

Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne v Slovenskom krase

PETER BAJTOŠ¹, PETER MALÍK², RENÁTA REPKOVÁ¹ a BRANISLAV MÁŠA³

¹Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, regionálne centrum, Markušovská cesta 1, 052 40 Spišská Nová Ves

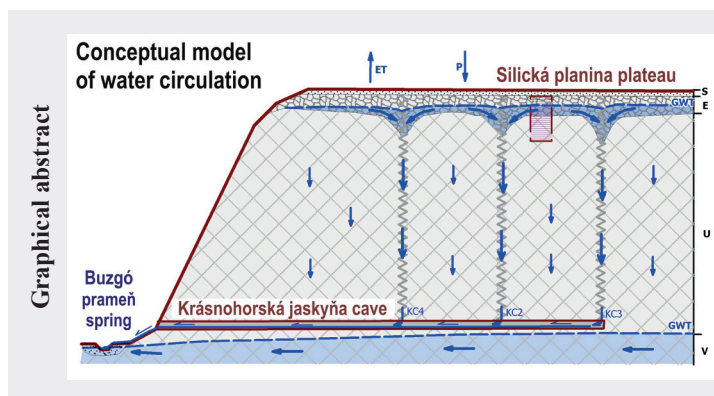
²Štátny geologický ústav Dionýza Štúra, odd. hydrogeológie a geotermálnej energie, Mlynská dolina 1, 817 04, Bratislava 11

³HES – COMGEO, spol. s r. o., Kostiviarska cesta 4, 974 01 Banská Bystrica

Geochemical modelling of karst water chemical composition formation in the Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts. (Western Carpathians)

Abstract: Process of the karst water chemical composition evolution in the Krásnohorská jaskyňa cave was studied by geochemical modelling. Model inputs comprise archive and newly gathered data on quantity and chemical composition of karst groundwater, recharging atmospheric water, as well as CO₂ content in soil and cave atmosphere. Forward modelling technique was used for simulation of changes in the chemical composition of initial solution during the process of its infiltration in karst environment. With the results achieved, the main geochemical processes taking place in the studied karst aquifer could be described and quantified. Dominant role of epikarst in karst water chemistry formation, with P(CO₂) as crucial influencing factor was noticeable among all other processes in the remaining zones of water circulation. In the compiled conceptual model for karst water in the Krásnohorská jaskyňa cave in addition to calcite dissolution, also gypsum dissolution markedly modifies macrochemistry of water.

Key words: geochemical modelling, epikarst, unsaturated zone, CO₂ partial pressure, Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts.



- Dominant role of epikarst in karst water chemistry formation, with P(CO₂) as crucial influencing factor, was noticeable among all other processes in the remaining zones of water circulation
- In the compiled conceptual model for karst water in the Krásnohorská jaskyňa cave in addition to calcite dissolution, also gypsum dissolution markedly modifies macrochemistry of water

Úvod

Pri hodnotení zdrojov podzemnej vody vo vzťahu k ich dlhodobému úspešnému využívaniu a účinnej ochrane je dôležité čo najlepšie poznať procesy, ktoré sa odohrávajú vo zvodnenci od infiltrácie atmosférickej a povrchovej vody po jej výstup na povrch. Pri ich identifikácii a charakterizácii sa okrem tradičných interpretačných hydro(geo)chemických techník v čoraz väčšej miere uplatňujú výpočtové programy na modelovanie interakcií medzi vodou, horninou a atmosférou, ktoré pri výpočtoch uplatňujú zákony chemickej termodynamiky. Takéto modelové výpočty umožňujú simulovať vývoj chemického zloženia roztoku v prostredí s určitým zastúpením minerálov a zložením podzemnej atmosféry v definovaných teplotných a oxi-

dačno-redukčných podmienkach. Porovnávaním výstupov simulácií s reálnym chemickým zložením hodnotených vôd sú identifikované najpravdepodobnejšie scenáre ich genézy, pričom prebiehajúce procesy sú kvantifikované prostredníctvom množstva reagujúcich fáz. Modelové geochemické výpočty sme aplikovali na simuláciu vývoja chemického zloženia podzemnej vody v krasovom prostredí infiltračnej oblasti Krásnohorskej jaskyne s cieľom prispieť k lepšiemu poznaniu fungovania obehu jej krasovej vody. Predmetom nášho štúdia je geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody na základe spracovania archívnych a nových údajov o kvantite a kvalite podzemnej vody a zrážok na danej lokalite a údajov o zložení jaskynnej atmosféry a pôdneho vzduchu. Na báze zostaveného koncepčného modelu sme metódou postupného

modelovania hľadali taký pomer reagujúcich minerálov a parciálny tlak CO_2 prostredia, prípadne aj pomer miešania geneticky rozdielnych vôd (vôd, ktorých chemické zloženie sa formovalo v geochemicky odlišnom prostredí), ktorý zodpovedá dokumentovanému chemickému zloženiu jednotlivých prítokov krasovej vody do jaskyne. Pri nájdených modeloch popisujúcich geochemické podmienky formovania chemického zloženia troch hlavných prítokov do jaskyne sme testovali mieru ich možného ovplyvnenia meniacim sa chemickým zložením zrážkovej vody vstupujúcej do krasovej štruktúry, kolísaním obsahu CO_2 a zmenou teploty v prostredí krasovej štruktúry. Na základe výsledkov tohto modelovania sme v študovanom zvodnenom krasovom systéme charakterizovali zónu, ktorá je určujúca pri formovaní chemického zloženia krasovej vody.

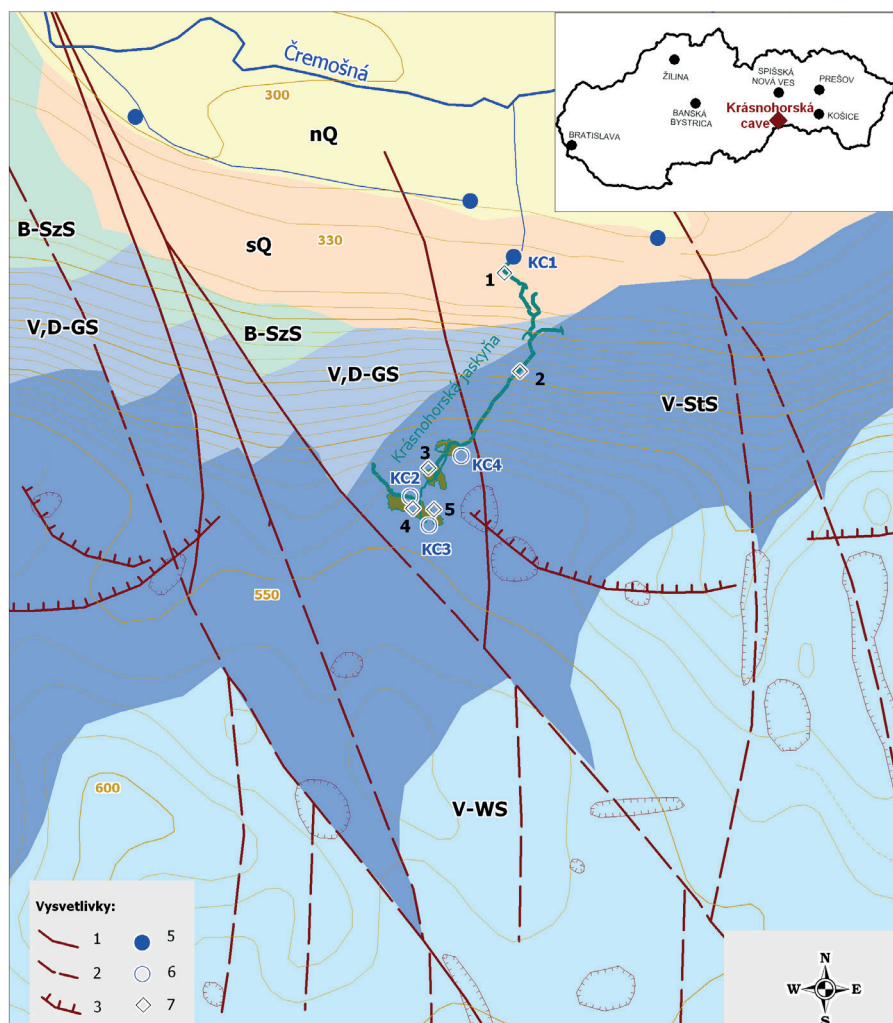
Výsledky geochemického modelovania tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne, ktoré obsahuje tento príspevok, sú súčasťou aktivít projektu KRASCAVE, zameraného na zabezpečenie trvalo udržateľného využívania vody tejto jaskyne na pitné účely a jej účinnú ochranu.

Stručná charakteristika lokality

Krásnohorská jaskyňa sa nachádza na severnom okraji Silickej planiny juhovýchodne od obce Krásnohorská Dlhá Lúka. Ide o výverovú fluviokrasovú jaskyňu s aktívnym vodným tokom, ktorej zameraná dĺžka je v súčasnosti 1 550 m (Roda, 1964; Stankovič a Cílek – eds., 2005). Jej ústie je situované na úpätí svahu asi 5 m nad úrovňou miestnej erozívnej bázy (300 m n. m.), modelovanou tokom Čremošná. Úroveň planiny v priestore nad jaskyňou sa pohybuje v nadmorskej výške 550 – 600 m (obr. 1). Zrážkové a klimatické charakteristiky v blízkosti Krásnohorskej jaskyne sa dlhodobo pozorujú v Rožňave. V rokoch 1951 – 1980 bola na

stanici Rožňava (311 m n. m.) nameraná priemerná ročná teplota vzduchu 8,3 °C, ročný úhrn zrážok 703 mm a priemerná ročná reálna evapotranspirácia 508 mm (SHMÚ, 1991). V tom istom období dosiahol priemerný ročný úhrn zrážok v Silici (520 m n. m.) 711 mm.

Krásnohorská jaskyňa je vyvinutá v horninovom prostredí triasových vápencov a dolomitov silicika, zastúpenom gutensteinským a steinalmským súvrstvím.



Obr. 1. Schéma morfológických a geologických pomerov okolia Krásnohorskej jaskyne.

1 – zistený zlom, 2 – predpokladaný zlom, 3 – rozsadlina, 4 – závrť, úval, 5 – prameň, 6 – prítok do jaskyne, 7 – miesto merania obsahu CO_2 v jaskynnom ovzduší, 8 – odber vzorky snehu, 9 – odber vzorky povrchovej vody. Indexy horninových typov vyjadrených farbou plochy: nQ – nivné sedimenty kvartéru, sQ – svahové sedimenty kvartéru, v-WS – vápence wettersteinského súvrstvia, V-StS – vápence steinalmského súvrstvia, V,D-GS – vápence a dolomity gutensteinského súvrstvia, B-SzS – slieňité bridlice a vápence sinského súvrstvia [podľa geologických podkladov Kronomeho a Boorovej (2016) a Mella et al. (1997)].

Fig. 1. Geomorphology and geology of the surrounding area of the Krásnohorská jaskyňa cave. 1 – faults proven, 2 – faults assumed, 3 – cleft, 4 – karst hole, uvala, 5 – spring, 6 – karst water inflow into the cave, 7 – CO_2 measurement in the cave atmosphere, 8 – snow sampling site, 9 – surface water sampling site. Rock types are distinguished by background colours and indexes: nQ – Quaternary fluvial sediments, sQ – Quaternary deluvial sediments, V-WS – Wetterstein limestones (Middle Triassic), V-StS – Steinalm limestones (Middle Triassic), V,D-GS – Gutenstein limestones and dolomites (Middle Triassic), B-SzS – marlstones to limestones of the Szin Formation (Lower Triassic). Based on geological maps of Kronome and Boorová (2016) and Mello et al. (1997).

Gutensteinské súvrstvie tvoria zväčša vápence, ktoré sú spravidla hrubolavicovité, zriedkavejšie doskovité. Majú charakteristické žilky bieleho kalcitu. V najvyšších partiách súvrstvia sa vápence stávajú čoraz dolomitickými, až vytvárajú súvislý dolomitový horizont v prechodnej zóne so steinalmským súvrstvom, ktoré sa tiež začína dolomitickým horizontom (Kronome a Boorová, 2016). Steinalmské súvrstvie tvoria svetlé vápence – typická fácia karbonátovej platformy, ktoré sedimentovali v strednom až vrchnom anise. Sú masívne, veľmi vzácne hrubolavicovité, prevažne svetlé až bielosivé. V podloží gutensteinského súvrstvia sa nachádzajú sinské vrstvy. Na povrch vychádzajú západne aj východne od jaskyne, v tektonicky vyzdvihnutej pozícii oproti bloku karbonátových hornín, v ktorom sa nachádza jaskyňa. V západnej časti ich výskytu spodnejšiu časť súvrstvia tvoria sivé až zelenkasté slienité bridlice a vápnité slieňovce, nad ktorými sa nachádzajú červené jemnopiesčité bridlice premenlivej hrúbky, ktoré miestami chýbajú (Kronome a Boorová, 2016). Litologicky ide o sediment zložený z troch zložiek: pelitickej, karbonátovej a nepatrne aj psamitickej (Mello et al., 1997). Samotná jaskyňa je vyvinutá v dolomite gutensteinského súvrstvia v úseku od ústia na povrch po Sieň obrov a v steinalmských vápencoch v zadných častiach – Chodbe perál, Veľkej sieni a Zrkadlovej sieni (Stankovič a Cílek – eds., 2005).

Z hydrogeochemického hľadiska je okolie Krásnohorskej jaskyne prostredím, v ktorom sa pri tvorbe chemického zloženia podzemnej vody uplatňuje hlavne rozpúšťanie karbonátových hornín – vápenca a dolomitu (Haviarová et al., 2012). Krásnohorská jaskyňa drénuje masív vápencov s dobre vyvinutou krasovo-puklinovou priepustnosťou a vyváža podzemnú vodu na povrch podzemným tokom dlhým vyše 400 m, po dosiahnutí povrchu označovaným prameň Buzgó. Výdatnosť tohto prameňa podľa dlhodobého pozorovania SHMÚ vykazuje vysokú variabilitu odtoku. Maximálna pozorovaná výdatnosť dosiahla $1\,356\text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$, minimálna $5,3\text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Priemerná hodnota za hydrologické roky 1958 – 2009 dosiahla $56\text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$. Analýza výtokových čiar tohto prameňa (Malík et al., 2014) ukázala, že jeho odtokový režim možno opísať tromi naloženými subrežimami. Dva subrežimy boli charakterizované exponenciálnou výtokovou funkciou (laminárny typ prúdenia) a jeden subrežim bolo možné opísať lineárnou výtokovou funkciou (turbulentný typ prúdenia). Prvý z laminárnych subrežimov bol definovaný počiatočnou výdatnosťou $Q_{01} = 40\text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$ a druhý $Q_{02} = 200\text{ l} \cdot \text{s}^{-1}$.

Podzemná voda objavujúca sa v jaskyni je zrážkovou vodou infiltrovanou na Silickej planine v širšom, dosiaľ presne nešpecifikovanom priestore nad jaskyňou. Stopovacími skúškami sa zistilo, že do infiltračnej oblasti Krásnohorskej jaskyne patria aj lokality Rakat'a (Roda, 1967) a Studňa Žedem (Roda et al., 1986b), vzdialené od nej asi 2 km jz. smerom. Chemické zloženie zrážok v tejto ob-

lasti sa dlhodobo sleduje prostredníctvom odberu vzoriek snehu na blízkych lokalitách Plešivec (tab. 1) a Zádielska dolina (tab. 2) s ročnou frekvenciou odberu. Zrážky majú zväčša kyslú až mierne kyslú reakciu a celkový obsah rozpustených látok okolo $30\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Obsah CO_2 v pôdach všeobecne ovplyvňuje hlavne vlhkosť a teplota pôdy, typ vegetačného pokryvu prostredníctvom koreňovej respirácie, hĺbka a charakter pôdneho profilu, najmä obsah organickej hmoty (Fang a Moncrieff, 1999). V ročnom cykle všeobecne vyšší obsah CO_2 sa viaže na vegetačné obdobie vplyvom intenzívnejšieho rozkladu organickej hmoty a koreňovej respirácie. V priestorovej variabilite obsah CO_2 stúpa s rastúcou hĺbkou pôdneho horizontu, so zvyšujúcim sa obsahom organickej hmoty a zvyšujúcou sa hustotou rastlinného krytu. Na Silickej planine možno očakávať oveľa vyššie hodnoty obsahu CO_2 v pôde vyvinutej na dne závrtovej a úvalov v porovnaní so svahmi morfológických elevácií. Dominantným pôdnym typom je tu rendzina rubifikovaná, sprievodne rendzina modálna alebo rendzina litozemná (Stupák et al., 2001). Meraniami koncentrácie CO_2 v hĺbke 20 cm v pôde na dne Červeného závrtovej nad Krásnohorskou jaskyňou v rokoch 1970 – 1971 sa zistil obsah 0,07 – 0,09 obj. % mimo vegetačného obdobia a obsah 1,6 – 4,4 obj. % vo vegetačnom období (Roda et al., 1986a). Teplota pôdy pri týchto meraniach kolísala v rozmedzí $-1,5$ – $1,6\text{ }^\circ\text{C}$ mimo vegetačného obdobia a $7,4$ – $15,7\text{ }^\circ\text{C}$ vo vegetačnom období. Objemová aktivita radónu v pôde Silickej planiny podľa meraní 15 sondami pri chate Rakyt'a (asi 3 km jz. od Krásnohorskej jaskyne) dosahuje hodnoty z intervalu 15 – $47,3\text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ s priemerom $28,3\text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Stupák et al., 2001). Obdobné úrovne radónu boli namerané aj v Silici (priemer z 11 sond $30,8\text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$) a pri kóte Bukovec ($6,3\text{ km jz. od Krásnohorskej jaskyne}$, priemer z 15 sond $19,5\text{ Bq} \cdot \text{dm}^{-3}$) (Stupák et al., 2001).

Metódy

Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne vychádza zo známych údajov o geologickej stavbe, mineralogickom zložení hornín a charaktere pôdneho krytu v jej okolí a z doterajších poznatkov o hydrogeologických pomeroch jaskyne a chemickom zložení miestnych atmosférických zrážok. Táto poznatková báza bola doplnená novými kvantitatívnymi meraniami prameňa Buzgó a troch hlavných prítokov do jaskyne (ich lokalizácia je uvedená na obr. 1) a ich vzorkovaním s mesačnou frekvenciou v období od marca do novembra 2015. Laboratórne chemické rozborové týchto vzoriek sa robili v nasledujúcom rozsahu parametrov: Na, K, Ca, Mg, NH_4 , Ba, Mn, Fe, Al, Cl, NO_3 , NO_2 , SO_4 , HCO_3 , CO_3 , SiO_2 , Ni, Cu, Pb, Cd, Co, Cr, As, Sb, Se, ^{226}Ra a ^{222}Rn . Na Silickej planine v priestore nad jaskyňou boli na začiatku sledovaného obdobia odobrané vzorka

snehu a vzorka povrchovej vody akumulované v závrte, ktoré boli chemicky analyzované s rovnakým rozsahom stanovených parametrov ako voda z jaskyne, s výnimkou rádiologických ukazovateľov. V období od augusta 2015 sa pomocou automatickej záznamovej techniky meral obsah CO_2 v atmosfére jaskyne. Objemová aktivita radónu v jaskynnej atmosfére bola 3. 8. 2016 zameraná na miestach merania obsahu CO_2 aj pri pravostrannom prítoku v Abonyiho dóme.

Kvantitatívne merania a odbery vzoriek vody Krásnohorskej jaskyne sa vykonávali na nasledujúcich objektoch: výtok z jaskyne na jej ústí (prameň Buzgó, objekt KC1), pravostranný prítok v Abonyiho dóme (KC4), ľavostranný prítok z Heliktitového domu do Chodby perál (KC2) a odtok z Marikinho jazierka pod Sifónom potápačov (KC3). Kvantitatívne merania – merania okamžitého prítoku na danom objekte – sa robili pomocou hydrometrickej vrtule A.OTT C2. Miestne podmienky nedovoľujú hydrometrické meranie na objekte KC2, preto sme prítok na ňom vypočítali pomocou zmiešavacej rovnice s príslušnými hodnotami výdatnosti a koncentrácie síranov. Pri odbere vzoriek vody sme merali teplotu vody a jej mernú elektrickú vodivosť *EC* (prístroj WTW LF 340), hodnotu *pH* (WTW pH 330) a obsah rozpusteného kyslíka O_2 (prístroj WTW Oxi 320).

Vzorky vody sme odobrali do polyetylénových fliaš. Vzorky na stanovenie stopových prvkov sa pri odbere filtrovali cez papierové 1 μm filtre a následne v laboratóriu cez membránové 0,45 μm filtre a konzervovali sa koncentrovanou HNO_3 (0,5 ml/100 ml). Všetky vzorky sa analyzovali štandardnými laboratórnymi postupmi v geoanalytickom laboratóriu ŠGÚDŠ v RC Spišská Nová Ves. Pomocou prístroja Agilent 5100 OES-ICP sa stanovila koncentrácia Na, K, Ca, Mg, Ba, Mn, Fe, Al, SiO_2 , Ni, Cu, Pb, Cd, Co a Cr. UV-VIS spektrofotometrom Hach Lange DR 6000 sa stanovila koncentrácia NH_4 , NO_2 a PO_4 . Prístrojom DX-120 IC sa zmerala koncentrácia Cl, F, NO_3 a SO_4 a prístrojom ICP-MS Agilent 7900 obsah As, Sb a Se. Obsah HCO_3^- , CO_3^{2-} a voľného CO_2 sa určil výpočtom z titračne stanovených ukazovateľov $\text{ZNK}_{8,3}$ a $\text{KNK}_{4,5}$. Titrácia sa robila v laboratóriu najneskôr do 24 hodín od odberu vzorky. Objemová aktivita ^{226}Ra a ^{222}Rn sa stanovovala scintilačnou metódou v Lucasových komorách.

Obsah CO_2 v jaskynnej atmosfére sa meral pomocou snímačov typu GMM222G0N0A3B2A2B s prevodníkom (výrobca VAISALA) inštalovaných s automatickým záznamníkom typu Dataloger AMS 111 II s príslušenstvom (výrobca MicroStep-MIS) v období od 5. 8. 2015 na piatich stanovištiach: na vstupe do jaskyne (objekt č. 1), vo Veľkom kaňone (č. 2, asi 400 m od vstupu do jaskyne), pri Stalagmite rožňavských jaskyniarov (č. 3), pri prítoku z Heliktitového domu (č. 4) a pri Marikinom jazierku (č. 5). Situácia meracích miest je znázornená na obr. 1. Objemová aktivita radónu v jaskynnej atmosfére bola sta-

novená scintilačnou metódou v Lucasových komorách z jedného súboru vzoriek odobraných 3. 8. 2016.

Pri modelovaní tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne sme použili počítačový program PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999) zostavený na širokú škálu geochemických výpočtov – simulácií chemických reakcií a transportu látok v nízko teplotnom vodnom roztoku. Umožňuje vypočítať indexy nasýtenia vodného roztoku vybranými minerálmi a plynom, identifikovať špecie (formy výskytu chemických prvkov) prítomné vo vodnom roztoku a stanoviť látkovú bilanciú minerálov a plynov reagujúcich v hodnotenom prostredí. Prvé dva druhy výpočtov nazývané aj špeciálne výpočty sa riešili v programovom bloku SOLUTION. Z výsledkov chemických analýz vody sa v ňom na základe modelu iónovej asociácie počíta látkové množstvo špecií a hodnoty indexov nasýtenia (*SI*) vody minerálmi a plynom. Hodnoty *SI* indikujú stav nasýtenia roztoku minerálom: hodnoty *SI* blízke nule indikujú rovnovážny stav, záporné hodnoty nedosýtenie roztoku vo vzťahu k minerálu a kladné hodnoty jeho presýtenie. Postupným modelovaním (*forward modelling*) sme testovali pravdepodobný vývoj chemického zloženia iniciálneho roztoku (zrážkovej vody zo Silickej planiny) pri reakcii s minerálmi krasového masívu pri definovanom parciálnom tlaku CO_2 a teplote prostredia. Výsledky modelovania sú kalibrované na reálne zistené hodnoty koncentrácie chemických zložiek vo vode Krásnohorskej jaskyne.

Výsledky a diskusia

Kvantitatívne údaje sledovaných objektov predstavujúce okamžitý prítok vody v čase odberu vzorky sú uvedené v tab. 3. Ich grafické znázornenie je súčasťou obr. 2, 3 a 5. Základné štatistické parametre chemického zloženia vody týchto objektov sú uvedené v tab. 4, 5, 6 a 7. V tabuľke 11 sú uvedené výsledky chemického rozboru vzoriek snehu a povrchovej vody z odberných miest na Silickej planine. Výsledky merania obsahu CO_2 a teploty v ovzduší Krásnohorskej jaskyne obsahuje tab. 12.

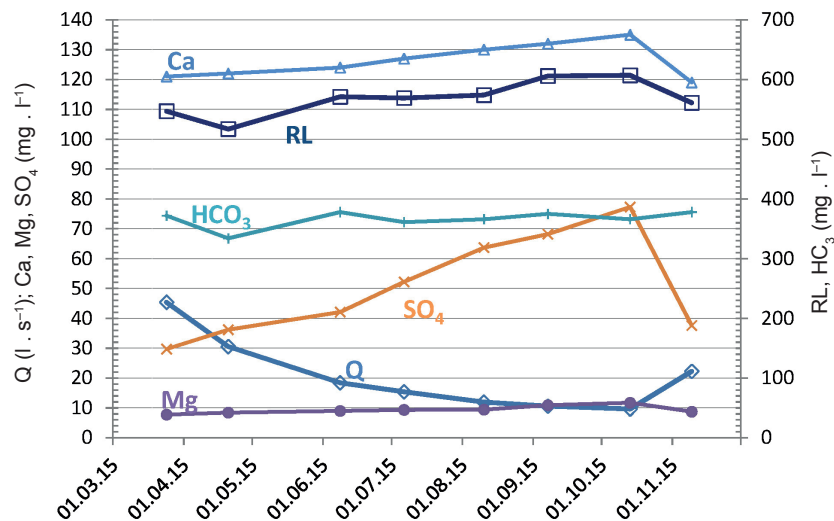
Vzájomnú závislosť kvantitatívnych a vybraných kvalitatívnych parametrov krasovej vody sme posudzovali pomocou vypočítaných hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu (tab. 8, 9, 10). Z výsledkov chemických rozborov vody sme vypočítali indexy ich nasýtenia *SI* kalcitom, dolomitom, sadrovcom a plynným CO_2 a uvádzame ich v grafoch zostavených na základe údajov z objektov KC3 a KC2 na obr. 3 a 5. Závislosť indexu nasýtenia kalcitom od parciálneho tlaku CO_2 zodpovedajúceho chemickému zloženiu odobraných vzoriek krasovej vody [$\text{P}(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$] a pozíciu týchto vzoriek vo vzťahu k zónam obehu s rôznym dokumentovaným obsahom plynného CO_2 (povrch, pôda, jaskynný systém) znázorňuje obr. 6. Vyhodnotenie uvedených nových údajov pri zohľadnení hydrogeolo-

gických pomerov lokality umožnilo zostaviť koncepčný model tvorby chemického zloženia vody v systéme Krásnohorskej jaskyne (obr. 8). Geochemické modelovanie urobené na jeho báze viedlo k zostaveniu modelov hlavných prítokov do jaskyne: výtok z Marikinho jazierka (tab. 13, obr. 9), prítok v Abonyiho dóme (tab. 14) a prítok z Heliktitového dómu (obr. 10, 11 a 12). Tieto modely umožnili simulovať a hodnotiť, do akej miery je chemické zloženie vody prítokov do jaskyne ovplyvňované variabilitou chemického zloženia infiltrujúcej zrážkovej vody

Z hľadiska množstva podzemnej vody je najvýznamnejší výtok z Marikinho jazierka, ktorý predstavuje 85 – 90 % podiel prietoku prameňa Buzgó. Zostávajúce sledované vývery KC2 a KC4 majú výdatnosť približne o 1 rád nižšiu (tab. 3) a ďalšie drobné presakovania do jaskyne až o 3 rády. Stály a najvýdatnejší z nich je bočný prítok v Chodbe perál pri Sieni obrov, ktorý dosahuje výdatnosť maximálne niekoľko litrov za minútu (Stankovič a Cílek – eds., 2005). Drobné rozptýlené presakovanie má charakter skvapu a viaže sa najmä na stropy komínov a dómov.

V sledovanom období obsah látok rozpustených vo vode prameňa Buzgó kolísal v intervale 517 – 607 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a hodnota pH dosahovala 7,45 – 7,98. Pri postupnom poklese výdatnosti zo 45,4 $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ v marchi na 9,6 $\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$ v októbri hodnota pH plynule stúpala zo 7,45 na 7,98 a obsah rozpustených látok narástol z 547 (cez pokles na 517 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ v apríli) na 607 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Nárast obsahu rozpustených látok bol pritom spôsobený hlavne nárastom obsahu síranov z 30 na 77,3 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Nárasty obsahu Ca, Mg a HCO_3 boli len mierne (tab. 4, obr. 2).

Výtok z Marikinho jazierka má obdobné makrochemické zloženie ako prítok v Abonyiho dóme (tab. 5). V oboch prípadoch ide o Ca- HCO_3 typ chemického zloženia s nízkym obsahom Mg (priemer 6,5 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ v prípade KC3



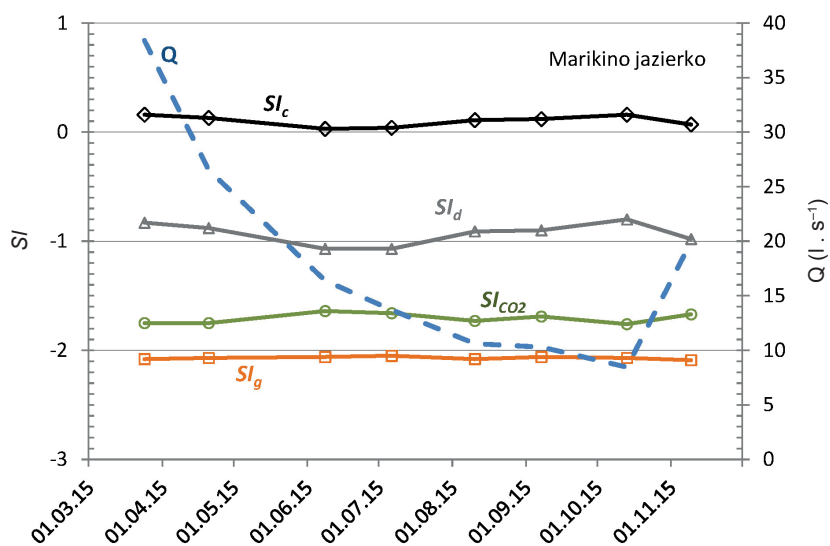
Obr. 2. Časový priebeh výdatnosti (Q) a priebeh obsahu rozpustených látok (RL) a vybraných prvkov vo vode prameňa Buzgó (KC1).

Fig. 2. Discharge (Q), TDS content (RL) and concentrations of selected elements dissolved in the water of Buzgó spring (KC1).

(tab. 15), zmenami obsahu CO_2 (tab. 16, obr. 13) a zmenami teploty (obr. 14) v prostredí obehu krasovej vody.

Chemické zloženie vody jaskyne a jeho časové zmeny

Krásnohorskou jaskyňou preteká podzemný tok, ktorý vyteká na povrch v podobe prameňa Buzgó (KC1). Tento podzemný tok vytvárajú tri stále vývery v jaskyni. Začína sa Marikínym jazierkom (KC3) na konci prístupnej časti jaskynného systému, ku ktorému po približne 40 m toku v Chodbe perál zľava pristupuje prítok z Heliktitového dómu, nazývaný aj „ľavostranný prítok pred Veľkou sieňou“ (Haviarová et al., 2012) (KC2). Po ďalších 100 m pribúda v Abonyiho dóme pravostranný prítok krasovým kanálom od Jazerného dómu (KC3).



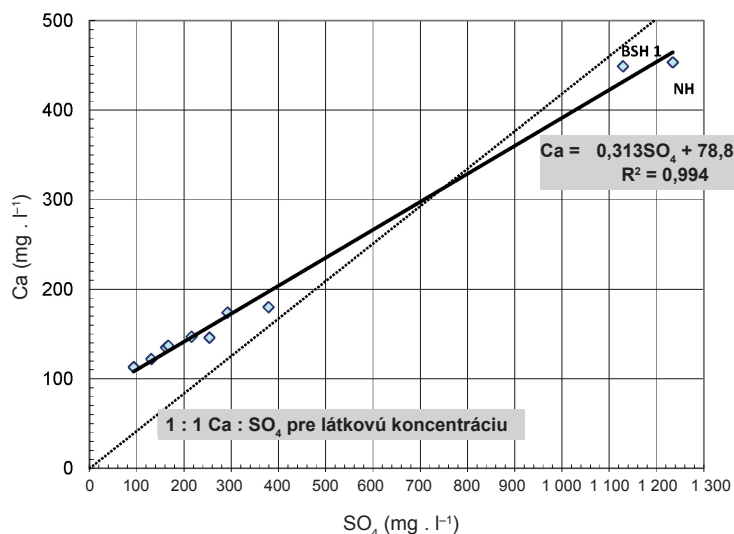
Obr. 3. Stav nasýtenia vody Marikinho jazierka (KC3) kalcitom (SI_c), dolomitom (SI_d), sadrovcom (SI_g) a CO_2 (SI_{CO_2}) a jej prietok (Q) v pozorovanom období.

Fig. 3. Saturation state of water samples taken from the Marikino lake (KC3) with respect to calcite (SI_c), dolomite (SI_d), gypsum (SI_g) and gaseous CO_2 (SI_{CO_2}), together with discharge (Q) in the monitored period.

a 2,3 mg · l⁻¹ v prípade KC4) aj SO₄ (priemer 20 mg · l⁻¹ v prípade KC3 aj KC4). Koncentrácia chemických zložiek v týchto výveroch je v čase stála – priemerné odchýlky hlavných zložiek od aritmetického priemeru nie sú väčšie ako 5 % (resp. miera relatívnych priemerných odchýlok je menšia ako 0,05 – tab. 5 a 7), vyššia je len pri obsahu chloridov. Vo vode Marikinho jazierka vykazuje štatisticky významnú závislosť od výdatnosti výveru len obsah dusičnanov (kladná korelácia) a chloridov (záporná korelácia). Významnú vzájomnú závislosť má koncentrácia HCO₃ – SO₄ a Sr – Mg (tab. 8). Vo vode prítoku v Abonyiho dóme s rastúcou výdatnosťou výveru klesá obsah Mg. Obsah NO₃, podobne ako vo vode Marikinho jazierka, s rastúcou výdatnosťou stúpa (tab. 9). Vo vode prítoku v Abonyiho dóme je zdokumentovaná aj štatisticky významná kladná korelácia medzi Ca a SiO₂ a záporná korelácia dvojíc parametrov Mg – NO₃, K – SO₄ a pH – obsah voľného CO₂. Voda Marikinho jazierka je stabilne v rovnováhe s kalcitom (obr. 3) (priemer $SI_c = 0,1$), voda prítoku v Abonyiho dóme je vo vzťahu ku kalcitu mierne presýtená (priemer $SI_c = 0,25$). Miera nasýtenia kalcitom, dolomitom, sadrovcom a plynným CO₂ nevykazovala v sledovanom období významné zmeny vo vode Marikinho jazierka (obr. 3) ani v prítoku v Abonyiho dóme.

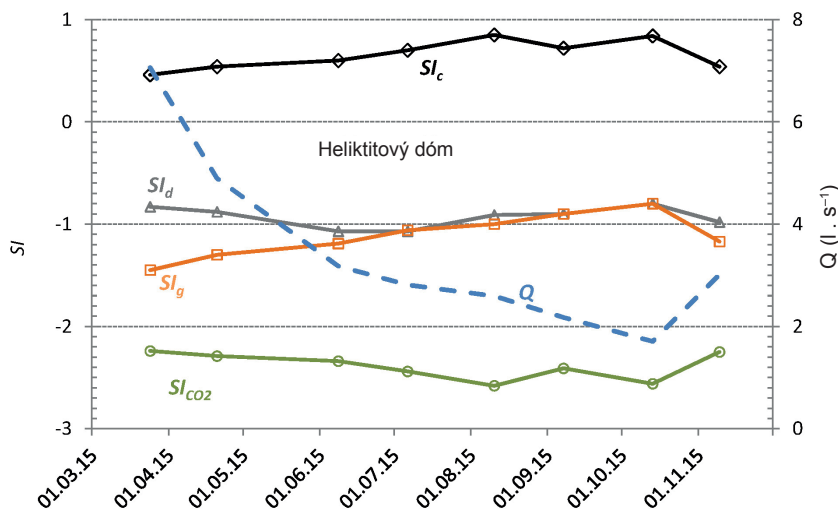
Voda prítoku z Heliktitového dómu (KC2) sa od výverov KC3 a KC4 odlišuje hlavne omnoho vyšším obsahom síranov (priemer 212 mg · l⁻¹) a Ca–HCO₃–SO₄ typom chemického zloženia (tab. 7). Obsah horčíka je vyšší len nepatrne (priemer 24 mg · l⁻¹). Obsah voľného CO₂ (v.CO₂) je výrazne nižší (9,9 mg · l⁻¹ oproti zhruba 40 mg · l⁻¹). Voda z tohto výveru má v porovnaní s predchádzajúcimi dvomi vývermi v čase značne premenlivejšie chemické zloženie a vo veľkej miere ovplyvňuje premenlivosť chemického zloženia vody prameňa Buzgó. Štatisticky významná závislosť vo vzťahu k výdatnosti prítoku je tu zdokumentovaná v prípade obsahu všetkých významnejších chemických zložiek, s výnimkou obsahu HCO₃ (tab. 10). Okrem obsahu NO₃ a v.CO₂ ide vždy o zápornú koreláciu. Obsah týchto chemických zložiek významne koreluje aj vzájomne (tab. 10).

Počas sledovaného obdobia stúpol obsah síranov vo vode KC2 pri klesajúcej výdatnosti od marca do októbra z 94 mg · l⁻¹ na 379 mg · l⁻¹, obsah vápnika zo 113 mg · l⁻¹ na 180 mg · l⁻¹ a obsah Mg z 21 mg · l⁻¹ na 30 mg · l⁻¹ pri stabilnom obsahu HCO₃ okolo 330 mg · l⁻¹. Nárast obsahu Ca tesne koreluje s obsahom síranového aniónu (obr. 4) a na ich regresnej priamke ležia aj projekčné body repre-



Obr. 4. Hmotnostná koncentrácia vápnika vo vzťahu k síranovému aniónu v prítoku z Heliktitového dómu (KC2) a v sulfátogénnej podzemnej vode sadrovcového ložiska v Novoveskej Hute (NH) a v Bohúňove (BSH1).

Fig. 4. Weight concentration of calcite versus sulphate anion in water samples taken from the KC2 inflow from the Helikt chamber and in the groundwater of gypsum deposits of Novoveská Huta (NH) and Bohúňovo (BSH1).



Obr. 5. Stav nasýtenia vody prítoku z Heliktitového dómu kalcitom (SI_c), dolomitom (SI_d), sadrovcom (SI_g) a CO₂ (SI_{CO_2}) a jej prietok (Q) v pozorovanom období.

Fig. 5. Saturation state of water samples taken from the KC2 inflow from the Helikt chamber with respect to calcite (SI_c), dolomite (SI_d), gypsum (SI_g) and gaseous CO₂ (SI_{CO_2}), together with the discharge (Q) in the monitored period.

zentujúce sulfátogénnu podzemnú vodu sadrovcových ložísk – čerpanú banskú vodu z Bane Mária v Novoveskej Hute (Bajtoš et al., 2011) a vrtu BSH-1 na ložisku Bohúňovo (Bajtoš et al., 1996). Táto závislosť naznačuje, že voda prítoku z Heliktitového dómu je zmesou karbonátogénnej a sulfátogénnej vody. Na základe vzdialenosti týchto projekčných bodov od bodu reprezentujúceho sulfátogénnu vodu ložiska v Novoveskej Hute na grafe možno odhadnúť, že podiel karbonátogénnej a sulfátogénnej vody tu kolíše medzi 0,94 : 0,06 pri vysokej výdatnosti a 0,76 : 0,24 pri nízkej výdatnosti. Predpoklad o pôvode SO_4 z rozpúšťania sadrovca podporuje aj zvýšený obsah stroncia (celestín môže tvoriť mikrokryštalické inklúzie v sadrovci; Goldscheider a Drew, 2007), ktorý tesne koreluje s obsahom síranov.

Voda prítoku z Heliktitového dómu vykazuje nárast nasýtenia kalcitom s poklesom prietoku – hodnota SI_C rástla v pozorovanom období z 0,45 v marci na 0,85 v auguste. Tento nárast je spôsobený rastom koncentrácie sulfátogénnej zložky v roztoku, dokumentovaný aj nárastom hodnoty indexu nasýtenia sadrovcom SI_g (obr. 5). Vo vzťahu k dolomitu je voda jaskyne nedosýtená, pričom hodnota SI_d sa pohybuje okolo –1. Úroveň nasýtenia plynným CO_2 s poklesom výdatnosti klesá z hodnoty –2,24 (24. 3. 2015) na –2,56 (13. 10. 2015).

Vo všetkých vzorkách vody z Krásnohorskej jaskyne sa zistil nízky obsah foriem rozpusteného dusíka a fosforu. Obsah NH_4 a NO_2 sa v prevahe prípadov pohybuje pod medzou stanovenia laboratórnej metódy (0,05 mg . l⁻¹ pri NH_4 a 0,01 mg . l⁻¹ pri NO_2), prípadne ju tesne prekračuje. Obsah dusičnanov nepresahuje 10 mg . l⁻¹ a má nízku variabilitu (tab. 5, 6, 7). Obsah fosforečnanov neprekračoval medzu stanovenia 0,03 mg . l⁻¹. Železo je prítomné zväčša v koncentrácii nižšej ako medza stanovenia 7 µg . l⁻¹ a maximálna zistená hodnota dosiahla 15 µg . l⁻¹. Obsah mangánu len zriedka presiahol medzu stanovenia 2 µg . l⁻¹ (maximum 5 µg . l⁻¹). Zo sledovaných kovov (Al, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg, Ag, Se) presiahol medzu stanovenia len obsah zinku, a to vo vzorkách z prvých dvoch odberov z objektu KC2 (3 a 15 µg . l⁻¹), v prvom odbere z objektu KC3 (5 µg . l⁻¹) a prvých dvoch odberov z objektu KC4 (4 a 8 µg . l⁻¹). Priemerná hodnota obsahu Zn v snehu na lokalite Plešivec za sledované roky 1976 – 2010 je 24 µg . l⁻¹ s maximom 150 µg . l⁻¹. V našej vzorke snehu (tab. 11) bol obsah Zn = 2 µg . l⁻¹ a v povrchovej vode závrtnu na Silickej planine nad Krásnohorskou jaskyňou 8 µg . l⁻¹.

Priemerný obsah celkového organického uhlíka (TOC) je zo sledovaných objektov najvyšší na výtoku z Marikinho jazierka, kde dosiahol hodnotu 0,9 mg . l⁻¹. Je teda relatívne nízky a v čase stabilný, s nízkou mierou relatívnych priemerných odchýlok (tab. 5, 6, 7). Relatívne nízka a v čase stabilná je aj objemová aktivita radónu – najvyššia je v prítoku v Abonyiho dóme s priemernou hodnotou 1,3 Bq . l⁻¹ a mierou relatívnych priemerných odchýlok 0,29 (resp. 29 %).

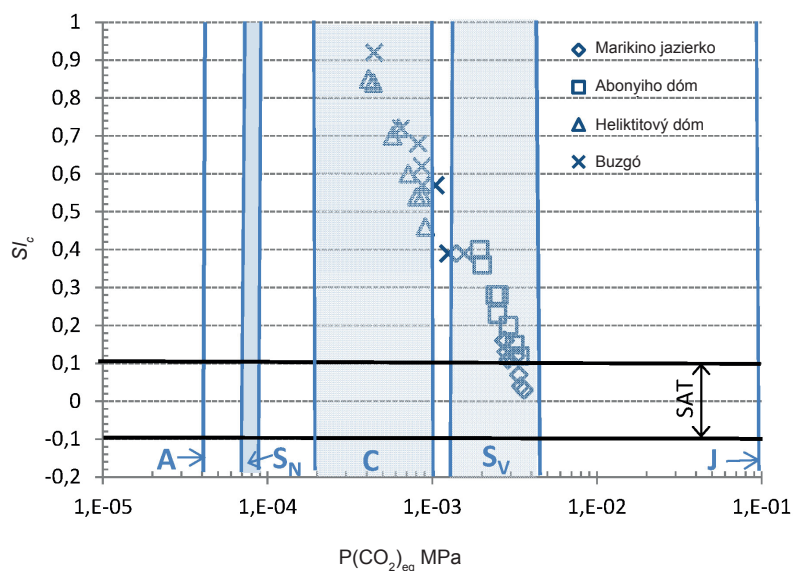
Obsah CO_2 a objemová aktivita ^{222}Rn v ovzduší jaskyne vo vzťahu ku krasovým vodám

V rámci projektu *KRASCAGE* sa od augusta 2015 monitoruje obsah CO_2 v atmosfére Krásnohorskej jaskyne. Doterajšie merania automatickými snímačmi lokalizovanými pri Marikinom jazierku a pri prítoku v Abonyiho dóme ukazujú, že obsah CO_2 kolíše v rozmedzí 0,2 – 1 % (tab. 12). Pri Marikinom jazierku počas augusta a septembra 2015 bol v intervale 0,2 – 0,4 %, v októbri a novembri z tejto úrovne občas stúpala do 0,6 %. Pri prítoku z Heliktitového dómu má v tomto období kolísanie obsahu CO_2 obdobný charakter s tým, že v októbri a novembri sa dosahujú maximá do 1 %. Meranie objemovej aktivity radónu 3. 8. 2016 na 6 miestach jaskyne ukázalo hodnoty z intervalu 3,1 – 5,0 Bq . l⁻¹. Najvyššia z nich (5,0 Bq . l⁻¹) sa zistila na Marikinom jazierku, druhá najvyššia (4,2 Bq . l⁻¹) pri prítoku z Heliktitového dómu. Zostávajúce hodnoty sú menšie ako 3,6 Bq . l⁻¹.

Hodnoty parciálneho tlaku CO_2 [$\text{P}(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$] zodpovedajúce chemickému zloženiu odobraných vzoriek hlavných prítokov do Krásnohorskej jaskyne sú pomerne vysoké na výtoku z Marikinho jazierka (2,72 – 3,61 . 10⁻³ MPa s priemerom 3,10 . 10⁻³ MPa) a v prítoku v Abonyiho dóme (1,94 – 3,40 . 10⁻³ MPa s priemerom 2,60 . 10⁻³ MPa), pričom zodpovedajú zdokumentovaným podmienkam pôdnej atmosféry vo vegetačnom období (obr. 6). Výrazne nižšie sú v prítoku z Heliktitového dómu (4,11 – 9,07 . 10⁻⁴ MPa s priemerom 6,68 . 10⁻⁴ MPa), kde už zodpovedajú podmienkam ovzdušia Krásnohorskej jaskyne (obr. 6). Voda prameňa Buzgó hodnotami $\text{P}(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ v obdobiach s nízkym prietokom zodpovedá jaskynnej atmosfére, pri najvyšších zdokumentovaných hodnotách prietoku sa blíži k úrovni zistenej v pôdnej atmosfére vo vegetačnom období. Porovnanie s rovnovážnou koncentráciou vápnika a hodnotou pH vypočítanou (Hunkeler a Mudry in Goldscheider a Drew, 2007) pre podmienky otvoreného a uzavretého systému (obr. 7) ukazuje, že voda výtoku z Marikinho jazierka a prítoku v Abonyiho dóme sa formovala skôr v otvorenom systéme so stabilnou úrovňou $\text{P}(\text{CO}_2)$.

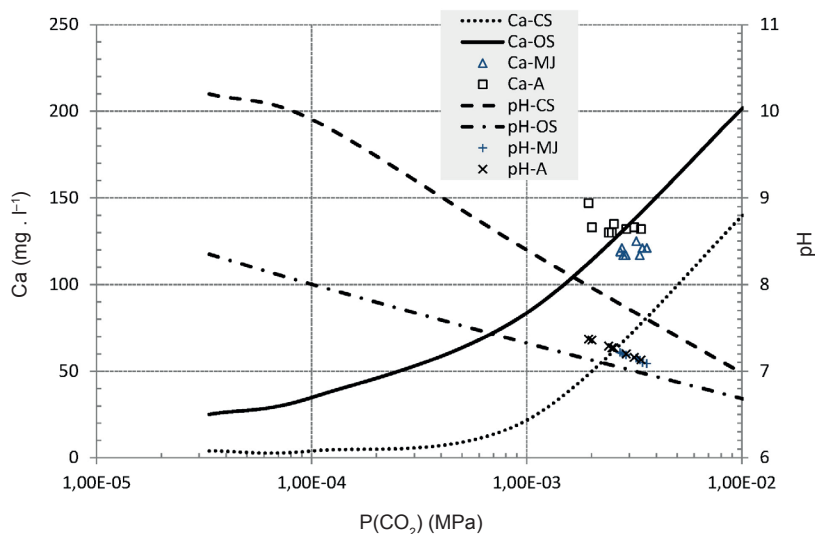
Koncepčný model tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne

Pri tvorbe koncepčného modelu tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne vychádzame z doterajších poznatkov o hydrogeológii a chemickom zložení vody Krásnohorskej jaskyne (Stankovič a Cílek – eds., 2005; Haviarová et al., 2012; Malík et al., 2014) a našich meraní (tab. 4 – 7). Pri zohľadňovaní faktorov ovplyvňujúcich chemické zloženie vody od infiltrácie po vtok do jaskynného systému uvažujeme podmienky infiltrácie atmosférických vôd (typ rastlinného krytu a charakter pôdneho horizontu, využívanie územia) a podmienky



Obr. 6. Stav nasýtenia vody Krásnohorskej jaskyne kalcitom vo vzťahu k $P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$. V grafe je vyznačená zóna nasýtenia vody kalcitom (SAT), parciálny tlak CO_2 zodpovedajúci atmosfére (A), ovzdušiu Krásnohorskej jaskyne (C), pôdnej atmosfére vo vegetačnom období (SV) a mimo neho (SN) a prítomnosti hlbinného CO_2 (J).

Fig. 6. Saturation state of waters in the Krásnohorská jaskyňa cave with respect to calcite (SI_c) versus $P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$. Explanations: $P(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ – CO_2 partial pressure with which the dissolved CO_2 would be at atmospheric equilibrium, SAT – zone of water saturation with respect to calcite, A – $P(\text{CO}_2)$ in the Earth atmosphere, C – $P(\text{CO}_2)$ in the Krásnohorská jaskyňa cave, S_N – $P(\text{CO}_2)$ in the soil atmosphere during the non-vegetation season, S_V – $P(\text{CO}_2)$ in soil atmosphere during the vegetation season, J – $P(\text{CO}_2)$ of juvenile CO_2 .



Obr. 7. Rovnovážna koncentrácia vápnika a pH vo vzťahu k $P(\text{CO}_2)$ pri rozpúšťaní kalcitu v otvorenom (OS) a uzavretom (CS) systéme (upravené podľa Hunkelera a Mudryho in Goldscheider a Drew, 2007) s vyznačením vzoriek výtoku z Marikinho jazierka (MJ) a prítoku v Abonyiho dóme (A).

Fig. 7. Equilibrium concentration of calcium and pH versus $P(\text{CO}_2)$ for calcite dissolution in open (OS) and closed (CS) system (modified after Hunkeler and Mudry in Goldscheider and Drew, 2007) together with water samples from the KC3 outlet of the Marikino jazierko lake (MJ) and KC4 inflow in the Abonyi chamber (A).

prúdenia vody v podzemí (akumulácia a distribúcia vody v epikrase, koncentrovaný a rozptýlený zostup vody zónou aerácie a prúdenie v nasýtenej zóne) a mineralogické zloženie odvodňovaného horninového prostredia.

Hydrogeologické pomery územia naznačujú, že infiltračnou oblasťou prítokov do jaskyne je časť Silickej planiny, ktorá prináleží do hydrogeologickej štruktúry Horného vrchu (v zmysle Hanzela in Mello et al., 1997). Načrtne jej približné ohraničenie podľa súčasných poznatkov. Severnú hranicu tvorí severný okraj Silickej planiny. Západná hranica v smere S – J je asi 1,6 km z. od kóty Horný vrch (577). Južná hranica vedie južným okrajom planiny od lokality Rakat'a ku kóte Studňa (562), odtiaľ smerom k Holmanovmu vrchu (564 m n. m.) tvorí východnú hranicu. Túto infiltračnú oblasť buduje v prevahe vápenec (steinalmské a wettersteinské súvrstvie), menej dolomit (guttensteinské súvrstvie) a len na sz. okraji aj bridlice

spodného triasu (sinské súvrstvie). Možno teda konštatovať, že podzemný tok jaskyne je autochtónny tok. Vzhľadom na to, že ide o oblasť Národného parku Slovenský kras s absenciou sídiel, prítomnosť látok antropogénneho pôvodu je tu veľmi obmedzená – neboli tu identifikované bodové zdroje znečistenia. Sezónny lokálny prínos N a P môže byť lokálne spôsobený pasením hovädzieho dobytku. Významný je prínos N a S, ale aj niektorých kovov atmosférickými zrážkami (tab. 1, 2, 11).

Hĺbku obehu podzemnej vody indikuje jej teplota. Teplota vody hlavných prítokov do jaskyne je stála: počas našich odberov vzoriek sa pohybovala na výtok z Marikinho jazierka od 9,3 do 9,7 °C (priemer 9,4 °C), na prítoku z Heliktívového dómu od 9,1 do 9,4 °C (priemer 9,3 °C) a v prítoku v Abonyiho dóme od 9,1 do 9,5 °C (priemer 9,3 °C). Dlhodobú priemernú teplotu vzduchu na Silickej planine v oblasti nad jaskyňou možno odvo-

Obr. 8. Konceptný model obehu vody v systéme Krásnohorskej jaskyne. 1 – fluvialne sedimenty, 2 – pôda, 3 – epikras, 4 – krasový masív triasových karbonátov, 5 – priemet bloku sinských vrstiev, 6 – nenasýtená zóna, 7 – nasýtená zóna. Zóny obehu vody: S – presakovanie pôdnym horizontom, E – akumulácia vody a usmerňovanie prúdenia v epikrase, U – rýchly tok vody krasovými kanálmi a difúzne prúdenie puklinami v nenasýtenej zóne krasového masívu, V – prúdenie vody nasýtenou zónou k drenážnej báze, GWT – hladina podzemnej vody, ET – evapotranspirácia, P – atmosférické zrážky.

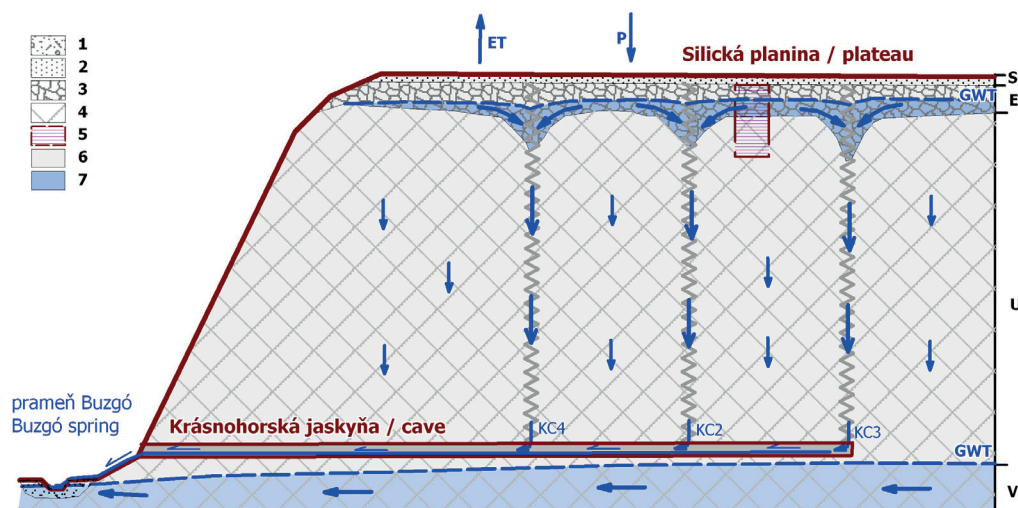


Fig. 8. Conceptual model of water circulation in the Krásnohorská jaskyňa cave system. 1 – fluvial sediments, 2 – soil, 3 – epikarst, 4 – karstified rock mass of Triassic carbonates, 5 – block of Szin Formation located apart of the model cross section, 6 – unsaturated (vadose) zone, 7 – saturated (phreatic) zone. Water circulation zones: S – seepage through the soil, E – storage and distribution of flow in the epikarst, U – rapid flow in karst conduits and diffuse flow in fissures across the unsaturated zone, V – flow in the saturated zone to the drainage base level, GWT – groundwater table, ET – evapotranspiration, P – atmospheric precipitation.

diť z dlhodobých meraní na stanici v obci Silica, ktorá sa nachádza v nadmorskej výške 520 m. Za roky 2006 – 2015 predstavuje priemerná hodnota priemernej dennej teploty nameranej na tejto stanici 8,9 °C (SHMÚ). Gradient poklesu teploty vzduchu s rastúcou nadmorskou výškou určený z údajov z 11 klimatických staníc v okolí študovaného územia (podľa údajov SHMÚ, 1991) dosahuje 1 °C/100 m. Na planine nad Krásnohorskou jaskyňou v nadmorskej výške 550 – 600 m je preto odhadovaný interval priemernej teploty vzduchu 8,1 – 8,6 °C. Teplota prítokov do jaskyne je teda o 0,7 – 1,2 °C vyššia ako dlhodobá priemerná teplota vzduchu na Silickej planine. Za predpokladu, že geotermický gradient 30 – 40 °C/km uvádzaný z tejto oblasti (Franko et al., 1995) možno aplikovať na krasový masív Silickej planiny nad úrovňou miestnej erozívnej bázy, svedčí tento teplotný rozdiel o hĺbke obehu vody 18 – 40 m pod povrchom. Uvedené prítoky do jaskyne v tomto prípade neodvodňujú zvodnenie nasýtenej zóny, ktorých voda by podľa uvedených údajov mala mať teplotu minimálne 15 °C, ale nenasýtenú zónu nad úrovňou jaskyne.

Známe hydrogeologické a geochemické údaje naznačujú, že tvorba chemického zloženia krasovej vody v systéme Krásnohorskej jaskyne pozostáva z týchto hlavných procesov, charakteristických pre rôzne zóny cirkulácie (obr. 8):

- *pôdny horizont* – obohacovanie zrážkovej vody o CO₂ a ²²²Rn z pôdnej atmosféry (prevláda otvorený systém), zmeny foriem výskytu dusíka pri-

nášaných zrážkami podľa oxidačno-redukčných podmienok a času zdržania, sorpcia kovov na ílových mineráloch, rozpúšťanie ílových minerálov, biodegradácia organického uhlíka a jeho sorpcia na ílové minerály, zvýšenie koncentrácie konzervatívnych látok (Cl, SO₄) vplyvom evaporácie;

- *epikras* – rozpúšťanie kalcitu do nasýtenia roztoku týmto minerálom ako zdroj Ca a HCO₃, menej rozpúšťanie dolomitu do rôzneho stupňa nasýtenia ako zdroj Ca, Mg a HCO₃, lokálne pozdĺž kontaktu karbonátového krasu so sinským súvrstvom (prítok z Heliktitového dómu) rozpúšťanie sadrovca (spre-vádzané rozpúšťaním celestínu) ako zdroj síranov a menej významné rozpúšťanie ílových a silikátových minerálov (sľudy) a oxidácia pyritu, pokles obsahu ²²²Rn rádioaktívnym rozpadom;
- *nenasýtená zóna* – v zónach koncentrovaného zostupu vody (krasové kanály, otvorené pukliny) postupné znižovanie obsahu voľného CO₂ v roztoku podľa obsahu CO₂ v podzemnej atmosfére a tvorba sintra, v zónach rozptýleného zostupu (pukliny) pokles obsahu O₂ v roztoku oxidáciou NH₄ a NO₂, v oboch zónach pokles obsahu ²²²Rn rádioaktívnym rozpadom;
- *nasýtená zóna* – počas prúdenia k drenážnej báze územia ďalší pokles obsahu rozpusteného O₂ a vzostup teploty vody s vplyvom na rovnováhu vo vzťahu k minerálom prítomným v horninovom prostredí.

Postupné modelovanie tvorby chemického zloženia prítokov do Krásnohorskej jaskyne

Pri postupnom modelovaní tvorby chemického zloženia hlavných prítokov podzemnej vody vystupujúcich v Krásnohorskej jaskyni sme simulovali zmenu chemického zloženia zrážkovej vody vstupujúcej infiltráciou do horninového prostredia, nastávajúcu vplyvom reakcie s prítomnými ľahko rozpustnými minerálmi pri meniacей sa koncentrácii plynného CO_2 v prostredí. Simulačné výpočty sme robili pomocou programu PHREEQC s databázou phreeqc.dat. Na definovanie chemického zloženia zrážkovej vody sme využili výsledok vlastného laboratórneho rozboru snehu zo Silickej planiny nad jaskyňou (tab. 11). Pri simulácii sme v rôznych výpočtových variantoch definovaných určitým látkovým množstvom alebo aj vzájomným pomerom reagujúcich minerálov menili hodnotu parciálneho tlaku CO_2 [$\text{P}(\text{CO}_2)$] v prostredí tak, aby sme dosiahli čo najlepšíu zhodu s nameranými hodnotami koncentrácie hlavných zložiek makrochemického zloženia vody (Ca , Mg , HCO_3^- , SO_4^{2-}) testovaných výverov. Pri simulácii sme zohľadňovali pokles obsahu voľného CO_2 vo vode pri výstupe podzemnej vody do otvorených priestorov jaskyne, spôsobený poklesom $\text{P}(\text{CO}_2)$ v prostredí výskytu vodného roztoku. Vzhľadom na málo významný vplyv na makrochemické zloženie jaskynnej vody sme pri modelovaní nezohľadňovali rozpúšťanie ílových minerálov ani transport chloridov a rozpustených foriem dusíka. Zmenu koncentrácie síranového aniónu sme simulovali výhradne dominantným rozpúšťaním sadrovca, hoci malý podiel SO_4 pochádza z rozpúšťania celestínu (SrSO_4) a pravdepodobne aj z oxidácie pyritu.

Pri simulácii chemického zloženia vody Marikinho jazierka sme v prvom kroku brali do úvahy zmenu zloženia zrážkovej vody (sneh; tab. 11) pri rozpúšťaní kalcitu do dosiahnutia rovnováhy, rozpúšťaní maximálne 0,268 mmol dolomitu a 0,21 mmol sadrovca pri rôznych úrovniach $\text{P}(\text{CO}_2)$ v horninovom prostredí pri teplote 7 °C. Maximálne hodnoty rozpusteného dolomitu a sadrovca sme odvodili z koncentrácie Mg , resp. SO_4 , dokumentovanej laboratórnymi analýzami vzoriek vody Marikinho jazierka. V druhom kroku sme brali do úvahy pokles voľného CO_2 v roztoku vplyvom jeho uvoľňovania do jaskynnej atmosféry ekvilibráciou zloženia roztoku na stupeň nasýtenia plynným CO_2 dokumentovaný našim vzorkovaním. Pri simulácii sme teda postupne menili hodnotu $\text{P}(\text{CO}_2)$ v horninovom prostredí (prostredníctvom zadávanej hodnoty indexu nasýtenia plynným CO_2), aby sme dosiahli čo najlepšíu zhodu programom vypočítanej a vzorkovaním zdokumentovanej priemernej koncentrácie Ca , Mg , HCO_3^- a SO_4 a hodnoty pH. Na základe týchto simulácií predpokladáme, že chemické zloženie vody Marikinho jazierka sa tvorí rozpúšťaním kalcitu a malého množstva dolomitu infiltrovanou zrážkovou vodou v podmienkach $\text{P}(\text{CO}_2) = 4,46 \cdot 10^{-3}$ MPa, zodpovedajúcich báze pôdneho horizontu

a epikrasu. Tento proces možno opísať nasledujúcou schémou (pomer reagujúcich minerálov a plynu zodpovedá molárnej koncentrácii):

zrážková voda + 2,609 kalcit + 0,268 dolomit + 0,21 sadrovec + 4,548 $\text{CO}_2 \rightarrow$ voda Marikinho jazierka.

Po prechode vody z nasýtenej zóny pôdy, resp. epikrasu do otvorených puklín jaskynného systému s nižším obsahom plynného CO_2 sa z roztoku uvoľní 0,31 mmol CO_2 na 1 liter roztoku.

Vybrané výsledky simulácie sú uvedené v tab. 13 a na obr. 9. Ukazujú, že obsah voľného CO_2 pri presakovaní zrážkovej vody do pôdy, resp. epikrasu stúpa z 8,9 mg $\cdot$ l⁻¹ na 65,9 mg $\cdot$ l⁻¹. Tento proces je sprevádzaný zmenou reakcie vody z mierne kyslej na neutrálnu a rapidným nárastom hlavne koncentrácie hydrogenuhličitanového aniónu a vápnika (fáza A na obr. 9). Tieto zmeny zloženia roztoku sú dôsledkom rozpustenia 261 mg kalcitu, 27 mg dolomitu, 36 mg sadrovca a 200 mg plynného CO_2 na 1 l roztoku. Po prechode roztoku z epikrasu do otvorených puklín, resp. kanálov nenasýtenej zóny (fáza B na obr. 9) nastáva pokles obsahu voľného CO_2 na 52,3 mg $\cdot$ l⁻¹ a mierna zmena reakcie vody, pričom koncentrácia hlavných iónov sa významne nemení. V tejto fáze sa uvoľní 14 mg plynného CO_2 z 1 l roztoku do ovzdušia. Uvedené výsledky svedčia o tom, že v tomto systéme nedochádza k zrážaniu významného množstva kalcitu (modelový index nasýtenia kalcitom $\text{SI} = 0,10$ je zhodný s priemerom hodnôt zo vzoriek). Uvedená modelová situácia zodpovedá priemernému zloženiu vody Marikinho jazierka v sledovanom období.

Pri simulácii chemického zloženia vody výveru v Abonyiho dóme sme postupovali obdobným spôsobom ako v predchádzajúcom prípade. V prvom kroku sme brali do úvahy zmenu zloženia zrážkovej vody (sneh; tab. 11) pri rozpúšťaní kalcitu do dosiahnutia rovnováhy, rozpúšťaní maximálne 0,095 8 mmol dolomitu a 0,21 mmol sadrovca pri rôznych úrovniach $\text{P}(\text{CO}_2)$ v horninovom prostredí a teplote 7 °C. Najlepšia zhoda vypočítaných a nameraných hodnôt priemernej koncentrácie Ca , Mg , HCO_3^- a SO_4 (tab. 14) bola dosiahnutá pri hodnote $\text{P}(\text{CO}_2)$ v prostredí $5,00 \cdot 10^{-3}$ MPa. Proces tvorby chemického zloženia vody prítoku v Abonyiho dóme opisuje nasledujúca schéma:

zrážková voda + 3,025 kalcit + 0,096 dolomit + 0,21 sadrovec + 4,803 $\text{CO}_2 \rightarrow$ voda výveru v Abonyiho dóme.

Po prechode vody z nasýtenej zóny pôdy, resp. epikrasu do otvorených puklín jaskynného systému s nižším obsahom plynného CO_2 sa z roztoku uvoľní 0,742 mmol CO_2 na 1 liter roztoku. Z porovnania tejto schémy so schémou tvorby zloženia vody Marikinho jazierka vyplýva menší vplyv dolomitu a o niečo významnejšie uvoľňovanie CO_2 v prípade vody prítoku v Abonyiho dóme. Výsledky simulácie ďalej ukazujú, že obsah voľného CO_2 pri presakovaní

zrážkovej vody do pôdy, resp. epikrasu stúpa z $8,9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ na $73,9 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Tento proces je sprevádzaný zmenou reakcie vody z mierne kyslej na neutrálnu a rapidným nárastom hlavne koncentrácie hydrogenuhličitanového aniónu a vápnika. Tieto zmeny zloženia roztoku sú dôsledkom rozpustenia 303 mg kalcitu, 10 mg dolomitu, 36 mg sadrovca a 211 mg plynného CO_2 na 1 l roztoku. Pri prechode roztoku z epikrasu do otvorených puklín, resp. kanálov nastáva pokles obsahu voľného CO_2 na $41,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a mierny posun reakcie vody do slabo zásaditej oblasti, pričom koncentrácia hlavných iónov sa významne nemení. V tejto fáze sa uvoľní 34 mg plynného CO_2 z 1 l roztoku do ovzdušia.

Pri modelovaní zloženia vody prítoku z Heliktitového dómu sme vychádzali z predpokladu, že je výsledkom miešania dvoch geneticky rozdielnych roztokov – karbonátogénneho (jeho chemické zloženie sa dominantne tvorí rozpúšťaním karbonátových minerálov kalcitu a dolomitu) a sulfátogénneho (dominuje rozpúšťanie sadrovca). Pri kalibrácii modelu sme postupne menili vstupné hodnoty $P(\text{CO}_2)$ pre prostredie výskytu oboch uvažovaných roztokov tak, aby vypočítané hodnoty koncentrácie Ca , Mg , HCO_3 a SO_4 čo najlepšie zodpovedali reálnym. Výsledkom tohto snaženia je model, ktorý zohľadňuje: 1. tvorbu karbonátogénneho roztoku zo zrážkovej vody so zložením uvedeným v tab. 11 ekvilibráciou na $P(\text{CO}_2) = 2,71 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ v prostredí dosiahnutím rovnovážneho stavu vo vzťahu ku kalcitu a rozpúšťaním maximálne $0,75 \text{ mmol}$ dolomitu na liter roztoku; 2. tvorbu sulfátogénneho roztoku zo zrážkovej vody so zložením uvedeným v tab. 11 ekvilibráciou na $P(\text{CO}_2) = 6,75 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ v prostredí dosiahnutím rovnovážneho stavu vo vzťahu k sadrovcu a kalcitu a rozpúšťaním maximálne 3 mmol dolomitu na liter roztoku; 3. miešanie týchto dvoch roztokov v pomere $0,95 : 0,05$ až $0,75 : 0,25$; 4. dosiahnutie rovnováhy vzniknutého roztoku s kalcitom; 5. ekvilibráciu roztoku na $P(\text{CO}_2) = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ MPa}$ podľa úrovne zdokumentovanej vo vzorkách prítoku z Heliktitového dómu. Grafy na obr. 10, 11 a 12 dokumentujú dobrú zhodu s modelom predpokladanej a reálnej koncentrácie hlavných prvkov chemického zloženia vody prítoku KC2. Hydrochemický režim tohto prítoku je teda možné interpretovať ako miešanie dvoch geneticky rozdielnych roztokov s nasledujúcimi schémami formovania:

zrážková voda + $1,353 \text{ kalcit}$ + $0,75 \text{ dolomit}$ + $3,55 \text{ CO}_2 \rightarrow$ karbonátogénny roztok

zrážková voda + $3,3 \text{ kalcit}$ + $3,00 \text{ dolomit}$ + $15,44 \text{ sadrovec}$ + $4,759 \text{ CO}_2 \rightarrow$ sulfátogénny roztok.

Po zmiešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomeroch $0,95 : 0,05$ až $0,75 : 0,25$ precipituje $0,041 - 0,112 \text{ mmol}$ kalcitu a po prechode do otvorených puklín jaskynného systému s nižším obsahom plynného

CO_2 sa z roztoku uvoľní $0,825 - 1,175 \text{ mmol CO}_2$ na 1 l roztoku.

Modelovanie vplyvu zrážkovej vody, obsahu atmosférického CO_2 a teploty na chemické zloženie vody Krásnohorskej jaskyne

Zostavené modely tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne sme využili na testovanie významnosti vplyvu troch najvýznamnejších vstupných podmienok – chemického zloženia iniciálneho roztoku (zrážkovej vody), obsahu CO_2 v prostredí a teploty prostredia. V prípade kvantitatívne najvýznamnejšieho prítoku do jaskyne – výtoku z Marikinho jazierka – sme určili očakávané hodnoty obsahu Ca , Mg , HCO_3 a SO_4 a hodnoty pH pri rôznych vstupných podmienkach.

Pri testovaní vplyvu zloženia iniciálneho roztoku sme z výsledkov dlhodobého pozorovania chemického zloženia snehu na lokalite Plešivec (tab. 1) vybrali vzorky reprezentujúce dokumentovanú variabilitu ich hodnôt pH. Výsledky simulácie ukázali, že z rôznych iniciálnych roztokov s rozsahom hodnôt pH = $4,00 - 8,66$ a obsahu $\text{Ca} = 4 - 15 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{Mg} 0,2 - 1,6 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, $\text{HCO}_3 = 0,1 - 38 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a $\text{SO}_4 = 2 - 13 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ vzniká pri stabilnom $P(\text{CO}_2)$ a stálej teplote krasová voda s prakticky zhodným zložením (tab. 15).

Naopak, pri meniacich sa podmienkach $P(\text{CO}_2)$ sa chemické zloženie krasovej vody rapidne mení aj v prípade nemenného iniciálneho roztoku a stabilnej teploty (tab. 16, obr. 13). Pri úrovni $P(\text{CO}_2) \sim 8 \cdot 10^{-5} \text{ MPa}$ zdokumentovanej Rodom (1986a) v pôdnom horizonte na Silickej planine mimo vegetačného obdobia sa pri teplote 7°C tvorí roztok s modelovým obsahom Ca menej ako $31 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a HCO_3 menej ako $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Pri intervale $P(\text{CO}_2) = 1,6 - 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ však už modelová hodnota koncentrácie Ca dosahuje približne rozsah $80 - 122 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a $\text{HCO}_3 250 - 380 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Meniaca sa teplota prostredia pri stálom $P(\text{CO}_2)$ a stabilnom iniciálnom roztoku významne ovplyvňuje chemické zloženie roztoku pri veľkých teplotných rozdieloch, keď koncentrácia Ca i HCO_3 s rastúcou teplotou klesá (obr. 14). V zóne horninového masívu mimo vplyvu teplotných zmien atmosféry je teplota hodnoteného systému stabilne v rozmedzí približne $5 - 10^\circ \text{C}$. Pri uvedenom teplotnom intervale pri stabilnom $P(\text{CO}_2) = 4,46 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$ obsah Ca v modelovom roztoku klesá zo 125 na $122,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a HCO_3 z 384 na $376 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

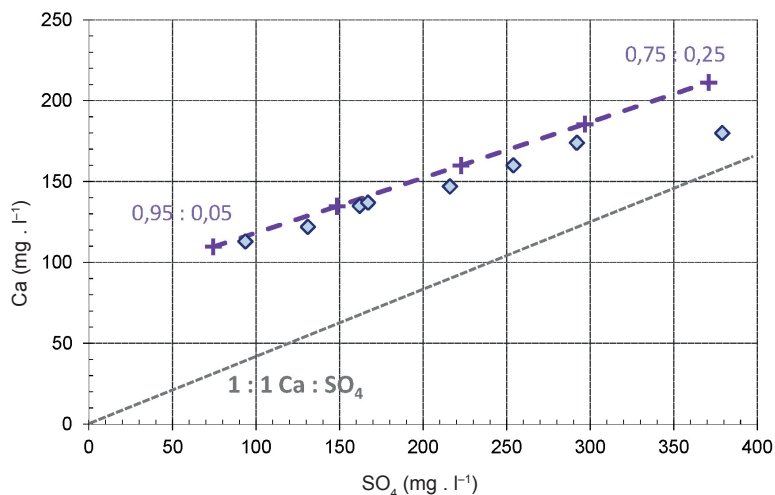
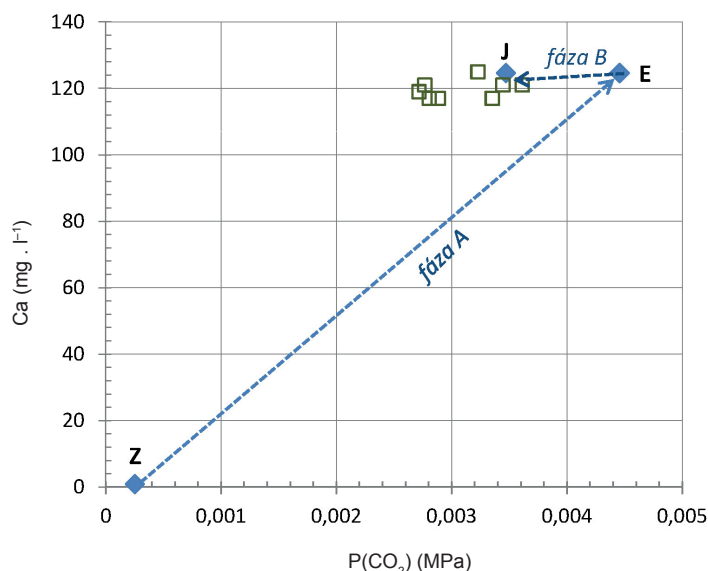
Uvedené simulácie dokumentujú dominantný vplyv obsahu CO_2 v prostredí na chemické zloženie krasovej vody. Keďže odobrané vzorky dokumentujú výrazne stabilný a relatívne vysoký iniciálny obsah CO_2 zodpovedajúci podmienkam pôdnej atmosféry vo vegetačnom období, možno predpokladať, že v spodnej časti pôdneho profilu aj v epikrase je stabilne vysoký obsah CO_2 zodpovedajúci $P(\text{CO}_2) \sim 5 \cdot 10^{-3} \text{ MPa}$.

Obr. 9. Modelový trend zmien obsahu Ca a $P(\text{CO}_2)$ v obehovej ceste vody Marikinho jazierka (KC3).

Vysvetlivky: Z – zloženie zrážkovej vody Silickej planiny pred vstupom do pôdneho/horninového prostredia, E – zloženie vody v epikrase, J – zloženie vody prítoku do Krásnohorskej jaskyne (KC3). Fáza A reprezentuje proces nasycovania zrážkovej vody presakujúcej pôdou, resp. epikrasom rozpúšťaním kalcitu a ekvibráciou na obsah CO_2 v tomto prostredí. Fáza B reprezentuje proces ekvibrácie roztoku na obsah CO_2 v jaskynnom systéme. Štvorčeky znázorňujú namerané údaje vo vzorkách vody Marikinho jazierka (KC3). Ďalšie vysvetlenie v texte.

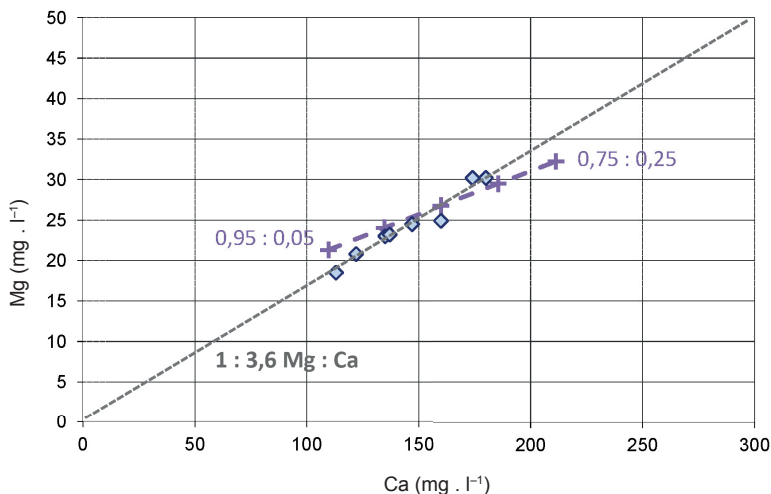
Fig. 9. Modelled Ca concentration and $P(\text{CO}_2)$ value changes during water flow towards the Marikino lake outlet (KC3).

Explanation: Z – atmospheric water, E – water in epikarst, J – water inflowing to the Krásnohorská jaskyňa cave at KC3. The A phase represents the process of recharging water saturation during its seepage through soil and epikarst by calcite dissolution and equilibration to the CO_2 content in this environment. The B phase represents equilibration process of the solution to the CO_2 content in the cave system. Squares represent water samples taken from Marikino jazierko lake outlet (KC3). For further explanation see the text.



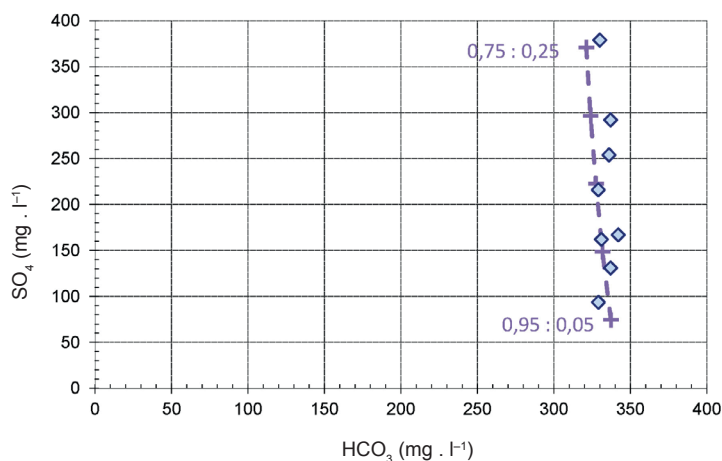
Obr. 10. Koncentrácia vápnika a síranového aniónu vo vode prítoku z Heliktitového dómu (KC2) – porovnanie reálnych hodnôt s modelovou čiarou pri miešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomere od 0,75 : 0,25 do 0,95 : 0,05.

Fig. 10. Ca versus SO_4 concentration in the KC2 water inflow from the Heliktit chamber – comparison of measured values (diamonds) with model line representing changes of water solution formed by mixing of carbonatogenic and sulphatogenic water within the interval of mixing ratios from 0.95 : 0.05 to 0.75 : 0.25.



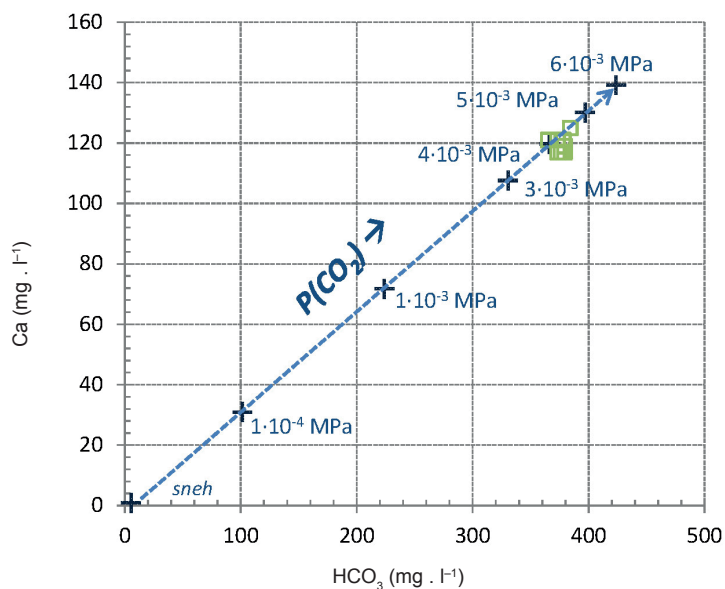
Obr. 11. Koncentrácia horčíka a vápnika vo vode ľavostranného prítoku z Heliktitového dómu (KC2) – porovnanie reálnych hodnôt s modelovou čiarou pri miešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomere od 0,75 : 0,25 do 0,95 : 0,05.

Fig. 11. Mg versus Ca concentration in the KC2 water inflow from the Heliktit chamber – comparison of measured values (diamonds) with model line representing changes of water solution formed by mixing of carbonatogenic and sulphatogenic water within interval of mixing ratios from 0.95 : 0.05 to 0.75 : 0.25.



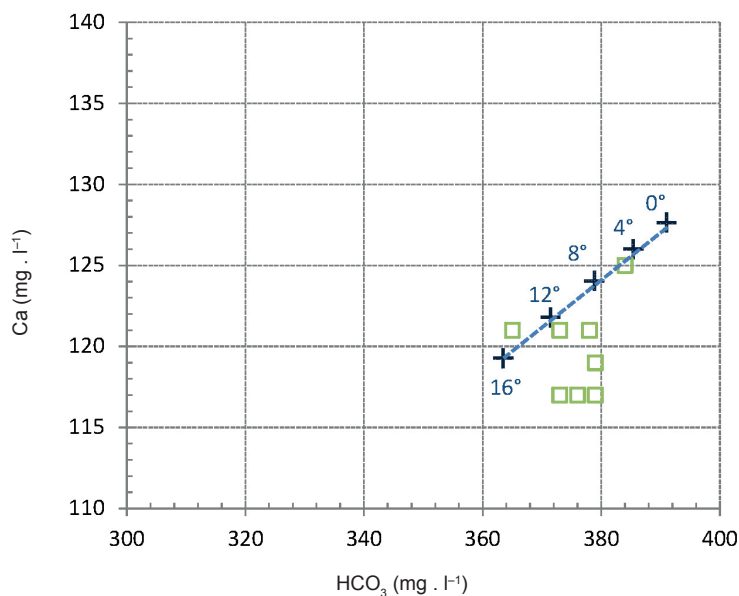
Obr. 12. Koncentrácia síranového a hydrogenuhličitanového aniónu vo vode ľavostranného prítoku od Heliktitového dómu (KC2) – porovnanie reálnych hodnôt s modelovou čiarou pri miešaní karbonátogénneho a sulfátogénneho roztoku v pomere od 0,75 : 0,25 do 0,95 : 0,05.

Fig. 12. SO_4 versus HCO_3 concentration in the KC2 water inflow from Heliktit chamber – comparison of measured values (diamonds) with model line representing changes of water solution formed by mixing of carbonatogenic and sulphatogenic water within interval of mixing ratios from 0.95 : 0.05 to 0.75 : 0.25.



Obr. 13. Obsah Ca a HCO_3 v modelovom roztoku formovanom v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka (KC3) pri rôznych hodnotách $\text{P}(\text{CO}_2)$ a pri teplote 7 °C z iniciálneho roztoku – vzorky snehu S1.

Fig. 13. Ca and HCO_3 contents in model water solution formed from initial solution represented by S1 snow sample in soil/epikarst environment in the surroundings of the Marikino jazierko lake outlet (KC3) under variety of $\text{P}(\text{CO}_2)$ conditions and at stable temperature of 7 °C.



Obr. 14. Obsah Ca a HCO_3 v modelovom roztoku formovanom v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka (KC3) pri hodnote $\text{P}(\text{CO}_2) = 4,46 \cdot 10^{-3}$ MPa a pri rôznej teplote z iniciálneho roztoku – vzorky snehu S1.

Fig. 14. Ca and HCO_3 contents in model water solution formed from initial solution represented by S1 snow sample in soil/epikarst environment in the surroundings of the Marikino jazierko lake outlet (KC3) under $\text{P}(\text{CO}_2) = 4.46 \cdot 10^{-3}$ MPa and in variety of temperature conditions.

Tab. 1

Základné štatistické parametre chemického zloženia snehu v rokoch 1976 – 2014 na lokalite Plešivec
(podľa údajov ČMS Geologické faktory – Kvalita snehov, ŠGÚDŠ Bratislava).

Statistical evaluation of snow chemical composition on the Plešivec monitoring site for the period 1976 – 2014
(based on data from the monitoring system “Geological factors – Snow quality”, performed by ŠGÚDŠ Bratislava).

	RL	pH	Na	K	Mg	Ca	Sr	Fe	Mn	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
Min	6,9	4,00	0,03	< 0,20	0,04	0,62	0,003	0,017	0,002	< 0,006	< 0,20	0,82	0,47	0,0
Med	14,8	4,95	0,17	0,12	0,27	1,57	0,019	0,105	0,019	0,630	0,98	2,90	4,08	1,7
Max	88,0	8,66	1,54	0,62	1,55	15,40	0,280	1,300	0,450	3,840	9,11	10,75	23,07	38,0
Var	5,5	0,9	9,2	6,8	5,7	9,4	14,6	12,2	24,2	6,1	9,3	3,4	5,5	22,7

Vysvetlivky: Min – minimum, Med – medián, Max – maximum, Var – variabilita (podiel variačného rozpätia a mediánu), RL – celkový obsah rozpustených látok. Všetky hodnoty okrem pH sú uvedené v mg · l⁻¹.

Explanations: Min – minimum, Med – median, Max – maximum, Var – variability (variation extent divided by median, Var = (Max-Min)/Med), RL – TDS content. All values are given in mg · l⁻¹, excepting pH value.

Tab. 2

Základné štatistické parametre chemického zloženia snehu v rokoch 1976 – 2014 na lokalite Zádielska dolina
(podľa údajov ČMS Geologické faktory – Kvalita snehov, ŠGÚDŠ Bratislava).

Statistical evaluation of snow chemical composition in the Zádielska dolina valley monitoring site for the period 1976 – 2014
(based on data from monitoring system “Geological factors – Snow quality”, performed by ŠGÚDŠ Bratislava).

	RL	pH	Na	K	Mg	Ca	Sr	Fe	Mn	NH ₄	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃
Min	5,7	3,92	0,03	< 0,20	0,02	0,18	0,003	0,012	0,001	0,024	< 0,20	0,83	0,50	0,0
Med	17,4	5,90	0,16	0,16	0,23	2,30	0,020	0,150	0,015	0,740	1,00	3,03	4,20	4,3
Max	106,2	9,42	0,70	7,90	1,19	24,20	0,120	1,675	0,430	3,340	9,70	9,30	20,58	29,8
Var	5,8	0,9	4,2	49,7	5,1	10,4	5,9	11,1	28,6	4,5	9,6	2,8	4,8	6,9

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 1.

Note: explanations as in Tab. 1.

Tab. 3

Okamžitá výdatnosť prameňa Buzgó (KC1) a výverov v Krásnohorskej jaskyni (KC2, KC3, KC4) v l · s⁻¹
meraná pri odbere vzoriek vody.

Discharges of the Buzgó spring (KC1) and inlets located inside the Krásnohorská jaskyňa cave (KC2, KC3, KC4) in l · s⁻¹;
measured in the periods of water sampling.

Objekt/dátum	KC1	KC2	KC3	KC4
24. 3. 2015	45,39	7,06	38,40	4,14
20. 4. 2015	30,57	4,90	26,52	2,12
8. 6. 2015	18,43	3,18	16,40	0,88
6. 7. 2015	15,39	2,81	13,70	0,75
10. 8. 2015	11,92	2,59	10,61	0,70
7. 9. 2015	10,60	2,17	9,50	0,56
13. 10. 2015	9,61	1,71	8,46	0,47
9. 11. 2015	22,25	3,01	19,97	0,83
Q _A	20,52	3,43	17,94	1,31
Q _{Max} /Q _{Min}	4,72	4,14	4,54	8,77

Vysvetlivky: Q_A – priemerná výdatnosť, Q_{Max}/Q_{Min} – podiel maximálnej a minimálnej výdatnosti.

Explanations: Q_A – average discharge, Q_{Max}/Q_{Min} – ratio of maximum and minimum discharge.

Tab. 4

Základné štatistické parametre chemického zloženia vody prameňa Buzgó (KC1) za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of the Buzgó spring (KC1) water chemical composition in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	v.CO ₂	SiO ₂	²²² Rn	TOC
A	7,70	569	1,04	0,52	126	9,4	0,56	2,54	6,75	50,9	366	13,9	4,90	0,65	0,80
Min	7,45	517	0,98	0,49	119	7,8	0,26	1,01	6,0	29,7	334	6,6	4,72	0,50	0,60
Max	7,98	607	1,14	0,58	135	11,7	0,94	4,32	8,0	77,3	378	23,1	5,26	0,90	1,10
MRV	0,02	0,04	0,05	0,04	0,04	0,10	0,34	0,42	0,08	0,28	0,03	0,28	0,03	0,19	0,16

Vysvetlivky: RL – celkový obsah rozpustených látok, v.CO₂ – voľný oxid uhličitý (vypočítaná hodnota), ²²²Rn – objemová aktivita radónu 222, TOC – celkový obsah rozpusteného uhlíka, A – aritmetický priemer, Min – minimum, Max – maximum, MRV – miera relatívnej variability vyjadrená ako miera relatívnych priemerných odchýlok (ide o pomer priemernej odchýlky od aritmetického priemeru a aritmetického priemeru hodnôt súboru). Všetky hodnoty okrem pH (–) a ²²²Rn (Bq . l⁻¹) sú uvedené v mg . l⁻¹.

Explanations: RL – TDS content, v.CO₂ – free carbon dioxide (calculated value), ²²²Rn – specific activity of radon-222, TOC – total organic carbon content, A – arithmetic mean, Min – minimum, Max – maximum, MRV – measure of relative variability expressed as size of relative average deviations (MRV is calculated as ratio of mean deviation from arithmetic mean to arithmetic mean of statistic file). All values are given in mg . l⁻¹, excepting pH value (–) and ²²²Rn (Bq . l⁻¹).

Tab. 5

Základné štatistické parametre chemického zloženia vody výtoku z Marikinho jazierka (KC3)
za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of the Marikino jazierko lake outlet (KC3) water chemical composition
in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	v.CO ₂	SiO ₂	²²² Rn	TOC
A	7,16	538	0,97	0,49	120	6,5	0,110	1,98	7,12	19,7	376	45,8	4,64	0,4	0,9
Min	7,09	530	0,93	0,47	117	6,0	0,100	0,50	6,60	18,9	365	40,1	4,16	0,2	0,7
Max	7,22	554	1,00	0,52	125	6,8	0,116	3,26	8,14	20,3	384	53,4	4,94	0,6	1,0
MRV	0,01	0,01	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,50	0,05	0,02	0,01	0,10	0,04	0,25	0,13

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 4.

Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 6

Základné štatistické parametre chemického zloženia vody pravostranného prítoku v Abonyiho dóme (KC4)
za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of water inlet in the Abonyi chamber (KC4) chemical composition
in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	v.CO ₂	SiO ₂	Rn	TOC
A	7,26	561	0,97	0,42	134	2,3	0,060	1,90	7,88	20,4	389	38,5	4,78	1,3	0,7
Min	7,13	549	0,93	0,37	130	1,9	0,009	0,50	7,02	18,2	384	28,6	4,56	0,6	0,5
Max	7,37	574	1,04	0,47	147	3,0	0,081	3,15	9,47	21,2	398	50,2	5,06	1,7	1,1
MRV	0,01	0,01	0,03	0,05	0,03	0,12	0,22	0,41	0,09	0,03	0,01	0,16	0,02	0,29	0,18

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 4.

Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 7

Základné štatistické parametre chemického zloženia vody ľavostranného prítoku od Heliktitového dómu (KC2)
za obdobie marec – november 2015 (n = 8).
Basic statistical parameters of the KC2 water inlet (stream from the narrow corridor connecting the Heliktit chamber)
chemical composition in the period March – November 2015 (n = 8).

	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	Sr	Cl	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	v.CO ₂	SiO ₂	Rn	TOC
A	7,78	734	1,34	0,65	146	24,4	2,71	2,78	5,10	212	334	9,9	5,65	0,7	0,6
Min	7,63	569	1,10	0,60	113	18,5	1,25	1,28	3,74	94	329	6,1	5,14	0,3	0,3
Max	7,97	941	1,63	0,75	180	30,2	3,88	3,76	6,40	379	342	13,4	6,40	1,0	0,9
MRV	0,01	0,13	0,11	0,06	0,13	0,12	0,29	0,37	0,16	0,35	0,01	0,23	0,06	0,32	0,24

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 4.

Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 8

Matica hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu parametrov vody Marikinho jazierka (KC3).
Spearman correlation matrix results for water parameters of the Marikino jazierko lake outlet (KC3).

	pH	Ca	Mg	HCO ₃	SO ₄	v.CO ₂	Na	K	Sr	NO ₃	Cl	SiO ₂	Q
pH	1,000	-0,250	-0,429	0,386	-0,530	-1,000	0,145	-0,205	-0,238	-0,119	-0,419	-0,214	-0,048
Ca	-0,250	1,000	0,401	0,127	0,101	0,250	0,481	-0,177	0,000	-0,501	0,403	0,601	-0,200
Mg	-0,429	0,401	1,000	0,494	-0,217	0,429	-0,458	-0,554	0,714	-0,238	0,275	0,286	-0,310
HCO ₃	0,386	0,127	0,494	1,000	-0,744	-0,386	-0,049	-0,268	0,566	-0,277	0,127	0,181	-0,349
SO ₄	-0,530	0,101	-0,217	-0,744	1,000	0,530	0,146	0,104	-0,169	-0,229	0,539	-0,205	-0,265
v.CO ₂	-1,000	0,250	0,429	-0,386	0,530	1,000	-0,145	0,205	0,238	0,119	0,419	0,214	0,048
Na	0,145	0,481	-0,458	-0,049	0,146	-0,145	1,000	0,488	-0,482	-0,120	0,273	0,494	0,108
K	-0,205	-0,177	-0,554	-0,268	0,104	0,205	0,488	1,000	-0,265	0,458	0,042	0,157	0,398
Sr	-0,238	0,000	0,714	0,566	-0,169	0,238	-0,482	-0,265	1,000	-0,190	0,467	0,048	-0,595
NO ₃	-0,119	-0,501	-0,238	-0,277	-0,229	0,119	-0,120	0,458	-0,190	1,000	-0,611	0,286	0,833
Cl	-0,419	0,403	0,275	0,127	0,539	0,419	0,273	0,042	0,467	-0,611	1,000	0,060	-0,755
SiO ₂	-0,214	0,601	0,286	0,181	-0,205	0,214	0,494	0,157	0,048	0,286	0,060	1,000	0,333
Q	-0,048	-0,200	-0,310	-0,349	-0,265	0,048	0,108	0,398	-0,595	0,833	-0,755	0,333	1,000

Poznámka: označené korelácie sú významné na hladine významnosti $\alpha = 0,05$.

Note: correlations marked in bold are important to the $\alpha = 0.05$ significance level.

Tab. 9

Matica hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu parametrov vody pravostranného prítoku v Abonyiho dóme (KC4).
Spearman correlation matrix results for water parameters of inflow in the Abonyi chamber (KC4).

	pH	Ca	Mg	HCO ₃	SO ₄	v.CO ₂	Na	K	Sr	NO ₃	Cl	SiO ₂	Q
pH	1,000	0,311	0,132	0,145	-0,263	-0,994	0,421	0,458	0,072	-0,072	-0,443	0,156	-0,347
Ca	0,311	1,000	0,449	-0,374	0,061	-0,242	0,562	0,329	-0,037	-0,573	-0,073	0,837	-0,449
Mg	0,132	0,449	1,000	-0,096	-0,595	-0,119	0,024	0,611	0,252	-0,922	0,571	0,071	-0,952
HCO ₃	0,145	-0,374	-0,096	1,000	-0,458	-0,120	-0,276	0,218	-0,558	0,200	0,000	-0,072	0,000
SO ₄	-0,263	0,061	-0,595	-0,458	1,000	0,238	0,327	-0,743	0,096	0,299	-0,333	0,238	0,667
v.CO ₂	-0,994	-0,242	-0,119	-0,120	0,238	1,000	-0,400	-0,419	-0,132	0,060	0,429	-0,071	0,333
Na	0,421	0,562	0,024	-0,276	0,327	-0,400	1,000	0,305	0,281	-0,305	-0,352	0,339	0,048
K	0,458	0,329	0,611	0,218	-0,743	-0,419	0,305	1,000	-0,084	-0,524	0,323	0,012	-0,635
Sr	0,072	-0,037	0,252	-0,558	0,096	-0,132	0,281	-0,084	1,000	-0,283	-0,180	-0,443	-0,132
NO ₃	-0,072	-0,573	-0,922	0,200	0,299	0,060	-0,305	-0,524	-0,283	1,000	-0,539	-0,204	0,814
Cl	-0,443	-0,073	0,571	0,000	-0,333	0,429	-0,352	0,323	-0,180	-0,539	1,000	-0,214	-0,476
SiO ₂	0,156	0,837	0,071	-0,072	0,238	-0,071	0,339	0,012	-0,443	-0,204	-0,214	1,000	-0,119
Q	-0,347	-0,449	-0,952	0,000	0,667	0,333	0,048	-0,635	-0,132	0,814	-0,476	-0,119	1,000

Poznámka: označené korelácie sú významné na hladine významnosti $\alpha = 0,05$.

Note: correlations marked in bold are important to the $\alpha = 0.05$ significance level.

Tab. 10

Matica hodnôt Spearmanovho korelačného koeficientu parametrov vody ľavostranného prítoku z Heliktitového dómu (KC2).
Spearman correlation matrix results for water parameters of inflow from the Heliktit chamber (KC2).

	pH	Ca	Mg	HCO ₃	SO ₄	v.CO ₂	Na	K	Sr	NO ₃	Cl	SiO ₂	Q
pH	1,000	0,810	0,790	-0,157	0,810	-1,000	0,810	0,838	0,810	-0,810	0,778	0,714	-0,833
Ca	0,810	1,000	0,994	0,084	1,000	-0,810	1,000	0,994	1,000	-0,952	0,790	0,952	-0,905
Mg	0,790	0,994	1,000	0,127	0,994	-0,790	0,994	0,988	0,994	-0,946	0,831	0,970	-0,934
HCO ₃	-0,157	0,084	0,127	1,000	0,084	0,157	0,084	0,036	0,084	0,133	-0,018	0,084	-0,120
SO ₄	0,810	1,000	0,994	0,084	1,000	-0,810	1,000	0,994	1,000	-0,952	0,790	0,952	-0,905
v.CO ₂	-1,000	-0,810	-0,790	0,157	-0,810	1,000	-0,810	-0,838	-0,810	0,810	-0,778	-0,714	0,833
Na	0,810	1,000	0,994	0,084	1,000	-0,810	1,000	0,994	1,000	-0,952	0,790	0,952	-0,905
K	0,838	0,994	0,988	0,036	0,994	-0,838	0,994	1,000	0,994	-0,970	0,813	0,946	-0,922
Sr	0,810	1,000	0,994	0,084	1,000	-0,810	1,000	0,994	1,000	-0,952	0,790	0,952	-0,905
NO ₃	-0,810	-0,952	-0,946	0,133	-0,952	0,810	-0,952	-0,970	-0,952	1,000	-0,790	-0,905	0,905
Cl	0,778	0,790	0,831	-0,018	0,790	-0,778	0,790	0,813	0,790	-0,790	1,000	0,886	-0,922
SiO ₂	0,714	0,952	0,970	0,084	0,952	-0,714	0,952	0,946	0,952	-0,905	0,886	1,000	-0,905
Q	-0,833	-0,905	-0,934	-0,120	-0,905	0,833	-0,905	-0,922	-0,905	0,905	-0,922	-0,905	1,000

Poznámka: označené korelácie sú významné na hladine významnosti $\alpha = 0,05$.

Note: correlations marked in bold are important to the $\alpha = 0.05$ significance level.

Tab. 11

Chemické zloženie vzorky snehu (S1) a povrchovej vody (Z1) zo Silickej planiny nad Krásnohorskou jaskyňou z 8. 3. 2015.
Chemical composition of snow (S1) and surface water (Z1) sampled on 8 March 2015 at the Silická planina plateau above the Krásnohorská jaskyňa cave.

Ozn.	pH	RL	Na	K	Ca	Mg	NH ₄	Fe	Mn	Cl	NO ₂	NO ₃	SO ₄	HCO ₃	TOC
S1	6,25	13	0,57	0,88	0,91	0,35	0,61	0,018	0,002	0,55	0,04	0,63	0,94	7,32	4,8
Z1	6,58	93	3,48	3,70	10,8	1,83	0,72	2,05	0,952	0,80	0,09	0,22	4,91	57,3	10,5

Vysvetlivky: všetky hodnoty okrem pH sú uvedené v mg · l⁻¹, lokalizácia vzorkovaných objektov je na obr. 1.

Explanations: all values, except for pH, are given in mg · l⁻¹, location of sampling sites is marked on Fig. 1.

Tab. 12

Obsah CO₂ (ppmv) a teplota v ovzduší (°C) Krásnohorskej jaskyne v pozorovanom období druhej časti roka 2015.
CO₂ concentration (ppmv) and air temperature (°C) in the Krásnohorská jaskyňa cave atmosphere during the monitored period in the second half of the 2015.

Objekt		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.		VIII.	IX.	X.	XI.	XII.
1	A(CO ₂)	137	938	3 184	1 758	635	A(T)	9,65	9,72	9,33	9,00	8,78
	P ₁₀ (CO ₂)	137	136	601,5	538	485	P ₁₀ (T)	9,10	9,40	8,97	8,85	8,73
	P ₉₀ (CO ₂)	138	3 537	6 167	5 327	788	P ₉₀ (T)	9,90	9,90	9,80	9,30	8,84
2	A(CO ₂)	3 546	3 745	4 904	4 406	937	A(T)	9,11	9,02	8,99	9,00	9,31
	P ₁₀ (CO ₂)	3 340	3 306	1 703	927	794	P ₁₀ (T)	8,99	8,98	8,95	8,89	9,20
	P ₉₀ (CO ₂)	3 809	4 403	7 455	7 153	1 121	P ₉₀ (T)	9,30	9,10	9,00	9,30	9,40
3	A(CO ₂)	2 873	3 211	4 592	4 342	2 161	A(T)	8,95	8,94	8,93	8,92	8,92
	P ₁₀ (CO ₂)	2 663	2 681	2 677	1 559	1 649	P ₁₀ (T)	8,93	8,93	8,91	8,90	8,90
	P ₉₀ (CO ₂)	3 118	3 906	6 331	6 826	2 664	P ₉₀ (T)	8,97	8,96	8,95	8,94	8,94
4	A(CO ₂)	2 569	3 171	6 393	5 723	3 412	A(T)	9,23	9,24	9,25	9,28	9,30
	P ₁₀ (CO ₂)	2 938	2 370	3 711	2 771	2 938	P ₁₀ (T)	9,27	9,21	9,25	9,25	9,27
	P ₉₀ (CO ₂)	3 850	4 416	9 520	7 887	3 850	P ₉₀ (T)	9,32	9,26	9,33	9,32	9,32
5	A(CO ₂)	2 617	3 119	2 869	3 392	–	A(T)	9,18	9,19	9,21	9,20	–
	P ₁₀ (CO ₂)	2 406	2 424	1 517	2 081	–	P ₁₀ (T)	9,16	9,17	9,18	9,21	–
	P ₉₀ (CO ₂)	2 882	4 154	5 092	5 388	–	P ₉₀ (T)	9,19	9,21	9,21	9,21	–

Vysvetlivky: A – mesačný aritmetický priemer, P₁₀, P₉₀ – mesačný 10. a 90. percentil, situácia meracích bodov je na obr. 1.

Explanations: A – monthly arithmetic mean values, P₁₀, P₉₀ – monthly 10th and 90th percentile values of CO₂ concentration, location of measured sites is marked in Fig. 1.

Tab. 13

Výsledky simulácie vzniku chemického zloženia vody Marikinho jazierka (KC3).
Results of water chemical composition genesis simulation for the Marikino jazierko lake outlet (KC3).

	pH	v.CO ₂	P(CO ₂)	HCO ₃	SO ₄	Ca	Mg
S1	6,50	8,9	2,54 · 10 ⁻⁴	7,3	0,3	0,91	0,35
Epikras – model	7,07	65,9	4,46 · 10⁻³	381	20,5	125	6,9
KC3 – model	7,17	52,3	3,54 · 10⁻³	380	20,5	125	6,9
KC3	7,16	45,8	3,10 · 10 ⁻³	376	19,7	120	6,5

Vysvetlivky: v.CO₂ – obsah voľného CO₂ v mg · l⁻¹, P(CO₂) – parciálny tlak CO₂ v MPa, obsah HCO₃, SO₄, Ca a Mg je uvedený v mg · l⁻¹, tučným písmom sú zvýraznené modelované hodnoty; ďalší komentár v texte.

Explanations: v.CO₂ – free CO₂ in mg · l⁻¹, P(CO₂) – CO₂ partial pressure in MPa, HCO₃, SO₄, Ca and Mg concentrations are given in mg · l⁻¹; for further explanation see the text.

Tab. 14

Výsledky simulácie chemického zloženia vody pravostranného prítoku v Abonyiho dóme (KC4).
Results of water chemical composition genesis simulation for KC4 inlet in the Abonyi chamber.

	pH	v.CO ₂	pCO ₂	HCO ₃	SO ₄	Ca	Mg
S1	6,50	8,9	2,54 · 10 ⁻⁴	7,3	0,3	0,91	0,35
Epikras – model	7,03	73,9	5,00 · 10⁻³	389	20,5	134	2,7
KC4 – model	7,28	41,6	2,81 · 10⁻³	389	20,5	134	2,7
KC4	7,26	38,5	2,60 · 10 ⁻³	389	14,7	133	2,3

Poznámka: vysvetlivky ako pri tab. 12.

Note: explanations as in Tab. 4.

Tab. 15

Hodnoty pH a obsah Ca, Mg, HCO₃ a SO₄ v modelovom roztoku formovanom z rôznych iniciálnych roztokov pri P(CO₂) = 4,46 · 10⁻³ MPa a pri teplote 7 °C v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka a v mieste výtoku z Marikinho jazierka (KC3).

pH values and Ca, Mg, HCO₃ and SO₄ concentrations in the modelled karst water generated from various initial (recharge) waters under conditions of P(CO₂) = 4.46 · 10⁻³ MPa and temperature of 7 °C in soil/epikarst in the Marikino jazierko lake surroundings and at the place of the Marikino jazierko lake outlet (KC3).

Vzorka snehu	Kód roztoku	pH –	Ca [mg · l ⁻¹]	Mg [mg · l ⁻¹]	HCO ₃ [mg · l ⁻¹]	SO ₄ [mg · l ⁻¹]
16. 2. 1978	Z	4,00	3,60	0,59	0,10	13,3
	E	7,07	128,3	7,10	378,2	33,5
	KC3	7,17	128,3	7,10	378,0	33,5
4. 2. 2014	Z	5,00	0,80	0,16	0,20	1,9
	E	7,06	125,8	6,67	379,4	22,0
	KC3	7,17	125,8	6,67	379,0	22,0
31. 1. 1980	Z	6,10	6,30	0,37	6,85	8,25
	E	7,07	128,3	6,88	377,0	28,4
	KC3	7,17	128,3	6,88	376,8	28,4
27. 1. 1994	Z	6,90	4,93	0,53	14,65	1,8
	E	7,07	125,4	7,04	380,0	21,9
	KC3	7,17	125,4	7,04	379,7	21,9
27. 1. 1981	Z	8,66	15,4	1,55	38,04	12,0
	E	7,07	127,8	8,06	378,9	32,2
	KC3	7,17	127,8	8,06	378,6	32,2

Vysvetlivky: Z – výsledky analýzy vzorky snehu – iniciálneho roztoku (vstupné hodnoty modelu), E – modelové hodnoty roztoku pre pôdne/epikrasové prostredie s obsahom voľného CO₂ = 65,9 mg · l⁻¹ [resp. P(CO₂) = 1,50 · 10⁻³ MPa], KC3 – modelové hodnoty roztoku pre miesto odvodňovania do Krásnohorskej jaskyne (KC3) s obsahom voľného CO₂ = 52,3 mg · l⁻¹ [resp. P(CO₂) = 1,19 · 10⁻³ MPa], ktorý zodpovedá nameraným údajom.

Explanations: Z – snow (initial recharging water) chemical composition – input model data, E – modelled chemical composition of karst water formed in soil/epikarst under P(CO₂) = 1.50 · 10⁻³ MPa, KC3 – modelled chemical composition of karst water E after reaching sampling site of KC3 with P(CO₂) = 1.19 · 10⁻³ MPa. For further explanation see the text.

Tab. 16

Hodnoty pH a obsah voľného CO_2 (v.CO_2), Ca, Mg, HCO_3 a SO_4 v modelovom roztoku formovanom z iniciálneho roztoku so stabilným zložením pri rôznych hodnotách $\text{P}(\text{CO}_2)$ a pri teplote 7°C v prostredí pôdy/epikrasu štruktúry výtoku z Marikinho jazierka a v mieste výtoku z Marikinho jazierka (KC3).

The pH values and free CO_2 (v.CO_2), Ca, Mg, HCO_3 and SO_4 concentrations in the modelled karst water formed from initial (re-charge) water represented by S1 sample under various $\text{P}(\text{CO}_2)$ conditions and stable temperature of 7°C in soil/epikarst in the Marikino jazierko lake surroundings and at the place of the Marikino jazierko lake (KC3).

	Kód	pH –	v.CO_2 [mg · l ⁻¹]	Ca [mg · l ⁻¹]	Mg [mg · l ⁻¹]	HCO_3 [mg · l ⁻¹]	SO_4 [mg · l ⁻¹]
S1		6,50		0,91	0,35	5,32	0,3
$\text{P}(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-4}$ MPa	E	8,16	1,5	31,0	6,86	101,4	20,5
	KC3	6,62	52,4	31,0	6,86	103,2	20,5
$\text{P}(\text{CO}_2) = 1 \cdot 10^{-3}$ MPa	E	7,50	14,8	71,7	6,86	223,9	20,5
	KC3	6,95	52,4	71,7	6,86	224,9	20,5
$\text{P}(\text{CO}_2) = 3 \cdot 10^{-3}$ MPa	E	7,18	44,4	107,6	6,86	330,4	20,5
	KC3	7,11	52,4	107,6	6,86	330,6	20,5
$\text{P}(\text{CO}_2) = 6 \cdot 10^{-3}$ MPa	E	6,99	88,7	139,2	6,86	423,6	20,5
	KC3	7,22	52,3	139,2	6,86	422,9	20,5

Vysvetlivky: S1 – výsledky analýzy vzorky snehu zo dňa 8. 3. 2015 – iniciálneho roztoku (vstupné hodnoty modelu), E – modelové hodnoty roztoku pre pôdne/epikrasové prostredie, KC3 – modelové hodnoty roztoku pre miesto odvodňovania do Krásnohorskej jaskyne s obsahom voľného $\text{CO}_2 = 52,3$ mg · l⁻¹, resp. $\text{P}(\text{CO}_2) = 1,19 \cdot 10^{-3}$ MPa zodpovedajúcim nameraným údajom.

Explanations: S1 – snow chemical composition (Tab. 11) – input model data, E – modelled chemical composition of karst water formed in soil/epikarst under given $\text{P}(\text{CO}_2)$ value, KC3 – modelled chemical composition of karst water E after reaching sampling site KC3 with $\text{P}(\text{CO}_2) = 1,19 \cdot 10^{-3}$ MPa. For further explanation see the text.

Záver

Geochemické modelovanie tvorby chemického zloženia vody Krásnohorskej jaskyne sme robili pomocou programu PHREEQC v. 3 (Parkhurst a Appello, 2013) na báze zostaveného koncepčného modelu a výsledkov laboratórnych analýz chemického zloženia vody. Výsledkom je nielen identifikácia, ale aj kvantifikácia chemických procesov prebiehajúcich vo vyčlenených zónach krasového zvodnenca, ktoré v hlavnej miere vplývajú na chemické zloženie prítokov do jaskyne a tým aj na výsledné chemické zloženie vody prameňa Buzgó. Vo výtoku z Marikinho jazierka (KC3) a prítoku v Abonyiho dóme (KC4), ktoré v sledovanom období marec – november 2015 spolu predstavovali 94 % podiel celkového množstva krasovej vody Krásnohorskej jaskyne (resp. výdatnosti prameňa Buzgó), výrazne dominuje rozpúšťanie kalcitu. Infiltračnou oblasťou týchto prítokov je teda priestor Silickej planiny budovaný steinalmským a wettersteinským vápencom. Naproti tomu, prítok z Heliktitového domu (KC2) sa formuje ako zmes karbonátogénnej vody s dominantným podielom rozpustených látok z rozpúšťania kalcitu a sulfátogénnej vody, ktorej zloženie určuje hlavne rozpúšťanie sadrovca. Infiltračná oblasť tohto prítoku je preto pravdepodobne situovaná pozdĺž kontaktu steinalmských vápencov so sinským súvrstvom (v ktorom možno očakávať prítomnosť vrstiev evaporitov) prebiehajúcim v smere približne V – Z vo vzdialenosti asi 300 m sz. od KC2.

Na stálosť chemického zloženia vody jaskyne má podľa výsledkov geochemického modelovania v daných

podmienkach významný vplyv obsah CO_2 v podzemnej atmosfére krasového masívu. Zanedbateľný vplyv má teplota prostredia a takmer žiadny vplyv nemá chemické zloženie iniciálneho roztoku – zrážkovej vody – vďaka vysokej pufracej schopnosti karbonátových hornín. Úroveň a stabilita $\text{P}(\text{CO}_2)_{\text{eq}}$ zdokumentovaná vo vzorkách prítokov do jaskyne a modelovaním určená pre prostredie tvorby chemického zloženia tejto krasovej vody, ale aj ich teplota a koncentrácia ďalších chemických zložiek svedčia o tom, že odvodňovaným horninovým prostredím sú hlbšie časti pôdneho horizontu, a hlavne epikras v infiltračnej oblasti štruktúry na Silickej planine, ktorý tvorí visutú zvodň v nenasýtenej zóne krasového masívu. Táto zvodň sa nachádza pravdepodobne v hĺbke menej ako 40 m pod povrchom planiny, vysoko nad nasýtenou zónou. Čas prúdenia tejto vody po opustení epikrasu v otvorených kanáloch jaskynného systému je relatívne (vzhľadom na celkový čas zdržania vody v systéme) krátky.

Vo vzorkách vody z Krásnohorskej jaskyne, ktoré boli dosiaľ odobrané v rámci projektu *KRASCAVE*, ale ani vo vzorkách z predchádzajúceho obdobia (Haviarová et al., 2012) nebol identifikovaný vysoký podiel priameho koncentrovaného (rýchleho) zostupu zrážkovej vody kanálmi a puklinami nenasýtenej zóny, ktoré by sa mali prejavovať vo vode jaskyne hlavne znížením obsahu voľného CO_2 a rozpustených látok a zvýšením objemovej aktivity radónu ^{222}Rn a obsahu TOC. Svedčí to o pomernej zriedkavosti tohto javu a jeho krátkom trvaní. Predpokladáme, že jeho prítomnosť indikovaná vizuálnymi pozorovaniami speleológov (prítomnosť zákalu pri vysokom prítoku) bude

zaznamenaná prebiehajúcim kontinuálnym monitoringom s využitím automatickej záznamovej techniky.

Pod'akovanie

Výsledky tejto štúdie sa mohli získať vďaka projektu LIFE+ koordinovaného Európskou komisiou pod číslom LIFE11 ENV/SK/001023 s názvom *Zavedenie trvalo udržateľného využívania podzemnej vody v podzemnom krasovom systéme Krásnohorskej jaskyne* (akronym: KRASCAVE). Cieľom tohto projektu bolo znížiť riziko kontaminácie zdrojov pitnej vody v oblasti krasového podzemného ekosystému Krásnohorskej jaskyne prostredníctvom realizácie inovačných aktivít a tým zároveň prispieť k splneniu požiadaviek rámcovej smernice o vode (2000/60/ES) na miestnej úrovni. Výstupy projektu by mali slúžiť aj na zníženie rizika environmentálneho znehodnotenia krehkého ekosystému, závislého od množstva a kvality podzemnej vody. Projektovými partnermi projektu KRASCAVE sú Štátny geologický ústav Dionýza Štúra Bratislava (ŠGÚDŠ) ako koordinujúci príjemca a občianske združenie Envi Slovakia Bratislava ako pridružený príjemca. Na spolufinancovaní projektu sa okrem Európskej komisie podieľa aj Ministerstvo životného prostredia Slovenskej republiky.

Literatúra / References

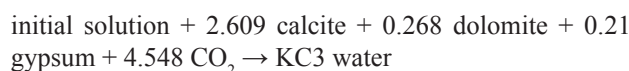
- BAJTOŠ, P., CÍCMANOVÁ, S., DOJČÁKOVÁ, V., ĎUROVE, J., KAROLI, S., LAJČÁK, Š., MAŠLÁR, E. a PRAMUKA, S., 1996: Bohúňovo – prieskum ložiska sadrovca. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 77 s.
- BAJTOŠ, P., CÍCMANOVÁ, S., BALÁŽ, P., STUPÁK, J., PRAMUKA, S., MICHALKO, J. a ŠESTÁK, P., 2011: Banské vody Slovenska vo vzťahu k horninovému prostrediu a ložiskám nerastných surovín. *Záverečná správa. Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra*, 258 s.
- FANG, C. a MONCRIEFF, J. B., 1999: The dependence of soil CO₂ efflux on temperature. *Soil Biol. Biochem.*, 33, 2, 155 – 165.
- FRANKO, O., REMŠÍK, A. a FENDEK, M. (eds.), 1995: Atlas geotermálnej energie Slovenska. *Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra*.
- GOLDSCHIEDER, N. a DREW, D., 2007: Methods in Karst Hydrogeology. *London, Taylor Francis*, 264 s., ISBN 978-0-415-42873-6.
- HAVIAROVÁ, D., SEMAN, M., STANKOVIČ, J., FEÁKOVÁ, R. a ŽENISOVÁ, Z., 2012: Chemické zloženie a mikrobiologický profil krasových vôd Krásnohorskej jaskyne (Silická planina, Slovenský kras). Chemical composition and microbiological profile of karst water in the Krasnohorska Cave (Silická planina, Slovak karst). *Acta Geol. Slov.*, 4, 1, 31 – 52.
- SHMÚ, 1991: Zborník prác SHMÚ v Bratislave, zv. 33/I. Klimatické pomery Slovenska. Vybrané charakteristiky. *Bratislava, Alfa*, 208 s.
- KRONOME, B. a BOOROVÁ, D., 2016: Geologická stavba Silickej planiny pri Krásnohorskej Dlhej Lúke. *Geol. Práce, Spr.*, 129, 55 – 78.
- MALÍK, P., GREGOR, M., ČERNÁK, R., BOTTLIK, F., ŠUTAROVÁ, B. a OTRUBA, M., 2014: Stupeň skrasovatenia horninového prostredia severného okraja Silickej planiny na základe analýzy výtokových čiar. *Podzemná voda*, 20, 2, 128 – 141.
- MELLO, J., ELEČKO, M., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPKO, L., VASS, D., VOZÁROVÁ, A., GAÁL, Ľ., HANZEL, V., HÓK, J., KOVÁČ, P., SLAVKAY, M. a STEINER, A., 1996: Geologická mapa Slovenského krasu 1 : 50 000. *Bratislava, Geol. Úst. D. Štúra*.
- MELLO, J., ELEČKO, M., PRISTAŠ, J., REICHWALDER, P., SNOPKO, L., VASS, D., VOZÁROVÁ, A., GAÁL, Ľ., HANZEL, V., HÓK, J., KOVÁČ, P., SLAVKAY, M. a STEINER, A., 1997: Vysvetlivky ku geologickej mape Slovenského krasu 1 : 50 000. *Bratislava, GS SR, Vyd. D. Štúra*, 255 s.
- PARKHURST, D. L. a APPELO, C. A. J., 2013 : Description of input and examples for PHREEQC version 3 – A computer program for speciation, batch reaction, one – dimensional transport and inverse geochemical calculations. *U. S. Geological Survey Techniques and Methods*, 6, A 43, 497.
- RODA, Š., 1964: Jaskyňa Buzgó. *Krásky Slovenska*, 29, 8, 181 – 182.
- RODA, Š., 1967: Výskum občasného toku „studňa Rákoť“ na Silickej planine farbením fluorosceínom. *Zbor. Východoslov. Múz. (Košice), Sér. A, VIII A 69 – 71*.
- RODA, Š., RAJMAN, L., ERDÖS, M. a SZABOVÁ, T., 1986a: Vznik a vývoj sintrových foriem v piatich jaskyniach Slovenského krasu. *Manuskript. Liptovský Mikuláš, archív SSJ*, 230 s.
- RODA, Š., RODA, Š., ML. a ŠČUKA, J., 1986b: Aplikácia fraktálnej analýzy na interpretáciu stopovacích skúšok. *Slov. Kras*, 24, 61 – 75.
- STANKOVIČ, J., CÍLEK, V. (EDS.), BRUTHANS, J., GAÁL, Ľ., KOVÁCS, Á., ROZLOŽNÍK, M., SCHMELZOVÁ, R., ZEMAN, O., KOVÁČ, Ľ., MOCK, A., ĽUPTÁČIK, P., HUDEC, I., NOVÁKOVÁ, A., KOŠEL, V. a FENĎA, P., 2005: Krásnohorská jaskyňa Buzgó. *Rožňava, Speleoklub Minotaurus, Regionálna rozvojová agentúra Rožňava*, 150 s.
- STUPÁK, Š., ČURLÍK, J., PRAMUKA, S., BAJTOŠ, P., BEZÁK, J. a LUČIVJANSKÝ, L., 2001: Povodie Slanej – súbor máp geofaktorov životného prostredia v okrese Rožňava, orientačný geologický prieskum ŽP. *Manuskript. Bratislava, archív Št. Geol. Úst. D. Štúra (e. č. 84323)*, 93 s.

Geochemical modelling of karst water chemical composition formation in the Krásnohorská jaskyňa cave, Slovak Karst Mts. (Western Carpathians)

Located in the vicinity of Krásnohorská Dlhá Lúka municipality (Slovak Karst Mts., Eastern Slovakia), the Krásnohorská jaskyňa cave represents an interesting fluvial karst system with permanent underground stream and regionally unprecedented formation of speleothems. To reduce the risk of contamination of the groundwater and ecosystem of the cave, the KRASCAVE project supported by the EU financial instrument LIFE+ and the contribution of Ministry of Environment of the Slovak Republic was implemented here since 2011 (www.geology.sk/krascave). Within the project activities, formation of this karst water chemical composition was studied, using geochemical modelling. Conceptual model for this karst water system (Fig. 8) was based on the knowledge of specific site hydrogeological settings (Fig. 1), supplemented by the results of hydrochemical monitoring of karstic groundwater of the main outlet at the cave entrance, together with three smaller water inlets inside the cave and cave atmosphere CO₂ monitoring. The main karst water outlet, draining the whole underground hydrological system is the Buzgó spring was a sampling site KC1 (results of the spring water chemical composition monitoring are in Tab. 4), the other three concentrated inflows inside the cave were marked as KC2, KC3 and KC4 (Tabs. 5–7). Results of the cave atmosphere CO₂ concentrations and temperature are in Tab. 12. Following the comparison of expected and measured values of Ca concentration in karst water and its P(CO₂) values (Fig. 7) it was supposed that the modelled system is open.

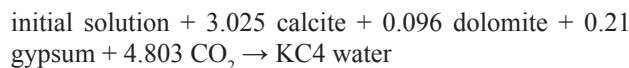
Forward modelling technique using PHREEQC2 computer code (Parkhurst and Appelo, 2013) was utilized for simulation of water chemical composition in three main karst water inlets inside the cave (see Fig. 1 for their location). These “underground springs” represent the main water sources of the whole underground hydrological system, and the aggregate discharge of these KC2, KC3 and KC4 inlets is approximately equal to the discharge recorded on water effluent from the cave (KC1; Buzgó spring). According to eight discharge records at different water stages (Tab. 3), relative proportion of their discharges is 0.79 : 0.16 : 0.05 in KC2, KC3 and KC4 inlets. Chemical composition of snow sample (Tab. 11) was used as input data for water chemistry modelling. In simulation process it was assumed that equilibrium state of initial solution with respect to calcite is reached and some amounts of dolomite and gypsum dissolved under certain P(CO₂) conditions. Upper limit for dissolved amount of dolomite and gypsum was deduced from water samples chemical composition. During the model calibration, P(CO₂) conditions

of environment were adjusted after good match of modelled and real parameters was reached for Ca, Mg, HCO₃ and SO₄ concentrations and also P(CO₂)_{eq} value. The last mentioned parameter represent CO₂ partial pressure with which dissolved CO₂ would be at atmospheric equilibrium. Results of geochemical modelling suggest that water chemical composition at the Marikino jazierko lake outlet (KC3 site) is formed mainly by dissolution of calcite in infiltrated atmospheric water (initial solution), under average P(CO₂) conditions of 4.46 · 10⁻³ MPa (Tab. 13). Only a small amount of dolomite and gypsum is dissolved, according to the following schematic equation:



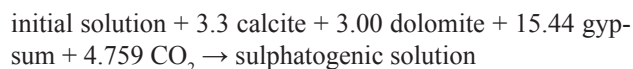
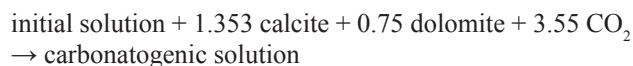
After transition of the solution from the soil/epikarst environment into open fractures/canals of the cave system, amount of about 0.31 mmol of CO₂ is released from each litre of solution.

Similar equation can characterize the formation of KC4 inlet water chemistry (Tab. 14) in Abonyi chamber of the Krásnohorská jaskyňa cave:



whereby, after transition of solution into open fractures/canals of the cave system, about 0.74 mmol of CO₂ is released from each 1 L of solution. Taking into account that calcite dissolution is clearly dominant during formation of KC3 and KC4 waters, we can deduce that their recharge takes place on these parts of the Silická planina plateau that are formed by Middle Triassic Steinalm and Wetterstein limestones (Fig. 1).

Compared to the previous two cases, hydrochemistry of the KC2 inflow (stream from the narrow corridor connecting the Heliktite chamber) is more complex (Fig. 4). It can be interpreted as mixing of two genetically different solutions, which are formed after following schematic equations:



Here, after mixing of carbonatogenic and sulphatogenic solution in their relative ratios between 0.95 : 0.05

and 0.75 : 0.25 and after its transition from epikarst into open cave system, amount of 0.041 – 0.112 mmol calcite precipitates and amount of 0.825 – 1.175 mmol of CO₂ is released from each 1 L of solution. Lower Triassic slates, marls and marly limestones of the Szin Formation are supposed to be the only source of geogenic gypsum in the surrounding area. Recharge area of KC2 water is therefore probably situated alongside geological boundary between Szin Formation and Steinalm limestones, passing in E–W general direction in a distance of ca 300 m northwest from the KC2 site (Fig. 1).

Identified type of water chemical composition in the Krásnohorská jaskyňa underground hydrological system and its temporal stability in given conditions is mainly controlled by the CO₂ content in the underground atmosphere (Tab. 16, Fig. 13). It is only negligibly influenced by air temperature changes (Fig. 14). Due to high buffering capacity of carbonate rocks, chemical composition of recharging atmospheric water (initial solution) (Tab. 15) has almost no impact on it. Chemical composition of karst groundwater at the discussed inlets and outlets KC1 – KC4 is formed in the environment of deeper soil profile and epikarst, where water is present as perched groundwater body in the unsaturated zone of karst aquifer (Fig. 8). Measured

P(CO₂)_{eq} values, modelled and measured P(CO₂) values in soil/epikarst or cave atmosphere, water temperature records, as well as repeatedly documented water chemical composition fully support the previously mentioned opinion.

Presence of significant portion of atmospheric water, rapidly infiltrated from the surface through karst openings was not identified in the chemical composition of water samples taken from the Krásnohorská jaskyňa cave underground hydrological system, collected here in the frame of the KRASCAVE project, or even previously in the study of Haviarová et al. (2012). This indicates that such events – if they occur in this area at all – are relatively rare and appear only in a very short time intervals. Possible occurrence of atmospheric/surface water outbreaks to the underground hydrological system of the Krásnohorská jaskyňa cave should then be recorded by a network of automatic monitoring stations built in the frame of the KRASCAVE project, which are running measurement and providing data since 2015.

Doručené / Received: 15. 5. 2017
Priятé na publikovanie / Accepted: 17. 5. 2017