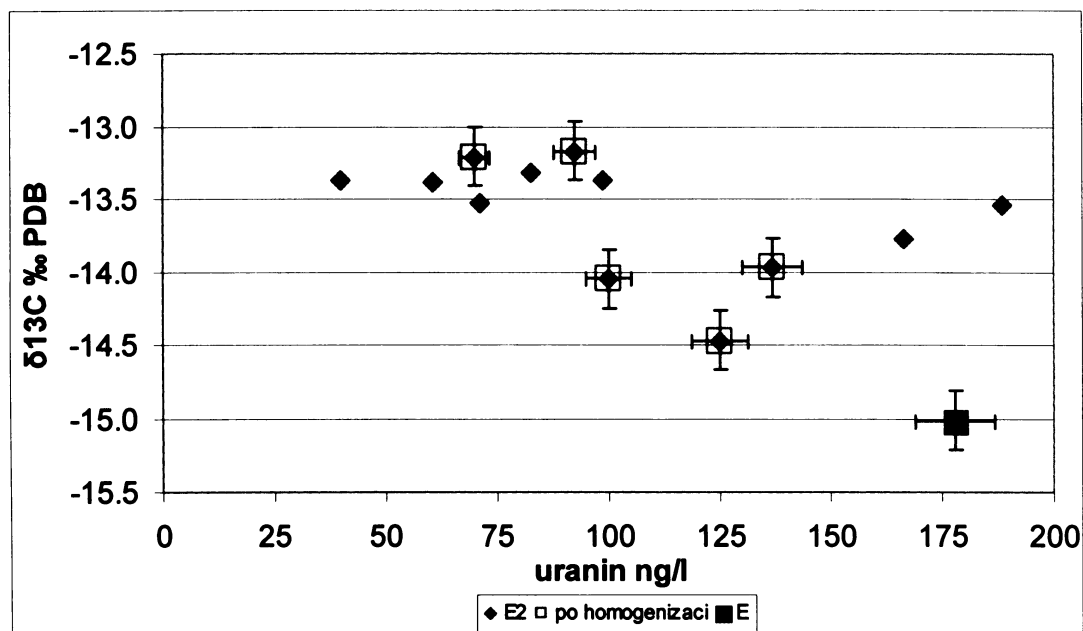
Obr.28. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vs EC skapů E2, E, O, Kužel a Vrba

Na skapu O (Obr.29) je vidět, že ve většině případů jsou vyšší hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ spojeny s nižším průtokem skapu, ke stejným výsledům dospěl i Desmarais a Rojstaczer (2002) a Emblanch a kol.(1998). Nejnižších hodnot $\delta^{13}\text{C}$ dosahuje skap E při maximálním průtoku > 30 l/hod. Stejný trend pouze s menším rozpětím hodnot lze pozorovat i na skapu E2, kde při zvýšeném průtoku v období 12.07 – 04.08 hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ klesají pod hodnoty dlouhodobého stabilního trendu z roku 2007 (Obr.27).



Obr.29 . Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vs Q skapů E2, E, O, Kužel a Vrba

Na skapu E2 lze sledovat hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ skapové vody v závislosti na koncentraci uraninu. V Obr.30 jsou vyneseny všechny hodnoty od doby, kdy se na skapu E2 objevovalo barvivo. V tomto případě nelze pozorovat žádnou výraznou korelaci. Teprve po homogenizaci uraninu ve zdroji vody dotující skap z nesaturované zóny (viz kap.7), lze mezi $\delta^{13}\text{C}$ a koncentrací uraninu pozorovat negativní korelaci. V tomto období s nárůstem koncentrace uraninu (příchod vody z epikrasu) hodnota $\delta^{13}\text{C}$ skapové vody klesala. Tento trend potvrzuje i velmi nízká hodnota $\delta^{13}\text{C}$ skapu E z ledna 2008.



Obr 30: Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ vs koncentrace uraninu na skapu E2 a E

6.6 Ověření kolísání chemického složení skapu E2 na základě detailního průběhu uraninu

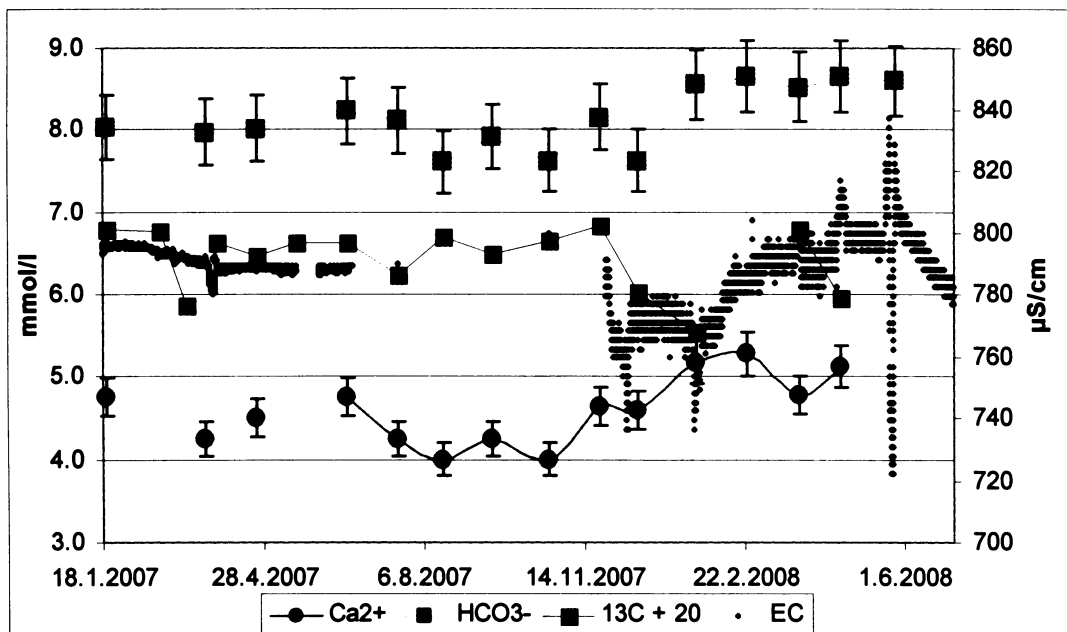
Jak prokázaly přirozené stopovače (poklesové trendy tritia, obsah freonů a SF6), průběh kolísání hodnot $\delta^{18}\text{O}$ má skap E a E2 střední dobu zdržení okolo 10 let se zastoupením přímé infiltrace vody ze srážky pod 10% i za výjimečně vysokých vodních stavů (Vysoká v přípravě). Teoreticky by tak měl být průběh kolísání chemických komponent prakticky úplně vyhlazen (téměř konstantní v čase). Za dané situace tak vyvstává otázka, jakého původu jsou zjištěné kolísání chemických ukazatelů na skapu E2.

Kolísání chemických parametrů (elementů, iontů) na skapu E a E2 je možné interpretovat dvěma způsoby:

- 1) Jedná se o reálné kolísání v přírodním systému
- 2) Jedná se o artefakt, vzniklý ovlivněním těsně před odběrem (kontaktem s atmosférou), při/po odběru nebo vliv nepřesností při chemických analýzách

Pro otestování, která z variant je platná byly využity následující ukazatele:

- 1) Měření konduktivity vody na skapu E2 prováděné v kroku 20 min v hermeticky uzavřených celách bez kontaktu s jeskynní atmosférou. Konduktivita vody je měřena s přesností $\pm 0,5\%$ a tedy výrazně přesněji, než chemické analýzy, kde chyba dosahuje vyšších jednotek procent (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , HCO_3^-). Antropogenní ovlivnění před měřením je možné vyloučit. Konduktivita ukazuje kolísání sumy nabitých iontů a vzhledem ke skutečnosti, že ve zkoumané vodě naprosto převažují hydrogenuhličitan (90 meq %) a kalcium (98 meq %), lze srovnáním průběhu konduktivity vody testovat zda chemické analýzy dostatečně přesně odráží jejich stanovení v laboratoři. I po výrazných srážkách se konduktivita vody propadá o pouhých 2 - 5% (kap.7.9). Pokles konduktivity je tak nižší než přesnost analýz Ca^{2+} a HCO_3^- .



Obr.31. Průběh EC, Ca^{2+} , HCO_3^- a $\delta^{13}\text{C}$ v čase na skapu E2

- 2) Měření obsahu uraninu v kroku 30 hodin na skapu E2. Ovlivnění při odběru je možné vyloučit (není zdroj uraninu, látka je stabilní). Uranin byl injektován pod půdní profil a detailní sledování v čase jasně doložilo, že zvýšené koncentrace uraninu v čase odpovídají obdobím přítoků vody z půdy do epikrasu (s výjimkou krátkodobého propadu při propadu konduktivity v květnu 2008). Většina chemických komponent (Mg, Na, K, NO₃⁻, Cl, Sr, CHSK) vykazuje velmi odlišné koncentrace ve skapu E2 oproti koncentracím v L0 a L15. Období přítoků z půdy (která mohou přinášet výrazně odlišné koncentrace látek do skapu E - rychlá komponenta) jsou dobře zviditelněna jako píky uraninu. Koncentrace chemických komponent by tak měla kopírovat trendy průběhu uraninu a měla by existovat buď přímá závislost mezi koncentrací uraninu a koncentrací látky - pokud je její koncentrace daleko vyšší v L0 a L15 než v E2 (NO₃⁻, CHSK_{Mn}, K⁺, Mn³⁺ a Mg²⁺) nebo naopak nepřímá závislost - pokud je koncentrace látky daleko nižší v L0 a L15, zvýšení přítoků z půdy pak vede k ředění obsahu látky v E2 (Ca²⁺, Sr²⁺, HCO₃⁻, SO₄²⁻ a Na⁺). Pro období srovnání byl vybrán úsek po homogenizaci všech skapů a tedy po 1.12.2007.

Srovnání ukázalo, že jedině koncentrace látek Sr²⁺ a Mn³⁺ korelují s obsahem uraninu. Tento výsledek však může být zavádějící, protože koncentrace Mn³⁺ se na skapu E2 pohybuje povětšinou pod detekčním limitem AAS (0.004 mg/l) a koncentrace Sr²⁺ po celou dobu analýz vod klesá. Navíc pozitivní korelaci Sr²⁺ s uraninem lze akceptovat pouze za předpokladu, že do skapu pronikla voda přímo z výluhu z listí. To by však musel kladně korelovat i obsah CHSK_{Mn}, což se neděje. Stroncium derivované rozpouštěním mateřské horniny by pak mělo s uraninem korelovat negativně, protože je ukazatelem vody z nenasycované zóny s dlouhou dobou zdržení.

Látky jako Na⁺, CHSK_{Mn}, Mg²⁺ a parametr EC korespondují s obsahem uraninu nepřímo úměrně. Výsledek pro Mg²⁺ a CHSK_{Mn} je však v rozporu s představou o chování těchto látek v systému (vzhledem k vysoké koncentraci ve svrchní části nenasycované zóny by měly pozitivně korelovat s uraninem). Pokles EC s narůstajícím obsahem uraninu podporuje představu o přítoku méně mineralizované vody z půdy a epikrasu.

U látek K⁺, NO₃⁻, Cl⁻, nebyl zjištěn žádný vztah s průběhem konduktivity vody ani s průběhem koncentrace uraninu v čase po 1.12.2007 (po homogenizaci). Kolísání obsahu těchto látek ve skapu E2 lze proto považovat za artefakt, nikoli za reálné kolísání jejich koncentrace ve skapové vodě zúšsobené příchodem vody z půdy - epikrasu.

Tabulka 14. Pearsonův korelační koeficient pro chemické látky a koncentraci uraninu na E2, řádek A zahrnuje všechny hodnoty po objevení stopovače na skapu, řádek B zahrnuje pouze odběry vzorků po homogenizaci rezervoáru (viz kapitola 6.7).

E2	Q	EC	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Sr ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Fe ²⁺	Mn ³⁺	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	CHSK
A	0.3	-0.3	0.2	0.2	-0.5	-0.1	-0.4	0	0.4	0.3	0.8	-0.1	-0.1	0.1
B	0.4	-0.7	-0.3	-0.3	-0.4	0.9	-0.6	0.1	0.3	0.7	0.3	-0.1	0.3	-0.6

7 VÝSLEDKY STOPOCÍ ZKOUŠKY A JEJICH DISKUSE

7.1 Cíle stopovací zkoušky

V prostoru Ochozské jeskyně bylo využito široké spektrum environmentálních stopovačů pro zjištění střední doby zdržení různých složek prosakujících vod (stabilní izotopy kyslíku a vodíku, tritium, freony, SF₆; Vysoká v přípravě). Žádná z těchto látek však nemůže být sledována kontinuálně (z finančních důvodů) a navíc již na vstupu do prostředí (srážky) se koncentrace těchto látek, během jednotlivých srážkových událostí, od sebe příliš neliší. Není tak možné detailněji odlišit a kvantifikovat vodu z jednotlivých událostí (srážky, tání sněhu). Proto byl využit umělý stopovač, kde je možné přesně naplánovat kam, kdy a jakým způsobem bude injektován a který dovoluje daleko vyšší rozlišení jak v čase tak i s ohledem na jeho původní nepřítomnost v prostředí (řádově větší koncentrační kontrast než u jakýchkoliv přirozených stopovačů).

Cílem zkoušky bylo:

- zjistit zdržení stopovačů v prostředí a pokusit se určit zastoupení složek vody s kratší dobou zdržení
- ověřit do jaké míry odráží kolísání chemických látek na skapu E přírodní procesy a do jaké míry je dáno nepřesností laboratorních technik a ovlivnění při odběru
- pokusit se určit rozsah povodí místa E
- zjistit vliv místní tektoniky na směry proudění v nesaturované zóně (zejména vliv mírně skloněných vrstev a subvertikálních puklin na odklon proudění od vertikálního směru).
- pokusit se vytvořit model proudění vody v epikrasu na základě stopovací zkoušky

Jako stopovač byly vybrány fluorescentní stopovače, které jediné splňují podmínky stanovitelnosti při extrémním ředění a přitom je jejich stanovení nenákladné. Zásadní nevýhodou těchto stopovačů je, že je nelze injektovat formou umělé srážky (např. kropením konví na povrch půdy, protože by po ozáření světlem došlo k jejich degradaci).

7.2 Lokalizace stopovací zkoušky a provedení injektáže

Ve dnech 19. – 20.1. 2007 proběhla nad Ochozskou jeskyní ve spolupráci se studenty PřF UK a jeskyňáři ZO ČSS Královopolská stopovací zkouška za použití malého množství 4 fluorescentních stopovačů (uranin, pyranin, rylux NT a sulforhodamin B).

Za základní bod injektáže byl zvolen průmět skapového místa E na povrch (vytyčeno nezávisle dvěma skupinami na podzim 2006 za pomoci radiových vln s přesností do prvních m; Vysoká v přípravě) tzv. bod E. Základní linií pro injektáž byl zvolen směr ZSZ-VJV (přesněji azimut 120° od mag. severu), který prochází bodem E. Tento směr odpovídá spádnicí vrstevních ploch měřených v těsné blízkosti lokality. Zvolený směr je téměř kolmý na horizontální průmět subvertikálních puklin P1 (285/70-85) a potažmo i směr jeskyně, která je v tomto místě jimi zřejmě predisponována.

Byly injektovány 4 druhy stopovačů (Obr. 32):

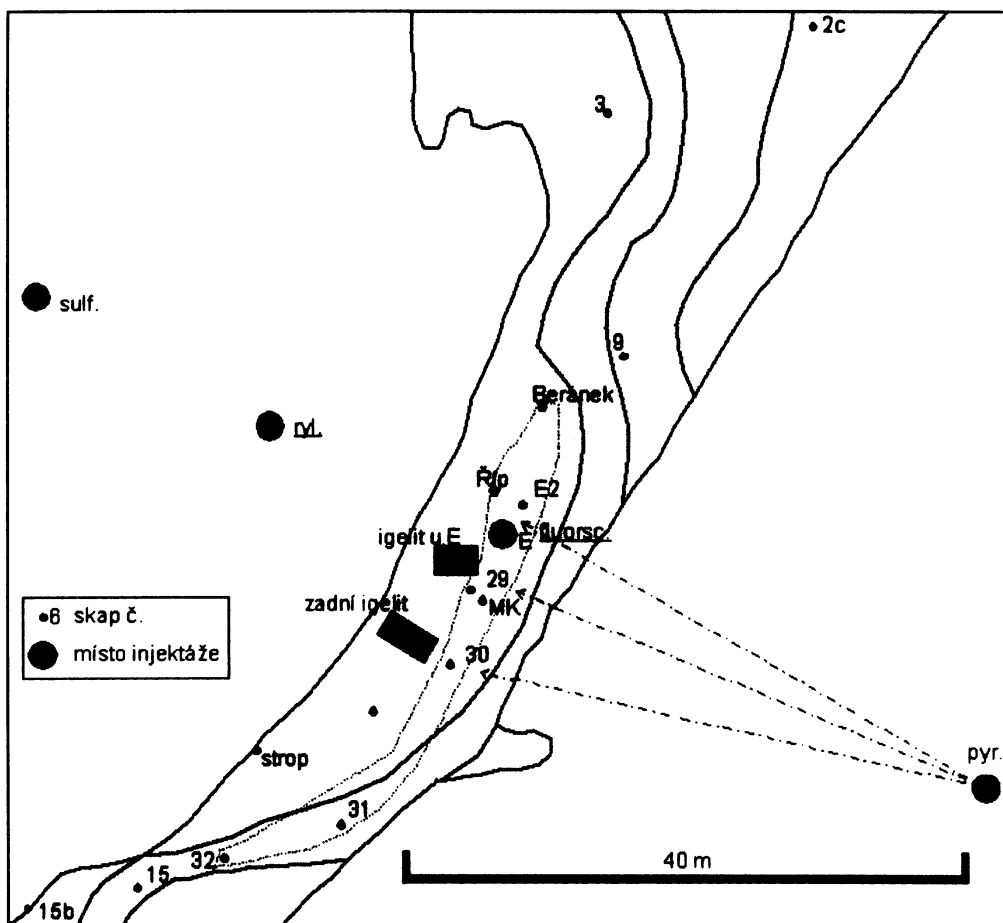
- 1) uranin (Na - fluorescein) byl injektován v bodě E a jeho bezprostředním okolí
- 2) rylux NT byl injektován 20 m směrem na ZSZ od bodu E
- 3) sulforhodamin B byl injektován 40 m ZSZ od E
- 4) pyranin 40 m VJV od E

Každý stopovač byl injektován ve 3 výkopech na bázi půdního pokryvu (mocnost půdy obvykle několik dm), aby se snížilo zachycení stopovače v půdě.

Do každého místa injektáže byl rozmíchán stopovač v 15 - 20 l vody. Po infiltraci roztoku bylo místo injektáže zalito dalšími 30 - 80 l vody, s ohledem na rychlost vsaku. K zalití i rozpuštění stopovačů byla použita voda z hydrantu v Hostěnicích o pH okolo 7,5. Množství injektované vody bylo voleno tak aby:

- 1) Bylo zaručeno, že stopovač s vodou nezůstane plně zachycen ve slepých kapsách a jílových výplních (stopovač měl dosáhnout zón aktivního proudění v mělkém epikrasu)
- 2) Nedošlo k výraznému porušení přirozeného proudění (průniku stopovače díky masivní infiltraci)

Celkové množství injektované vody (až 100 l) injektované na ploše každého výkopu cca 10 dm² představuje intenzitu infiltrace maximálně 100 mm/hod; tedy výrazně nad jakoukoli přirozenou srážkou (srov. Smart a Friederich, Bottrell a Atkinson 1992, Kogovšek a Šebela 2004). Na druhou stranu se sice jedná o intenzivní bodovou dotaci, avšak kompenzovanou tím, že v naprosté většině plochy terénu naopak nedocházelo k žádné infiltraci. Injektáž tak může být srovnatelná např. s intenzivní srážkou na zamrzlou půdu či škrapové pole, kde se rovněž voda infiltruje ve velmi omezeném prostoru z větší plochy.



Obr. 32 Výřez Ochozské jeskyně a okolí s vyznačení míst injektáže a monitorovaných skapových míst. Výřez obsahuje pouze část skapových míst (okolí skapu E, kam dorazily stopovače). Na lokalitě jsou subvertikální pukliny s orientací 285/70-85 a spád vrstev 125/20

Tab. 15. Základní informace o hloubce, množství stopovače a objemu injektované vody pro každý injekční bod stopovací zkoušky

stopovač	místo	hloubka (m)	množství	V suma (l)
uranin	U1	0.5	100g	50
	U2	0.45	100g	100
	U3	0.5	100g	50
rylux NT	R2	0.43	100g	50
	R1	0.48	100g	50
	R3	0.52	100g	50
sulforhodamin B	S1	0.5	100g	65
	S2	0.38	100g	50
	S3	0.5	100g	53
pyranin	P1	0.45	100g	65
	P2	0.5	100g	65
	P3	0.4	100g	85

7.3 Průběh stopovací zkoušky

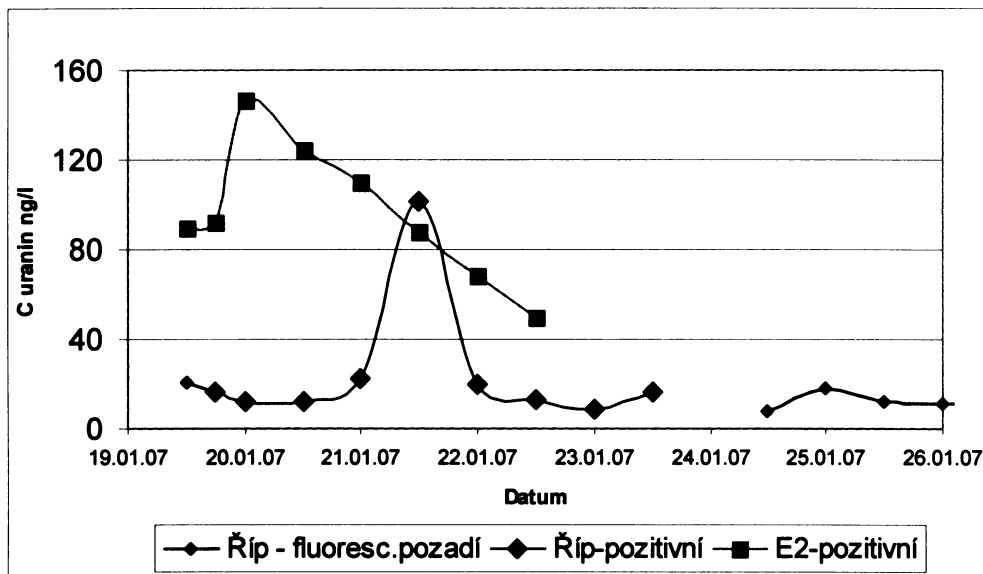
Před vlastní stopovací zkouškou byly provedeny analýzy vod ze skapů E a Kužel na jejich emisní spektrum, tzv. fluorescenční pozadí. Fluorescenční pozadí se pro obě skapová místa pohybovalo v intenzitách odpovídající koncentraci uraninu $6-8 \cdot 10^{-12}$ kg/l (6 – 8 ng/l). Pro určení intenzity pozadí byl vybrán uranin, jelikož má ze všech fluorescenčních látek nejnižší limit detekce (Aley 2002). Emisní spektrum analyzovaných vod nevykazovalo žádné výrazné vrcholy, které by mohly ovlivňovat analýzu vybraných fluorescenčních stopovačů.

Dne 19.1.2007 byly před injektáží stopovačů všechny aktivní skapy do vzdálenosti cca 100 m od základního bodu injektáže osazeny skleněnými vzorkovnicemi pro zachycení skapových vod. Později po zvýšení skapové intenzity a objevením nových skapů byla monitorovaná místa doplněna na celkový počet 54 skapových míst. Vzorkování skapů probíhalo v intervalu 1 měsíc, za vyšších vodních stavů byly odběry obvykle zahuštěny, zejména v roce 2007 díky ochotě M. Ježe, který jeskyni navštěvoval i několikrát měsíčně.

U místa E bylo umístěno na plošině vedle skapu Říp automatické vzorkovací zařízení ZKZ 1.0. Na skapu Říp a E2 byly umístěny nádoby na skapovou vodu. Do těchto nádob byly zavedeny hadice s čerpadly od automatického vzorkovacího zařízení. Vzorky byly odebírány na počátku po 6 a později po 12 hod. Dne 31.1.2007 bylo do jeskyně instalováno další vzorkovací zařízení ZKZ 1.0 a od této doby bylo vzorkováno celkem 6 skapových míst v 30 hodinovém intervalu až do konce srpna 2007, kdy byl počet kontinuálně sledovaných míst snížen na 4. Celkem bylo analyzováno přes 2700 vzorků ze skapových míst odebraných manuálně nebo automatickými vzorkovači.

Detailní popis skapových míst je uveden v příloze S1.

Po injektáži fluorescenčního barviva uraninu dne 19.1.2007 v 11.55 byly první vzorky odebrány ve 12.00 ze skapu Říp a E2. V odebraných vzorcích bylo zjištěno zvýšené fluorescenční pozadí oproti před zkouškou odebraným vzorkům.

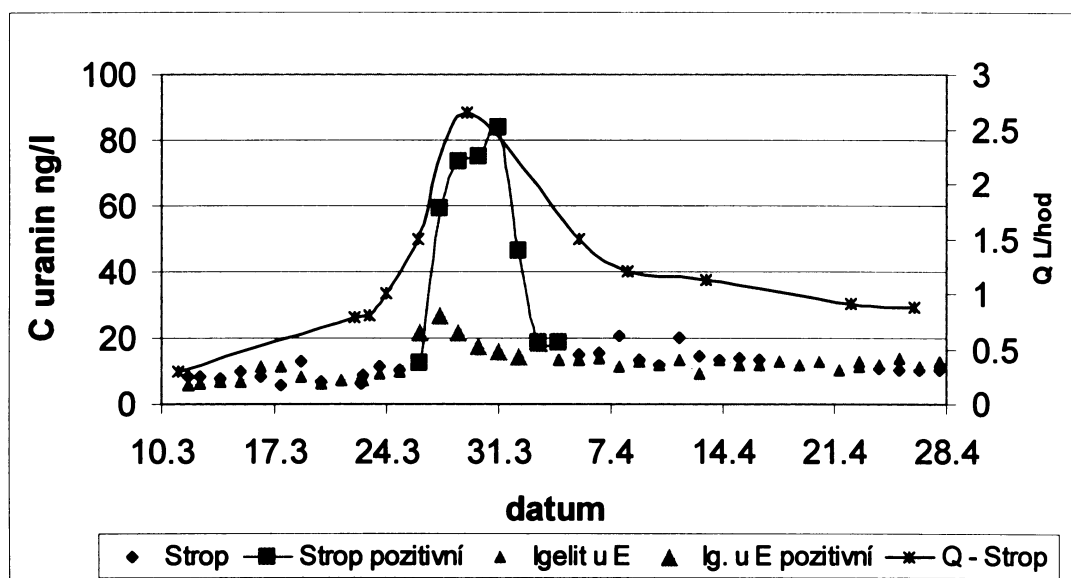


Obr. 33. Záznam příchodu uraninu na skapu E2 a Říp po injektáži stopovače, která proběhla 19.1.07 v 11.55 – 12:30.

Na skapu E2 nastala po 12 hodinách maximální koncentrace uraninu, která plynule klesala až pod fluorescenční pozadí, kde již není možno určit přítomnost barviva. Na skapu Říp dosáhla koncentrace uraninu maxima 48 hodin po injektáži barviva. Při mocnosti nadloží 72 m dostáváme vysokou rychlost postupu čela označené vody. U skapu E2 to je 12 m/hod. U skapu Říp je to rychlost 2 m/hod.

Na skapu Strop a Igelit u E trval přítok označené vody krátký časový úsek od 26.3 do 2.4.07 (8 dní) a to s velice nízkou koncentrací uraninu s maximem 83 ng/l (31.3) respektive 27 ng/l (27.3) (viz Obr.34). Od této doby, kromě 18.5. na skapu Igelit u E, nebyl do července 2008 na žádném z těchto skapů přítomen ani jeden ze stopovačů. I v tomto případě se tak zřejmě jedná o laterální průnik vody bezprostředně vyvolaný injektáží, kdy byl ale stopovač zachycen až po srážkové události. I přes snahu nenarušit přirozený stav proudění v epikrasu nelze vyloučit rozsáhlý laterální rozptyl barviva po injektáži.

Rychlé objevení stopovače na lokalitě E bylo patrně způsobeno přímým průnikem obarvené vody do sestupné cesty (mimo epikrasový rezervoár), což popisuje i Smart a Friderich (1986). Průnik stopovače mohl být podpořen i srážkou 10 mm ze dne předcházejícího injektáži. U skapu E se jedná o řádově vyšší rychlost, než je rychlost postupu hydraulické odezvy i zpoždění reakce konduktivity při přirozeném proudění po výrazné srážce (Vysoká v přípravě).



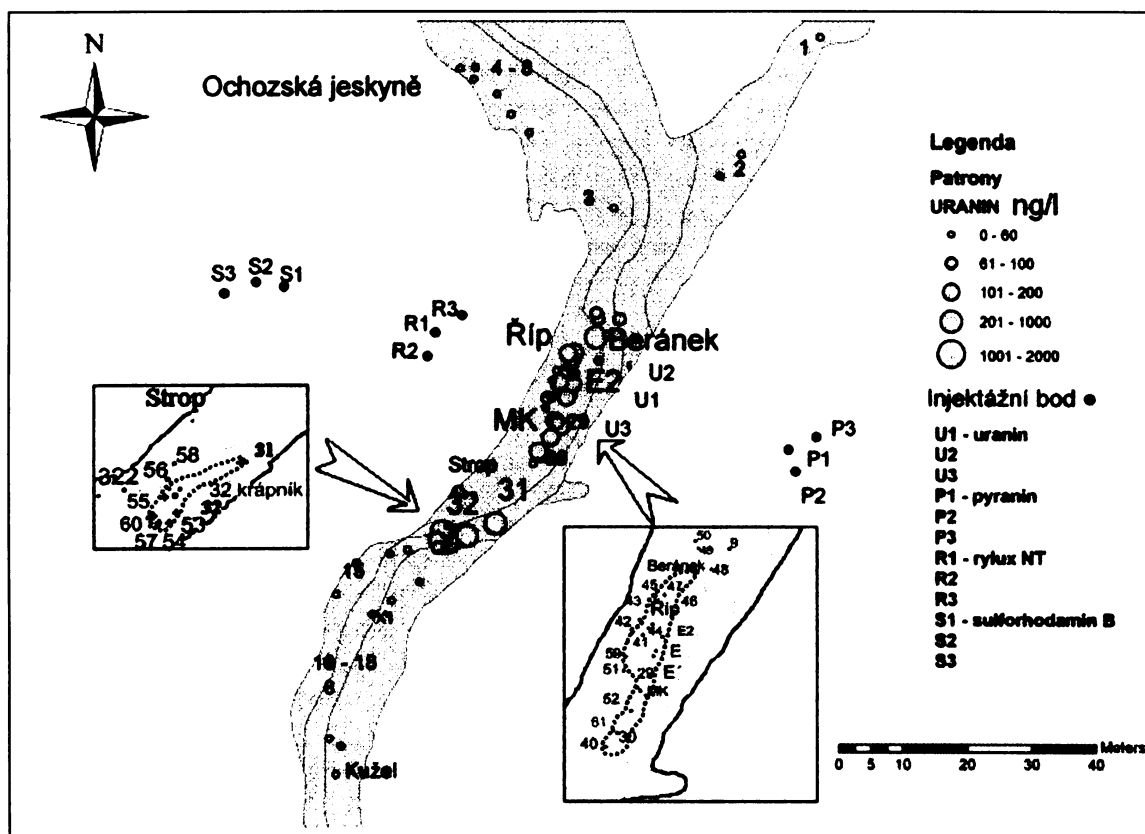
Obr.34. Průběh koncentrace uraninu na skapu Strop a Igelit u E v době od 10.3 do 28.4.2007.

7.5 Šíření stopovačů v prostoru

Uranin se přednostně šířil od místa injektáže jjz. směrem a jeskyně prvně dosáhl ve skapech situovaných 23–30 m JJZ. od místa injektáže. Zde dosáhl i maximální koncentrace (Skapy 31 a 32). Zajímavé je, že o pouhých 1,5 m dále ve stejném směru (skapy 56, 57, 58, 322 a 14) nebyly zjištěny ani stopy barviva. Propustná cesta zde zřejmě vyznívá. Teprve později se objevil uranin i na dalších místech podél linie SSV–JJZ dlouhé celkem 40 m. Zajímavé je, že skapy E, E', E2, Říp, MK, Beránek, Mezi MK-30, 29, 30, 31, 32 a 32-krápník obsahující uranin jsou situovány na linii ve směru hlavní chodby (směr SSV–JJZ). Skap Strop a Igelit u E jsou posunuty k ZSZ. stěně jeskyně a mají hodnoty koncentrace o řád nižší než ostatní skapy, barvivo zde bylo přítomno pouze v období od 26.3. do 2.4.07. Ostatní sledovaná skapová místa byla po celou dobu monitoringu od ledna 2007 až do července 2008 na přítomnost fluorescenčních barviv negativní.

Skutečnost, že se ve skapech u ZSZ stěny jeskyně (Strop a Igel. u E) objevil uranin pouze během krátkého průvalu v březnu 2007, kdy byl zvýšený průtok na většině skapů v centrální části jeskyně, a poté již uranin nebyl nikdy detekován, naznačuje že stopovačem byla v důsledku injektáže aktivována jinak suchá sestupná cesta vedoucí k těmto skapům. Zastoupení tohoto druhu vody je v celkovém objemu proteklé vody skapem zanedbatelné. Voda dotující tyto dva skapy, přestože jsou vzdáleny několik málo metrů od hlavních pozitivních skapů (Říp nebo 32), pochází z odlišného zdroje. Obě skupiny skapů jsou od sebe odděleny subvertikální puklinou procházející podélně zhruba středem jeskynní chodby. Puklina tak funguje jako účinná bariéra pro průnik vody (voda nemůže z jedné strany pukliny na druhou, protože je stržena do pukliny).

V lednu 2008 za vysoké hydrologické aktivity skapů byl detailně ověřován prostor v okolí skapů Beránek, E, Říp a 32 pro přesné určení míst s přítomností barviva. Prostor byl vymezen na úzkou čarou protaženou ve směru SSV–JJZ s ostrými hranicemi. Skapy 57 a 58 vzdáleny 0,5 m JJZ od skapu 32 jsou již neaktivní, stejně tak na druhé straně prostoru u skapu Beránek je 1m V směrem skap 48, který taktéž neobsahuje žádný ze stopovačů. Prostor pozitivních skapů s jejich koncentracemi k 23.1.2008 ukazuje Obr.35.



Obr. 35 Znárodnění pozitivních skapů v okolí skapu E a jejich aktuální koncentrace v ng/l 23.1.2008.

Barvivo pyranin se vyskytovalo ve skapech 29, 30, Igelit u E, MK, E, Říp a E2 od 30. 3. 2007 do ledna 2008. Maximální koncentrace se pohybovala u všech pozitivních skapových míst okolo 50 ng/l. Přesnější stanovení tak nízké koncentrace metodou synchroscan na použitém přístroji není možné. Ostatní stopovače jako sulforhodamin B a rylux NT nebyly zjištěny v žádném vzorku, což dokládá, že skapová místa u E nejsou dotována od ZSZ.

Pyranin byl zachycen ve vzdálenosti 40 m ZSZ. od místa injektáže. Protože ani rylux NT ani sulforhodamin B nebyly zachyceny v žádném ze skapových místech, je zřejmé, že na lokalitě převažuje vertikální proudění nenasycenou zónou a stopovač se výrazněji nerozptyluje v horizontálním směru jako na jiných lokalitách (srov. Bottrel a Atkinson 1992, Kogovšek a Šebela 2004). Z uraninu vyplývá maximální odklon proudění od kolmice 24°, z pyraninu pak 30° (hloubka skapu pod terénem 72 m).

Povodí skapu E je možné na základě stopovací zkoušky vymežit následovně:

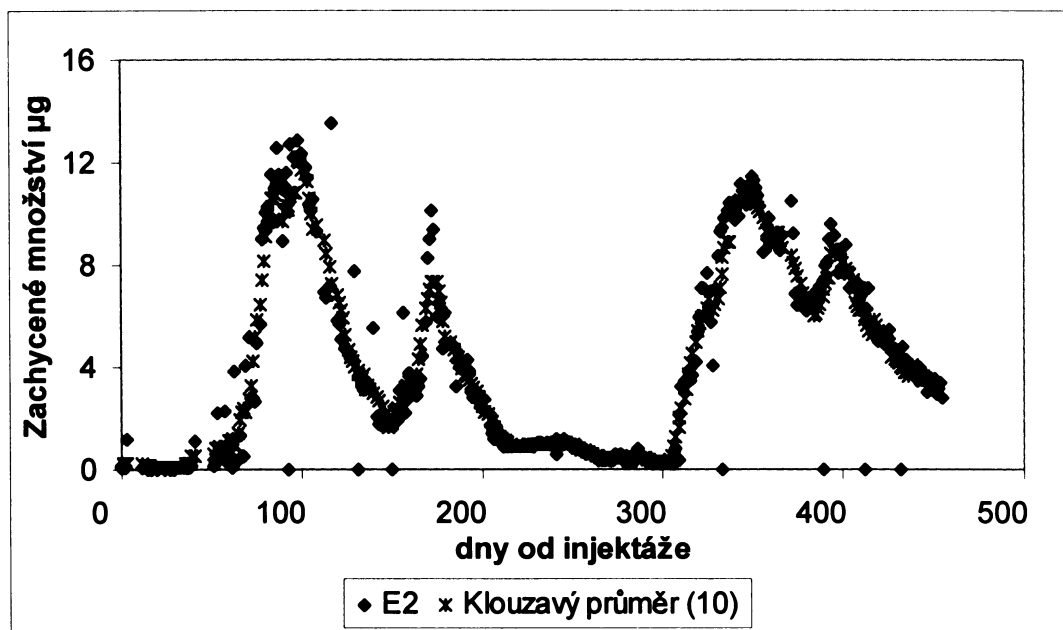
- 1) Do povodí skapu E a okolních skapů nezasahuje strmý skalnatý svah údolí Říčky (nepřítomnost sulforhodaminu B ve skapové vodě). Povodí končí max. 20 - 30 m zsz. od skapového místa. Povodí může být omezeno od zsz. již puklinou ve stropě jeskyňe.
- 2) Do povodí skapu spadají škrapová pole porostlá mladým lesem ve vzdálenosti 40 m vjv. (objevení pyraninu). Protože na škrapech lze předpokládat výrazně vyšší infiltraci než na okolních půdách, voda ze škrapů zřejmě v epikrasu přetéká laterálně i pod oblasti s půdním pokryvem, kde je dotace nižší.
- 3) Do povodí skapu spadá oblast přímo nad skapovým místem, jak dokládá objevení uraninu. Převážná část povodí se nachází zřejmě přímo nad skapovým místem do vzdálenosti cca 30 m mimo jiz. směr, kde díky škrapovým polím lze předpokládat vzdálenost až cca dvojnásobnou.

Pohyb stopovačů v okolí E ukazuje, že při proudění vody v nenasycené zóně nedochází k výraznější laterální migraci vody ve směru spádu vrstevních ploch směru 125/20. Vrstevní plochy jsou přitom v řadě oblastí zodpovědné za výraznou laterální migraci vod v nenasycené zóně (Smart a Friederich 1986). V případě Ochozské jeskyně je jejich sklon zřejmě příliš nízký. Podobně se proudění výrazněji neodchyluje ani ve směru spádu puklin P1 (285/70–85) ani P2 (10–30/80–90). Rozptýl stopovače nastal naproti tomu paralelně s puklinou směru P1 (285/70–85), která zřejmě predisponuje směr chodby Ochozské jeskyně v tomto místě.

7.6 Celkové množství zachyceného stopovače a hlavní trendy

Podle integrace koncentrace přes proteklé množství a čas (aplikace QtracerII) bylo za 1,5 roku sledování zachyceno pouze 0,005 % injektovaného množství uraninu. I v případě, že barvivo proniklo jen z jediného ze tří injekčních bodů je návratnost pouhých 0,015% (srov. Smart a Friederich 1986, Kogovšek a Šebela 2004). Celkově bylo na sledovaných skapových místech zachyceno 15,2 mg uraninu. Nízká návratnost stopovače je zřejmě způsobena především zachycením naprosté většiny barviva v imobilní podobě v nenasycené zóně (slepé póry, za přirozených podmínek neprotékané prostředí). Vysoká střední doba zdržení vody doložená přirozenými stopovači na skapu E (okolo 10 let podle tritia, freonů a SF6 - Vysoká a kol. 2006) nemůže být sama o sobě vysvětlením tak zásadních ztrát stopovače, protože nejméně 10% vody má dobu zdržení do 1 roku podle ^{18}O (Vysoká v přípravě) a je tak zřejmé, že nejméně 10% mobilního stopovače by již mělo být zachyceno. Na rozdíl od izotopů kyslíku však uranin bude podléhat v daleko větší míře difúzi do slepých pórů (řádově vyšší koncentrační spády pro uranin dosud v prostředí nepřítomný, než pro přirozené stopovače).

Protože je pravděpodobné, že naprostá většina stopovače byla trvale zachycena v nenasycené zóně, bude možné kvantifikovat dobu zdržení teprve po trvalému poklesu obsahu uraninu pod pozadí fluorescence.



Obr.36. Zachycené množství stopovače (uraninu) na skapu E2 v čase.

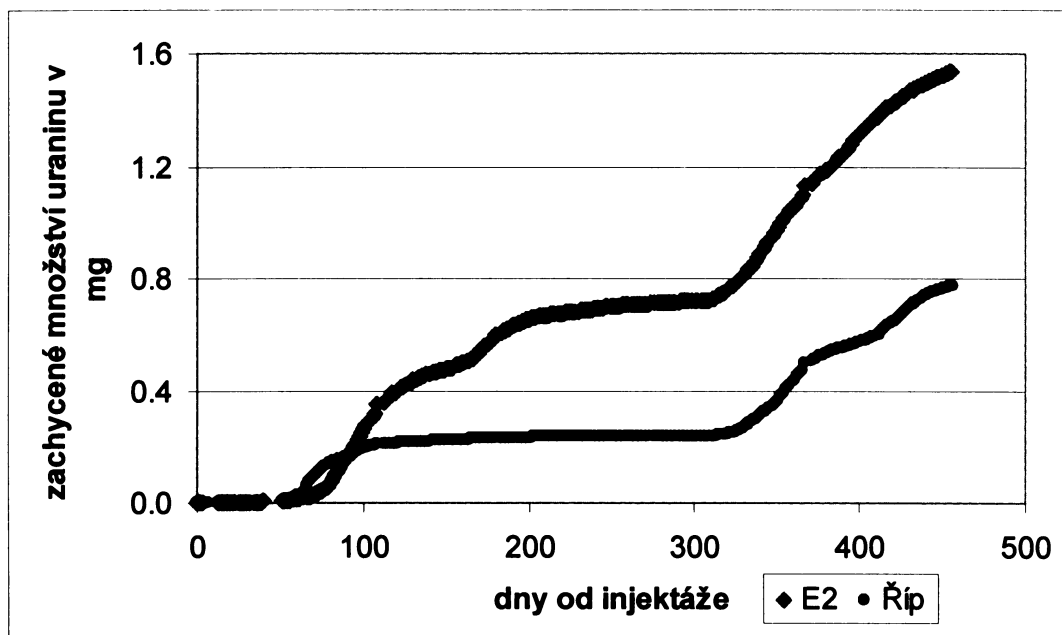
V roce 2007 na skapu E2 proběhly dvě události prudce zvyšující koncentrace uraninu ve skapu. Po jejich odeznění koncentrace klesala k minimálním hodnotám, které jsou v porovnání s nejnižšími hodnotami roku 2008 výrazně nižší. Množství zachyceného stopovače v jednotlivých obdobích od zahájení stopovací zkoušky do dubna 2008 shrnuje Tab. 16.

Tab 16. Množství stopovače v automaticky vzorkovaných skapech

interval dny	E2 % z celkového množství	Říp % z celkového množství
0-50	0.30	0.8
50-100	16.86	24.7
100-150	14.06	3.5
150-200	11.87	1.6
200-250	2.93	0.4
250-300	1.23	0.3
300-350	17.38	17.0
350-400	21.80	27.3
400-450	13.87	25.2

V roce 2007 bylo nejvíce stopovače zachyceno na skapech E2 a Říp mezi 50 až 100 dnem od injecktáže a to 16,8 respektive 24,7 %. Vůbec nejvíce stopovače bylo zachyceno na obou skapech mezi 350 – 400 dnem 21,8 a 27,3 %. V posledních třech obdobích (z devíti) bylo na skapu E2 zachyceno v součtu 53% z celkově zachyceného množství barviva. Na skapu Říp bylo za poslední tři období zachyceno dokonce 69,5 % z celkově zachyceného množství. Nárůst zachyceného množství je vidět na kumulativním grafu (Obr.37). Množství zachyceného uraninu je zásadně ovlivňováno intenzitou a dobou trvání dotace epikrasu (nejvyšší průtoky v jarním období), které maskují dlouhodobější trendy. Výrazné množství zachyceného uraninu v roce 2008 oproti 2007 nicméně ukazuje na zvýšení podílu vody s uraninem v základním odtoku skapu během roku 2008. Výsledky stopovací zkoušky jsou tak v souladu s výsledky přirozených stopovačů, které ukázaly dlouhou dobu zdržení vody v nenasycené zóně (Vysoká v přípravě).

Tab. 17. podává shrnutí maximálních koncentrací a průtoku včetně zachyceného množství stopovače na skapech s prokázanou přítomností uraninu. Nejvíce barviva bylo zachyceno na skapech typu Subcutaneous Flow (podobně jako u Smarta a Friedericha (1986)), tedy na skapu E a Beránek. Nejméně pak na skapech typu Seepage Flow (skap 29 a 30) a Vadose Flow (Říp a MK).



Obr. 37. Kumulativní graf zachyceného množství stopovače na skapech E2 a Říp do července 2008.

Tab. 17. Charakteristika skapů s prokázanou přítomností uraninu: C max: maximální koncentrace [ng/l], Q max – maximální průtok [l/hod], ZMS* – zachycené množství stopovače do 22.4.08 [mg],** nedostatek dat pro vyhodnocení, Typ – druh proudění dle Smarta a Friedericha (1986).

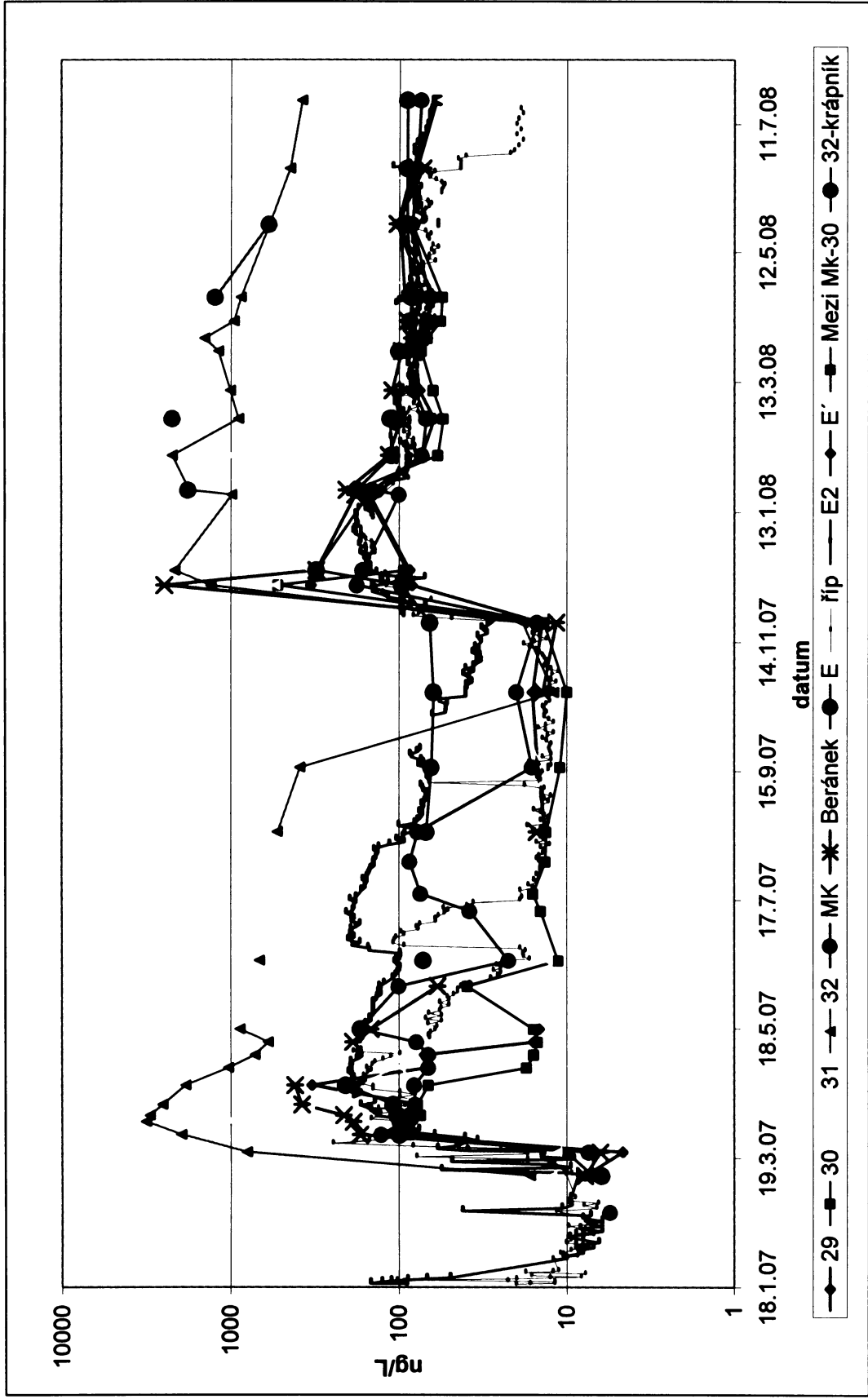
	C max [ng/l]	Q max [l/hod]	ZMS* [mg]	Typ
E2	200	2.9	1,4	Vad.F
E	310	31.7	2,1	Sub.F
E'	333	4.1	1,1**	Vad.F
Říp	244	5.2	0,7	Vad.F
Beránek	2456	21.4	5,5	Vad.F (Sub.F)
MK	178	4.9	0.65	Vad.F
Mezi MK-30	93	0.5	0,1**	Seep.F
32-krápník	3000	0.9	**	Seep.F
29	328	0.5	0,1	SD
30	525	0.6	0,2	Seep.F
31	995	1.3	1,6	SD
32	3000	1.1	2,9	SD

7.7 Průběh koncentrace uraninu v čase

Z maxim koncentrací stopovačů je zřejmé, že v roce 2007 došlo ke dvěma hlavním obdobím dotace epikrasu a to v březnu a začátkem července 2007. V roce 2008 (do července 2008), byla dotace prostředí větší. Započala v listopadu 2007 a pokračovala dále v lednu, březnu a květnu 2008.

Od 24.1.2007 byly odebrané vzorky na skapových místech Říp a E2 na přítomnost stopovačů negativní. Při zvýšení skapové aktivity 11.3.2007, tedy 57dní po injektáži, se objevuje barvivo s narůstajícím průtokem nejprve ve skapech 31 a 32 (srov. Kogovšek a Šebela 2004, Veselič a kol. 2001). Dne 16. 3. 2007 se uranin objevuje na skapu E2 a o dva dny později je přítomen na skapu Říp. Jeho koncentrace s časem rostou. Dne 26. 3. 2007 se objevuje pozitivní hodnota na Igelitu u E a také na skapu Strop. Při dalším odběru 30. 3. 2007 jsou již pozitivní další skapy: 29, 30, MK, Beránek a E. Až 18.5. se objevuje pozitivní hodnota na Zadním igelitu.

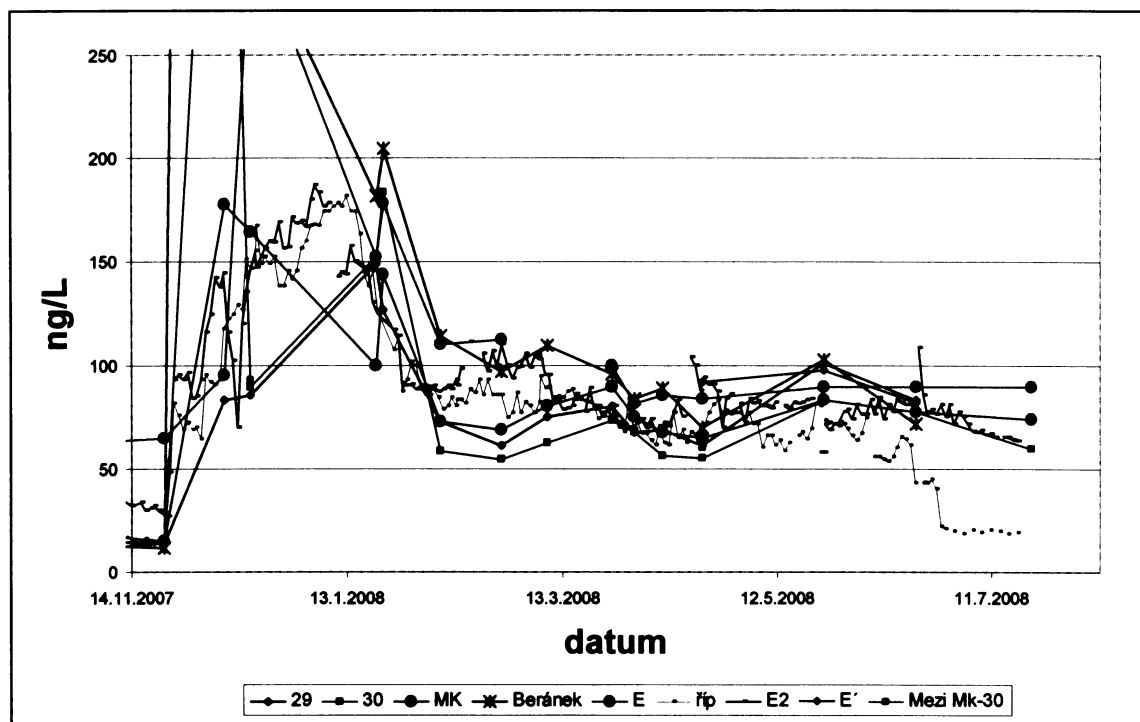
Na vybraných skapech se fluorescenční barviva uranin a pyranin objevují během nebo po zvýšených průtocích v měsíci březnu 2007 (srov. Veselic a Cencur Curk 2001; a Veselic a kol. 2001). Koncentrace uraninu se na jednotlivých místech výrazně liší (Strop × 32). Po maximální hodnotě koncentrace, která nastává v různém časovém odstupu od maximálního průtoku na jednotlivých skapech, dochází také k odlišnému průběhu vymývání stopovače. Skap 31 se i přes vysokou koncentraci a poměrně nízký průtok (stejně tak i skapy 29 a 30) rychle vymývají a již v květnu a červnu 2007 je přítomnost barviva překryta zvýšeným fluorescenčním pozadím. Stejně rychle se vymývají i skapy Beránek a Říp, které sice nedosahovaly nejvyšších koncentrací, ale v porovnání s ostatními skapy dosahovaly poměrně vysokého průtoku nad 5 l/hod. Odlišné chování ukazoval skap E2, který se po maximální koncentraci vymýval velmi pozvolna, stejně tak i skap E. V době, kdy již byla koncentrace na skapu Říp tak nízká, že ji nebylo možno prokázat (konec července 2007), na E2 se držela stále vysoká koncentrace uraninu okolo 100 ng/l. V obdobích nízkého průtoku na skapech v období červenec – listopad 07 se všechny skapy staly na přítomnost uraninu i jiných stopovačů negativní. Je tak pravděpodobné, že základní odtok sytící skapy v tomto období ještě neobsahoval uranin. Dokonce i na skapu E2 koncentrace uraninu klesla pod fluorescenční pozadí 40 ng/l. Dne 25.11.2007 se koncentrace uraninu na všech skapech zvedají nad fluorescenční pozadí vody (u E2 až 28.11., vzorek 25. a 26.11. má vysoké fluorescenční pozadí). Od tohoto okamžiku, jak je vidět na Obr.38, mají skapy E2, E, E', Beránek, Říp, MK, Mezi MK-30, 29 a 30 stejný průběh koncentrace uraninu se stejnými hodnotami, což je výrazný rozdíl oproti předcházejícímu období, kdy se hodnoty lišily. Skapová místa 31, 32 a 32-krápník, které se nachází JJZ od skapu E se od ostatních pozitivních skapů stále odlišují a to jak hodnotami koncentrací uraninu, které jsou o řád vyšší, tak průběhovou křivkou koncentrace. Tato skapová místa jsou patrně dotována z jiného zdroje o vyšší koncentraci stopovače.



Obr. 38. Průběh koncentrace uraninu od 18.1.2007 – 20.7.2008 na všech skapových místech, kde se vyskytoval uranin.

Na Obr. 38 a Obr. 44 je dále vidět, že v první polovině sledovaného období se skapy Říp a E2 chovají na první pohled odlišně. Zatímco ve skapu Říp docházelo k prudkému poklesu koncentrace uraninu, ve skapu E2 koncentrace klesala pozvolněji. Po dotaci epikrasu v listopadu 2007 se koncentrace uraninu i její kolísání v čase u obou skapů sjednotilo, což naznačuje, že oba skapy jsou napájeny ze stejného zdroje. Podobně je tomu zřejmě i u ostatních „homogenizovaných“ skapů od prosince 2007 (Obr.39).

Hodnoty koncentrací homogenizované skupiny skapů nejsou zcela totožné, což je pravděpodobně způsobeno míšením s vodou z dalších zdrojů (jiných přírodních cest) nebo rozdílnou dobou zdržení



Obr.39: Průběh koncentrace uraninu na skapových místech po homogenizaci v listopadu 2007. v prostorech po oddělení ze společné přírodní cesty.

7.8 Vztah mezi koncentrací uraninu, vydatností skapů a průnikem vody do epikrasu

Na řadě skapových míst je patrné, že maxima koncentrace uraninu korespondují s maximy vydatnosti (průtoku) skapů (příloha S2). Při detailním pohledu je zřejmé, že maximální koncentrace sledují maxima průtoků s určitým zpožděním.

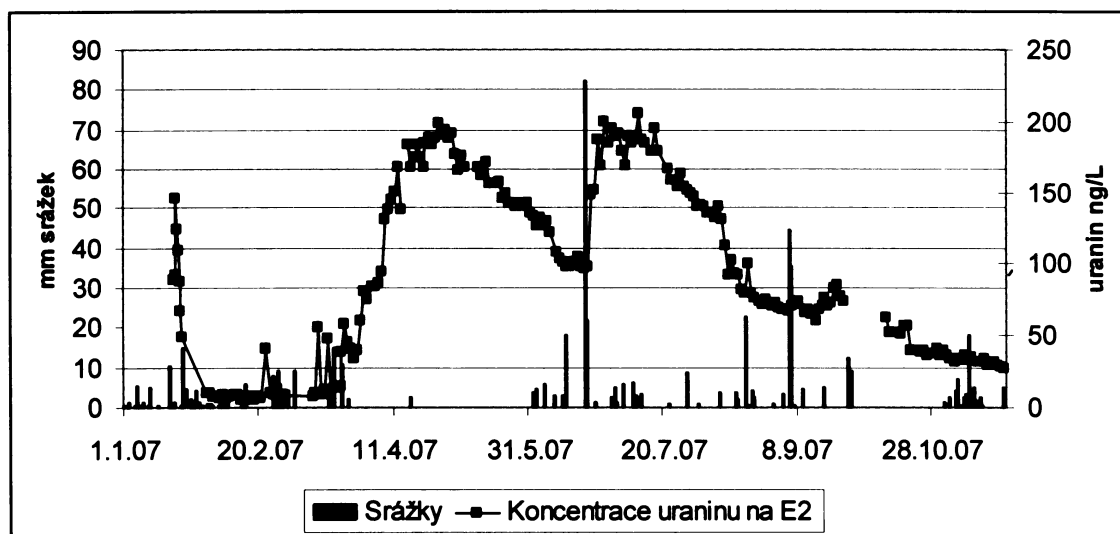
Na jaře 2007 nabývala většina skapů pozitivních na přítomnost uraninu (29, 31, Beránek, E) svého maxima koncentrace o 20 až 30 dní později než proběhl maximální průtok na skapu. Na skapu MK koncentrace nabyla svého maxima až 50 dní po maximálním průtoku (srov. Veselíc a Cencur Curk 2001). U skapů E, Říp a 32 bylo zpoždění výrazně menší (do 4 dnů; příloha S1). V červenci 2007 narostly koncentrace uraninu po zvýšení průtoku pouze ve skapech 31, MK, E2 a Říp. Na detailně pozorovaných skapech E2 a Řípu došlo k nárůstu 23. 6. v 9.00 a 24. 6. v 15.00 tedy již 45 a 74 hod po srážce (Obr.42). Čas objevení uraninu se tak časově shoduje s nárůstem průtoku skapu E2. Maximum koncentrace na E2 nastalo 4 dny po maximálním průtoku. V prosinci 2007 a v roce 2008 jsou maxima koncentrací na většině skapů (skapy 29 – 32, MK, Říp) spojena s maximálním průtokem. Na skapu

E2, kde je detailně měřen každých 20 minut průtok, je vidět, že průtok nastává 28.12.2007, ale koncentrace dosahuje maxima až 3.1.2008. Při výrazném nárůstu průtoku 25.1.2008 dokonce koncentrace uranu klesá. Po dalším maximu průtoku 12.2. nastává maximum koncentrace až 25.2.2008 (Příloha S2)

Jak je z výše uvedeného zřejmé, není nárůst obsahu uranu s průtokem způsoben změnou průtoku na skapovém místě.

7.8.1 Reakce koncentrace uranu na srážky:

Den před injektáží 18.1.2007 spadlo na lokalitě 10 mm srážek. V noci na 19.1.2007 spadlo 0,3 mm. Do objevení stopovače 12.3.2007 spadlo na lokalitě celkem 82 mm srážek o průměrné hodnotě 2-3 mm. Úhrn srážek je v příloze S4. Stopovač se objevil při zvýšené hydrologické aktivitě v březnu 2007, kterou způsobilo tání 3-5 centimetrů sněhu nad jeskyní, které bylo urychleno několika drobnými srážkami od 25.2. do 5.3. o hodnotách 4 - 10 mm o celkovém úhrnu 40,7 mm. Následoval dlouhodobý nárůst koncentrace, ve kterém nelze sledovat vliv jednotlivých srážek na změnu koncentrace. Srážky v měsíci červnu 2007 se na změně koncentrace neprojevovaly až do 21.6., kdy spadlo 80 mm a 22.6. dalších 20 mm. Po těchto událostech se zvedl na skapu E2 průtok i koncentrace uranu. Následující srážky v červenci a srpnu 2007 nijak výrazně průběh koncentrace uranu neovlivnily. Skapy nijak nereagovaly dokonce ani na 23 mm ze dne 20.8.2007. Koncentrace uranu stoupá až 16.9., přičemž 5.9. spadla výrazná srážka 44 mm. Obecně koncentrace uranu reaguje přímo pouze na prudké srážky o velké intenzitě a v době, kdy je půdní rezervoár v dostatečné míře saturován vlhkostí vodou.



Obr.40 Reakce koncentrace uranu na skapu E2 na srážkové události během roku 2007.

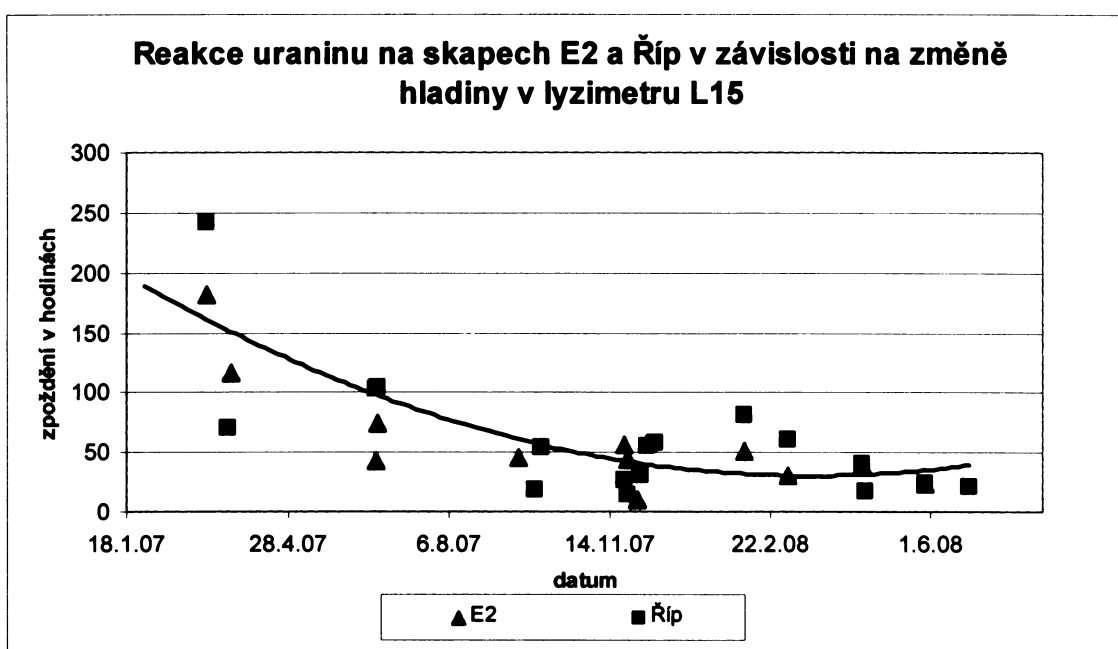
7.8.2 Reakce koncentrace uranu v závislosti na změně hladiny v L15

Pro určení do jaké míry je nárůst uranu způsoben vymýváním vody z epikrasu a půdy a s jakým zpožděním dosáhne tato voda jeskyně byly průběhové křivky koncentrace uranu srovnány s průběhem plnění lyzimetru L15 (viz metodika). Hladina v lyzimetru L15 reaguje na srážku se zpožděním minut, max. prvních hodin. Zatímco z L15 je k dispozici záznam s krokem 1 hod, odběr vzorků uranu byl prováděn po 30 hodinách. Pro správnější interpretaci byl tak zaznamenáván jak čas posledního odebraného vzorku-A, kdy ještě nebyla pozorována reakce koncentrace uranu na srážkovou událost (změna hladiny v L15) tak i čas odběru vzorku B, kdy již byla prokazatelná reakce koncentrace uranu ve skapu zaznamenána (zvýšená koncentrace uranu). Výsledky shrnuje Tab. 18.

Tab. 18: Sloupce: Počátek plnění L15 - kdy došlo k náhlému zvýšení hladiny v L15, U –zvýšení hladiny (M – malé, S – střední, V – velké, P – plynulý nárůst), Q – průtok v danou dobu na příslušném skapu, A čas od navýšení hladiny v L15 po poslední posledního neovliv. odběr (hod), B – čas od zvýšení hladiny v L15 po první odběr s prokazatelným navýšení uraninu (hod), NR – bez reakce uraninu na zvýšení hladiny v L15, ND chybí data.

Počátek plnění L15	U	E2	E2	E2	E2	Říp	Říp	Říp
		A	Qa	B	Qb	A	B	Qb
29.1.2007 10:00	V			NR			NR	
27.2.2007 19:00	M			NR			NR	0.1
28.2.2007 12:00	S			NR			NR	
1.3.2007 17:00	M			NR			NR	
3.3.2007 21:00	S			NR			NR	
8.3.2007 14:00	S	80	0.9	182	1.6	212	242	2.1
21.3.2007 20:00	S			47,0	2.4		71	2.2
23.3.2007 16:00	V	87	0.5	117	0.4		53,0	3.0
18.4.2007 22:00	P				2.1			2.3
21.6.2007 14:00	V	13	0.7	43	0.7	73	103	0.8
22.6.2007 18:00	S			75	0.6		105	0.8
20.8.2007 15:00	V		NR				NR	0.2
24.8.2007 15:00	S		0.1		0.1		NR	0.3
18.9.2007 12:00	M	17	0.3	47	0.3		NR	
28.9.2007 10:00	S			ND			19	0.1
3.10.2007 4:00	S			ND			54	
23.11.2007 13:00	M			57	0.1		27	0.1
25.11.2007 7:00	S	15	0.1	45	0.1			
1.12.2007 17:00	S		1.0	11	1.6		NR	0.1
3.12.2007 9:00	S					1	31	0.1
7.12.2007 8:00	S			59	1.3	26	56	
12.12.2007 6:00	M					28	58	0.2
6.2.2008 13:00	V			51	2.5	51	82	1.4
3.3.2008 22:00	S	1	2.2	31	2.2	31	61	
19.4.2008 19:00	M	13	0.9	41	1.0	13	41	0.9
22.4.2008 1:00	S			NR			17	2.0
29.5.2008 12:00	S			25	1.6		25	1.4
25.6.2008 20:00	V			20			22	1.3

V prvních 50 dnech od injekeční se barvivo v detailně sledovaných skapech nevyskytovalo, přičemž proběhlo 5 plnění lyzimetru - odtoků z půdy do epikrasu. Teprve po plnění L15, které začalo 8.3. ve 14:00 se na skapu E2 po 182 hodinách a na skapu Říp až po 242 hodinách objevily první stopy uraninu. Po další větší dotaci epikrasu 23.3. v 16:00 se zvedá koncentrace na E2 po 117 hodinách. V červenci se zpoždění na skapu E2 zmenšuje již jen na 45 a 72 hodin. Na skapu Říp je zpoždění větší - 105 a 103 hodiny. Od září 2007 se zpoždění na E2 pohybuje v rozmezí 40 - 60 hodin. U skapu Říp je zpoždění 60 – 80 hodin. V květnu 2008 je zpoždění reakce na obou skapech již jen 25 hodin. K nárůstu koncentrace uraninu ve skapech nedocházelo při každém nárůstu hladiny v L15. Reakce nenastávala např. během srpna, září a října 2007), tedy v době, kdy je půda a svrchní epikras vysoušen (vysoký výpar a transpirace). Voda, která v tomto období přichází z půdy je zcela využita na doplnění zásob vody v půdě a snad i nejmělkším epikrasu. K dotaci odvodňovacích cest v tuto dobu nedochází.



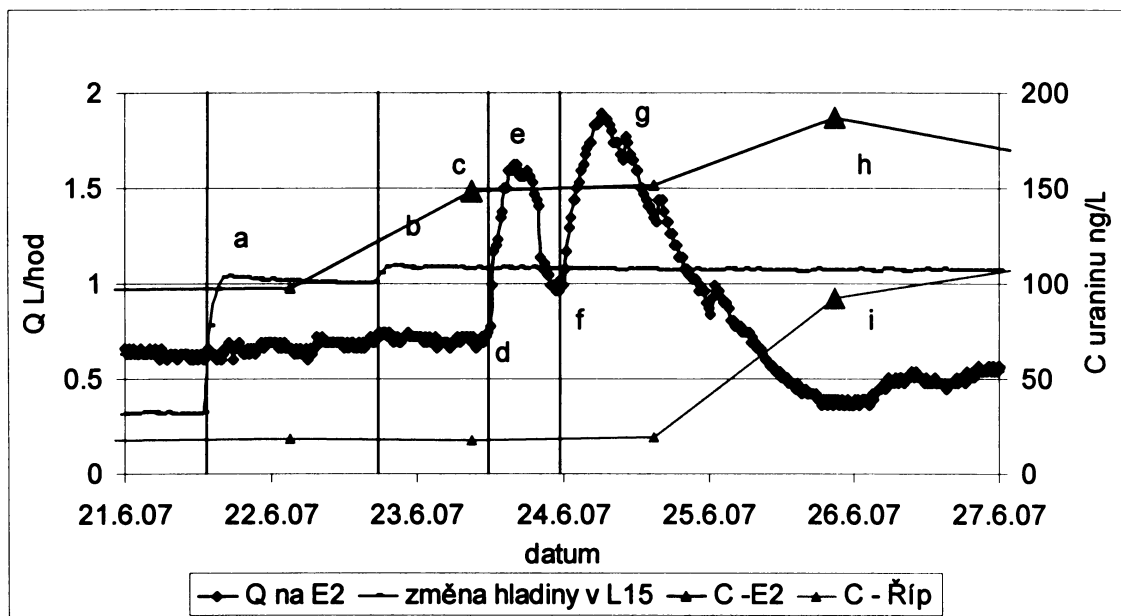
Obr.41. Zpoždění reakce uraninu na skapu E2 a Říp na pohyb hladiny v lyzimetru L15 v hodinách.

Obr 41. ukazuje vztah mezi zpožděním hydraulické reakce L15 a nárůstem koncentrace uraninu na skapech E2 a Říp od počátku stopovací zkoušky do současnosti. Z obrázku je jasně patrný postupný pokles zpoždění průniku stopovače za průnikem vody do epikrasu během roku 2007. V malé míře lze stejný proces sledovat i v roce 2008. Zpoždění je možné interpretovat tak, že po injekeční musel uranin nejprve proniknout epikrasovým rezervoárem. Pokles doby zdržení v roce 2008 pak naznačuje, že po zimním období, kdy epikras není vůbec dotován je část puklin drenována a prostředí je tak během jara postupně saturováno, což mírně zvyšuje rychlost šíření stopovače.

Doba postupu stopovače je velmi blízká době šíření hydraulického rázu nenasycenou zónou (desítky hodin). Voda tak zřejmě proudí s volnou hladinou (v napjatém režimu se hydraulický ráz šíří daleko rychleji než částice vody/stopovače).

Z času zpoždění nárůstu uraninu za srážkovou událostí (viz Obr. 42) lze po vynásobení průtokem skapového místa odhadnout objem vodosvodné cesty, která napájí skapové místo. U E2 se jedná o objem pouhých 31 l ($0,7 \text{ l.hod}^{-1} \times 45 \text{ hod}$). U skapu Říp 23 l ($0,23 \text{ l.hod}^{-1} \times 103 \text{ hod}$) (viz příloha S2). Objem se týká vlastní sestupné dráhy pod zónou epikrasu (přesněji pod místem, kde se do přírodní

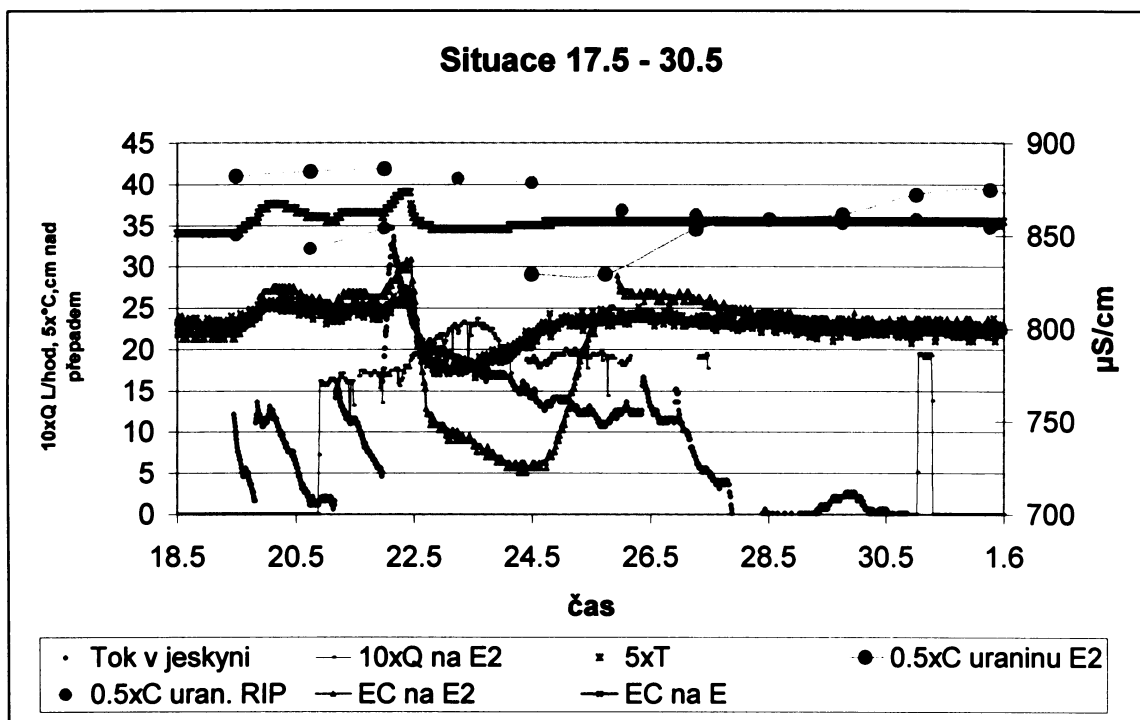
cesty přimíchává voda s vyšším obsahem uraninu). Zvodeň v epikrasu tvořená sítí puklin má objemy zřejmě řádově vyšší, jak je patrné ze značné doby zdržení podle stabilních izotopů (Vysoká v přípravě). Vodovodné cesty si tak lze představit jako korozí rozšířené pukliny s velmi malým saturovaným objemem, kterými voda stéká s volnou hladinou. Za normálních okolností jsou zřejmě bez vody.



Obr.42: Reakce uraninu na změnu hladiny v L15 na skapu E2 a Říp. Body: a – 1. odtok vody z půdy, b – 2. odtok z půdy, c – nárůst koncentrace uraninu na E2, d – nárůst průtoku na E2, e – maximum průtoku na E2, f – 2. nárůst průtoku na E2, g – 2. maximum průtoku na E2, h – navýšení koncentrace na E2, i – reakce koncentrace na Říp. Detailní rozbor situace v příloze S3.

7.9 Reakce EC, Q a koncentrace uraninu na skapu E2 a E

Zajímavá situace nastává na skapech E a E2 v květnu 2008 (Obr.43). Po silných srážkách bylo ve dnech 18.5., 19.5., 20.5. a 21.5. tlakovým čidlem umístěným v řečišti jeskyně zaznamenáno vniknutí povrchových vod do Ochozské jeskyně. V letních měsících vnikuvší voda ovlivňuje teplotu vzduchu v jeskyni (Kamas a kol. 2008), což je doloženo nárůstem teploty na záznamu teplotního čidla umístěného na skapu E. Na zvýšenou teplotu vzduchu reagují čidla měřící konduktivitu vody na skapech. S narůstajícím průtokem na skapu E2 (21.5. ve 21:51) dochází k propadu elektrické vodivosti (EC) vody o 30 $\mu\text{S}/\text{cm}$, což činí propad cca o 5%. Stejný pokles EC je pozorován i na skapu E (21.5. ve 22:51). Změna EC po návrat k vyrovnaným hodnotám trvala na E2 215 hodin a na skapu E 157 hodin. Koncentrace na skapu E2 byla 21.5. v 9:51 82 ng/l, z technických důvodů chybí odběr ze dne 22.5., a 23.5. v 23:45 koncentrace poklesla na 50 ng/l, pokles je patrný i na dalším odběru 25.5., návrat koncentrace k původním hodnotám nastal až s ustáleným nižším průtokem 26.5. (58 ng/l). Maximum koncentrace nastává až 3.6. (81 ng/l). U skapu Říp koncentrace reaguje odlišně. Již 22.5. v 17:45 se koncentrace zvedá na 81 ng/l a průběh koncentrace je poté stálý.



Obr.43 reakce měřených fyzikálních a chemických parametrů na skapu E, E2 a Říp při hydrologické události v květnu 2008. EC [$\mu\text{S}/\text{cm}$], Q [l/hod] a T [$^{\circ}\text{C}$] na skapu E2 a E spolu s koncentrací uranu na E2 a skapu Říp, Tok v jeskyni - změna vodní hladiny v řežišti jeskyně.

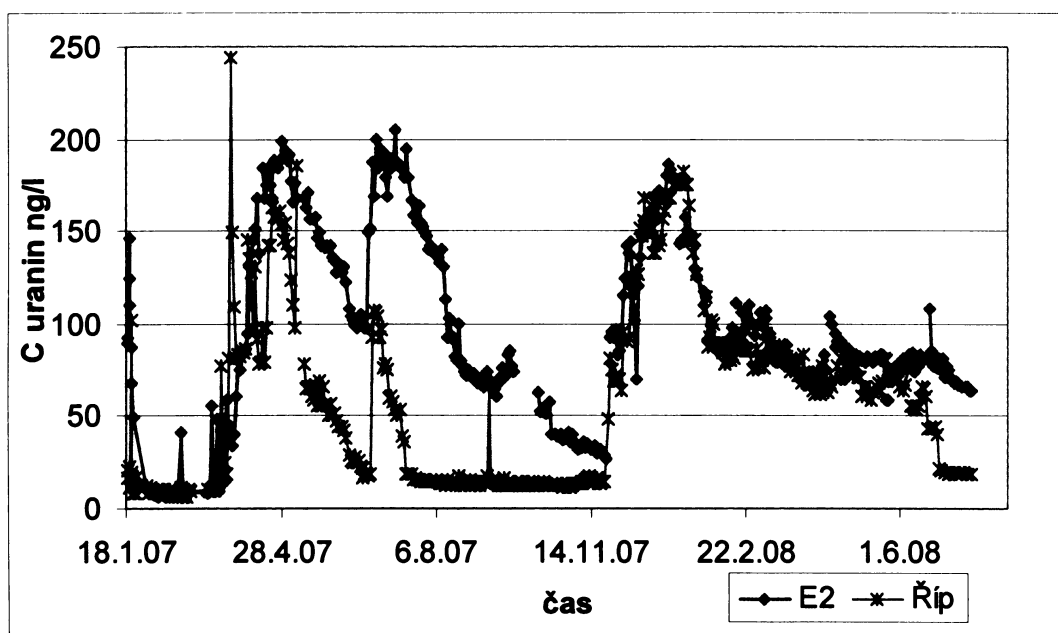
Nárůst koncentrace uranu na skapu E2 není vázán na rychlý průnik vody ze srážek a půdy, který prudce zvedá průtok na skapu a díky nízké mineralizaci vody ovlivňuje EC skapové vody na E i E2. Teprve později se objevuje nárůst koncentrace uranu. U skapu E2 patrně došlo k tomu, že přísun nové vody neobarvené uraninem naředil vodu trvalého odtoku, která je zdrojem uranu pro skap E2, čímž došlo k poklesu koncentrace uranu krátce po zvýšení průtoku a poklesu EC na skapu. Jakmile se podmínky vrátili k normálnímu stavu, došlo k nárůstu uranu na původní hodnoty s nevelkým maximem. U skapu Říp došlo k nárůstu koncentrace zároveň s narůstajícím průtokem, což navazuje na trend z roku 2007, kdy koncentrace kopíruje průtok na skapu (Příloha S1). U skapu Říp je barvivem zasáhnuta cesta, která se aktivuje pouze za vysokých hydrologických stavů.

7.10 Konceptuální model epikrasu na základě stopovací zkoušky

Z dosavadního průběhu stopovací zkoušky lze odvodit několik zásadních rysů:

-v roce 2007 byly i na blízkých skapech velmi rozdílné koncentrace uranu, ty se navíc prudce měnily v čase (příloha S2)

-při dotacích epikrasu (tj. událostech, kdy srážková voda či vytlačená voda z půdy hydraulicky vyvolala zvýšení odtoku z epikrasu - zvýšení vydatnosti skapů) docházelo k nárůstu koncentrace uranu.



Obr 44. Průběh koncentrace uraninu na skapech Říp a E2

-v období mimo dotace byl uranin na skapu E2 a Říp vymýván a to se třemi různými směnicemi vymývání (příloha S2, Obr S11): nejprve poměrně pomalu, potom velmi prudce a konečně znovu pomaleji s trendem, který se nemění po řadu měsíců. První dvě směnice (pomalé vymývání při vyšší koncentraci uraninu omezené prudkým pádem koncentrace) zviditelňují odvodnění mělkého epikrasového rezervoáru se střední průtočností a poměrně malou kapacitou (Bruthans ústní sdělení). Doba trvání odtoku z rezervoáru je 30 až 40 dní.

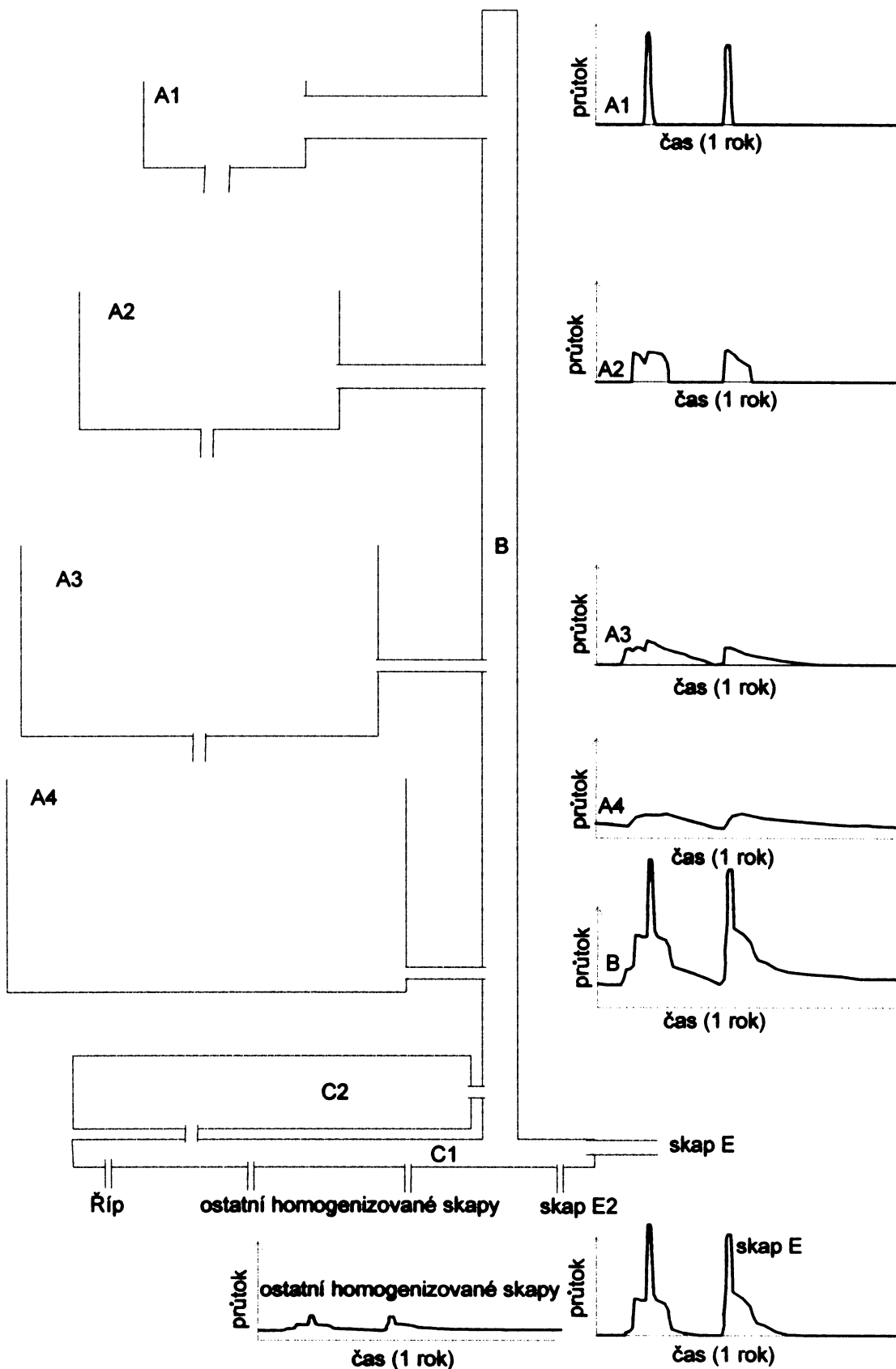
-trvalý mnohaměsíční pokles směnice S1 (příloha S2) pak představuje odvodnění rozsáhlejšího epikrasového rezervoáru s malou průtočností, ale velkým objemem. Tento rezervoár byl v případě skapu E2 v roce 2007 výrazně ředěn vodou bez obsahu fluoresceinu a koncentrace tak v čase klesala. Naopak v roce 2008 již byl podíl množství vody bez uraninu v epikrasu malý a k poklesu koncentrace uraninu v čase výrazněji nedocházelo.

-v roce 2008 naopak lze u všech skapů s výjimkou 31 a 32 sledovat prakticky shodné koncentrace uraninu, což ukazuje na stejný zdroj vody s homogenizovaným obsahem uraninu. Zatímco u skapu E2 lze sledovat napájení z tohoto homogenizovaného zdroje již v dubnu 2007 u ostatních skapů k tomu dochází se zpožděním 5 až 9 měsíců. Integrací průtoku přes tato období lze získat objem vody v individuálních sestupných cestách od homogenizovaného rezervoáru po skapová místa. Objemy činí 0.02–0.5 m³ viz Tab.19.

Tab. 19. Objemy sestupných cest jednotlivých skapů [m³]

Skap	E	E2	Říp	Beránek	MK	29	30	31	32
Vcest m ³	>0.49	0.09	0.15	>0.42	0.21	0.02	0.08	0.06	0.03

-v květnu 2008 bylo zachycena událost, kdy propad vodivosti na E a E2 byl spojen s propadem koncentrace uraninu ve skapu E2 po dobu cca 200 hod. Propady konduktivity byly zachyceny již mnohokrát v minulosti a jsou vázány na výrazné zvýšení průtoku skapu E (viz Obr.43 dále např. Himmel 2004, Vysoká v přípravě). Krátkodobý propad konduktivity a konc. uraninu zviditelňuje přítoky z nejmělkého rezervoáru tvořeného půdou /mělkým epikrasem. Ten má nejvyšší průtočnost a minimální objem a je aktivní po dobu několika dnů po výrazných táních sněhu a srážkách.



Obr. 45. Model studované nenasycené zóny nad skupinou homogenizovaných skapů podle stopovací zkoušky. Grafy ukazují předpokládaný průběh průtoku z jednotlivých rezervoárů do vodosvodné cesty B i ve skapech..

Pro lokalitu jsem ve spolupráci se školitelem sestavil konceptuální model (Obr. 45): Jedná se o nejjednodušší analog přírodního systému, který splňuje následující podmínky:

- hydraulické chování modelu odpovídá zhruba zjištěnému hydraulickému chování skapů
- průběh koncentrace uraninu na jednotlivých skapech v čase lze modelem vysvětlit a to jak pro období před tak i po homogenizaci
- model je v souladu s údaji z přirozených stopovačů
- model není v protikladu s dalšími informacemi o lokalitě

Model se týká pouze homogenizované skupiny skapů. Reálný systém může být a zřejmě i je složitější, zpřesnění modelu a jeho verifikace bude možná po dalším sledování koncentrace uraninu v čase.

Zjištěné změny průtoku a koncentrace uraninu v čase lze vysvětlit pomocí kaskády rezervoárů:

A1) Rezervoár v nejmělkším epikrasu.

Rezervoár má jen malý objem avšak velkou průtočnost a stává se aktivní jen několikrát v roce po dobu několika dnů při táních sněhu a výrazných srážkách. Aktivita rezervoáru je ostře omezena v čase (prudké zvýšení a pád průtoku). Na skapu E a E2 (ostatní nesledovány) se projevuje přítok z tohoto rezervoáru propadem konduktivity až o několik procent.

Rezervoár byl obarven ihned při injeztáži a částečně jím pronikla voda následkem injeztáže do vodosvodných cest. V květnu 2008 byl již uranin z aktivních zón rezervoáru částečně vymyt což se projevilo na krátkodobém propadu uraninu na E2 ve stejné době, kdy přechodně klesla i konduktivita (Obr. 43).

Tento rezervoár je odpovědný za tzv. průvaly na E popisované Himmelem (1993, 1999, 2000) (náhlé a ostře ohraničená období vysoké intenzity průtoku na skapu E. Objem rezervoáru lze odhadnout na první m^3 podle průtoku skapu E a doby trvání průvalů (Vysoká v přípravě).

A2) Rezervoár v mělkém epikrasu.

Aktivita rezervoáru je zviditelněna prvními dvěma směrnicemi koncentrace uraninu (Příloha S2, Obr. S14). Rezervoár je aktivní po několik týdnů po srážkových obdobích a stejně jako v případě prvního rezervoáru jeho aktivita ustává prudce (druhá směrnice poklesu obsahu uraninu). Objem rezervoáru lze zhruba odhadnout na vyšší jednotky až první desítky m^3 podle průtoku skapů.

A3 a A4) Rezervoáry v hlubším epikrasu

Aktivita rezervoárů je vyšší měsíce až kontinuální. Na rozdíl od vyšších rezervoárů se zde koncentrace uraninu zvyšuje skokově vždy při období infiltrace z vyšších rezervoárů a dotace z půdy. Při velkých objemech rezervoáru trvá průchod uraninu rezervoáry vyšší měsíce až roky. Obsah uraninu zde není homogenizovaný, ale postupně (skokově po obdobích doplnění) se zvyšuje. Objem rezervoáru je vyšší desítky m^3 až první stovky m^3 podle střední doby zdržení skapové vody a efektivní infiltrace (Vysoká v přípravě).

Je pravděpodobné, že uranin dosud nezasáhl celou spodní kaskádu rezervoárů a průběh koncentrace uraninu v těchto rezervoárech se bude výrazně měnit v čase i v budoucnu

B) Vodosvodná cesta

Na základě homogenizace koncentrace a kolísání koncentrace v čase předpokládáme u „homogenizované“ skupiny skapů, že jsou dotovány jedinou vodosvodnou cestou. Tato cesta začíná v epikrasu a protíná hlubší část nenasycené zóny až těsně ke skapovým místům. Zde je cesta zatěsněna sintrem, který funguje jako tenký avšak velmi málo propustný izolátor. Na základě zhruba stejné rychlosti šíření hydraulické odezvy a uraninu předpokládáme ve vodosvodné cestě proudění s volnou

hladinou vody. Objem vody ve vodosvodné cestě je velmi malý a dosahuje jen desítek, maximálně stovek litrů. Vodosvodná cesta tak tvoří cestu velmi rychlé hydraulické reakce a rychlého sestupného proudění při zanedbatelné kapacitě.

C) Zavěšená zvedň nad sintrovým izolátorem

Těsně nad stropem jeskyně je voda zadržována nad nepropustnými sintry. Tlak zde dosahuje za vyšších vodních stavů min. několik m vodního sloupce jak je zřejmé z tlakového výstřiku na E (Vysoká v přípravě). V tomto místě se rozděluje hydraulická odezva do skapu E, který funguje jako povodňový přepad kam odtéká většina vody za vysokých vodních stavů, který je však za nízkých stavů bez proudění, a ostatních skapů, které jsou z velké části aktivní celoročně avšak s menší intenzitou. Objemy tohoto rezervoáru lze odhadnout na několik m³ a to jako sumu objemů vody, která z jednotlivých skapů otekla před okamžikem homogenizace (viz kap. 7.7 a Tab.19). Odlišné chování detailně monitorovaných skapů E2 a Říp ukazuje, že tento rezervoár musí sestávat z několika nezávislých cest, které jsou aktivovány za různých vodních stavů. Již několik měsíců po srážce pronikal uranin do skapů při vyšších průtocích (cesta C1) avšak teprve v prosinci 2007 došlo k homogenizaci rezervoáru C2. Od té doby jsou již průběhy a koncentrace uraninu ve všech skapech velmi podobné.

7.11 Průtoky skapů sledovaných během stopovací zkoušky

7.11.1 Kategorizace skapů podle maxima a variability průtoku

Na vzorkovaných skapových místech (stopovací zkouška) byly získány řady průtoků s měsíční periodicitou měření, v řadě případů období zvýšené skapové aktivity i zahuštěnou.

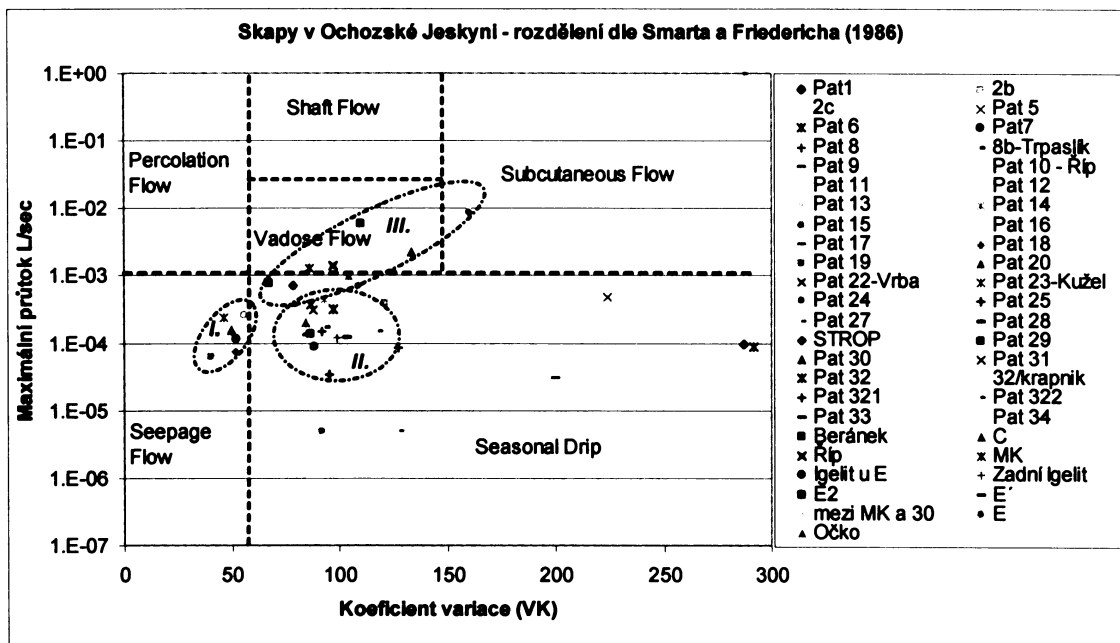
Jednotlivá skapová místa se během pokusu výrazně odlišovala mírou variability (koeficient variability), maximálními hodnotami průtoku a také průběhovými křivkami průtoku po jednotlivých hydrologických událostech (vysoké a nízké vodní stavy). Vzorkované skapy lze dle maximálního průtoku a koeficientu variability (smoch/průměr) rozdělit do několika skupin (Smart a Friederich 1986)

Sledovaná skapová místa spadají do čtyř kategorií dělení – viz Obr. 46. Skapy s nízkým vyrovnaným průtokem se řadí do kategorie Seepage Flow (např. Kužel, skapy 18, 19, 29 a 30). Do početné skupiny Seasonal Drips patří skapy s vysokým variačním koeficientem a nízkými až středními hodnotami Q max. Patří sem např. skapy 21, 22, 31, 32. Do kategorie Vadose flow patří skapy s vyšším Q max a středními hodnotami koeficientu variace. Sem patří skapy MK, Říp, E'. Do poslední kategorie (Subcutaneous Flow) patří skapy s extrémně vysokým koeficientem variace a až 100x vyšším Q max než u skapů typu Seepage Flow, kritéria splňuje pouze skap E.

Skap E2 je vedlejší cestou skapu E, který při vysokých vodních stavech odvádí většinu vody. Po zbylou dobu je skap E neaktivní, zatímco skap E2 je i při suchých obdobích aktivní a vysychá jen zřídka. To, že je E2 jen vedlejší vodosvodnou cestou v komplexu skapu E stahující většinu vody (popsáno Himmelem 1999 a Vysokou v přípravě) způsobuje, že skap E2 dosahuje maximálního průtoku pouze 2,8 - 2,9 l/hod a v grafu je skap umístěn na hranici kategorie Seasonal Drips a Vadose Flow. Chováním však spadá do kategorie Vadose Flow. Rozdělení všech sledovaných objektů do hydrologických kategorií dle Smarta a Fridericha (1986) poskytuje Tab. 20

Tab.20. Souhrn statistických parametrů VK- variační koeficient (smodch/průměr), Q – max. [l/hod] maximální naměřený průtok, Typy skapu dle dělení Smarta a Friedericha (1986)

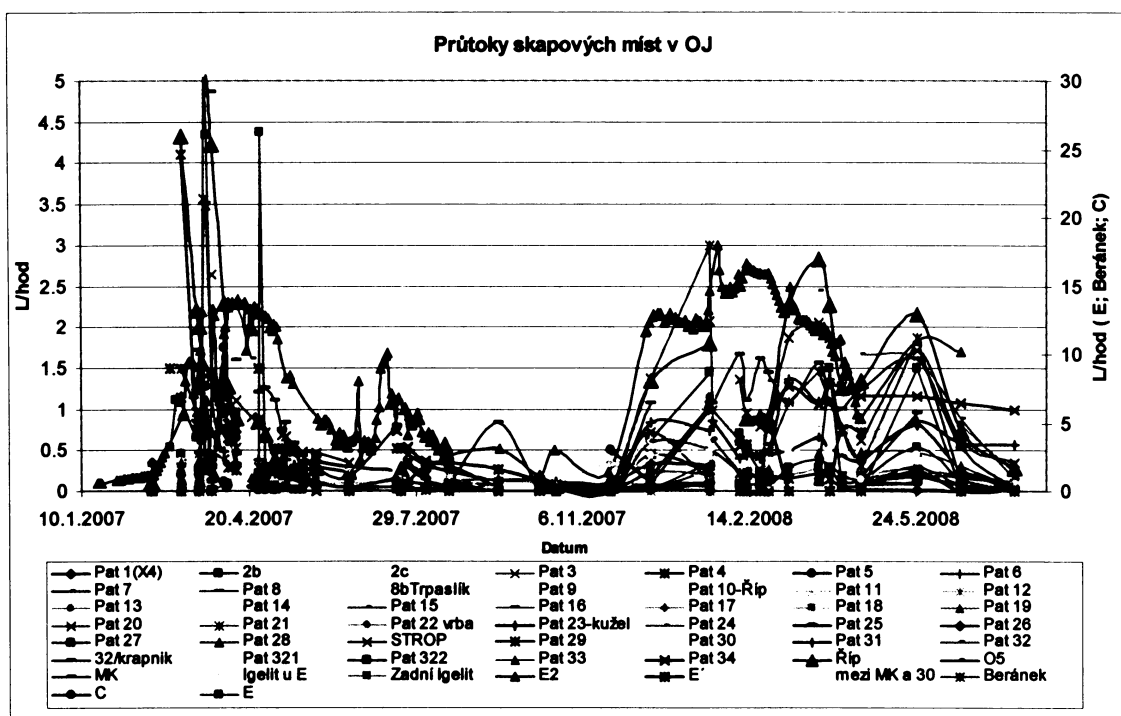
Skap	VK	Q-max.[l/hod]	Typ skapu	Skap	VK	Q-max.[l/hod]	Typ skapu
Pat 1	287	0.36	SD	Pat 25	95	0.13	SD
2b	121	1.44	SD	Pat 26		0.00	SD
2c	103	0.76	SD	Pat 27	128	0.02	SD
Pat 3			SD	Pat 28	103	0.43	SD
Pat 4			SD	STROP	78	2.64	(Vad.F)
Pat 5	224	1.74	SD	Pat 29	86	0.50	SD
Pat 6	292	0.32	SD	Pat 30	50	0.57	Seep.F
Pat 7	89	0.32	SD	Pat 31	87	1.37	SD
Pat 8	127	0.31	SD	Pat 32	97	1.12	SD
Trpaslik	93	0.63	SD	32/krápník	56	0.95	Seep.F
Pat 9	79	1.31	SD	Pat 321	92	0.54	SD
Pat 10	97	5.20	Vad.F	Pat 322	118	0.54	SD
Pat 11	51	0.41	SD	Pat 33	85	0.49	SD
Pat 12	141	0.02	SD	Pat 34	59	1.29	Seep.F
Pat 13	224	0.00	SD	Pat 35	105	0.53	SD
Pat 14	93	1.62	SD	Pat 36	87	0.32	SD
Pat 15	92	0.02	SD	Beránek	110	21.43	Vad.F
Pat 16	71	0.14	SD	C	134	8.34	Vad.F
Pat 17	200	0.11	SD	Říp	97	5.20	Vad.F
Pat 18	51	0.27	Seep.F	MK	86	4.86	Vad.F
Pat 19	40	0.23	Seep.F	Igelit u E	52	0.41	SD
Pat 20	84	0.73	SD	Zadní Igel	99	0.43	SD
Pat 21			SD	E2	67	2.90	Vad.F
Pat 22	87	1.15	SD	E	165	31.75	Sub.F
Pat 23	46	0.86	Seep.F	E'	124	4.10	Vad.F
Pat 24	109	2.45	(Vad.F)	meziMK-30	42	0.45	Seep.F



Obr. 46. Rozdělení vzorkovaných skapů do skupin podle Smarta a Friedericha (1986)

7.11.2 Průběh průtoku skapů v čase

Ve sledovaném období od ledna 2007 do července 2008 lze na průběhových křivkách průtoků jednotlivých skapových objektů pozorovat několik období zvýšené skapové aktivity. První období je od března 2007 do května 2007, druhé v červnu 2007 až červenci 2007. Následuje období sucha, kdy jsou aktivní pouze skapy kategorie Seepage Flow (např. Kužel, 18, 19 a 34) E2 a Říp. Poté nastává nejdelší období vysokých skapů a to od prosince 2007 do dubna 2008 s lokálními maximy v lednu a březnu 2008. V květnu 2008 je pozorován mírný nárůst průtoků na několika skapových místech. Obecně dále až do července 2008 skapová aktivita plynule odeznívá (Obr. 47, taktéž příloha P1).



Obr 47. Průběh průtoků na všech sledovaných skapech při stopovací zkoušce od 18.1.2007 do 20.7.2008.

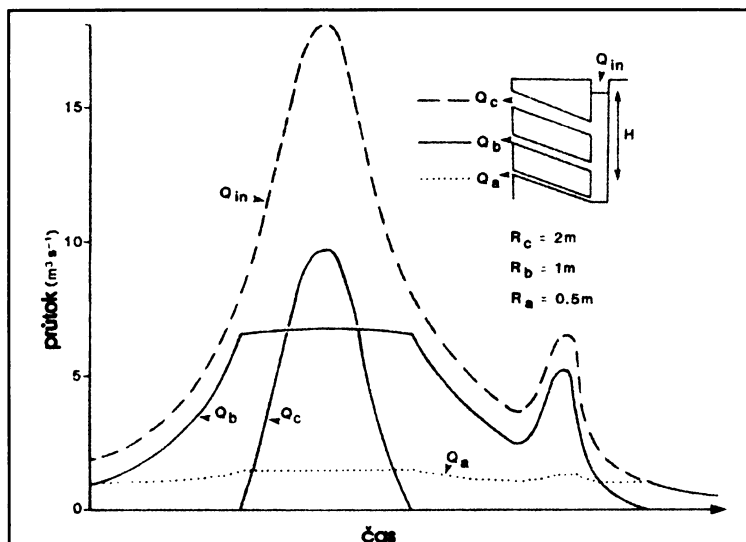
7.11.3 Vztah mezi kategorizací skapu podle průtoku a původem vody

Diagram Smarta a Friedericha (1986) navozuje dojem, že umožňuje podle maxim a variability průtoku skapového místa v čase určit původ vody (voda z šachet, vadózní proudění apod.). Tato představa je však mylná. Lze jasně doložit, že průtok je určitým ukazatelem charakteru proudění a zdroje vody pouze za předpokladu, že nedochází ke štěpení hydraulické odezvy (Ford a Wiliams 1989).

Jinými slovy, že nikde v systému nad měřeným skapem se voda nerozděluje do dvou cest s velmi odlišným průtočným průřezem.

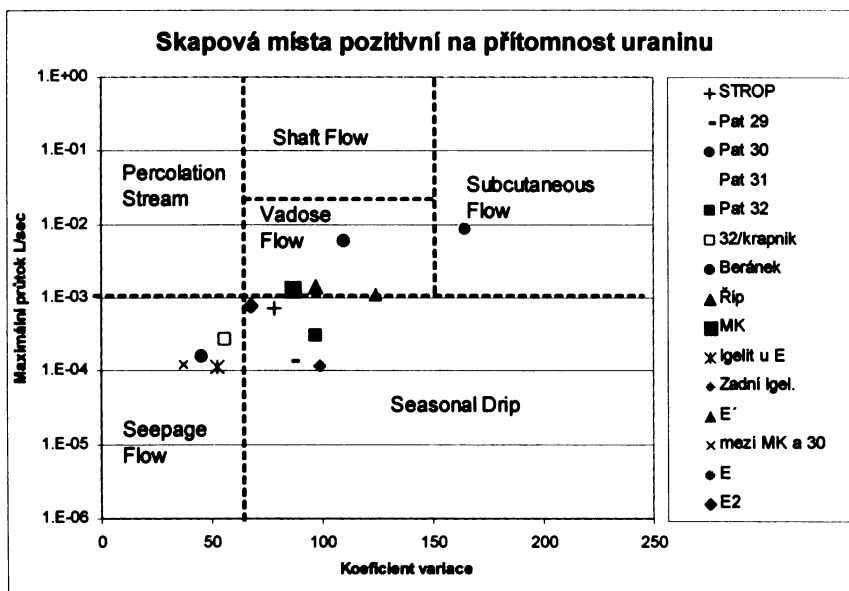
Pokud vezmeme extrémní příklady: a) skap A s prakticky neměnným průtokem v čase ($Q_{max}/Q_{min} = cca 1$) a naopak b) skap B, který je aktivní jen po část roku (kolísání $Q_{max}/Q_{min} = nekonečno$), oba tyto skapy mohou být napájeny ze stejného a jediného zdroje (Obr 48.). Skap A má škrcenou cestu, skap B funguje jako přetok za vyšších stavů. Z výše uvedeného je zřejmé, že kategorizace je platná jen pro samotné průtoky a hydraulickou reakci, ale nemusí a často ve vadózní zóně ani nijak neodráží původ vody a formu proudění. Bylo by proto chybou očekávat nutně jiný chemizmus pro tyto

kategorie. V Ochozské jeskyni bylo doloženo štěpení hydraulického rázu na některých skapech (Himmel 2004, Bruthans a kol. 2006). Např. skap E za vyšších průtoků nasává vodu z blízkých trhlín a tak se zvyšováním průtoků skapu E klesá vydatnost blízkého skapu E2 (Himmel 2004).



Obr.48. Rozdělování hydraulické odezvy z jediného kanálu do více pramenů (upraveno podle Forda a Williamse (1989) a Bruthanse (2006)).

Z tab. 20. je patrné, že podle dělení Smarta a Friedericha (1986), jenž je v současnosti v krasové hydrologii stále běžně používán (např. Baldini a kol. 2006), skapy, které obsahují uranin spadají do všech čtyř nejčastějších kategorií skapů – Obr. 49.



Obr.49 Skapy na nichž bylo zachyceno barvivo při stopovací zkoušce v diagramu Smarta a Friedericha (1986)

Od listopadu 07 je koncentrace uraninu stejná, jak ve skapech kategorie Seepage Flow, Seasonal Drip, Vadose Flow i Subcutaneous Flow (příloha S2). Díky stejné koncentraci uraninu lze říci, že všechny tyto skapy (kromě skapů 31, 32 a 32-krápník – viz příloha S2) jsou derivovány ze stejného zdroje. Je tak doloženo, že v Ochozské jeskyni kategorizace skapů podle průtoků nevypovídá nic o původu vody.

8. DISKUSE HLAVNÍCH VÝSLEDKŮ PRÁCE

Na základě detailního měření průtoku, konduktivity a koncentrace umělého stopovače na skapovém místě odebíraném bez kontaktu s jeskynní atmosférou, byl sestaven zjednodušený model nesaturované zóny nad skapovým místem E v Ochozské jeskyni. Sledování umělého stopovače ve skapové vodě má oproti přirozeně se v prostředí vyskytujícím látkám výraznou výhodu jasného označení příchodu vody z označeného zdroje (epikrasu). Látky jako Mg^{2+} , Sr^{2+} , ^{18}O , ^{13}C , TOC nebo fluorescence vody jsou používány jako stopovače jednotlivých vodních rezervoárů a geochemických procesů probíhajících uvnitř nesaturované zóny (Tooth a Fairchild 2003; Fairchild a kol. 2006b; Lee a Krothe 2001; Emblanch a kol. 2003). Nevýhodou těchto látek je, že rozdíly v koncentracích mezi různými rezervoáry a zdroji jsou relativně malé a tyto látky tak nemohou sloužit k popsání malých příměsí vod. Naproti tomu umělý stopovač má výrazně kontrastní koncentrace, které zaručují, že přimíšení i malého procenta vody se měřitelně projeví. Využití uraninu umožnilo pozorovat odtok z jednotlivých rezervoárů po dotaci epikrasu srážkou. Kromě hydraulické odezvy (změna průtoku skapu) je tak jednoznačným důkazem reakce systému přítomnost stopovače a popřípadě změna konduktivity ve skapové vodě. Kombinace těchto přístupů doposud nebyla pro popis nesaturované zóny krasu použita (srov. Fairchild a kol. 2006b; Kaufmann 2003; Perrin a kol. 2003; Shurbai a kol. 1995; Shurbai a Phillips 1995; Smart a Friederich 1986).

Model je sestaven na základě reálných podmínek nastávajících na lokalitě, nejedná se o matematický model (srov. Kaufmann 2003; Fairchild a kol. 2006b). Konduktivita s vysokou přesností označuje dobu příchodu a trvání přítoku méně mineralizované vody z půdy. Umělý stopovač poté ukazuje na zapojování a mísení vody mezi několika druhy vodních rezervoárů nad skapovým místem. Na základě přítomnosti a průběhu koncentrace umělého stopovače lze porovnat reakci přirozených stopovačů a testovat, zda změny chemického složení mohou být vyvolány přírodními procesy či zda se jedná jen o artefakty vzniklé při odběru či nepřesném měření.

Studium změny chemismu vody od srážek přes průchod vody skrze půdu, epikras a vlastní nesaturovanou zónu až ke skapovým místům umožnilo kvantifikovat toky jednotlivých látek nesaturovanou zónou a biologickými cykly mezi půdou a vegetací. V práci byl též uvažován vliv nabohacení koncentrace látek díky evapotranspiraci a ukázalo se, že tento vliv je pro většinu iontů zásadní (srov. Musgrove a Banner 2004). I přesto, že bilance nevychází z ideálně reprezentativních dat (malý počet lyzimetrů - riziko bodových anomálií, chemismus srážek měřen mimo lokalitu – riziko nehomogenity srážek), změny mezi jednotlivými částmi nesaturované zóny jsou u mnoha iontů tak výrazné, že podle mého názoru přesahují vliv možných nehomogenit v lyzimetrech a použitých srážkách. Některé práce studující procesy uvnitř nesaturované zóny, které využívají molární poměry iontů Sr^{2+} , Mg^{2+} a Ca^{2+} atmosférickou depozici a evapotranspiraci jako zdroj a proces významně ovlivňující koncentraci iontů ve skapové vodě neuvažovaly (např. Baker a kol. 2000; Musgrove a Banner 2004). Z výsledků této práce přitom vyplývá, že velké množství iontu Mg^{2+} je z půdy odčerpáváno vegetací a jeho množství ve skapové vodě je oproti koncentraci ve vypařených srážkách nižší. Úbytek Mg^{2+} je zčásti kompenzován uvolňováním malého množství Mg^{2+} při rozpouštění horniny. Atmosférická depozice je ale i přesto daleko významnějším zdrojem Mg^{2+} než samotná hornina nesaturované zóny, ke stejnému závěru dospěli i McDonald a kol. (2007) (srov. Musgrove a Banner 2004, 2006; Batiot a kol. 2003; Tooth a Fairchild 2003). V krasovém prostředí, kde se vyskytuje vysokoprocenní vápenec s nízkým zastoupením Mg, a které bylo v průběhu let vystaveno procesu acidifikace (vytěsnění Mg^{2+} ze sorpčních míst půdy, v současné době pravděpodobně návrat k původnímu stavu – sorpce Mg^{2+}), nelze iont Mg^{2+} jako stopovač vysoké doby zdržení vody

v nesaturované zóně použít (srov. Baker a kol. 2000). Dále je-li koncentrace Mg^{2+} daleko vyšší ve svrchních částech systému (srážky, půda), přítomnost půdní vody překryje signál z PCP vyjádřený molárními poměry Mg/Ca a Sr/Ca (v souhlasu s McDonald kol. (2007))

Bilance vody mezi srážkami, lyzimetry a skapovými místy lokalizovala místa největších ztrát a zdrojů jednotlivých prvků na lokalitě. Atmosférická depozice je výrazným zdrojem N, S, Cl. Mezi vegetací a půdou každoročně migruje několikanásobně vyšší množství K^+ a Mg^{2+} , než je z nenasycené zóny odnášeno skapovou vodou či přinášeno ze srážek. S narůstající mocností půdy dochází ke ztrátě rozpuštěné organické hmoty. Hornina je značným zdrojem Ca^{2+} a HCO_3^- , přičemž intenzivní rozpouštění probíhá do hloubky 10 m pod terénem. Chemická koroze nesaturované zóny na lokalitě odpovídá 22,5 kg vápence/rok/km², což je vrstva 8,3 mm/tisíc let (vypočteno z konc. HCO_3^- , opraveno o výpar vůči srážkám). Tyto výsledky jsou nižší než uvádí Himmel (1999).

Srovnání průběhu hodnot $\delta^{13}C$ na dvou odlišných skapových místech v jeskyni (odběr vzorku bez přístupu vzduchu (skap E2) × skap v kontaktu s atmosférou a silným prouděním vzduchu (skap O)) ukázalo, že degazace překrývá isotopový signál, který v sobě nese voda sestupující nesaturovanou zónou, ihned při kontaktu vody se vzduchem v jeskyni. Na skapu vzorkovaném bez přístupu vzduchu byla hodnota $\delta^{13}C$ po dobu 10-ti měsíců stálá $-13,4 \pm 0,3\%$ DPB, propadající se k více záporným hodnotám ($-14,1$ až -15% PDB) pouze při průvalu tavných vod a zvýšené skapové aktivitě v zimních měsících. Naproti tomu u skapu v kontaktu se vzduchem docházelo k výraznému kolísání hodnot $\delta^{13}C$ v rozmezí -6 až -12% PDB. Hodnoty $\delta^{13}C$ proto nelze brát jako stopovač krátké nebo dlouhé doby zdržení vody v nesaturované zóně a srovnávat s ní další stopovače jako TOC, Mg^{2+} pokud dojde k degazaci skapové vody. Pokud má být používán $\delta^{13}C$ pro tyto účely, měl by vždy být skap odtěsněn od jeskynní atmosféry. Pokles $\delta^{13}C$ s narůstajícím průtokem skapu E2 je v souhlasu s výsledky ostatních prací (Emblach a kol. 1998; Daismarais a Rojstaczer 2002). Pokles $\delta^{13}C$ v zimních a jarních měsících roku 2008 je spojen s nárůstem HCO_3^- jak popisují Daismarais a Rojstaczer (2002) při studiu krasových pramenů. V předchozím období tento jev nebyl pozorován. Pro vyslovení větších závěrů je zapotřebí delší monitoring.

Na skapu E2 bylo dále prokázáno, že množství rozpuštěných iontů ve vodě je v čase poměrně vyrovnané. Nejlépe měřitelným parametrem množství rozpuštěných látek ve vodě je konduktivita, jejíž kolísání vyjadřuje variace koncentrace iontů Ca^{2+} a HCO_3^- , které v terénu nelze měřit/vzorkovat s dostatečnou přesností. Konduktivita výrazně pozitivně koreluje s průtokem skapů (v souhlasu s výsledky práce McDonald a kol. 2007, Fairchild a kol. 2000 naproti výsledkům Lee a Krotheho 2001) a je nejlepším ukazatelem degazace vzorků, což dokládá i vysoká korelace s hodnotou $\delta^{13}C$ skapu O.

Způsob odběru vzorku bez kontaktu vody se vzduchem v sobě skýtá jedinečnou možnost studia nesaturované zóny krasu bez rušivých vlivů degazace. Tento způsob dosud není ve světě využíván (srov. Baldini a kol. 2006; Huang a kol. 2001; Fairchild a kol. 2000, 2006a, 2006b; McDonald a kol. 2007).

9. ZÁVĚR

Od listopadu 2006 do července 2008 byl na lokalitě Ochozské jeskyně (jižní část Moravského krasu) monitorován chemismus skapových a půdních vod. Základní chemismus rozpuštěných iontů (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , K^+ , Na^+ , Fe^{2+} , Mn^{3+} , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- a CHSK_{Mn}) byl studován v 70 vzorcích skapových vod a 46 vzorcích vod půdních lyzimetrů z hloubek 0, 5, 15 a 60 cm. V rámci studia isotopového složení uhlíku skapových a půdních vod bylo odebráno 34 vzorků vod a 2 vzorky půdního vzduchu pro stanovení hodnoty $\delta^{13}\text{C}$. Dne 19.1.2007 byla spuštěna stopovací zkouška skrze 72 m mocnou nesaturovanou zónu nad skapovým místem E s využitím umělých inertních stopovačů, která probíhá až do dnes. Do 20.7.2008 bylo z 54 sledovaných skapových míst odebráno ručně nebo automatickými vzorkovacími zařízeními přes 2700 vzorků, které byly analyzovány na přítomnost fluorescenčních barviv uranin (Na-fluorescein), pyranin, sulforhodamin B a rylux NT. Na skapu E2, u něhož je voda z krápníku bez kontaktu s jeskynní atmosférou sváděna gumovou hadicí do hermeticky uzavřených nádob s konduktomerickým a teplotním čidlem je od 11.3.2007 v kroku 20 minut automaticky zaznamenáván průtok, hodnota teploty a elektrické vodivosti skapové vody. V lyzimetru L15 a v řečišti jeskyně byla nainstalována tlaková čidla zaznamenávající změnu vodní hladiny v lyzimetru a samotné jeskyni. Výsledkem je záznam přítoku vody z půdy do lyzimetru umístěného na hranici půdy a svrchní části epikrasu s krokem měření 1 hodina. Čidlo z jeskyně poskytuje s krokem měření 10 minut záznam o tom, kdy byla jeskyně protékána vodou.

Na pracích v terénu se vedle autora práce zásadně podílela H. Vysoká, M. Jež, J.Bruthans, Lenka Ungermanová, jeskyňáři ZO 6-11 a další studenti PŘF UK

Nejdůležitější závěry práce jsou:

1) Evapotranspirace

- Z vodní bilance (zachycené množství vody v lyzimetrech a skapových místech vs. úhrn srážek) byla vypočtena míra evapotranspirace (ET) v jednotlivých objektech. V povrchovém lyzimetru L0 činila ET 46%, v L15 už 65% a v L60 89%.
- Na skapu O a E2 byla ET vypočtena z chloridové bilance na 86 respektive 90%. Nárůst koncentrací látek 1:10 ve skapech je tak dán čistě výparem, bez nutnosti chemických reakcí.

2) Chemismus

- Hlavními rozpuštěnými ionty skapových vod jsou HCO_3^- a Ca^{2+} , které zauímají 90 a 98 % meqv/l ze sumy všech aniontů respektive kationtů přítomných v roztoku. Třetí významnou látkou je iont SO_4^{2-} , který je zastoupen okolo 10% meqv/l ze sumy všech aniontů.
- Vzhledem k tomu, že ve skapové vodě se vyskytují prakticky pouze ionty Ca^{2+} a HCO_3^- je elektrická vodivost vody (EC), která je měřena s přesností 0,5%, nejlepším parametrem postihující změnu koncentrace těchto dvou iontů ve skapové vodě.
- S hloubkou odběru vzorků v půdě i v jeskyni signifikantně klesá koncentrace rozpuštěné organické hmoty vyjádřené pomocí CHSK_{Mn} , dále klesá koncentrace K^+ a NH_4^+ a NO_3^- . Naopak s narůstající hloubkou vzrůstá koncentrace Ca^{2+} a HCO_3^- .
- Již v hloubce 7-10 m dosahují skapové vody 60 – 80% hodnoty EC (a tedy i Ca^{2+} a HCO_3^-) skapových vod z hloubek 70-80 m p.t. Intenzivní rozpouštění vápence se tak děje do hloubky 10 m p.t.
- Hornina nesaturované zóny je zásadním zdrojem Ca^{2+} , HCO_3^- v malé míře i Mg^{2+} a Sr^{2+} .
- Koncentrace Mg^{2+} je zásadně ovlivněna toky hořčiku z atmosférické depozice, biologickým cyklem mezi vegetací a svrchní úrovní půdy. Téměř 3x vyšší množství hořčiku než prochází

skapem za rok se účastní biologického cyklu. Hornina z celkového množství přispívá cca 30% (cca 17 mg/m²/rok). Podobné cykly postihují i K⁺ a v menší míře i Ca²⁺ a HCO₃⁻. Ve zkoumané nesaturované zóně dochází ke ztrátě hořčíku ze srážek do půdy, která je částečně kompenzována jeho rozpouštěním v epikrasu. Uvedené závěry o bilanci a ročních tocích hořčíku a dalších iontů vychází z bilancování relativně krátkého období (jeden rok), použité srážky ČHMU nebyly vzorkovány přímo na lokalitě.

- Z atmosférické depozice do systému vstupují především ionty NO₃⁻, NH₄⁺, Fe²⁺, Mn³⁺, Cl⁻ a SO₄²⁻.
- Ve skapových vodách, které jsou v kontaktu se vzduchem lze pozorovat silnou pozitivní korelaci EC s průtokem skapu. Za nízkých průtoků dochází k silné degazaci CO₂ z vody a následnému srážení kalcitu, což odebírá ionty z roztoku. Tento jev postihuje především skap O.
- Na skapu O dochází ke srážení kalcitu, jak dokazují hodnoty EC, δ¹³C i molární poměry Mg/Ca a Sr/Ca – parametry prior calcite precipitation – PCP (srážení kalcitu v nesaturované zóně) Fairchild a kol. (2000). Signál PCP z vlastní nesaturované zóny tak může být překryt srážením kalcitu při vstupu vody do jeskyně.
- Skap E2, kde nedochází k degazaci CO₂ před měřením fyzikálních parametrů a odběrem vzorku, představuje možnost pozorovat signál PCP z nesaturované zóny bez sekundárních rušivých vlivů. Hodnoty molárního poměru Mg/Ca ukazují na to, že k PCP v nesaturované zóně nad skapem E2 mělo docházet. Avšak půda a atmosférická depozice je na lokalitě natolik velkým zdrojem Mg²⁺, že přítomnost této vody ve skapu maskuje signál z PCP.
- Nedokonalost měření iontů především Ca²⁺ a HCO₃⁻ lze doložit rozdílnými průběhy jejich koncentrací v porovnání s průběhem velmi přesně měřené EC skapu v hermeticky uzavřené nádobě, kterou skapová voda protéká bez jakéhokoliv kontaktu se vzduchem (dokladem je pH < 7 a stupeň nasycení kyslíkem 60 – 80%). I přes veškerou snahu o kvalitní odběr a laboratorní analýzu nelze změny chemismu vápníku a hydrogenkarbonátu dostupnou metodikou postihnout.
- Na skapu E2 je hodnota δ¹³C v čase vyrovnaná (průměrná hodnota -13,3‰ PDB). Hodnota δ¹³C klesá pouze za zvýšených vodních stavů, kdy s narůstajícím průtokem skapu klesá k hodnotám -14,1 až -14,4‰ PDB. Na skapu E, který je dotován ze stejného zdroje vody jako skap E2 byla při průtoku > 30 l/hod naměřena hodnota δ¹³C = -15‰ PDB. Nízké hodnoty δ¹³C naznačují na přítomnost vody z půdy a epikrasu, jak dokládá i souběžné měření koncentrace uraninu. Naproti tomu na skapu O hodnota δ¹³C výrazně kolísá v intervalu -6 až -12‰ PDB, což je ovlivněno degazací skapu.

3) Údaje získané ze stopovací zkoušky

- Díky detailnímu sledování průtoku na skapu E2 během stopovací zkoušky a ET z Cl balance bylo možno vypočítat plochu povodí skapu E2 146 m². U skapu O se jedná o plochu 70 m². Bylo blíže vytyčeno i povodí skapu E-E2
- Pohyb stopovačů v okolí E ukazuje, že při proudění vody v nesaturované zóně nedochází k výraznější laterální migraci vody ve směru spádu vrstevních ploch směru 125/20. V případě Ochozské jeskyně je jejich sklon zřejmě příliš nízký. Podobně se proudění výrazněji neodchyluje ani ve směru spádu puklin P2 (10–30/80–90). Rozptyl stopovače nastal naproti tomu paralelně s puklinou směru P1 (285/70–85), která zřejmě predisponuje směr chodby Ochozské jeskyně v tomto místě. Nejvyšších koncentrací uraninu dosahují skapy 31 a 32 situované 30 m JJZ od skapu E.

- Barvivo je přítomno na dvou ohraničených úsecích jeskyně dlouhých cca 12 a 6 m. Na lokalitě převažuje vertikální proudění s odklonem od kolmice 24 – 30°. Tento údaj lze prakticky využít při navrhování ochrany jeskyních systémů pod zemědělsky využívaným územím. Např. zefektivnit zatravňování ploch nad Amatérskou jeskyní v severní části Moravského krasu.
- V prvních měsících po objevení stopovače se koncentrace barviva a kolísání v čase na jednotlivých skapech výrazně lišilo. V listopadu 2007 (10 měsíců po injektáži) došlo k homogenizaci zdroje vody dotující skapová místa. Od této doby je na skapech průběh koncentrace v čase velmi podobný. Pouze skupina skapů v okolí skapu 31 a 32 má koncentraci vyšší a je patrně dotována jiným rezervoárem vody.
- Stejná koncentrace uraninu od listopadu 2007 na všech pozitivních skapech ukazuje, že všechny druhy skapů podle hydraulické odezvy (seepage flow, vadose flow, seasonal drip i subcutaneous flow) jsou dotovány z jednoho zdroje. Ukazuje se tak, že hydraulické parametry nelze použít k určení původu skapové vody (srov. Baldini akol. 2006; Fairchild a kol. 2006b).
- Maximální hodnota koncentrace uraninu na skapu E2 se za maximálním průtokem skapu i po homogenizaci zdroje opožďuje o 2 - 4 dny.
- Uranin se objevuje na skapu E2 se zpožděním 25 – 50 hodin za přítokem vody do L15 umístěného na hranici epikrasu.
- V roce 2007 došlo ke dvěma výrazným dotacím epikrasu vodou (březen – duben 07 a červen – červenec 07). K dalšímu doplňování došlo v období prosinec 2007 – duben 2008. Celkově bylo na všech skapech zachyceno 15,2 mg, což je 0,005% z injektovaného množství.
- Při detailním studiu EC, Q a koncentrace uraninu na skapu E2 lze pozorovat, že EC při vzrůstajícím průtoku skapu klesá o 2-4% a do původních hodnot se vrací cca za 48 hodin. Na skapu E2 v roce 2008 po průvalu méně mineralizovaných vod, které snížily hodnotu EC, koncentrace uraninu klesla. Nárůst koncentrace uraninu se objevuje teprve později. Krátkodobý přísun nové vody neobarvené uraninem naředil vodu trvalého odtoku, která je zdrojem uraninu na E2, čímž došlo k poklesu jeho koncentrace, krátce po zvýšení průtoku skapu. Potvrzuje to tak, že ke skapům 72 m p.t. vedou preferenční cesty z půdy, jejichž voda není obarvena stopovačem.
- Ze získaných dat byl sestaven konceptuální model epikrasu který vyhovuje získaným údajům o kolísání průtoku a šíření hydraulické odezvy, průběhu koncentrace uraninu a dalším údajům o lokalitě. Zkoumané prostředí lze popsat jako kaskádu nejméně 3 rezervoárů s postupně klesající průtočností, avšak řádově stoupajícím objemem, které jsou svedeny do společné vodosvodné cesty o velmi malém objemu a proudění s volnou hladinou. Těsně nad stropem jeskyně je zavěšená zvodeň na nepropustných sintrech, kde dochází k míšení vod.

Předkládaná práce ukazuje jak komplexní je obraz proudění vody a transportu chemických látek v nenasycené zóně krasu pokud je systém sledován ve velmi detailním časovém měřítku a v různých hloubkách pod povrchem za použití kombinace různých přístupů studia (chemismus, isotopy, stopovací zkouška, hydrologie skapů).

10. POUŽITÁ LITERATURA

- Alexander E., Davis M., and Dalgleish J. (1986): Dye tracing through thick unsaturated zones. – Proceedings of the 5th International Symposium on Underground Water Tracing, Athens, Inst. Geol. Mineral Explor.: 181-188. Athens.
- Aley T., 1997. Groundwater tracing in the epikarst. Proc. 6th Multidisciplinary Conf. on Sinkholes and the Engineering and Environmental Impacts of Karst. A.A. Balkema, Rotterdam. Pp. 207-211.
- Aley T., 2002. Groundwater tracing. The Ozark Underground Laboratory 44 p.
- Aley T., 2003. Procedures and criteria for the analysis of fluorescein, eosine, rhodamine WT, sulforhodamine B, and pyranine dyes in water and charcoal samplers. Ozark Underground Laboratory. 21p.
- Appelo, C.A.J. and Postma, D., 1999. *Geochemistry, groundwater and pollution*. Balkema, Rotterdam, 536 p.
- Atkinson, T.C., 1977. Diffuse flow and conduit flow in limestone terrain in the Mendip Hills, Somerset (Great Britain). *J. Hydrol.* 35, 93–110.
- Atkinson, T.C., Hess, J.W., Harmon, R.S., 1985. Stable isotope variations in recharge to a karstic aquifer, Yorkshire dales, England. *Annales de la Société Géologique de Belgique* 108:225.
- Baker A., Genty D., Fairchild I.J., 2000. Hydrological characterisation of stalagmite dripwaters at Grotte de Villars, Dordogne, by the analysis of inorganic species and luminescent organic matter. *Hydrology and Earth System Sciences*, 4(2), 439 – 449.
- Baker, A., Brunsdon, C., 2003. Non-linearities in drip water hydrology: an example from Stump Cross Caverns, Yorkshire. *Journal of Hydrology* 277: 151–163.
- Baldini J.U.L., McDermott F., Fairchild I.J., 2006. Spatial variability in cave drip water hydrochemistry: Implications for stalagmite paleoclimate records *Chemical Geology* 235 390–404.
- Ban F., Tan M., Cai B., Pan G., 2006. Variations in dissolved organic carbon of cave drip waters in Shihua Cave, Beijing. *In Archives of Climate Change in Karst Karst waters Institute Special Publication* 10.
- Bar-Matthews M., Ayalon A., Matthews A., Sass E., Halicz L., 1996. Carbon and oxygen isotope study of the active water carbonate system in a karstic Mediterranean cave: Implications for paleoclimate research in semiarid regions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, (2) pp 337-347.
- Batiot C., Emblanch Ch., Blavoux B., 2003. Total Organic Carbon (TOC) and magnesium (Mg²⁺): two complementary tracers of residence time in karstic systems *C. R. Geoscience* 335 205–214.
- Behrens H., 1986. Water tracer chemistry a factor determining performance and analytics of tracers. In: A. Morfis and P. Paraskevopoulou (ed.) Symp. on underground water tracing, Athens, 1986. Inst. of Geology and Min. Expl., Graz, Austria, str. 121–133.
- Behrens H., 1988. Quantitative Bestimmung von Uranin, Eosin, und Pyranin in Gemischen mittels Fluoreszenzmessung bei definierten pH-Werten. *Steir. Beitr. z. Hydrogeologie* 39, 117-129.
- Benischke R., Schmerlaib H., 1986. Pyranin: A fluorescent dye for tracer hydrology review of physico-chemical properties, the toxicity and applicability.. In: A. Morfis and P. Paraskevopoulou (ed.) Symp. on underground water tracing, Athens, 1986. Inst. of Geology and Min. Expl., Graz, Austria, str. 135–148.

- Boström B., Comstedt D., Ekblad A., 2007. Isotope fractionation and ^{13}C enrichment in soil profiles during the decomposition of soil organic matter. *Oecologia* 153: 89-98.
- Bottrel, H.A. a Atkinson, T. C., 1992. Tracer study of flow and storage on the unsaturated zone of a karstic limestone aquifer.-Proceedings of the 6th international symposium on water tracing. (Hötzl, H a Werner, A. eds.) Balkema.
- Bricelj M., Čenčur Curk B., 2008. Bacteriophages retardation in the epikarstic zone. Proceedings of the 8th conference on limestone hydrogeology 2006, Neuchâtel Switzerland - ISBN 2-84867-143-2.(Web edition, N. Goldscheider, J. Mudry, L. Savoy & F. Zwahlen, editors – 268 pages).
- Bruthans J., Zeman O., Jež M., Himmel J., Buzek J., Melková J., Oster H. a Geršl M. 2004. Využití přirozených stopovačů (^{18}O , ^3H , CFCs, SF₆) pro studium proudění a doby zdržení skapových vod a krasových pramenů (Moravský kras).- 3. národní speleologický kongres 8-9.10.2004. Moravský kras. Sloup 7-13.
- Bruthans J., 2006. *Využití přirozených stopovačů (^{18}O ; ^3H ; Freony; SF₆) a dalších metod pro zhodnocení doby zdržení vod a charakteru proudění v krasových oblastech ČR*. Doktorská disertační práce. Ústav hydrogeologie a inženýrské geologie a užité geofyziky PřF UK, Praha, 207str.
- Bruthans J., Vysoká H., Zeman O., Kamas J., 2006. Charakter proudění vod v nenasycené zóně nad Ochozskou jeskyní. Závěrečná zpráva za rok 2006. Odběratel: Českomoravský cement, a.s., Mokrá. Praha. 23 stran.
- Bruthans J., Vysoká H., Kamas J., 2007. Charakter proudění vod v nenasycené zóně nad Ochozskou jeskyní. Závěrečná zpráva za rok 2007. Odběratel: Českomoravský cement, a.s., Mokrá. Praha. 29 stran.
- Caballero E., Jiménez De Cisneros C., Reyes E., 1996. A stable isotope study of cave seepage waters. *Applied Geochemistry*, 11(4) 583-587.
- Casper M.C., Volkman H.N., Waldenmeyer G., Plate E.J., 2003. The separation of flow pathways in a sandstone catchment of the North Black Forest using DOC and a nested Approach. *Physic and Chemistry of the Earth* 28: 269-275.
- Cerling T.E., 1984. The stable isotopic composition of modern soil carbonate and its relationship to climate. *Earth and Planetary Science Letters*, 71 229-240.
- Clemens T., Hückinghaus D., Liedl R., Sauter M., 1999. Simulation of the development of karst aquifers: role of the epikarst. *Int Journ Earth Sciences* 88 :157–162.
- Contractor D.N., Jenson J.W., 2000. Simulated effect of vadose infiltration on water levels in the Northern Guam Lens Aquifer. *Journal of Hydrology* 229: 232–254.
- Dasmarais K., Rojstaczer S., 2002. Inferring source waters from measurements of carbonate spring response to storms. *Journal of Hydrology* 260: 118-134.
- Denniston R.F., González L.A., Asmerom Y., Reagan M.K., Recelli-Snyder H., 2000. Speleothem carbon isotopic records of Holocene environments in the Ozark Highlands, USA. *Quaternary International* 67 21-27.
- Dreybrodt W., Lauckner J., Zaihua L., Svensson U., Buhmann D., 1996. The kinetics of the reaction $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$, as one of the rate limiting steps for the dissolution of calcite in the system $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{CaCO}_3$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, pp. 3375-3381.
- Dvořák J., a Pták J., 1963. Geologický vývoj a tektonika devonu a spodního karbonu Moravského krasu. *Sborník geologických věd*. Praha 1963, 3, 49-84.

- Ekblad A., Boström B., Holm A., Comstedt D., 2005. Forest soil respiration rate and $\delta^{13}\text{C}$ is regulated by recent above ground weather conditions. *Oecologia* 143: 136–142.
- Emblanch, C., Blavoux, B., Puig, J.M., Mudry, J., 1998. Dissolved organic carbon of infiltration within the autogenic karst hydrosystem. *Geophysical Research Letters* 25 (9), 1459–1462.
- Emblanch C., Zuppi G.M., Mudry J., Blavoux B., Batiot C., 2003. Carbon 13 of TDIC to quantify the role of the unsaturated zone: the example of the Vaucluse karst systems (Southeastern France) *Journal of Hydrology* 279: 262–274.
- Emrich K., Erhalt D.H., Vogel J.C. 1970. Carbon isotope fractionation during the precipitation of calcium carbonate. *Earth and planetary science letters* 8: 363-371.
- Fairchild, I.J., Borsato, A., Tooth, A.F., Frisia, S., Hawkesworth, C.J., Huang, Y., 2000. Controls on trace element (Sr–Mg) compositions of carbonate cave waters: implications for speleothem climatic records. *Chemical Geology* 166: 255–269.
- Fairchild I.J, Smith C.L., Baker A., Fuller L., Spötl Ch., Matthey D., McDermott F., E.I.M.F. 2006a. Modification and preservation of environmental signals in speleothems *Earth-Science Reviews* 75 105– 153.
- Fairchild I.J, Tuckwell G.W., Baker A., Tooth A.F., 2006b. Modelling of dripwater hydrology and hydrochemistry in a weakly karstified aquifer (Bath, UK): Implications for climate change studies. *Journal of Hydrology* 321, 213-231.
- Flury M., Wai N.N., 2003. Dyes as tracers for vadose zone hydrology. *Rev. Geophys.*, 41(1).
- Ford, D.C., Williams, P.W. 1989. Karst geomorphology and hydrology. London, England: Unwin Hyman. 601 p.
- Friederich H., 1980. The Water Chemistry of the Unsaturated Zone in the Melinau Limestone. *The Geographical Journal*, Vol. 146, No. 2., pp. 246-258.
- Friederich H., Smart P.L, 1981. Dye tracer study of the unsaturated-zone recharge of the Carboniferous limestone aquifer of the Mendip Hills, England. Proc. 8th Internat. Cong. Speleol., Kentucky, USA. v.1 pp. 283-286.
- Gazis C., Feng X., 2004. A stable isotope study of soil water: evidence for mixing and preferential flow paths. *Geoderma* 119 97-111.
- Genty, D., Deflandre, G., 1998. Drip flow variations under a stalactite of the Père Noël cave (Belgium). Evidence of seasonal variations and air pressure constraints. *J. Hydrol.* 211, 208–232.
- Gunn J., 1983. Point recharge of limestone aquifers – a model from New Zealand karst. *Journal of Hydrology* 61, 19-29.
- Harmon, R. S., 1979. An isotopic study of groundwater seepage in the Central Kentucky karst. *Water Resources Research* 15(2) 476-480.
- Hess J.W., White W.B., 1993. Groundwater geochemistry of the carbonate karst aquifer, southcentral Kentucky, U.S.A. *Applied Geochemistry*, Vol. 8. pp. 189-204.
- Himmel, J. (1993): Výzkum změn chemizmu skapové vody v závislosti na intenzitě skapu a vliv půdního profilu.-Speleofórum 93: 67-72. Brno.
- Himmel, J. (1999): Vliv srážek na skapové vody v Moravském krasu.-IV. mezinárodní setkání speleologů v Moravské krasu: 10-12. Jedovnice.
- Himmel J. (2000): Výzkum hydrauliky infiltrace srážek do vápenců Moravského krasu hodnocením čar vyprázdňování. Speleofórum 2000:14-17.Praha.

- Himmel J. (2004): 17 let výzkumů hydrologie skapů v Ochozské jeskyni.- 3. národní speleologický kongres 8-9.10.2004. Moravský kras. Sloup 19-22.
- Himmel J. (2005): Význam půdního pokryvu pro formování spodního odtoku v krasu. Sborník speleofórum 2005:42-43.
- Huang, Y., Fairchild, I.J., 2001. Partitioning of Sr²⁺ and Mg²⁺ into calcite under karst-analogue experimental conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta* 65 (1), 47–62.
- Huang, Y., Fairchild, I.J., Borsato, A., Frisia, S., Cassidy, N.J., McDermott, F., 2001. Seasonal variations in Sr, Mg and P in modern speleothems (Grotta di Ernesto, Italy). *Chem. Geol.* 175 (3–4), 429–448.
- Hypr D. (2004): Poznámky ke krasovému systému hydrogeologické struktury ložiska Mokrá v jižní části Moravského krasu.- 3. národní speleologický kongres 8-9.10.2004. Moravský kras. Sloup 23-28.
- Johnson K.R., Ingram B.L., Sharp W.D, Zhang P., 2006. East Asian summer monsoon variability during Marine Isotope Stage 5 based on speleothem $\delta^{18}\text{O}$ records from Wanxiang Cave, central China. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* 236 5–19.
- Kamas J, 2006. *Srovnání vybraných fluorescenčních barviv za využití fluorimetru*. Bakalářská práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 25 str.
- Kasnavia T., Vu D., Sabatini D. A., 1999. Fluorescent dye and media properties affecting sorption and tracer selection, *Groundwater*, 37(3): 376-381.
- Käss W., Behrens H., Himmelsbach Th., Hötzl H., Hunkeler D., Leibundgut C. H., Moser H., Rossi P., Schultz H. D., Stober I., Werner A., 1998. Tracer technique in geohydrology. Balkema, Rotterdam, 581 str.
- Kaufmann G., 2003. Modelling unsaturated flow in an evolving karst aquifer. *Journal of Hydrology*, 276: 53–70.
- Kaufmann G., Dreybrodt W., 2007. Calcite dissolution kinetics in the system CaCO₃–H₂O–CO₂ at high undersaturation. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 1398–1410.
- Klimchouk, A.B. 1995. Karst morphogenesis in the epikarstic zone. *Cave and Karst Science*.21 (2), 45-50.
- Klimchouk, A.B., 2000. The formation of epikarst and its role in vadose speleogenesis. In: A.Klimchouk, D.Ford, A.Palmer, W.Dreybrodt, Eds: *Speleogenesis: Evolution of karst aquifers*. Huntsville: Natl. Speleol. Soc. 91-99.
- Klimchouk A.B, 2004. Towards defining, delimiting and classifying epikarst: Its origin, processes and variants of geomorphic evolution. *Speleogenesis and Evolution of Karst Aquifers*,2(1), p.1-13.
- Kogovšek J., Šebela S., 2004. Water tracing through the vadose zone above Postojnska Jama, Slovenia. *Environmental geology* 45: 992-1001.
- Launay M., Tripier M., Guizerix J., Viriot M.L, André J.C., 1980. Pyranine used as a fluorescent tracer in hydrology: pH effects in determination of its concentration. *Journal of Hydrology* 46, 377-383.
- Lee E.S., Krothe N.C., 2001. A four-component mixing model for water in a karst terrain in south-central Indiana, USA. Using solute concentration and stable isotopes as tracers. *Chemical Geology* 179 129-143.
- Mayer, J., 1999. Spatial and temporal variation of groundwater chemistry in Pettyjohns Cave, northwest Georgia, USA. *J. Caves Karst Stud.* 61 (3), 131–138.

- McDermott, F., Frisia, S., Huang, Y., Longinelli, A., Spiro, B., Heaton, T.H.E., et al., 1999. Holocene climate variability in Europe: evidence from $\delta^{18}\text{O}$, textural and extension-rate variations in three speleothems. *Quat. Sci. Rev.* 18, 1021–1038.
- McDonald J., Drysdale R., Hill D., Chisari R., Wong H., 2007. The hydrochemical response of cave drip waters to sub-annual and inter-annual climate variability, Wombeyan Caves, SE Australia. *Chemical Geology* 244, 605-623.
- Mook W.G., Bommerson J.C., Staverman W.H., 1974. Carbon isotope fractionation between dissolved bicarbonate and gaseous carbon dioxide. *Earth and Planetary Science Letters*, 22: 169-176.
- Mook W.G., 1986. ^{13}C in atmospheric CO_2 . *Netherlands Journal of Sea Research* 20(2/3):211-223.
- Musgrove M., Banner Y.L., 2004. Controls on the spatial and temporal variability of vadose dripwater geochemistry: Edwards Aquifer, central Texas. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 5, pp. 1007–1020.
- Musil R., Demen J., Dvořák J., Gaisler J., Grolich V., Havel H., Hypr D., Ložek V., Příbyl J., Quitt E., Raušer J., Slezák L., Souchopová V., Štelcl O., Štefka L., Valoch K., Vaněčková L., Vašátko J., Vlček V., Vodička J., Zima J., (1993): *Moravský kras – Labyrinty poznání*. – 336 str. Adamov.
- Perrin J., 2003. *A conceptual model of flow and transport in a karst aquifer based on spatial and temporal variations of natural tracers*. PhD thesis presented to the Faculty of Sciences of the University of Neuchâtel to satisfy the requirements of the Degree of Doctor of Philosophy in Science 227 p.
- Perrin, J., Jeannin, P.-Y., Zwahlen, F., 2003. Epikarst storage in a karst aquifer : a conceptual model based on isotopic data. Milandre test site, Switzerland. *Journal of Hydrology* 279, 106-124.
- Petrella E., Capuano P., Celico F., 2007. Unusual behaviour of epikarst in the Acqua dei Faggi carbonate aquifer (Southern Italy). *Terra Nova*, Vol 19, No. 1, 82–88.
- Romanov D., Kaufmann G., Dreybrodt W., 2008. $\delta^{13}\text{C}$ profiles along growth layers of stalagmites: Comparing theoretical and experimental results. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72: 438–448.
- Shurbaji A.M, Phillips F.M., 1995. A numerical model for the movement of H_2O , H_2^{18}O , and ^2HHO in the unsaturated zone. *Journal of Hydrology*, 171: 125-142.
- Shurbaji A.M, Phillips F.M, Campbell A.R, Knowlton R.G., 1995. Application of a numerical model for simulating water flow, isotope transport, and heat transfer in the unsaturated zone. *Journal of Hydrology*, 171: 143-163.
- Smart C. C., Zabo L., Calvin Alexander E. Jr., Worthington S. R. H., 1998. Some advances in fluorometric techniques for water tracing. *Environmental Monitoring and Assessment* 53: 305–320.
- Smart C. C., Karunaratne K. C., 2001. Characterisation of fluorescence background in dye tracing. *Environmental Geology*, 42: 492-498.
- Smart P. L., Laidlaw I. M. S., 1977. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. *Water Resour. Res.*, 13 (1): 15–33.
- Smart, P.L., Friederich, H., 1986. Water movement and storage in the unsaturated zone of a maturely karstified carbonate aquifer, Mendip Hills, England. *In: D. National Water Well Association, Ohio, (Ed.) Proceedings of the Environmental Problems in Karst Terranes and their Solutions Conference*, KY, USA, pp. 59–87.
- Spötl, C., Fairchild, I.J., Tooth, A.F., 2005. Cave air control on dripwater geochemistry, Obir Caves (Austria): implications for speleothem deposition in dynamically ventilated caves. *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (10), 2451–2468.

- Stichler W., Trimborn P., Maloszewski P., Rank D., Papesch W., Reichert B., 1997. Isotopic investigation. *Acta Carsologica* XXXVI/1: Karst Hydrogeological investigations in South-western Slovenia, Ljubljana, 213-235.
- Szaran J., 1997. Achievement of carbon isotope equilibrium in the system HCO_3^- (solution)– CO_2 (gas). *Chemical Geology* 142: 79-86.
- Tatár E, Mihucz V.G., Zámbo L., Gasparicse T., Záray G., 2004. Seasonal changes of fulvic acid, Ca and Mg concentrations of water samples collected above and in the Béke Cave of the Aggtelek karst system (Hungary). *Applied Geochemistry* 19 1727–1733.
- Tooth, A.F., Fairchild, I.J., 2003. Soil and karst aquifer hydrological controls on the geochemical evolution of speleothem-forming drip waters, Crag Cave, southwest Ireland. *J. Hydrol.* 273 (1–4), 51–68.
- Toth V.A., 1998. Spatial and Temporal Variations in the Dissolved Organic Carbon Concentrations in the Vadose Karst Waters of Marengo Cave, Indiana. *Journal of Cave and Karst Studies* 60(3): 167-171.
- Trček B., 2007. How can the epikarst zone influence the karst aquifer hydraulic behaviour? *Environmental Geology* 51, 761-765.
- Trudgill S.T., Pickles A.M., Smettem K.R.J, Crabtree R.W., 1983. Soil-water residence time and solute uptake I. Dye tracing and rainfall events. *Journal of Hydrology* 60, 257-279.
- Verheyden, S., Keppens, E., Fairchild, I.J., McDermott, F., Weis, D., 2000. Mg, Sr, and Sr isotope geochemistry of a Belgian Holocene speleothem: implications for paleoclimate reconstructions. *Chem. Geol.* 169, 131–144.
- Veselič M., Čenčur Curk B., 2001. Test studies of flow and solute transport in the unsaturated fractured and karstified rock on the experimental field site Sinji Vrh, Slovenia. In: *New approaches characterizing groundwater flow*, Seiler & Wohnlich (eds) Balkema, Lisse, pp. 211-214.
- Veselič M., Čenčur Curk B., Trček B., 2001. Experimental field site Sinji Vrh. In: Tracers in the unsaturated zone = Markierungsstoffe in der ungesättigten Zone, Berg et al. (eds). *Beitraege zur Hydrogeologie*, 52: 45-60.
- Vysoká H., Zeman O., Bruthans J. (2006). Studium skapových vod v Ochozské jeskyni: Překvapivě dlouhá doba zdržení v nenasycené zóně i za extrémních stavů. Konference Kras-Speleofórum 06:93 Brno.
- Vysoká H., Zeman O., Bruthans J., Himmel J.(2007): Proudění vody a doba zdržení v půdě nad Ochozskou jeskyní (Moravský kras) – Konference Kras/Speleofórum 2007: 102 - 104. Praha.
- Vysoká H. (v přípravě): Proudění vody a doba zdržení v epikrasu a nenasycené zóně (Moravský kras – Ochozská jeskyně). Doktorská disertační práce. PŘF UK.
- Williams, P.W., 1983. The role of the subcutaneous zone in karst hydrology. *Journal of Hydrology*, 61: 45-67.
- Williams P.W., 2008. The role of the epikarst in karst and cave hydrogeology: a review. *International Journal of Speleology*, 37 (1), 1-10. Bologna (Italy).
- Yonge, C. J., Ford, D.C., Gray, J. a Schwarcz, H.P., 1985. Stable isotope studies of cave seepage water.-*Chemical Geology* 58:97-105. Elsevier. Amsterdam.
- Yu H.G., Krothe, N.C., 1997. Annual variation of $\delta^{13}\text{C}$ of the infiltrating soil water in mantled karst area of southern Indiana. *Proceedings of the 30th International Geology Congress* 22, 281-290.

Zhang J., Quay P.D, Wilbur D.O., 1995. Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 59, No. 1, pp. 107- 114.

Záhrebský K., 2002: *Možnosti využití izotopů uhlíku 14C a 13C v hydrogeologii Českého krasu*. – Doktorská práce. PŘFUK. Praha 136 tr.

Zýka J., Doskočilová D., Eckschlager K., Feltl L., Fexa J., Gasparič J., Hanuš V., Holzbecher Z., Horáček J., Horák M., Kalvoda R., Kodejš Z., Kopanica M., Ksandr Z., Majer V., Malát M., Matrka M., Polej B., Rubeška I., Smolková E., Stará V., Schneider B., Štokr J., Šůcha L., Vláčil F., Zeman A., 1988. Analytická příručka díl II. Čtvrté, upravené vydání. SNTL - Nakladatelství technické literatury, Praha, 831str.

http://www.chmi.cz/uoco/isko/isko2/locality/precipitation_locality/mp_JLKVB_13250.htmlhttp
(10.4.2008)

<http://www.dyetracing.com/dyetracing/dy04006.html> (20.11.2006)

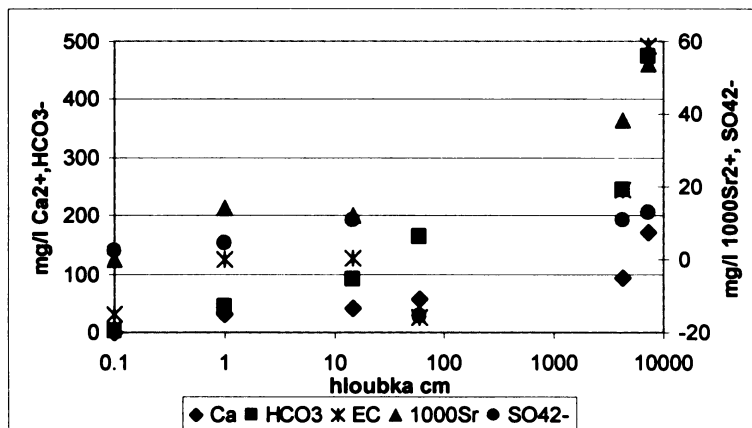
<http://www.mapy.cz/#st=s@sss=1@ssq=ochoz%20u%20brna> (20.7.2008)

PŘÍLOHOVÁ ČÁST

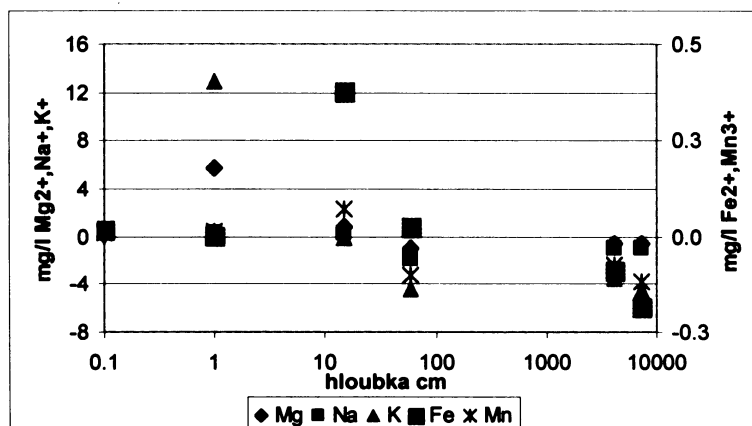
Příloha CH1

Oprava koncentrací iontů v objektech na evapotranspiraci srážek

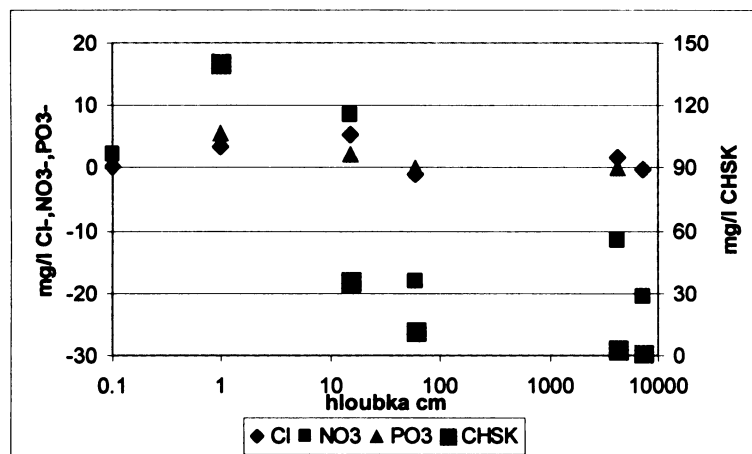
V obrázcích jsou objekty vynášeny na ose x v hloubce pod povrchem (Srážky – 0,1cm, L0 – 1cm, L15 – 15cm, L60 – 60 cm, 0 – 4000, E2 – 7200)



Obr. CH1. Hodnoty Ca^{2+} , HCO_3^- , $1000 \times \text{Sr}^{2+}$ a SO_4^{2-}



Obr. CH2. Hodnoty Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe^{2+} a Mn^{3+}



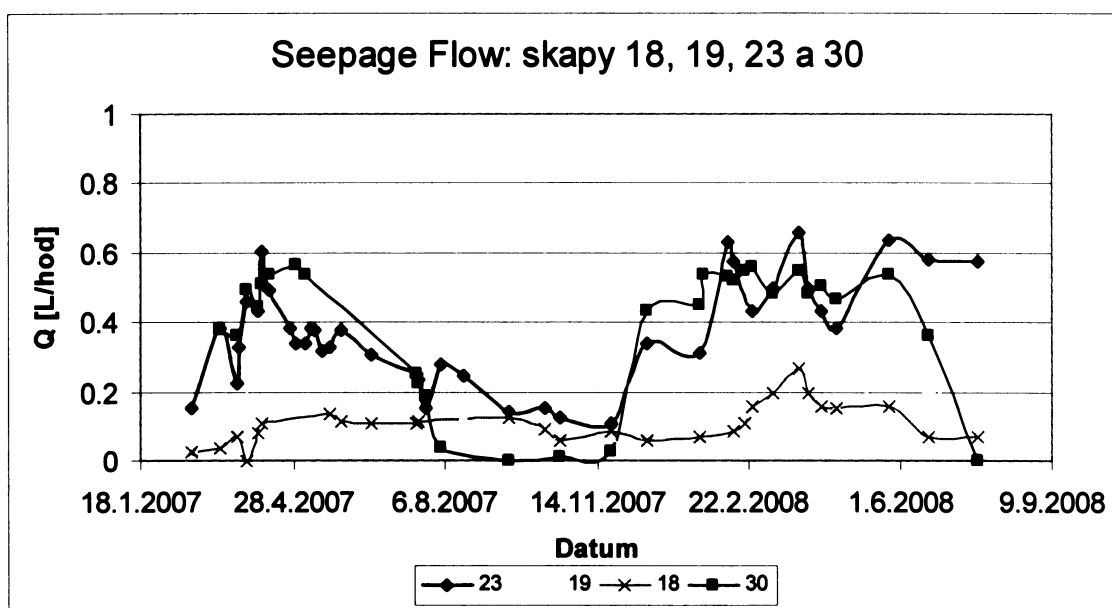
Obr. CH3 Hodnoty Cl^- , NO_3^- , PO_3^- , CHSK_{Mn}

Příloha P1

V příloze je detailně popsán průběh vydatnosti skapů pro jednotlivé kategorie (Smart a Friederich 1986)

Seepage Flow:

Typickým případem Seepage Flow typu proudění je skap Kužel (skap 23), vyskytující se v hlavních dómech Ochozské jeskyně. Nízký stabilní průtok je vhodný pro záznam paleoklimatu a paleohydrologie území (Fairchild a kol. 2000). Pod skapovým místem je přítomen cca 1,5m vysoký stalagmit. V jeho blízkém okolí se nachází také skapy 18 a 19. Skapy nevysychají a jen mírně reagují na hydrologické události, silně ovlivňující ostatní skapy jako E, Beránek, Říp a ostatní skapy.

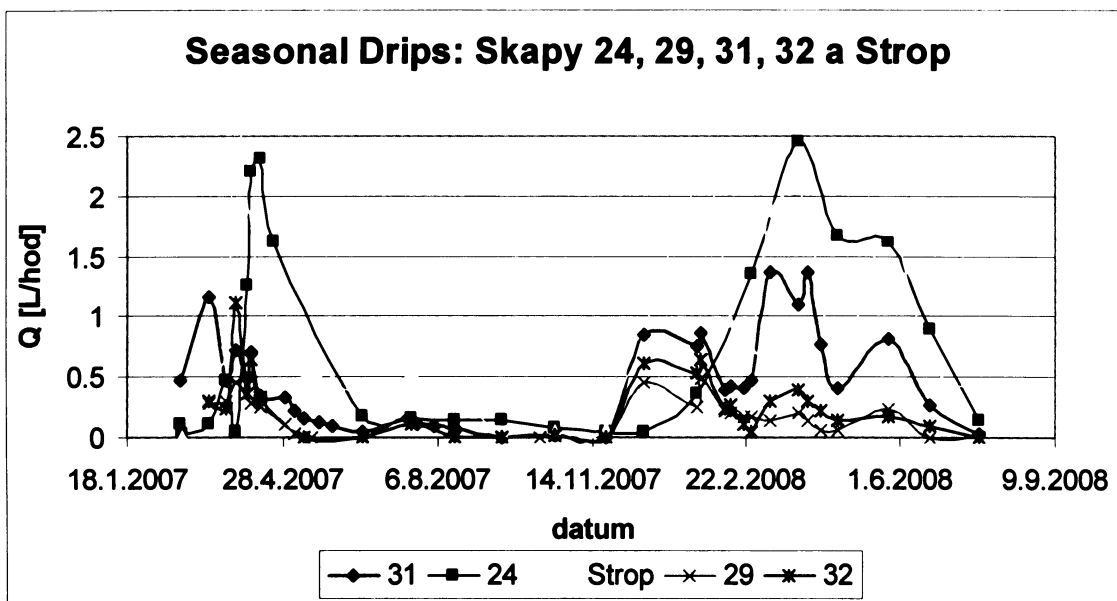


Obr.P1 Skapy skupiny Seepage flow podle Smarta a Friedericha (1986)

Hodnoty Q jsou v rozmezí 0,15 l/hod do 0,6 l/hod. Skapy reagují na vysoké vodní stavy mírným zvýšením průtoku, koeficient variace < 50%.

Seasonal Drips:

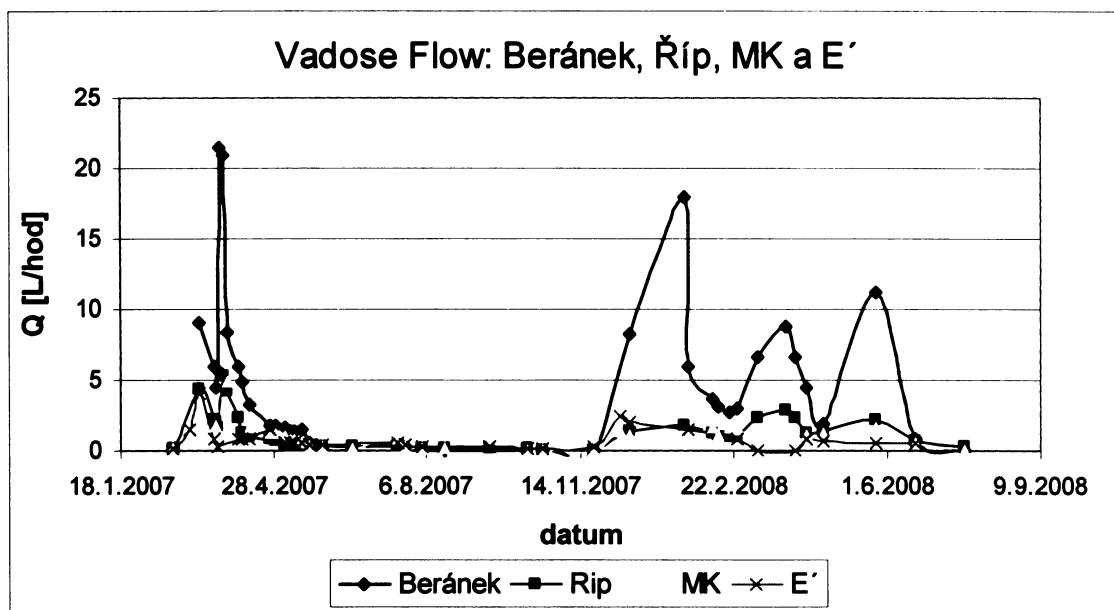
Skap reagoval spolu se skapy 14 a 34 jako první na březnové tání sněhu, které způsobilo následnou vysokou skapovou aktivitu a vysoký vodní stav v samotné jeskyni, již protékaly povrchové vody (podrobný popis ve Vysoká v přípravě). Po maximální hodnotě průtok poměrně rychle klesá k nulovým hodnotám v letních a podzimních měsících roku 2007. Skap narůstá v prosinci 07 s maximy v lednu 08, v březnu 08 a květnu 08. V červenci 08 skap téměř vysychá. Stejný průběh se týká i ostatních skapových míst spadajících do této kategorie. Pro všechny tyto skapy je typický rychlý pokles z maximálních hodnot průtoku k minimu, či vyschnutí. První polovina roku 2008, je oproti stejnému období v roce 2007, z hlediska průtoku skapů výrazně bohatější. Během 6 měsíců nastávají hned tři období zvýšeného průtoku, zatímco v roce 2007 se tak dělo pouze na konci března a po letní bouři v červenci 07, s výrazně nižšími maximy průtoku.



Obr.P2 Skapy skupiny Seasonal drips podle Smarta a Friedericha (1986)

Vadose Flow:

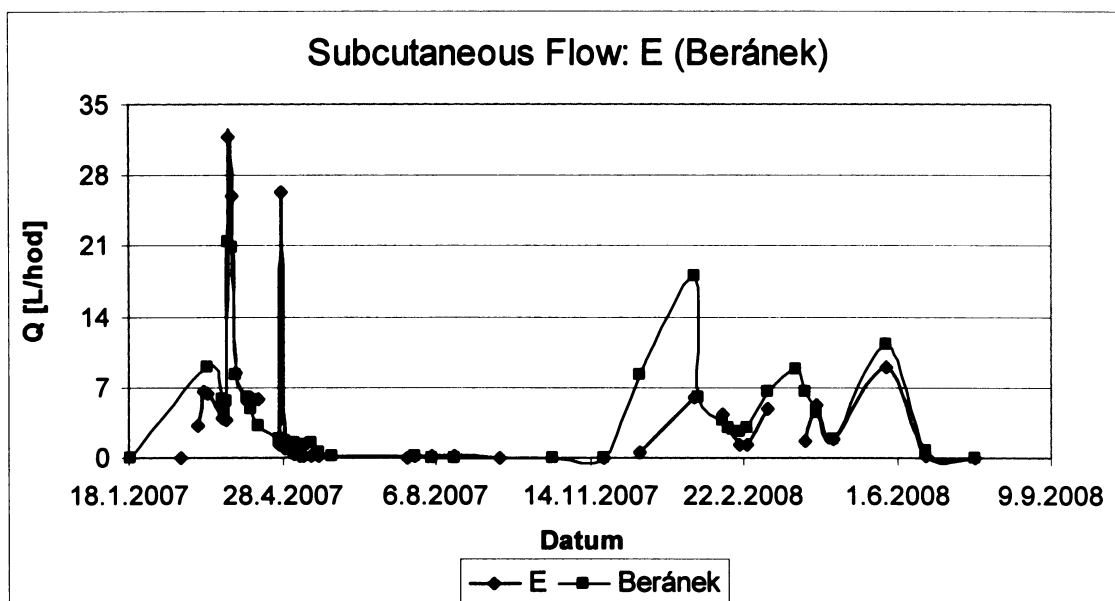
Skapová místa s vyšším maximálním průtokem a zvýšeným koeficientem variace jsou charakteristická pro Vadose Flow typ proudění vody v nenasycené zóně krasu. Maxima průtoku nabývají rychle po hydrologické události. Pak pozvolna průtok klesá až skap vyschne. Oproti Seasonal Drip kategorii skapová místa mají několikanásobně vyšší maximální hodnotu průtoku. Skapy této kategorie dosahují maximálního průtoku okolo 4 L/hod. Beránek dosahuje Q_{max} 21,3 l/hod. Na průběhových křivkách všech zmíněných skapů se vyskytují maxima v březnu 07, prosinci 07 – lednu 08, březnu 08 a květnu 08. V období od května 07 do prosince 07 je Beránek neaktivní. To spolu s vysokým Q_{max} naznačuje, že skap Beránek může spadat do vyšší kategorie Subcutaneous Flow, spolu se skapem E. V období nízkých vodních stavů jsou skapy MK, Říp, E2 a E' dotovány patrně seepage flow složkou proudění a dosahují extrémně nízkých průtoků okolo 200 ml/hod.



Obr.P3 Skapy skupiny Vadose flow podle Smarta a Friedericha (1986)

Subcutaneous Flow: E

Skapové místo E se nachází v hlavních dómech Ochozské jeskyně, podrobně toto místo popisuje Himmel (1999). Na tomto skapovém místě je již 15 let automaticky sledován průtok a fyzikálně-chemické parametry vody. Skap je během velké části roku neaktivní. Reaguje na hydrologickou událost s větším zpožděním, než např. skap 31 nebo Strop. Maximální průtok je desetinásobně vyšší než u E2. Maximální hodnota Q byla naměřena 24. března 07 a to 31,75 l/hod. Další vysoká hodnota nastává 27.4.2007, kdy Q dosahuje 26,3 l/hod. Dále je po zbytek roku 2007 skap E neaktivní. Aktivním se stává za zvýšené skapové aktivity v prosinci 07 až do května 08 s maximy v lednu 08 (6 l/hod), dubnu 08 (5,3 l/hod) a květnu 08 (9 l/hod). V červenci 08 je již skap opět neaktivní.

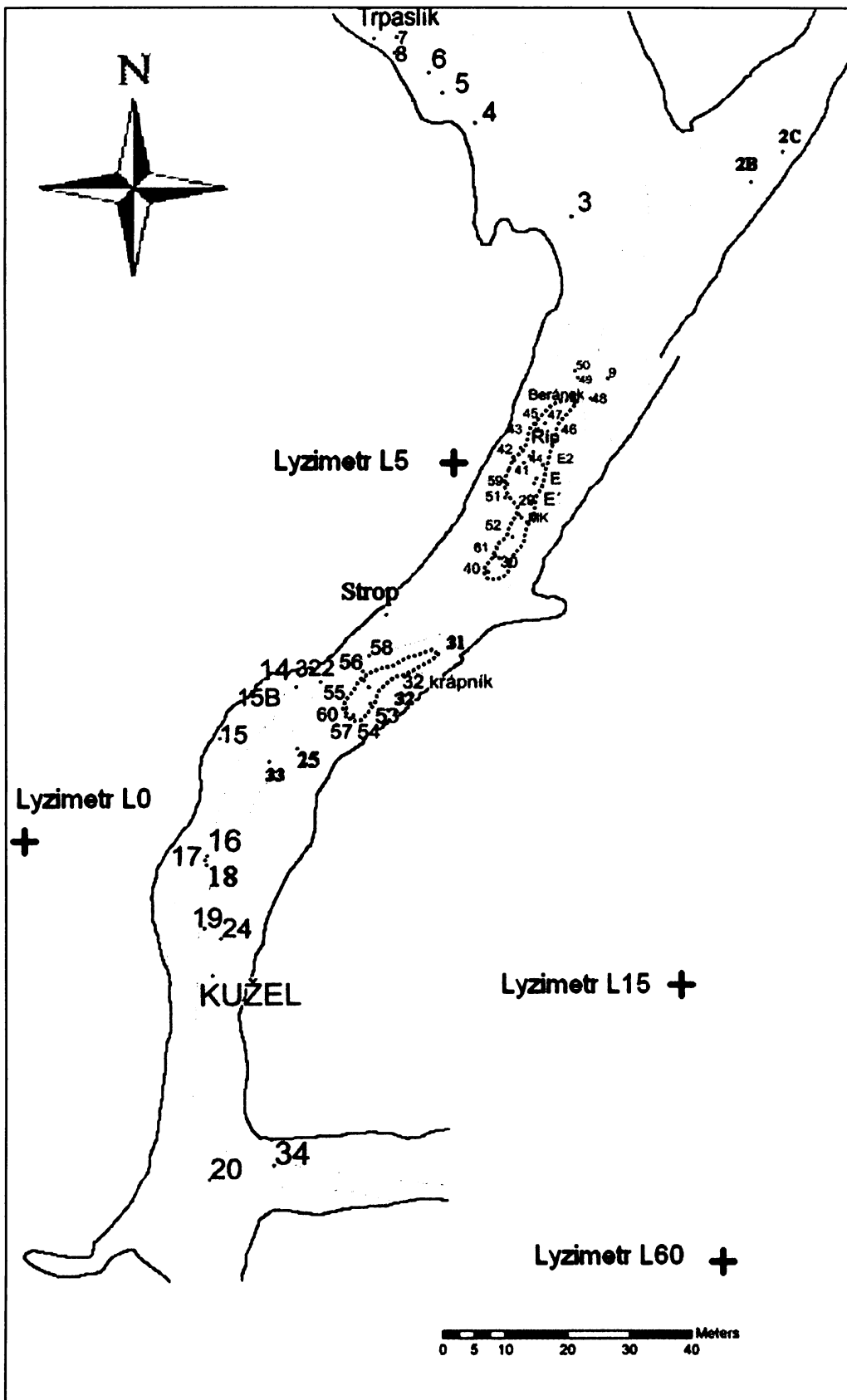


Obr P4: Subcutaneous flow: Výrazná podobnost skapů E a Beránek.

Příloha S1

Popis sledovaných skapových míst

Skupina skapů 1, 2, 2b a 2c se nachází v chodbě v SV části jeskyně, tzv. Zkamenělá řeka. Skapy dosahovaly velmi nízkých průtoků a žádný ze stopovačů ve vzorcích nebyl zachycen. Skupina skapů 3 – 8 a 8b-Trpaslík se nachází na štěrkopískové terase v těsné blízkosti stropu jeskyně v SZ části hlavní chodby. Tak jako ve Zkamenělé řece i zde byly průtoky na skapech velmi nízké a žádná z fluorescenčních látek do 20.7.08 nebyla zachycena. V hlavním koridoru jeskyně, tedy ve směru SSV-JJZ je první výrazným skapovým místem skap 9 v jehož blízkosti se nachází i skap Beránek. Ve vzdálenosti 6 m ve směru chodby k JJZ se nachází skapové místo E v jehož nejbližším okolí se nalézají detailně studované skapy Říp a E2, dále pak skapy 29, 30, MK, Mezi MK-30. Na plošině vedle skapu Říp, bylo umístěno automatické vzorkovací zařízení a vedle něj igelit, svádějící vodu z brček u západní stěny chodby. Dále ve směru JJZ je ve vzdálenosti 12 respektive 23 m od místa E skapové místo Zadní Igelit a skap 31 (V stěna) a skap Strop (Z stěna), ve vzdálenosti 30m se nachází skap 32 a 32-krápník. Další skapová místa jsou od skapu 32 ve vzdálenosti 2-5 m – skapy (X32, 331, 332, 14). Dále směrem ke skapu Kužel (23) se v blízkosti řečiště nachází skapy 15-19, 24, 25 a 33. Za skapem Kužel se nachází pouze 3 vzorkovaná místa skap 20 a 34 situované u přítoku od Hostěnic. Posledním vzorkovaným místem je skapové místo Smuteční vrba (22), vzdálené cca 150 m od Kuželu jižním směrem. Průtoky na skapových místech v hlavním koridoru byly v porovnání se skupinami skapů ve Zkamenělé řece a v okolí bodu 8b- Trpaslík výrazně vyšší a stálější.



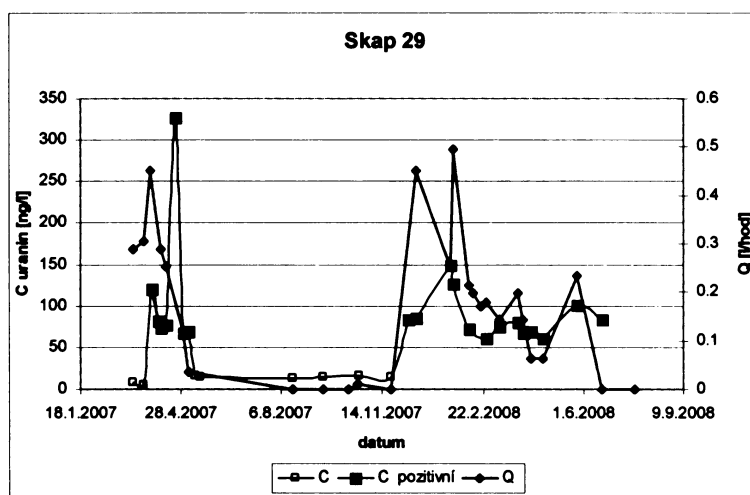
Obr. S1. Rozmístění skapů v Ochozské jeskyni a lyzimetrů na povrchu nad jeskyní

Příloha S2

Příloha popisuje průběh průtoku (dále Q) jednotlivých skapů a koncentraci uraninu (dále C) na skapových místech v čase.

Skap 29:

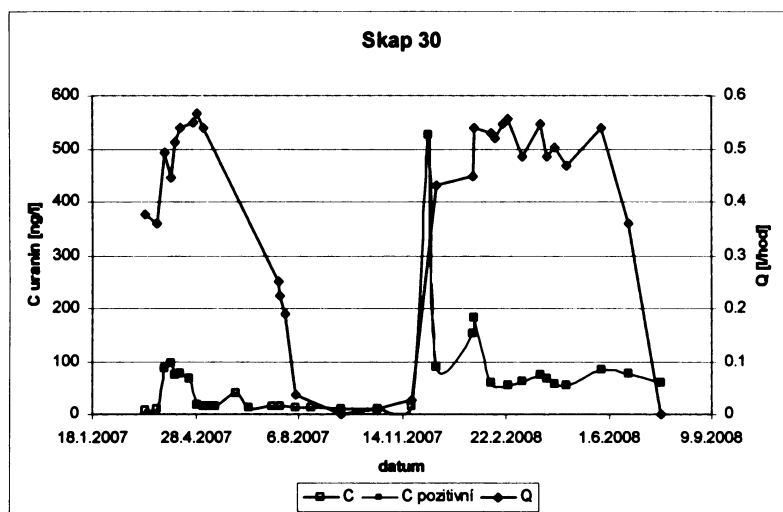
Barvivo uranin se objevuje 30.3.07 a maxima dosahuje 22.4.07. Maximální průtok byl na skapu změřen 29.3.07. Maximum koncentrace se tedy opozdilo o 25 dnů. V letních měsících skap téměř vysychá a koncentrace uraninu se drží těsně nad fluorescenčním pozadím. V prosinci 07 s narůstajícím Q okamžitě rostla i C uraninu. Maxima Q i C uraninu jsou pro další průběh totožná (leden 08, březen 08 a květen 08).



Obr.S2 Skap 29.

Skap 30.

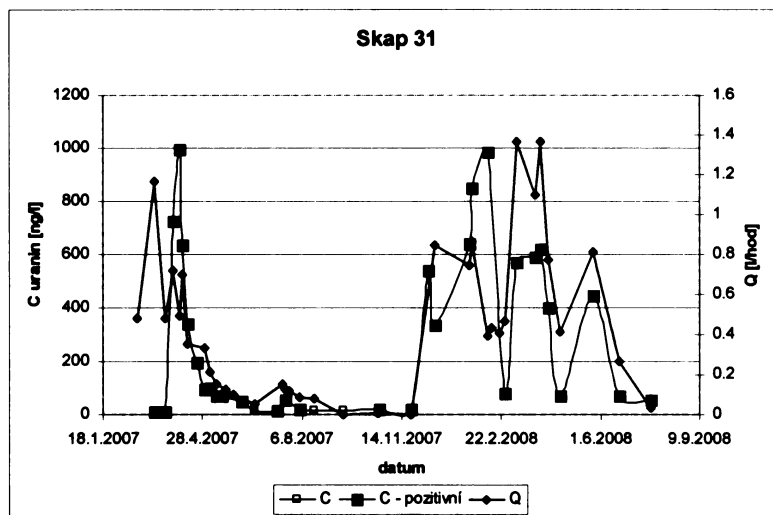
První objevení barviva je shodné se skapem 29, tedy 30.3.07, přičemž Q se začal zvyšovat 29.3.07. Maximum C uraninu nastává již 5.4.07, zatímco maximálního Q dosahuje skap až 30.4.07. V této době byla již koncentrace barviva klesla pod mez detekce. Dne 10.12.07 je zaznamenána vůbec nejvyšší koncentrace uraninu na tomto skapu, koncentrace poté klesá k lokálnímu maximum v lednu 08 a dále se drží na vyrovnané hladině koncentrace okolo 80-90 ng/l. Maximální průtok se opět opožďuje téměř o celý měsíc.



Obr.S3 Skap 30

Skap 31.

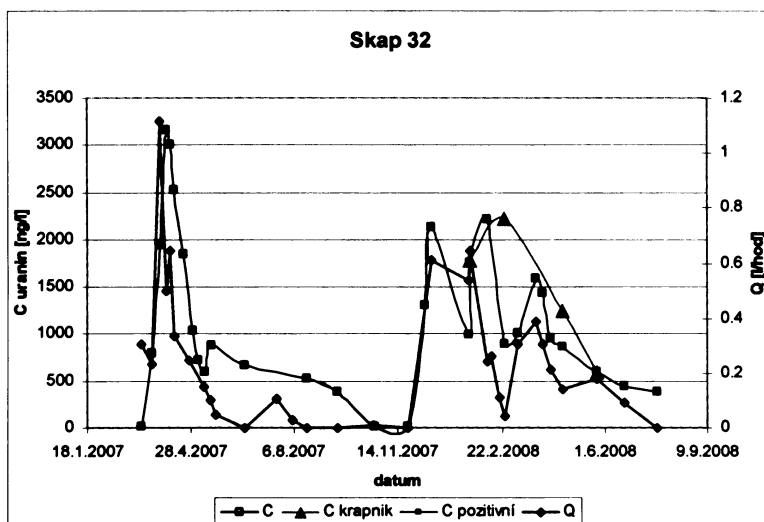
Uranin se na skapu objevil již 11.3.07 v nízké koncentraci při nejvyšším průtoku. Maximum C uraninu nastává 5.4, tak jako u skapu 30. Z tohoto maxima koncentrace uraninu rychle klesá s klesajícím Q. Maximum C je zpožděno za maximem Q o 25 dnů. Další zvýšená koncentrace se objevuje až 20.7.07, dva dny po nárůstu Q. Dále je skap suchý. To se mění v prosinci 07, kdy se zvedá průtok, což je doprovázeno okamžitým nárůstem C uraninu s maximy v měsících lednu, březnu a květnu roku 2008.



Obr.S4 Skap 31

Skap 32

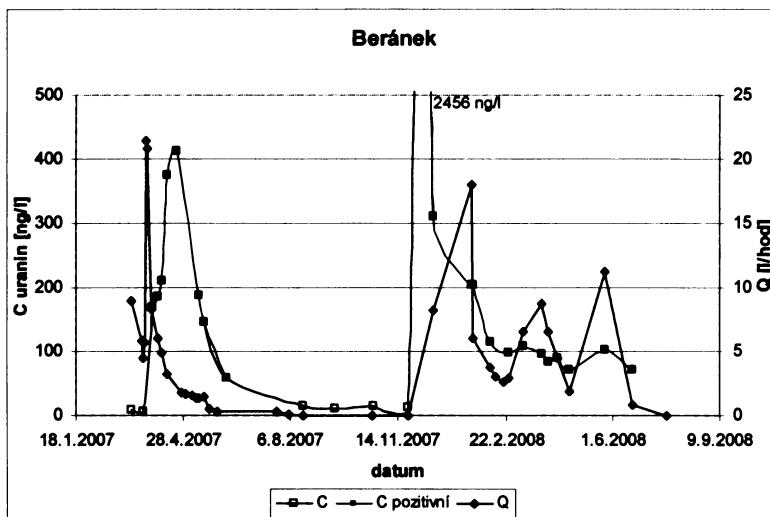
První objevení stopovače se děje 11.3.07 s maximem koncentrace 5.4.07. Maximální průtok byl zaznamenán 29.3.07. Na tomto skapu byla změřena vůbec nejvyšší koncentrace uraninu na sledovaných skapových místech – 3000 ng/l. Tak jako skap 31 i skap 32 z maxima plynule klesá s mírným nárůstem v květnu 07. Dále však skap vysychá a je aktivní jen občas. V tomto období byly analyzovány měsíční smíšené vzorky, koncentrace plynule klesala až do října 07, kdy již barvivo ve skapu nebylo přítomno. Dne 10.12.07 tak jako i na jiných skapech narůstá skapová aktivita, přičemž maximální Q je spjat s maximálním C uraninu ve stejnou dobu. Následují maxima v prosinci 07, únoru a březnu 08. Zvýšený vodní stav aktivuje v okolí skapu 32 další skapová místa např. 32-krápník, který dosahuje stejných koncentrací jako 32.



Obr.S5 Skap 32

Beránek:

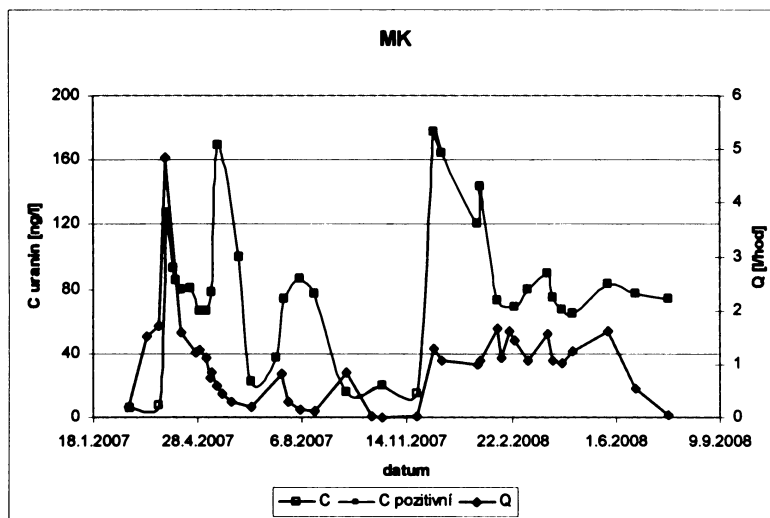
Skapové místo Beránek citlivě reaguje na vysoké hydrologické události, po nichž rychle ztrácí na průtoku a vysychá. V březnu 07 při vysoké skapové aktivitě dosahuje Beránek maximálního průtoku 24.3.07. První objevení stopovače – uraninu se děje 30.3.07, tedy 6 dní poté. Maximální koncentrace uraninu skap dosahuje 22.4.07, což je 30 dní po maximálním průtoku. Skap je dále suchý až do prosince 07, kdy se zvedá průtok a na skapu se objevuje nejvyšší koncentrace 2450 ng/l, která i přes narůstající průtok plynule klesá na vyrovnanou hladinu okolo 70-80 ng/l. Koncentrace nereaguje na zvyšování průtoku v lednu, březnu ani květnu 08.



Obr.S6 Skap Beránek

MK:

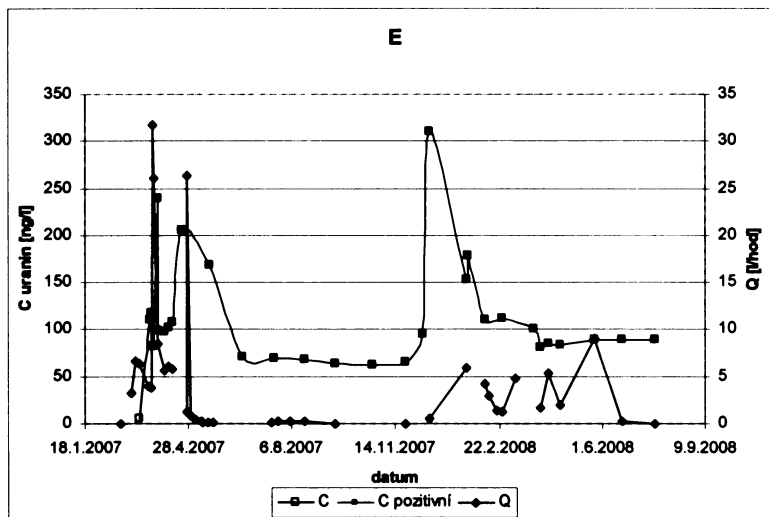
Na skapu MK je uranin přítomen od 30.3.07, přičemž maximální Q nastal 29.3.07. Maximální koncentrace je na skapu zaznamenána 18.5, tedy 50 dnů po maximální Q, avšak 30.4.07 mírně vzrostl Q. Další maximum Q nastává 18.7.07, přičemž maximalní C nastává 4.8.07, což je zpoždění 16 dnů. Od prosince 07 byl nárůst Q doprovázen nárůstem C uraninu s maximy v prosinci 07, březnu a květnu 08 bez zpoždění.



Obr. S7 Skap MK

Skap E

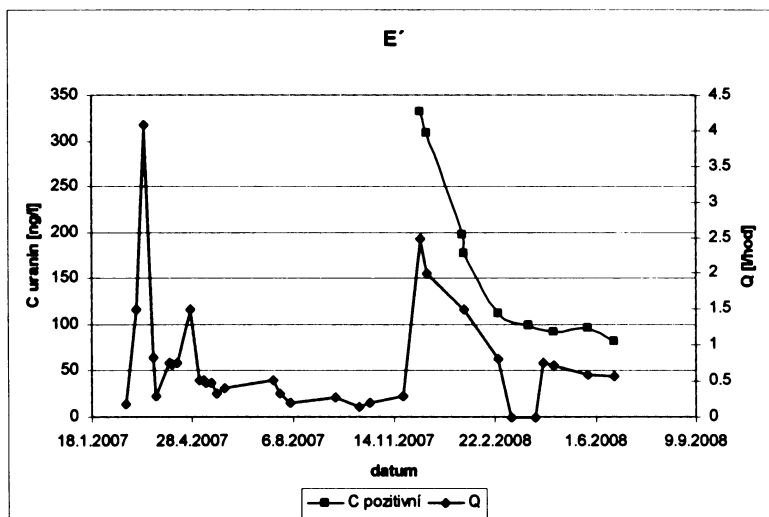
Na skapu E byl odebrán první vzorek s přítomností uraninu 22.3.07 J.Himmelem. Maximální průtok na skapu proběhl 24.3.07 (31.75 l/hod). Maximální koncentrace nastává 29.3.07 se zpožděním 5 dnů. Další maxima koncentrace byla zachycena 22.4.07 a 17.12.07. V tomto období, byl skap hydrologicky aktivní a koncentrace uraninu dosahovala téměř konstantních hodnot okolo 60 – 70 ng/l. Po zimním maximu je koncentrace uraninu až do července 07 ustálená na hodnotě 80-90 ng/l.



Obr.S8 Skap E

Skap E'

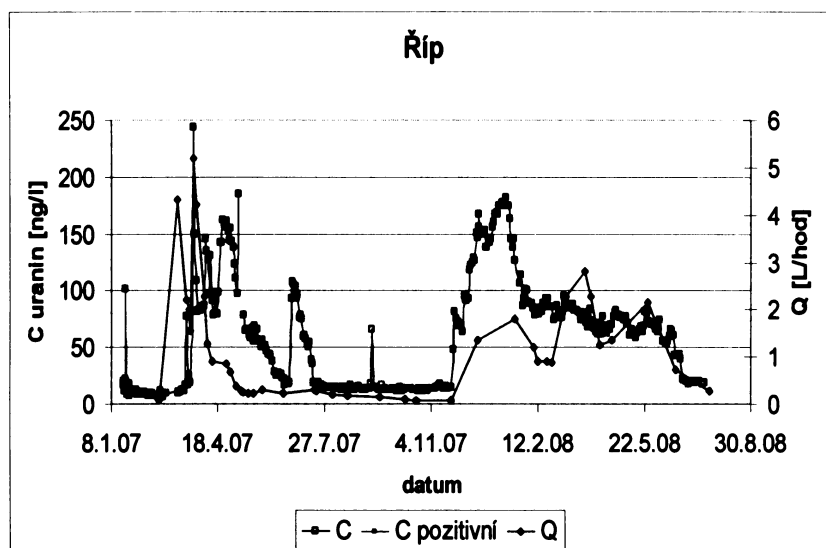
V zimě 07 byl započat odběr skapu E'. Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána při první odběru 17.12.07 a od té doby plynule klesá spolu s opadajícím průtokem skapu.



Obr.S9. Skap E'

Skap Říp:

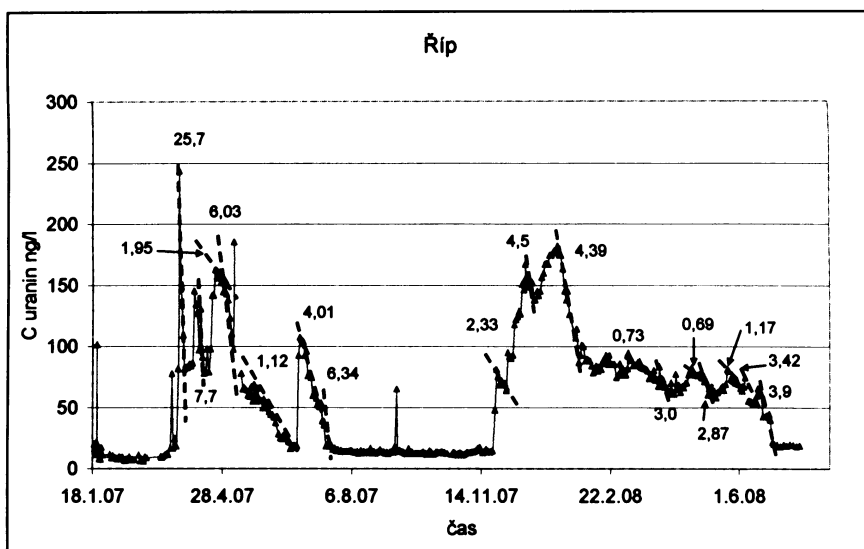
Na skapu Říp je zaznamenáno výrazné zvýšení průtoku 11.3.07. Stopovač uranin se objevuje 18.3.07, téměř 2 měsíce od injektáže barviva na povrchu. Maxima koncentrace uraninu dosahuje 26.3.07, kdy je na skapu změřen i nejvyšší průtok 5,2 l/hod. Skap Říp má v průběhové křivce koncentrace oproti E2 více lokálních maxim. Další maxima se objevují 6.4 a 12.4-26.4, kdy je na Řípu koncentrace konstantní, a 7.5.07. Poté poměrně rychle koncentrace klesá až do 24.6, kdy začíná další nárůst koncentrace s maximem 27.6.07. Od konce července 07 je koncentrace na skapu nižší než fluorescenční pozadí vody. Tento stav trvá až do 4.12.07, kdy se opět objevuje uranin. Pozitivní hodnotě předchází od 25.11.07 vysoké fluorescenční pozadí. Koncentrace poté stoupá až k maximu 12.1.08, poté koncentrace pozvolna klesá přes maxima v březnu a květnu 08. Z květnového maxima poté koncentrace rychle klesá. Pokles je urychlen po 20.6, kdy koncentrace uraninu klesla až pod zvýšené fluorescenční pozadí odpovídající hodnotě koncentrace uraninu 20 - 30 ng/l.



Obr. S10. Skap Říp

Průběh koncentrace uraninu na skapu Říp lze popsat dvěma druhy směrnic vyprazdňování skapu (Obr S11). Směrnici lze vypočítat jako: $S=(C_1-C_2)/(t_{C2}-t_{C1}) = \text{ng/l/den}$.

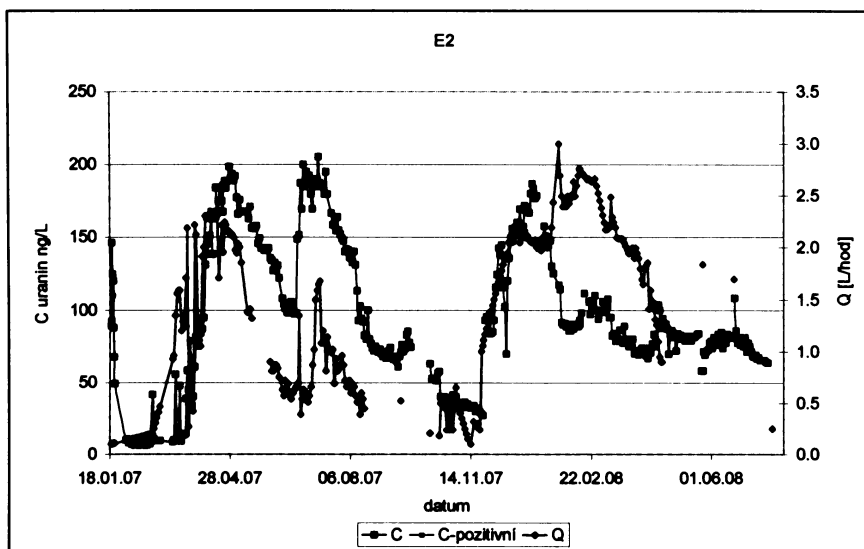
Po maximální hodnotě koncentrace křivka prudce klesá podle směrnice S1 (hodnoty 2 - 6,3). Poté probíhá vyprazdňování uraninu podle směrnice S2, která dosahuje hodnot (0,7 - 1,2). V období od listopadu 07 do července 08, se hodnoty směrnic S1 i S2 oproti hodnotám z roku 2007 zmenšují.



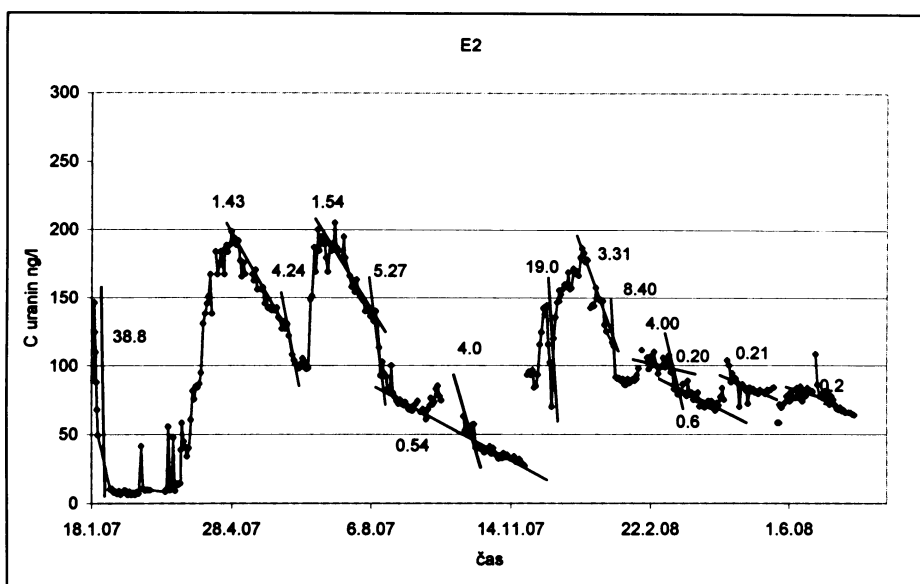
Obr.S11 Skap Říp, směrnice vymývání stopovače ve skapové vodě

Skap E2:

Oproti skapu Říp, existuje na skapu E2 detailní záznam průtoku s krokem 20 minut. Dne 12.3.2007 v 10 hodin se objevuje první pozitivní hodnota. S výrazným kolísáním průtoku na E2 kolísají i hodnoty koncentrace uraninu ve vzorcích. Koncentrace i přes značné výkyvy rostou. Za zvýšeného vodního stavu se začala vytlačovat označená voda. Maximální průtok nastal v období od 7.4.2007 do 16.4.2007 a to 2,34 l/hod. Pozvolný růst koncentrace vyvrcholil 27.4 ve 13:30, kdy koncentrace uraninu ve vodě skapu E2 dosáhla 198 ng/l. Poté s opadajícím průtokem na skapu začal i pozvolný pokles koncentrace uraninu trvajícím až do 22.6.2007 3:00, kdy koncentrace klesla na 97 ng/L. 22.6 se výrazně začal zvedat průtok na E2 z 0,6 l/hod na 1,9 l/hod dne 24.6.2007. Objevuje se rychlá reakce v podobě vyšší hodnoty koncentrace uraninu 146 ng/l dne 23.6.2007 v 9:00. Koncentrace stoupá až do hodnoty 200 ng/l dne 28.6.2007. Poté koncentrace pozvolna klesá až do listopadu. Dne 24.11 se prudce zvedá fluorescenční pozadí vody a poté se objevuje rostoucí koncentrace uraninu. Maxima 187 ng/l dosahuje skap 3.1.08, poté koncentrace pozvolna klesá přes další lokální maxima 25.2 (110 ng/l), 17.4 (104 ng/l) a poslední 9.6 (85 ng/l). Dále až do 20.7.08 koncentrace pozvolna klesá.



Obr.S12 Skap E2



Obr.S13 Skap E2, směrnice vymývání stopovače ve skapové vodě.

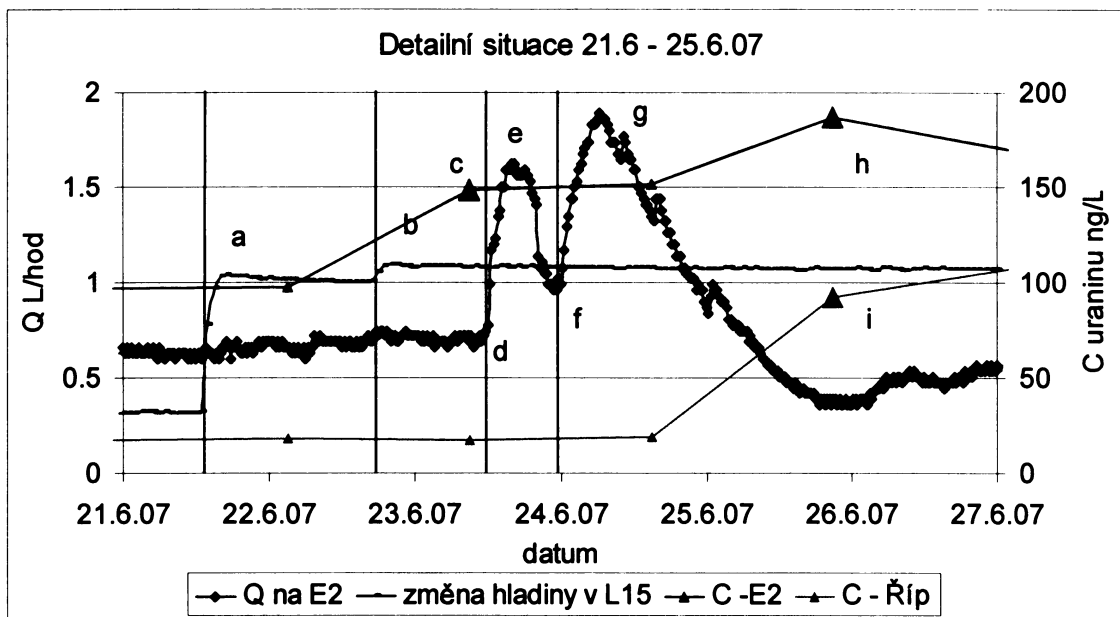
Na Obr S13 je vidět, že koncentrace uraninu i na skapu E2 výrazně klesá, i když pokles je v porovnání s ostatními pozitivními skapy (Říp, 29, 30, 31) ztelně pomalejší. Je vidět, že vrcholy koncentrace jsou naloženy na trvalý poklesový trend. Vyprazdňování lze tak jako u skapu Říp popsat 3 druhy směrnic. Po maximu klesá určitou dobu koncentrace středně rychle, směrnice S2 (hodnoty 1,4 – 1,6), následuje krátkodobý prudký pokles, popsany směrnicí S1 (4,2 – 5,3), a poté koncentrace dlouhodobě klesá se směrnicí typu S3 (0,2 – 0,54). V roce 2008 lze pozorovat pouze směrnice typu S1 a S3, přičemž se jejich hodnoty zmenšily, viz Obr.S13. Každý typ směrnice znázorňuje aktivitu a kombinaci jednotlivých druhů rezervoárů dotujících skap vodou. První rezervoár představuje čistá voda, druhý celoroční základní odtok, s klesající koncentrací uraninu a třetí rezervoár, reagující na výrazné hydrologické události.

Příloha S3

Reakce koncentrace fluoresceinu na srážkové události

Detailní rozbor události z 21. – 26.6.2007

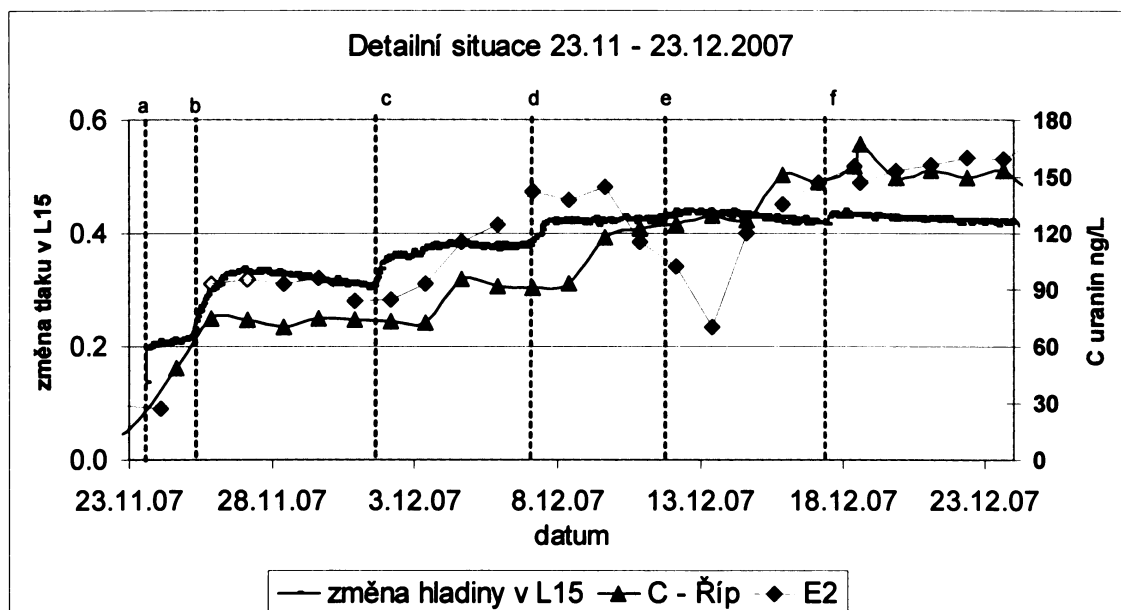
V červnu 07 nad Ochozskou jeskyní spadly dvě výrazné srážky. První 21.6.07 – 80 mm a druhá 22.6.07, kdy spadlo 20mm. Záznam tlakového čidla v lyzimetru L15 ukázal, že voda na bázi půdního pokryvu tekla do epikrasu 21.6. od 14:00 do 17:00. Průtok na E2 na to reagoval nárůstem z 0,7 L/hod na 1,62 L/hod až 23.6.07 v době od 11:42 do 16:22, tedy po 46 hodinách. Koncentrace uraninu na E2 se začala zvyšovat již 23.6 v 9:00. Dne 22.6 v 18:10 začal druhý odtok vody do epikrasu, skončil ve 20:00. Reakce průtoku skapu E2 na druhou srážku nastala 24.6 v 0:22 s maximem v 6:22 stejného dne. Nárůst trval 6 hodin. Při první události to trvalo 4 hod 40 min. Skap dále reagoval navýšením koncentrace uraninu 25.6 v 21:00. Maximum nastalo 28.6 v 9:00. Skap Říp reagoval na události nárůstem koncentrace až 25.6 v 21:00 s maximem 27.6 ve 3:00. Skap E2 reagoval nárůstem koncentrace uraninu 43 a 72 hodin po začátku odtoku vody z půdy. Na skapu Říp bylo zpoždění 103 hodin. Koncentrace uraninu na E2 dosáhla svého maxima 175 hodin po ukončení pohybu vody z půdy a 128 hodin po prvním maximu průtoku. Druhé maximum koncentrace na E2 nastalo po druhém maximálním průtoku po 99 hodinách. Situaci popisuje Obr.S14.



Obr.S14: Body: a – 1. odtok vody z půdy, b – 2. odtok z půdy, c – nárůst koncentrace na E2, d – nárůst průtoku na E2, e – maximum průtoku na E2, f – 2. nárůst průtoku na E2, g – 2. maximum průtoku na E2, h – navýšení koncentrace na E2, i – reakce koncentrace na Řípu.

Detailní rozbor události z 23.11 – 23.12.2007

Po období sucha (od srpna 07 do listopadu 07) přichází 23.11.07 výrazná srážka, která způsobí odtok vody z půdy do epikrasu, což vyvolává reakci na skapech E2 i Říp, jak je vidět na Obr.S15. Další pohyb vody se děje 24.11, 1.12, 2.12, 7.12 a 12.12. Tentokrát reaguje citlivěji skap Říp, na kterém se zvedá koncentrace 26.11, mírně 29.11, dále pak 4.12, 9.12 a 14.12, tak jak byly odebrány vzorky automatickým vzorkovačem. Skap E2 reagoval podobně, pouze v období od 10.12 do 13.12 koncentrace klesala, což mohlo být způsobeno příchodem neoznačené vody. Od 14.12 pak koncentrace plynule stoupá.



Obr. S15. Čárkovaně jsou vyznačeny počátky plnění lzimetru L15, body a - f, prázdné symboly v řadě E2 představují vysoké fluorescenční pozadí vody – v této době vtrhla do jeskyně voda Hostěnického potoka, která mohla zviřit prach v jeskyni, který se usadil v již naplněných vzorkovnicích, ostatní vzorkovnice byly vymyty následujícími odběry.

PŘÍLOHA S4:

Stopovače

Fluorescenční barviva (FB) jsou organické látky složené převážně z C, H, O v některých případech z N, S a halogenů (Behrens 1986). Obecně lze tyto látky používané jako stopovače ve stopovacích zkouškách rozdělit do tří základních skupin (Käss a kol. 1998; Smart a Laidlaw 1977). Xanténová barviva, která fluoreskují ze zelena do červena, mezi něž patří např. uranin, eosin, rhodaminy. Ostatní fluorescenční barviva, které fluoreskují z modra do zelena. Sem patří pyranin, naphthionate či lisamin. Optické zjasňovače, které fluoreskují modře např. rylux NT.

Výhodou FB je malé množství potřebné pro stopovací zkoušku. Je to umožněno nízkým detekčním limitem při analýze na fluorescenčním spektrofotometru s detekcí koncentrace rozpuštěného barviva ve vodě až 10^{-12} kg/l (Smart a kol. 1998). Pro stopovací zkoušku na lokalitě Ochozská jeskyně byly použity čtyři druhy fluorescenčních stopovačů a to uranin, pyranin, rylux NT a sulforhodamin B. Souhrn obecných vlastností uraninu a pyraninu je detailně shrnut v mé bakalářské práci (Kamas 2006). V této práci se tedy zmíním o nejdůležitějších vlastnostech použitých látek a doplním informace pro sulforhodamin B a ryluxu NT.

Uranin

Uranin je nejčastěji používaným barvivem při stopovacích zkouškách (Behrens 1986). Patří do skupiny barviv, které mají xanténový základ (Käss a kol. 1998). Oproti ostatním FB má velice nízký detekční limit stanovení 10^{-12} kg/l (Smart a kol. 1998). Kasnavia a kol. (1999), stejně tak Smart a Laidlaw (1977) při laboratorních a terénních testech zjistili nejnižší sorpční schopnosti v prostředích s neutrálně a negativně nabitým povrchem (pískovce, sedimenty obsahující organickou hmotu). Zvýšenou sorpcí barviva zaznamenali v materiálech s kladně nabitým povrchem pevných částic. Nejlépe v tomto prostředí dopadl pyranin a další FB naphthionate. I přesto dopadl uranin v porovnání s dalšími barvivy poměrně dobře. Závislost fluorescence uraninu na pH vody je dokonale prozkoumaná (Behrens 1986, Smart a Laidlaw 1977, Käss a kol. 1998). Uranin dosahuje maximální intenzity fluorescence při hodnotách pH vyšších než 9 (Behrens 1986). Proto je důležité při odebrání vzorků, měřit též pH vody. Výsledné koncentrace přepočítat na původní pH vody (Käss a kol. 1998). Mnohem snazší je připravit standardy ze vzorkované vody, nebo nechat vzorkovnice se vzorkem v kontaktu s NH_3 parami a přivést tak vzorek do pH vyššího jak 9. Stejnou proceduru provedeme i s připravenými standardy (Wilson a kol. 1986; Käss a kol. 1998; Behrens 1986; Smart a Laidlaw 1977). Uranin je velmi citlivý na přítomnost oxidačních činidel, které barvivo do několika dnů rozkládají. Stejná je i citlivost na sluneční světlo (Käss a kol. 1998). Několik nevýhod však nemění nic na tom, že pomocí uraninu bylo provedeno tisíce úspěšných testů v porézním, puklinovém prostředích, krasových kanálech ale i nesaturované zóně krasu (Käss a kol. 1998; Alley 2002; Toth 1998).

Pyranin

Pyranin je FB, které bylo vyvinuto speciálně pro stopovací zkoušky do prostředí, kde jindy úspěšný uranin selhává, jedná se o prostředí s vysokým obsahem organické hmoty a velmi nízkým pH (Benischke a Schmerlaib 1986). Nevýhodou pyraninu je jeho silná závislost fluorescence na pH. Díky množství přechodných stavů ve struktuře, měnících se podle podmínek pH, není snadné měřit fluorescenci pyraninu v normálním pH okolo 7 (Smart a Laidlaw 1977; Launay a kol. 1979). Pyranin má odlišné excitační i emisní spektrum při $\text{pH} < 7$ oproti $\text{pH} > 7$ (Benischke a Schmerlaib 1986). Emisního maxima nabývá při vlnové délce 508- 512 nm, což koliduje s emisním maximem uraninu v 512-515nm (Luanay a kol. 1979; Behrens 1988) Problematika je detailně shrnuta v bakalářské práci (Kamas 2006). Ze zmíněných okolností

plyne zvýšená pracnost analytické práce při kvalitativním i kvantitativním stanovení barviva ve vzorku. Citlivost na světlo a oxidační činidla je ještě vyšší než u uraninu (Smart a Laidlaw 1977). Detekční limit pro pyranin je 4x – 5x vyšší než pro uranin, tedy okolo 10^{-11} kg/l (Käss a kol. 1998) Launay a kol. (1979) tvrdí, že spolehlivě určitelná koncentrace pyraninu je $4 \cdot 10^{-10}$ kg/l. Za využití moderních přístrojů uvádí Aley (2002) detekční limit $3 \cdot 10^{-11}$ kg/l.

Sulforhodamin B

Sulforhodamin B (dále SRB) je dalším fluorescenčním barvivem, původně vyvinutým pro barvení vlny (Käss a kol. 1998). V 60. letech 20. století byl SRB poprvé použit při stopovacích zkouškách v krasových pramenech. Později byl vyzkoušen i v porézních prostředích a ledovcích (Käss a kol. 1998). Sulforhodamin B patří stejně jako uranin mezi xanthénová barviva. Jeho maximální excitace 564 nm s fluorescencí 584 nm jsou posunuta do delších vlnových délek. Toto posunutí se stejnou vzdáleností maximální excitace a emise $\Delta d = 20$ nm umožňuje velice výhodné souběžné stanovení SRB v jednom vzorku souběžně s uraninem a eosinem pomocí metody synchronscan (Aley 2003). Jeho dalšími výhodami jsou stálost intenzity fluorescence při pH od 3 do 9 a na slunečním světle (Behrens 1986). Dále jsou to poměrně nízké sorpční schopnosti. Retardační faktor R v pískovcích a hliník obsahující sedimentech je ve srovnání s uraninem ($R=1$) větší ($R=1,4$) (Käss a kol. 1998). V prostředích s kladně nabitým povrchem postředí (vápence) nastává výrazná sorpce, oproti jiným barvivům ze skupiny rhodaminů je však výrazně menší, díky dvěma silně elektronegativně nabitým sulfonovým funkčním skupinám (Käss a kol. 1998). Ty překvapivě nereagují tak silně jako např. karboxylové skupiny u rhodaminu WT, který je v takovém prostředí sorbován mnohem víc, než by se očekávalo (Kasnavia a Sabatini 1998; Smart a Laidlaw 1977). Detekční limit pro SRB je $4 \cdot 10^{-11}$ kg/l Aley (2002). Stejně jako ostatní fluorescenční barviva lze SRB nakoncetrovat zachycením z proudící vody na aktivní uhlí. Detekční limit z výluhu aktivního uhlí je potom $1,5 \cdot 10^{-10}$ kg/l (Aley 2002).

Rylux NT

Rylux NT patří mezi fluorescenční optické zjasňovače. Tyto látky se používají většinou v textilním průmyslu a v papírnách pro bělení papíru. Fluorescence není závislá na pH podmínkách. Sorpční vlastnosti jsou ve srovnání s ostatními třemi již zmíněnými barvivy horší. Jeho fluorescenční spektrum je posunuto do nižších vlnových délek. Jako stopovač se používá hlavně ve vodárenství. Pro stopovací zkoušky v krasu se používá velice zřídka (Käss a kol. 1998).

Tab. S1 Shrnutí základních parametrů popisující vybraná fluorescenční barviva

	Uranin	Pyranin	Sulforhodamin B	Rylux NT
colour index no.	45350	59040	45100	
chemický vzorec	$C_{20}H_{10}Na_2O_5$	$C_{16}H_7Na_3O_{10}S_3$	$C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$	$C_{40}H_{40}O_{16}N_{12}Na_4S_4$
relativní molekulová hmotnost	376,28	524,389	580,65	1146,0
rozpuštnost ve vodě	>600 g/l (20°C)	178 g/l (20°C)	10 g/l (20°C)	25 g/l (25°C)
detekční limit (ppb)	0,002	0,03	0,04	0,1
excitační maximum	491 nm	405 nm (<pH 7,7) 455 nm (>pH 7,7)	564	350
emisní maximum	512-3 nm	445 nm (< pH 2,5) 512 nm (> pH 2,5)	584	435
synchroscan (Δd) / pH	$\Delta 20 / 7-8$	$\Delta 35 / 10$	$\Delta 20 / 3-9$	-----
nejvyšší fluorescence při pH	$x > 8$	$x > 10$	$3 < x < 9$	chybí data
sorpce v krasovém prostředí	málá	velmi malá	střední	chybí data
odolnost vůči oxid.čindlům, světlu	střední	malá	dobrá	chybí data

Tab.S2. Nastavení fluorimetru při analýze vybraných fluorescenčních barviv

	pH	synchroscan ($\Delta d/nm$)	rozsah spektra (ex/em)	štěrby
uranin	8	20	440/460 - 540/560	10/10
pyranin	10	35	340/375 - 510/545	5/3
sulforhodamin B	8	20	500/520 - 600/620	10/10
rylux NT	8	ex = 350; em = 435	em: 330 - 460	10/10

