

GEOLOGICKÉ PRÁCE

SPRÁVY 62

GEOLOGICKÝ ÚSTAV DIONÝZA ŠTÚRA, BRATISLAVA 1975

REDAKČNÁ RADA:

RNDr. Augustín Began, CSc., RNDr. Anton Biely, CSc., RNDr. Edita Brestenská, prof.
RNDr. Bohuslav Cambel, DrSc., RNDr. Oto Fusán, DrSc., RNDr. Ján Gašparik, CSc.,
RNDr. Pavol Grecula, CSc., RNDr. Jozef Gubač, CSc., RNDr. Ján Ilavský, DrSc.,
RNDr. Ján Kantor, CSc., Ing. Eugen Kullman, CSc., prof. RNDr. Miroslav Kuthan,
CSc., prof. RNDr. Michal Maheľ, DrSc., RNDr. Magda Marková, CSc., RNDr. Ondrej
Samuel, DrSc., (predseda redakčnej rady), RNDr. Laurenc Snopko, CSc., RNDr. Imrich
Vaškovský, DrSc.

VEDECKÝ REDAKTOR:

RNDr. Ondrej Samuel, DrSc.

Metodika
hydrogeochemického výskumu
a interpretácie

Zborník materiálov z 1. hydrogeochemického
seminára vo Svatke
v dňoch 3.—5. 10. 1972

Zostavili: Stanislav Gazda a Radan Květ

Štátny geologický ústav Dionýza Štúra
KNIŽNICA, Bratislava

Signatúra : 1 B 19 c

Inv. čís. : 880/75

Sk. : = 30,-

Získané : kúpa

Prílohy : -

Obsah — Inhalt — Contents

Predslov — (Foreword)	7
Jetel, J.: Klasifikácia chemizmu podzemných vôd — (Classification of the chemistry of underground waters)	9
Teplý, J.: Stanovení plynů rozpuštěných ve vodě — (Determination of gases dissolved in water)	19
Michalíček, M.—Procházková, V.: Plyny v podzemních vodách a jejich geochemický význam — (Gases in underground waters and their significance for geochemistry)	25
Šimánek, V.—Navrátil, M.—Procházková, V.: Organické sloučeniny v přírodních vodách na příkladu některých minerálních vod čs. Karpat — (Organic compounds in natural waters on the example of some mineral waters in the Czechoslovak Carpathians)	38
Švorcová, L.: Vliv životní činnosti mikroorganismů na chemismus přírodních vod — (The influence of living activities of microorganisms upon the chemistry of natural waters)	45
Marvan, P.: Řasová vegetace pramenů — (The algal vegetation of springs)	59
Rosol, J: Fauna podzemních vod	65
Burkhardt, R.: Neradioaktivní stopovače v hydrogeologii — (Non radioactive tracers in hydrogeology)	69
Šilar, J.: Aplikace výzkumu přírodních radionuklidů, tritia a radiouhlíku v hydrogeologickém výzkumu — (Application of the investigation of radionucleids, tritium and radiocarbon in hydrogeological research)	77
Lepka, F.—Macák, P.: Radiohydrochemický výzkum podzemních vod — (Radiohydrochemical research of underground waters)	85
Šmejkal, V.: Význam studia stabilních izotopů vodíku, kyslíku, uhlíku a síry pro řešení geneze přírodních vod a plynů — (Significance of the study of stable isotopes of hydrogen oxygen, carbon, and sulphur for the study of the genesis of natural waters and gases)	95
Melioris, L.: Pórové vody a význam ich štúdia — (Interstitial waters and the significance of their study)	107
Květ, R.: Hydrogeochemická zonálnost sedimentárních oblastí a jejich ovlivnění migrací vod (v závislosti na tektonice) — (Hydrogeochemical zonality of sedimentary areas and the effects of water migration upon them (in dependance upon tectonics))	113
Valeš, V.—Květ, R.—Pošpišil, Z.—Řezníček, V.: Hydrogeochemická prospekce nerostných surovin — (Hydrogeochemical prospection for mineral raw materials)	121
I. Prospekce ložisek rud — (Prospection for ore deposits) Valeš, V.	122
II. Prospekce nerudných surovin (solí) — (Prospection for nonmetalliferous raw material (salts)) Valeš, V.	134
III. Prospekce na ropu a zemní plyn — (Prospection for oil and natural gas) Květ, R.	136
IV. Plynová prospekce na CO ₂ — (Gas prospection for CO ₂) Pospíšil, Z.—Řezníček, V.	138
Jetel, J.—Gazda, S.—Chrobok, J.: Použitie štatistických metód pri hydrogeochemickom štúdiu — (Exploitation of statistical methods in hydrogeochemical study)	145

Gazda, S. — Pačes, T.: Použitie termodynamiky pri riešení genetických problémov prírodných vôd — (Appliance of thermodynamics on genetic problems concerning natural waters)	161
Pačes, T.: Kinetika systémů přírodních vod — (Kinetics of systems of natural waters)	187
Babčan, J.: Súčasný stav a problémy experimentálneho štúdia hydrogeochemicky významných systémov — (The present state and problems of experimental study of hydrogeochemically significant systems)	197
Jacko, R.: Zdroje znečisťovania povrchových vôd na príklade Slovenska — (Sources of contamination of surface waters on example of Slovakia)	219
Pelikán, V.: Šíření znečištění ropnými produkty v horninovém prostředí a v podzemní vodě — (Spreading of contamination by oil products in rock environment and in underground water).	227
Konopáč, J.: Korózní procesy v jímácích zařízeních a jejich vliv na konečné složení minerálních vod — (Corrosive processes in captation devices, and their influence upon the final composition of mineral waters)	235

PREDSLOV

V dňoch 3.—5. októbra 1972 sa v hoteli Mánes v Svatke (okr. Žďár n. Sázavou) konal prvý hydrogeochemický seminár v ČSSR, zorganizovaný spoločne Ústredným ústavom geologickým, pobočka v Brne a Geologickým ústavom Dionýza Štúra v Bratislave.

Seminár bol odborne aj organizačne pripravovaný tak, aby sa v jeho rámci prediskutovali všetky základné teoretické i praktické problémy súčasnej hydrogeochemie. Organizátori navrhli program a vyzvali jedného resp. viacerých odborníkov, ktorí sa zaoberajú danou tematikou, aby vypracovali jednotlivé referáty. Seminár bol výberový. Pri výbere účastníkov sa prihliadalo na to, aby boli pokiaľ možno zastúpení pracovníci všetkých vedných odborov resp. odvetví národného hospodárstva, ktoré sa z rôznych aspektov zaoberajú výskumom prírodných vôd. Okrem hydrogeochemikov, hydrogeológov a hydrochemikov-analytikov zúčastnili sa preto seminára aj balneológovia, mikrobiológovia, agronómi — meliorátori, vodohospodári, hydrometeorológovia, speleológovia a hygienici. Prítomní boli aj zástupcovia vysokých škôl a národných geologických úradov.

Cieľom seminára nebolo len zoznámiť zúčastnených odborníkov so súčasným stavom a možnosťami hydrogeochemie, ale predovšetkým dosiahnuť, aby sa medzi doteraz oddelene pracujúcimi odborníkmi jednotlivých návzajom sa doplňujúcich vedných odborov resp. odvetví nadviazal osobný kontakt a v náväznosti naň i úzka vzájomne výhodná odborná spolupráca.

V záveroch seminára bola okrem iného vznesená požiadavka uverejniť referáty v samostatnom zborníku. Vďaka porozumeniu redakcie Geologických prác a tvorivej spolupráci širokého okruhu spoluautorov bolo možné túto požiadavku realizovať a zostaviť publikáciu, ktorá svojím celkovým zameraním nemá v československej a pokiaľ nám je známe ani v zahraničnej hydrogeochemickej literatúre ekvivalentného analóga. Predložený zborník obsahuje prevažnú väčšinu prednášok seminára v prepracovanej a rozšírenej verzii, ktoré spolu s niekoľkými dodatočne zaradenými príspevkami vyčerpávajúco sumarizujú doterajšie skúsenosti z metodiky hydrogeochemického výskumu a interpretácie. Problematika regionálnej hydrogeochemie bola zámerne potlačená, aby sa rozsah zborníka príliš nerozrástol a jeho obsah bol zaujímavý pre čo najširší okruh odborníkov. Široký výber československej a zahraničnej literatúry, doplňujúci jednotlivé príspevky, poskytuje fundovaný podklad pre detailnejšie štúdium a tvorivú aplikáciu základných metodických princípov a postupov hydrogeochemie.

Hydrogeochemia ako vedný odbor sa sformovala iba v nedávnej minulosti na rozhraní niekoľkých vedných disciplín, medzi nimi hlavne hydrogeológia a geochemie. Názov „hydrogeochemia“ použili po prvý raz v roku 1938 sovietski hydrogeológovia, zaoberajúci sa štúdiom minerálnych vôd. Základy československej hydrogeochemie



položili začiatkom päťdesiatych rokov Ing. Jaroslav Janák, DrSc. a dr. Václav Zýka, CSc. V posledných asi dvadsiatich rokoch zaznamenala hydrogeochémia búrlivý rozvoj a stala sa nielen významnou zložkou základného a aplikovaného hydrogeologického výskumu resp. prieskumu, ale aj neoddeliteľnou súčasťou komplexného geologického výskumu životného prostredia.

Uskutočnenie prvého hydrogeochemického seminára v Svatke spolu s vydaním predloženého Zborníka a založením strediska hydrogeochémie v rámci spoločnej skupiny hydrogeológie a geochémie oboch národných geologických spoločností vytvára vhodnú organizačno-koordináciu a odbornú-pracovnú základňu pre cieľavedomú a optimálne usmernenú spoluprácu stále rastúceho okruhu hydrogeochemikov a spolupracujúcich odborníkov iných vedných disciplín resp. odvetví, a tým aj základný predpoklad pre ďalší úspešný rozvoj československej hydrogeochémie.

Ing. Radan Květ, CSc.
Ústřední ústav geologický
pobočka Brno

Ing. Stanislav Gazda, CSc.
Geologický ústav Dionýza Štúra
Bratislava

Brno — Bratislava, október 1973

Klasifikácia chemizmu podzemných vôd

Ján Jetel*

Abstract. The paper presents a clear analysis of the present state of systems of classification of chemical composition of groundwaters and evaluates the advantages and disadvantages of the individual systems. As no universally applicable classification system exists, the author recommends to solve methodical unification only by preferential usage of the suggested optimum combinations of certain selected systems for various conditions and purposes.

Veľké množstvo dnes existujúcich systémov klasifikácie chemizmu prírodných vôd sa od seba podstatne líši predovšetkým zohľadnením rozličných aspektov opisu a rôznym stupňom podrobnosti rozlišovania. Na druhej strane sa niektoré klasifikácie vzájomne líšia iba nepodstatnými formálnymi príznakmi, čo umožní v budúcnosti nájsť cestu k dohode o jednotnom klasifikačnom systéme. Takýto jednotný systém by bol prínosom pre zjednotenie metodiky hydrogeochemického výskumu, ak by dokázal uspokojiť všetky nároky, ktoré sa na klasifikačný systém kladú. V zásade môžeme rozlišovať

- a) klasifikácie genetické
- b) klasifikácie opisné (formálne)

Genetické klasifikácie

Prevažná väčšina jestvujúcich hydrogeochemických klasifikácií patrí do kategórie klasifikácií opisných, aj keď sa niektoré z nich často nesprávne označujú ako „genetické“ (napr. Sulínova a Palmerova klasifikácia a pod.). Naproti tomu skutočne genetické klasifikácie sú doposiaľ rozpracované iba na celkom všeobecnej úrovni. Väčšinou sú zamerané na minerálne vody (J. Dowgiallo 1969, K. D. Šterev 1971) a v niektorých prípadoch klasifikujú skôr genézu samotnej H_2O (D. E. White 1968) ako genézu mineralizácie (chemizmu). Všetky tieto klasifikácie sú podmienené apriórnu informáciou alebo predstavou o genéze danej vody. Klasifikácia, ktorá by na základe formálnych chemických alebo fyzikálnych parametrov umožnila jednoznačné genetické zaradenie, doteraz neexistuje a nie je isté, či vôbec môže existovať.

Pri štúdiu zákonov rozdelenia jednotlivých zložiek v podzemných vodách ako aj v iných prípadoch je potrebné docenovať principiálnu odlišnosť dvoch základných genetických skupín mineralizácie podzemných vôd — litomorfnej a batymorfnej (J. Jetel 1970c). Litomorfná (petrogénna) mineralizácia je

* Ústřední ústav geologický, Praha 1, Malostranské nám. 19

určená prevažne chemickým a petrografickým zložením hornín, v ktorých voda cirkuluje. Rozhodujúcim mineralizačným procesom je tu vzájomné pôsobenie meteorických vôd, podzemnej atmosféry a horninového prostredia (predovšetkým rozklad minerálov). Mineralizáciu vôd hlbších zón, kde už nie je možné jednoznačne korelovať chemizmus vôd a horninového prostredia a kde je chemizmus vôd do značnej miery korelovateľný s hĺbkovou pozíciou, označujeme ako batymornú (uplatňujú sa v nej genetické procesy, ktoré sú funkciou hlbinných podmienok teploty a tlaku, ďalej migrácia, konzervácia a diagenéza vôd s mineralizáciou, ktorá je vo vzťahu k hornine allochtónna a napokon faktory vnútornej evolúcie roztokov). Okrem týchto dvoch hlavných genetických typov mineralizácie sa lokálne uplatňuje aj mineralizácia potamogénna („fluviogénna“), alebo limnogénna (mineralizácia z povrchových vôd), meteogénna (atmosférického pôvodu, t. j. prinesená zrážkami) a pod.

Spomedzi genetických klasifikácií môžeme v súčasnej dobe pokladať z hľadiska základných princípov, logickej štruktúry a podrobnosti rozpracovania za najvhodnejšiu schému genetickej klasifikácie podľa návrhu, ktorý spracoval K. D. Šterev (1971) pôvodne ako genetický systém minerálnych vôd. Základné taxonomické jednotky člení podľa pôvodu vodnej substancie (infiltračné a sedimentačné). Infiltračné vody delí podľa charakteru hornín, z ktorých voda získava mineralizáciu a podľa obsahu plynov. Sedimentačné vody rozdeľuje na morské a kontinentálne s rozlíšením ďalších podskupín. Diskusiu o niektorých problémoch Šterevovej klasifikácie spolu s návrhom na jej ďalšie zdokonalenie sme uviedli pri vymedzení genetických typov minerálnych vôd českej kriedy a permokarbónu (J. Jetel 1971c). Princípy Šterevovej klasifikácie môžu poslúžiť ako veľmi vhodné východisko rozpracovania zdokonalených genetických systémov a ako podklad pre popisné štúdium genetických taxonomických jednotiek rozličných úrovní.

Opisné klasifikácie

Prevažná väčšina opisne-formálnych klasifikácií je založená na niektorom z týchto princípov:

1. prevládajúci podiel určitých iónov,
2. prítomnosť alebo veľkosť podielu určitých iónových kombinácií (hypotetických solí),
3. absolútny obsah jednotlivých iónov.

Klasifikácie podľa prevládajúcich iónov

Klasifikácie podľa prevládajúcich iónov klasifikujú vodu podľa vybraných iónov alebo zložiek, ktorých podiel je väčší ako určité dohodnuté minimum (väčšinou percentuálne vyjadrené). Aj keď neexistujú objektívne kritériá „minimálneho významného obsahu“, ktoré by boli reálne, majú klasifikácie tohto typu základný význam pre opis chemizmu a vo vhodnej kombinácii s klasifikáciou iného typu aj plné uplatnenie a oprávnenie. Na takýchto princípoch je založená napr. u nás bežná nomenklatúra chemizmu, doporučená pre dočasné jednotné používanie na IV. čs. hydrogeologickej konferencii (J. Jetel 1965a). Označenie chemizmu zahrňuje ióny s obsahom väčším ako 25 ekv % (pre 100 %

aniónov a 100 % kationov oddelene), v zostupnom usporiadaní kationov a aniónov (obdobne ako sú usporiadané príslušné symboly vo vzorci M. G. Kurlova 1928). Na podobných princípoch sú založené klasifikácie, ktoré navrhli M. J. Altovskij a V. M. Švec (1956), H. Furtak a H. R. Langguth (1967), K. Höll (1968) a iní. Najpodrobnejšie rozlíšenie podľa princípov prevahy určitých iónov poskytuje klasifikácia V. A. Priklonského (1949), vhodnejšia pre použitie v úprave T. Godulu a Z. Stopku (1963) s ďalším zjednodušením symbolov (J. Jetel 1965b).

Na obdobných princípoch je založená aj väčšina systémov číselného kódovania chemizmu vôd (H. Harrassowitz 1931, S. A. Ščukarev 1934, N. I. Tolstichin 1937, 1964, R. Djurović 1960, O. S. Džikija 1963, H. Furtak—H. R. Langguth 1967). Sú vhodné najmä pre systematizáciu rozborov vôd, príp. na automatické spracovanie údajov. Výhodou je kompaktnosť vyjadrenia a použitie numerického zápisu. Často tieto systémy môžu plne nahradiť zdĺhavejšie slovné opisy chemizmu podľa slovných klasifikácií, najmä pri spracovaní väčšieho počtu údajov v tabuľkách, mapách a pod. Ak sú logicky konštruované, znižuje sa na minimum aj nevýhoda týchto systémov — menšia zrozumiteľnosť a zdĺhavejšie pochopenie charakteru vody z kódového čísla u pracovníkov, ktorí majú s daným systémom menšie skúsenosti. Najkompaktnejšiu formu kódu, ktorý je štvormiestny a charakterizuje podiely troch hlavných aniónov a troch hlavných kationov, navrhol N. I. Tolstichin (1964). Návrh na logickejšiu úpravu tohto kódu a zvýšenie jeho mnemonického efektu sme uviedli v Hydrogeologickej ročenke 1969—70 (J. Jetel 1971b).

Zaujímavý, hoci na prvý pohľad bizarný návrh na kompaktnú nomenklatúru, ktorá odráža označenie vody v klasifikácii R. Djurovića (1960) podal R. Djurović (1970). Navrhuje pomenovať jednotlivé typy vôd obdobne ako nerasty jediným menom, zloženým z počiatočných hlavných iónov — napr. termálna voda typu $\text{Na Mg SO}_4\text{Cl}$: „Namasuchlote“. Pri klasifikácii chemizmu podzemných vôd sa vychádza prevažne z percentuálneho zastúpenia podľa vyjadrenia v ekvivalentných množstvách. Výnimku predstavuje klasifikácia G. A. Maksimovića (1950, 1967), ktorá zohľadňuje aj nedisociované zložky (SiO_2) a vychádza preto z váhových obsahov. Zložka s najväčšou váhovou koncentráciou určuje názov „hydrochemickej formácie“, prvé tri zložky s najväčším váhovým zastúpením, usporiadané zostupne, určujú „hydrochemickú faciú“.

Klasifikácie podľa iónových kombinácií

Na rozdiel od klasifikácií podľa prevládajúcich iónov zohľadňujú tieto klasifikácie aj iónové kombinácie (hypotetické soli), ktoré môžu vytvárať jednotlivé kationy a anióny s ohľadom na rozpustnosť týchto produktov. Klasifikácie teda vychádzajú z určitých vzťahov medzi kationmi a aniónmi. Jedna z najstarších klasifikácií tohto typu bola klasifikácia C. Palmera (1911) podľa návrhu H. Stablera (1911) a doplnená G. Rogersom (1916). Pôvodná podoba klasifikácie (delenie na triedy) sa už nepoužíva, bežné sa však stalo vyjadrovanie chemizmu pomocou tzv. Palmerových charakteristík (indexov). Ich odvodenie je uvedené v bežných učebniciach a príručkách (napr. V. Homola 1957, V. Zýka 1960). Kritiku Stabler—Palmer—Rogersovho systému

Alekin (1970)	Sulin (1946)	Levčenko (1948)		Florea (1970)	hypotetické iónové kombinácie (hypotetické soli)			McIl- henny et al. (1969)	hlavné ióny rovnovážneho systému v roztoku pri vyš- ších koncentráciách	
		trieda	metamorfizačné koeficienty							
I	Na—HCO ₃	C (IV)	NaHCO ₃ /HCO ₃	A	I (Na—HCO ₃)	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃ Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂	C	Na(K)—Cl—SO ₄ —HCO ₃
II	Na—SO ₄	C—S (III)	MgSO ₄ /Mg		II (Mg—SO ₄)	NaCl	Na ₂ SO ₄ MgSO ₄	Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂		
		S (II)	CaSO ₄ /Ca		III (Ca—SO ₄)	NaCl	Na ₂ SO ₄ MgSO ₄ CaSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂		
IIIa	Mg—Cl	C—Cl (V)	MgCl ₂ /Mg	B	V (Mg—Cl— —SO ₄ —HCO ₃)	NaCl MgCl ₂	MgSO ₄	Mg(HCO ₃) ₂ Ca(HCO ₃) ₂	A	Na(K)—Mg—Cl—SO ₄
		S—Cl (I)	MgSO ₄ /Mg		IV (Mg—Cl— —SO ₄)	NaCl MgCl ₂	MgSO ₄ CaSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂		
IIIb	Ca—Cl	Cl (VI)	CaCl ₂ /Ca		VI (Ca—Cl)	NaCl MgCl ₂ CaCl ₂	CaSO ₄	Ca(HCO ₃) ₂	B	Na(K)—Mg—Ca—Cl

O. A. Alekin vymedzuje ďalej typ IV ($\text{HCO}_3^- = \emptyset$), ktorému odpovedajú 3 typy kyslých vôd skupiny C podľa N. Florey: kyslý sulfátový (VII: NaCl, Na₂SO₄, MgSO₄, CaSO₄, H₂SO₄), kyslý magnézium-chloridový (VIII: NaCl, MgCl₂, MgSO₄, CaSO₄, H₂SO₄) a kyslý kalcium-chloridový (IX: NaCl, MgCl₂, CaCl₂, CaSO₄). Keďže tieto typy zodpovedajú vodám Levčenkových tried S, S—Cl a Cl s obsahom H₂SO₄ namiesto Ca(HCO₃)₂, navrhujeme označovať tieto typy (triedy) pri použití Levčenkových symbolov analogicky ako S—H, S—Cl—H a Cl—H — tj. napr. S_{IV}^a(Cl—H).

Pozn.: Ďalšiu paralelizáciu s klasifikáciami M. G. Valjašku (1955) a H. Valukonisa (1965, 1966) uvádza J. Jetel (1971a).

podali najnovšie napr. A. G. Ostroff (1967) a S. Gazda (1971). Základná myšlienka iónových kombinácií sa však stala základom mnohých ďalších systémov, rozpracovaných neskoršie a je zaužívaná najmä v hydrochémii, oblasti ložísk ropy a plynu. Veľmi často sa používa aj klasifikácia V. A. Sulina (1946). Je vhodnejšia ako pôvodná klasifikácia C. Palmera a líši sa od iných klasifikácií tohto typu väčšinou iba označením jednotlivých typov, čo umožňuje vzájomné paralelné prevedenie údajov z jednej sústavy do inej (tab. 1.). Genetické interpretácie V. A. Sulina sú však často problematické alebo nesprávne. Detailné delenie na skupiny a triedy sa používa len veľmi málo. Z hypotetických iónových kombinácií vychádza aj klasifikácia S. A. Durova (1948); jej opis a zhodnotenie sme už uviedli v Hydrogeologických ročenkách (J. Jetel 1966, 1971a). Z hľadiska objektívneho vymedzenia typov je lepšie podložená klasifikácia, ktorú používa M. G. Valjaško (1955) na základe tzv. princípov N. S. Kurnakova, formulovaných pôvodne pre sledovanie kryštalizácie v slaných jazerách. Podrobnejšiu informáciu sme už podali inde (J. Jetel 1971a). Základné taxonomické jednotky sú tu pojaté ako rovnovážne systémy, určené súborom iónov, ktoré sú v roztoku stabilné aj pri vysokých koncentráciách — t. j. po kryštalizácii najmenej rozpustných zložiek $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ a CaSO_4 . Prechod vody k inému typu je možný iba „metamorfizáciou“, — t. j. v tomto poňatí reakciou s okolitým prostredím, zatiaľ čo zmenami roztoku v súvislosti so zvyšovaním koncentrácie bez vonkajšieho zásahu sa typ vody nemení.

Základným typom Valjaškovej klasifikácie zodpovedajú aj vzájomne sa vylučujúce rovnovážne systémy („cesty kryštalizácie“), ktoré sú základom pre program podrobnej chemicko-mineralogickej klasifikácie solaniek na samostatnom počítači (W. F. McIlhenny, P. E. Muehlberg a H. G. Smith 1969). Podrobné delenie vychádza z minerálov, ktoré kryštalizujú zo solanky ako prvé alebo druhé.

Podrobnejším variantom Valjaškovej klasifikácie je systém, ktorý navrhol V. M. Levčenko (1948, viď tiež V. M. Levčenko — D. Ješimbajev 1969) s možnosťou súvislého kvantitatívneho sledovania zmien chemizmu vo vnútri každého typu pomocou tzv. „metamorfizačných koeficientov“ (tab. 1). Iné označenie taxonomických jednotiek na celkom obdobných princípoch uviedol H. Valukonis (1965, 1966). Analógom týchto systémov je v tomto smere najdokonalejšie rozpracovaná klasifikácia podľa hypotetických solí, ktorú navrhol N. Florea (1970), rozlišujúca navyše tri typy kyslých vôd (bez HCO_3^-).

Klasifikácie zohľadňujúce súčasne prevahu zložiek a charakter iónových kombinácií

Dva základné princípy opisných klasifikácií, uvedené vyššie, spojuje v sebe veľmi vhodným spôsobom klasifikácia, ktorú navrhol O. A. Alekin (1946) a doplnil J. V. Posochov (1966). Vychádza na jednej strane z rozlíšenia tried podľa najviac zastúpeného aniónu (symboly S pre SO_4 , C pre HCO_3 , N pre NO_3 , Cl) a skupín podľa prevládajúceho (najviac zastúpeného) kationu (v ekvivalentných množstvách — t. j. ekv. %, a pod.), na druhej strane rozlišuje typy podľa princípu iónových kombinácií hlavných iónov (tab. 2 — typy sa označujú rímskymi písmenami). Významné obsahy iných iónov sa pripo-

Rozlíšenie typov vod podľa iónových kombinácií v klasifikácii O. A. Alekina (1948), upravenej J. V. Posochovom (1966)

index typu	charakteristické iónové vzťahy
I	$r\text{HCO}_3 > r(\text{Ca} + \text{Mg}), \text{t. j.}$ $r\text{Na} > r(\text{Cl} + \text{SO}_4)$
II	$r\text{HCO}_3 < r(\text{Ca} + \text{Mg}) < r(\text{HCO}_3 + \text{SO}_4), \text{t. j.}$ $r(\text{Cl} + \text{SO}_4) > r\text{Na} > r\text{Cl}$
IIIa	$r\text{Ca} < r(\text{HCO}_3 + \text{SO}_4) < r(\text{Ca} + \text{Mg}), \text{t. j.}$ $r(\text{Na} + \text{Mg}) > r\text{Cl} > r\text{Na}$
IIIb	$r\text{Ca} > r(\text{HCO}_3 + \text{SO}_4), \text{t. j.}$ $r\text{Cl} > r(\text{Na} + \text{Mg})$
IV	$r\text{HCO}_3 = \emptyset$

Symbol r označuje vyjadrenie v ekvivalentných množstvách (H. Stabler 1911). Obsah $r\text{Na}$ zahrnuje pri určení typu sumu alkálií, $r\text{Cl}$ – sumu halogenidov a dusičnanov, $r\text{HCO}_3$ zahrnuje aj $r\text{CO}_3$, $r\text{Ca}$ aj obsahy Fe a Mn.

čítavajú k hlavným (Fe^{2+} k Ca^{2+} , NO_3^- k Cl^- , alkálie k Na^+ , CO_3^{2-} k HCO_3^-). Celkový symbol chemizmu sa tvorí kombináciou symbolu aniónu, katiónu a typu – napr. Cl_I^{Na} , $\text{S}_{II}^{\text{Ca}}$ a pod. Napravo je možné pripojiť aj hodnotu celkovej mineralizácie v g/l. Na podrobnejšie rozčlenenie typov II a IIIa môže byť účelné doplniť Alekinov symbol označením podtypu podľa Levčenko (J. Jetel 1971c); u typu IV by potom bolo možné použiť analogické označenie Floreových „kyslých“ typov (viď náš návrh v tab. 1).

Spojenie princípov iónových kombinácií a prevládajúcej zložky predstavuje aj klasifikácia, ktorú ako „modifikáciu Palmerovho systému“ navrhol S. Gazda (1971). Vychádza z Palmerových indexov, zvyšuje však ich rozlišovaciu schopnosť rozdelením prvej a druhej salinity na sulfátovú, chloridovú a nitrátovú. Ďalšie rozdelenie druhej chloridovej salinity na magnézium-chloridovú a kalcium-chloridovú umožňuje nadviazať aj na klasifikáciu Sulinovu, Valjaškovu, Alekinovu atď. Špecifickým kritériom Gazdovej klasifikácie je prevaha určitej Palmerovej charakteristiky. Autor rozlišuje základné („čisté“) typy s obsahom niektorej z Palmerových charakteristík väčším ako 50 ekv %, prechodné typy, kde majú dve zložky obsah medzi 33 % a 50 % a zmiešané typy, kde nie je splnená žiadna z týchto podmienok.

Vhodnosť použitia jednotlivých klasifikácií

Hydrochemická opisná klasifikácia by mala spĺňať predovšetkým tieto požiadavky:

- umožniť dostatočne podrobné rozlíšenie jednotlivých typov, ktoré sa líšia genézou, priestorovým výskytom a pod.,
- dostatočnú prehľadnosť a názornosť pre syntetické zhodnotenie,
- zachytenie takých rysov, podľa ktorých by bolo možné určiť pôvod vody,

d) zachytenie čo najväčšieho počtu aspektov zmien chemizmu prírodných vôd.

Požiadavka podrobnosti a prehľadnosti je pritom často protirečivá. Keďže neexistuje univerzálna klasifikácia, ktorá by vyhovovala všetkým požiadavkám pre všetky typy vôd pri všetkých koncentráciách, je treba pri regionálnom štúdiu a opise chemizmu vhodne kombinovať niekoľko princípov klasifikácie — a to predovšetkým princíp prevládajúcich iónov s princípom iónových kombinácií. K podobným záverom dochádzajú aj rozborly súčasného stavu hydrochemickej klasifikácie, publikované v zahraničí (V. S. Samarina 1966, M. A. Martynova — V. S. Samarina 1966, A. G. Ostroff 1967). Z týchto záverov by malo vychádzať aj doporučenie pre účelnú unifikáciu hydrochemickej klasifikácie u nás. Vzhľadom na to, že univerzálny systém neexistuje, nie je možné obmedziť túto unifikáciu na výber jednej klasifikácie, ale na výber čo najmenšieho počtu klasifikácií s diferencovaným použitím pre rozličné druhy a úrovne výskumu a opisu, a to na rozličnej úrovni podrobnosti. Treba sa pritom snažiť o jednotnosť na každej úrovni podrobnosti a o odporučenie určitého spoločne používaného systému, aby sa zlepšila vzájomná zrozumiteľnosť. Spoločný systém by sa mal používať podľa možnosti v každej hydrochemickej práci nezávisle na prípadnom použití ďalších systémov. V záujme hlbšieho a mnohostrannejšieho pohľadu na regionálne zákonitosti chemizmu treba pri špeciálnych štúdiách použiť niekoľko vhodne vybraných a vzájomne sa dopĺňujúcich klasifikácií súčasne.

Pre prehľadné spracovanie chemizmu sa veľmi osvedčujú klasifikácie, ktoré zohľadňujú obidva základné princípy — t. j. klasifikácia Alekinova a Gazdova. Na základe Alekinovej klasifikácie bolo napr. možné syntetizovať údaje o priestorovom rozdelení chemizmu vôd v Českom masíve a vymedziť všeobecnú a dostatočne podrobnú schému vertikálnej zónalnosti (J. Jetel 1970ab, 1971c, 1972, K. Němeček 1971, M. Kolářová 1971 a i.). Pre syngenetický opis chemizmu je výhodná aj klasifikácia S. Gazdu, pretože je jednoduchá a názorná. Nevýhodou je menšia rozlišovacia schopnosť v porovnaní s ostatnými klasifikáciami podľa hypotetických solí (najmä pri štúdiu vôd s prevahou NaCl, kde nezohľadňuje prítomnosť niektorých geneticky významných zložiek). Je však veľmi vhodná na prvé základné rozčlenenie vôd v najrôznejších podmienkach (O. Franko — S. Gazda 1970, J. Jetel 1971c, 1972, J. Jetel — L. Rybářová 1970, 1972, L. Rybářová 1973, K. Malatinský 1970 a i.). Okrem týchto klasifikácií sa u nás používa — najmä v hydrogeologickej práci — väčšinou označenie chemizmu podľa návrhu IV. hydrogeologickej konferencie (J. Jetel 1965a). Niektorí autori označujú vody len podľa prevládajúcej Palmerovej charakteristiky (M. Michalíček 1970). Pri podrobnejšom štúdiu štatistických vzťahov medzi chemizmom vody a regionálnymi jednotkami sa osvedčuje súčasné použitie Alekinovej a Gazdovej klasifikácie s doplnením o sledovanie hydrochemických fácií a formácií podľa G. A. Maksimoviča (1950); takáto kombinácia bola použitá v českej kriede a permokarbóne — J. Jetel 1971c —, v západočeskom terciéri — J. Jetel 1972 — ako aj v karpatskom flyši (J. Jetel — L. Rybářová 1970, 1972, L. Rybářová 1973).

Pri dnešnej úrovni klasifikačných systémov je možné podľa získaných skúseností doporučiť nasledujúci systém použitia jednotlivých opisných klasifikácií:

1. Pre syntetické spracovanie:

a) Ako základ pre opis chemizmu podzemných vôd — najmä pri regionálnom štúdiu — používať klasifikáciu O. S. Alekina a S. Gazdu. Gazdova klasifikácia je vhodná predovšetkým na globálne rozčlenenie základných chemických typov vôd (prvý syntetický prehľad). Alekinovu klasifikáciu sa odporúča používať pri bežnej opisnej charakteristike a pri štúdiu hlavných rysov zonálnosti. Súčasne môže Alekinova klasifikácia prichádzať do úvahy ako systém, v ktorom by bolo vhodné vyjadrovať chemizmus vôd vo všetkých prácach, nezávisle od použitia iných systémov, lebo je v nej optimálne zladená prehľadnosť na strane jednej a dostatočná citlivosť na strane druhej.

b) Pri podrobnejšom skúmaní v špeciálnych prácach — najmä pri štúdiu genézy vôd s vyššou mineralizáciou a pod. — doplniť Alekinovu klasifikáciu podrobnejším členením jednotlivých typov podľa hypotetických solí na základe Levčenkovej a Floreovej klasifikácie. Pri skúmaní priestorových zákonitostí doplniť použitie Gazdovej a Alekinovej klasifikácie sledovaním výskytu hydrochemických facií a formácií podľa G. A. Maksimoviča.

2. Pri analytickom opise chemizmu jednotlivých vôd (prehľadná slovná alebo numerická charakteristika) používať alebo nomenklatúru podľa IV. hydrogeologickej konferencie (J. Jetel 1965a), alebo pre najpodrobnejšie rozlíšenie — upravenú klasifikáciu Priklonského.

3. Pri sledovaní určitých špecifických genetických vzťahov doplniť charakteristiku vyčíslením určitých vhodných koeficientov, charakterizujúcich najvýstižnejšie sledované vzťahy a zmeny (váhové alebo ekvivalentné pomery atď.). Otázka voľby a interpretácie týchto koeficientov leží už mimo rámca nášho prehľadu.

Literatúra

- ALEKIN, O. A. 1948: Obščaja gidrochimija. Leningrad, Gidrometeorizdat, 162 str.
ALEKIN, O. A. 1970: Osnovy gidrochimii. Leningrad, Gidrometeorizdat, 444 str.
AETOVSKIJ, M. J.—ŠVEC, V. M. 1956: K voprosu o nomenklature chimičeskogo sostava podzemnyh vod. Trudy Vsesojuz. nauč.-issled. Inst. Gidrogeol. inž. Geol. VSEGINGEO (Moskva), Sb. 14, str. 60—64.
DJUROVIĆ, R. 1960: Definicija i klasifikacija termalnih, termo-mineralnih i mineralnih voda. Zav. geol. geofiz. Istraž. (Beograd), Posebno Izdanje Br. 5, 69 str.
DJUROVIĆ, R. 1970: New terminology for various types of water. Vesn. Zav. geol. geofiz. Istraž., Ser. B, (Beograd) No. 7 p. 139—146.
DOWGIALLO, J. 1969: Hydrogeologia wód leczniczych — in: Dowgiallo, J. et al.: Geologia surowców balneologicznych. Warszawa, Wydaw. geologiczne, 296 str.
DUROV, S. A. 1948: Klassifikacija prirodnyh vod i grafičeskoe izobraženie ich sostava. Dokl. Akad. Nauk SSSR, (Moskva), 59, No. 1, str. 87.
DŽIKIA, O. S. 1963: Osnovnye načala novogo vektornogo metoda izobraženia mnogo-komponentnyh sistem i rezul'taty jego primeneni'ja v gidrochimii. Tbilisi, Gruz. politehn. inst., 66 str.
FLOREA, N. 1970: Metoda de prelucrare a datelor analizei chimice a apelor freaticce in vederea clasificării si interpretării lor din punct de vedere pedologic. Stud. Tehn. econ. (Inst. geol.), ser. C, (Bucuresti). Nr. 16, p. 43—78.
FRANKO, O. — GAZDA, S. 1970: Hydrogeologické a hydrogeochemické pomery bojnickej vysokej kryhy a nováckej depresie. Geol. Práce, Spr. (Bratislava), 52, str. 157—196
FURTAK, H.—LANGGUTH, H. R. 1967: Zur hydrochemischen Kennzeichnung von Grundwässern und Grundwassertypen mittels Kennzahlen. Mém. Int. Ass. Hydrogéol. Hannover, V. 7. str. 89—96.

- GAZDA, S. 1971: Modifikácia Palmerovho klasifikačného systému. Hydrogeol. Ročenka 1969—1970, (Praha—Brno), str. 122—126.
- GODULA, T.—STOPKA, Z. 1963: Przedstawienie składu chemicznego wód w formie podstawowych map hydrochemicznych. Techn. Poszuk. (Warszawa), N. 6, str. 25—29.
- HARRASSOWITZ, H. 1931: Die geologisch-chemische Auswertung von Mineralwasseralysen. Z. Dtsch. geol. Gesell. (Jena), Bd. 83, S. 669—670.
- HOMOLA, V. 1957: Chemická klasifikace přírodních vod a způsoby jejího grafického vyjádření, in: J. Trnka—V. Jiřele—Z. Vlášek: Chemické rozbory nerostných surovin, seš. 13 — Vody. Nakl. ČSAV, Praha, s. 107—123.
- HÖLL, K. 1968: Wasser — Untersuchung — Beurteilung — Aufbereitung. 4. Aufl., Berlin, 393 S.
- JETEL, J. 1965a: Jednotné základní označení chemismu podzemních vod a stupně jejich mineralizace. Hydrogeol. Ročenka 1965, (Praha—Žilina), str. 133—135.
- JETEL, J. 1965b: Podrobné plošné znázornění chemismu v hydrogeologické mapě. Hydrogeol. Ročenka 1965, (Praha—Žilina), str. 136—139.
- JETEL, J. 1966: Klasifikace chemismu podzemních vod podle S. A. Durova. Hydrogeol. Ročenka 1966, (Praha—Žilina), str. 141—145.
- JETEL, J. 1970a: Hydrogeologie permokarbonu a křídly na opěrném profilu Mělník—Ještěd. Sbor. geol. Věd, Ř. HIG, Praha, 7, str. 7—42.
- JETEL, J. 1970b: Scheme of hydrogeochemical zoning in the Bohemian Cretaceous and Permocarboniferous. Věst. Ústř. Úst. geol. (Praha), 45, č. 3, str. 183—186.
- JETEL, J. 1970c: Chlor v podzemních vodách Českého masívu. Manuskript — Geofond, Praha, 99 str.
- JETEL, J. 1971a: Systémy klasifikace chemismu podzemních vod na základě iontových kombinací. Hydrogeol. Ročenka 1969—1970, (Praha—Brno), str. 105—121.
- JETEL, J. 1971b: Zkrácené číselné kódování chemismu podzemních vod. Hydrogeol. Ročenka 1969—1970 (Praha—Brno), str. 135—140.
- JETEL, J. 1971c: Hydrogeologie a hydrogeochemie podloží české křídly. Manuskript — Geofond, Praha, 488 str.
- JETEL, J. 1972: Hydrogeology of the Sokolov Basin (function of rocks, hydrogeochemistry, mineral waters). Sbor. Geol. Věd, Ř. HIG (Praha), 9, str. 7—146.
- JETEL, J. (v tlači): Kvantitativní a kvalitativní charakteristika zastoupení iontových kombinací v grafech chemismu podzemních vod. Hydrogeol. Ročen. 1971 (Praha—Brno).
- JETEL, J.—RYBÁŘOVÁ, L. 1970: Hydrogeologické poměry území listu Jablunkov a Sojkov. — in: E. Menčík et al.: Základní geologická mapa 1 : 25 000 list Jablunkov a Sojkov. Manuskript — Geofond, Praha, str. 35—44.
- JETEL, J.—RYBÁŘOVÁ, L. 1972: Hydrogeologické poměry území listu Dolní Lomná — in: E. Menčík et al.: Základní geologická mapa 1 : 25 000, list Dolní Lomná. Manuskript—Geofond, Praha, str. 36—46.
- KOLÁŘOVÁ, M. 1971: Hydrogeologie na opěrném profilu Kolín—Nová Paka. Sbor. Geol. Věd, Ř. HIG (Praha), 8, str. 119—140.
- KURLOV, M. G. 1928: Klassifikacija Sibirskich celebnych vod. Tomsk.
- LEVČENKO, V. M. 1948: Geochimická klasifikacija mineralnych vod. Trudy Lab. gidrogeol. probl. (Moskva), 3.
- LEVČENKO, V. M.—JEŠIMBAJEV, D. 1969: Klassifikacija vody nizovjev i delty Amudarji po chimičeskem sostavu. Gidrochim. mater. (Moskva), No, 51, str. 13—16.
- MAKSIMOVIČ, G. A. 1950: O gidrochimičeskich facijach. — Trudy Lab. gidrogeol. Probl., (Moskva), 6, str. 26—32.
- MAKSIMOVIČ, G. A. 1967: Osnovy učeniya o gidrochimičeskich facijach. Chim. Geogr. i Gidrochim., 3(4), (Perm), t. 3, str. 101—120.
- MALATINSKÝ, K. 1970: Podzemné vody nováckeho hnedouhoľného ložiska. Geol. Práce, Spr. (Bratislava) 52, str. 197—208.
- MARTYNOVA, M. A.—SAMARINA, V. S. 1966: O nekotorych zakonomernostiach povedeniya glavnyh komponentov prirodnyh vod. Sb. Voprosy gidrogeologii i gidrochimii, Leningrad, Izd. Leningr. univ., s. 47—65.
- McILHENNY, W. F.—MUEHLBERG, P. E.—SMITH, H. G. 1969: Characterization of brines for economic analysis. Chem. Geol. (Amsterdam) No. 4, p. 9—35.
- MICHALÍČEK, M. 1970: K původu chloridosodných solanek v miocénu trebišovské nížiny. Sbor. geol. Věd, Ř. HIG. (Praha), 7, str. 107—159.

- NĚMEČEK, K. 1971: Hydrogeologické poměry karbonu v okolí Slaného. Sbor. geol. Věd, Ř. HIG, (Praha), 8, str. 97—118.
- OSTROFF, A. G. 1967: Comparison of some formation water classification systems. Bull. Amer. Assoc. Petrol. Geologists. (Tulsa), 51, No. 3, p. 406—416.
- PALMER, C. 1911: The geochemical interpretation of water analyses. Bull. Geol. Surv. USA (Washington) 479.
- POSOCHOV, J. V. 1966: Formirovanie chimičeskogo sostava podzemnyh vod. 1. izd. (Leningrad), Gidrometeor. izdat., 258 str.
- PRIKLONSKIJ, V. A.—LAPTEV, F. F. 1949: Rukovodstvo po izučeniju fizičeskich svojstv i chimičeskogo sostava podzemnyh vod. Moskva, Gosgeoltechizdat, 208 str.
- ROGERS, G. S. 1917: The interpretation of water analyses by the geologist. Econ. Geol. (Lancaster, Pa.), v. 12.
- RYBÁŘOVÁ, L. 1973: Hydrogeologické poměry území listu Bystrice n. Olší — in: E. Menčík et al.: Základní geologická mapa 1 : 25 000 Bystrice n. O. Manuskript — Geofond, Praha, str. 25—37.
- SAMARINA, V. S. 1966: Sistematizacija chimičeskich klassifikacij prirodnyh vod. Sb. Voprosy gidrogeologii i gidrochimii, Leningrad, Izd. Leningr. univ. s. 31—46.
- STABLER, H. 1911: Some stream waters of the western United States. Geol. Surv. Wat. Supply Pap. (Washington), No. 274.
- SULIN, V. A. 1946: Vody neftjanyh mestoroždenij v sisteme prirodnyh vod. Moskva, Gostoptechizdat.
- ŠČUKARĚV, S. A. 1934: Popytka obščego obzora gruzinskich vod s geochimičeskoj točki zrenija. Trudy Gos. Inst. Kurortologii (Moskva), t. 4.
- ŠTEREV, K. D. 1971a: O principach klassifikacij podzemnyh mineralnyh vod (gidromineralnyh rastvorov). Spis. Bulg. geol. Druž. (Sofia), 32, N. 3, s. 327—343.
- TOLSTICHIN, N. I. 1937: Numeracija prirodnyh vod. Probl. sov. Geol. (Moskva), No. 8.
- TOLSTICHIN, N. I. 1964: Vtoroj variant numeracij prirodnyh vod. Izv. vys. učeb. Zaved., Geol. Razv. (Moskva), No. 11, str. 124—125.
- VALJAŠKO, M. G. 1955: Osnovnyje chimičeskije typy prirodnyh vod i uslovija ich obrazovanija. Dokl. Akad. Nauk SSSR, (Moskva), t. 102, No 2.
- VALUKONIS, H. 1965: O dvuch vetvjach metamorfizacii prirodnyh vod i ich grafičeskom izobraženii. — Trudy Inst. Geol. (Vilnius), v. 1, s. 101—106.
- VALUKONIS, H. 1966: K voprosu o formirovanii chimičeskogo sostava podzemnyh vod južnoj Pribaltiki. — Sb. Voprosy gidrogeologii i gidrochimii, Leningrad, Izd. Leningr. univ., s. 118—124.
- WHITE, D. E. 1968: Thermal and mineral waters of the United States — Brief review of possible origins. XXIII Int. Geol. Congr., (Praha), vol. 19, p. 269—286.
- ZÝKA, V. 1960: Hydrogeochemické metody nerostného průzkumu. I. Bratislava, Slov. pedag. nakl., 151 str.

Stanovení plynů rozpuštěných ve vodě

Jiří Teplý*

Abstract. The author presents a brief survey of the existing methods for determining gases dissolved in water, and information about techniques of determining gases dissolved in water, applied in the labs of the branch-office of the Central Geological Institute in Brno, together with gas chromatography. The methods are also valuated with respect to demands of analytical practice in geochemistry. Concerned are problems of further research as regards analysis of waters.

V analytice vod se v minulých letech vymezila nová disciplína, zahrnující stanovení ve vodě rozpuštěných plynů. Lze ji charakterizovat tím, že dosavadní klasické analytické postupy ke stanovení některých chemicky reaktivnějších plynů doplňuje separačními metodami k izolaci rozpuštěných plynů a k jejich kvantitativní analýze používá metody plynové chromatografie. Stále dokonaleji propracovávaná technika plynové chromatografie vyniká mimořádnou schopností dělení látek v plynném skupenství, vysokou citlivostí detekce a z toho plynoucí potřebou malých množství vzorku, relativní rychlostí analýzy a možností značné automatizovanosti celého procesu. Přesto věnujeme pozornost i ostatním metodám dosud používaným.

Analýza ve vodě rozpuštěných plynů se dříve omezovala jen na několik málo složek. Především to byl *kysličník uhličitý*, jehož obsah byl významným kritériem minerálních vod. Protože jeho rozpustnost ve vodě je značná, lze jeho velké množství obsažené v uhličitých vodách snadno stanovit, na př. vytřepáním do určitého objemu vzduchu. Na tomto principu je založena známá metoda Haertlova z roku 1909, kterou později zdokonalili R. Fresenius a L. Grünhut (1914). Pro svoji jednoduchost a snadné použití přímo u zdroje vody je používána dodnes. Její kritické zhodnocení a vymezení podmínek, za kterých je dostatečně přesná, z hlediska nových poznatků uvádí J. Krajča (1970). Přesnější, ač náročnější na provedení, jsou klasické metody titrační. Z novějších způsobů stanovení rozpuštěného kysličníku uhličitého je třeba upozornit na zajímavou a v praxi používanou metodu A. Ševčíka a K. Tesaříka (1966), kteří upravili plynový chromatograf pro přímý vstřík vody. Tato naprosto selektivní metoda vyniká tím, že ke stanovení rozpuštěného kysličníku uhličitého postačí 1,0 ml zkoumané vody a jen několik minut času. Relativní chyba stanovení může však — podle úspěšnosti konstrukce aparatury — dosáhnout až $\pm 20\%$. V moderních automatických analyzátorech se využívá elektrochemických metod se selektivní elektrodou. Také ke stanovení

* Ústřední ústav geologický, pob. Brno, Mozartova 1, Brno

sirovodíku ve vodě je známo několik laboratorních metod (jodometrická, polarografická, coulometrická argentometrie, potenciometrická a j.). Nejpo-
užívanější je stanovení kolorimetrické s octanem olovnatým, příp. fotokolo-
rimetrická metoda s paradimetylamínem. Velmi praktický je postup, který
pro balneologické účely navrhli J. Konopáč a A. Kramářová (1970):
proudem vzduchu vyhánějí sirovodík ze známého objemu vody do detekční
trubice ke stanovení sirovodíku v plynech (vyrábí Sklářny Kavalier, n. p. Sá-
zava, závod Votice). Podle autorů dosahuje tato metoda překvapivě dobré
reprodukovatelnosti i přesnosti stanovení. Pro svoji jednoduchost a přístrojo-
vou nenáročnost je vhodná k aplikaci v terénu.

Stanovení ve vodě rozpuštěného kyslíčnicku uhličitého a sirovodíku je
komplikováno tím, že tyto plyny reagují s vodou za tvorby slabých kyselin
a jejich solí s ionty kovů, které jsou v přírodních vodách vždy přítomné.
Pro přesné definování obsahu volných kysele reagujících plynů je tedy nezbyt-
né brát ohled na existenci rovnováh mezi plynem a vázaným aniontem, které
závisí na povaze přítomných kationtů a pH roztoků za původní teploty
a tlaku ve zdroji vody. Nevyhnutelná změna těchto stavových podmínek
při odběru vzorků činí také velmi problematickým samotný akt odběru
reprezentativního vzorku, zejména u vody z větších hloubek, nebo plynem
přesycené vody z povrchových zřidel. Těmito otázkami se u nás intenzivně
zabývá J. Krajča (1973) ve Výzkumném ústavu geologického inženýrství
Brno.

Stanovení dalších plynů — *vodíku, helia, dusíku, kyslíku, argonu a uho-
vodíků* — rozpuštěných ve vodě je pro jejich malou chemickou reaktivitu
(proto jsou někdy nazývány „inerty“) již méně snadné a seriové analýzy
tohoto typu se dělají teprve v posledních letech. Z těchto plynů byla nejdříve
věnována pozornost rozpuštěnému kyslíku, zvláště pro jeho význam biogenní.
K měření jeho koncentrace ve vodě existuje několik typů i plně automatických
analyzátorů pracujících na principu magnetické susceptibility, elektroly-
tické vodivosti nebo elektrolýzy (polarografický analyzátor) (J. Váňa 1967).
Z laboratorních metod je známé jeho stanovení titrační (reakce s hydroxidem
manganatým).

K přesné kvalitativní i kvantitativní analýze všech jmenovaných plynů
rozpuštěných ve vodě i v nepatrných koncentracích je však nutné užít zásadně
jiného postupu, který má dvě fáze:

1. Co nejlépejší izolace plynů rozpuštěných ve vzorku vody a změření
jejich objemu.

2. Kompletní analýza izolovaných plynů, která je vzhledem k malému
objemu plynu, jenž bývá k dispozici a požadavku na velkou citlivost kvanti-
tativního stanovení proveditelná výlučně plynovou chromatografií.

Tohoto postupu použil poprvé J. Janák (1956). K odplynění vzorku vody
převedeného do varné baňky použil stripování čistým kyslíčnickem uhličitým,
který za spolupůsobení zvýšené teploty strhoval přítomné plyny zpětným
vodním chladičem do plynové byrety naplněné koncentrovaným roztokem
hydroxidu draselného. Izolované plyny, hromadící se v horní kalibrované
části byrety, jsou tedy zbaveny kysele reagujících složek (jako CO_2 , H_2S),
které jsou pohlcovány louhem a nemohou proto být tímto způsobem stano-
veny. To však pokládáme za výhodu při analýze plynů v uhličitých vodách,
kde by značný přebytek kyslíčnicku uhličitého v odplynu příliš zředil ostatní

stanovované složky. Kromě toho, jak je uvedeno výše, lze tyto „kyselé“ plyny stanovit snadno jiným způsobem. Proto dáváme dosud přednost Janákovu způsobu izolace rozpuštěných plynů před komerčně rozšířenějším způsobem termo-vakuovým, kdy současným účinkem zvýšené teploty a sníženého tlaku jsou z vody vypuzovány všechny rozpuštěné plyny. Další nevýhodou termo-vakuového způsobu izolace plynů z vody spatřujeme ve větším nebezpečí kontaminace vzorku vzduchem a v menší dokonalosti odplynění u vzorků obsahujících velká množství plynu.

Janákova metoda stanovení plynů rozpuštěných ve vodě, využívající k vlastní analýze plynovou chromatografii, byla v šedesátých letech zavedena kromě našeho pracoviště i ve Výzkumném ústavu geologického inženýrství Brno a v Moravských naftových dolech Hodonín, neboť byla původně určena k naftoprospekčnímu výzkumu a používána hlavně ke zjištění obsahu metanu a dalších plyných uhlovodíků ve vodě. Protože v naší brněnské pobožce Ústředního ústavu geologického byly plyny rozpuštěné ve vodě stanovovány nejintenzivněji, propracovali jsme v minulých letech tuto metodu tak, aby rychlostí, přesností i citlivostí stanovení všech uvedených plynů odpovídala požadavkům geochemické interpretace a vyhovovala rutinnímu zpracování větších serií vzorků. Metoda je však využitelná i v dalších oborech; v balneologii, vodohospodářství, při studiu životního prostředí i při plynové prospekci (vyhledávání zemního plynu, ale i helia!). Proto se o této metodě zmíníme poněkud podrobněji.

Naše úprava původního Janákova postupu spočívá mimo jiné v použití lahví na krevní sérum, které slouží jako vzorkovnice, umožňující nejen spolehlivý transport vzorků vod z terénu do laboratoře, ale i podstatné zlepšení samotného odplynění vody tím, že je lze uskutečnit přímo v těchto vzorkovnicích, aniž by byl vzorek přepouštěn do zvláštní baňky odplyňovací aparatury. Dosáhlo se tím zjednodušení a zkrácení pracovního postupu a dalšího zmenšení nebezpečí kontaminace vzorku vzduchem. Zvýšení přesnosti a citlivosti analýzy izolovaných plynů bylo dosaženo díky rozvoji plynové chromatografie, která je na našem pracovišti již tradičně zavedena a příslušná experimentální technika je v mezích našich možností stále zdokonalována.

Pracovní postup, který při stanovení plynů rozpuštěných ve vodě nyní používáme, byl podrobně popsán v časopisu Geologický průzkum (J. Teplý – R. Květ 1971). Přesná specifikace vhodných plynových chromatografů a doporučených podmínek chromatografického stanovení jednotlivých složek izolovaného plynu by již přesahovala rámec tohoto příspěvku. Tato problematika je zpracována v metodické části výzkumné zprávy (J. Teplý – M. Michalíček 1971), v níž je řešena také otázka vhodného způsobu odběru vzorků vody pro stanovení rozpuštěných plynů v návaznosti na naši metodu jejich analýzy.

Podmínkou je, aby vzorek vody byl odborně odebrán do dvou (při požadavku kontrolního stanovení do tří) sérových lahví jmenovitého objemu 500 ml, skladován v chladnu, v lahvích uložených na boku nebo dnem vzhůru a zpracován pokud možno do jednoho týdne od odběru.

Pracovní doba potřebná k odplynění jednoho vzorku, k analýze izolovaného plynu, k vyhodnocení chromatogramů a k početnímu zpracování výsledků činí 4 až 5 hodin. Při seriové práci mohou dva zkušení pracovníci zpracovat denně 6 až 8 vzorků vod a výsledky početně zpracují pro celou serií dodatečně.

Meze citlivosti stanovení jednotlivých složek rozpuštěných plynů jsou závislé na kvalitě a uzpůsobení použitých plynových chromatografů. Jejich informativní hodnoty uvádí tabulka 1. Údaj v závorce se týká orientačního zjištění přítomnosti sirovodíku ve vzorku při jeho odplyňování, pokud do cesty stripujícího kyslíčnicku uhličitého zařadíme před plynovou byretou detekční

trubičku typ H₂S. Použitelnost této úpravy pro kvantitativní stanovení rozpuštěného sirovodíku jsme však dosud neověřili.

Tabulka 1

stanovená složka	mez citlivosti stanovení
	ml/litr vody
vodík	6 · 10 ⁻⁵
helium	8 · 10 ⁻⁵
dusík	4 · 10 ⁻³
kyslík	8 · 10 ⁻⁴
argon	4 · 10 ⁻⁴
metan	2 · 10 ⁻⁵
etan	8 · 10 ⁻⁵
propan, i-, n- butan	1 · 10 ⁻⁴
i-, n- pentan	1 · 10 ⁻³
(sirovodík	1 · 10 ⁻²)

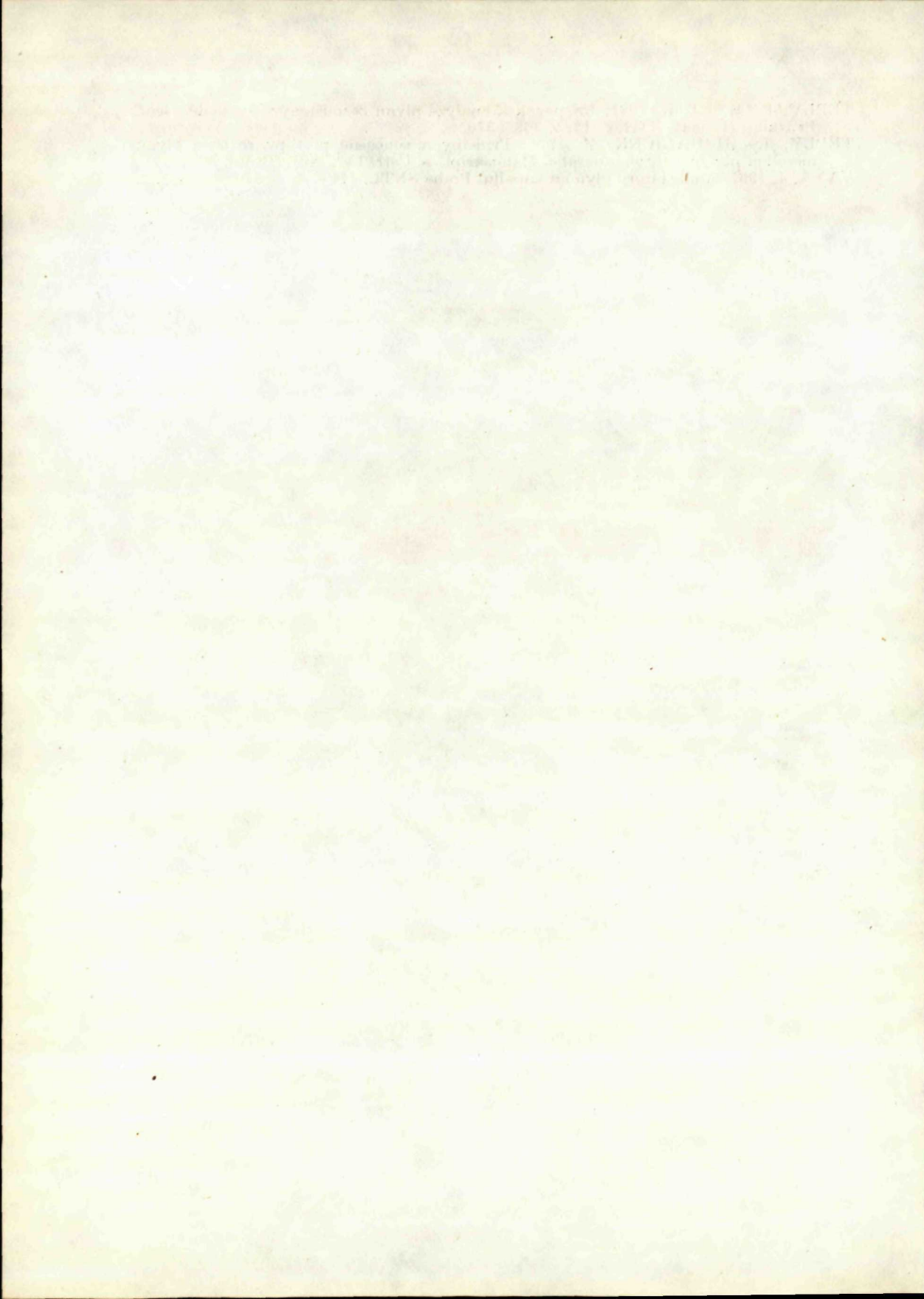
Přibližná mez citlivosti stanovení plynů rozpuštěných ve vodě pro případ, kdy celkový objem přítomných „nekyselých“ plynů je 10 ml/litr vody.

Relativní chyba plynově-chromatografických analýz izolovaných plynů je závislá na použité instrumentaci a na stanovované koncentraci. Je-li koncentrace složky alespoň o dva řády vyšší než mez citlivosti její detekce, nepřesáhne chyba měření našimi přístroji ± 5 rel. %. Vezmeme-li však v úvahu reprodukovatelnost stanovení celkového objemu izolovaných plynů, která vnáší do metody chybu až ± 7 rel. % a možnou systematickou chybu stanovení argonu a kyslíku (pro jejich relativně velkou rozpustnost ve vodě), případně nepřesnost při korekci výsledků na nečistoty v kysličníku uhličitým použitým ke stripování, uvádíme celkovou chybu stanovení jednotlivých plynů ve vodě ± 10 rel. % s tím, že stanovení složek přítomných v koncentracích v řádu meze citlivosti je zatíženo chybou několikanásobně větší. Praxe však ukazuje, že pro účely plynoprospekce a hydrogeochemie je dosahovaná přesnost těchto analýz zcela dostatečná. Vzhledem k problematice reprezentativnosti samotných vzorků mívají totiž pro interpretaci zásadní význam jen řády koncentrací stanovovaných složek.

Literatura

- FRESENIUS, R. – GRÜNHUT, L. 1914: Apparat zur Bestimmung des freien Kohlendioxids in Mineralwassern. Z. anal. Chem. (Berlin), Jg. LIII, č. 4–5, s. 265–274.
- JANÁK, J. 1956: Chromatografická plynová prospekce z hlubinných vod. In: Práce Úst. naft. Výzk. (Brno), č. 17–21, s. 5–18.
- KONOPÁČ, J. – KRAMÁŘOVÁ, A. 1970: Stanovení malých množství sirovodíku v uhličitých minerálních vodách. Geol. Průzkum (Praha), XII, č. 4, s. 114–116.
- KRAJČA, J. 1973: Hydrogeologické, technické a analytické podmínky a možnosti pro výzkum plynem sycených podzemních vod. In: Práce Úst. geol. Inž. (Brno), sv. XXX.
- ŠEVČÍK, A. – TESAŘÍK, K. 1966: Přímé stanovení plynů rozpuštěných ve vodě. In: Práce Výzk. Úst. Čs. naft. dolů (Brno), sv. XXIII, s. 93–99.

- TEPLÝ, J.—KVĚT, R. 1971: Příspěvek k analýze plynů rozpuštěných ve vodě. Geol. Průzkum (Praha), XIII, č. 12, s. 368—370.
- TEPLÝ, J.—MICHALÍČEK, M. 1971: Principy a současné postupy rozboru plynů metodou plynové chromatografie. Manuskript — Ústř. Úst. geol. (Brno), 50 s.
- VÁŇA, J. 1967: Analyzátory plynů a kapalin. Praha SNTL, 414 s.



Plyny v podzemních vodách a jejich geochemický význam

Miroslav Michalíček*—Věra Procházková*

Abstract. A survey of chemical composition of dissolved gases in groundwaters (deep, mineral and thermal) of Czechoslovakia is presented and from the point of view of genesis of gases these were assigned to the genetic group of gases of biochemical, chemical and atmospheric origin. Gases of other genesis do not form a fundamental chemical type (more than 50 % fundamental constituent). Distribution of methane, carbon dioxide and nitrogen gases is controlled by tectonic, hydrogeological and geochemical factors.

V poslední době je věnována zvýšená pozornost chemismu plynů a to nejen plynů ložiskových, především hořlavých — metanových, ale i chemismu plynů rozpuštěných ve vodách.

Geochemie plynů začíná v ČSSR vynálezem objemového chromatografu ve Výzkumném ústavu naftovém v Brně (J. Janák 1953, 1956). K dnešnímu dni je shromážděn v archivu geochemického oddělení Ústředního ústavu geologického pobočka Brno, dříve Výzkumného ústavu naftového Brno, velmi bohatý analytický materiál o chemismu plynů ložiskových i rozpuštěných ve vodách z Karpat i z oblasti Českého masívu. Vedle vlastních rozborů jsou to rozborů především Ústředních laboratoří Moravských naftových dolů Hodonín. Rozsáhlý archiv analytických údajů o plynech je také v Geologickém průzkumu Ostrava — Hrabová a Ústavu geologického inženýrství Brno. Zde J. Krajčů (1960, 1964, 1967, 1971) vybudoval výzkumnou skupinu zabývající se studiem stupně nasycení minerálních, termálních a hlubinných vod plyny za ložiskových podmínek.

Dnes je vyloučeno publikovat veškerý analytický materiál o rozpuštěných plynech nehledě na jeho různorodost co do úplnosti rozborů i jejich kvality (viz např. M. Michalíček et al. 1971, 1971a, 1972, M. Dlabač — M. Michalíček 1964, M. Michalíček 1965, R. Květ — M. Michalíček 1966, M. Michalíček — R. Květ 1960, 1960a V. Zýka — J. Juránek 1956). Naše vývody proto dokumentujeme jen příklady chemismu plynů z vybraných lokalit (tabulka 1—3).

Při hodnocení chemismu rozpuštěných plynů vycházíme z chemické klasifikace t. j. z obsahu základní převažující plynné složky přítomné v koncentraci nad 50 %. V naprosté většině vod je to buď metan, kysličník uhličitý nebo dusík. V řadě případů se však setkáváme s plyny, u kterých žádná ze složek nedosahuje rozhodující koncentrace nad 50 %, tedy s plyny směsného charakteru. Z hlediska genetického jsou směsného charakteru prakticky všechny přírodní plyny. Za hlavní genetické typy ve smyslu klasifikace přírodních plynů A. L. Kozlova (1950,) B. A. Sokolova (1966, 1971) případně B. W. Beebeho — B. F. Curtise (1968) považujeme plyny:

* Ústřední ústav geologický, pobočka Brno, Mozartova 1, Brno

1. biochemického původu
2. chemického původu
3. vzdušného původu.

Další genetické skupiny netvoří chemický typ plynu, např. plyny radioaktivního původu, nebo je můžeme považovat za genetickou podskupinu, např. plyn metamorfního původu.

Plyny biochemického původu

Základní složkou plynů biochemického původu je metan, vedlejšími složkami jsou dusík, sirovodík, vodík a kysličník uhličitý — A. L. Kozlov (1950).

Vody zaplyněné metanem

Vody syčené plyny s převahou metanu (metan nad 50 % většinou 75–98 %) jsou vázány prakticky výhradně na oblasti sedimentárních hornin Karpat a hydrogeologicky uzavřené obzory (tabulka 1).

Tyto vody známe především z těžebních a průzkumných vrtů na zemní plyn, ropu a uhlí. Metanovými plyny syčené vody i volné metanové plyny známe v kolektorech od devonu příp. krystalinika (podloží čelní karpatské předhlubně a flyše na Moravě) až do pliocénu (např. Podunajská nížina). V plynech produktivních struktur nad ložisky ropy v čsl. části vídeňské

Analýza plynu	vídeňská pánev		podloží vídeňské pánve		Podunajská nížina		
	Vysoká I 1478 – 1476,8 m	Smrdáky	Láb 91 2877 – 2873 m	Lakš. N. Ves I 1617 – 1591 m	Bernolákovo I 1444 – 1440 m	Nová Vieska I 458 – 452 m	
	svrchní torton lábský obzor	karpát	mesozoikum	mesozoikum	svrchní torton Rot. bec.	spodní pannon	
	plyn z ústí	rozpuštěný plyn nekyselý	plyn z hlub. vzorkovače	plyn z hlub. vzorkovače	plyn z ústí	rozpuštěný plyn nekyselý	
CH ₄	%	95,9	65	82,6	25,9	4,9	59,7
C ₂ H ₆	%	1,04	—	1,0	1,9	0,1	1,8
C ₃ H ₈	%	0,30	—	0,3	0,0	0,1	1,1
C ₄ H ₁₀	%	n 0,05 i 0,07	—	0,1	—	stopy	0,5
C ₅ H ₁₂	%	n 0,03 i 0,05	—	0,0	—	—	0,2
C ₆ H ₁₄	%	0,01	—	—	—	—	—
H ₂ n. 10 ⁻²⁰	%	0,06	—	160	170	30	stopy
O ₂	%	0,06	0,9	—	—	0,0	36,7*
N ₂	%	0,9	35,0	9,3	65,6	59,3	—
CO ₂	%	0,07	—	5,1	4,9	35,3	—
He n. 10 ⁻³⁰	%	3	1,2	—	—	—	—
Ar n. 10 ⁻²⁰	%	7,2	60	—	—	—	—
H ₂ S	mg/l	0	456	0	450	0	0

* N₂ + O₂

pánve a v gazolinických plynech Potiské nížiny jsou většinou přítomny ve vyšších koncentracích vyšší plynné uhlovodíky (M. Michalíček 1965). Na strukturách s ložisky suchých zemních plynů vnitrokarpatkých neogénních pánví bývá obsah butanu ještě v koncentraci do cca 0,1 %. Na Ostravsku, kde se mísí plyny živočišného původu s plyny uhelnými (K. Kumanov 1963, L. Günther 1964, M. Michalíček 1966), je většinou obsah etanu a vyšších uhlovodíků podstatně nižší. Již obsah etanu bývá pod 1 % a obsah vyšších uhlovodíků je stopový.

V Českém masívu jsou vody syčené plyny se zvýšeným obsahem metanu vázány na sedimentární souvrství karbonského a permokarbonského stáří, výskyt uhelných mas a opět na hydrogeologicky uzavřené podmínky. Metanové plyny s výjimkou plynu z erupce při provrtávání permokarbonského na vrhu Hledsebe MB-6 u Mělníka však neznáme. Obsah metanu v uvedeném plynu činí 52 % (J. Jetel 1965).

Kyslík není v rozpuštěných ani volných metanových plynech přítomen. V rozbořech uváděné obsahy pod 1 % jsou druhotné. S nepřítomností kyslíku souvisí nízké obsahy dusíku 1–5 %, většinou pod 10 %, který je obdobně jako metan spíše biochemického původu.

Kyslíčník uhlíčitý není v metanových plynech většinou přítomen vůbec nebo v nízkých koncentracích pod 5 %. V oblastech mladotřetihorního vulkanismu však obsahy kyslíčnicku uhlíčitého stoupají a tento se stává i hlavní složkou rozpuštěných i ložiskových zemních plynů. Obsahy helia a argonu se pohybují v plynech tercierního stáří v koncentraci v řádu 10^{-2}

Tabulka 1

podloží čelní předhlubně	Ostravsko			východoslovenský flyš	
	Příbor – K-lokočov Sa-7 235 – 230 m	Stonava NP686 659 – 657 m	Žukov NP 337	Dukovce	Smilno
Lubná 1 1559 – 1435m					
krystalinikum	paleocén	miocén	basální svrchní torton	magurský flyš	magurský flyš
plyn z ústí	ložiskový plyn	ložiskový plyn	ložiskový plyn	rozpuštěný plyn nekyselý	
88,54	89,8 – 98,4	96,8 – 97,8	91,6 – 96,2	23,6	56,1
1,97	0,84 – 6,3	0,009 – 0,11	0,03 – 0,5	—	—
0,88	—	—	—	—	—
0,552	—	—	—	—	—
0,222	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—
0,61	0,1 – 10	—	0,02 – 15	—	—
0,017	—	—	—	3,3	2,7
6,08	1,6 – 5,4	1,8 – 2,45	3,5 – 7,8	73,1	41,2
1,64	0,0 – 0,04	0,01 – 0,10	0,0 – 0,2	—	—
52,7	1 – 78	37 – 39	20 – 78	—	—
3,8	1 – 6	2,1 – 2,9	1 – 6	—	—
0	0	0	0	6,0	0

až 10⁻³ %. Helionosné metanové plyny (M. Michalíček et al. 1972) byly zjištěny ve vodách mezozoika a paleozoika, případně zvětralého povrchu krystalinika na řadě vrtů do podloží čelní předhlubně a flyše na Moravě a v metanovém plynu z vrtu Hledsebe MB-6 (J. Jetel 1965) a uhlíčitým plynu kyselky Louny LN-1 (J. Jetel—M. Kolářová 1965). Maximální obsahy helia 0,79 % byly zjištěny v metanovo-dusíkovém plynu z vrtu Hledsebe MB-6 (tabulka 2).

Tabulka 2

Analýza plynu		Hledsebe MB-6 -756,4 m (erupce)	Lubná 4 1628 - 1550 m	Mušov I 725 - 717 m	Louny LN-1 1090 - 1100 m
		permokarbon proterozoikum	krystalinikum	spodní miocen eggenburg?	křída permo- karbon krystalinikum
		tlakový plyn	plyn z hlubin. vzorkovače	rozpuštěný plyn nekyselý	separovaný plyn z vody
CH ₄	%	52,14	70	76,0	2,38
C ₂ H ₆	%	0,62	0,82	stopy	—
C ₃ H ₈	%	0,03	0,13	stopy	—
C ₄ H ₁₀	%	stopy	0,07	—	—
C ₅ H ₁₂	%	—	0,028	—	—
C ₆ H ₁₄	%	—	stopy	—	—
H ₂ n. 10 ⁻³	%	3,4	210	—	10
O ₂	%	0,26	—	0,45	0,108
N ₂	%	41,35	27,5	22,8	6,32
CO ₂	%	4,7	—	—	91,11
He	%	0,79	0,69	0,14	0,174
Ar	%	0,11	0,22	0,47	0,053

Metanové plyny v našich podmínkách můžeme označit za plyny převážně živičného původu. Průkazně uhelné plyny jsou jen šachtové plyny na Ostravsku, kde jako ložiskové známe většinou plyny směsného, uhelného a živičného původu.

A. L. Kozlov (1950) zařadil metanové plyny do genetické skupiny biochemického původu. O. Hynie (1963) je označuje za vadosní. V. A. Sokolov 1966 řadí metanové plyny k plynům sedimentárních hornin a přičítá jim převážně chemický původ. Plyny biochemického původu tvoří pouze určitý podíl. Ve větších hloubkách, kde je zvýšená teplota a tlak, činnost mikroorganismů je nemožná a proto podle V. A. Sokolova (1966) je přeměna organických látek na metan především procesem chemickým. B. W. Beebe—B. F. Curtis (1968) vykládají genezi metanu ložisek živičných plynů přeměnou organických látek, při níž sehrály přední úlohu vedle základního počátečního pochodu bakteriálního rozkladu diagenetické pochody různého stadia a to slabý tepelný rozklad a metamorfismus. Tato otázka zasahuje do složité problematiky geneze živců a není ještě jednoznačně rozřešena. Proto je nejlépe označit metanové plyny z genetického hlediska za organogenní.

Vody zaplyněné dusíkem

V rozpuštěných plynech ve vodách se vyskytuje vedle dusíku atmosferického původu také dusík biogenní. Ve vodách přirozených vývěřů a hydrogeologicky otevřených obzorů převládá zcela dusík atmosferický. Podíl biogenního a atmosferického dusíku v rozpuštěných a spontánních plynech lze relativně s velmi dobrou přesností určit podle stálé hodnoty koeficientu $K_{N_2}^{Ar}$. 100 ve vzduchu 1,19, ve vzduchu rozpuštěném v destilované vodě je jeho hodnota 2,5 (M. S. Gurevič et al. 1956).

Přítomnost biogenního dusíku zjišťujeme ve většině vod živičného typu, t. j. vod hydrogeologicky uzavřených obzorů ropoplynoproduktivních oblastí převážně chloridosodného typu. Zvýšené obsahy biogenního dusíku jsou považovány za příznivé naftoprospekční kritérium. Jestliže ovšem vyplňují plyny s převahou biogenního dusíku ložiskové pasti, jsou negativním zjevem. Příkladem je struktura Bernolákovo v Podunajské nížině s ložiskovým plynem o tlaku na ústí nad 100 at, v jehož složení je hlavní složkou dusík 59,3 %, kyslík 35,3 %, metan 4,9 % a vodík 0,3 % (tabulka 1).

Mírou hydrogeologické otevřenosti obzorů v plynovém složení je vedle přítomnosti kyslíku v povrchových vodách a ve vodách mělkého oběhu také poměr Ar/N_2 . Absence kyslíku není totiž rozhodující, neboť kyslík může být na cestě infiltrace vod velmi rychle chemicky či mikrobiologicky zlikvidován. Obsah argonu za přítomnosti dusíku (a kyslíku) ve vodách dosahuje většinou hodnot cca 1–2 %.

M. S. Gurevič et al. (1956) zavedli další v hydrogeologii použitelný faktor K_{Ar}^{He} pro poznání dynamiky hlubinných vod. Hydrogeologická zona intenzivní, volné, přímé výměny vod je definována hodnotou tohoto poměru 0,001 až cca 0,1, zona omezené výměny 0,1 až 2,0 a vody hydrogeologicky uzavřených obzorů mají hodnotu koeficientu nad 3,0. Toto členění odpovídá podle našich zkušeností z hydrogeochemie z neogenních pánví v ČSSR chemismu vod a hydrogeologickým poměrům.

Míra nahromadění helia je také kritériem stáří rozpuštěných a volných plynů. Na tomto principu jsou založeny vzorce V. P. Savčenko (1935), A. L. Kozlova 1950 aj. Naše poznatky s koeficienty pro výpočet stáří nejsou jednoznačné a celkem v souladu s geologickým stářím ložiskových pastí vycházejí pouze hodnoty stáří ložiskových plynů např. ložiska Suchohrad (pannon) 5–7 mil. let, Láb (pannon) 10 mil. let, svrchního badenu ložiska Vysoká 24 mil. let (M. Michalíček 1966).

Sirovodík biochemického původu

S metanovými plyny vedle biogenního dusíku souvisí geneticky i sirovdík. V ložiskových metanových plynech je ve světě jeho přítomnost velice častá a dosahuje někdy mimořádných koncentrací. Francouzské ložisko Lacq v pařížském bazénu má v těžném plynu obsah sirovodíku 16,8 %, československé zemní plyny sirovodík neobsahují. Představuje však složku rozpuštěnou v některých hlubinných vodách a především ve vodách přirozených vývěřů minerálních vod Karpat (O. Hynie 1963). Sirovodík vzniká biogenní redukcí síranů vod bakteriemi rodu *Desulfovibrio* a jejich životní podmínky jsou zřejmě velice široké. Obsah sirovodíku až 450 mg/l je znám např.

v hlubinných chloridosíranovo-sodných vodách o mineralizaci 5–10 g/l s obsahem síranů až 1200 mg/l z mezozoického centrálně karpatského podloží vídeňské pánve na struktuře Lakšarská Nová Ves a Šaštín (tabulka 1) — M. Michalíček (1971). Vody mají i zvýšený obsah kyslíčnicku uhličitého 800 mg/l. Stejný obsah až 450 mg/l má i na sirovodík nejbohatší minerální voda v Karpatech — Smrdáky. Původ vody i sirovodíku není jednoznačný (R. Květ 1971, V. Šmejkal—M. Michalíček—R. H. Krause 1971, J. Janáček—J. Janák 1955). V hlubinných vodách neogénu vídeňské pánve živičného typu je sirovodík velmi vzácný, v Podunajské nížině a Po-tiské nížině zcela výjimečný. V sirovodíkových minerálních a termálních vodách Karpat je metan přítomen většinou v koncentraci řádu 10^{-1} až 10^{-2} ‰, zatímco sirovodík se pohybuje v koncentracích kolem 1 mg/l a maximální obsahy jsou o řád vyšší. Ve vodách Českého masívu výjimečně je prokázána přítomnost sirovodíku ve stopových koncentracích. Při absenci metanu v rozpuštěných plynech sirovodíkových minerálních vod musíme uvažovat o možném chemickém tedy anorganickém původu sirovodíku. Chemický původ sirovodíku přichází v úvahu nejen v termálních vodách Českého masívu, ale i v řadě termálních a minerálních vod v Karpatech (M. Maheř 1952).

I když sirovodík chemickou povahou je vysloveně redukční složkou, zdá se, že jeho přítomnost je vázána na vody příslušející do hydrogeologické zony volné, maximálně omezené výměny vod. Pro svůj vznik potřebuje jako iniciátor vzdušný kyslík (R. Květ 1971a).

Kysličník uhličitý, vodík a amonium biochemického původu

Uvedené plynné složky vznikají vedle metanu, dusíku a sirovodíku rozkladem organických látek za přítomnosti mikroorganismů, jejichž činnost je ovšem podmíněna příznivými životními podmínkami. Nehrají v rozpuštěných i volných plynech žádnou významnou úlohu, i když přítomnost např. kyslíčnicku uhličitého tohoto původu musíme uvažovat ve všech vadosních vodách.

Plyny chemického původu

Druhou základní genetickou skupinou v našem pojetí jsou plyny chemického původu vznikající ve smyslu A. L. Kozlova (1950) jednak chemickými reakcemi — reakce probíhají za celkem normálních teplot a tlaků pod vlivem chemické energie, jednak pochody, které souvisejí s metamorfozou hornin — což jsou fyzikálně chemické pochody podmíněné vysokými teplotami a tlaky, termokatalytickými reakcemi, tedy probíhající za nezbytné dotace energie. Je třeba dále uvažovat i plyny radioaktivního či radiochemického původu.

Nevážeme tudíž vznik plynů chemického původu výlučně na podmínky vysokých teplot a tlaků, ale i na fyzikálně chemické podmínky, které existují v zóně hypergeneze.

Dosažené poznatky z termodynamických výpočtů, experimentálních prací za vysokých teplot a tlaků, z výzkumu plyných inkluzí atd. objasňují vznik plynů magmatu a v hlubinných zonách okolo 60 km, kde předpokládaná teplota se pohybuje cca kolem 1500 °C a tlaky kolem 16 000–20 000 at za termokatalytického účinku hornin a přítomnosti vody. Za uvedených fyzi-

kálně chemických podmínek vznikají prakticky plyny vulkanické, plyny zemské kůry a pláště (= plyny ryze juvenilní vydělující se z magmatu, plyny fumarol) — V. A. Sokolov (1966).

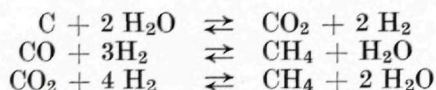
Uvedenými pochody vznikají 4 skupiny plynných složek:

1. vodík, kysličník uhlíčitý a uhelnatý, metan;
2. chlorovodík, fluorovodík (které však reagují ihned s okolními horninami);
3. sirovodík, kysličník siřičitý;
4. plynné sloučeniny dusíku, bóru, křemíku, fosforu.

Plyny metamorfni — chemického původu (juvenilní v širším smyslu) tvořené především kysličníkem uhlíčitým s vedlejšími složkami vodíkem, metanem, dusíkem příp. dalšími již vysoko tepelnými složkami vznikají při kontaktní metamorfoze za vysokých teplot, ale i oblastní metamorfozou sedimentárních hornin za vzniku krystalických břidlic. Vzhledem k tomu, že teplota i tlak nedosahují tak vysokých teplot, jaké byly popisovány výše, rychlost chemických reakcí je značně zpomalena. V zásadě však jde o tytéž reakce (A. L. Kozlov 1959, V. A. Sokolov 1966, 1971).

Veškeré horniny krystalické i sedimentární zahřívány do 850 °C vydělují tytéž plyny: CO₂, CO, H₂, CH₄, N₂. Jak vyplývá z mnoha laboratorních experimentálních prací, základní reakcí je termický rozklad karbonátů za vzniku CO₂.

Vznik metanu při zahřívání hornin je podmíněn rozkladem organických látek rozptýlených v horninách pravděpodobně podle rovnice:



V zóně hypergeneze je základní chemickou reakcí vedoucí ke vzniku plynů oxidace a to především organických látek rozptýlených či akumulovaných v horninách. Příkladem je vznik kyseliny uhlíčitě a CO₂ oxidací uhlí v uhelných ložiskách. Jiným příkladem je oxidace ložisek ropy (J. Nowak 1927, A. L. Kozlov 1950 aj.).

Z plynů chemického původu v našem smyslu, t. j. v rozpuštěných plynech ve vodách hraje zcela rozhodující roli kysličník uhlíčitý. Je to prakticky jediná složka rozpuštěných plynů průkazně chemického původu. Z dalších vedlejších plynných komponent přichází v úvahu sirovodík a snad metan. Podíl těchto složek ve složení rozpuštěných plynů ve vodách je však zcela bezvýznamný.

Složitost pochodů, kterými může vznikat a v určité míře vždy vzniká kysličník uhlíčitý, vyplývá z výčtu reakcí, které podle B. W. Beebeho a B. F. Curtise (1968) se podílí na vzniku akumulací kysličníku uhlíčitěho v přirozených plynech USA.

1. Termální přeměna a oxidace organických látek nebo uhlovodíků v horninách zvodněných prokysličenými vodami.

2. Přeměna karbonátů na křemičitany.

3. Rozpuštění vzdušného kysličníku uhlíčitěho a kysličníku uhlíčitěho vznikajícího rozkladem organických látek podpovrchové zóny a následující jeho uvolnění závislé na změnách tlaku, teploty.

4. Bakteriální působení na organické látky, uhlovodíky včetně vzniku kysličníku uhlíčitěho účinkem desulfurikačních bakterií (nepřímá souvislost).

5. Termální přeměna karbonátů.
 6. Dekarboxylace lipidů.
 7. Vydělení kysličníku uhličitého z vyvřelých hornin nebo magmatu
 8. Nebiologická oxidace organických látek.
 9. Rozpouštění karbonátů podzemními vodami a následující uvolnění kysličníku uhličitého.
- Prvých pět pochodů považují autoři za hlavní.

Vody zaplyněné kysličníkem uhličitým

Vody syčené kysličníkem uhličitým — tento termín používám vědomě místo termínu kyselky — jsou nejvíce rozšířeným typem vod přirozených vývěrů mělkého oběhu i v od hlubinných hydrogeologické zóny přímé výměny, příp. omezené výměny vod. R. Květ — M. Michalíček (1966) rozčlenili kysličník uhličitý rozpuštěný ve vodách přirozených vývěrů a studní podle původu na rovnovážný, vadosních vod a juvenilní.

Již obsah rovnovážného kysličníku uhličitého v systému vázaná a volná kyselina uhličitá v přirozených vývěrech a studničních vodách Ca—Mg—HCO₃ typu při obsahu hydrouhličitánů pod 500 mg/l bude cca 30 mg/l, t. j. 15 ml/l. Při rozpustnosti vzduchu ve vodě za atmosferických podmínek (cca 19—22 ml/l) je jasné, že výsledný rozpuštěný plyn musí mít podíl kysličníku uhličitého blízky 50 % nebo vyšší. Musíme tedy uvažovat ve všech vodách, které jsou ve styku s atmosférou s přítomnosti kysličníku uhličitého tohoto původu.

Kysličník uhličitý vadosních vod jsme definovali koncentračním rozmezím 35—100 mg/l. Termín kysličník uhličitý vadosních vod použil již O. Hynie

		Poděbrady OP-1	Konstanti- novy Lázně BJ-15a	Karlova Studánka S-1-A	Teplice n. B. P II	Luhačovi- ce gejzír	Korytnice Antonín	Nosice (Nimnica)
Analýza plynu		česká křída, cenoman	fylity a čedič Český masív	vulkanity Hrubého Jeseníku	devonský vápenc	magurský flyš račan- ská jed- notka	stf. trias-vápenc, a dolomit, obalu tatríd, jádra Nízkých Tater	střední křída
		separovaný plyn z vody	plyn z hl- binného vzorkova- če	rozpuštěný plyn	rozpuštěný plyn	rozpuštěný plyn	rozpuštěný plyn	rozpuštěný plyn
CH ₄	n. 10 ⁻² %	0,27	3,71	0,66	0	0,35	—	64,4
C ₂ H ₆	n. 10 ⁻² %	0,05	—	—	—	—	—	—
C ₃ H ₈	%	—	—	—	—	—	—	—
H ₂	n. 10 ⁻³ %	9	24,7	—	—	—	—	—
O ₂	n. 10 ² %	10,8	0,107	0,92	8,43	1,19	4,0*	56,9*
N ₂	%	2,517	0,052	0,62	0,63	0,66	0,277	7,06
CO ₂	%	97,28	99,928	99,3	99,3	99,3	99,68	91,79
He	n. 10 ⁻⁴ %	170	0,0494	0,131	0,073	< 0,035	0,015	—
Ar	n. 10 ⁻² %	3,8	0,0741	1,97	1,38	1,72	0,5	—

* včetně Ar

(1963). Jeho původ je převážně chemogenní, vázaný na oxidační procesy. Kyslíčník uhličitý tohoto původu nacházíme v přirozených vývěrech minerálních vod i studničních vodách tedy ve všech vodách z hydrogeologické zóny přímé výměny vod.

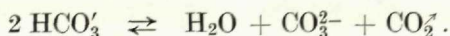
Kyslíčník uhličitý juvenilní, ať již v širším smyslu či ryze juvenilní (O. Hynie 1963), sytí vody v širokém koncentračním rozmezí od cca 200 mg/l až po silně přesycené vody, kde poměr voda : plyn je cca 1 : 2 (Poděbrady), 1 : 4 (Louny) a pod. V Karpatech známe i ložiska kyslíčníku uhličitého — Sereď v Podunajské nížině, Dlhé Klčovo v Potiské nížině. Obě ložiska jsou vázána na torton. Rozbory plynů a vod z uvedených lokalit jsou v tabulce 3. Kyslíčník uhličitý je zcela převažující (92,7—99,9 %) plynnou složkou kyselých (CO₂ nad 1g/l). Další složkou bývá dusík. Pouze v hlubinných silně mineralizovaných chloridosodných kyselkách s podílem vod živického typu je i v procentických koncentracích metan. Ostatní složky argon, helium a většinou tedy i uhlovodíky jsou přítomny ve stopových koncentracích v řádu 10⁻² až 10⁻⁴ ‰ i menších. (Viz tabulka 3 — Poděbrady, Konstantinovy Lázně, Karlova Studánka, Luhačovice aj.)

Většina československých autorů — O. Hynie (1963), J. Jetel—M. Kolářová (1965), V. Myslík (1964), J. Vrba (1964), kteří se zabývají genezí kyselých a kyslíčníku uhličitých — dává jeho výskyt do souvislosti s postvulkanickými projevy. O. Hynie (1963) uvažuje jak v Českém masívu tak v Karpatech o ryze juvenilním původu kyslíčníku uhličitého minerálních vod. Pochybuje, že v Karpatech je možný metamorfní původ kyslíčníku uhličitého termickým rozkladem karbonátů (M. Maheľ 1952), neboť nepředpokládá, že by velké masy sedimentů dosáhly potřebných hloubek, aby teplotou těchto poloh nastal jejich tepelný rozklad. O. Franko—L. Melioris (1965) jsou stejného názoru, neboť spodní hranice udávané teploty pro počátek roz-

Tabulka 3

Záturčie Fatra	Dlhé Klčovo 1 1857 — 1852,5 m	Sereď 5 1290 — 1280 m	Dudince S-3	Liptovský Ján B-2	Sliač Kúpeľný dom	Sklené Teplice ST-1
žula a neogenní jíly, slínny a pís- ky Turčianska kotlina	spodní torton	svrchní torton Spir. car.	mesoz. karboná- tý tortonské sedím. J úpatí Krup.vrch.	vápen a dolom. stř. triaskřížn. serie J okraj Lipt. kotl.	mesozoické kře- mence, pískovce a karbonáty tatra- veporid	ostrov mesoz. vá- penců a dolomitů, neovulkanity Štiav. pohorí
rozpuštěný plyn	plyn z ústí	plyn z ústí	separovaný plyn z vody	rozpuštěný plyn	plyn z plynových injekcí	rozpuštěný plyn
0	20	} 30	0,41	—	0,56	—
—	0		—	—	—	—
—	—	} 200	—	—	—	—
—	0		0,088	6,13	1,441	57,86
2,68	—	0,0	0,59	1,8 *	2,26*	58,1 *
0,94	2,0	4,1	0,21	0,766	0,51	16,659
99,01	97,8	92,7	99,78	99,20	99,45	82,31
0,189	—	—	8,46	< 0,08	4,01	8,48
1,89	0,1	—	0,39	0,9	1,188	35,7

kladu karbonátů je 350 °C, což odpovídá hloubkám kolem 20 km. R. Květ (1970) klade genezi kysličníku uhličitého obecně do hlubších partií zemské kůry nebo podkorové zóny, t. j. do podmínek existence vysokých teplot a tlaků. Blíže tyto podmínky nedefinuje. Podmínkou vzniku kysličníku uhličitého podle něj není nezbytně souvislost procesů s magmatickými krby, ale souvislost s hlubinnými zlomy označuje za prvořadou. Ve svých studiích minerálních vod Karpat R. Květ—M. Michalíček (1966) aj. označili kysličník uhličitý kyselkem např. karpatského flyše za postvulkanický v širším smyslu (metamorfní); jeho vznik vykládají uvolněním z karbonátů hornin v důsledku zvýšené teploty způsobené vyšším geotermickým gradientem, vyšší tepelnou vodivostí vyvřelých hornin. Tento názor jsem aplikoval i v dalších svých studiích. Odvozují vznik kysličníku uhličitého v Karpatech především porušením rovnováhy karbonátů či hornin s určitým jejich obsahem v důsledku změny již ustavených teplotních a tlakových poměrů systému karbonátová hornina — voda. Tyto změny byly vyvolány právě vulkanickou činností. Podle mého názoru vznik kysličníku uhličitého juvenilního je v ČSSR vázán výlučně na oblast krystalických hornin s mladou tektonikou a projevy nedávno vyhaslé sopečné činnosti (kyselkové oblasti Českého masívu). Vznik kysličníku uhličitého chemického — metamorfního původu (juvenilního v širším smyslu podle O. Hynie 1963) vyžaduje recentní proces metamorfozy sedimentárních hornin s podílem karbonátů jako tmele nebo vápenců a dolomitů, příp. pokračující proces metamorfozy krystalických břidlic. Tohoto původu je podle mého názoru převážná většina kyselků a akumulace kysličníku uhličitého v západních Karpatech. Otázky teploty a tlaku a tedy hloubky hornin, ve kterých podléhají metamorfoze, je diskusní. Pokud v zemské kůře existují podmínky pro vznik kysličníku uhličitého porušením rovnováhy systému voda — hornina — vázaný a volný kysličník uhličitý ve vodě i v hornině, pak nerozhoduje výše teploty a tlaku, ale mírou uvolňování (intenzity a množství vzniklého kysličníku uhličitého) je rozdíl teploty a tlaku oproti tlakům a teplotám rovnovážným před vulkanickou činností, která změnu vyvolala. Změna tepelného gradientu doprovází vždy neovulkanickou činnost. Změny tlakových poměrů jsou hůře prokazatelné, ale musíme je vždy předpokládat. V laboratoři je snadno prokazatelné, že hydrouhličitany rozpuštěné ve vodách bez volného kysličníku uhličitého, které představují systém CO_2 (rovnovážný) — CO_3^{2-} — HCO_3^- — Na^+ — K^+ — Ca^{2+} — Mg^{2+} zahřevem již na 50—60 °C uvolňují kysličník uhličitý a přecházejí na normální uhličitany



Tento proces může hrát v přírodních podmínkách při vzniku kysličníku uhličitého značnou úlohu.

Vzhledem k nepravděpodobnosti existence druhotných akumulací posopecného ryze juvenilního kysličníku uhličitého (O. Hynie 1963) — nepravděpodobnost zdůvodňuji neexistencí kolektorů v potřebných hloubkách — musí postvulkanický proces uvolňování i ryze juvenilního kysličníku uhličitého probíhat dodnes. Pak však vyvstává problém otevřenosti přívodových zlomových pásem, hloubkový dosah poruch, které, podle R. Květa (1970), by musely vždy dosahovat až do podkorových hloubek resp. spodních částí zemské kůry.

Plyny atmosféry

Ve vodách přirozených vývěřů a studní at jsou to vody prosté, minerální či mineralizované, studené nebo termální a které geneticky přísluší do geochemické zóny hypergeneze a hydrogeologické zony přímé výměny vod s povrchem, mají významnou roli atmosferické plyny. Je to především dusík a kyslík, příp. je hlavní složkou kysličník uhlíčitý rovnovážný. Metan není většinou přítomen buď vůbec nebo v nízkých až zanedbatelných koncentracích a jeho původ je v těchto vodách vždy podmíněn jeho přimigrováním. Příkladem vyšších obsahů metanu většinou do 50 % jsou rozpuštěné plyny v přirozených vývěrech minerálních či mineralizovaných vod karpatského flyše (tabulka 1). Obsah kyslíku se pohybuje do několika procent, a to v závislosti na době a způsobu kontaktu s atmosférou, hloubce a době podzemního oběhu vody. Při vysoké jeho reaktivitě je zanášený kyslík během infiltrace spotřebován na chemické oxidační reakce.

Významnou charakteristickou složkou atmosferických plynů ve vodách je argon, který dosahuje až procentických obsahů a je kritériem za nepřítomnosti kyslíku pro rozlišení přítomného dusíku atmosferického a biogenního původu.

Poměr dusíku ke kyslíku je mírou oxidačně redukčního charakteru vody a tím i prostředí, v němž voda vznikla.

M. Michalíček a R. Květ (1960b) zavedli koeficient redukčnosti $K_{O_2}^{N_2}$, který do určité míry je obdobou oxidačně redukčního potenciálu vod.

Jestliže V. Zýka a J. Juránek (1956) roztřídili vody přirozených vývěřů karpatského flyše podle hodnot rH na vody oxidačního charakteru při rH nad 22,5, přechodového charakteru při rH = 21,2–22,5 a slabě redukční při rH = 18–21, silně redukční při rH pod 18, definovali jsme oxidační až neutrální charakter vod podle hodnoty $K_{O_2}^{N_2}$ pod 4, redukční charakter při $K_{O_2}^{N_2}$ 4–10 a silně redukční při $K_{O_2}^{N_2}$ nad 10.

Závěr

Chemická a genetická klasifikace zemních plynů (M. Michalíček 1966) a rozpuštěných plynů v podzemních vodách (M. Michalíček 1972) jsou prvním krokem k řešení geochemie plynů ČSSR v rámci řešených úkolů Ústředního ústavu geologického, pobočka Brno.

Jednou ze studovaných otázek významných nejen z hlediska základního výzkumu, ale i ekonomického, je původ nehořlavých plynů kysličníku uhlíčitýho a dusíku v Podunajské nížině, Potiské nížině, na Ostravsku a v oblasti Modrý Kameň. V naftoperspektivních či produktivních oblastech výskyt těchto akumulací omezuje perspektivnost a území vhodné k průzkumu. V dobývacích oblastech kamenného uhlí komplikuje výskyt tlakových akumulací směsných plynů $CO_2-CH_4-N_2$ těžbu a zvyšuje náklady.

Vedle podrobných plynových rozborů zahrnujících i stopové složky, použijeme pro objasnění původu CO_2 anorganického či organického, pro rozlišení metanu a jeho homologů živičného nebo uhelného původu též izotopického výzkumu C^{12}/C^{13} , dusíku N^{14}/N^{15} . Významným z hlediska objasnění geochemického původu sirovočkových vod se zdá poměr S^{32}/S^{34} systému sloučenin

slíry sirovodíkových vod a hornin, v nichž tyto vody vznikají. Poznatky geochemie plynů jak volných tak rozpuštěných spolu s určením stupně (tlaku) nasycení jsou základní naftoprospekční údaje používané v hydrogeologii při naftové geologických vyhledávacích pracích. Význam poměru plyn : voda (tlaku nasycení) spočívá vedle zmíněného významu ropoplynoprospekčního v možnosti jeho využití pro charakterizaci hydrogeologické uzavřenosti obzoru. Mnohdy tento poměr určuje i podmínky těžby minerální vody (J. Krajska 1966, 1968, 1969, 1971).

Literatura

- BEEBE, W. A.—CURTIS, B. F. 1968: Natural gases of North America, a symposium. I. ed., Tulsa, Oklahoma; Publ. by the Amer. Assoc. Petrol. Geologists Bull, 2493 p.
- DLABAČ, M.—MICHALÍČEK, M. 1964: Příspěvek k hydrogeochemii Podunajské nížiny. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů, Brno. 21. 93—98, 72—110.
- FRANKÓ, O.—MELIORIS, L. 1965: Problematik der Genese des CO₂ in den Mineralwässern der Westkarpaten. Carpatho-Balkan. geol. Association, VII. Congress in Sofia, Sept. 1965, Reports, Pt. V.
- GUREVIČ, M. S.—ZAJCEVA, J. K.—ČEREPENNIKOVA, A. A. 1956: Voprosy neftepoiskovoj gidrogeologii. Sborník, Moskva.
- GÜNTHER, L. 1964: Genese zemních plynů na Ostravsku, 225—255, Sborník příspěvků ke konferenci: Důlní degazace, 28.—29. 4. 1964, Rožnov p. Radh., vyd. Krajské nakladatelství, Ostrava, 369 str.
- HYNIE, O. 1963: Hydrogeologie ČSSR. II. Minerální vody, vyd. ČSAV Praha.
- JANÁČEK, J.—JANÁK, J. 1955: Hydrogeologická a geochemická studie vývěrů sirovodíkových minerálních vod v lázních Smrdáky na Slovensku. Geol. Práce, Spr. (Bratislava) 5, 62—106.
- JANÁK, J. 1953: Chromatografická semimikroanalýza plynů. Sborník I. celostátní pracovní konference analytických chemiků, ČSAV, Praha.
- JANÁK, J. 1956: Chromatografická plynová prospekce z hlubinných vod. Práce Úst. naft. Výzk. Brno, Publ. 17—22, 5—28.
- JETEL, J. 1965: Názevová zpráva o výskytu uhlovodíkovo-dusíkatého helionosného plynu na vrtu MB 6 u Hledsebe na Mělnicku, MS, Geofond Praha.
- JETEL, J.—KOLÁŘOVÁ, M. 1965: Nové poznatky o výskytu minerálních vod v podloží české křídly. Sbor. geol. Věd, Praha, Ř. G, sv. 9, 145—153.
- JURÁNEK, J. 1956: Příspěvek k hydrogeochemii vnitrokarpatského paleogénu magarského a vnějšího flyšového pásma na území sv. Slovenska. Geol. Práce, Bratislava, Zoš. 43, 141—197.
- KOZLOV, A. L. 1950: Problemy geochimii prirodnyh gazov. Gostoptechizdat, Moskva, 166 str.
- KRAJČA, J. 1960: Výpočty fázových rovnováh v soustavách ložisková voda — zemní plyny. MS, archiv Úst. geol. Inž. Brno.
- KRAJČA, J. 1964: Výpočty fázových rovnováh v soustavách ložisková voda — zemní plyny. Část II. MS, archiv Úst. geol. Inž. Brno.
- KRAJČA, J. et al. 1966: Rozpuštěné plyny ve vrstevních vodách z odvodňovacích vrtů do mezislojových písků na lokalitě Dolné Strháre (III. východní kra bariéry), MS, archiv Úst. geol. Inž. Brno.
- KRAJČA, J. 1967: Vzorování vod ve vrtech (instrukce). Vydal Úst. geol. Inž. Brno.
- KRAJČA, J. 1968: Speciální hydrogeologický výzkum Konstantinových lázní (část II.). Vrt BJ-12. MS, archiv Úst. geol. Inž. Brno.
- KRAJČA, J. et al. 1969: Rozpuštěné plyny v termálních a minerálních vodách Liptovské kotliny, MS, Geofond Bratislava.
- KRAJČA, J. 1970: Technika čerpacích zkoušek plynem sycených podzemních vod, Geol. Průzk. Praha, 12, Nr. 12, 356—359.
- KRAJČA, J. et al. 1971: Rozpuštěné plyny v termálních a minerálních vodách Levické zřídelní linie, MS, Geofond Bratislava.

- KUMANOV, K. 1963: Studie plynonosnosti Ostravsko-karvinského revíru. MS, Geol. Průzk. Ostrava.
- KVĚT, R. 1970: Příspěvek k výskytu čsl. uhličitých vod a jejich sepětí se systémy puklin a hlubokých zlomů. Geol. Práce, Spr. 53, Bratislava, 51–62.
- KVĚT, R. 1971a: Über die Anregung der Sulfatreduktion in Sulfatwässern. Erdöl-Erdgas-Z., Wien, 87, 7, 212–213.
- KVĚT, R. 1971: Zur Genese der Schwefelwasserstoffwässer von Bad Smrdáky. Čas. Mineral. Geol. Praha, 16, č. 2, 133–145.
- KVĚT, R.—MICHALÍČEK, M. 1966: Hydrogeochemický výzkum Z části karpatského flyše. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů, Brno, sv. 23, publ. 100–112, 29–79.
- KVĚT, R.—MICHALÍČEK, M. 1967: Results and perspectives of the application of geochemical surface prospecting for bitumina in the ČSSR, Geochemie v Československu, referáty 1. geochemické konference, Ostrava 20.–24. 9. 1965. Vydala Vysoká škola báňská Ostrava.
- MAHĚL, M. 1952: Minerálne pramene Slovenska so zreteľom na geologickú stavbu. Práce Štát. geol. Úst. Bratislava, zoš. 27.
- MICHALÍČEK, M. 1965: Příspěvek k hydrogeochemii východoslovenského neogénu. Geol. Práce, Bratislava, Spr. 34, 115–141.
- MICHALÍČEK, M. 1965a: Příspěvek k hydrogeochemii a hydrogeologii hlubinných vod Trebišovské nížiny. Geol. Práce, Spr. 35, Bratislava, 167–185.
- MICHALÍČEK, M. 1966: Geochemie plynů karpatské soustavy. MS, archiv. Ústř. úst. geol. Brno.
- MICHALÍČEK, M. 1971: Naftová geochemie centrálně-karpatského podloží Vídeňské pánve. Sbor. geol. Vied, Rad ZK, Bratislava, zv. 14, 69–89.
- MICHALÍČEK, M. 1971a: Hydrogeologie a hydrochemie úseku „Jih“. In: ŠPIČKA, V.: Výzkum hlubinné stavby karpatské neogenní předhlubně a flyšového pásma Karpat. MS, Geofond Praha.
- MICHALÍČEK, M.—KVĚT, R. 1960: Hydrogeochemický výzkum východoslovenského magurského flyše a dukelsko-užockých vrás. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů, Brno, sv. 16, publ. 62–70, 7–68.
- MICHALÍČEK, M.—KVĚT, R. 1960a: Poznámky k charakteristickým koeficientům uhlovodíkových plynů. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů, Brno, sv. 16, publ. 62–70, 179–184.
- MICHALÍČEK, M.—KVĚT, R. 1960b: Obsah dusíku a kyslíku v minerálních vodách. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů, Brno, sv. 16, publ. 62–70, 179–184.
- MICHALÍČEK, M.—TEPLÝ, J.—PROCHÁZKOVÁ V. 1972: K chemismu plynů rozpuštěných v prostých, minerálních a mineralizovaných vodách ČSSR. in: Geochemie plynů čsl. Karpat, MS, Geofond Praha.
- MYSLIL, V. 1964: Hydrogeochemický význam kysličníku uhličitého. Sbor. Geol. Věd, R. HIG, Praha.
- NOWAK, J. 1927: Zarys tektoniki Polski. Kraków.
- SAVČENKO, V. P. 1935: K voprosu o geochemii gelia. Sbor. Prirodnye gazy, č. 9, s. 53–109.
- SOKOLOV, V. A. 1966: Geochimija gazov zemnoj kory i atmosfery. Izdat. „Nedra“, Moskva.
- SOKOLOV, V. A. 1971: Geochimija prirodnych gazov. Izdat. „Nedra“, Moskva, 334 str.
- ŠMEJKAL, V.—MICHALÍČEK, M.—KROUSE, H. R. 1971: Sulphur isotope fractionation in some springs of the Carpathian mountain system in Czechoslovakia. Čas. Mineral. Geol. Praha, 16, č. 3, 275–283.
- VRBA, J.: 1964: K původu CO₂ a proplyněných minerálních vod v Českém masívu. Čas. Mineral. Geol. Praha, 9, 1, 49–56.
- ZÝKA, V.—JURÁNEK, J. 1956: Příspěvek ke geochemii minerálních vod severní a severozápadní části Prešovského kraje. Práce Úst. naft. Výzk. Brno, publ. 17–22, 81–117.

Organické sloučeniny v přírodních vodách (na příkladu některých minerálních vod čs. Karpat)

Václav Šimánek*—Milan Navrátil*—Věra Procházková*

Abstract. In the contribution a survey of organic compounds in natural waters is given and the results of informative investigation of the fundamental categories of organic compounds at some localities of balneological importance in the Czechoslovak Carpathians are mentioned.

Zatímco minerální složce přírodních vod je věnována značná pozornost již dlouhou dobu, je k organickým sloučeninám přihlíženo teprve v posledním období. Zájem je motivován především souvislostí s ochranou životního prostředí a výzkumy oceanografickými. Tyto práce však řeší speciální problematiku a s vlastní hydrogeochemií mají pouze málo společného. Dosud provedené hydrogeochemické výzkumy jsou nepochybně jen úvodem k systematickému studiu organických sloučenin, jejichž význam při utváření chemického charakteru přírodních vod, při minerogenezi některých minoritních prvků — na př. berylia, galia, india, germania a j. (K. A. Bolšakov 1965), jako prospekčního ukazatele při vyhledávání a průzkumu ložisek ropy a zemního plynu (E. A. Bars—S. S. Kogan 1967), nebo jako složky minerálních vod a pod. byl již prokázán resp. jej lze důvodně předpokládat. Důležitou úlohu mají rovněž organické látky při diagenезi a větrání hornin (S. M. Manskaja—T. V. Drozdova 1971).

Podle dosavadní praxe byl v přírodních vodách sledován pouze celkový obsah organických látek (oxidovatelností manganistanem draselným nebo dvojhromanem draselným resp. spalováním na suché cestě po předcházející extrakci) a některé kategorie organických sloučenin jako jsou např. huminové látky, naftenové kyseliny a uhlovodíky (bitumeny). Ke stanovení se používá kolorimetrických, turbidimetrických, příp. luminiscentních metod, které však jsou z analytického hlediska problematické a z hlediska hydrogeochemického poskytují nevyhovující výsledky. Specifiku analýzy organických látek, vyplývající z jejich malé stability, značné různorodosti a nepatrné koncentrace v mnohanásobném přebytku minerální fáze se daří zvládnout až nasazením moderních, především chromatografických a spektrálních technik. Teprve s jejich pomocí jsou získávána data adekvátní údajům o anorganické složce. Výsledky umožňují charakterizovat organické látky a vyslovit rámcové soudy týkající se jejich geneze.

Organické sloučeniny jsou přítomny v přírodních vodách v koncentracích od zlomků miligramů do obsahů řádu $n \cdot 10^{2-3}$ mg./l. Podle M. E. Altovského (1959) obsahují všeobecně více organických látek vody mladších

* Ústřední ústav geologický, Mozartova 1, Brno

geologických formací s méně propustnými komunikačními a nádržními horninami, které disponují zvýšeným množstvím rozptýlené organické substance. Ve vztahu k minerální složce vod jsou, patrně v důsledku špatné rozpustnosti vápenatých a hořečnatých solí organických kyselin, organickými látkami nejvíce obohaceny vody typu $\text{HCO}_3\text{—Cl—Na}$ a $\text{Cl—HCO}_3\text{—Na}$, nejméně vody typu Cl—Na—Ca a Cl—Na—Mg . Chemické složení rozpuštěné organické složky vod je určováno chemismem matečného substrátu; tím je smíšený odumřelý živočišný a rostlinný materiál povrchových splachů, organismy a produkty jejich metabolismu, u vod hlubšího oběhu je důležitá povaha organického substrátu komunikačních a nádržních hornin. U mělkých vodní se stále více uplatňuje organická složka průmyslového odpadu. V soulahu s Dobryanského schématem metamorfózy organických sloučenin podle kterého vznikají při mineralizaci organické hmoty sloučeniny energeticky chudší, t. j. s menší zásobou volné energie (E. F. Dobryanskij 1961), jsou v přírodních vodách zastoupeny zpravidla nejstálější členy geochemické klasifikace (E. T. Degens 1967).

Ze sloučenin bílkovinného typu jsou v přírodních vodách přítomny produkty jejich hydrolytického štěpení: jsou to stále aminokyseliny např. neutrální glycin, z kyselých kyselina glutaminová, velmi častý je výskyt zásaditého ornitinu a neutrálního serinu (E. T. Degens 1967). Koncentrace aminokyselin ve vodách se pohybuje podle A. S. Zingera v hodnotách řádu $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-3}$ mg/l (A. S. Zinger 1967). Obsah aminokyselin klesá s hloubkou a s výjimkou několika velmi stálých typů (jakými jsou např. glycin nebo alanin) je prvořadě závislý na intenzitě mikrobiální činnosti*.

Významnou složku organického podílu vod tvoří sloučeniny fenolické povahy. Geneticky jsou vázány jednak na molekulární skelet rostlinné tkáně a sloučeniny aromatického charakteru, biologickým zdrojem sloučenin fenolického charakteru jsou pravděpodobně aromatické aminokyseliny a propylfenoly. Přeměnou těchto látek se tvoří sloučeniny souhrnně označované jako huminové látky (huminové a hymatomelanové kyseliny, fulvové kyseliny, huminy, ulminy a kerogen), které nejsou chemicky jednoznačně definovány a o jejichž molekulární struktuře jsou až dosud pouze hypotetické představy. Sloučeniny typu huminových látek představují v podstatě produkt kondenzace fenolů, chinonů a aminokyselin za podružné účasti glycidů a sloučenin heterocyklických. V bilanci organického substrátu tvoří často více než 50 % celkového obsahu, ve vodách jsou zpravidla převládající složkou (V. M. Švec 1967). V důsledku hydrolytického štěpení huminových látek přecházejí do vod jejich základní stavební jednotky, t. j. fenoly, aminokyseliny a aminoglycidy. Důležitý prospěk význam je připisován fenolům (A. S. Zinger 1967). Mimo fenolu a ortokresolu bylo v hydrolyzátech huminových látek nalezeno až dosud více než 20 fenolických komponent; zvláště byly identifikovány vanilin, p-oxibenzaldehyd, siringový aldehyd a qvajakol.

Důležitou kategorií organických sloučenin které jsou rozpuštěny ve vodách jsou lipidy. Z nich se vyskytují zvláště mastné kyseliny, jejichž genetická souvislost s živými organismy je evidentní. Jejich výskyt je vázán jak na

* Obsáhlou studii věnovanou kvalitativnímu složení aminokyselin a povaze jejich rozložení ve vodách Černého moře předložily P. D. Starikova a L. I. Koržikova (1972)

recentní tak i na fosilní sedimenty. Z nižších mastných kyselin byla ve vodách detekována kyselina octová, propionová, máselná, valerová, vzácněji kyselina mravenčí a kapronová; z vyšších mastných kyselin je ve vodách nejčastěji zastoupena kyselina laurová, palmitová a stearová (P. H. Abelson—T. C. Hoering—P. L. Parker 1964). Koncentrační rozpětí se pohybuje od stopových obsahů do řádu $n \cdot 10^3$ mg/l. o heterocyklických sloučeninách typu pyrolu, furanu, thiofenu, pyridinu a karbazolu, purinu a j. ve vodách, které jsou vzhledem ke své stálosti významnou složkou organické substance rozptýlené v horninách, je známo málo. Je zajímavé, že z této kategorie organických sloučenin byla ve vodách detekována — i když v malých koncentracích — řada vitaminů (na př. tiamin — vitamin B₁, nebo riboflavin vitamin B₂ a j.).

Důležitou komponentou vod, zvláště vod naftového typu, jsou uhlovodíky. Vedle nižších alkanů přicházejí v úvahu poměrně dobře rozpustné uhlovodíky aromatického charakteru a jejich deriváty — benzen, toluen, xylen a j. Zvláštní význam je v prospekci naftové geochemii přisuzován benzenu (A. S. Zinger 1967).

Se zřetelem k chemické povaze je pro hydrogeochemii poměrně málo významnou kategorií glycidů. Byla studována ve fosilních i v recentních sedimentech i v mořských a jezerních vodách. Na přítomnost sloučenin tohoto typu v ostatních přírodních vodách lze soudit z existence volných, ve vodě rozpustných oligosacharidů v sedimentech. Z oligosacharidů se v nich vyskytuje rafinóza, sacharóza a maltóza, z monosacharidů prakticky všechny jednoduché glycidy — arabinóza, manóza, glukóza a j. O jejich obsahu v podvrchových vodách není údajů. Celkový obsah glycidů v mořské vodě dosahuje cca 15 μ g/l, jejich koncentrace směrem k rozhraní voda-sediment vzrůstá v důsledku bakteriální činnosti.

Mimo uvedené kategorie a typy organických sloučenin lze v přírodních vodách očekávat přítomnost řady dalších, které již byly moderními analytickými metodami zjištěny v horninách. Jsou to zvláště sloučeniny typu izoprenoidů (terpeny), steroidů (cholesterol, hormony) pigmenty a j. Tyto sloučeniny jsou předmětem v zahraničí dnes již široce založeného výzkumu. U nás je problematika rozpracovávána v laboratoři organické geochemie brněnské pobočky Ústředního ústavu geologického. Speciálními metodami, které byly na tomto pracovišti vypracovány pro výzkum organického substrátu hornin, byla orientačně sledována i organická komponenta ve vodách. Předběžné výsledky potvrzují, že přírodní vody obsahují řadu organických sloučenin, jejichž podrobnější výzkum může přinést z hlediska hydrochemického resp. terapeutického zajímavé poznatky. Byly studovány vody 4 balneologických lokalit různých hydrochemických typů — Kolárovo, Dudince, Sliač a Bardejovské kúpele. Z organických sloučenin byly sledovány nižší a vyšší mastné kyseliny (lipidy), fenoly a aromatické aldehydy, aminokyseliny, glycidy a polyaromatické uhlovodíky.

Charakteristika studovaných lokalit:

Lokalita Kolárovo (katastr obce Nesvady); zdrojem je bývalý naftový vrt Kolárovo-3, který zachycuje vodu v hloubce 1770—1993 m. Kolektorem jsou pliocenní píský. Voda je chloridovo-sodná, smíšeného hydrouhličitanovo-sodno-vápenatého typu, mineralizace 10 537 mg/l. Teplota vody na ústí vrtu je 64 °C. Z biogenních prvků bylo ve vodě nalezeno 35,7 mg Br/l 12,2 mg J/l, z rozpuštěných plynů 59,3 obj. % CO₂, 15,5 obj. % N₂ a 24,1 obj. % CH₄.

Lokalita Dudince; minerální voda je zachycena vrtem S-3 v bazálních tortonských štěrcích v hl. 53,55–60,65 m. Oběh vody je vázán na triasové karbonáty. Voda je hydrouhlíčitanovo-vápenatého typu chloridovo-sodného podtypu, mineralizace 5 339 mg/l, sirovodíková (10 mg H₂S/l l). Z biogenních prvků bylo nalezeno 3,5 mg Br/l a 0,02 mg J/l vody. Spontánní plyny tvoří z 99,8 obj. % CO₂ a 0,2 obj. % N₂.

Lokalita Sliač – Kúpeľný pramen; voda je zachycena vrtanou jímací studnou v hloubce 30,0–40,8 m. Kolektorem jsou werfenské křemence, oběh vody je vázán na triasové karbonáty. Voda je síranovo-hydrouhlíčitanová vápenato-hořečnatá, mineralizace 3 888 mg/l. Teplota vody na ústí vrtu je 33 °C, bromidy ani jodidy nejsou přítomny. Spontánní plyn tvoří z 98,8 obj. % CO₂, 0,5 obj. % N₂.

Lokalita Bardejovské kúpele – pramen Herkules; voda je jímána vrtem S-8 z kvarterních pískovců v hl. 24,0–28,0 m. Oběh vody je vázán na paleogenní flyš. Voda je hydrouhlíčitanovo sodná podtypu chloridově sodného, mineralizace 9 555 mg/l. Z biogenních prvků byla ve vodě zjištěna přítomnost Br v množství 1,3 mg/l, J 7,2 mg/l vody. Rozpuštěné plyny tvoří z 99,5 % obj. CO₂, z 0,5 % obj. N₂.

Ve studovaných vodách byla nalezena celá řada organických sloučenin; výsledky kvalitativního stanovení jednotlivých kategorií jsou uspořádány v tab. I.

Predběžné výsledky orientačního výzkumu organické složky některých minerálních vod čs. Karpat neumožňují svojí povahou ani objemem podkladového materiálu diskusi na obecné otázky geneze a pod. Přesto však lze poukázat na některé vztahy:

a) Podle výsledku chem. analýzy spalováním extraktu organických látek na suché cestě, obsahuje nejvíce organických sloučenin hydrouhlíčitanovo chloridově sodná voda z lokality Bardejovské kúpele, nejméně síranovo-hydrouhlíčitanovo vápenato-hořečnatá voda lokality Sliač. Tato zjištění jsou v souladu s obecně formulovanou zákonitostí M. E. Altovského (1959).

b) V hydrouhlíčitanově chloridově sodné vodě z Bardejovských kúpele bylo nalezeno největší množství organických sloučenin (jedinců); zvláště je nutno poukázat na přítomnost p-oxidifenyly a o-oxidifenyly, které vedle sebe nebyly nalezeny v žádné z dalších analyzovaných vod.

c) Zvláštní pozornost si zaslouží přítomnost jednoduchých hexos – galaktózy a stop glukózy ve vodě Bardejovských kúpele. Tyto sloučeniny se objevují ve vodách hlubšího oběhu pro svoji malou stabilitu velmi zřídka.

d) Ve vodě z lokality Kolárovo je zajímavá přítomnost zatím blíže nedefinovaných polynukleárních aromátů, které se vyskytují v asociaci s rozpuštěnými alifatickými alkany (kontaminace ropnými produkty?).

e) S výjimkou p-kresolu a α -naftolu ze sloučenin fenolického charakteru a rhamnózy, rafinózy, arabinózy, galaktózy a xylózy ze sloučenin typu glycidů byly ve studovaných vodách nalezeny všechny organické sloučeniny zjištěné při chemické analýze organického substrátu rozptýleného v horninách.

Souhrn

Článek se přehledně zabývá organickou komponentou přírodních vod. Na základě citovaných prací je nastíněn vztah mezi hydrochemickým typem vody a obsahem rozpuštěné organické složky; jsou uvedeny v přírodních vodách nejčastěji se vyskytující organické sloučeniny z kategorie lipidů, aromatických aldehydů, fenolů, aminokyselin a glycidů. Jsou předloženy výsledky orientačního výzkumu organických sloučenin rozpuštěných ve vodách některých balneologicky významných lokalit čs. Karpat.

Organické sloučeniny v některých minerálních vodách čs. Karpat

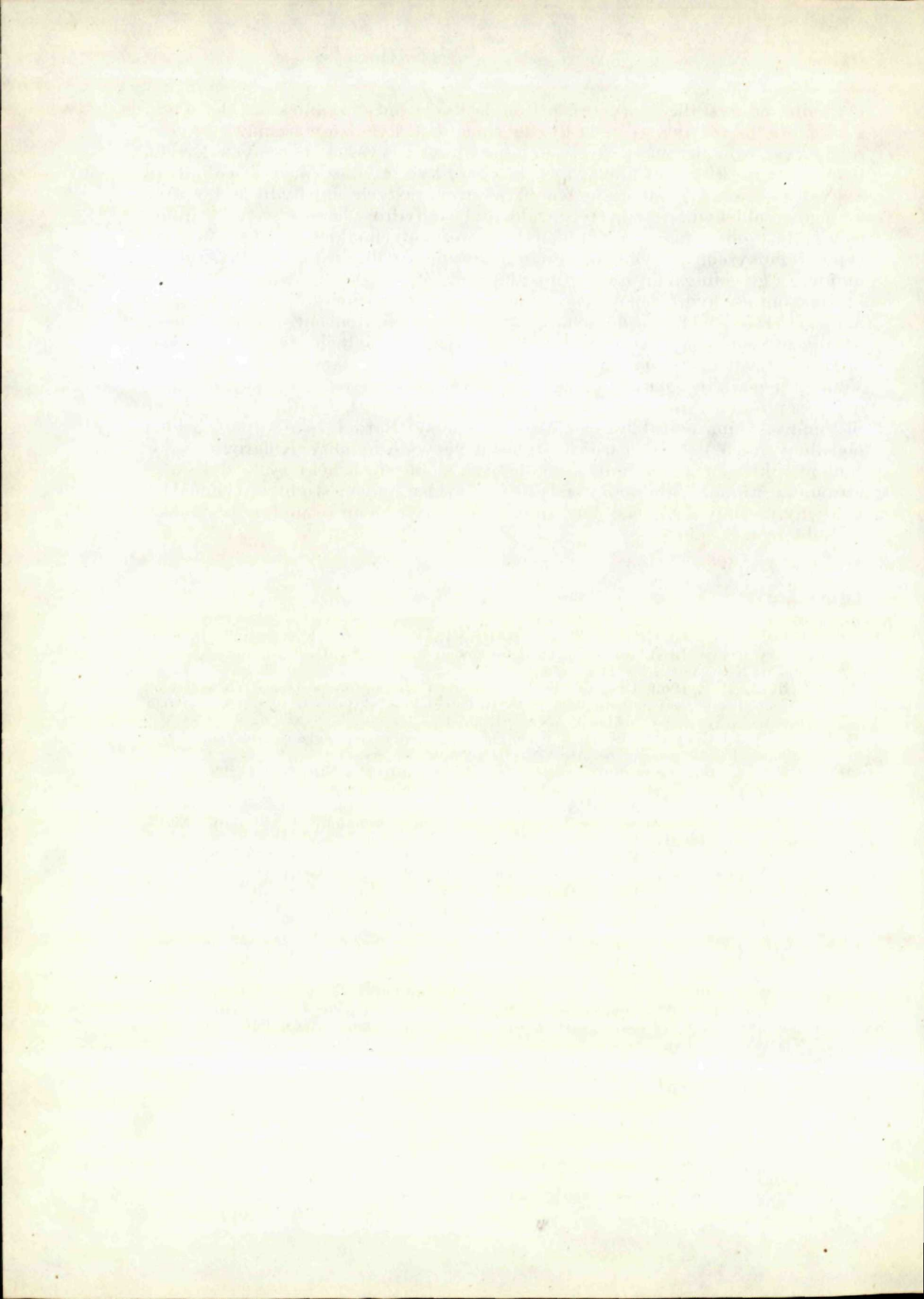
Lokalita			
Kolárovo	Dudince	Sliač	Bard. Kúpele
Lipidy (nižší mastné kyseliny)			
Kys. máseľná	kys. máseľná —	kys. máseľná kys. izo-máseľná	kys. máseľná —
Kys. izo-valerová	kys. valerová kys. izovalerová kys. izo-kapronová	kys. valerová kys. izovalerová kys. izokapronová	kys. valerová kys. izovalerová kys. izo-kapronová
Lipidy (vyšší mastné kyseliny)			
kys. palmitová kys. stearová	kys. kaprinová kys. laurová kys. myristová kys. palmitová kys. stearová	kys. kaprinová kys. laurová kys. myristová kys. palmitová kys. stearová	kys. kaprinová kys. laurová kys. myristová kys. palmitová kys. stearová
Fenoly a aromatické aldehydy			
p-hydroxibenzaldehyd	syring. aldehyd	syring, aldehyd	syring. aldehyd p-hydroxibenzaldehyd
o-hydroxibenzaldehyd	o-hydroxibenzaldehyd vanilín	o-hydroxibenzaldehyd vanilín	o-hydroxibenzaldehyd vanilín izovanilín
izo-vanilín			p-oxidifenyl o-oxidifenyl protokatechu- aldehyd
o-oxidifenyl protokatechu- aldehyd	o-oxidifenyl protokatechu- aldehyd	o-oxidifenyl protokatechu- aldehyd	
Aminokyseliny			
	N e s t a n o v e n o		arginin valín izo-leucin kys. glutimanová
Polyaromatické uhlovodíky			
2 blíže nedefinované polyaromatické uhlovodíky		n e s t a n o v e n o	
Glycidy			
	N e s t a n o v e n o		galaktóza stopy glukózy
Celkový obsah organických látek			
Oxidovatelnost KMnO_4 :			
Nestanoveno	5,37 mg KMnO_4 /l	4,42 mg KMnO_4 /l	3,79 mg KMnO_4 /l
Obsah org. uhlíku spalováním:			
Nestanoveno	0,25 mgC/l	0,16 mgC/l	0,57 mgC/l

Předběžné výsledky potvrzují přítomnost celé řady organických sloučenin: z kategorie lipidů byla zjištěna kyselina máselná, kys. izo-máselná, kys. vale-rová, kys. izo-valerová a kys. izo-kapronová, z vyšších mastných kyselin byla nalezena kys. kaprinová, kys. laurová, kys. myristová, kys. palmitová a kys. stearová. Z kategorie fenolů a aromatických aldehydů byl zjištěn syringový aldehyd, p-hydroxybenzaldehyd, o-hydroxybenzaldehyd, vanilin, izovanilin, p-oxidifenyl, o-oxidifenyl a protokatechualdehyd. Ze sloučenin typu aminokyselin byl ve vodách nalezen arginin, valin, izo-leucin, kys. gluta-minová, z glycidů galaktóza a stopy glukózy.

Konfrontace hydrochemického typu vody a organického obsahu potvrzuje M. E. Altovským formulovaný vztah zvýšené koncentrace rozpuštěné organické komponenty ve vodách hydrouhličitanově sodného typu a sníženého obsahu organických sloučenin ve vodách síranově vápenato-hořečnatých. Voda s nejvyšším obsahem organických sloučenin (jedinců) má současně nejvyšší obsah organické komponenty jako celku (C org). Z jedinců je zajímavá přítomnost velmi nestabilní galaktózy a glukózy (Bardejovské kúpele) a blíže nedefinovaných polynukleárních aromátů ve vodě lokality Kolárovo. S vý-jimkou p-kresolu a α -naftolu z fenolických sloučenin a některých glycidů — rhamnózy, rafinózy, arabinózy, galaktózy a xylózy byly ve studovaných vodách nalezeny všechny organické sloučeniny zjištěné při chemické analýze organické-ho substrátu hornin.

Literatúra

- ABELSON, P. H.—HOERING, T. C.—PARKER, P. L. 1964: Fatty Acids in Sedi-mentary Rocks. In *Advances in Organic Geochemistry*. By U. Colombo and G. D. Hobson, New York, pp. 169—174.
- ALTOVSKIJ, M. E. 1959: Organičeskoje veščestvo i mikroflora podzemnyh vod i ich značenie dlja ocenki neftegazonosnosti. In *Geochemičeskije metody poiskov neftjanyh i gazovyh mestoroždenij*. AN SSSR Moskva, str. 462.
- BARŠ, E. A.—KOGAN, S. S. 1967: Organičeskoje veščestvo podzemnyh vod i jeho značenia dlja neftjanoj geologii. VNI OENG Moskva, str. 312.
- DEGENS, E. T. 1967: *Geochemija osadočnyh obrazovanij*. Mir Moskva str. 299.
- DOBRYANSKIJ, A. F. 1961: *Chimija nefti*. GONTI Leningrad, str. 224.
- MANSKAJA, S. M.—DROZDOVA, T. V. 1971: Organičeskoje veščestvo osadočnyh porod. In *Organičeskoe veščestvo sovremennyh iskopajemyh osadkov*. Nauka Moskva str. 143—169.
- SLOWEY, J. F.—JEFREY, L. M.—HOOD, T. W. 1962: The Fatty Acids Content of Ocean Water. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26. London, pp. 606—616.
- STARIKOVA, P. D.—KORŽIKOVA, L. I. 1972: Soderžanije i sostav aminokislot v vode, vzvesi, osadkach i gruntovyh rastvorach Černogo morja. *Geochimija* No. 2 Moskva, str. 17—23.
- ŠVEC, V. M. 1967: Organičeskije veščestva podzemnyh vod kak pokazateli neftegazonosnosti. In *Organičeskoje veščestvo podzemnyh vod i jeho značenie dlja neftjanoj geologii*. VNI OENG Moskva, str. 312.
- ZINGER, A. S. 1967: Organičeskoje veščestvo podzemnyh vod i jeho ispolzovanie dlja prjamoj ocenki neftegazonosnosti lokalnyh struktur na primere Nižnego Povolžja. In *Organičeskoje veščestvo podzemnyh vod i jeho značenie dlja neftjanoj geologii*. VNI OENG Moskva str. 312.



Vliv životní činnosti mikroorganismů na chemismus přírodních vod

Libuše Švorcová*

Abstract. Microorganisms from groundwaters are divided into autochthonous and allochthonous ones; their pretension to oxygen and nutrients is considered. Among autochthonous bacteria belong nitrification and denitrification bacteria, sulphur oxidizing and reducing, iron and manganese oxidizing bacteria, bacteria facilitating circulation of phosphorus, decomposition of cellulose and hydrocarbons. Among allochthonous bacteria saprophytic, parasitic from the families *Enterobacteriaceae*, *Pseudomonadaceae* and *Micrococcaceae* are ranged.

Mikrofloru přírodních vod lze dělit na mikroorganismy těmto vodám vlastní, čili autochtonní, a mikroorganismy alochtonní, t. j. ty, které se dostaly do vod sekundárně a v nich za dostatku živin přežívají nebo se i rozmnožují. Produkty svého metabolismu mohou ovlivňovat chemismus těchto vod.

V podzemních i povrchových vodách probíhá neustálá přeměna látek. Různé složité organické látky rozkládají a získanou energii využívají pro své metabolické pochody heterotrofní bakterie. Uhlík těchto látek využívají pro stavbu plasmatické hmoty svých buněk. Při dokonalém spalování je konečnou zplodinou látkové výměny kysličník uhličitý. Mezi heterotrofní bakterie patří všechny saprofitické i parazitické a to patogenní i nepatogenní druhy. Při metabolických procesech v prostředí zpracovává následná skupina bakterií zplodiny látkové výměny skupiny předcházející, t. zn. že dochází k sukcesi jednotlivých druhů. Tak se příroda dokonale stará o odstranění škodlivých látek z prostředí.

Vedle heterotrofních rozlišujeme i *autotrofní organismy*, využívající jako zdroje uhlíku kysličníku uhličitého. Podle způsobu získávání energie potřebné k organickým syntézám je dělíme na fotoautotrofní a chemoautotrofní. *Fotoautotrofní*, převážně zelené rostliny, využívají sluneční energie pomocí zeleného barviva-chlorofylu, bakterie pomocí zeleného barviva bakteriochlorinu a červeného bakteriopurpurinu podobného chemického složení. *Chemoautotrofní* mikroby získávají energii oxidací síry, železa, manganu, za současné redukce dusičnanů, síranů a j. Jako zdroje uhlíku využívají kysličníku uhličitého. Po snížení jeho koncentrace v prostředí, dochází ke srážení uhličitánu vápenatého z vody. Tento se usazuje v mocných vrstvách v okolí vývěřů jako travertín.

Podle potřeby kyslíku pro vnitrobuněčné reakce, dělíme bakterie na aerobní a anaerobní. *Aerobní bakterie* potřebují molekulární kyslík k vazbě vodíku uvolňovaného při oxidaci organických sloučenin na vodu. Pro tuto činnost jsou

* Výzkumný ústav balneologický, Horova 3, Karlovy Vary

aerobní bakterie vybaveny složitým dýchacím cytochromoxidázovým systémem, který umožňuje rychlé a dokonalé spalování organických látek až na kyslíčník uhličitý a vodu. *Bakterie anaerobní* žijící v prostředí bez volného kyslíku tento enzymatický systém nemají, organické látky spalují nedokonale, uvolňovaný vodík se připojuje buď na molekulu organické látky a redukuje ji na alkohol, nebo organickou kyselinu, nebo redukuje anorganické sloučeniny na př. sírany a dusičnany až na sirovodík a amoniak. Zplodiny látkové výměny se hromadí v prostředí a ovlivňují chemismus podzemních vod.

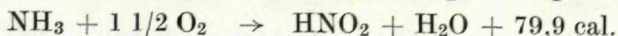
Autochtonní bakterie podzemních vod

Přirozenou mikroflóru podzemních vod tvoří autochtonní bakterie, navzájem se lišící svou fyziologií, t. j. využíváním různých látek z prostředí. Základní prací v geomikrobiologii a tudíž i v oboru podzemních vod je publikace S. I. Kuznecova, M. V. Ivanova a N. N. Ljalikové (1962). Činností různých fyziologických skupin bakterií je umožněn koloběh prvků v půdě i ve vodách.

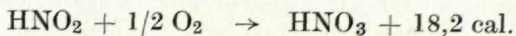
Koloběh dusíku

Přeměnu dusíkatých sloučenin v přírodě obstarávají nitrifikační a denitrifikační bakterie. Dusík je značnou měrou vázán v bílkovinách, z nichž je při desaminaci uvolňován běžnými heterotrofními druhy na př. *Bacterium prodigiosum*, *Escherichia coli*, *Proteus vulgaris*, *Pseudomonas aeruginosa* a *P. fluorescens*, a j.

a) Nitrifikační bakterie oxidují uvolňovaný amoniak na dusitany a dusičnany. Oxidační proces probíhá ve dvou fázích. První fáze — oxidace amoniaku na dusitany nebo kyselinu dusitou — je umožňována bakteriemi rodu *Nitrosomonas*, *Nitrocystis* a *Nitrospira* a probíhá podle rovnice:



Vznikající dusitany jsou oxidovány bakteriemi rodu *Nitrobacter* na kyselinu dusičnou podle rovnice:



Energii uvolňovanou při těchto procesech využívají nitrifikační bakterie k redukcí kyslíčníku uhličitého na jednoduché uhlovodíky, tvořící základ pro stavbu organické hmoty buňky.

Tato skupina nitrifikačních bakterií nesnášejících dosti dobře organické látky se vyskytuje i v podzemních vodách. Je však málo laboratoří, které se zabývají stanovením těchto druhů. V naší laboratoři jsme sledovali nitrifikační proces ve skladovacích pokusech s hodonínskými jodovými vodami, které obsahují vyšší množství naftových uhlovodíků. Oxidaci amoniaku na dusitany jsme prokázali ve vzorcích skladovaných ve tmě, aerobně i anaerobně (velké množství kyslíku se uvolňovalo desulfurikačními a denitrifikačními procesy), po poklesu počtu heterotrofních bakterií, které rozložily přítomné organické látky. *Nitrosomonas* byl prokázán též mikroskopicky.

Proces nitrifikace druhého stupně na kyselinu dusičnou byl pozorován ke konci skladovací doby, kdy ustala činnost denitrifikačních bakterií.

Oxidací amoniaku a dusitanů se do vody uvolňuje kyselina dusičná a dusičnany. Jsou to relativně stálé sloučeniny dusíku v malém množství naprosto neškodné, naopak důležité pro růst rostlin. V množství větším než 15 mg/l jsou nebezpečné v případě, že by byla podzemní voda využívána pro přípravu stravy kojcům. J. Keleti (1960), V. Mucha a kol. (1964) a K. Symon a kol. (1963) prokázali, že větší obsah dusičnanů má za následek vznik methemoglobinémie u kojců.

Velké množství dusičnanů ve vodách snižuje jejich pH a podporuje korozi železa, betonu, i rozpouštění minerálů na př. fosforitu.

b) Baktérie denitrifikační. Za přítomnosti organických látek v anaerobním prostředí probíhá opačný proces — redukce dusičnanů na elementární dusík a amoniak, vlivem činnosti bakterií druhů *Bacterium denitrificans*, *Bacillus nitroxus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *P. fluorescens*, *Proteus vulgaris* a j. Bakterie denitrifikační se vyskytují v půdách i ve vodách s vyšším obsahem organických látek. B. L. Isačenko (1914) vyizoloval denitrifikační bakterie, mezi nimi i nové druhy *Micrococcus Isatschenkii* a *Bacterium Barentsianum* z Ledového oceánu.

F. M. Fjodorov (1952) uvádí, že Zacharovová zjistila nejvíce denitrifikačních bakterií za přítomnosti vápenatých solí organických kyselin. Při denitrifikaci, dle této autorky, platí zákonitý vztah mezi množstvím redukováných nitrátů a okysličených organických látek, při oxidaci 37,5 mg glukosy se redukuje 100 mg KNO_3 . Během skladovacího pokusu, který autorka provedla, postupně ubývalo nitrátového dusíku z 13,2 mg/l za 48 hodin na nulu, množství dusitanů se za tuto dobu zvýšilo z nuly na 6,6 mg/l a do 72 hod. pokleslo na nulu. Množství molekulárního dusíku se zvýšilo až na 11,5 mg/l za stoupajícího pH ze 7,2 na 8,6. Nejlepší průběh denitrifikace byl zjištěn v rozmezí pH 7 až 8,2. Při poklesu, nebo zvýšení pH dochází ke zpomalení procesu, při pH 6,1 a 9,6 se denitrifikace zastavuje.

V souladu s pokusy Zacharovové, docházelo při denitrifikačních procesech v hodonínských jodových vodách ke stoupání pH na 9,1. Podle intenzity denitrifikačního procesu počet bakterií stoupal až na 27 000 v 1 ml 12. dne inkubace, potom docházelo k poklesu počtu buněk a pH pokleslo na 8,4 až 8,6. Denitrifikace probíhala intenzivněji ve tmě než na světle, za anaerobních podmínek.

Do zvláštní skupiny patří *Thiobacillus denitrificans*, značně rozšířený ve vodě i v půdě. Jeho činností je (kyslíkem uvolňovaným při redukcí nitrátů) oxidována síra na kyselinu sírovou.

Pro zachování rovnováhy vázaných dusíkatých sloučenin v přírodě má velký význam i poutání vzdušného dusíku baktériemi a řasami. Z bakterií je nejznámějším poutačem dusíku *Azotobacter*, *Bacterium radicum* a *Clostridium pasteurianum*, ze sinic rod *Nostoc* a j. Dusík se nejdříve objevuje v aminokyselinách, především glutamové, asparagové a alaninu. Po odumření buňky se dusík teprve dostává do přírodního koloběhu.

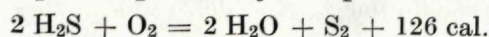
Koloběh síry

Přeměna síry v přírodě probíhá podobným způsobem jako přeměna dusíku. Síra je rovněž vázána v molekule aminokyselin, ze kterých se při štěpení uvolňuje jako sirovodík. Na tomto procesu se podílejí především druhy

Mycobacterium phlei, *M. filiforme*, *M. luteum*, *Bacterium nitrificans*, *B. liquefaciens*, *B. delicatulum*, *Pseudomonas liquefaciens*, *P. fluorescens* a j.

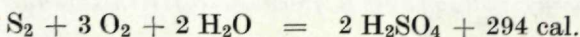
a) Sirovodík je postupně sirnými bakteriemi oxidován na sírany, které opět bakterie desulfurikační redukují až na elementární síru a sirovodík.

Oxidace sirovodíku probíhá ve dvou etapách. Nejprve se sirovodík oxiduje na molekulární síru, která se pak ukládá v protoplasmě buněk sirných bakterií v podobě polotekutých kapek. Oxidace probíhá podle rovnice:



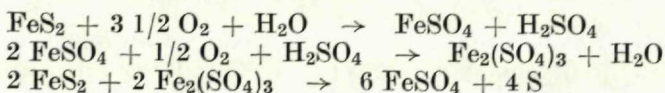
S. I. Kuznecov a kol. (1962) pomocí radioizotopů prokázali, že do 24 hod se zoxiduje až 50 % všech přítomných siřníků na síru, z čehož 30 % se zoxiduje abiogenně, 20 % bakteriální činností. Jestliže se vlákna těchto síru oxidujících bakterií dostanou do vody, která neobsahuje sirovodík, nastává postupná oxidace síry na kyselinu sírovou a síra mizí z buněk. Kyselina sírová vzniklá oxidací síry vytěšňuje z vody hydrouhličitanu a mění typ vody na síranový. Pro činnost sirných bakterií je nutná přítomnost karbonátů.

Druhá fáze oxidace probíhá podle rovnice:



Byly popsány četné druhy sirných bakterií. Dělí se obvykle na dvě skupiny: bezbarvé sírné bakterie a sírné bakterie purpurově zbarvené. K bezbarvým druhům patří především pohyblivé vláknité bakterie rodu *Beggiatoa* s druhy *B. alba*, *B. media* a *B. minima*, a nepohyblivé sírné bakterie rodu *Thiothrix* opatřené pochvou a nerozpadající se proto na jednotlivé buňky, dále rody *Thiophysa*, *Thiospirillum*, *Thiospora*, *Thiocystis* a j.

Činností thiobakterií vznikají v podzemních vodách sulfáty S. I. Kuznecov a G. A. Sokolova (1960) prokázali, že *Thiobacillus thioparvus*, který obvykle pokrývá dno i stěny akumulací, snadno oxiduje siřník vápenatý nebo volný sirovodík při redukčním potenciálu rH 12–22. *Thiobacillus thiooxidans* a *Thiobacillus ferrooxidans* jsou nebezpečné tím, že oxidují elementární síru na kyselinu sírovou. K. Temple a E. Dehlcamp (1963) uvádějí následující schema těchto procesů:



Následkem těchto reakcí vznikají kyselé vody s obsahem síranu železnatého a volnou kyselinu sírovou, které působí silně korosivně na železné a betonové konstrukce a mohou způsobit na př. v šachtách velké škody a dokonce havarie. E. Beerstecher (1957) uvádí, že *Thiobacillus thiooxidans* snáší pH prostředí 0,2 až 0,6, t.j. 5 až 10 % kyselinu sírovou a má pravděpodobně vliv i na rozrušování hornin.

Thiobacillus ferrooxidans se účastní koloběhu železa i síry. Tím, že oxiduje sirovodík na sírany, snižuje množství sirovodíku v sirných pramenech, kde byl zjištěn jako primární mikroflora. Pokud nejsou přítomny dusičnany roste aerobně.

Purpurové sírné bakterie obsahující bakteriopurpurin, který zbarvuje buňky do různých červených odstínů. Bakteriopurpurin se skládá ze zeleného bakteriochlorinu a červeného bakterioerithrinu. Mohou žít foto- i chemo-

trofně. Fotosyntéza je důležitá v prostředí s nízkým obsahem kyslíku. Mohou však růst i v prostředí s vysokým obsahem sirovodíku, t. j. téměř v úplné anaerobiose. Kyslík získaný metabolicky využívají k oxidaci sirovodíku. Dělíme je na *Thiorhodaceae*, ukládající v buňkách zrůžovělou síru. Nejznámějším zástupcem je *Chromatium Okenii*, oválného tvaru s bičíkem, a *Rhabdchromatium*, objevené v naftových vodách v hloubce 1500 m. Rostlo bez přístupu slunečního světla, využívalo uhlík z kyseliny máselné, propionové, malonové, šťavelové i naftových uhlovodíků a vodu zbarvovalo do růžova.

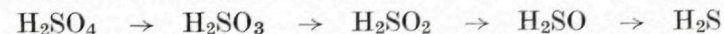
Druhou skupinu purpurových bakterií tvoří *Athiorhodaceae*, které neukládají síru dovnitř buněk, ani nejsou schopny oxidovat sirovodík na kyselinu sírovou. Využívají organických látek jako zdroje uhlíku, kyslík získávají fotosynteticky. Proto mohou žít i v anaerobních podmínkách.

b) Desulfurikační procesy. Desulfurikace je opačný pochod, při němž jsou činností desulfurikačních bakterií redukovány sírany až na sirovodík. Desulfurikační bakterie jsou striktně anaerobní, heterotrofní, spokojující se však i s jednoduchými organickými látkami, na př. solemi mastných kyselin, huminovými kyselinami a některými uhlovodíky. Desulfurikační bakterie se vyskytují v hlubinných, mořských, naftových i minerálních vodách. Snášejí pH 6,4 až 9,5, rH 350 až 500 mV, teplotu - 11 až + 65 °C, dle C. E. Zo Bella (1958) až 90 °C. Tento autor izoloval desulfurikační mikroby z vrtů i z moře z hloubky 7000 až 10 000 m, kde dosahoval tlak až 1000 atm.

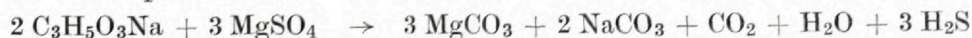
Kultivací a fyziologií desulfurikačních mikrobus se zabývala řada autorů, počínaje F. Beijerinckem (1895), O. H. Vinogradskim (1898, 1922), K. Baarsem (1930), koncem minulého a počátkem tohoto století a konče rozsáhlými výzkumy v letech 1950 až 1960 S. I. Kuznecovem (1957, 1963) J. R. Postgatem (1951c, 1965) a C. E. Zo Bellem (1958).

J. R. Postgate (1965) dělí bakterie redukující sírany na sporulující rod *Desulfomaculatum* s druhy *D. orientis*, *D. ruminis*, a *D. nigrificans*. První dva druhy jsou mezofilní, rostou při teplotě 37 °C, *D. nigrificans* je termofilní a roste při teplotě 55 °C. Nesporulující bakterie *Desulfovibrio desulfuricans*, která dokáže růst i bez síranů, *D. vulgaris*, *D. africanus*, *D. gigas* a *D. salixigens*, žijící v prostředí s vyšším obsahem solí, byly studovány J. R. Postgatem (1951b, 1965).

Redukce síranů probíhá podle schématu:



M. V. Ivanov (1957, 1959) prokázal, že může vzniknout za 24 hod až 19 mg/l sirovodíku podle rovnice



Podle primárního charakteru vod a přítomných hornin se mohou tvořit chloridové hydrouhličitanově-sodné a hydrouhličitanově-vápenaté vody. Takovéto zdroje se nejčastěji objevují v naftových oblastech, kde ve vodách je dostatek organických látek a tak redukce síranů probíhá zvlášť intenzivně. Přítomnost desulfurikačních bakterií ve vodách naftových oblastí popsali mnozí autoři, na př. R. Gahl—B. Anderson (1928), B. L. Isačenko (1937, 1925), T. L. Ginzburg—Karagičeva (1926), M. Spurný—M. Dostálek (1956), M. Dostálek—R. Květ (1964), R. Květ—M. Dostálek (1964), R. Květ (1971a, b, 1973).

Za účelem důkazu přítomnosti desulfurikačních mikrobů byla vyzkoušena řada nejrůznějších metod, obvykle značně složitých, těžko použitelných pro běžnou praxi. L. Švorcová (1971, a, 1973a, b) uvádí vlastní jednoduchou kultivační metodu, značně citlivou a vhodnou proto pro seriové stanovení v podzemních vodách. Touto metodou autorka vyšetřila 366 vzorků minerálních vod, více i méně mikrobiálně znečištěných. Zjistilo se, že nízký počet desulfurikačních mikrobů (do 10 v 1 l), se vyskytuje ve vzorcích s malým množstvím psychofilních i mezofilních mikrobů (v 71,9 % případů). Jestliže byl počet psychofilů a mezofilů větší než 1000 v 1 ml, bylo v 50 % případů zjištěno více desulfurikačních mikrobů než 1000 v 1 litru. Ještě markantněji se tento zjev projevil při sledování vztahu koliformních mikrobů a mikrobů desulfurikačních. Při počtu koliformních bakterií do 100 v 1 litru, vyskytovalo se v 88 % případů menší množství desulfobirií než 10 v litru. Při větším počtu koliformních mikrobů než 1000 v 1 litru bylo zjištěno v 91 % více než 1000 desulfurikačních mikrobů v litru. Z těchto pozorování lze soudit, že desulfurikační bakterie (DSB) se vyskytují stejně jako v jiných biotopech i v minerálních vodách s větším mikrobiálním znečištěním.

Tento závěr dokládá dřívější výzkumy M. Dostálka, M. Spurného a R. Květa, kteří našli desulfurikační mikroby ve vodách s větším mikrobiálním a organickým znečištěním, tedy i ve vodách naftových. M. Dostálek. — M. Spurný (1956) zavedli t. zv. koeficient biochemické redukce KBR, v němž dali do poměru anaerobní a aerobní mikrofloru. Podle velikosti KBR rozdělili vody do několika skupin.

A) Minerální vody:

1. malý počet heterotrofních bakterií, nízké rH, vody neředěné povrchovými:
 - a) hodnota DSB a tím i KBR vysoká — vody neředěné,
 - b) hodnota DSB střední, vody hlubinné, neředěné,
 - c) hodnota DSB nízká, KBR nízké, vody odkrytých oblastí.
2. vysoký počet heterotrofií, rH 16–25, styk s vodami povrchovými:
 - a) nízký počet DSB, nízké KBR — vody silně ředěné povrchovými.
 - b) vysoké DSB, střední hodnoty KBR, intenzivní síranová redukce, ředěno povrchovými vodami.

B) Ložiskové vody:

1. malý počet heterotrofních aerobních i anaerobních mikrobů:
 - a) hodnota DSB vysoká, vysoké KBR, naftové vody ředěné povrchovými,
 - b) hodnota DSB nízká, nízké KBR — porušené vody.
2. Velký počet heterotrofních aerobních i anaerobních mikrobů:
hodnota DSB vysoká, KBR vysoké, vody s intenzivní síranovou redukcí a přístupnými zdroji organického uhlíku pro skupinu fakultativních anaerobů (možnost asimilace ropy).

Koeficient KBR je však možno použít pouze v případě stanovení desulfurikačních mikrobů metodou stanovenou autory. Tato metoda je však pro seriové vyšetřování vod příliš komplikovaná.

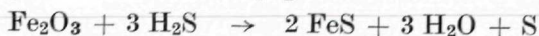
Koloběh fosforu

Podobně jako dříve uvedené prvky je i fosfor zabudován do molekul životně důležitých organických látek. Při jejich rozkladu umožňovaném bakteriální činností dochází k přeměně fosforečných sloučenin. Na rozdíl od ostatních se nepředpokládá změna valence. Redukce fosforečnanů je silně endotermní a proto se zdá v této formě neproveditelná. Fosfáty jsou ve vodě vázány převážně na trojmocné železo, ze kterého vazby se po redukcí železa na dvojmocné uvolňují. Při oxidaci železa dochází opět k vazbě na fosforečnan. Tyto přeměny jsou závislé na obsahu kyslíku a stavu redoxpotenciálu. V letních měsících při nedostatku kyslíku ve vodě dochází k redukčním procesům. Na přeměně fosforu se podílejí dvě skupiny bakterií. Jedna rozkládá nerozpustné anorganické sloučeniny fosforu a převádí je na rozpustné látky, druhá mineralizuje organické sloučeniny fosforu za tvorby rozpustných fosfátů. Dle J. Pokorného a V. Pokorné (1963) většina těchto bakterií patří do rodu

Pseudomonas s druhy *P. fluorescens*, *P. incognita*, *P. geniculata*, *P. convexa*, *P. fragii*, *P. licheniformis*, *B. cereus*, *A. aerogenes*.

Koloběh železa

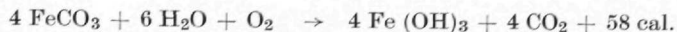
Koloběh železa spočívá na jeho přeměně z dvojmocné na trojmocnou formu a naopak (H. G. Cholodnyj 1926, 1953). V první fázi dvojmocné železo vázané na hydrouhličitan přechází do roztoku, nebo se dostává do jílovitých usazenin jako siřník železnatý podle rovnice:



Rozpustné formy železa se ukládají též do pouzder železitých bakterií na př. rodu *Leptothrix* nebo slizovitého buněčného obalu druhů z rodu *Siderocapsa* a *Siderocystis*.

V druhé fázi dochází k vysrážení železa z roztoku ve formě hydroxidu železitého, nebo fosforečnanu železitého, které sedimentují a stávají se součástí jílovitých usazenin. Proces probíhá za přímé účasti autotrofních a heterotrofních železitých bakterií jako jsou *Leptothrix ochracea*, *L. crassa*, *Thiobacillus ferrooxidans* a j., nebo nepřímo, kdy se železo vylučuje z roztoku vlivem změny chemismu vody vyvolané mikroorganismy.

S. I. Kuznecov (1952) rozděluje mikroorganismy zúčastňující se druhé fáze koloběhu železa do čtyř skupin. Do první skupiny patří železité bakterie, které oxidují železo podle rovnice:



Do druhé skupiny řadí heterotrofní bakterie se slizovitým pouzdrém, na které se adsorbuje železo v redukovaném nebo oxidovaném stavu. Patří sem vláknité formy řazené A. S. Razumovem (1932) do rodu *Cladothrix*.

Do třetí skupiny patří železité bakterie, které jsou schopny využít organické látky ve formě humátů železa. Představitelem je *Siderocapsa Treubii*.

Poslední skupinu tvoří řasy a vyšší zelené rostlinstvo, které při fotosyntetické asimilaci využívají kyslíčkův uhlíkatý z uhlíkatu železa a vápníku. Při tom dochází k silné alkalizaci vody a vylučování železa nebo manganu.

Specifickou formou bakteriální činnosti je tvorba železitých rud. (V. J. Gutkevič 1928). Na tvorbě se podílejí bakterie z rodu *Gallionella* na př. *G. tortuosa*, nebo druh *Bacterium precipitatum*. Dosud není vyřešena otázka, jakým způsobem dochází v přírodě k tvorbě těchto rud.

F. Dorf (1934) a H. Beger (1933, 1937, 1944, 1966) rozdělují železité bakterie na 2 základní skupiny: Do první skupiny patří striktní autotrofní, vyskytující se v čistých vodách chudých na živiny, přijímající rozpuštěné železo dovnitř buňky a využívající energii uvolňující se jejich oxidací. Množství zoxidovaných látek bývá mnohokrát větší než obsah buňky a vylučuje se do prostředí. Patří sem druhy *Leptothrix discophora*, *L. echinata*, *L. lopholea*, *L. ochracea*, *L. trichogenes*, *Crenothrix polyspora*, *Clonothrix fusca*. Druhy *Siderocystis vulgaris*, *Ochrobium tectum*, *Mycobacterium clonotrichoides* ukládají železo do slizovitého obalu, *Gallionella ferruginea*, *G. minor*, *G. major*, *Siderophagus corneolus* tvoří inkrustovaná vlákna. *Siderobacter* div. sp., *Naumaniella catenata*, *N. minor*, *N. pigmaea* ukládají železo do buněčných stěn, *Siderococcus limoniticus* je vylučuje do prostředí.

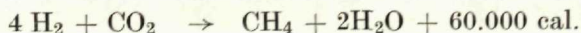
Druhou skupinu železitých bakterií podle těchto autorů tvoří druhy, které potřebují ke svému životu větší množství organických látek a proto se vyskytují ve vodách bohatších na živiny. Rozpuštěné železo přijímají dovnitř buňky a vylučované množství zoxidované formy bývá obvykle menší než obsah buňky. Vlákenné heterotrofní druhy *Leptothrix major*, *L. pseudovacuiolata*, *L. thermalis*, které se vyskytují i v našich minerálních

vodách, vylučují zoxidované železo vně buněk a vláken. Téměř ve všech námi vyšetřovaných vodách je přítomna *Siderocapsa major*, *S. Treubii*, *S. coronata* a *S. eusphaera*, tvořící železem inkrustované galerty. Ostatní heterotrofní druhy a to vláknité bakterie *Gallionella infurcata*, ukládající železo do pochvy a *Siderococcus communis*, vylučující železo vně do prostředí se dosud v těchto vodách nevyskytly.

Všechny jmenované druhy heterotrofních bakterií našich minerálních vod potřebují ke svému rozmnožování dostatek organických živin, které se buď vylučují z půdy do vody při jejím prostupu půdními vrstvami, nebo jsou obsaženy ve vodách, se kterými minerální voda přichází do kontaktu. Množství organických látek pak stimuluje nebo limituje jejich růst. V místech přísunu organických živin a dostatku železa, na př. na železných součástech, dochází k rozmnožování některých druhů. Odumíráním buněk při přemnožení se dostávají do vody další organické látky, které umožňují růst saprofytickým heterotrofům. Zmnožené železité bakterie tvoří nárosty na různých součástech železného potrubí, nárosty a vločky v nedokonale a zřídka čistěných akumulacích a rovněž i v lahvích naplněných minerální železitou vodou, v nichž při nedokonalém umytí zůstal na stěnách povlak organických látek. Filtrací minerálních vod se velké kolonie *Siderocapsy* a vlákna *Leptothrix* odstraní a sníží se nebezpečí tvorby nárostů v lahvích. Při oxidovatelnosti vody manganistanem draselným do 3 mg/l O₂ byly zjišťovány buňky *Siderocapsy coronaty* v množství do 10⁵, kolonie *Siderocapsy eusphaery* do 10⁴ v 1 ml. Vyšší obsah organických látek inhiboval jejich růst, takže buňky *Siderocapsy coronaty* se vyskytovaly maximálně v počtu 10⁴, kolonie *S. eusphaery* do 200 v 1 ml. V menším množství byla přítomna *Leptothrix thermalis*. Mezi rody *Siderocapsa* a *Leptothrix* byl pozorován antagonismus, neboť ve vodách s velkým množstvím *Siderocapsy* se vyskytovala *Leptothrix* ojedinele a naopak. Za přítomnosti manganu se může většina železitých bakterií podílet na oxidaci nižších forem manganu na vyšší.

Přeměna uhlovodíků

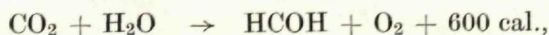
Přeměna uhlovodíků je umožňována t. zv. uhlovodíkovými mikroorganismy, které dokáží rozkládat nebo tvořit jednoduché nebo i složité uhlovodíky. Kultivace a určování jednotlivých druhů je velmi složitá a dosud málo probádána. V přírodě se vyskytují dvě navzájem se lišící skupiny. První skupinu tvoří převážně autotrofní druhy, které redukují uhlovodíky. Nejjednodušší je redukce kyslíčnicku uhličitého vodíkem za vzniku methanu nebo i vyšších uhlovodíků činností bakterií methanových, propionových atd. podle rovnice:



Dle W. E. Huttona a C. E. Zo Bella (1949) je optimální pH pro růst těchto mikrobů 6,6, rH 11,7. Částečná redukce kyslíčnicku uhličitého vodíkem může probíhat i v suspensích *E. coli* podle rovnice:

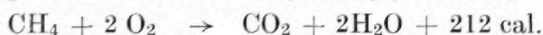


Bacterium oligocarophilum a *B. pantotrophum* dokáží jak redukovat kyslíčnick uhličitý na formaldehyd podle rovnice:



tak i proces opačný podle podmínek prostředí. Takové mikroby nazýváme fakultativními prototrofy.

Druhou skupinu tvoří heterotrofní bakterie, které rozkládají jednoduché i složité uhlovodíky, oxidací uvolňovanou energii využívají pro svůj metabolismus, uhlík k tvorbě protoplazmy. Nejjednodušší oxidační proces vyvolává *Bacterium methanicum*, které žije v minerálních substrátech, je-li v atmosféře přítomen methan a kyslík, jejichž vzájemnou reakci umožňuje dle rovnice:



Podobně jsou oxidovány i vyšší uhlovodíky této řady. Dle V. S. Butkeviče (1938, 1936) mají všechny tyto bakterie velký význam pro použití k mikrobiologickému výzkumu ložiskových plynů a nafty. Není vyloučeno, že je bude možno používat k odstraňování methanu v atmosféře dolů. Kromě methanu a ethanu mohou bakteriální oxidací podléhat i uhlovodíky s delším řetězcem uhlíkových atomů, t. j. uhlovodíky nafty, benzínu a pod. Přecházejí nejprve na nenasycené uhlovodíky, alkoholy, aldehydy, kyseliny, kyslíčník uhličitý a vodu. Nejenějšími rozkladači uhlovodíků jsou *B. fluorescens*, *B. pyocyanum*, *Mycobacterium album*, *M. rubrum*, *Bacterium aliphaticum*, schopné přijímat uhlík z hexanu, oktanu a parafinu. Všechny tyto procesy probíhají aerobně, nejintenzivněji za provzdušňování nebo za přítomnosti látek schopných přenechávat kyslík k těmto oxidačním procesům, např. jsou-li dusičnany nebo sírany redukovány denitrifikačními nebo desulfurikačními bakteriemi. Není-li dostatek kyslíku, neproběhne proces do konce.

Této rozkladné činnosti mikroorganismů se využívá i pro průmyslové účely. Tak se např. vyrábí vinný ocet z vína činností *Bacterium Schützembachii*, a *B. orleanense*, *B. xylinum* spolu s kvasinkami se používají k výrobě čajového kvasu. *Aspergillus niger* k výrobě kyseliny citronové a octové atd.

Podstatně složitější proces je rozklad celulosy činností druhů *Bacterium ferruginea*, *Spirohaeta cytophyga*, *Cytophaga aurantiaca*, *C. rubra*, *C. tenuissima* a j., nebo rody *Cellvibrio*, *Cellfalciculla*, *Cellulomonas*. Pentosan a pektiny rozkládají aerobní bakterie *B. mesentericum*, *B. subtilis*, z hub *Mucor sp.* Mnohé bakterie dokáží oxidovat i sloučeniny aromatické řady na př. *Bact. benzoli*, oxidující benzen, toluen a xylen, jiné jsou schopny oxidovat fenoly, metakresoly, naftalén, antracén, fenantrén. O chemismu oxidace není mnoho známo, pouze to, že se nejsnáze oxidují postranní řetězce, potom dochází k rozpadu jádra za vzniku uhlovodíků s jednoduchým řetězcem. Při dobrém průběhu oxidace za dostatku kyslíku jsou konečnými produkty kyslíčník uhličitý a voda. Mikrobiologii hlubinných vod z naftových oblastí se zabývali T. L. Ginzgurg—Karagičeva (1926), E. Gahl—B. Anderson (1928), Zo Bell E. C. (1958), u nás M. Dostálek, M. Spurný a R. Květ v letech padesátých a šedesátých.

Hygienicky významné mikroorganismy

Druhou daleko probádanější skupinu bakterií podzemních vod tvoří bakterie *alochtonní*, t. j. mikroby, které se dostaly do pitné i minerální vody sekundárně, hlavně průsakem povrchových vod do zdroje při jeho nedokonalém zajištění. Jde převážně o bakterie heterotrofní, které potřebují k přežívání a rozmno-

žování dostatek organických látek, hlavně bílkovin a vitaminů. Ve vodách chudých na živiny nemohou přežít. Z hygienického hlediska jsou velmi významné, neboť některé z nich mohou způsobovat vážná onemocnění, jiné jsou důležitými indikátory fekálního znečištění vody a umožňují posouzení její vhodnosti pro zásobování obyvatelstva i potravinářského průmyslu.

V podzemních vodách se vyskytují alochtonní bakterie převážně čeledi *Enterobacteriaceae* a *Pseudomonadaceae*, řidčeji *Micrococcaceae* a *Bacillaceae*. Mnohé z nich jsou neškodnými saprofyty a ovlivňují pouze počet psychrofilních a mezofilních zárodků. Bakterie čeledi *Enterobacteriaceae* jsou gramnegativní, nesporulující tyčinky, pohyblivé i nepohyblivé, rostoucí na jednoduchých živných půdách, redukuje nitráty na nitrity, dávají negativní oxidázovou reakci, rozkládají cukry, čímž se jednotlivé druhy navzájem liší. Pro určování rodů jsou nejužívanější 3 klasifikační schemata a to dle R. S. Breeda a kol. (1957), W. H. Ewinga (1960), F. Kaufmanna (1954). Bližší určování a fyziologii jednotlivých druhů této čeledi popsal J. Sedlák—H. Rische (1969). Určování rodů dle makroskopického posouzení kolonie je při dnešních znalostech nemožné, nezáleží však na tom, kterého klíče uijeme. Do čeledi *Enterobacteriaceae* patří velmi nebezpečné pathogenní mikroby, způsobující tyfus a dyzenterii, *-Salmonella* a *Shigella*. V podzemních vodách byly zjištěny ojediněle. Pro vyšetřování pitných a minerálních vod jsou nejvýznamnější skupinou koliformní mikroby, považované za nejdůležitější indikátory fekálního znečištění. Tyto bakterie žijí paraziticky v zažívacím traktu zvířat i lidí a jejich výskyt ve vodě ukazuje na přímý kontakt s fekáliemi. Mezi koliformní mikroby se řadí *Escherichia coli* typ I a II, *E. Freundii* typ I, přechodný typ *E. intermedia* II, *Aerobacter (Enterobacter) aerogenes* I a *A. cloacae*, typ II. Určování do rodů se provádí alespoň na základě krátkého testu MVIC, který je součástí jednotných mikrobiologických metod RVHP (J. Häusler—J. Pokorný 1965). Bližší údaje o fyziologii, vyšetřovací technice i výskytu těchto mikrobů v minerálních vodách je uvedeno v závěrečné zprávě autorky (L. Švorcová 1971b).

V připravované nové normě pro pitné vody bude uvedeno i směrné číslo pro výskyt enterokoků, které jsou považovány za indikátory čerstvého fekálního znečištění. Enterokoky jsou ze všech mikrobů střevního traktu nejméně odolné vůči vlivům vnějšího prostředí, a ve vodě přežívají pouze krátkou dobu. Mezi enterokoky vyskytující se ve vodách jsou řazeny druhy *Streptococcus faecalis*, *S. liquefaciens*, *S. zymogenes*, *S. durans*. Mohou se mezi nimi vyskytovat i pathogenní kmeny.

Ve zvířecích i lidských výmětech se mohou vyskytovat i anaerobní sporující klostridia, hlavně druhy *Clostridium Welchii* a *C. perfringens*, a tudíž je třeba i tyto mikroby považovat za indikátory fekálního znečištění. Jejich přípustné množství však dosud nebylo normou vymezeno. Klostridia mohou ve formě spor ve vodách dlouho přežít a tudíž mohou indikovat kontaminaci vody staršího data.

Někteří autoři považují za indikátor fekálního znečištění i druh *Lactobacillus bifidus*. Ve vodách se mohou vyskytovat i původci hnisavých onemocnění rodů *Staphylococcus* a *Streptococcus*. Jejich stanovení je důležité hlavně při vyšetřování vod z bazénů. Vůči chloru jsou značně resistantní. Hnisavá onemocnění vyvolává i *Pseudomonas aeruginosa* a *P. fluorescens*, a proto je přesné určení těchto druhů velmi důležité.

Kromě stanovení patogenních mikrobů a indikátorů fekálního znečištění se ve vodách běžně stanoví celkový počet mikrobů při kultivaci na masopeptonovém agaru, a to *psychrofilů* při teplotě 20 °C a *mezofilů* při teplotě 37 °C. Jejich vyšší počet ukazuje na možnost přítomnosti indikátorů fekálního znečištění, příp. i podmíněně patogenních nebo patogenních mikrobů.

V poslední době se stále více zavádí přímé počítání živých i mrtvých mikrobů v kómrkách za živa nebo po filtraci membránovým filtrem ve fixovaném barveném preparátě. Přímým počítáním mikrobů se lze přiblížit skutečnému počtu, zvláště ve vodách s malým obsahem organických látek. Při kultivaci na masopeptonovém agaru nebo na želatině rostou pouze ty druhy, které vyžadují pro svůj metabolismus organické látky, organismy ostatní, mající jiné nároky se nezachytí. Výsledek se zakresluje dále tím, že jedna kolonie na živné půdě nemusí vyrůst z jedné buňky, nýbrž z mikrokolonie. Mezi kultivační a mikroskopickou metodou se rozdíl snižuje při větším znečištění vody. Dle I. Daubnera (1967) je mikroskopicky zjištěný počet v odpadních vodách 26×, v povrchových vodách 23× až 100×, v čisté povrchové vodě horního toku Uralu až 1900× větší. Výhodou mikroskopického rozboru je rozlišení živých a mrtvých buněk i přímé morfologické rozlišení mikrobů.

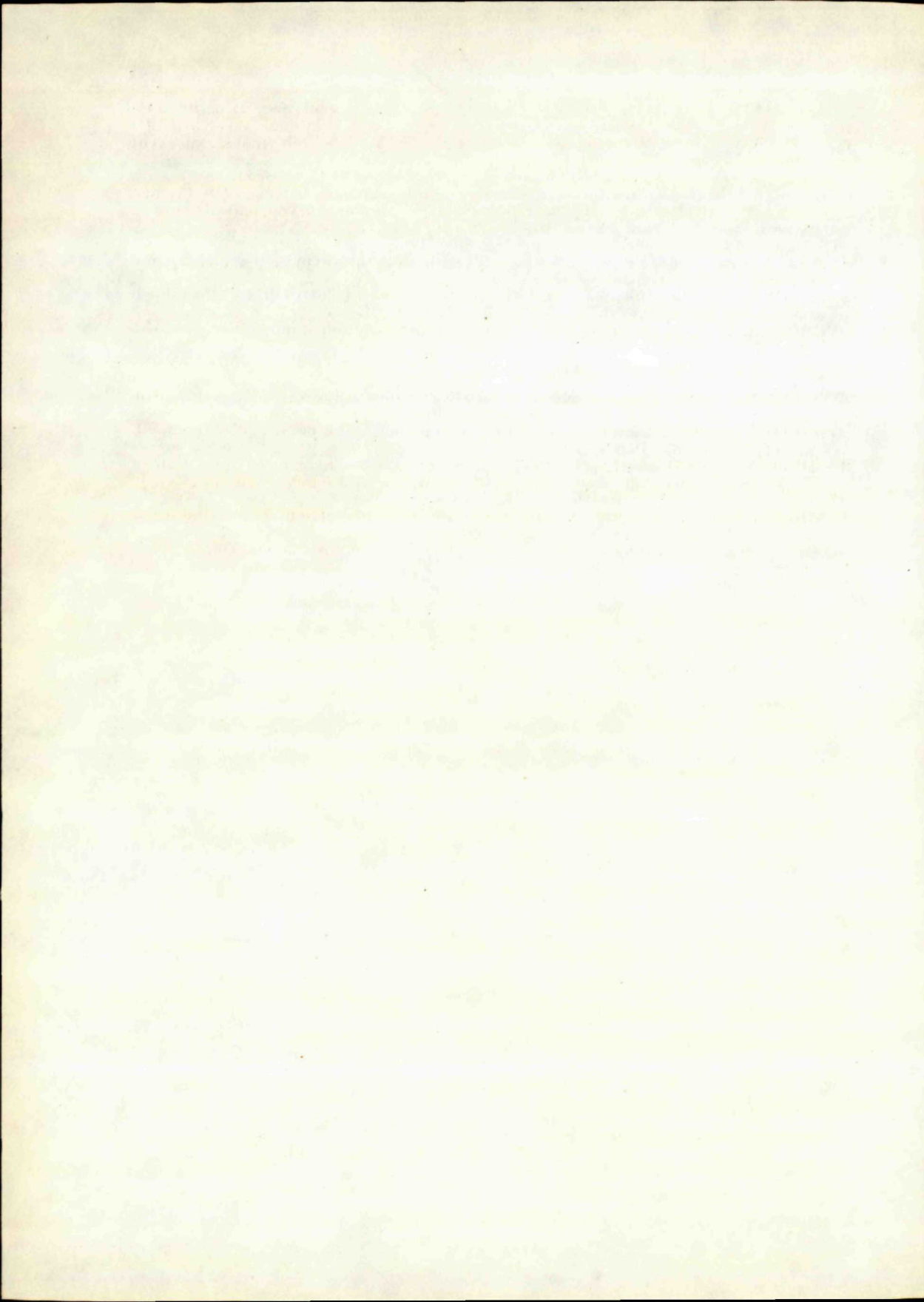
Pro mikrobiologickou analýzu je důležité správné odebrání a uchovávání vzorku a jeho včasná doprava k rozboru. Způsob a místo odběru určí mikrobiolog podle cíle práce a místní situace. Vzorky se odebírají do sterilizovaných lahvíček nejlépe se zabroušenou zátkou v množství 200 až 1000 ml podle rozsahu rozboru. Lahvička se otevírá těsně před odběrem, není dovoleno dotýkat se hrdla nebo zátky, není přípustné zátku odložit. Zátka se drží zábrusem dolů. Po uzátkování se zátka opět překryje staniolovou fólií. Vodu z vodovodního kohoutu je třeba nechat 2–3 min odtéci, kohout před odběrem opálit. Vzorky je nutno dopravit v době co nejkratší do laboratoře. Vzorky se mají zpracovat do 2 hodin po odběru, není-li to možno do 6 hod, v krajním případě nejpozději do 24 hod. V tomto případě je nutno při transportu udržovat teplotu vzorku 4 °C.

Literatura

- BAARS, K. 1930: Over sulfate reductiv door bacterien (Delft) W. D. Meinema, Holland.
- BEERSTECHEER, E. 1957: Neftjaja mikrobiologia, GNT Leningrad.
- BEGER, H. 1933: Biologie der Manganfällung durch Eisenbakterien. Gas u. Wasserfach. (Berlin) 81,3, s. 35.
- BEGER, H. 1937: Biologie der Eisenbakterien, Gas u. Wasserfach. (Berlin) 80, S. 779–84.
- BEGER, H. 1944: Die Eisenorganismen Ber. d. deutsch. Bot. Gesl. (Berlin) 62, 11, 12, 61.
- BEGER, H. 1966: Leitfaden der Trink- und Brauchwasserbiologie, Jena, G. Fischer, 360p.
- BEJERINCK, M. W. 1895: Über Spirillum desulfuricans als Ursache von Sulfatreduktion. Zentr. Bakt. Abt. II, (Berlin), 49, s. 104.
- BREED, R. S.—MURRAY, F. G. D.—SMITH, N. R. 1957: Bergeys Manual of Determinative Bacteriology, VII Ed. Baltimore. The Williams Co., 1094p.
- BUTKEVIČ, V. S. 1928: Obrazovanie morskich železo margancevych otloženij i učastvujuščije y nem mikroorganizmy. Tr. Mors. nauč. inst. 3.
- BUTKEVIČ, V. S. 1936: Bakterialnoje naselenije Barenovo morja, Moskva, Jubil. zb. Perseja.
- BUTKEVIČ, V. S. 1938: Bakterialnoje naselenie morskich vod v vysokoširotnych arktičeskich oblastjach. Dokl. Akad. nauk., Moskva, 19 No. 8,651.
- ČSN 83 0611 21. 4. 1964: Pitná voda. Praha, Úřad pro normalizaci.
- DAUBNER, I. 1967 Mikrobiológia vody, Bratislava, SAV, 462s.
- DORFF, P. 1934: Die Eisenorganismen, Pflanzenforsch. (Jena). H. 16-Kolkwitz, G. Fischer.
- DOSTÁLEK, M.—SPURNÝ, M. 1956: Kultivační charakteristiky desulfurikačních bakterií z naftových ložisek. (Čs. Mikrobiol. (Praha) s. 158.
- DOSTÁLEK, M.—KVĚT, R. 1964: Utilisation of the Osmotolerance of Sulfate — Reducing Bacteria in the Study of the Genesis of Subterranean Waters. Folia Microbiol. (Praha), Nr. 9 s. 103–114.
- EWING, W. H. 1960: Enterobacteriaceae, Biochemical. Methods of Group Differentiation, Us. Dep. of Healt. Educ. (Atalanta) 30s.

- FJODOROV, V. M. 1952: Mikrobiologie. Přír. nakl. Praha, s. 326.
- GAHL, R.—ANDERSON, B. 1928: Sulphate reducing bacteria in California oil waters. Zbl. Bakter. (Berlin) 1,73, s. 331—38.
- GINZBURG—KARAGIČEVA, T. L. 1926: Mikrobiologičeskoje issledovanije sernosolenných vod Apšeronu. Azerbejč. neft. chozj. (Baku), 6,39.
- HÄUSLER, J.—POKORNÝ, J. 1965: Jednotné mikrobiologické metody rozboru vod. Vodní hosp. (Praha), 6,7, Zvláštní příloha.
- HUTTON, W. E.—ZO BELL, C. E. 1949: The Occurrence and Characteristic of Methan oxidizing Bacteria in Marine Sediments. J. Bact. 58,4.
- CHOLODNÝJ, H. G. 1926: Die Eisenorganismen. G. Fischer. Vrl. (Jena) Planta Arch. Wiss. Bot. 8.
- CHOLODNÝJ, H. G. 1953: Železobakterii, Moskva, Izd. Ak. Nauk SSSR.
- ISAČENKO, B. L. 1914: Issledovanija nad bakterijami Severnogo, ledovitogo okeana., Murmansk, Tr. n. Prom. Exp. 1906 (Petrograd)
- ISAČENKO, B. L. 1925: O bakterialnych processach v Azovskom i Černom morjach Moskva, Vses. sjezd. gydrol.
- ISAČENKO, B. L. 1937: Mikrobiologičeskie issledovanija morej SSSR (1917—1937). Mikrobiol. (Moskva) Nr. 6,964.
- IVANOV, M. V. 1957: Rol' mikroorganizmov v obrazovanii otloženij sery v serovodorodnych istočnikach sergievskich mineralnych vod Mikrobiol. (Moskva), 3,26.
- IVANOV, M. V. 1959: Izučenie intenzivnosti processa krugovorota sery v ozerach pri pomošči radioaktivnoj sery S³⁵, Tr. VI. sovešč. probl. biol. vnutr. vod (Moskva), Izd. AN SSSR.
- KAUFMANN, F. 1954: Entebacteriaceae, Kopenhagen. E. Munksgaard.
- KELETI, J. 1960: Problematika dočičenskej methemoglobinémie v Československu, Čs. hygiena (Praha) Nr. 5, s. 152.
- KUZNECOV, S. I. 1949: Primenenije mikrobiologičeskich metodov k izučeniju organičeskogo veščevstva v vodojemach, Mikrobiol. (Moskva), 3,18.
- KUZNECOV, S. I. 1952: Rol mikroorganizmov v krugovorote veščestv v ozerach, Moskva, Izd. AN SSSR.
- KUZNECOV, S. I.—SOKOLOVA, G. A. 1960: Nekotoryje dannyje po fiziologii Tio-bacillus thioparus, Mikrobiol. (Moskva) 29,2.
- KUZNECOV, S. I.—IVANOV, M. V.—LJALIKOVA, N. N. 1962: Vvedenije v geologičeskiju mikrobiologiju. Moskva, Izd. AN SSSR.
- KUZNECOV, V. V.—ROMANENKO, V. I. 1963: Mikrobiologičeskoje izučenie vnutrennich vodojemov. Lab. rukov. Moskva, Izd. AN SSSR.
- KUZNECOV, S. I. 1957: Izučenie količestvennovo soderžanija bakterij v podzemnych vodach neftjannyh mestoroždenij, Mikrobiol. (Moskva) 26,2.
- KUZNECOV, S. I. 1963: Značenie bakterij vstanavljajuščich sulfaty pri korozii metaličeskogo oborudovanija. Tru. konf. po korozii pri inst. fyz. chim. AN SSSR.
- KVĚT, R. 1971a: Über die Anregung der Sulfatreduktion in Sulfatwässern. Erdöl-Erdgas Z. (Wien), 87, H. 7, S. 212—213.
- KVĚT, R. 1971b: Zur Genese der Schwefelwasserstoffwässer von Bad Smrdáky. Čas. Miner. Geol. (Praha), 16, S. 133—145.
- KVĚT, R. 1973: K probleme genезisa serovodoroda prirodnych vod. Geochimija (Moskva), N. 4, S. 625—628.
- KVĚT, R.—DOSTÁLEK, M. 1964: Geomikrobiologie v geologickém a hydrogeologickém průzkumu. Geol. Průzk. (Praha), 6, Č. 10, S. 314.
- MUČHA, V.—KAMENSKÝ, P.—KELETI, J. 1964: K otázke vzniku a prevencie alimentarnej dusičnanovej methemoglobinémie dočičiat. Lék. listy (Bratislava) 44, s. 457.
- POKORNÝ, J.—POKORNÁ, V. 1963: Příspěvek k výskytu fosfobakterií v povrchové vodě, Čs. hygiena (Praha), 8, s. 527.
- POSTGATE, J. R. 1951a: The reduction of sulphur compounds by Desulfovibrio desulfuricans, J. gen. Microbiol (London), 5, s. 725-738.
- POSTGATE, J. R. 1951b: Growth of Sulphate-reducing Bacteria in Suphatfree media, Research 4,189.
- POSTGATE, J. R. 1951: On the Nutrition of Desulphovibrio desulfuricans, J. Gen. Microbiol. (London) 5, s. 714—724.
- POSTGATE, J. R. 1965: Recent Advances in the Study of the Sulfate Reducing Bacteria. Bacterol. Review (New York), Vo. 29, Nr. 4, s. 425—41.

- PRINGSHEIM, E. G. 1949: Iron Bacteria. Biol. Rev. Comb. Phil. Soc. 24, p 200—45.
- RAZUMOV, A. S. 1932: Prjamoj metod učeta bakterij v vodě, Mikrobiol (Moskva) 1,131.
- RAZUMOV, A. S. 1962: Mikrobiálnyj plankton vody. Tr. Vses. Hidrobiol. obšč. (Moskva) 12,60.
- RODINA, A. G. 1965: Metody vodnoj mikrobiologii, Moskva. Izd. AN SSSR.
- SEDLÁK, J.—RISCHE, H. 1969: Enterobacteriaceae-Infektionen, Leipzig VEB Thieme.
- SPURNÝ, M.—DOSTÁLEK, M. 1956: Mikrobiologie hlubinných vod naftonadejných oblastí. Práce Úst. naft. Výzk. (Brno) č. 26—30, s. 59—84.
- STÁRKA, J. 1959: Fyziologie a biochemie mikrobů, Praha, SPN, 491s.
- SYMON, K. a kol. 1963: Etiologija, patogenéz i profilaktika piščevoj methemoglobinemii u grudnych detej. Gigiena (Moskva), 28,7.
- ŠVORCOVÁ, L. 1971a: Kultivace desulfurikačních mikrobů a jejich výskyt v minerálních vodách. Manuskript, Výzk. úst. balneolog. Mariánské Lázně.
- ŠVORCOVÁ, L. 1971b: Studium výskytu koliformních mikrobů v minerálních vodách, Manuskript Výzk. ústavu balneol. M. Lázně.
- ŠVORCOVÁ, L. 1973a: Výskyt desulfurikačních mikrobů v minerálních vodách, Vodní hosp. (Praha) č. 4 (v tisku)
- ŠVORCOVÁ, L. 1973b: Vorkommen von Sulfatreduzierender Mikroben in Mineralwässern. Zschr. f. All. Mikrobiol. (Berlin, Nr 2/im Druck)
- ŠVORCOVÁ, L. 1973c: Mikrobiální znečištění minerálních vod a příčiny jejich kontaminace, Fyz. věstník (Praha), v tisku.
- TEMPLE, K.—DEHLCAMPS, E: 1953: Autotrophic bacteria and the formation of acid in bituminous coal mines. Appl. Microbiol (London), 1,5.
- VINOGRADSKIJ, C. H. 1898: Über die Eisenbakterien, Bot. Ztg.
- VINOGRADSKIJ, C. H. 1922: Eisenbakterien als Anorgoxydaten. Zbl. f. Bakteriol, (Berlin) II Abt. 57.
- ZO BELL, C. E. 1958: Ecology of sulphate Reducing Bacteria. Prod. Mont. Vol. 22, Nr. 7, p. 12—29.



Řasová vegetace pramenů

Petr Marvan*

Abstract. In the article a brief outline of specific living conditions in the biotopes at the boundary of groundwaters and surface waters is given. Discussed are also factors controlling formation of their algal assemblages and of processes, by means of which these assemblages may affect chemical composition of waters.

Studium struktury a funkce společenstev organismů v pramenech patří k velmi zajímavým kapitolám hydrobiologie. Podzemní vody nejsou jistě nijak lákavým životním prostředím pro živočišné (tím méně pak pro rostlinné) organismy a útočiště v nich našel jen nepatrný zlomek všech druhů osidlujících Zemi. V pramenech se podzemní voda dostává do styku s atmosférou a tím se velmi podstatně mění podmínky pro uplatnění životních procesů. To nejdůležitější, co zde může přistoupit, je fotosynthesa, proces, který má klíčový význam v látkové a energetické bilanci většiny povrchových ekosystémů. Biocenozy pramenů se tím řadí z biologického hlediska již mezi biocenozy povrchových vod, nieméně jak jejich druhové složení, tak celkový ráz biologických procesů je zde ještě často velmi výrazně ovlivňován chemickým složením, příp. fyzikálními vlastnostmi vyvěrající podzemní vody.

Je pochopitelné, že pozornost biologů se zaměřovala zejména na biotopy s extrémně vysokou hodnotou nějakého biologicky důležitého faktoru (koncentrace určité látky, teploty apod.), které jsou z taxonomického, ekologického i ryze fyziologického hlediska nejzajímavější. U nich lze očekávat nejvýraznější vliv na druhovou skladbu biocenoz. Charakteristickým doprovodným jevem takovýchto extrémních biotopů je snížená druhová diversita; neobvyklé životní podmínky je schopno snášet jen několik málo druhů, tím však rozvoj druhů, které tuto schopnost mají, není brzděn konkurencí a tyto organismy pak často dosahují velmi silného rozvoje. V krajním případě může dojít k masovému rozvoji třeba i jen jediného druhu. Pěkným příkladem extrémního stanoviště jsou mikrobiotopy na lokalitě „Soos“ u Františkových lázní s neobvykle nízkým pH (až pod 1), které osidlují pouze 3 autotrofní organismy, *Chlamydomonas appplanata* var. *acidophila* a 2 další druhy acidobiontních bičíkovic z třídy *Euglenophyceae* (B. Fott 1956). Podobně bývá druhové spektrum organismů obývajících prameny zúženo při vysokém obsahu sirovodíku, při vysoké celkové koncentraci solí, v termálních pramenech, u vod se zvýšeným obsahem železa nebo jiných, pro většinu organismů vysloveně toxických iontů. Nežřídka se setkáváme i s případy, že určitý druh je vázán svým rozšířením pouze na určitý typ extrémního biotopu

* Hydrobotanické oddělení Botanického ústavu ČSAV, Mendlovo nám. 1, Brno

a není vůbec schopen existence (či alespoň se prakticky vůbec neuplatní v konkurenci) na stanovištích v běžných typech vod. K takovým patří vedle zmíněných acidobiontů některé sinice termálních vod, třeba *Mastigocladus laminosus* nebo *Phormidium laminosum*. Podobně je na minerální prameny a termální vody vázán výskyt rozsivek *Achnanthes grimmei* a *A. gibberula*, v pramenech na Slovensku žije při velmi vysokém obsahu volného kyslíčnicku uhlíčitého *Oscillatoria carboniciphila* (S. Prát 1956), specialisovaná pouze na tento typ vod, apod.

U termálních pramenů jsou to zejména některé druhy sinic, které jsou schopny žít i při velmi vysokých teplotách — často vysoko nad hranicí, při níž v protoplasmě těl jiných organismů dochází již ke koagulaci bílkovin (J. Copeland 1946, R. Brabez 1941, F. Gessner 1955). Vůbec nejvyšší hodnotu uvádí J. Copeland (l. c.) na základě studia vegetace yellowstonských zřidel: 85 °C. Tato hodnota značně převyšuje údaje o horní hranici výskytu sinic odvozené při studiu termálních vod jiných oblastí (cca 65–70 °C) a vyžaduje ověření. Řasy z jiných taxonomických skupin jsou naproti tomu sotva schopny vegetovat již při teplotách vyšších než cca 50 °C. Relativně nejdolnější zástupce nacházíme mezi zelenými řasami (*Chlorophyta*) a rozsivkami (*Bacillariophyceae*). Jejich termorezistence je v porovnání se sinicemi podstatně nižší a vazba výskytu na termální vody podstatně slabší. Mezi rozsivkami není např. znám jediný zástupce, jenž by nebyl schopen existence při běžných teplotách povrchových vod (F. Hustedt 1937–1939) a hojný výskyt některých druhů v termálních vodách je patrně podmíněn jinými faktory než samotnou teplotou (chemismem, vyloučením konkurence méně termorezistentních druhů). Horní teplotní mez výskytu leží ostatně u této skupiny řas patrně níže, než se běžně v literatuře uvádí (dle Hustedta, l. c., již při 40 °C).

V odtoku termálních pramenů můžeme často pozorovat význačnou zónaci společenstev řas, podmíněnou postupnou změnou životních podmínek a provázející vlastně „vznik“ povrchové vody z podzemí. Sled společenstev indikuje postupné změny vlastností vody, jejich organismy však současně svou životní činností i významně napomáhají stírání rozdílů mezi specifickým chemismem vyvěrající vody a více či méně standardním zastoupením iontů v povrchových vodách. Připomeňme si činnost sírných bakterií nebo oxidaci dvojmocného železa železitémi bakteriemi. V obou případech jde o chemosyntézu, tedy proces nevyžadující sepětí s fotochemickou reakcí a nastupující tedy často již v podzemí, jsou-li pro něj splněny ostatní nutné podmínky. Ještě účinněji mohou působit změny v chemismu vody autotrofní organismy svou fotosyntetickou činností. Podrobně byly studovány zejména zásahy rostlin do systému kyselina uhlíčitá — vápník, vedoucí k biogenní dekalifikaci vody. Podílejí se na ní mnohé druhy řas, jako např. druhy r. *Vaucheria*, *Oocardium*, *Rivularia* nebo *Chara*, mezi nimi i řada úzce specializovaných druhů, vyskytujících se pouze ve vodách s vysokým obsahem hydrouhličitanu vápenatého. Mnohé řasy mají schopnost osidlovat i takové biotopy, na nichž je výskyt jiných autotrofních organismů vyloučen (např. pro nevhodnost substrátu nebo vysokou teplotu); velmi důležitou roli však hrají při tvorbě travertinů i na stanovištích, kde již k nim přistupují mechorosty a jiné vyšší rostliny. (S. Prát 1929, 1960, S. Wallner 1935, S. Prát—J. Hamáčková 1936, S. Prát—J. Hamáčková—J. Volko—Starohorský 1934).

Podobně spolupůsobí mnohé organismy při tvorbě sraženiny hydroxidu železitého nebo sloučenin manganu. Nepřímo do toho procesu zasahují vlastně všechny rostliny osidlující biotopy s vyšším obsahem Fe nebo Mn ve vodě (produkce kyslíku, vzrůst pH vody, provázející oděrpávání kyslíčnicku uhličitého). Zvláště bezprostřední je účast na tomto pochodu u železitých bakterií, vedle nich však i u mnohých zelených vláknitých řas a barevných (nebo i bezbarvých) bičíkoveců různé taxonomické příslušnosti, u nichž dochází na povrchu buněčných stěn, schránek nebo slizových obalů k tvorbě žluto- až červenohnědých, zpravidla železitých inkrustací. Jiné druhy řas naproti tomu jeví afinitu k jinému prvku, jehož sloučeniny se ukázaly rovněž jako vhodný materiál pro stavbu ochranných buněčných obalů — křemíku. Patří k nim zejména rozsivky, u nichž křemičitý skelet skořápky může tvořit až 50 % celkové sušiny buněk. Tato skupina řas je v mnohých pramenech velmi silně zastoupena a v období masového rozvoje může vyvolat velmi podstatné snížení koncentrace křemičitanů ve vodě.

Méně výrazné, nicméně rovněž významné je ovlivnění koncentrací některých stopových prvků. Schopnost jejich hromadění v biomase (nebo alespoň povrchové sorbce) je vlastně společnou vlastností všech organismů. Některé z kumulovaných prvků jsou pro život zcela nezbytné nebo alespoň výrazně stimuluji růst a vývoj organismu (např. V, Mo, Zn, Cu, Co), jiné jsou hromaděny, aniž by byly pro organismus potřebné (např. Au, U). Jejich koncentrace v objemové jednotce biomasy mohou o několik řádů převyšovat koncentrace prvků v okolním vodním prostředí. Závislost mezi oběma těmito veličinami je však velmi složitá a je i u jednoho a téhož druhu ovlivňována celou řadou faktorů (např. teplotou, pH, formou, v níž je prvek přítomen v roztoku, stářím a fyziologickým stavem organismu apod.). Zvýšená pozornost je v poslední době věnována zejména kumulaci některých radioaktivních prvků v biologických materiálech.

Pozornosti biologa zasluhují i prameny, jejichž chemické složení není tak nápadně odlišné od složení povrchových vod (alespoň posuzováno podle zastoupení hlavních kationtů a aniontů). Vazba určitých druhů na takovéto biotopy je daleko méně výrazná, zvláště pokud jde o prvky řasové vegetace: osidlují je druhy, vyskytující se i v níže položených úsecích tekoucích vod, pokud v nich nedošlo ještě k zhoršení životních podmínek v důsledku znečištění. O jejich výběru rozhoduje celá řada známých a patrně ještě větší počet neznámých faktorů. Důležitou roli hraje již samotný typ pramene, rychlost proudění, charakter dna, osvětlení — tedy faktory rozhodující o výběru druhů i na jiných biotopech tekoucích vod. S jinými společenstvy se setkáváme v limnokrenních pramenech, s jinými v proudící vodě reokrenů, opět s jinými v mokřadních pramenech nebo na prýštivých skalách, kde např. bude zpravidla zastoupena celá řada aerofilních druhů vyhledávajících trvale vlhké biotopy (F. Hustedt 1945). Podobně mají důležitý vliv rozdíly v chemismu vody. V pramenech se slabě mineralisovanou vodou lze očekávat výskyt jiných řasových společenstev než v tvrdších vodách s vyšším pH. Dílčí poznatky o závislosti výskytu některých druhů na pH vody (ovlivňujícím např. nabídku anorganického zdroje uhlíku), proudění, salinitě vody jsou známy a je možno jich v mnohých případech využít k bližší charakteristice životních podmínek — tedy k indikaci vlastností pramenných vod. Nicméně existence druhů vázaných svým rozšířením výlučně jen na prameny,

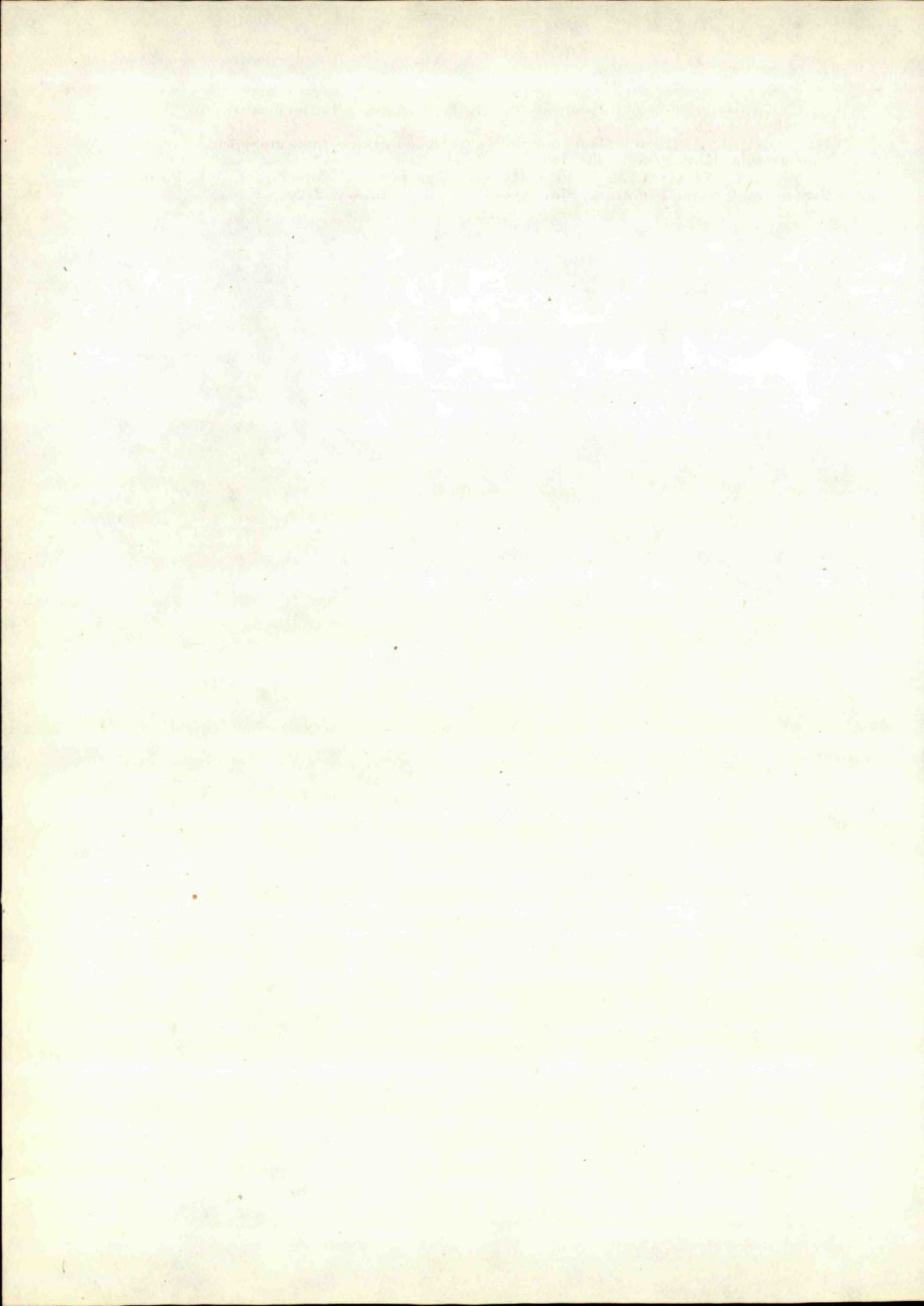
tedy druhů, které by bylo možno pokládat za typické krenobionty, je u řas (na rozdíl od živočišných zástupců) velmi problematická. Přesto se i u pramenů (a podobně i výtoků důlních vod, studní apod.) setkáváme s případy masového rozvoje jednoho nebo několika málo druhů a s relativně úzkým druhovým spektrem doprovodných řas, tedy s poměry charakterisujícími extrémní biotopy. Do jaké míry při tom hraje roli jen ztížená možnost zanesení zárodků jiných druhů nebo jde-li o selekční vliv pramenné vody (např. již zmíněného obsahu stopových prvků), je těžko říci. Analýza příčin vyžaduje především soustavné registrace biocenoz pramenů, provázené podrobnými chemickými analýzami a záznamy o ostatních podmínkách výskytu.

Pro biologa jsou prameny mimořádně vhodným objektem k studiu různých produkčně-biologických otázek, látkové a energetické bilance mezidruhových vztahů apod. Tak např. Silver Springs na Floridě sloužily jako jeden z prvních objektů sledování složek biologické produkce (H. T. Odum 1957). Atraktivní je u těchto biotopů zejména relativní stálost mnohých životních podmínek (zejm. teplotních a nutričních). To už je ovšem ryze biologická problematika. I tak má však hydrogeolog a biolog širokou sféru společných zájmů, jejichž řešení by zasluhovalo co nejtěsnějšího pracovního sepětí.

Literatura

- BRABEZ, R. 1941: Zur Kenntnis der Algenflora des Franzensbader und Sooser Thermenbereiches. Beih. bot. Centralbl., 61: 137–236.
- COPELAND, J. 1936: Yellowstone thermal Myxophyceae. Ann. New York Acad. Sci., 36: 1–232.
- FOTT, B. 1956: Flagellata extrémně kyselých vod. Preslia 28: 145–150.
- FOTT, B. 1967: Sinice a řasy. 2. vyd., Praha, Nakl. ČSAV, 518p.
- GESSNER, F. 1955: Hydrobotanik I. 1. Auflage, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 517p.
- GESSNER, F. 1959: Hydrobotanik II. 1. Auflage, Berlin, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, 701p.
- HANSGIRG, A. 1884: Beiträge zur Kenntnis der böhmischer Thermalalgenflora. Österr. Bot. Zeitschr. 34: 276–284.
- HUSTEDT, F. 1937–1939: Systematische und ökologische Untersuchungen über die Diatomeen-Flora von Java, Bali und Sumatra. Arch. Hydrob. Suppl., 15: 131–171, 187–295, 393–506; 16: 1–151, 274–394.
- HUSTEDT, F. 1945: Diatomeen aus den Seen und Quellgebieten der Balkanhalbinsel. Arch. Hydrobiol. 40: 867–973.
- ODUM, H. T. 1957: Trophic structure and productivity of Silver Springs, Florida. Ecological Monographs, 27: 55–112.
- PETERSEN, J. B. 1946: Algae collected by E. Hutten on the Swedish Kamtschatka-expedition 1920–1922, especially from hot springs. Kgl. Danske vidensk. Sels. Biol. Med., 20: 1–122.
- PRÁT, S. 1929: Die Vegetation der kohlenensäurehaltigen Quellen. Arch. Protistenk., 68: 415–421.
- PRÁT, S. 1929: Studie o biolithogenesi. Vápnité řasy a Cyanophyceae a jejich význam při tvoření travertinů. 1. vyd. Praha, Nákladem české akademie věd a umění, 187p.
- PRÁT, S. 1949: Vegetace v silně kyselých vodách a regenerace železitých slatin. Preslia 27: 225–233.
- PRÁT, S. 1956: Zur Physiologie der Mineral- und Thermalwasservegetation. Hydrobiologia 8: 328–364.
- PRÁT, S.—HAMÁČKOVÁ, J. 1936: Vegetace a chemické složení termálních pramenů ve Sklenných Tepličích. Věst. balneol. a klimat. spol. čsl. 15: 223–227.
- PRÁT, S.—HAMÁČKOVÁ, J.—VOLKO—STAROHORSKÝ, J. 1934: Slovenské minerální prameny a travertiny, Sborník MAP 8, 5: 1–19.

- WALLNER, J. (1935): Zur Kenntnis der Kalkbildung bei Batrachospermum. Arch. Hydrobiol., 28: 455p.
- WHITFORD, L. A. (1956): The communities of algae in the springs and spring streams of Florida. Ecology 37: 433—442.
- ZELINKA, M.—SLÁDEČEK, V. 1964: Hydrobiologie pro vodohospodáře. 1. vyd. Praha, Stát. nakl. techn. literatury, Slov. vydav. techn. literatury, 212p.



Fauna podzemních vod

Jaroslav Rosol*

Abstract. In the article is briefly summarized some information on the fauna from groundwaters, its living conditions, the influence of physical and chemical factors and processes through which these organisms may interfere with the balance of the organic substances in groundwaters.

Zabýváme-li se studiem podzemních vod, nutně časem vyvstane otázka, zda a jakým způsobem ovlivňuje chemické složení těchto vod druhovou skladbu, případně kvantitativní stavy živočišných asociací, osidlujících podzemní biotopy. Je známo, že v povrchových vodách, např. některé druhy měkkýšů vyžadují přítomnost vápníku, jiné organismy naopak nesnášejí přítomnost některých iontů a pod., jistá analogie by proto měla platit také pro podzemní organismy.

Rovněž tak při studiu chemismu podzemních vod se dostaneme k otázce, jakým způsobem může být živými organismy ovlivňován např. koloběh organických nebo jiných látek v nich obsažených. Je patrné, že oba problémy spolu úzce souvisí.

Značná část organických látek, které nacházíme v podzemních vodách, vzniká přímo v podzemí činností živých organismů, jiné jsou sem splavovány z povrchu a cestou dochází k jejich odbourávání, přeměnám a jiným chemickým reakcím. Vznikají jakési kombinované cykly těchto látek, o jejichž průběhu a povaze jednotlivých článků toho prozatím mnoho nevíme.

Organismy, jejichž účast zde může hrát roli, lze z hlediska způsobu výživy rozdělit do dvou základních skupin:

a) Organismy autotrofní, schopné vystačit s ryze anorganickými zdroji výživy.

b) Organismy heterotrofní, nutně vyžadující organické látky.

Z prvé skupiny se v podzemních vodách setkáváme s některými chemotrofními bakteriemi, o nichž blíže pojednává příspěvek L. Švorcové. Fotoautotrofní organismy nejsou pro toto prostředí typickým prvkem a zjištění jejich přítomnosti může naopak sloužit jako indikace znečištění podzemních zdrojů povrchovou vodou. Autochtonní výskyt těchto organismů je omezen pouze na místa, kam proniká světlo, tj. na výrony podzemních vod na povrch. (Viz příspěvek P. Marvana).

Z druhé skupiny jsou v podzemních vodách zastoupeny jednak saprofytické bakterie, jednak prvky podzemní fauny, jimiž se v tomto příspěvku budeme nadále zabývat. V jejich druhovém zastoupení, stupni adaptace

* Geotest, Rekreační 1, Brno

k daným podmínkám a jejich ekologickými nároky nacházíme velkou rozmanitost. Zastoupeny jsou téměř všechny taxonomické skupiny, počínaje prvoky, přes červy, měkkýše a korýše až po největší z nich, ryby a obojživelníky. Obecně platí, že čím větší druh, tím řidčeji bývá zastoupen. Vzhledem k poměrně monotonním podmínkám v podzemí, geografické rozšíření mnohých druhů je často kosmopolitní. Rozmnožovací cykly v rozsahu populací určitého druhu, tak, jak jsou známy u povrchových organismů (sezonní změny), zde nebyly zjištěny. Každý jedinec si však zachovává určitý vlastní cyklus, nezávisle na ostatních jedincích. Rozmnožování zde tedy nejvíce sezonní periodicitu, ale probíhá neustále. Stupeň adaptace se různí závisle na fylogenetickém stáří organismů a jiných faktorech, např. na sterické struktuře biotopu (O. Štěrba 1964). Někdy bývá značný, jindy těžce postřehnutelný, ale téměř vždy jsou v zásadě patrné určité typické morfologické změny, umožňující existenci toho kterého organismu v extrémních podmínkách podzemního biotopu.

Dle stupně závislosti na tomto biotopu dělíme organismy na:

- a) Stygobionty, obývající výlučně podzemní biotopy.
- b) Stygofily, vyhledávající s oblibou prostředí podzemních vod, ale žijící také ve vodách povrchových.
- c) Stygoxeny, žijící běžně v povrchových vodách, náhodně se dostávající do podzemních biotopů a schopné zde případně delší či kratší dobu přežít.

Možnosti života v podzemí pro určitý organismus jsou dány jednak jeho ekologickými nároky, jednak možností prostředí tyto nároky uspokojit. Hranice ekologických nároků a podmínek dosud přesně neznáme. Nejlépe jsou zatím prostudovány vlivy fyzikálních faktorů. Víme například, že světlo pro typické zástupce podzemní fauny limitujícím faktorem není; většina podzemních organismů proto ztratila pigment a zrakové orgány. Teplotní šíře sahá prakticky od bodu tuhnutí vody až zhruba do 45 °C. Při této značně vysoké teplotě dokáže například žít zajímavý korýš *Thermosbaena mirabilis* vyskytující se v některých termálních pramenech v Tunisu (A. Thienemann 1950). V podstatě však převažují, jak dokázaly pokusy, formy eurithermní. Ku příkladu korýši rodu *Niphargus* žijící normálně v podzemních vodách o teplotě 8–10 °C, snášeli po dlouhou dobu její zvýšení na hodnoty 25–30 °C (V. Řeháčková 1956).

Méně jsou známy vlivy tlaku, i když se naskýtá analogické srovnání s poměry v hlubinách moří, které jak víme, jsou oživeny celou řadou specializovaných organismů.

Dalším faktorem je životní prostor, kterým mohou být téměř mikroskopické kaverny v ulehých jílech, písčích a hrubších sedimentech, pukliny a štěrbin ve vyvřelých horninách, až rozsáhlé prostory krasových útvarů. Většina živočichů bývá rozmanitě tvarově nebo velikostí přizpůsobena životu v omezeném prostoru.

Všimněme si alespoň některých z nich. Z makroorganismů je již dávno znám *Proteus anguineus* (Macarát jeskynní), obývající četné jeskynní systémy jugoslávského krasu. Méně známy jsou četné podzemní druhy ryb z různých částí Starého a hlavně Nového světa, např. z Texasu známý slepý sumec *Trogloglanis pattersoni* žijící v artéských studnách (H. Spandl 1926). Dále jsou to různé, mnohdy dosti velké druhy vyšších i nižších korýšů. Opět z jugoslávského

krasu jmenují z nejnápadnějších alespoň ráčka *Troglocaris herzegoviniensis* nebo velkého slepého koryše *Stygodytes balcanicus* (A. Thienemann 1950). Dlužno zde podotknout, že většinu těchto podivných organismů objevili českoslovenští vědci.

I v našich podzemních vodách žijí četné, byť drobnější druhy, mnohdy značně archaických forem, z nichž nejznámější jsou četné druhy rodu *Niphargus* (druh slepého blešivce, ekvivalentní známým povrchovým druhům blešivců z čistých potůčků), dále proslulý koryšek *Bathynella natans* (F. Vejdovský 1872), nebo jediný sladkovodní mnohoštětinatý červ, *Troglochaetus beranecki* (J. Rosol—F. Kubíček 1971) a jiní zajímaví zástupci podzemní fauny. Jen v ČSSR známe dnes nejméně několik set typicky podzemních druhů.

Vraťme se ale k životním podmínkám. Z chemických faktorů zatím bezpečně víme hlavně o nezbytnosti různých organických látek, sloužících jako výživa, a to buď jako živé organismy nebo jejich zbytky a o potřebě kyslíku, ač ten již může být pro některé organismy postradatelný (anaerobní druhy červů apod). Dále bude pravděpodobně existovat určité vhodné rozmezí pH, které však u většiny druhů zatím není známo. Ještě méně toho víme o vlivech běžné se vyskytujících aniontů a kationtů (G. Priesel—Dichtl 1959, V. Kulhavý 1970, S. Husmann 1956). Toxické vlivy jejich extrémních koncentrací jsou ovšem známy. Musíme prozatím opět vycházet z analogických podmínek na povrchových biotopech osídlených příbuznými druhy organismů. Zde se výzkumu otevírají četné možnosti, jednak ve sledování možných korelací mezi přítomností určitých iontů nebo sloučenin a četností výskytu jednotlivých druhů, jednak ve sledování kumulace některých, mnohdy vzácných prvků v tělech živočichů. U mořských forem známe takových případů již celé řady. (Např. kumulace Cu v tělech měkkýšů).

Velmi perspektivní se jeví hlavně zkoumání úlohy živých i mrtvých organismů v koloběhu látek. Víme, že vody i z poměrně značných hloubek obsahují celou řadu organických sloučenin, které mohou být teoreticky právě tak biogenního jako abiogenního původu. Jelikož koncentrace živých organismů, vztážená na plochu nebo objem, může být velmi značná, je zřejmo, že i celková suma organických látek vzniklých z této biomasy nemůže být zanedbatelná. Ostatně i jedna z teorií o vzniku nafty předpokládá její biogenní původ. Dlužno však podotknout, že dosud přesně nevíme, do jakých hloubek život může zasahovat. Mezním faktorem pravděpodobně bude teplota.

Celá řada možných souvislostí zde otvírá široké pole pro spolupráci geochemie a biologie.

Podrobnější informace lze získat z příslušné literatury, na niž z důvodu omezeného příspěvku zde odkazují.

Literatura

- AX, P.—AX, R. 1970: Das Verteilungsprinzip des subterranean Psammon am Übergang
□ Meer-Süßwasser. Mikrofauna des Meeresbodens 1: 1—51, Akad. der Wiss. und
der Lit., Mainz.
- DELAMARE—DEBOUDEVILLE, C. 1960: Biologie des eaux souterraines, litorales et
continentales. Univ. de Paris, Laborat. Arago, Actual. Sci. et industrielles 1280.
- HUSMANN, S. 1956: Untersuchungen über die Grundwasserfauna zwischen Harz und
Weser. Arch. f. Hydrobiol. 52: 1—2, 1—184.

- KULHAVÝ, V. 1970: Changes of groundwater quality in the Berounka river flat in the course of the year and during pumping tests. *Studie ČSAV*, 2: 1–18, Praha.
- PRIESL–DICHTL, G. 1959: Die Grundwasserfauna im Salzburg Becken und im anschliessenden Alpenvorland. *Arch. f. Hydrobiol.* 55: 281–320.
- ROSOL, J.,—KUBÍČEK, F. 1971: K výskytu sladkovodního červa *Troglochaetus bera-necki* Delachaux 1920 v Československu. *Scripta fac. sci. nat. UJEP Brunensis, Biologia* 2, 1: 65–74.
- ŘEHÁČKOVÁ, V. 1953: Organismy studničních vod pražských. *Rozpravy ČSAV, řada MPV*, 63, 5: 1–36.
- ŘEHÁČKOVÁ, V. 1956: Hydrobiologie čtyř pražských studní. *Věst. čsl. spol. zool.* XX., 2: 162–176.
- SPANDL, H. 1926: Die Tierwelt der unterirdischen Gewässer. In: Kyrle: *Speläologische Monographien XI*: 1–235.
- ŠTĚRBA, O. 1964: Plazivky Moravy a Slezska. *Acta Univ. Palackianae Olomucensis* 16: 203–313.
- THIENEMANN, A. 1950: Die Binnengewässer XVIII, 1–810.
- VEJDOVSKÝ, F. 1882: Thierische Organismen der Brunnenwässer von Prag. *Prag*, p. 1–70.
- ZELINKA, M.—SLÁDEČEK, V. 1964: Hydrobiologie pro vodohospodáře. *St. nakl. tech. lit.*, p. 1–211.

Neradioaktivní stopovače v hydrogeologii

Rudolf Burkhardt*

Abstract. Division and possibilities of utilization of various types of tracers in hydrogeology. Nonradioactive tracers have their application mainly in rocks with karst and fissure permeability. Practical instructions and some applications from karst hydrogeology.

Úvod

Použití stopovačů ke zjišťování cest podzemních vod má své primitivní počátky v dávné historii. V řadě starých popisů evropských krasových území najdeme zmínky o použití plev, pilin, dřevěných kolíků a podobných jednoduchých prostředků, které dokazovaly souvislost krasových ponorů a vyvěraček. Kuchyňské soli bylo jako stopovače poprvé použito roku 1887. V letech 1907—1908 byl v Balkanském krasu jako stopovač použit chlorid lithný. První, ale bezúspěšně použité barvivo vůbec byla anilinová červen na horním Dunaji roku 1869, v krasových ponorech odvodňujících k vývěru Aachy v povodí horního Rýna. Eosin a fluorescein zaznamenaly již na přelomu století řadu úspěchů v krasové hydrografii. Již v té době vydali díla zabývající se metodikou např. E. A. Martel a Van den Broek. Jedním z nejskvělejších úspěchů fluoresceinu byl ve 30. letech důkaz krasového odvodňování ponoru Trou du Toro pod hlavním hřebenem Pyrenejí do silného vývěru východní Garonny (N. Casteret 1956). Tento úspěšný experiment vyvolal diplomatická jednání mezi Francií a Španělskem, při čemž Španělé upustili od projektu odvedení vod před ponorem na svém území štolou do elektrárenské přehradní nádrže v jiném povodí. Realizace tohoto projektu by totiž vyvolala téměř úplné vyřazení vývěru Garonny z činnosti a katastrofální škody pro francouzský průmysl cigaretových papírků těsně pod vývěrem.

Od stopovačů se požaduje, aby se v horninách pohybovaly současně s vodou, aby je bylo možno sledovat bez většího laboratorního zařízení, aby nebyly zdraví škodlivé, byly rozpustné ve vodě, zjiřitelné i v malé koncentraci a nebyly drahé.

Rozdělení neradioaktivních stopovačů

Mezi základní typy neradioaktivních stopovačů patří mechanické a biologické stopovače, dále elektrolyty a jiné chemické stopovače a stopovače barevné — optické.

* Oddělení pro výzkum krasu, Moravské museum, Nám. 25. února 8, Brno

Mechanické stopovače byly např. plevy, dřevěné piliny a plováky, ovesné vločky či korková drť. Patří celkem historii — jejich nevýhodou je, že se v podstatě pohybují na hladině volných krasových toků. Ještě K. Absolon (1970) však konstatuje, že dřevěné piliny prošly úspěšně i cca 30 m hlubokým sifonem Spodního jezírka v propasti Macoše. Občas poskytuje dobré služby jílovitá suspenze, ať již vpravená do toku uměle nebo vzniklá jako následek antropogenní činnosti. V této souvislosti lze připomenout pozorování M. Pličky (M. Plička 1961) z karpatského flyše. Po provedení jílového uzávěru ve vrtu B-2 GP Žilina severně od Oravské Polhory v antiklinálním pásmu Kohútové doliny nastal v 5 km vzdáleném vrtu P-12 v lázních u Oravské Polhory výron plynu a slané vody s jílovým kalem, který neustával, i když bylo dříve nutno vodu ve vrtu P-12 čerpat a nebyla zkalená.

V oblasti Moravského krasu pozoroval autor zakalení povodňové vyvěračky Pod Hádkem v důsledku technických prací v 600 m vzdálených ponorech Hostěnického potoka, v bezdeštném období.

Mezi nejstarší biologické stopovače patřily bakterie, a především kvasinky. Hlavně v alpské oblasti jsou dnes úspěšně aplikovány jako stopovače plavuňové spóry (G. Lukas in V. Maurin — J. Zötl 1960). První, primitivně prováděné pokusy s biologickými stopovači nevedly k úspěchu. Roku 1928 nevyšly pokusy v jímacím území mnichovského vodovodu, při kterých bylo nejdříve použito 15 kg pивních kvasinek a o rok později 15 kg *Bacterium prodigiosum*, i když vyšly pokusy s fluoresceinem a solí. A. Gärtner (1915 in V. Maurin — J. Zötl 1960) uváděl dva způsoby jak využít mikrobiologie pro prokázání dvou hydrogeologických lokalit. První způsob — srovnávání přirozeného mikrobiologického obsahu vod různých lokalit později kritizoval G. Lukas, neboť i ve vodách stejného území mohou být rozdíly v biotopech. Při druhém způsobu se při testu používá uměle do vody vpravených kmenů bakterií *Pseudomonas violacea*, *Sacharomyces cerevisiae*, *Bacterium coli* či *Mycoderma aceti*. Aplikace předpokládá spolupráci mikrobiologů a seznamení s metodami kultivace a laboratorního zjišťování mikroorganismů a přes svou pracnost někdy nevede k jednoznačnému důkazu.

Ve složitých alpských vápencových terénech se osvědčily plavuňové spóry, tedy rod *Lycopodium*. Vedle aplikace přirozených výtrusů se ve větší míře rozvinula technika barvení spór aplikovaných v jednotlivých infiltračních územích. Ve zkoumaných pramenech a vyvěračkách jsou spóry jímány delší dobu do planktonních sítěk upevněných v klecích, které zajišťují výhodnou polohu. Ze sítky se pak spóry splachují skleněnou nálevkou do nádob k mikroskopickému rozboru. Konkrétní výsledky a metodické podrobnosti byly zveřejněny v publikační řadě Beiträge zur alpinen Karstforschung (Wien).

Uvažovalo se také o použití rozsivek, resp. křemeliny, tedy fosilních druhů *Diatomaceae* jako stopovačů. Potíže spočívaly v nemožnosti barvit křemenné schránky rozsivek a jejich odlišení od druhů ve vodách běžných předpokládá fundovaného specialistu.

Aplikace mikrobiologických metod přináší výhodu tam, kde jde o kvalitativní zjištění směru podzemního odtoku tam, kde se předpokládá velmi pomalý pohyb podzemní vody a v těžce dostupných terénech s obtížným vzorkováním.

Z chemických stopovačů byly již dávno používány elektrolyty, hlavně chlorid sodný, s nákladem asi 4 Kčs na 1000 m³ vody. Tuto běžnou chemikálii

nelze užít tam, kde mají vody zvýšenou přirozenou chloridovou salinitu, např. v oblasti ostravského detritu. V krasových územích a v hydrogeologických jednotkách bez přítomnosti solanek zůstává NaCl dále použitelný. Někdy používaný chlorid lithný je příliš drahý. Použit byl i chlorid amonný a vápenatý, resp. jodid sodný a draselný.

Nevýhodou elektrolytů je poměrně zdlouhavé stanovení. Pro běžné semi-quantitativní stanovení soli ve vzorku vody je možno v terénu použít vizuálního srovnání objemu sraženiny vzniklé ve zkumavce s konstantním objemem vzorkované vody a dusičnanu stříbrného v 1 % — roztoku. Chlorid sodný je při experimentech ve vápencových Alpách v poslední době sledován také odporovými měřeními, která umožňují průběžně sledovat koncentraci elektrolytu v čase. Je zajímavé poznamenat, že aplikace elektrolytů začínala těžkostmi.

První velký pokus s kuchyňskou solí na krasovém potoce Lurbach, kdysi monograficky zpracovaný (G. Kyrle 1928) jako klasický metodický příklad testu, vedl k závěrům, že zkoumaný ponor nesouvisí se sledovaným vývěrem, ale tento závěr byl po letech vyvrácen úspěšnou aplikací fluoresceinu a prodloužením doby experimentu.

Z jiných nebarevných chemikálií se nedávno konaly pokusy s kyselinou boritou a tetraboritanem sodným, s dusičnany a dusitany i fluoridy a byly aplikovány i některé organické látky, např. kyselina salicylová, argon a dusík (L. Dvořák 1964).

Barevné (optické) stopovače skýtají rychlou možnost již v terénu zjistit snadno pozitivní výsledek. Dají se také vyhodnotit kvantitativně. Zvláště výhodný optický stopovač je fluorescein, s nákladem asi 1 Kčs na 10 000 m³ vody. Okem jej poznáme ještě v ředění 1 : 1,000.000 a fluoroskop zaznamená i koncentraci 1 k miliardě. Toto klasické žlutozelené barvivo s výraznou fluorescencí se jako jeho soli uranin a červeně zbarvený eosin adsorbuje na kyselé reagující půdě, oxidujícím pyritu a organických látkách, a proto se občas uvádí, že je jeho použití pro kyselé prostředí omezené. Prakticky však byl úspěšně použit i v OKR pro zjištění původu některých důlních pramenů v podmínkách, kdy procházel organickými látkami, t. j. slojemi karbonského uhlí. Rozpouští se ve vodě s přidávkou alkálií, je neškodný i pro drobné organismy, používá se např. i v potravinářském průmyslu. Chemicky stálejší než fluorescein je fuchsin, je však méně výdatný — spotřeba při stejném objemu vody je asi 10tinásobná. Fuchsin je rozpustný ve vodě s přidávkou kyseliny octové. V OKR zkoušeli také optické bělidlo Rylux, výhodné nákladem 0,14 Kčs na 10 000 m³ vody. V dřívější době se konaly pokusy také s dalšími organickými barvivami. Byly to např. erithrosin, červen konžská, červen ponso, metylenová modř, anilínová lazurová modř, a pod.

Možnosti a omezení použití stopovačů

Volba stopovačů je závislá na charakteru prostředí a na možnosti kvalitativního nebo kvantitativního vyhodnocení testů.

Úvodem k aplikacím v hydrogeologii je možno se zmínit o tom, že stopovače jsou použitelné i pro měření průtoků na otevřených tocích. C. Patočka (1948) rozpracoval metodu s aplikací kuchyňské soli a barviva, obvykle

fluoresceinu, podle následujícího principu: do průtoku Q se přidává ve stálém množství q koncentrovaný roztok barviva a po promísání na určité dráze se určí zředění n . Potom platí

$$\frac{q}{Q + q} = \frac{q}{Q} = \frac{1}{n}$$

Měřené chyby srovnávané s klasickými hydrometrickými metodami nepřesahovaly 1 % a jen ve velkém ředění dosáhly 28 %.

V horninách s krasovou a puklinovou propustností lze použít téměř všech osvědčených stopovačů. Tak L. Dvořák (1964) doporučuje fluorescein, Rylux, NaCl a jiné anorganické soli pro horniny s koeficientem filtrace větším než 10^{-2} cm/s. Také autor pozoroval, že fluorescein prochází filtrací ve šterkopíscích údolní nivě Říčky v Moravském krasu i v kvartéru některých horských potoků ve flyšových Beskydech. Zdá se, že teprve při pomalém průtoku v jemnozrnnějších sedimentech se může uplatnit obávaná adsorpce barviv, která pak ztrácí svou použitelnost.

V horninách s průlinovou propustností s koeficientem filtrace asi 10^{-3} cm/s existuje ještě možnost aplikace chloridu sodného nebo dusitanu sodného, ale zde začíná již sféra vhodné aplikace radioisotopů.

Výběr neradioaktivních stopovačů je v konkrétních případech dále omezen některými dalšími hledisky. Týká se to např. optických stopovačů a soli v jímacích územích vodovodů. Mnohé z uvedených stopovačů jsou výhodné i dnes v důlní a krasové hydrogeologii a při hydrogeologickém mapování složitých území.

Výsledků testů obecně lze použít v několika směrech. Je to především kvalitativní zjištění směru pohybu podzemní vody. V této souvislosti je však třeba znovu připomenout, že negativní výsledek nemusí být vždy průkazný. Mnoho testů končí nezdarem, není-li věnována pozornost skutečně všem možným pramenným oblastem, resp. není-li pramen nebo sledovaný objekt pozorován dostatečně dlouhou dobu. I v horninách s krasovou propustností se někdy vyskytují překvapivě nízké průtočné rychlosti, které jsou statisticky přímo závislé na vydatnosti toku či vyvěraček. Tak ve vápencovém mesozoiku na Krymu zjistili V. N. Dubljanskij – V. Iljuchin (1971) vztah

$$y = 281 x^{0,53}$$

kde y = rychlost toku m/hod

x = vydatnost Q toku m^3/sec .

Autor zkoumal podobnou závislost na datech z různých krasových území (R. Burkhardt 1972) a graficky zjistil, že při vydatnosti vyvěraček asi 100 l/s činí průměrná rychlost podzemního toku asi 40 m/hod, ale u řádově menších vydatností pramenů klesá rychlost toku až na $n \cdot 0,1$ m/hod.

Uvedená data jsou jen velmi hrubě orientační. Neexistuje ani jasná přímá závislost mezi průtočnými rychlostmi a spádem podzemních krasových toků, jak je zřejmá z několika tabulek z různých krasových území, které uvádí G. A. Maksimovič (1963).

Výpočty rychlosti pohybu podzemní vody s užitím stopovačů jsou založeny na známé vzdálenosti místa testu a sledovaného místa přítoku a časovém intervalu mezi testem a přítokem stopovače do sledovaného objektu, přičemž někteří autoři uvažují až čas maximální koncentrace. Testy tedy slibují mož-

nost výpočtu objemu zvodně, ale s tímto použitím se v novější literatuře setkáváme jen zřídka. Je zajímavé, že např. rakouští badatelé V. Maurin — J. Zötl (1960), kteří metodiku testů zpracovali velmi podrobně, se vůbec nezmiňují o metodách kvantitativního vyhodnocování testů. Zvláště v krasových oblastech je vyhodnocování někdy spojeno se specifickými potížemi. Autor může z vlastní praxe uvést příklad, kdy za uměle navozených podmínek byla voda, obarvená v krasovém ponoru, zadržena umělými zásahy na ponorech 14 dní v krasovém podzemí a teprve pak obnovení původních podmínek vedlo k oživení toku s barvivem do vyvěračky, vzdálené od ponoru pouze 1,6 km. Příklad ukázal, že při určitých vodních stavech může dojít v krasovém podzemí ke zdržení průtoku obarvených vod a výpočet kubatury vodních zásob mezi infiltrační a pramennou oblastí je pak zcela chybný.

Obecně lze říci, že ke kvantitativnímu vyhodnocení testů je třeba přistupovat uváženě a jen s dobrými geologickými znalostmi zkoumané hydrogeologické jednotky.

Metodické poznámky k aplikaci stopovačů

Před provedením fluoresceinového testu je třeba uvážit vhodnou dávku barviva. E. A. Martel navrhl k tomuto účelu vzorec

$$X = L \cdot D$$

kde X je množství fluoresceinu v kg;

L — vzdálenost mezi místem barvení a zkoumaným objektem v kilometrech;

D — průtok na studovaném ponorném toku v m³/s.

Tento vzorec se jako orientační pomůcka objevuje i u novějších autorů (B. Géze, L. Jakucs). Poněkud modifikovaný vzorec uvádí B. de Loriol (1958):

$$A = 0,5 L (U + D)$$

kde A je množství barviva v kg;

L — sledovaná vzdálenost v km;

U — vydatnost vyvěračky v l/s

D — vydatnost toku u barveného ponoru v l/s.

Jiná orientační data uvádí Spravočník gidrogeologa, v gramech suchého barviva na 10 m dráhy, bez uvažování průtočného množství. Pro fluorescein jsou to údaje

5–20 g u hornin jílovitých,

2–10 g u hornin písčitých,

2–20 g u hornin puklinatých,

2–10 g u hornin zkrasovělých.

B. de Loriol (1958) doporučuje rozpouštět fluorescein v roztoku 2 l denaturovaného lihu, 0,1 l amoniaku a 60 litrů vody na 1 kg barviva. Vpouštění roztoku má být pomalé, v průběhu 15–20 min, s označením času začátku a ukončení barvení. V krasové hydrografii odstraní zřejmě tento recept potíže s pomalým rozpouštěním barviva obvykle vpraveného do toku po rozmíchání v kbelíku vody s přísadkou alkálie, např. karbidového vápna.

Koncentraci barviva v pozorovaném objektu můžeme zjistit buď s použitím kolorimetru, nebo vizuálně s použitím předem namíchaných standardů ve známé koncentraci vyrobených z téže vody. Při velkém ředení nebo tam, kde není možno souvisle pozorovat a vzorkovat, koná platné služby patrona s aktivním uhlím uzavřená po obou stranách sítky, kde sa pak fluorescein adsorbuje delší dobu a po vyzvednutí patrony jej lze prokázat po extrakci v 5–10 % roztoku KOH v etylalkoholu (J. M. Salbidegoitia 1970). Jako jiný možný adsorbent pro podobné použití doporučuje D. Novak (1966) filtry pokryté kyslíčnickem Pb.

Pro každý pozorovaný objekt vedeme protokol s časovými údaji pozorovatele se záznamy teploty vody a vzduchu, čísla odebraných vzorků, eventuálně údaje o průtoku a o měřeném odporu při testech s elektrolyty, či se subjektivním pozorováním obsahu barviva ve vodě a jeho změnách. První znatelné stopy fluoresceinu můžeme zaznamenat i v noční době či v podzemí prosvícením vody těsně při vodní hladině skloněným světlem

baterky. Vizuálně je možno rozpoznat růst koncentrace barviva ve vzorcích vody odebraných do skleněné tabletovky s rovným dnem, postaveným na bílém papíře, průhledem asi 10 cm vysokého sloupce vody shora.

Z každého objektu odebereme vzorky vody také před provedením barvení. Intervaly pozorování, resp. vzorkování, se řídí podle průtočné doby. Zpravidla jsou odběry vzorků pravidelné i před viditelným zbarvením, a po objevení se zbarvení odebíráme vzorky častěji, aby bylo možno přesněji stanovit čas maximální koncentrace, resp. průběh jejího poklesu, který je obvykle mnohem pomalejší než nástup.

Autorovi nebyla dostupná práce pojednávající o možnosti aplikace stopovačů ve vrtech a nemá v tomto směru zkušenosti. Je třeba odkázat na práci W. Beyer (Zeitschrift für angewandte Geologie, Nr. 6, 1964).

Příklady praktické aplikace stopovačů

Zvláště platné služby koná fluorescein v krasových územích, kde obecně platí, že hydrogeologická povodí neodpovídají povodím orografickým. Vhodně volené testy mohou pak při hydrogeologickém mapování konat platné služby.

V krasových územích je obvyklý případ, kdy celá řada izolovaných ponorů rozptýlených ve větším území se odvodňuje k jediné vyvěrače. Existují však i prokázané výjimky z tohoto pravidla. Tak V. Panoš (1960) prokázal, že v Severomoravském krasu odvodňuje jediný ponor potoka Špraňku u Javoříčka do 8 různých pramenů, tvořících v mapě široký vějíř vzhledem k místu vstupu vod do krasového podzemí. Hydrogeologické komunikace v tomto území probíhají i pod kulmskými horninami, které tvoří nadloží vápencového devonu.

V jižní části Moravského krasu barvil autor fluoresceinem východnější ponor Hostěnického potoka. Za 2 hodiny se zbarvená voda objevila o 600 m dále ve velké povodňové vyvěrače Pod Hádkem, za 3 hod dosáhla zbarvená voda jinými komunikacemi Ochozskou jeskyni, za 3,20 hod se zbarvila malá povodňová vyvěračka jen 20 m vzdálená od velké, ve 4. hodině od obarvení byl zbarven záhadný ponorný tok v jeskyni Netopýrce, oddělený od Ochozské jeskyně údolím s 10 m mocným kvartérem a konečně za 8,40 hod od obarvení pronikl fluorescein do vyvěračky Říčky I, asi 1,5 km daleko od ponoru. Také zde, jako v Severomoravském krasu, představují komunikace podzemních toků rozsáhlý vějíř, nejméně se 4 směry odvodňování jediného ponoru.

P. Ryšavý zjistil pomocí fluoresceinu, že vody od Ostrova v Moravském krasu netekou do Macochy jako ostatní zdrojnice (Bílá voda a Sloupský potok), ale komunikují přímo s Malým výtokem Punkvy neznámými cestami jižně od Macochy.

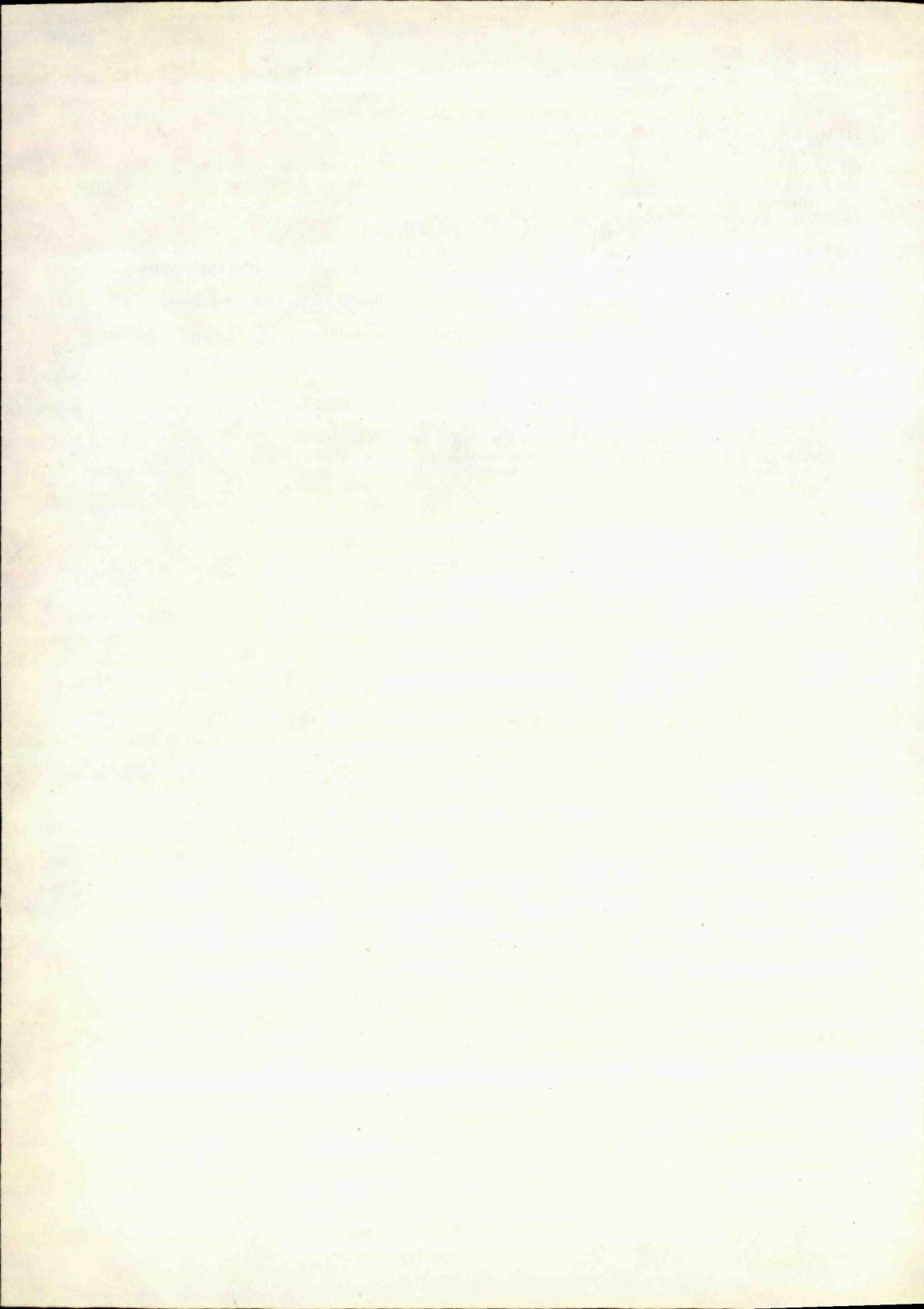
Autor pozoroval při koloračních testech s fluoresceinem v jižní části Moravského krasu, že část vod od testovaných ponorů infiltrovala do kvartérní výplně údolí a objevila se v 300 m vzdálené studni.

Četné další praktické ukázky aplikací fluoresceinu jsou publikovány a zájemcům dostupné v rozsáhlé speleologické literatuře.

Literatura

- BURKHARDT, R. 1972: Hydrogeologická zonálnost v karbonátových horninách. Čs. kras, Praha, 20, 1968, 21–33.
BURKHARDT, R. 1973: Hydrografie Hostěnického ponorného potoka ve vztahu k Ochozské jeskyni (Moravský kras), Časopis Moravského musea, vědy přírodní, 56–57, 1971–1972, Brno, 75–92.

- CASTERET, N. 1956: Desjat let pod zemlej. Moskva 1956.
- DVOŘÁK, L. 1964: Indikátory pro výzkum vodních komunikací. Geologický průzkum. Praha 1964, 5, 146—148.
- GÉZE, B. 1965: La Spéléologie scientifique. Edition du Seuil, Paris 1965, 1—190.
- KYRLE, G. 1928: Kombinierte Chlorierung von Höhlengewässern. Speläologische Monographien, Wien 1928, 12.
- LORIOL, B. de. 1958: Technique d'utilisation de la fluoresceine. Sous le plancher, Spéléo-Club de Dijon, 6, 96—99.
- MAURIN, V.—ZÖTL, J. 1960: Die Untersuchung der Zusammenhänge unterirdischer Wässer mit besonderer Berücksichtigung der Karstverhältnisse. Beiträge zur alpinen Karstforschung, Wien, Hft. 12.
- MAKSIMOVIĆ, G. A. 1963: Osnovy karstovedenija. Persmkoje knižnoje izdatelstvo, Perm, T. I, 1—444.
- NOVAK, D. 1966: Nova metoda za raziskavanje podzemnih vodnih tokov. Nova proizvodnja, Zagreb, 17, 1, 36—37.
- PATOČKA, C. 1948: Novější způsoby měření průtoku v otevřených tocích. Technický obzor, Praha, 56, 7, 97—100.
- PFALZ, R. 1951: Grundgewässerkunde. W. Knapp, Halle (Saale), 1—178.
- PLIČKA, M. 1961: Dosavadní výsledky studia puklin v západní i východní oblasti magurského flyše. Technicko-ekonomické informace ČND, Hodonín, 6, 5—7.
- SALBIDEGOITIA, J. M. 1970: Trazadores. Kobie, Bilbao, 2, Mayo 1970, 25—37.
- ZÖTL, J. 1957: Der Einzugsgebiet von Quellen im Karstgebiete. Beiträge zur alpinen Karstforschung, Wien, 7.



Aplikace výzkumu přírodních radionuklidů, tritia a radiouhlíku v hydrogeologickém výzkumu

Jan Šilar*

Abstract. According to the radiocarbon and tritium contents in groundwater, determined may be the time which has elapsed since its infiltration. The direction and velocity of flow, place of infiltration, and relation to surface and meteoric water may be cleared up on the basis of the zonality of groundwater age in a hydrogeological structure. At the Faculty of Natural Science of the Charles University an apparatus for radiocarbon dating of water from various hydrogeological structures in Czechoslovakia was installed.

Úvod

V posledních letech se v hydrologii a hydrogeologii značně rozšířilo použití isotopových výzkumných metod. Od základního výzkumu těchto metod se přechází k jejich praktické aplikaci a jejich užitečnost byla prokázána při řešení teoretických problémů i praktických úkolů vodního hospodářství. Příčiny jejich rozšíření a rostoucí oblíbenosti jsou především v tom, že isotopové metody doplňují klasické hydrologické metody a že podávají přesnější výsledky nebo umožňují řešit problémy, které dosavadními metodami nebyly řešitelné.

Aplikace isotopových metod v hydrologii a hydrogeologii spočívá v zjišťování zákonitostí prostorového i časového rozmístění isotopů prvků v hydrosféře. Protože při změně skupenství vody nastává frakcionace isotopů, tj. obohacování nebo naopak ochuzování vody o některé isotopy, a protože radioaktivní isotopy se rozpadají, lze využít znalostí zákonitostí těchto změn ke sledování oběhu vody v přírodě a zejména k objasnění přechodu z jedné fáze hydrologického cyklu do druhé. Přitom se vychází buď z isotopů v hydrosféře již obsažených, tj. přírodních, nebo isotopů do hydrosféry uměle zavedených, tj. isotopových stopovačů. V tomto referátu se budeme zabývat isotopy přírodními.

Pod pojmem přírodních isotopů rozumíme stabilní i radioaktivní isotopy prvků, které se vyskytují v přírodě jako produkt přírodních pochodů i jako produkt lidské činnosti, pokud se do přírodního prostředí nedostávají záměrně jako uměle zaváděné stopovače. V cizojazyčné literatuře se pro přírodní isotopy častěji používá názvu isotopy prostředí (environmental isotopes), který je výstižnější.

Pro hydrologický a hydrogeologický výzkum jsou významné především isotopy prvků, které jsou součástí hydrosféry nebo které jsou hydrosférou přenašeny. Jsou to jak přírodní isotopy v užším smyslu slova, které jsou přirozenou součástí vody nebo látek ve vodě rozpuštěných, tak také isotopy,

* Katedra hydrogeologie a inženýrské geologie UK, Albertov 6 — Praha 2

kteře se do hydrosféry dostaly spolu s odpady průmyslu, energetiky nebo jako produkty jaderných výbuchů.

Ze stabilních přírodních isotopů mají v současné době pro sledování pochodů v hydrosféře význam především isotopy vodíku (protium H, deuterium D), kyslíku (^{16}O a ^{18}O) a uhlíku (^{12}C a ^{13}C). Z radioaktivních isotopů jsou to těžký isotope vodíku tritium (T nebo ^3H) a uhlíku (^{14}C). Méně často se využívá radioisotopu křemíku (^{32}Si) a radioisotopů uranové a thoriové řady a dalších prvků.

Soustředme svou pozornost především na radioaktivní isotopy, a to na uhlík ^{14}C a tritium a na jejich aplikaci v hydrologii a geologii. Využití dalších radionuklidů k hydrogeologickým účelům, např. křemíku ^{32}Si a radionuklidů uranové a thoriové řady je teprve ve stadiu základního výzkumu.

Poměrný obsah radioaktivních isotopů ^{14}C a tritia k stabilním isotopům uhlíku a vodíku není stálý v prostoru ani v čase. Prostorové i časové změny jejich obsahu probíhají zákonitě. Zákonitosti těchto změn a zonálnosti obsahu uvedených radionuklidů v přírodě lze s výhodou využít k objasnění prostorových a časových vztahů v hydrosféře, lithosféře i biosféře, a to jednak na podkladě geochronologických metod, jednak využitím přírodních radionuklidů jako přirozených stopovačů.

Z oboru radionuklidů se při určování tzv. absolutního stáří v hydrologii a v geologii uplatňuje především radiouhlík. Tritium se uplatňuje spíše jako přírodní stopovač.

Stanovení stáří podzemní vody pomocí radiouhlíku

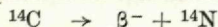
Metodu stanovení stáří podzemní vody odvodil K. O. Münnich (1957) na základě metody, kterou vyvinul W. F. Libby (1952) pro stanovení stáří archeologických vzorků organického původu, za níž byl vyznamenán Nobelovou cenou. Stanovení stáří radiouhlíkovou metodou spočívá ve stanovení relativního množství radiouhlíku ve zkoumaném vzorku ve srovnání se standardním vzorkem, který obsahuje uhlík recentního stáří.

Radiouhlík vzniká v atmosféře jadernou reakcí, působením neutronů vznikajících z kosmického záření na atomy dusíku:



Radiouhlík se oksličuje na kysličník uhličitý, který se mísí s ostatním kysličníkem uhličitým v atmosféře. Asimilací přechází do rostlin, z nich do živočišných organismů a stává se součástí biologického cyklu. Po odumření organismů se radiouhlík dostává do půdy a rozpustěním ve formě hydrokarbonátů do podzemní vody.

Uhlík ^{14}C je radioaktivní a rozpadá se za vzniku záření β^- :



Celkové množství radiouhlíku na Zemi je více méně konstantní, protože se udržuje rovnováha mezi radiouhlíkem, který vzniká a který se rozpadá. W. F. Libby (1952) vypočetl, že na Zemi je celkem 81 tun radiouhlíku.

Množství radiouhlíku v odumřelých organických látkách, v půdě a ve vodě klesá, protože pokračuje jeho radioaktivní rozpad, ale jeho doplňování z atmosféry je přerušeno.

Protože se radiouhlík rozpadá za vzniku záření β^- , je aktivita β^- současně měřítkem jeho obsahu ve zkoumaném vzorku.

Původní aktivita A_0 organické látky klesne po čase t na A , a platí

$$A = A_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (1)$$

kde λ je rozpadová konstanta radiouhlíku. Pak

$$t = \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{A_0}{A} \quad (2)$$

jestliže je $\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}}$ pak z poločasu radiouhlíku $T_{1/2} = 5568 \pm 30$ let plyne

$$t = 8033 \ln \frac{A_0}{A} \quad (3)$$

Předpokládá se, že se aktivita atmosféry v minulosti podstatně neměnila a že původní specifická aktivita vzorku A_0 se rovnala specifické aktivitě vzorku recentního. Místo původní aktivity vzorku se proto měří aktivita recentního vzorku, který platí jako standartní.

Aktivita A a A_0 se měří pomocí zařízení pro měření extrémně nízkých aktivit, a to obvykle proporcionálním počítačem nebo scintilačním počítačem, které jsou napojeny na elektronickou měřicí a registrační aparaturu.

Z přechodu radiouhlíku z atmosféry do biosféry a hydrosféry plynou široké možnosti použití radiouhlíku ke stanovení stáří fosilních organických látek a ke sledování různých přírodních pochodů. Může se tak stanovit stáří archeologických nálezů, právě tak jako doba, která uplynula od okamžiku, kdy voda vsákla pod zemský povrch a kdy v ní ustalo doplňování kyslíčnicku uhličitého z atmosféry. Tuto dobu nazýváme radiouhlíkovým stářím podzemní vody. Podobně lze zjistit i stáří sedimentů, které se vyloučily z podzemní vody, např. travertinu.

Při poločasu rozpadu radiouhlíku 5668 ± 30 let (nebo 5730 ± 40 let J. V. Olsson 1968) a při současné měřicí technice lze stanovit stáří radiouhlíkových vzorků organických látek a podzemní vody do 40.000 až 50.000 let. Nižší nebo vyšší hranice vyplývá z pracovních podmínek měřicí aparatury.

Z dosavadních zkušeností plyne, že podzemní vody o stáří až několika desítek tisíc let se vyskytují v hlubších hydrogeologických strukturách, obzvláště v artéských, které jsou izolovány od přímé komunikace s povrchem. Pro takové vody je radiouhlíkové datování úspěšně použitelné.

Naproti tomu nelze radiouhlíkového datování použít v mělkých hydrogeologických strukturách s rychlým oběhem podzemní vody, protože v nich je stáří vody velmi nízké, často v rozsahu statistických chyb, a voda je navíc kontaminována míšením s povrchovou vodou.

Stanovení stáří podzemní vody má v hydrogeologii široké možnosti uplatnění, protože poskytuje některé kvantitativní údaje o pohybu podzemní vody, které by jinak nebylo možno získat, a zvyšuje tak přesnost výsledků hydrogeologického výzkumu.

Stáří podzemní vody samo o sobě je údajem, který spolu se znalostí hydrogeologické struktury umožňuje stanovit její původ a způsob doplňování.

Je-li známo stáří podzemní vody ve dvou bodech, které leží ve směru jejího proudění, pak lze z rozdílu stáří a ze vzdálenosti obou bodů vypočítat skutečnou a filtrační rychlost proudění a známe-li hydraulický gradient, pak také propustnost horninového prostředí. Tímto způsobem např. stanovili B. B. Hanshaw, W. Back a M. Rubin (1965) propustnost souvrství Ocala, které je významným artéským kolektorem na Floridě. Takový způsob aplikace k exaktnímu výpočtu proudění podzemní vody je možný jen tehdy, jestliže se do proudu podzemní vody nemísí žádná mladší podzemní voda s vyšším obsahem radiouhlíku. Proto je účelné mít předem ujasněnu představu o hydrogeologické struktuře a o modelu proudění.

Při systematickém průzkumu v bodech, které rovnoměrně pokrývají zkoumané území, lze sestavit linie stejné radiouhlíkové aktivity nebo stejného radiouhlíkového stáří (tzv. isochrony). Tyto čáry bývají přibližně konformní s hydroisohypsami nebo s isopiezami a obráží se v nich regionální síť proudění podzemní vody. Tímto způsobem stanovili J. Evin a Y. Vuillaume (1970) směry proudění vody v artéských kolektorech pařížské pánve.

Z regionálního rozdělení stáří podzemní vody mohou být odvozeny některé údaje o proudění podzemní vody v regionálním měřítku. Zejména mohou být stanovena místa doplňování podzemní vody a její oběhové cesty. Dále mohou být také stanovena území, v nichž existují komunikace mezi povrchem a podzemní vodou a v nichž existuje riziko znečištění podzemní vody s povrchu.

Objasnění hydrogeologických poměrů systematickým radioisotopovým datováním se stává užitečnou pomůckou i při průzkumu umělého doplňování a ochrany podzemní vody. Např. ve východní části Kolumbijské pánve ve státě Washington v U. S. A. studoval autor hydrogeologickou strukturu příkrovů čedičových láv, v nichž se vyskytují významné artéské horizonty. Z artéských vrtů se odebírají pro zemědělské závlahy velká množství podzemní vody, která mnohonásobně překračují její přirozenou vydatnost. Ke kompenzaci úbytku podzemní vody bylo navrženo její doplňování umělou infiltrací. Datováním podzemní vody byly zjištěny vztahy mezi prouděním podzemní vody a morfologií povrchu a bylo možno stanovit povrchové formy příznivé pro zavedení umělé infiltrace (J. Šilar 1969)

Stanovení stáří podzemní vody pomocí tritia

Tritium (T) je nejtěžší isotop vodíku. Je radioaktivní a rozpadá se za vzniku záření β . Poločas rozpadu je 12,26 let. Přirozené tritium vzniká ve stratosféře vlivem neutronů, vznikajících kosmickým zářením, na atomy dusíku (W. Drost et al. 1972). Je oxidováno na vodu a srážkami se dostává do hydrosféry. V přirozené koncentraci je ve středoevropských klimatických podmínkách přítomno ve srážkové vodě asi 6 tritiových jednotek (W. Roether 1967).

1 tritiová jednotka (1 T. U. = 1 tritium unit) značí obsah 1 atomu T v 10^{18} atomech ^1H a je ekvivalentní 7,2 rozpadům za minutu v 1 litru vody nebo radioaktivitě 3,24 picocurie na 1 litr. Obsah tritia na Zemi v přírodních poměrech se odhaduje na několik kilogramů (W. Drost et al., l. c.)

Obsah tritia ve srážkách se mění během ročních období, je nejvyšší v létě a klesá v zimě. Obsah ve srážkách stoupá se zeměpisnou šířkou k oběma pólům (Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology 1968).

Obsah tritia se pronikavě zvýšil od r. 1952 v důsledku jaderných výbuchů a jeho koncentrace ve srážkách dosáhla hodnot řádově až přes 1000 T. U. Maximální koncentrace se objevily v roce 1963.

Protože se tritium se srážkovou vodou dostává do podzemní vody, bylo možno přírodního obsahu tritia, neovlivňovaného jadernými výbuchy, využívat ke stanovení stáří podzemní vody, tj. doby, která uplynula od okamžiku, kdy se srážková voda dostala pod zemský povrch a přestala být doplňována tritiem z atmosféry. Stáří se vypočte obdobně jako pro radiouhlík z rovnice (2) při dosazení $T_{1/2} = 12,26$ let.

Při krátkém poločase rozpadu tritia je možno tritiové datovací metody použít pro určení stáří podzemní vody až do 50 let. Přitom však vody z posledních 20 let jsou značně kontaminovány tritiem z jaderných výbuchů, takže obsah tritia, zvýšený nad přirozenou koncentraci, sám o sobě je důkazem stáří nižšího než 20 let. Podzemní vody, vzniklé infiltrací srážek před více než 20 lety mají dnes koncentraci tritia nižší než 3 T. U. (W. Rauert 1971).

Použití tritia k zjištění absolutního stáří podzemní vody je proto v současné době značně omezené a tritia lze spíše použít jako přirozeného stopovače.

Dosavadní výsledky katedry hydrogeologie a inženýrské geologie v datování podzemních vod

Abychom umožnili zavést měření přírodních radionuklidů v podzemních vodách a datování podzemních vod v geologických podmínkách československého státního území, postavili jsme na katedře hydrogeologie a inženýrské geologie laboratoř, která bude sloužit především radiouhlíkovému datování podzemní vody.

Měřicí aparatura, která byla zkonstruována podle návrhu R. Tykvy (1967), se skládá z linky na přípravu vzorků, z porpocionálního počítače stíněného plastickým scintilátorem a mechanickým stínícím krytem, a z elektronické měřicí a registrační aparatury. V současné době je aparatura ve stadiu zkoušek.

Současně se stavbou radiouhlíkové datovací aparatury byly sledovány vhodné metody odběru vzorků. Pro stanovení stáří organické látky i vody je zapotřebí získat vzorek reprezentativního složení, bez kontaminace, obsahující asi 3 g uhlíku, který se jako vhodný plyn (obvykle metan nebo kyslíčník uhlíčitý) plní do počítače. Z podzemní vody se potřebný uhlík získá srážením hydrokarbonátů chloridem barnatým ve formě uhlíčitanu barnatého nebo zachycením na iontoměnič. Obě metody byly vyzkoušeny.

Srážení hydrokarbonátů chloridem barnatým vyžaduje v terénu zpracování asi sta až několika set litrů vody. Metoda je používána Mezinárodní agenturou pro atomovou energii (Sampling of water for ^{14}C analysis). Srážení lze urychlit přidáním koagulátoru. Srážený uhlíčitan barnatý se dopraví do laboratoře k dalšímu zpracování. Způsob je poměrně jednoduchý, přináší však určité riziko kontaminace radioaktivním spadem, atmosférickým kyslíčkem uhlíčitým a mechanickými nečistotami při manipulaci s vodou. Nestačí-li množství získaného uhlíčitanu barnatého, je nutno postup opakovat, čímž riziko roste. Riziko kontaminace lze odstranit modifikací odběrného zařízení podle návrhu Ústavu radiohydrometrie (Institut für Radiohydrometrie) v Mnichově, a to tím, že se používá uzavřených nádob, v nichž je voda trvale izolována od přímého styku s atmosférou (Jahresbericht 1968).

Na katedře hydrogeologie a inženýrské geologie PřFUK bylo k odběru hydrokarbonátů použito metody, kterou vyvinuli J. W. Crosby III a R. M. Chatters (1965), a to zachycením na silně basický iontoměnič, který je umístěn ve dvou válcích, spojených za sebou, kterými protéká voda ze zkoumaného zdroje. Obsahuje-li voda ve větším množství chloridy a sulfáty, je nutné je nejprve zachytit obdobným způsobem na slabě basický iontoměnič. Při obvyklém složení podzemních vod kalcium – magnesium – hydrokarbonátového typu, které se vyskytují v českém křídovém útvaru, je pro jednoduchost používáno alternativy odběru na jediný basický iontoměnič, který se již dříve osvědčil (J. Šilar 1969).

Další vyhlídky a cíle aplikací β -radionuklidů v hydrogeologii v Československu

Na katedře hydrogeologie a inženýrské geologie University Karlovy je řešen výzkumný úkol, jehož cílem je vytvořit příznivé podmínky pro exaktní řešení theoretických hydrogeologických, jakož i praktických vodohospodářských problémů použitím progresivních isotopových metod. Použité metody

musí být vhodné jak pro přírodní poměry československého státního území (především pro typy vyskytujících se hydrogeologických struktur), tak také pro řešené problémy.

V Českém masivu se vodohospodářsky významné hydrogeologické struktury vyskytují v platformních sedimentech křídového stáří s vydatnými artéskými kolektory. Je pravděpodobné, že v blízké budoucnosti budou tyto podzemní vody nepříznivě ovlivněny odpadními vodami chemického průmyslu a srážkami, které jsou zamořeny zplodinami průmyslu a elektráren. Proudění podzemní vody v křídových sedimentech se může změnit v regionálním měřítku vlivem těžby nerostných surovin.

V karpatské soustavě se významné zdroje podzemních vod vyskytují především v krasových hydrogeologických strukturách, a to jak mělkých tak hlubokých, dále ve čtvrtohorních údolních nivách, a v poněkud menší míře i v tercierních pánvích. Problémy využití a ochrany podzemní vody jsou obdobné jako v Českém masivu. K tomu jak v Českém masivu tak v Karpatech přistupují ještě problémy využití a ochrany minerálních zřídél.

V řešení těchto problémů se uplatňuje stanovení obou uvedených přírodních radionuklidů, tj. radiouhlíku a tritia. Předběžné výsledky ukazují, že při výzkumu hlubších artéských struktur lze počítat především s aplikací radiouhlíkové datovací metody. Naproti tomu v mělkých strukturách, napájených přímo atmosférickými a povrchovými vodami, je vhodnější aplikace tritia jakožto přírodního stopovače. V mnoha případech však bude zapotřebí použít obou isotopových metod současně k vzájemné korekci výsledků.

Výsledky radiouhlíkového datování mohou být ovlivněny specifickými geochemickými činiteli, např. kysličníkem uhlíčitým hlubinného původu v územích mladé tektoniky a isotopickou výměnou v komplexech karbonátových hornin. Tyto vlivy je možno objasnit na základě znalosti poměrného množství stabilních isotopů uhlíku ^{12}C a ^{13}C . Další genetické vztahy lze odvodit ze stanovení poměrných množství stabilních isotopů vodíku a kyslíku.

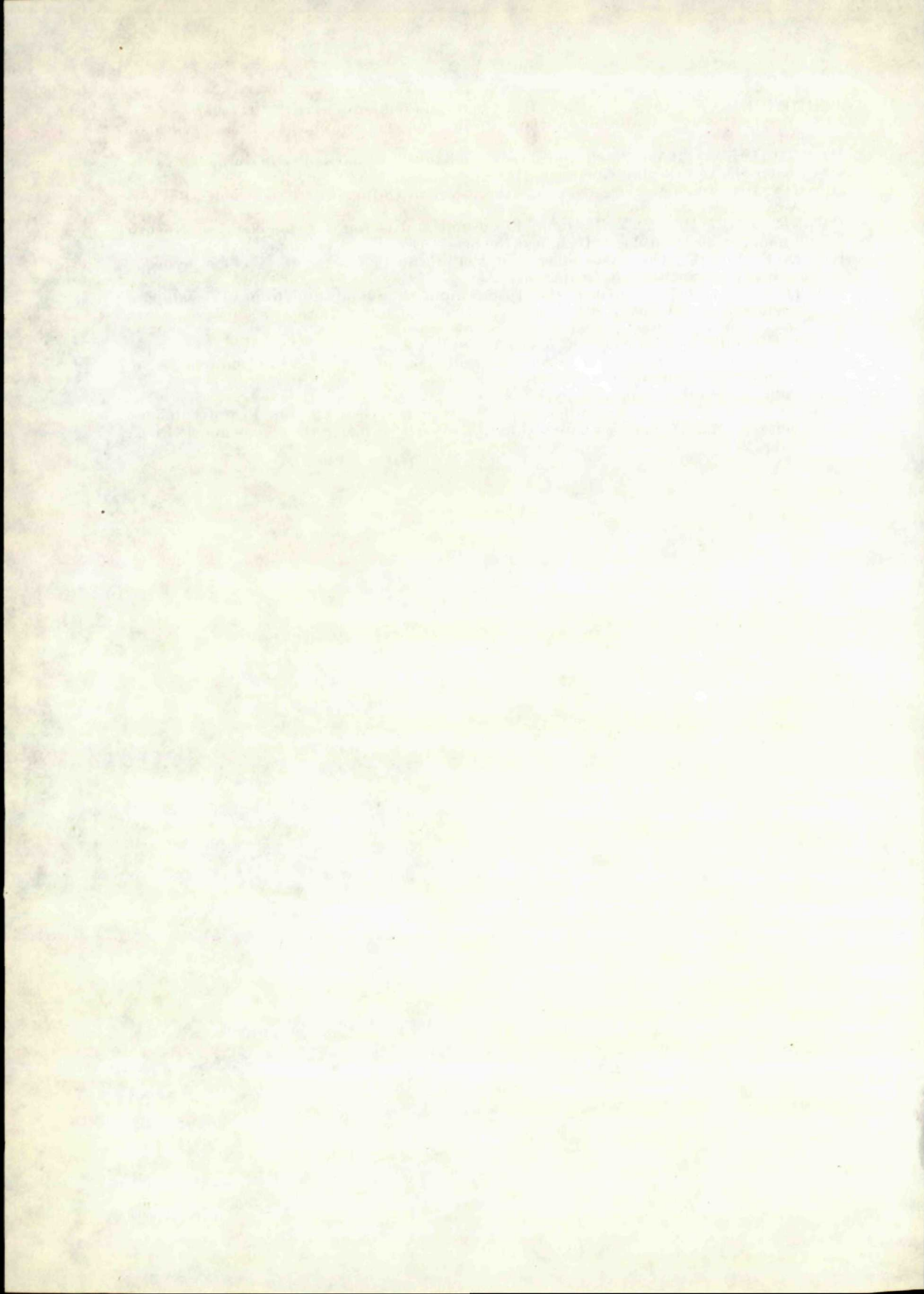
Proto je užitečné kombinovat při hydrogeologickém výzkumu stanovení radionuklidů ^{14}C a T se stanovením stabilních isotopů hmotovou spektrometrií. V geologických poměrech Československa počítáme proto s nutností postupného zavedení komplexního isotopového výzkumu podzemních vod.

Protože radiouhlík a tritium, jakožto isotopy vznikající v atmosféře, umožňují stanovit vztahy mezi podzemní vodou a ostatními složkami hydrologického cyklu, lze počítat, že se v budoucnu velmi účinně uplatní i při řešení problémů životního prostředí.

Literatura

- CROSBY, J. W. III-CHATTERS, R. M. 1965: New Techniques of Water Sampling for Carbon 14 Analysis. *Journal of Geophysical Research* (Richmond, USA) 70, No. 12, s. 2839–2844.
- DROST, W. et al. 1972: Isotopenmethoden in der Grundwasserkunde. *Eurisotop, Serie: Monographien* – 16, Brüssel, 178 s.
- EVIN, J. – VUILLAUME, Y. 1970: Radiocarbon study of the confined groundwater of the Albien in the Paris basin. *Isotope Hydrology*. Vienna, IAEA, s. 315–332.
- HANSHAW, B. B. – BACK, W. – RUBIN, M. 1965: Radiocarbon Determinations for Estimating Groundwater Flow Velocities in Central Florida. *Science* (Washington) 148, No. 3665, s. 494–495.

- JAHRESBERICHT 1968: München, Institut für Radiohydrometrie, s. 24—25.
- LIBBY, W. F. 1952: Radiocarbon Dating. The University of Chicago Press, (Chicago), 175 s.
- MÜNNICH, K. O. 1957: Messungen des ^{14}C Gehaltes von hartem Grundwasser. Naturwissenschaften (Berlin, Göttingen, Heidelberg), 44, s. 32—33.
- OLSSON, I. V. 1968: Modern Aspects of Radiocarbon Dating. Earth — Science Reviews (Amsterdam), 4, s. 203—218.
- PAYNE, B. R.—HALEVY, E. 1968: Environmental isotopes. Guidebook on Nuclear Techniques in Hydrology, Technical Reports Series No. 91 (Vienna), IAEA, s. 5—17.
- RAUERT, W. 1971: Über Messungen von Tritium und Kohlenstoff — 14 bei hydrologischen Untersuchungen. Geologica Bavarica (München) 64, s. 36—74.
- ROETHER, W. 1967: Estimating the tritium input to groundwater from wine samples: groundwater and direct run-off contribution to Central European surface waters. Isotopes in Hydrology, IAEA Vienna, s. 73—90.
- SAMPLING OF WATER FOR ^{14}C ANALYSIS. Bez data. Vienna, IAEA, 4 s.
- ŠILAR, J. 1969: Ground Water Structures and Ages in the Eastern Columbia Basin, Washington. Bulletin 315, College of Engineering, Washington State University (Pullman, Washington) 175 s.
- TYKVA, R. 1967: Stanovení radioisotopu ^{14}C v podzemních vodách. Příprava náplně počítače. Manuskript — katedra hydrogeologie a inženýrské geologie PřFUK, Praha, 25 s.



Radiohydrochemický výzkum podzemních vod

František Lepka—Petr Macák*

Abstract. In the presented paper radiohydrochemical information is summarized, obtained by the members of the Uranium Industry during hydrogeological exploration in the years 1965—1969, carried out in northern Bohemia, in the area between Mimoň and Křížany p. Ještědem.

On a surface of 150 km² radioactive waters of a mixed type, accumulated at the base of the Cretaceous in Cenomanian sediments, have been established there. The studied radioactive waters are characterized by increased radium and radon contents. Radioactivity of these groundwaters is in genetic connection with uranium mineralization in the Cretaceous sediments.

Úvod

Metody radiohydrochemické prospekce jsou v ČSSR používány již řadu let. Mnohem méně jsou výzkumy tohoto typu používány a uplatňovány ve vodohospodářské a hygienické problematice.

Předložené radiohydrochemické údaje byly získány v době, kdy v prozkoumávané oblasti nebyla ve větší míře rozvinutá hornická činnost. Proto lze získané výsledky studia vztahovat na téměř neovlivněné původní přírodní podmínky.

Značné plošné rozšíření přírodních radioaktivních vod a budoucí exploatace nerostných surovin podstatně ovlivní úvahy a projekty vodárenského využití podzemních vod v této oblasti.

Hydrogeologická charakteristika studované oblasti

Zkoumané území je na severovýchodě omezeno lužickou poruchou, na SSZ tzv. strážským zlomem (zlomové pásmo krušnohorského směru), na jehož sz. straně je svrchní křída pokleslá až o 500 m a tvoří zde samostatný hydrogeologický celek. Na JV je studované území omezeno tercierními vulkanity Čertovy zdi a na JZ přibližně spojnicí obcí Mimoň—Kuřívody.

V uvedeném území byly v průběhu let 1965—1969 odvrtny a odzkoušeny desítky hydrogeologických vrtů, na kterých bylo rovněž prováděno hydrochemické měření a vzorkování. Výsledky rozborů podzemních vod z těchto vrtů a pramenů byly základem pro studium radiohydrochemických vlastností těchto vod.

* Československý uranový průmysl, gen. řed., Příbram

Ve sledované oblasti jsou křídové sedimenty zastoupeny cenomanem, spodním a středním turonem. Průměrná mocnost křídových sedimentů se pohybuje kolem 190 m.

V křídových sedimentech se nacházejí dva samostatné zvodněné obzory: spodní — artéský, vázaný na horniny cenomanu a svrchní — turonský, s volnou hladinou.

Maximální zvodnění v cenomanu je vázáno na rozpadavé různě zrnité pískovce na bázi mořského cenomanu, které jsou vyvinuty v celém studovaném území s výjimkou menší plochy JZ od Mimoně. F. Herčík (1969) udává pro podzemní vody v těchto pískovcích koeficient filtrace od $2,30 \cdot 10^{-5}$ do $1,04 \cdot 10^{-4}$ m/s. Tomuto obzoru, který se nachází obvykle v bezprostředním nadloží lokálně vyvinuté uranové mineralizace (J. Mirovský, O. Pluskal, M. Lolář 1969), odpovídají hydrochemické údaje uváděné v této práci.

Podzemní vody akumulované v lokálně vyvinutém, petrograficky pestrém sladkovodním cenomanu a v jemnozrnných fukoidových pískovcích mořského cenomanu mají podřadnější hydrogeologický význam. Režim podzemních vod cenomanského obzoru je tlakový. Volná hladina existuje jen v oblasti podél lužické poruchy. Generální směr proudění cenomanských vod je od lužické poruchy k JZ. Pozitivní výtlačnou výšku má úroveň cenomanské hladiny v údolí Ploučnice od Stráže p. Ralskem až po Mimoň. Hydrogeologický izolátor cenomanské zvodně tvoří relat. nepropustné vápence, slínovce a vápnité prachovce spodního turonu s mocností 30—70 m. Izolační funkci artéského stropu potvrzují jak výsledky čerpacích zkoušek, tak i dlouhodobé odčerpávání cenomanských vod, při kterých nebylo zjištěno ovlivnění turonského zvodnění. Absolutní izolovanost obou popisovaných obzorů zůstává sporná v místech tektonicky porušených (okolí Čertovy zdi) nebo v případech mechanického narušení tohoto izolátoru. Tuto možnost dokumentují např. anomální výtlačné úrovně cenomanské hladiny v okolí Kotle a také radiohydrochemická příbuznost podzemních vod obou zvodněných obzorů (F. Lepka—M. Lantora 1969).

Významným kolektorem svrchního zvodněného obzoru jsou středněturonské slinité a zejména kvádrové pískovce. Koeficient filtrace v kvádrových pískovcích se pohybuje od $4,63 \cdot 10^{-5}$ do $1,16 \cdot 10^{-4}$ m/s. Turonské zvodnění má v této oblasti volnou hladinu, která je výše než výtlačná úroveň hladiny cenomanských vod s výjimkou JZ části území. Hlavní směr proudění turonských vod je k JZ, v povodí Jizery pak k jihu. Zvodnění je silně ovlivňováno srážkami a odvodňováním do povrchových toků.

Propustnost obou zvodněných obzorů je průlinová i puklinová, přičemž se průlinová propustnost uplatňuje zejména v tzv. rozpadavých pískovcích cenomanského obzoru.

Hydrochemická charakteristika podzemních vod

Teplota podzemních vod v cenomanu kolísá podle údajů z jednotlivých vrtů od 10,0 do 16,5 °C. Ze srovnání teplotních gradientů lze vyvozovat závěry o značně nevyrovnaném teplotním poli cenomanského zvodněného obzoru. Nejnižší hodnota geotermického stupně odvozená z teploty vod se pohybuje kolem hodnoty 20 m/°C, nejvyšší kolem hodnoty 52 m/°C. Pro převážnou

část studovaného území je charakteristická teplota vody odpovídající hodnotě geotermického stupně 26 m/°C.

Teplota podzemních vod turonského zvodněného obzoru je silně ovlivňována klimatickými vlivy, což souvisí s poměrně mělkým oběhem vody v turonských pískovcích, které vycházejí na povrch téměř v celé ploše studovaného území.

Mineralizace cenomanských vod je velmi nízká a pohybuje se v rozmezí 0,13—0,30 g/l. Průměrná mineralizace kolísá kolem hodnoty 0,23 g/l. S menšími výjimkami se projevuje tendence růstu mineralizace ve směru proudění podzemních vod.

Mineralizace podzemních vod v nadložním turonu je rovněž nízká, ale kolísá ve větším rozsahu. Relativně vyšší mineralizaci mají puklinové prameny v okolí Čertovy zdi (do 0,50 g/l).

Průměrná celková tvrdost cenomanských vod se pohybuje mezi 6,5 až 7,5 °něm. Převažuje zde přechodná (uhličitanová) tvrdost, jejíž hodnota se pohybuje kolem 6,1 °něm. Odlišnou tvrdost mají podzemní vody z cenomanu a zejména z turonu v okolí Čertovy zdi (11,0 až 19,0 °něm.). Relativně vyšší tvrdost těchto vod souvisí s poměrně hlubším oběhem vod v turonských horninách, kde jsou ve větší míře zastoupeny karbonáty.

Při přímých terénních měřeních byla určována v podzemních vodách koncentrace vodíkových iontů (pH). V cenomanském zvodněném obzoru jsou slabě kyselé vody (6,0—6,3) soustředěny do dvou oblastí: do prostoru mezi obce Stráž p. R., Břevniště a vých. okraj Žibřidlic a do prostoru jižně od Mimoně.

Neutrální vody (pH 6,9—7,1) se vyskytují v blízkosti Čertovy zdi, a to zejména v její SV části. Největší část zkoumaného území je charakterizována hodnotami pH 6,3—6,7.

Turonské podzemní vody v prostoru Čertovy zdi jsou neutrální s tendencí k mírně zásaditým (pH 7,1—7,8). Liší se tím od podzemních vod turonu v okolí strážského zlomu, kde mají vody slabě kyselou reakci. Souběžně s terénním měřením pH byly sledovány i oxidačně-redukční potenciály podzemních vod.

V cenomanském zvodněném obzoru byly zjištěny vody s výrazně oxidačním charakterem v SV části Čertovy zdi na vrtech ČZ-3 u Rozstání (+ 390 mV), ČZ-5 u Osečné (+ 330 mV) a ČZ-6 u Kotle (+ 330 mV). Podzemní vody s přechodným charakterem (0 — + 250 mV) jsou rozšířeny v nejbližším okolí Hamerského jezera (vrt CC-2 + 210 mV, vrt 002095 + 180 mV). Dále je tento typ vod charakteristický pro JZ část studovaného území. Odpovídají tomu hodnoty redox-potenciálů naměřené ve vrtech 384123 (+ 130 mV), 368071 (+ 130 mV), N-2 (+ 210 mV), HV-2 (+ 230 mV), 464071 (+ 230 mV), 544079 (+ 180 mV). Lokálně se však i v tomto prostoru vyskytují podzemní vody s vyšším oxidačním potenciálem.

Oxidačně-redukční potenciály většiny pramenů v turonských pískovcích přesahují hodnotu + 300 mV. Obecně můžeme předpokládat, že podzemní vody turonu mají v průměru vyšší oxidační potenciály než vody v cenomanském zvodněném obzoru.

Obecný chemismus podzemních vod v cenomanském obzoru je ve studované oblasti charakterizován převahou iontů HCO_3^- a Ca^{2+} . Tyto hlavní ionty tvoří ve většině analyzovaných vzorků více než 70 mval% při stejném kvanti-

tativním zastoupení HCO_3^- a Ca^{2+} , případně s mírnou převahou HCO_3^- nad Ca^{2+} . Na druhém místě jsou v kvantitativním zastoupení ionty SO_4^{2-} a Mg^{2+} . Pouze v JZ části oblasti se významněji uplatňuje Na^+ . Podzemní vody cenomanu jsou zde v hydraulické spojitosti s podložím reprezentovaným převážně sedimentárními a vulkanickými horninami permu, což se projevuje i ve změně chemismu vod. Přes tyto lokální odlišnosti lze studované vody charakterizovat jako typické vody kalcium-bikarbonátové.

Podzemní vody nadložního turonského obzoru jsou s vodami cenomanu velmi příbuzné. Při srovnání většího množství analýz však lze pozorovat, že ve vodách turonu je vůdčí kationt Ca^{2+} v kvantitativní převaze nad vůdčím aniontem HCO_3^- . Kationt Ca^{2+} je běžně zastoupen v podzemních vodách turonu nad 80 mval%. Ojediněle je významněji zastoupen SO_4^{2-} (nad 25 mval %).

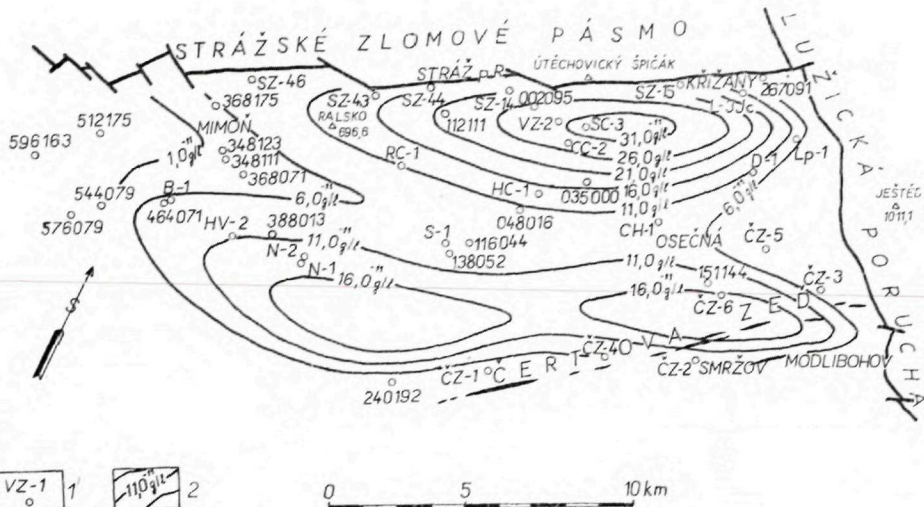
Z genetického hlediska lze podzemní vody obou zvodněných obzorů zařadit k typickým vodám kontinentálního původu s mělkým oběhem a s dobrou komunikací s povrchem (zvláště u turonských vod). Průměrné kvantitativní zastoupení jednotlivých iontů ve vodách cenomanského obzoru je následující:

	průměrná hodnota mg/l	běžné kolísání obsahu mg/l
HCO_3^-	141	125—160
SO_4^{2-}	26	16— 38
Cl^-	5	3— 7
Ca^{2+}	43	32— 47
Mg^{2+}	7	6— 9
Na^+	5	3— 8
K^+	2,3	2,0— 3,5

Distribuce uranu a radia v podzemních vodách

Při studiu distribuce radioaktivních prvků v podzemních vodách cenomanského obzoru byly využity hydrogeologické vrty, jejichž seznam a lokalizace jsou uvedeny v tabulce 1 a na obr. 1. Vzorky vod byly odebírány v průběhu čerpacích zkoušek a v jihozápadní části území z přelivů vystrojených hydrogeologických vrtů. V několika případech byly k odběru použity speciální hloubkové vzorkovače. Koncentrace uranu a radia uvedené v tab. 1 reprezentují průměrné obsahy stanovené ze dvou až šesti vzorků.

Pro studium distribuce U a Ra v podzemních vodách turonu byly využity kromě hydrogeologických vrtů i pramenní vývěry, které se ve větší míře vyskytují v JV části zájmového území. Analytický byl uran ve vodách stanoven kolorimetricky s arsenazem III, radium bylo ve většině případů stanoveno metodou EDTA mísením s luminoforem. Hlavní pozornost byla zaměřena na studium radioaktivních prvků v cenomanských podzemních vodách. Statistickým zpracováním údajů uvedených v tabulce 1 bylo zjištěno, že obsahy uranu se podřizují ve studovaných vodách lognormálnímu zákonu rozdělení. Průměrný obsah uranu v těchto vodách se ve studované oblasti bude blížit hodnotě $8,7 \cdot 10^{-6}$ g/l. Pro vypočtený průměr kolísá 95% mez spolehlivosti v intervalu od hodnoty $5,5 \cdot 10^{-6}$ g/l do $1,4 \cdot 10^{-5}$ g/l uranu. Dále lze ze statistického vyhodnocení odhadnout, že ve sledovaném území se



Radiohydrochemický výzkum podzemních vod

1 — Hydrogeologické vrtý

2 — Koncentrace Ra v podzemních vodách cenomanského obzoru n. 10^{-11} g/l.

převážná většina obsahů uranu (kolem 95%) bude pohybovat od $5,4 \cdot 10^{-7}$ g/l do $1,4 \cdot 10^{-4}$ g/l. Uvedené předpovědi se vztahují na neovlivněné přírodní radioaktivní vody.

S rozvíjející se hornickou činností a s postupným odčerpáváním cenomanských podzemních vod se začnou uplatňovat ve zvýšené míře i vyšší obsahy radioaktivních prvků. Nejvýraznější změny v chemismu a distribuci radioaktivních prvků lze očekávat při hydrotechnickém způsobu dobývání užitkové suroviny pomocí vrtů z povrchu (podzemní vyluhování loužicím roztokem s H_2SO_4). Při tomto způsobu exploatace bude z hydrogeologického hlediska největším problémem lokalizace migrujícího loužicím roztoku do nejbližšího okolí rudních těles a zamezení mísení těchto roztoků s přírodními vodami širšího okolí.

Z charakteru distribuce uranu v neovlivněném prostředí cenomanského zvodněného obzoru (tabulka 1) je zřejmé, že obsahy uranu ve vodách jednotlivých vrtů značně kolísají. Od klarkových obsahů na periferii ložiskové oblasti (Křížany, Mimoň, Hradčany) až po vysoké obsahy v řádu n. 10^{-4} g/l (Kotel). Celkově lze přírodní vody studované oblasti hodnotit jako anomálně radioaktivní a jako takové nevhodné pro vodárenské využití. Klarkové obsahy uranu v podzemních vodách cenomanu v lužické křídě nebyly dosud podrobněji studovány, ale z předběžných výsledků lze usuzovat, že se budou pohybovat kolem průměru $5,0 \cdot 10^{-7}$ g/l až $9,0 \cdot 10^{-7}$ g/l. Obdobný průměr byl zjištěn i v turonských vodách ve studované oblasti. Je to logické, protože minerální složení kvádrových pískovců, které jsou kolektorem turonského zvodnění, je velmi chudé a monotonní. Projevy uranové mineralizace se v turonských horninách vyskytují jen zcela výjimečně.

Ještě výrazněji se projevují v podzemních vodách cenomanu koncentrace radia. Průměrný obsah radia pro studovanou oblast $1,12 \cdot 10^{-10}$ g/l byl zjištěn

Tabulka 1

Vrt	Lokalita	Obsah uranu n. 10^{-9} g/l	Obsah radia n. 10^{-11} g/l
SZ-15	Křížany	0,1	85,0
267091	Křížany	0,1	20,0
L-3 Jc	Křížany	0,1	25,0
LP-1	Křížany	1,0	15,2
Ch-1	Chrastná	0,1	12,7
035000	Chrastná	5,0	10,7
D-1	Družcov	0,1	3,3
151144	Osečná	6,5	6,3
ČZ-2	Smržov	3,0	8,5
ČZ-3	Rozstání	0,5	40,0
ČZ-5	Janův Důl	0,8	4,7
ČZ-6	Kotel	23,0	19,8
002095	Hamr u Č. L.	1,2	0,1
SC-3	Hamr u Č. L.	3,0	35,6
CC-2	Hamr u Č. L.	1,0	40,2
SZ-14	Stráž p. R.	3,4	8,2
SZ-44	Stráž p. R.	3,4	13,8
112111	Stráž p. R.	2,5	14,1
SZ-43	Noviny p. R.	3,7	15,8
RC-1	Ralsko	5,0	19,9
VZ-2	Útěchovice	1,1	21,5
S-1	Svébořice	0,3	12,0
116044	Svébořice	5,0	5,6
138052	Svébořice	0,1	2,2
240192	Dolní Okna	2,5	3,2
ČZ-1	Palohlavy	0,7	5,5
ČZ-4	Dolánky	—	9,8
HC-1	Černá Novina	1,0	21,4
048016	Černá Novina	3,3	2,6
SZ-46	Mimoň	0,6	2,4
368175	Mimoň	0,1	1,4
384123	Mimoň	3,0	10,4
384111	Mimoň	1,0	8,9
368071	Mimoň	1,0	3,5
B-1	Boreček	0,1	3,1
464071	Boreček	0,3	2,4
596163	Hradčany	0,1	0,2
576079	Hradčany	0,3	0,1
512175	Hradčany	0,1	0,2
544079	Hradčany	0,1	0,2
HV-2	Hvězdov	0,1	14,1
N-1	Hvězdov	5,0	7,9
N-2	Hvězdov	0,1	21,7
388013	Hvězdov	0,1	7,6

vyhodnocením 44 základních údajů (tabulka 1). Pro vypočtený průměr je 95% mez spolehlivosti mezi hodnotami od $8,1 \cdot 10^{-11}$ g/l do $1,43 \cdot 10^{-10}$ g/l.

Koncentrace radia ve vodách jednotlivých vrtů rovněž značně kolísá a jeho obsahy jsou v plošném rozložení ještě kontrastnější než u uranu. Pro obecnější hodnocení plošné distribuce radia je proto vhodnější interpretace dat pomocí trendové analýzy, která eliminuje vliv extrémních hodnot a „vyrovnává“ vývoj distribuce v idealizované ploše.

Na obr. 1 je znázorněna trendová plocha koncentrací radia ve studované oblasti. Vyhodnocení bylo provedeno pracovníky VŠT v Liberci a skupiny základního výzkumu GPUP v Liberci (Ěndrych L, Syka J. 1970).

Z obrázku 1 lze odvodit, že maximální obsahy radia jsou výrazně protaženy podél strážského zlomového pásma a Čertovy zdi, tedy ve směru generálního proudění cenomanských podzemních vod. Nejvyšší obsahy radia, přesahující hodnotu $1,0 \cdot 10^{-10}$ g/l jsou lokalizovány v prostorech mezi Stráží p. Ralskem a jižním okrajem obce Křížany, mezi Hvězdovem a Palohlavý a mezi Zábrdím a Kotletem.

Podobně jako u uranu souvisí zvýšené koncentrace radia s uranovou mineralizací v horninách. Vzhledem k současné radiometrické prozkoumanosti české křídové pánve můžeme obdobný typ radioaktivních vrstevních vod očekávat také severně od strážského zlomového pásma a rovněž ve směru do středu křídové pánve (okolí Dubé).

Ve studovaných vodách je silně porušena radioaktivní rovnováha ve prospěch radia. Ve sledované oblasti je poměr $Ra:U = 1,3 \cdot 10^{-5}$, což je hodnota odlišná nejen od poměru uváděného pro podzemní vody oxidačního pásma uranových ložisek — $1,0 \cdot 10^{-7}$ (A. N. Tokarev, A. V. Ščerbakov — 1956), ale i od průměrné radioaktivní rovnováhy v horninách s maximálním zvodněním. Obsahy radia v podzemních vodách turonského obzoru nepřevyšují řádově hodnoty $n \cdot 10^{-12}$ g/l. Předpokládaný průměrný obsah radia v těchto vodách bude kolísat v rozmezí $4,0 - 8,0 \cdot 10^{-13}$ g/l.

Značné rozdíly v obsazích radia v podzemních vodách turonského a cenomanského zvodněného obzoru jsou nejvýznamnějším radiohydrochemickým kritériem pro vzájemné odlišení těchto vod ve sledované oblasti. Mírně zvýšené obsahy radia v turonských vodách byly zjištěny pouze v některých pramenech v blízkosti Čertovy zdi. Jsou to prameny v okolí Šobákova a Těšnova, v jejichž vodách se koncentrace radia pohybují od $5,0 \cdot 10^{-12}$ do $7,1 \cdot 10^{-12}$ g/l.

Koncentrace radonu v podzemních vodách

Radon má charakter inertního plynu a vzniká přirozeným radioaktivním rozpadem z radia. Jako plyn je snadno pohlcován vodou. To je důležitý poznatek v případě, že voda migruje v horninách obsahujících radium. Obsah radonu získaný z radioaktivních hornin (emanací) způsobuje vzhledem ke krátkému poločasu rozpadu radonu přechodnou radioaktivitu vody. Podzemní voda však může sama obsahovat zvýšené koncentrace radia, které jsou trvalým zdrojem radonu (trvalá radioaktivita vody).

Oba výše zmíněné druhy radioaktivity jsou zastoupeny ve studovaných cenomanských vodách. Přechodná radioaktivita zde však má dominující úlohu. Vyplývá to jak z porušené radioaktivní rovnováhy mezi radiem a radonem ve prospěch radonu, tak z přímých měření emanace radioaktivních hornin. I. Studničný (1968) uvádí pro radioaktivní horniny v okolí Hamru u Č. Lípy průměrný efektivní koeficient emanování hornin 16%, při kolísání hodnot od 4 do 28 %. Porovnáním obsahů radia a radonu v totožných vrtech můžeme zjistit nápadnou shodu v anomaliích obou radioaktivních prvků. Radioaktivní rovnovážný poměr mezi radiem a radonem je však v anomálních vzorcích porušen ve prospěch radonu (koncentrace $1,0 \cdot 10^{-10}$ g/l Ra odpovídá

koncentraci 100 pCi/l Rn). Uvedené analýzy nasvědčují tomu, že převážná část obsahu radonu ve zkoumaných vodách vznikla v důsledku vysoké emanační schopnosti radioaktivních hornin. V podzemních vodách turonského zvodněného obzoru nebyly dosud ve sledované oblasti zjištěny významnější koncentrace radonu. Pro názornost jsou dále uvedeny výsledky orientačních terénních měření koncentrací radonu v některých hydrogeologických vrtech.

vrť	lokalizace	datum měření	koncentrace Rn	analytik
CC-1	Hamr	20. 6. 68	88 600 pCi/l	Kolář
CC-1	Hamr	14. 11. 68	70 300	Kolář
CC-2	Hamr	20. 6. 68	25 250	Kolář
CC-3	Hamr	24. 10. 68	56 000	Kolář
CC-3	Hamr	14. 11. 68	49 700	Kolář
SC-2 ÷ 3	Hamr	20. 6. 68	32 850	Kolář
SC-2 ÷ 3	Hamr	24. 10. 68	19 700	Kolář
SC-2 ÷ 3	Hamr	14. 11. 68	18 800	Kolář
SC-4 ÷ 5 ÷ 6	Hamr	20. 6. 68	23 600	Kolář
SC-4 ÷ 5 ÷ 6	Hamr	14. 11. 68	21 200	Kolář
SZ-1	Dubnice	24. 8. 67	308	Lejsková
SZ-1	Dubnice	24. 8. 67	285	Lejsková
ČZ-2	Smržov	24. 8. 67	48	Lejsková
467071	Boreček	15. 8. 68	31	Kolář
467071	Boreček	15. 8. 68	48	Kolář
467071	Boreček	2. 10. 68	233	Kolář
544079	Hradčany	15. 8. 68	1	Kolář
544079	Hradčany	2. 10. 68	1	Kolář

Závěry

Ve východní části lužické křídly se vyskytují radioaktivní podzemní vody smíšeného typu akumulované na bázi křídly v sedimentech cenomanu. Jsou to slabě mineralizované kalcium-bikarbonátové vody se zvýšeným obsahem uranu a vysokými koncentracemi radia a radonu. Převážná část obsahů radia se v těchto vodách pohybuje v rozmezí od $1,2 \cdot 10^{-11}$ g/l do $2,5 \cdot 10^{-10}$ g/l. Koncentrace radonu přesahují lokálně hodnotu 50 000 pCi/l. Radon v těchto vodách nevzniká pouze rozpadem radia obsaženého ve vodách, ale pochází především z radioaktivních hornin, které se ve studované oblasti vyznačují vysokou emanační schopností.

Radioaktivita cenomanských vod souvisí geneticky s uranovou mineralizací. Vzhledem k vrstevnímu charakteru zvodnění jsou radioaktivní vody rozšířeny na značné ploše (zhruba 150 km²). Dle dosavadní radiometrické prozkoumanosti lze předpokládat, že obdobný typ radioaktivních vod bude rozšířen i v jiných částech české křídlové pánve.

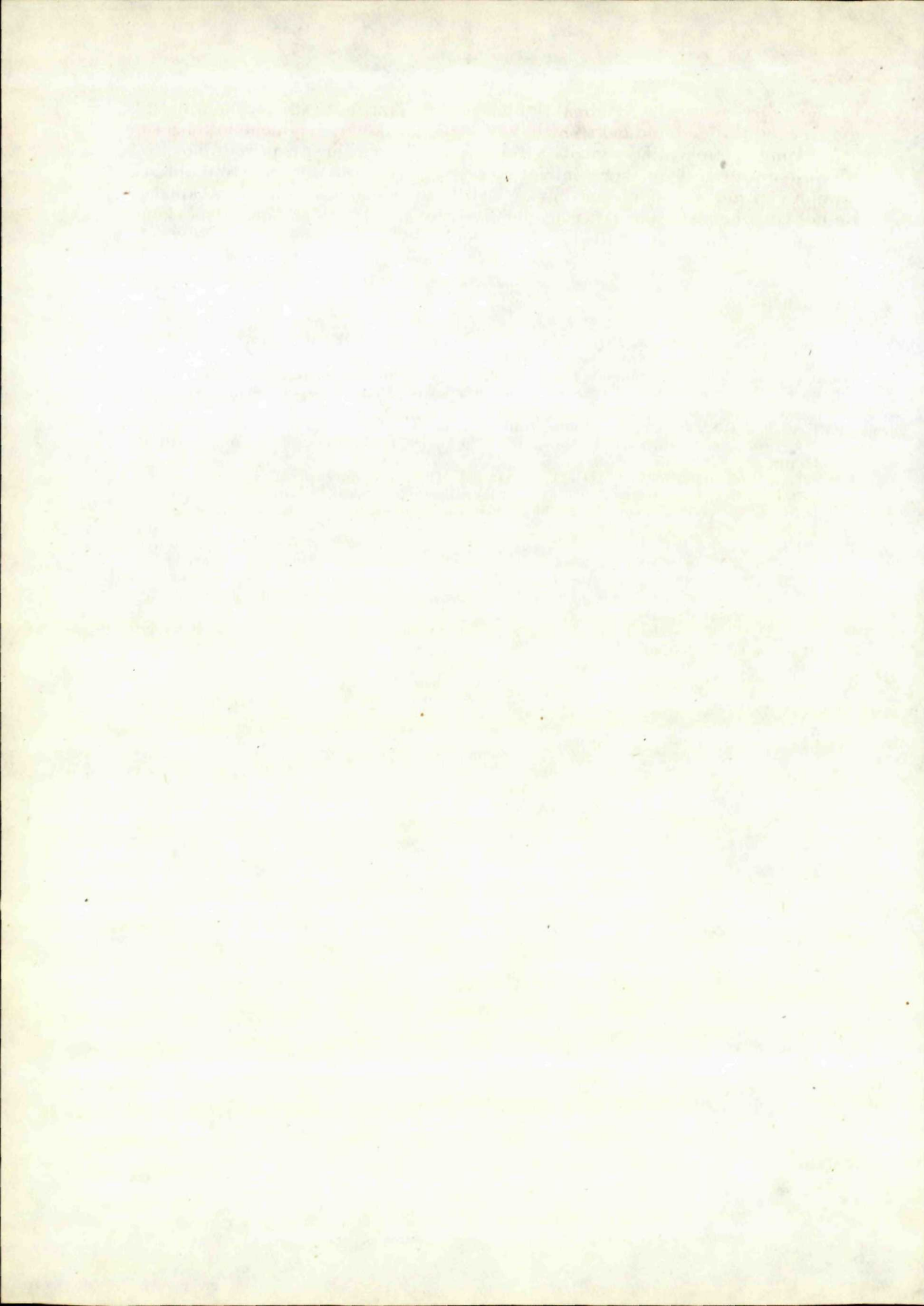
Z vodohospodářského a hygienického hlediska je vysoká radioaktivita v podzemních vodách v této oblasti převážně negativním jevem. Podzemní vody, které migrují v nadložních turonských pískovcích, tvoří samostatný zvodněný obzor. Kalcium-bikarbonátové turonské podzemní vody neobsahují

významnější koncentrace radioaktivních prvků. Tím se ve studovaném území výrazně odlišují od radioaktivních vod cenomanského zvodněného obzoru.

V zájmu komplexního využití surovin i v zájmu ochrany přírodního prostředí je nutno důsledně koordinovat činnost různých organizací v této oblasti (uranový průmysl, vodohospodářské instituce, zemědělství, hygiena apod.). Radiohydrochemické poznatky uvedené v této práci jsou dílčím příspěvkem ke komplexnímu studiu této složité problematiky.

Literatura

- ENDRYCH, L. – SYKA, J. 1970: Výpočet trendové analýzy distribuce radia v podzemních vodách. Manuskript – archiv GPUP, Hamr u Č. L., 8 str.
- HERČÍK, F. 1969: Hydrogeologické poměry ložiska Hamr. Sborník přednášek „Hornická Příbram ve vědě a technice 1969“, sekce Vodní hospodářství (Příbram), str. 1–12.
- LEPKA, F. – LANTORA, M. 1969: Radiohydrochemický výzkum podzemních vod v širším okolí Hamru na Jezeře za léta 1966–1969. Manuskript – archiv GPUP, Hamr u Č. L., 43 str.
- MIROVSKÝ, J. – PLUSKAL, O. – KOLÁŘ, M. 1969: Stručný přehled o geologii čs. ložisek uranu a výskytu uranové mineralizace. Sborník přednášek „Hornická Příbram ve vědě a technice 1969“, sekce Geologie rudních ložisek (Příbram), str. 1–33.
- PERELMAN, A. I. et al. 1965: Ekzogennyje epigenetičeskije mestoroždenija urana. Atomizdat Moskva 1965, 323 str.
- STUDNIČNÝ, I. 1968: K problému určení úniku emanace z rudní polohy otevřeném vrtem. Sborník přednášek „Hornická Příbram ve vědě a technice 1968“, sekce Užitá geofyzika (Příbram), str. 1–11.
- TOKAREV, A. N. – ŠČERBAKOV, A. V. 1956: Radiogidrogeologija. Gosgeoltechizdat Moskva 1956, 255 str.



Význam studia stabilních izotopů vodíku, kyslíku, uhlíku a síry pro řešení geneze přírodních vod a plynů

Václav Šmejkal*

Abstract. The total of the results of all more important studies is presented, in which measuring of δ_D , $\delta_{O^{18}}$, $\delta_{C^{13}}$ and $\delta_{S^{34}}$ values has contributed to clearing up of the views of the origin and circulation ways of natural waters and gases.

Studium stabilních neradiogenních izotopů v přírodních vodách je součástí tzv. izotopických metod, jejichž využití pro řešení hydrogeologických problémů se rozšířilo hlavně v poválečných létech. Na rozdíl od metod využívajících radioaktivních izotopů (C^{14} , T) a radiogenních izotopů (Ar^{40} , He^4), které jsou zaměřeny především na určení stáří vod, pomáhá nám studium neradiogenních prvků v hydrogeologii především k vyřešení genetických otázek, tj. původu vody, její migrace, zdroje rozpuštěných minerálních látek a pod. Jedná se přitom jednak o součásti samotné vody, tj. o prvky vodík a kyslík, jednak o prvky, které tvoří ve vodách rozpustné příměsi, tj. především uhlík a síra.

Počátkem tohoto výzkumného směru bylo přesné měření hustoty vody různé geneze, které bylo velmi rozšířeno zejména ve třicátých létech. Pevný základ našly tyto metody až po II. světové válce, po rozšíření velmi přesných a citlivých metod využívajících hmotové spektrometrie. Přestože od zveřejnění prvních významných studií o izotopech kyslíku a vodíku ve vodách uplynulo již téměř 20 let (např. S. Epstein — T. Mayeda 1953; I. Friedman 1953), nachází studium stabilních neradiogenních izotopů v přírodních vodách stále nové aplikace. Původní literatura o stabilních izotopech ve vodách dosahuje již mnoha set stránek, přehledných informativních prací je však málo. Velmi dobrý přehled sestavil J. Dowgiallo (1970), podobný přehled s četnými příklady praktické aplikace přináší vybrané kapitoly z knihy „Guidebook on nuclear techniques in hydrology“ (IAEA, Vídeň 1968), případně ruský překlad „Spravočnoje rukovodstvo po primeneniju jadernych metodov v gidrologii i gidrogeologii“ (Nedra, Moskva 1971).

Metodika měření izotopického složení kyslíku, vodíku, uhlíku a síry v přírodních vodách

Měření izotopického složení kyslíku, vodíku, uhlíku a síry v přírodních vodách se provádí na hmotových spektrometrech, které jsou přizpůsobené pro zjišťování velmi malých rozdílů v izotopickém složení mezi vzorkem a standardem.

* Ústřední ústav geologický, Hradební 9, Praha 1

Jsou to vesměs jednofokusační magnetické analyzátořy plynů, podobně klasickému typu hmotového spektrometru podle Niera, avšak s konstrukčními doplňky (jako je dvojitý kolektorový systém, kompenzační zařízení a dvojitý napouštěcí systém), které omezují vliv fluktuací, hlavně elektronické nestability přístroje.

Vyhodnocování měření se provádí buď graficky ze záznamu kompenzačního zapisovače nebo zpracováním digitálního zápisu poměru jednotlivých iontových proudů.

Měření na hmotovém spektrometru obvykle předchází chemické zpracování vzorků na plyny.

Pro měření δO^{18} se provádí izotopická ekvibrace vody s kysličníkem uhlíčitým (J. C. Fontes et al. 1965). Cca 3 ml H_2O (l) a cca 10 ml CO_2 (g) se nechá v uzavřené nádobě ve vzájemném styku při 25 °C po dobu asi 3 dnů, takže proběhne reakce podle rovnice:



Izotopické složení kyslíku v CO_2 je pak sice odlišné od izotopického složení kyslíku vody, frakcionační koeficient mezi vodou a CO_2 je však při konstantní teplotě stejný, takže při stejném zpracování standardu a vzorku to nevaří.

Pro měření deuteria ve vodách se asi 10 mg vody nejprve převede na vodík reakcí s rozžhaveným zinkem, uranem nebo chromem (I. Friedman — A. H. Woodcock 1957). Pro vlastní měření se obvykle používají speciální hmotové spektrometry s malým rozlišením, které dosahují maximální citlivosti použitím vysoce světelného iontového zdroje. Při měření se obvykle provádí extrapolace na nulový tlak vodíku, aby se eliminoval vliv iontu $(H_3^+)^+$, který se překrývá s vyhodnocovacím iontem $(H^1H^2)^+$.

Izotopické analýzy uhlíku se provádějí pomocí kysličníku uhlíčitého. Je možno použít buď přímo přírodního CO_2 , častěji se však CO_2 nebo hydrokarbonáty nejdříve izolují jako $BaCO_3$, který se pak v laboratoři rozkládá na CO_2 kyselinou fosforečnou ve vakuu (J. C. Fontes et al. 1965). Při odběru vzorků v podobě $BaCO_3$ je nutno z daného objemu vzorku vysrážet veškerý CO_2 (nebo hydrouhličitan), jinak může docházet k značné izotopické frakcionaci.

Pro měření izotopického složení síry se téměř výhradně používá kysličník siřičitý. Celková sulfidická síra se izoluje z vody po jejím zalkalizování přídavkem octanu kadmennatého, samotný sirovodík je možno vytěsnit proudem dusíku, ze kterého se H_2S opět stráží jako CdS . Siřičk kademnatý se zpracovává na SO_2 stejně jako sulfidické minerály, tj. buď oxidací v proudě kyslíku při 1200 °C nebo v zatavených evakuovaných ampulích pomocí CuO nebo V_2O_5 při 800 °C resp. 1000 °C (W. Rieke 1964). Síraný se nejprve vysráží z vody jako $BaSO_4$ a ten se převádí na siřičk redukcí směsí kyselin fosforné, jodovodíkové a solné nebo se užívá tavení s grafitem nebo se železnými pilinami. Nověji se osvědčilo i přímé převádění síranů na SO_2 termickým rozkladem za přítomnosti V_2O_5 a Cu .

Izotopy vodíku a kyslíku

Průměrný absolutní poměr četností pro $D/H = 1,49 \cdot 10^{-4}$ a pro $O^{18}/O^{16} = 2,04 \cdot 10^{-3}$. Izotopické složení uvedených prvků se ovšem v praxi nevyjadřuje v absolutních jednotkách poměru méně četného a četnějšího izotopu, ale obvykle ve srovnání s izotopickým složením standardu, čili v tzv. jednotkách delta. Pro vodík je standardem průměrná mořská voda (standard mean ocean water SMOW; H. Craig 1961).

Symbol $\delta(^{0}/_{00})$ značí promilovou odchylku poměru méně četného a nejčetnějšího izotopu (tj. D/H nebo O^{18}/O^{16}) mezi vzorkem a SMOW, tedy

$$\delta D(^{0}/_{00}) = \frac{D/H_{vz.} - D/H_{SMOW}}{D/H_{SMOW}} \cdot 1000$$

a obdobně i pro δO^{18} .

Maximální rozdíly v izotopickém složení přírodních povrchových a podzemních vod a sněhu jsou asi 400 ‰ pro δD a asi 60 ‰ pro δO^{18} . Přesnost hmotové spektrometrie je podle použitého typu přístroje a způsobu zpracování vzorku pro deuterium $\pm 2-5$ ‰ a pro kyslík 0,05 až 0,3 ‰.

Základním činitelem, který působí izotopickou frakcionací kyslíku a vodíku při hydrogeologickém cyklu vody, jsou rozdíly v tlaku vodní páry mezi jednotlivými izotopickými molekulami, tj. H_2O^{16} , H_2O^{18} a HDO^{16} . (Účast dalších jako H_2O^{17} , D_2O , HDO^{18} atd. je zanedbatelná.) Uvedené rozdíly podmiňují i rozdíly v izotopickém složení kapalné vody a vodní páry při vypařování a kondenzaci. Páry unikající z vodních nádrží jsou vždy izotopicky lehčí než zbývající kapalina. Pokud k odpařování dochází v suchém vzduchu, probíhá frakcionace izotopů podle tzv. Rayleighova destilačního vzorce; přitom zbytek vody při odpařování se stává izotopicky postupně stále těžší. Při odpařování do vzduchu o určitém stupni vlhkosti však probíhá posun k pozitivnějším hodnotám δO^{18} a δD asymptoticky, tj. jen k určitým maximálním hodnotám a dále se již nemění (H. Craig et al. 1963).

Východiskem prakticky všech srážkových vod a také infiltračních podzemních vod je vodní pára pocházející z moří a oceánů. Tento obrovský rezervoár mořské vody vykazuje jen minimální kolísání izotopického složení vody. Výjimkou jsou jediné oblasti, kde mořská voda obsahuje značné příměsi izotopicky lehčí sladké vody, zejména vody vzniklé táním ledovců.

Při vypařování vody v přírodě převládají kinetické (tj. jednosměrné) izotopické efekty, neboť okolní atmosféra není vodními parami nasycena. Naproti tomu při kondenzaci vodní páry dochází k nasycení okolní atmosféry vodními parami, takže převládá tzv. termodynamický izotopický efekt; vodní pára a zkondenzované vodní kapičky jsou v izotopické rovnováze. Velikost izotopické frakcionace je při kondenzaci vodní páry funkcí teploty. Podle H. Craiga (1961) jsou vody srážkového původu na celém světě charakterizovány lineární závislostí mezi obsahem deuteria a obsahem O^{18} : $\delta D(‰) = 8\delta O^{18}(‰) + 10$.

Uvedený izotopický vztah zajišťuje přirozené značkování vod infiltračního původu. V důsledku závislosti frakcionace izotopů na teplotě je možno pozorovat i závislost hodnot δO^{18} a δD na nadmořské výšce a na zeměpisné šířce. Izotopické složení srážkové vody je však podmíněno nejen zmíněnou teplotní závislostí, ale i pohybem par z tropických oblastí směrem k pólům a do vnitrozemí, neboť přitom dochází k opakující se částečné kondenzaci vodní páry a tím i k postupnému ochuzování vodní páry těžšími izotopy. Extrémním případem je izotopicky velmi lehký led a sníh polárních oblastí (δO^{18} sněhu v blízkosti jižního pólu je cca -50 ‰ — W. Dansgaard 1964).

Vodní nebo sněhové srážky vykazují též výrazné rozdíly v izotopickém složení v letním a zimním období, což se projevuje zejména v kontinentálních oblastech. Ve střeoevropské zeměpisné šířce činí rozdíl hodnot δO^{18} mezi zimními a letními srážkami asi 10 ‰, v horských alpských oblastech až 15 ‰. Tohoto rozdílu v izotopickém složení vodních srážek se s úspěchem využívá při glaciologických studiích, výjimečně i při studiu pohybu podzemní vody, pokud je tento pohyb dostatečně rychlý (např. v krasových systémech). U většiny podzemních vod však dochází poměrně rychle k vyrovnání rozdílů mezi zimní a letní srážkovou vodou; podobně je tomu i v povrchových vodách.

V literatuře je popsána řada případů, jak izotopické analýzy kyslíku a vodíku podzemních vod pomohly vyřešit jejich původ nebo zjistit oblast jejich infiltrace. Toto je možné zejména v územích, kde jsou poměrně jednoduché geografické a klimatické podmínky. Podle charakteristických negativních hodnot δD a δO^{18} bylo např. prokázáno, že termální voda gejzíru Geysir na Islandu pochází z oblasti ledovce Jangjökull, asi 20 km na sever od místa vývěru gejzíru (I. Friedman et al. 1963). Za zmínku stojí např. i výsledky izotopického studia artéských podzemních vod východní Sahary, při kterých bylo zjištěno, že δO^{18} v artéských vodách nubijských pískovců je velmi blízké hodnotě -10 ‰ a že tedy tyto vody nemohou souviset se srážkami pocházejícími z oblasti Středomoří, neboť ty mají δO^{18} okolo -3 ‰ (G. Knetsch et al. 1962). E. T. Degens vyslovil tehdy názor, že se jedná o zasáklé vody fluvialních období pleistocenu, což bylo potvrzeno i určením stáří této vody metodou C^{14} na cca 30.000 let.

Izotopické studium termálních vod bylo zatím zaměřeno především na pokus o dokázání přítomnosti juvenilní vody. H. Craig et al. (1956, 1967) zjistil, že termální vody z různých světových lokalit mají sice obvykle vyšší obsahy O^{18} nežli místní dešťová voda nebo sníh, že však mají obsahy deuteria prakticky stejné jako místní srážková voda. Tyto výsledky jsou interpretovány tak, že se jedná v podstatě o povrchovou vodu, u které došlo k izotopické výměně kyslíku s horninami, kterými voda protékala. Jak bylo dokázáno též experimentálními pracemi, snadněji dochází k izotopické výměně mezi vodou a karbonáty nežli mezi vodou a silikáty, přičemž tato výměna je urychlena zvýšenou teplotou, zejména nad 100 °C . Za nízkých teplot probíhá tato výměna pomalu, podle E. T. Degense (1965) až miliony let. Přítomnost juvenilní vody v termálních vodách se zatím nepodařilo ani bezpečně dokázat ani vyvrátit. Podle izotopických analýz vodíku a kyslíku je však zřejmé, že juvenilní příměs musí být menší nežli 5 %, ve většině případů je však vůbec pochybná.

Izotopické analýzy silně mineralizovaných vod v hlubokých vodonosných horizontech nepřispěly zatím k získání jednotného názoru na jejich genezi. Izotopické analýzy kyslíku těchto vod vykazují značný rozptyl, od hodnot typických pro srážkové vody studované oblasti až po hodnoty, které jsou o více než 15 ‰ pozitivnější. Přítom silně mineralizované vody mají obvykle vyšší obsahy O^{18} , což většina autorů vykládá jako důsledek izotopické výměny s kyslíkem sedimentárních hornin, zejména karbonátů. Rozhodujícím genetickým kritériem zůstávají obsahy deuteria, které v těchto silně mineralizovaných vodách vykazují variabilitu až 40 ‰ . V jednotlivých studovaných oblastech je však variabilita hodnot δD poměrně malá, přičemž průměr se nejčastěji pohybuje kolem hodnot typických pro místní srážkovou vodu; pozitivní hodnoty (tj. těžší nežli SMOW) se vyskytují jen zřídka. Korelace hodnot δD a mineralizace je méně výrazná nežli u kyslíku, často však vůbec chybí. R. N. Clayton et al. (1966) vyslovil (na základě studia solanek z naftových území Illinois, Michigan, Alberta a Gulf Coast) názor, že se obvykle jedná o srážkovou vodu dané oblasti, u které se zvýšila mineralizace filtrační iontů přes jílové membrány a současně se izotopickou výměnou zvýšil obsah O^{18} ; obsah deuteria se přitom změnil jen minimálně. Je zajímavé, že variační rozpětí hodnot δD ve zmíněných illinoiských solankách se prakticky shoduje s rozpětím hodnot δD v kapalných uzavřeninách rudních minerálů na blízkých ložiskách Mississippi Valley (D. E. White 1969).

E. T. Degens et al. (1964) na základě srovnávání hodnot δO^{18} a mineralizace v solanách hlubokých vrtů ve státech Colorado, Oklahoma, Texas, Florida a Utah vyslovil přesvědčení, že se jedná o fosilní mořskou vodu, která je v různém stupni ředěna vadózní vodou. Tito autoři však nesledovali hodnoty δD , takže jejich argumentace není tak dobře podložena jako je tomu ve studiu skupiny Claytona. Také V. S. Brezgunov (1968) vykládá podle hodnoty δD a mineralizace, že vody hlubokých horizontů v taškentské pánvi a v azovsko-kubánské depresi jsou tvořeny směsí reliktní mořské vody a vadózní vody.

Velmi výrazná je izotopická frakcionace při intenzivním vypařování vody, k jakému dochází v oddělených mořských zátokách nebo v bezodtokých jezerech aridních a semiaridních oblastí. Zbytková voda se v takových případech vyznačuje jednak značně vyšším obsahem rozpuštěných solí, jednak velmi pozitivními hodnotami δO^{18} a δD . Pro tyto vody neplatí Craigův vztah pro srážkové vody, tj. že $\delta D = 8\delta O^{18} + 10$. (Směrnice přímky zachycující na diagramu $\delta D - \delta O^{18}$ různá stadia vypařování není 8, ale přibližně 5). Pokud dojde k úplnému vysušení uzavřené mořské zátoky nebo bezodtokého jezera a později opět k rozpouštění solí vadózními vodami, je odlišení vzniklé vody podle izotopických analýz dobře možné. Také přítomnost solí vyloučených při procesu odpařování je možno izotopicky sledovat, neboť mají těžkou krystalizační vodu. Tak lze např. odlišit primární sádrovce od sádrovců vzniklých hydratací anhydritu lehkou vadózní vodou. Proces intenzivního odpařování vede také ke hromadění O^{18} v sulfátech, při čemž toto obohacení je možno sledovat i u sulfátového iontu v roztoku, neboť kyslík sulfátového iontu se vyměňuje s kyslíkem vody jen mimořádně obtížně, až za desítky tisíc let (R. M. Lloyd 1967). Tím se sulfáty zcela odlišují od rozpustných karbonátů, u kterých výměna izotopů kyslíku s vodou je otázkou minut. Proces intenzivního odpařování přírodních vod je velmi zajímavý i s hlediska akumulace izotopu C^{13} v karbonátech (viz další kapitolu).

Izotopy uhlíku

Mezinárodním standardem pro studium izotopů uhlíku je CO_2 připravený rozkladem belemnitového vápence formace Peedee ze Sev. Karolíny 100 % kyselinou fosforečnou při 25 °C. Tento standard se označuje jako PDB a představuje typický mořský vápence. Jeho poměr C^{13}/C^{12} je 0,0112 (H. Craig 1957).

Izotopické analýzy uhlíku jsou velmi důležitým ukazatelem při studiu geneze a migrace zemních plynů a ropy (I. V. Grinberg—M. J. Petrikovskaja 1965; E. M. Galimov 1973). Vedle tohoto významného odvětví organické geochemie zbývá v zájmové oblasti hydrogeochemie ještě poměrně úzká oblast, týkající se uhlíku v kysličníku uhličitém a v rozpuštěných hydrokarbonátech minerálních vod a případně též v travertínech a v karbonátech hornin, které mohou být zdrojem mineralizace CO_2 .

Maximální variace hodnot δC^{13} v přírodních sloučeninách je asi 100 ‰, v přírodních karbonátech pak jen asi 60 ‰. Izotopicky nejlehčí jsou karbonáty vzniklé z biogenního CO_2 na ložiskách elementární síry (až -45 ‰), nejtěžší pak karbonáty velmi slaných jezer a travertiny některých termálních pramenů (až +12 ‰). Vzdušný CO_2 má δC^{13} cca -7,0 ‰, v průměrných

oblastech je však poněkud pozitivnější v důsledku spalování kaustobiolitů. Izotopicky ještě lehčí je CO_2 biogenního původu (v průměru -25‰). Za typického představitele hloubkového CO_2 je považován uhlík karbonátů, jeho průměrná hodnota δC^{13} je $-6,5\text{‰}$ (H. P. Schwarcz 1969). Pro uhlík termálních pramenů v oblastech bez sedimentárních karbonátů se udávají hodnoty δC^{13} $-6,0$ až $-13,0\text{‰}$, častější jsou však hodnoty blízké $-6,5\text{‰}$, což je vykládáno převládáním juvenilního CO_2 . Naproti tomu CO_2 termálních pramenů v oblastech, kde se vyskytují vápence (např. Yellowstone, Salton Sea v Kalifornii, Tivoli v Itálii a Westfálsko), jsou obvykle izotopicky těžší, až $-1,0\text{‰}$. Tento posun k pozitivním hodnotám vykládá většina autorů termickým, případně hydrotermálně metamorfním rozkladem karbonátů (W. B. Lang 1959; L. J. P. Muffler—D. E. White 1969). K podobnému izotopickému posunu dochází v podzemních vodách také při rozpouštění sedimentárních karbonátů nebo při izotopické výměně mezi hydrouhličitanem a karbonáty okolní horniny. Systém $\text{CO}_2\text{—H}_2\text{O}$ je izotopicky velmi labilní. Jeho rovnovážný stav závisí na obsahu CO_2 , na teplotě a pH. Při 20 °C je rozdíl hodnot δC^{13} mezi HCO_3^- a plynným CO_2 asi 9‰ . Proto je třeba při odběru vzorků z vývěru minerální vody, kde je hojnost spontánního plynu, vzít v úvahu nejen uhlík v kapalně ale i v plynné fázi.

V oblasti Českého masívu máme dosud jen omezený počet výsledků měření δC^{13} ve vodách a v plynných vývěrech CO_2 . Zatím můžeme konstatovat, že izotopické složení uhlíku v kysličníku uhličitým na zkoumaných lokalitách není jednotné, takže se zřejmě nejedná o jeden typ hloubkového CO_2 . Tak např. celkový uhlík vývěru lounské alkalické kyselky (tj. součet voda + plyn) má δC^{13} prakticky shodné s typickým hloubkovým CO_2 ($-6,3\text{‰}$), což se shoduje např. též s izotopickým složením uhlíku v kyselkách a v plynných vývěrech v Massif Central (J. Fontes et al. 1963). Naproti tomu v oblasti Karlových Varů, Mariánských lázní a zejména v chebské pánvi máme δC^{13} ve vývěrech suchého plynu o $2,5$ až $5,0\text{‰}$ pozitivnější, nežli jsou hodnoty udávané pro typický hloubkový CO_2 . Pro uvedený rozdíl nemáme zatím jednoznačné vysvětlení. Jednou z možných příčin zmíněných pozitivnějších hodnot δC^{13} je, že došlo k částečné izotopické ekvilibraci mezi hlubinným CO_2 a karbonátovou složkou v sedimentech tercierních pánví, kde jsme zjistili v kalcitických a dolomitických vložkách anomálně těžké uhlíky (až $+11,0\text{‰}$ — V. Šmejkal et al. 1972). Podobné vysoce pozitivní hodnoty δC^{13} byly zatím zjištěny jen v karbonátových sedimentech velmi slaných jezer; v sedimentárních karbonátech mořského původu převládají hodnoty δC^{13} blízké nule, v kontinentálních karbonátech jsou uhlíky obvykle izotopicky negativní.

Studium izotopického poměru $\text{C}^{13}/\text{C}^{12}$ je důležité při určování stáří vod radiouhlíkovou metodou. V některých případech, např. v krasových oblastech, dochází k míchání „živého“ uhlíku biogenního původu a „mrtvého“ uhlíku fosilních karbonátů. Měření δC^{13} umožňuje v takovém případě buď provést při výpočtu stáří potřebnou korekci nebo aspoň provést předběžnou selekci těch vzorků, které se pro radiouhlíkové datování nehodí (I. Wendt 1970).

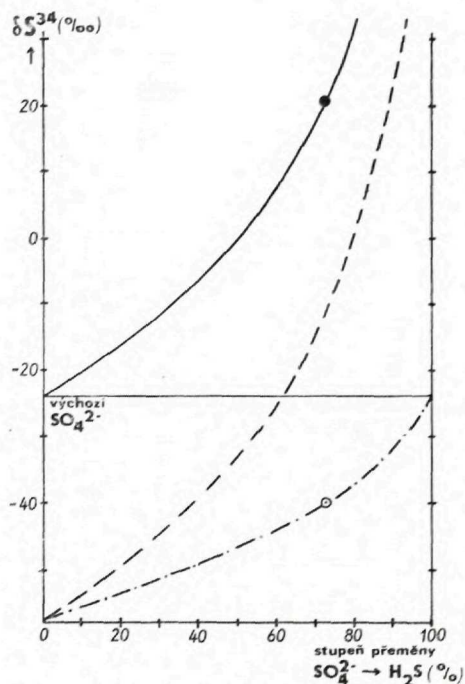
Izotopy síry

Ze čtyřech stabilních izotopů síry, se kterými se setkáváme v přírodní síře a jejích sloučeninách, se v izotopické geologii využívají obvykle jen izotopy s maximální četností, tj. S^{32} a S^{34} . Jejich průměrný obsah v přírodní síře

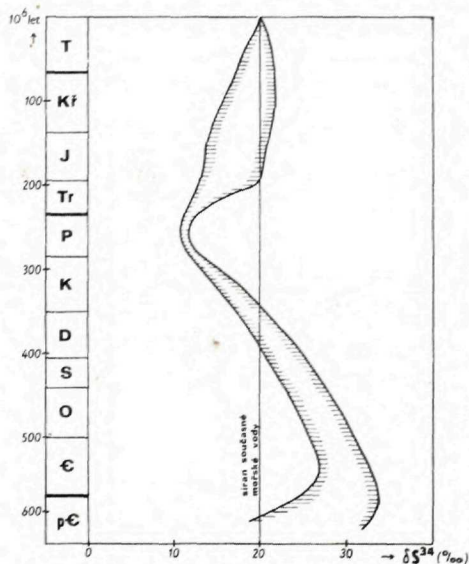
je 4,2 ‰ a 95,1 ‰. Jako srovnávací standard pro izotopická měření síry byla zavedena síra meteoritického triolitu, neboť její poměr S^{32}/S^{34} kolísá jen zcela nepatrně (udává se jako 22,22). Podle většiny autorů má meteoritická síra izotopické složení shodné s průměrnou zemskou sírou, jejíž přítomnost v nediferencované formě se předpokládá v hlubších zónách zemské kůry nebo v horninách pláště.

Pro hmotovou spektrometrii se v naprosté většině případů používá kyslíčnick sířičitý, na který se sloučeniny síry musí kvantitativně převést. Přesnost současných preparačních metod a hmotové spektrometrie pro δS^{34} je 0,2—0,5 ‰.

K izotopické frakcionaci síry dochází v přírodě nejčastěji při její účasti v biogenním cyklu, tj. především při nízkoteplotní redukcí síranů za účasti anaerobních mikroorganismů. Tento proces probíhá v celosvětovém měřítku v hemipelagických usazeninách na dně moří a jezer. Vznikající siřník se obohacuje izotopem síry S^{32} , ve zbývajícím síranu dochází k hromadění těžšího



Obr. 1 Změny δS^{34} při mikrobiologické redukcí síranů v uzavřeném systému
Pozn.: Velikost frakcionačního faktoru (1,034) a δS^{34} výchozího síranu (-23,70/100) byly na diagramu zvoleny tak, aby byly shodné s teoretickým výpočtem pro minerální vodu „Vyšný Orlik“. δS^{34} síranu a sirovodíku naměřené v tomto prameni je znázorněno plným a prázdným kroužkem. Křivky zaznamenávají změny δS^{34} : SO_4^{2-} zbývajcího v roztoku (—) okamžitě produkovaného H_2S (---) a celkového H_2S (-·-·-·-).



Obr. 2 Variace hodnot δS^{34} v síranu mořské vody během fanerozoika (podle H. Nielsena 1965)

izotopu S^{34} . Stupeň izotopické frakcionace závisí přitom především na reakční rychlosti (která je funkcí teploty, koncentrace síranů a množství současně přítomných organických látek). Rozhodující je, zda jsou sírany v roztoku doplňovány nebo zda se postupně vyčerpávají.

Izotopický frakcionační faktor při mikrobiologické redukci síranů se nejčastěji pohybuje od 1,020 do 1,030, výjimečně však může být až 1,040 nebo se naopak někdy může blížit 1,000.

Průběh mikrobiologické redukce síranů v uzavřeném systému je v zjednodušené podobě znázorněn na obr. 1. Jak je z tohoto obrázku zřejmé, s postupující redukcí se rozdíl v hodnotách δS^{34} mezi celkovým sirovodíkem a zbytkovým síranem zvětšuje; např. zreaguje-li 80 % síranu, je rozdíl $\Delta \delta S^{34}$ více než dvojnásobný nežli jak je tomu na počátku reakce.

Velikost izotopické frakcionace a izotopické složení síranu byly na diagramu zvoleny shodné s teoretickým izotopickým složením výchozího síranu v minerální vodě z Vyšného Orliku (východoslovenský flyš), která byla vybrána jako příklad. Hodnoty δS^{34} pro síran a sirovodík změřené ve vodě z této lokality jsou vyneseny jako kroužky; ostatní údaje byly vypočteny s přihlédnutím k údajům o obsahu H_2S a SO_4^{2-} . Zdrojem celkové síry v této vodě nemohly být evaporitické sírany, přestože současný síran vykazuje hodnotu δS^{34} , která je pro evaporitické sírany charakteristická (+20,9 ‰). Rozhodujícím kritériem je zde vypočtené δS^{34} výchozího síranu, které je izotopicky výrazně negativní (-23,7 ‰). Vzhledem k tomu, že při oxidaci siřníků k žádnému výraznému izotopickému efektu nedochází, můžeme usuzovat, že zdrojem veškeré síry v této minerální vodě byly sedimentární siřníky. Podobné výsledky byly zjištěny i pro jiné minerální vody karpatského flyše (V. Šmejkal et al. 1971; M. Michalíček et al. nepubl. data). V těchto případech prošla část původní síranové síry nejen stadiem redukce, ale později ještě stadiem oxidace, po které následovala druhá redukce. Přitom při obou redukcích byla zredukována jen část výchozího síranu, takže δS^{34} druhotného síranu a ještě více z něho vznikajícího sirovodíku jsou výrazně posunuty k negativním hodnotám.

Pro síru sedimentárních siřníků jsou charakteristické značně kolísající a v průměru negativní hodnoty δS^{34} . Naproti tomu u sedimentárních chemo-genních síranů se setkáváme převážně s pozitivními hodnotami δS^{34} , které mají charakteristický malý rozptyl, zejména v epochách s hojným výskytem evaporitů, např. v permu. Na základě měření δS^{34} v evaporitech různých geologických epoch byl rekonstruován vývoj izotopického složení síry světových oceánů. Síranová síra současných oceánů má na celém světě δS^{34} +20,0 až +20,5 ‰. Jak ukazuje obr. 2. převzatý z práce H. Nielsena (1965), je síra proterozoických síranů izotopicky těžší nežli síra současných mořských síranů; ve spodním paleozoiku dochází k výraznému přírůstku S^{34} s maximem v kambriu, potom až do permu dochází k pomalému poklesu až na +9,6 ‰, načež v meso- a kenozoiku se izotopické složení mořské síranové síry postupně dostává až na současnou hodnotu.

Změny průměrných hodnot δS^{34} ve starých mořích jsou vysvětlovány střídáním období poměrného tektonického klidu, kdy v mořském rezervoáru při převládající sedimentaci siřníků více ubývala izotopicky lehčí síra a období živé tektonické činnosti, kdy se obsah lehčí síry zvětšoval přínosem z kontinentů a přírůstkem juvenilní síry uvolňované při sopečné činnosti. Izotopické

složení síry současného mořského síranu je tedy výsledkem složité dynamické rovnováhy mezi přínosem lehčí síry a rychlostí redukce rozpuštěných síranů.

Velmi podobnou časovou závislost hodnot δS^{34} jako vykazují evaporitické sírany nacházíme u síry vázané na ložiska ropy různého stáří (H. G. Thode — J. Monser 1965). Přitom hodnoty δS^{34} pro síru v ropě jsou — ve srovnání s podobnými hodnotami pro mořský síran — posunuty asi o 15 ‰ směrem k negativním hodnotám. Podobný posun časových změn průměrných hodnot δS^{34} byl zjištěn i pro stratiformní sulfidická ložiska různého stáří (D. F. Sangster 1968). Také průměr δS^{34} sedimentárních siřníků vykazuje v průběhu geologické historie obdobné změny jako je tomu u stratiformních siřníků.

Uvedený stručný přehled o distribuci izotopů síry v evaporitech, v ropách a v sedimentárních a metamorfních sulfidech slouží jen pro přibližnou orientaci. Pro konkrétní úvahy o zdroji síranové nebo sirovodíkové síry v podzemních vodách je nejvhodnější přímé měření δS^{34} , a to nejen ve vodách, ale i v okolních horninách nebo na rudních ložiskách. Tak např. bylo zjištěno, že izotopické složení síry prakticky ve všech minerálních vodách západočeské lázeňské oblasti se pohybuje v úzkém rozmezí +4,0 až +6,0 ‰, což je hodnota, která je blízká izotopickému složení ložiskových sulfidů v západních Krušných horách, ve Smrčinách a v sousedním Vogtlandu. V blízkém Slavkovském lese převládají u ložiskových sulfidů hodnoty δS^{34} blízké nule, sulfidická síra v sedimentech západočeského algonkia je naproti tomu izotopicky negativní (V. Šmejkal et al. 1972).

Podobně bylo orientačními analýzami dokázáno, že vody v turonských sedimentech české křídly mají δS^{34} rozpuštěných síranů slabě pozitivní, prakticky shodné s δS^{34} srážkových vod středočeské oblasti (V. Jiřele et al. nepubl. data; N. Nakai—M. L. Jensen 1967). Naproti tomu podzemní vody cenomanských sedimentů této oblasti mají δS^{34} slabě negativní, což odpovídá průměrnému izotopickému složení cenomanských sedimentárních sulfidů (I. Vavřín et al. 1972). Měření δS^{34} může tedy v podobných případech indikovat, zda se jedná o vody zóny aktivního oběhu nebo o vody zóny zpomaleného oběhu.

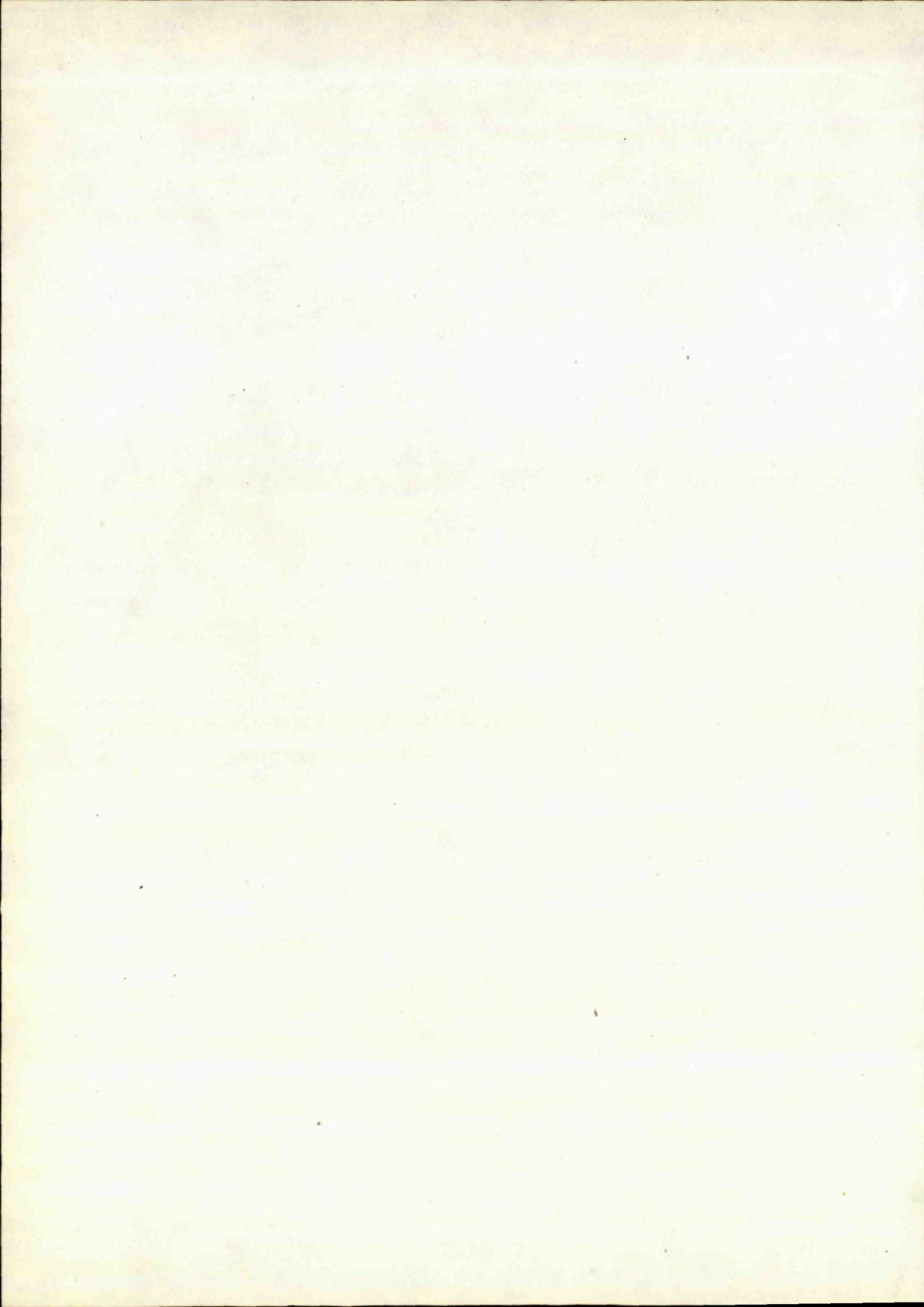
Příklady, kdy izotopické analýzy síry ukazují, zda zdrojem síranové mineralizace vody byly sedimentární sírany nebo naopak spíše sedimentární siřníky, máme hojně v karpatské soustavě; podobné příklady uvádí H. R. Krouse et al. (1970) pro minerální vody západní Kanady. Naproti tomu pro většinu solfatar v Yellowstone národním parku (USA) je dokazován primární „hlubinný“ sirovodík, ze kterého pak vznikají rozpustné sírany mikrobiologickou oxidací (R. Schoen—R. O. Rye 1970).

Literatura

- BREZGUNOV, V. S.—SOIFER, V. N.—VLASOVA, L. S. 1968: Izotopnyj sostav vodoroda podzemnyh vod i neftej v svjazi s ich proischoždeniem. Geochimija (Moskva), No. 1, S. 86—98.
- CLAYTON, R. N. et al. 1966: The origin of saline formation waters. I. Isotopic composition. J. Geophys. Res. (Richmond), 71, No. 16, S. 3869—3882.
- CRAIG, H. 1957: Isotopic standards for carbon and oxygen and correction factors for mass-spectrometric analysis of carbon dioxide. Geochim. cosmochim. Acta (London), 12, S. 133—149.

- CRAIG, H. 1961: Standard for reporting concentrations of deuterium and oxygen-18 in natural waters. *Science* (Washington), 133, S. 1833—1834.
- CRAIG, H. 1961: Isotopic variations in meteoric waters. *Science* (Washington), 133, S. 1702—1703.
- CRAIG, H. 1967: The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. Conf. on Nuclear geology in geothermal areas, Spoleto, 1963. Pisa, Italy, S. 17—53.
- CRAIG, H.—BOATO, G.—WHITE, D. E. 1956: Isotopic geochemistry of thermal waters. Proc. 2nd. Conf. on Nuclear processes in geologic setting, Nat. Res. Council Pub. 400:29, Washington, S. 1085—1096.
- CRAIG, H.—GORDON, L. J.—HORIBE, Y. 1963: Isotopic exchange effects in the evaporation of water. *J. Geophys. Res.* (Richmond), 68, S. 5079—5087.
- DANSGAARD, W. 1964: Stable isotopes in precipitation. *Tellus* (Stockholm), 16, S. 436—469.
- DEGENS, E. T. 1965: *Geochemistry of sediments*. 1. Edition, New Jersey, Prentice Hall, 342 S.
- DEGENS, E. T. et al. 1964: On the distribution of aminoacids and oxygen isotopes in petroleum brine waters of various geologic ages. *Sedimentology* (Amsterdam—New York), 3, S. 199—225.
- DOWGIALLO, J. 1970: Zastosowanie badań izotopów trwałych w hydrogeologii. *Postępy nauk geologicznych* (Warszawa), Nr. 1, S. 35—69.
- EPSTEIN, S.—MAYEDA, T. 1953: Variations of O¹⁸ content of waters from natural sources. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 4, S. 213—224.
- FONTES, J. et al. 1963: Composition isotopique et origine des eaux et gaz thermaux du Massif Central. *C. R. Acad. Sc.* (Paris), 256, S. 472—474.
- FONTES, J. C.—MARCÉ, A.—LÉTOLLE, R. 1965: Analyse isotopique de l'oxygène en géologie — problèmes techniques. *Rev. Géogr. phys. Géol. dynam.*, Sér. 2 (Paris), VII, S. 123—133.
- FRIEDMAN, I. 1953: Deuterium content of natural waters and other substances. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 4, S. 89—103.
- FRIEDMAN, I.—WOODCOCK, A. H. 1957: Determination of deuterium-hydrogen ratios in Hawaiian waters. *Tellus* (Stockholm), 9, S. 553—556.
- FRIEDMAN, I. et al. 1963: Deuterium in Icelandic waters. *Geochim. cosmochim. Acta* (London), 27, S. 553—561.
- GALIMOV, E. M. 1973: Izotopy ugleroda v neftegazovoj geologii. Moskva, Nedra (v tisku).
- GRINBERG, I. V.—PETRIKOVSKAJA, M. J. 1965: Issledovanije izotopnogo sostava organičeskogo veščestva gorjučich iskopajemych. *Naukovaja dumka*, Kijev, 148 S.
- KNETSCH, G. et al. 1962: Untersuchungen an Grundwassern in Ost-Sahara. *Geol. Rdsch.* (Stuttgart), 52, S. 587—610.
- KROUSE, H. R. et al. 1970: Microbiological isotope fractionation in springs of western Canada. Recent developments in mass spectroscopy. Proc. Intern. Conf., Kyoto, Univ. of Tokyo press, S. 629—639.
- LANG, W. B. 1959: The origin of some carbon dioxide gases. *J. Geophys. Res.* (Richmond), 64, S. 127—131.
- LLOYD, R. M. 1967: Oxygen-18 composition of oceanic sulfate. *Science* (Washington), 156, S. 1228—1229.
- MUFFLER, L. J. P. — White, D. E. 1969: Origin of CO₂ in the Salton Sea geothermal system, Southeastern California, USA. Proc. XXIII. Intern. Geol. Congr., Prague, vol. 17, S. 185—194.
- NAKAI, N.—JENSEN, M. L. 1967: Sources of atmospheric sulfur compounds. *Geochem. J.* (Tokio), 1, S. 199—210.
- NIELSEN, H. 1965: Schwefelisotope im marinen Kreislauf und das δS³⁴ der früheren Meere. *Geol. Rdsch.* (Stuttgart), 55, S. 160—172.
- RICKE, W. 1964: Preparation von Schwefeldioxid zur massenspektrometrischen Bestimmung des Schwefel-Isotopen-Verhältnisses S³²/S³⁴ in natürlichen Schwefelverbindungen. *Z. analyt. Chem.* (München), 199, S. 401—413.
- SANGSTER, D. F. 1968: Relative sulphur isotope abundances of ancient seas and strata-bound deposits. Proc. Geol. Assoc. Canada, Ottawa, 19, S. 79—91.
- SCHOEN, R.—RYE, R. O. 1970: Sulfur isotope distribution in solfataras, Yellowstone National Park. *Science* (Washington), 170, S. 1082—1084.

- SCHWARCZ, H. P. 1969: The stable isotopes of carbon. Handbook of geochemistry, Berlin, Springer Verlag, II/1, 6-B-I, S. 1—15.
- ŠMEJKAL, V.—MICHALÍČEK, M.—KROUSE, H. R. 1971: Sulfur isotope fractionation in some springs of the Carpathian mountain system in Czechoslovakia. Čas. mineral. geol. (Praha), 16, č. 3, S. 275—283.
- ŠMEJKAL, V.—HLADÍKOVÁ, J.—HAUR, A. 1972: Studium stabilních neradio-genních izotopů ve vodách a plynných vývěrech v oblasti Českého masívu. Manuscript- Geofond, Praha, 35 str.
- THODE, H. G.—MONSTER, J. 1965: Sulfur-isotope geochemistry of petroleum, evaporites and ancient seas. Fluids in subsurface environments. Am. Assoc. Petrol. Geol., Mem. 4, Tulsa, S. 367—377.
- VAVŘÍN, I.—HLADÍKOVÁ, J.—ŠMEJKAL, V. 1972: Studium izotopického složení síry ze sulfidů křídových hornin v Hamru u České Lípy a v jeho širším okolí. Zpravodaj techn. informací, Čsl. uran. prům., Příbram, 2, S. 27—35.
- WENDT, I. 1970: Carbon isotopes in hydrological processes. Recent developments in mass spectroscopy. Proc. Intern. Conf., Kyoto, Univ. of Tokyo press, S. 712—717.
- WHITE, D. E. 1969: Thermal and mineral waters of the United States — brief review of possible origins. Proc. XXIII. Intern. Geol. Congr., Prague, vol. 19, S. 269—286.



Pórové vody a význam ich štúdia

Ladislav Melioris*

Abstract. In the contribution the author points to the present-day state of knowledge from observation of pore waters and of the methods of their gaining abroad. Discussed are the possibilities of solving problems by means of observation of pore waters.

Pri komplexnom hydrogeochemickom výskume podzemných vôd je potrebné venovať patričnú pozornosť aj horninám, ktoré sú ich nositeľmi. Metodicky je to nevyhnutné preto, lebo vo vode rozpustné zlúčeniny sa nachádzajú v horninách:

- a) v pevnej fáze — soli, adsorbované ióny;
- b) vo forme tzv. pórových vôd.

Názvom pórové vody sa v zahraničnej literatúre (V. S. Samarina 1958) označujú malé množstvá iónovo-molekulárnych roztokov rôznej koncentrácie, ktoré sa nachádzajú v horninách a môžu byť v rôznom vzťahu k vodonosným horizontom.

V terminologickom označovaní týchto vôd je však značná nejednotnosť. V angličtine sa pre vody tohto druhu používa termín *squeezed (extruded) water*, prípadne synonymum *interstitial water*. Vo francúzštine, resp. nemčine sú ich synonymom názvy *eau expulsée*, resp. *eau cunéiforme* a *wasser ausgepresstes*, resp. *zwickelwasser*. V ruskom jazyku sa používajú tiež tri synonymá — *porovyje vody*, *porovyje rastvory* a *gornyje rastvory*. Používanie jednotlivých termínov v anglickom, francúzskom a nemeckom jazyku je do určitej miery podmienené veľkosťou tlaku, ktorý sa používa pri ich získavaní, väčšinou výber termínu však závisí od autora.

Štúdium zákonitostí vzniku chemického zloženia a celkovej mineralizácie pórových vôd sedimentárnych hornín a ich vzájomné spolupôsobenie s kontaktnými podzemnými vodami získava stále väčší význam pre riešenie rôznych konkrétnych úloh v hydrogeológii, ale aj v inžinierskej geológii, ložiskovej geológii a i. Štúdium chemického zloženia pórových vôd nachádzajúcich sa v slabopriepustných ílovitých horninách priamo súvisí s procesmi vzniku chemického zloženia podzemných vôd, na čo poukázal už v r. 1933 V. I. Vernadskij. Metódu vytlačania pórových vôd z ílovitých hornín — oddelenie tekutej fázy od tuhej fázy pri tlaku 20 000 kg/cm² vypracoval P. A. Krjukov (1947).

* Katedra hydrogeológie a inžinierskej geológie PF UK, Bratislava, Gottwaldovo nám. 2

Táto metóda v rôznych modifikáciách, prípadne upravená alebo ďalej rozpracovaná, sa v posledných rokoch používa v celom svete. Úspešne s ňou pracujú v ZSSR, USA, Francúzsku, Taliansku, Dánsku, NSR a v poslednom čase aj v NDR. Ďalšie prehĺbenie a racionalizácia hydrogeologického, ale najmä hydrogeochemického výskumu si nevyhnutne vyžaduje zavedenie tejto progresívnej metódy aj u nás. Hydrogeochemické laboratórium pre získavanie pórových vôd sa pripravuje na katedre inžinierskej geológie a hydrogeológie v spolupráci s ďalšími pracoviskami SAV a ÚÚG v Prahe, ako aj za pomoci zahraničných pracovísk, najmä v ZSSR. Podľa nášho predbežného zistenia sa touto problematikou v súčasnom období zaoberajú na 27 pracoviskách rôznych štátov. Mnohé z týchto pracovísk nám poskytli informácie o konštrukcii a schémach používaných prístrojov, ako aj metodiku odberu vzoriek a analytických postupov. Na základe týchto informácií sme získali prehľad o možnostiach, aké rôzne úlohy budeme môcť riešiť po uvedení laboratória do prevádzky.

Ílovité horniny, ktoré oddeľujú v hydrogeologických štruktúrach jednotlivé zvodnené horizonty, vďaka svojim vlastnostiam, najmä vysokej hydrofilnosti a jemnej disperzite, viažu (immobilizujú) v póroch veľké množstvá vody. Táto voda sa nachádza vo vzájomnom spolupôsobení v systéme fáz voda — hornina, z čoho vyplýva vplyv vody aj na formovanie inžiniersko-geologických vlastností horniny. Ďalej tu pôsobí dôležitý faktor vplyvu podzemných vôd na ílovité horniny, ktoré sú v kontakte s vodou, dôsledkom čoho je evidentný vplyv chemického zloženia a mineralizácie pórových vôd ílovitých hornín na utváranie chemizmu podzemných vôd zvodnených horizontov.

Komplexný výskum chemického zloženia a mineralizácie pórových vôd a fyzikálno-mechanických vlastností ílovitých hornín, ktoré pórové vody obsahujú, ako aj určenie hydrogeochemických činiteľov spolupôsobenia medzi pórovými vodami ílov a podzemnými vodami na príklade sedimentárneho súvrstvia umožňuje určiť:

- a) úlohu pórových vôd ílovitých hornín pri formovaní chemizmu podzemných vôd;
- b) filtračné vlastnosti ílovitých hornín v mieste ich prírodnej sedimentácie, to znamená určiť, či študované ílovité sedimenty majú určitú priepustnosť alebo nie;
- c) hydraulickú súvislosť medzi jednotlivými zvodnenými horizontmi;
- d) smer a vzájomné spolupôsobenie fyzikálno-chemických procesov pri pohybe pórových roztokov cez ílovité horniny — reakcie iónovýmeny, difúzia solí, osmotické pohyby vody a pod.

Štúdium podzemných vôd a pórových vôd v rôznych hĺbkách umožňuje nielen poukázať na vzájomnú súvislosť jednotlivých komponentov nachádzajúcich sa v horninách a vo vode, ale poukázať tiež na podmienky prechodu vody a jednotlivých elementov z jedného súvrstvia do druhého pod vplyvom rôzneho tlaku a teploty.

Objasnenie paleohydrogeologických a paleohydrogeochemických podmienok geologických štruktúr má tiež veľký odborný i praktický význam pre správne chápanie rôznych problémov geológie, hydrogeológie, geochémie, inžinierskej geológie, náuky o základových pôdach a i. Všetky tieto problémy sa môžu riešiť na základe podrobného štúdia látkového zloženia pórových vôd, hornín a podzemných vôd, ktoré v nich cirkulujú. Pomer hlavných elementov v hor-

ninách a vodách, podobne ako hodnota ich celkovej mineralizácie nám pomôžu poukázať na charakter vzájomného spolupôsobenia na fázovom rozhraní systému hornina — voda. Voda viazaná v sedimentárnych i iných horninách si z tohto hľadiska zasluhuje nemenšiu pozornosť ako jej voľná a tuhá fáza.

Získané výsledky poukazujú na skutočnosť, že podzemné vody sedimentov a pórové vody týchto hornín často nemajú zhodný solný obsah. Chemické zloženie podzemných vôd sedimentov a ich pórových vôd nie je často zhodné s pórovými vodami získanými vytláčaním. Mechanizmus prechodu solí zo sedimentu do vôd zvodneného súvrstvia pri rôznom tlaku a teplotách nie je dostatočne známy a vyžaduje ďalšie štúdium v laboratórnych aj v prírodných podmienkach. Vyriešenie týchto otázok je nevyhnutným predpokladom pre vyjasnenie podmienok vzniku podzemných vôd rôzneho chemického zloženia a prípadné prognózy jeho zmien.

Dôležitou úlohou je štúdium vplyvu prírodných vôd a pórových vôd na procesy diferenciacie látok počas sedimentácie, diagenézy, epigenézy, metamorfizmu, ktoré sprevádza tvorba sekundárnych minerálov a pod. Je dokázané, že úmerne s priebehom diagenetických pochodov pod vplyvom gravitačných síl zo sedimentárnych hornín sú vytláčané viazané i voľné vody, ktorými sa dopĺňajú zásoby podzemných vôd. Ak poznáme množstvo voľných a viazaných vôd v horninách, môžeme urobiť prognózu sedimentácie v nádržiach priehrad a iných hydrotechnických stavbách. Rôzne preliačiny terénu, ktoré dosahujú v niektorých oblastiach viac ako 1 m, súvisia často s odberom veľkého množstva podzemných vôd, plynu, prípadne nafty z horninového prostredia. Rôzne nepriaznivé vlastnosti ílovitých hornín pre stavebníctvo sú vo veľkej miere podmienené charakterom týchto hornín, ako aj obsahom voľných a viazaných vôd. Môžeme teda zhrnúť, že štúdium pórových vôd umožňuje predovšetkým určiť chemické zloženie vody bezprostredne viazanej na dané horninové prostredie, v ktorom sa voda udržuje a získava svoj chemizmus. Porovnaním chemizmu tejto vody s mineralogicko-petrografickým zložením horniny môžeme poukázať na charakter ich vzniku, môžeme teda určiť, či ide o vody syngenetické, alebo v dôsledku akých procesov sa zmenil ich chemizmus.

Dnes bežne používané vodné výluhy študovaných vzoriek hornín nemôžu nahradiť výsledky, ktoré získame štúdiom pórových vôd získaných vytláčaním pri rôznom tlaku. Vodné výluhy môžu poskytnúť len všeobecné predstavy o množstve solí rozpustných vo vode, ktoré sa nachádzajú vo vzorke horniny a o ich približnom kvalitatívnom zložení. Nedávajú skutočný obraz zloženia obsahu solí, pretože pridávaná voda pri vylúhovacích skúškach porušuje dosiahnutú rovnováhu medzi jednotlivými zložkami týchto solí.

V USA predpokladajú, že mnohé diagenetické zmeny v sedimentárnych horninách museli nastať v krátkej časovej následnosti po sedimentácii. Dôkaz starších diagenetických zmien hľadali v zmenách mineralogicko-petrografického zloženia sedimentov. Vo všeobecnosti sedimenty (povrchové) prevažnej väčšiny oceánov nie sú staršie ako 10^6 rokov, i keď sú známe dôkazy o staršom veku spevnených sedimentov kvartéru — približne 10^7 — 10^8 rokov (R. Siever — K. C. Beck — R. A. Berner 1965). Krátky čas, ktorý majú diagenetické procesy pre pôsobenie, výnos nových a zvetraných minerálov je malý na to, aby mohol byť študovaný opticky alebo röntgenogramom. Problém riešili preto s predpokladom, že zloženie pórových vôd v kontakte

s tuhými minerálnymi fázami by sa malo meniť podľa zmien zloženia tuhých fáz. Napr. malé množstvo autigénneho dolomitu je ťažko identifikovať, ale môže mať účinok na pomer Ca/Mg v roztoku, s ktorým je v kontakte. S. C. Rittenber, K. O. Emery a i. (1952) dokázali opodstatnenosť tohto postupu pri štúdiu sedimentov Kalifornskej kotliny. Podľa týchto autorov údaje o zložení pórových vôd priamo vplývajú na vytváranie hypotézy o pôvode podzemných vôd — či ide o reliktné morské vody, alebo iný zdroj ich chemického zloženia.

Pórové vody kvartérnych sedimentov študovali a analyzovali z hľadiska obsahu rôznych zložiek I. Debyser (1952), K. O. Emery — S. C. Rittenberg (1952), B. Kullenberg (1952), V. Mikkelson (1956), T. I. Gorškova (1957), S. V. Bruevič (1957), R. Siever (1962), O. V. Šiškina (1962), R. Siever — K. C. Beck — R. A. Berner (1965), N. P. Zatenackaja — I. A. Sofonina (1970) a i. V rámci oceánologických expedícií boli získané a preštudované vzorky pórových vôd kvartérnych sedimentov rôznych oblastí Atlantického oceánu, Tichého oceánu a i. Prevažná väčšina študovaných jadier bola odobraná rôznymi typmi jadrovnic. Pórové vody boli získané pomocou rôznych lisov, často modifikovaných. Zaujímavá je najmä modifikácia lisu skonštruovaná I. Kanwisherom — P. Robertom — A. Bernerom vo Woods Hole Oceanographic Institution. Lis je uzavretý do širšieho valca tak, že všetky operácie vytlačania vody sa robia v prostredí inertného plynu (argónu). R. Siever však upozorňuje, aby sa nepoužíval tlak väčší ako 300 atm., pretože pri vyššom tlaku vzniká pri vytlačaní vody tzv. membránový efekt. Vo výbere analytických metód sa kladie dôraz na rýchlu techniku, ktorá zaručuje dobrú citlivosť a presnosť. Často sú používané analytické techniky, ktoré opisuje L. Shapiro — W. W. Brannock (1956).

Zatiaľ čo v USA a ostatných západných krajinách venujú pozornosť takmer výlučne pórovým vodám kvartérnych sedimentov, v ZSSR a v poslednom čase i v NDR študujú tieto vody i v sedimentárnych horninách starších stratigrafických celkov. Komplexnému štúdiu boli podrobené napr. pórové vody devónskych ílovito-slienitých sedimentov Starobinského ložiska solí draslíka v ZSSR. Pomocou štúdia pórových vôd v profile o mocnosti vyše 600 m bol určený smer prenosu solí v nepriepustných ílovito-slienitých horninách a jeho vplyv na celkovú mineralizáciu a chemické zloženie podzemných vôd — vzájomnú hydrogeochemickú súvislosť pórových vôd s podzemnými vodami. Bolo dokázané predifundovanie solí (NaCl , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a i.) v Starobinskom ložisku a vplyv týchto procesov na tvorbu chemického zloženia pórových vôd v procesoch sedimentácie a vylúhovania ílovitých hornín rôznych geologicko-genetických typov (N. P. Zatenackaja — L. A. Gornickaja — V. M. Gromova 1968). Vylúhovanie nepriepustných, silne spevnených a litifikovaných ílovito-slienitých sedimentov dvoch zón v tomto ložisku prebieha len difúziou.

O vzájomnej hydrogeochemickej súvislosti pórových vôd uzavretých v ílovito-slienitých horninách s podzemnými vodami svedčia zhodné hodnoty celkovej mineralizácie a $\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$ typ vôd v miestach ich styku. Ílovito-slienité sedimenty tu vytvárajú nepriepustné nadložie. Len v tektonicky porušených miestach vyvierajú pramene s malou výdatnosťou (typ $\text{HCO}_3\text{—Ca—Mg}$ a $\text{SO}_4\text{—Na}$). Slané podzemné vody typu Cl—Ca—Na boli navŕtané hlbokými vrtmi. Zistená hydrogeochemická zonálnosť pórových

vôd a ich súvislosť s podzemnými vodami umožnila určiť, že v študovanej oblasti je obsah a charakter solí v podzemných vodách určovaný stupňom difúzneho vylúhovania nepriepustných devónskych ílovito-slienitých hornín.

V Ústave geológie rudných ložísk, petrografie, mineralógie a geochemie AV ZSSR sa zaoberajú štúdiom pórových vôd sedimentárnych hornín a kôry zvetrávania s cieľom určiť podmienky vzniku aureol rozptylu elementov rudných ložísk a metodicky zlepšiť geochemické metódy vyhľadávania rúd. Prvoradú pozornosť venujú „mobilnej“ časti vôd, ktorú vytláčajú pri tlaku neprevyšujúcom 250 kp/cm². Na vytlačenie pórových vôd z hrubozrnných hornín používajú etylalkohol.

Na praktický význam štúdia tejto problematiky pre inžiniersku geológiu a stavebníctvo môžeme poukázať na príklade objasnenia pôvodu rôznych fyzikálno-mechanických vlastností ílovitých sedimentov kvartéru pod povrchovým tokom a na jeho brehoch na toku spodnej Volgy (N. P. Zatenackaja — I. A. Safonina 1970). Porovnanie mineralizácie pórových vôd ílov ležiacich mimo povrchového toku a ílov nachádzajúcich sa pod tokom Volgy ukázalo, že v oboch prípadoch mineralizácia pórových vôd klesá v smere hladiny podzemných vôd. Svedčí to o skutočnosti, že ílovité sedimenty podliehajú procesom vylúhovania podzemnými vodami. Pod tokom rieky je však intenzita vylúhovania nepomerne vyššia ako na brehu. Spôsobené je to jednak rôznym hydrodynamickým režimom zvodneného horizontu v oboch podmienkach, jednak zmenou obsahu solí v ílových sedimentoch následkom difúzných procesov vylúhovania v prírodných podmienkach.

Na vytlačenie pórových vôd používajú tlak do 10 000 kp/cm². Používať vyšší tlak sa neodporúča. Tlak a doba jeho pôsobenia pre získanie min. množstva pórovej vody (5–10 ml) závisí od stupňa vlhkosti vzorky skúmanej horniny. Laboratórna časť výskumu pórových vôd najmä z hľadiska jeho komplexnosti je pomerne rozsiahla a náročná. Okrem získania min. množstva pórovej vody je potrebné určiť:

- a) chemické zloženie pórových vôd pomocou špeciálnych analytických metód;
- b) chemické zloženie podzemných vôd;
- c) obsah výmenných katiónov (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Na^+ , K^+);
- d) chemické zloženie študovanej horniny;
- e) obsah karbonátov v hornine a obsah CaSO_4 ;
- f) mineralogické zloženie študovanej horniny;
- g) granulometrické zloženie;
- h) hydrofilnosť horniny;
- i) vlhkosť horniny — jednotlivé formy vlhkosti (hydrokopická, obalová voda, maximálna molekulová a pod.);
- j) pevnosť a pórovitosť hornín (objemovú a špecifickú váhu);
- k) difúznu priepustnosť horniny (podľa Cl⁻).

Z uvedeného vyplýva, že ide o náročné úlohy. Ich riešenie je možné zabezpečiť len úzkou spolupracou odborníkov rôznych špeciálnych vedných disciplín. Niektoré metódy je možné prebrať zo zahraničia, niektoré, najmä analytické metodiky pre tieto účely pripravujeme v chemickom oddelení Geologického ústavu PF UK. Je najvyšší čas, aby sa výskumu pórových vôd, ktorý má dnes svoje významné miesto pri riešení hydrogeologických,

inžiniersko-geologických a geologických problémov v celom rade štátov venovala i u nás dostatočná pozornosť.

Literatúra

- BRUEVIČ, S. V. 1957: Salinity of the subsurface solutions of the Okthosk Sea. Doklady Akad. nauk ZSSR, T. 113
- DEBYSER, J. 1952: Variation du pH dans l'épaisseur d'une vase fluvio-marine. Acad. Sci. Paris. Compte rendus v. 234 Nr. 7.
- EMERY, K. O.—RITTENBERG S. C., 1952: Early diagenesis of California basin sediments in relation to origin of oil. Am. Assoc. Petrol. Geol. v. 36.
- GORŠKOVA, T. I. 1957: The chemical composition of the subsurface solutions of the Baltic Sea. Doklady Akad. Nauk ZSSR. T. 113
- KRJUKOV, P. A. 1947: Metody vydelenija vod počvennyh rastvorov. Sovremennye metody issledovanija fizikochimičeskich svojstv počvy. AN ZSSR T. 4. v. 2
- KULLENBERG, B. 1952: On the salinity of the water contained in marine sediments. Medd. Ocean. Inst. Göteborg.
- MIKKELSEN, V. 1956: The salinity of the water contained in brackish — water sediments compared with the content of diatoms and other organisms in the same sediments. Medd. Dansk. Geol. For. v. 13. Nr. 2.
- SAMARINA, V. S. 1958: Gidrohimičeskoe oprobovanie podzemnyh vod. Izd. Leningrad. Univ. Leningrad.
- SHAPIRO, L.—BRANNOCK, W. W. 1956: Rapid analysis of silicate rocks. U. S. Geol. Survey Bull. 1036.
- SIEVER, R. 1962: Asqueezer for extracting interstitial water from modern sediments. Jour. Sed. Petrology 32.
- SIEVER, R.—BECK, K. C.—BERNER, R. A., 1956: Composition of interstitial waters of modern sediments. Jour. Geology v. 73.
- ŠIŠKINA, O. V. 1962: Some results of the interstitial water investigation. Trudy Okean. Akad. Nauk ZSSR. 54.
- VERNADSKIJ, V. I. 1933: Istorija prirodnyh vod č. 1 v. 1.
- ZATENACKAJA, N. P. 1968: Porovyje vody glinistych porod i ich značenie v gidrogeologii i inženernoj geologii. Porovyje rastvory i metody ich izučeniya. Izd. Nedra, Minsk.
- ZATENACKAJA, N. P.—GORNICKAJA, L. A.—GROMOVA, V. M. 1968: O solenosnosti i sostave porovyh vod devonskikh glinisto-mergelnyh porod rajona Starobinskogo mestoroždenija kalijnyh solej. Dokl. AN ZSSR. T. 183 Nr. 2.
- ZATENACKAJA, N. P.—SAFONINA, I. A. 1970: Rol ionno-solevogo kompleksa glinistych porod v formirovanii ich inženerno-geologičeskich svojstv. AN. ZSSR. Izd. Nauka.

Hydrogeochemická zonálnost sedimentárních oblastí a její ovlivnění migrací vod (v závislosti na tektonice)

Radan Květ*

Abstract. In the paper the fundamental characteristics of hydrogeochemical zonality and influences of water migration on chemical composition of groundwaters are described.

Hlavní chemické typy podzemních přírodních vod se dělí podle převažujících aniontových složek na hydrouhličitanové, síranové a chloridové.

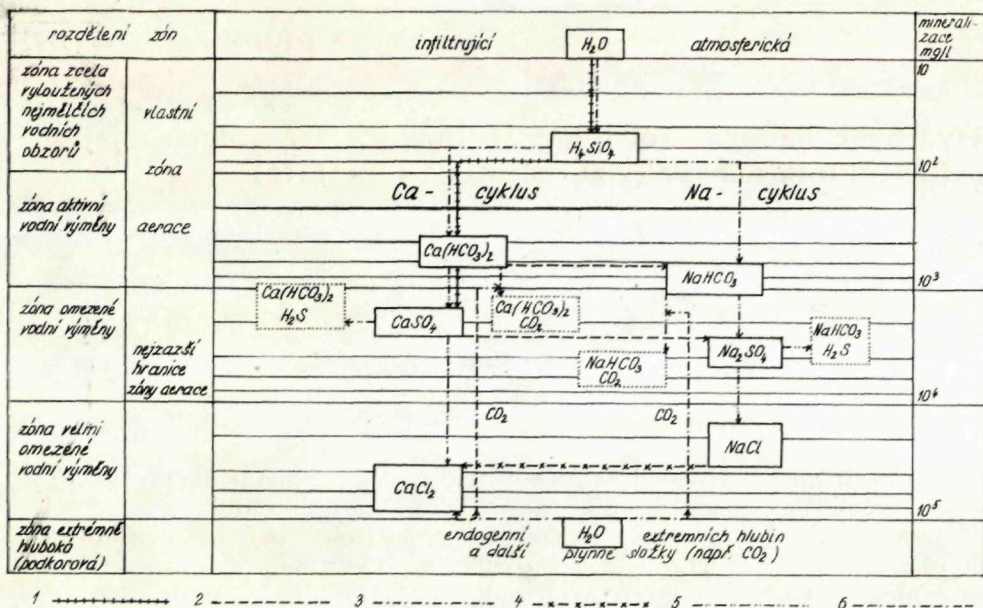
Výskyt jednotlivých typů ve zvodněných horizontech je obvykle rozdělen do různých vertikálních úrovní; proto mluvíme o vertikální hydrogeochemické zonálnosti. Změny typu vody však mohou být zjištěny i v ploše. Tuto horizontální zonálnost pak rozdělujeme podle H. Schoellera (1962) na geologickou zonálnost a klimatickou zonálnost. Geologická zonálnost je závislá především na petrografickém složení hornin a lze ji sledovat i v menších regionech, zatímco klimatická zonálnost se odráží jen v rozsáhlých územích a je dána rozdíly ve srážkách oblastí aridních přes mírné po vlhké a rozdíly v oblastech s teplotou extrémně nízkou až extrémně vysokou a projevuje se ovšem v největším měřítku v mělkých podzemních obzorech.

Příklady geologické zonálnosti můžeme najít v Československu např. v severní části vídeňské pánve, kde v 2000 metrových hloubkách lze v důsledku kontaktu vod s obzory s obsahem anhydritu nalézt vody, jejichž chemismus se mění z typu Cl či Cl—HCO₃ na typ Cl—SO₄ (R. Květ 1971a). Klimatickou zonálnost ukazuje H. Schoeller (1962) na území evropského Ruska, kde lze v mělkých obzorech sledovat v oblasti tunder typ vody HCO₃—SiO₃, v oblasti mírného pásma HCO₃(Ca) typ, jižněji typ SO₄—Cl a v oblasti u Kaspičského moře typ Cl.

Příčiny vedoucí ke vzniku hydrogeochemické zonálnosti nejsou dosud plně objasněny, lze však považovat za důležité dva faktory, uváděné V. A. Krotovou (1960): povrchový a hlubinný. Povrchový faktor představuje součinnost fyzikálně geografických jevů (klíma, reliéf, hydrografie) a biologických vlivů (rostlinstvo, mikroby), odehrávajících se ve svrchních částech zemského obalu v zóně aerace. (Je to tedy oblast s infiltrací atmosférických srážek a povrchových vod, se značnou rychlostí pohybu podzemních vod a nízkým tlakem a teplotou.) Souhrnně lze tuto zónu označit jako zónu aktivní vodní výměny.

Druhý faktor hlubinný popisuje V. A. Krotova jako součinnost geochemických, fyzikálně-chemických, hydrodynamických, geotermických a radio-

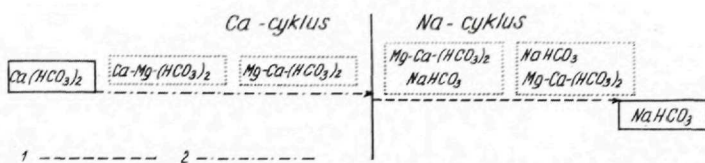
* Ústřední ústav geologický, pobočka Brno, Mozartova 1, Brno



Obr. 1 Schéma hydrogeochemické zonálnosti (R. Květ 1969)

Vysvětlivky 1—6:

Číslo značky	Převažující pochod	Fyzikální podmínky	Určující role pro výsledný chemismus vody
1	fyzikální rozpouštění (vyluhování pevných komponent)	normální (nízké) tlaky a teploty, značná rychlost pohybu vody	součin rozpustnosti solí
2	iontová výměna (mezi kationty ve vodách a sorpčně vázanými kationty hornin)	teploty a tlaky většinou jen s málo odlišnými hodnotami od normálních, rychlost pohybu vody obvykle nižší	iontová rovnováha v soustavě voda — hornina
3	chemické rozpouštění (chemická reakce mezi kyselinou uhličitou ve vodě a složkami hornin)	teploty a tlaky jen s málo odlišnými hodnotami od normálních, rychlost pohybu vody nevelká	přítomnost kyslíčinku uhlíčitého a chemická rovnováha mezi vodou a horninou se závislostí na pH
4	chemická reakce mezi složkami vod a hornin	zvýšené teploty a tlaky, rychlost pohybu vody nepatrná	chemická rovnováha mezi složkami vod a hornin za změněných fyzikálních podmínek
5	komplex fyzikálně-chemických a biochemických pochodů (kromě vyluhování, chemických reakcí a iontové výměny, též desorpce iontů, iontová filtrace, životní činnost bakterií)	obvykle zvýšené až značně zvýšené teploty a tlaky, rychlost pohybu vody nepatrná až přechod k vodám stagnujícím	různé fyzikálně-chemické a biochemické podmínky (např. redox, pH, podmínky pro rozvoj mikrobu a pod.) za ustavování nových rovnováh
6	příron plynů		



Obr. 1a 1 iontová výměna sorbovaných sodných kationtů na vápenaté kationty roztoku
 2 chemické reakce — výměna hořečnatých iontů z mřížky minerálu (dolomitu)
 za vápenatý ion z roztoku (vede k zavápňování dolomitu)

aktivních činitelů v hlubinách za podmínek vysoké uzavřenosti, t. j. velmi omezené vodní výměny, a tudíž i minimálních rychlostech pohybu vody, za vysokých tlaků a teplot a konečně za významné úlohy metamorfujícího vlivu hornin. Tento hlubinný faktor alespoň do jisté míry odráží paleohydrogeochemické podmínky vzniku zvodní.

Přechodová zóna ovlivňovaná působením obou faktorů je z hlediska režimu podzemních vod zónou omezené vodní výměny.

Tento velmi obecně pojatý názor je dnes nejpřijatelnější. Podrobné informace o současných názorech na hydrogeochemickou vertikální zonálnost a také na vznik jednotlivých základních chemických typů podzemních vod podávám jinde (R. K vět — 1969, viz též J. Jetel 1970).

Kromě dělení podzemních vod podle převažující aniontové složky je možno vymezit dva hlavní genetické cykly, vedené všemi třemi hlavními stupni vertikální zonálnosti. Označují se (viz též J. Janák 1959) podle hlavních kationtů jako cyklus vápenatý a sodný. Vody sodného cyklu převažují v sedimentech marinního původu (se sorbovanými sodnými ionty), zatímco vody vápenatého cyklu převažují zvláště ve vyšších zónách v sedimentech sladkovodních a vyslazovaných (se sorbovanými vápenatými ionty). Přeměna v obou cyklech probíhá přes hlavní stupně zonálnosti, avšak ne vždy stejnými procesy. Kromě toho může přecházet voda jednoho cyklu v druhý, přičemž ve vyšších zónách bude častější přechod z vápenaté formy na sodnou, kdežto v chloridové zóně (v zóně velmi omezené vodní výměny) ze sodné na vápenatou. K vápenatému cyklu se přiřazují i vody s převahou Mg kationtu, i když by bylo, zvláště v celé zóně aerace, možno vést tyto vody téměř jako samostatný genetický cyklus. Schéma hydrogeochemické zonálnosti i se závislostí na stupni mineralizace a směry metamorfních pochodů v sedimentárních oblastech mírných pásem i s údaji o typech přeměny a hlavních podmínkách jejich existence podává obr. 1.

Pro oba genetické cykly a hlavní stupně vertikální zonálnosti, které jsou odrazem režimu podzemních vod platí následující závislosti, jak vyplývají též z uvedeného schématu.

V oblasti vlastní zóny aerace, t. j. zóny zcela vyloučených nejmělejších vodních obzorů (obvykle podle různých geologických faktorů v hloubkách jednotek max. desítek metrů) a v zóně aktivní vodní výměny (v hloubkách nejčastěji desítek až stovek metrů) za podmínek prakticky normálních tlaků (t. j. okolo 1 at) a teplot (cca $15 \pm 10^\circ\text{C}$) a při obvykle značné rychlosti pohybu vody (v řádu 10 — max. 100 m/24 hod.) může hrát důležitou úlohu s jistým zjednodušením fyzikální rozpouštění (vyluhování pevných komponent). Určující roli pro výsledný chemismus by mohl být součím rozpustnosti. Protože u křemičitanových látek, které u vyloučených obzorů nejčastěji převlá-

dají, je součín rozpustnosti nízký, dosahovala by mineralizace jen nízkých hodnot řádu desítek miligramů na litr.

Vedle fyzikálního rozpouštění v zóně aktivní vodní výměny i v zóně vyloužených obzorů přichází ovšem v úvahu též chemické rozpouštění za účasti kyslíčnicku uhličitého za téměř shodných fyzikálních podmínek, t. j. jen s málo odlišnými hodnotami od normálního tlaku a teploty, s pohybem vod o stejné nebo jen nepatrně snížené rychlosti. Chemismus vod je pak závislý na množství CO_2 a odpovídajícím součínu rozpustných solí, ale obecně výsledný typ vody je hydrouhličitanový. Konečně na těchto pochodech se může podílet se stejným efektem též mikrobiální činnost a tedy biochemické reakce a řada místních činitelů, jako Eh, pH aj.

Při přechodu vody (kapilární filtrační apod.) z horizontu se sedimenty se sorbovanými vápenatými ionty (v Ca-cyklu) do horizontu v Na-cyklu dochází k iontové výměně, při níž chemismus vody je určován iontovou rovnováhou v soustavě voda — hornina. Takto se mění voda vápenatého cyklu plynule (ev. přes přechodový hořečnatý typ) na typ vody sodné (podrobnější schéma — viz na obr. č. 1 a). K opačnému pochodu prakticky nedochází, neboť vápenaté ionty jako pevněji vázané se nevyměňují za sodné ionty.

Běžně se tedy setkáváme i v nejmělkých horizontech s typem vod HCO_3 o mineralizaci v řádu stovek miligramů na litr. To jsou vody prosté (obvykle jímané jako pitné vody a dříve často označované jako spodní vody). Dnes podléhají silně sekundárním změnám činností člověka zvláště v zemědělsky obdělávaných a průmyslových oblastech.

Při přechodu do zóny omezené vodní výměny dochází v Ca-cyklu k několika možným pochodům. Podle různých okolností se tak děje v nestejných hloubkách, ale nejdříve asi v intervalu 100—300 m, často však podstatně hlouběji (max. asi do 3000 m). Tak rozpouštěcími pochody vzniká typ vody síranově-vápenatý v polohách s uchovanými, i když rozptýlenými depozičními sádrovce či anhydritu ze sedimentů ukládaných obvykle v marinním prostředí se zvýšenou salinitou (hypersalinikum). Tato podmínka není ovšem velmi často splněna a pak dochází ke vzniku síranově-vápenatého typu vody jinými pochody než vyluhovacími. Jednou možností je oxidace sulfidických minerálů (zvláště pyritu), mnohem hojnějších v nejrůznějších sedimentech než anhydrit (sádrovec). Za účasti mikrobů vzniká kyselina sírová a její reakcí s okolními horninami Ca-cyklu (resp. obsahujících vápník) tvoří se síran vápenatý — někdy i hlavní složka vody. Kromě toho nelze vyloučit i jiné pochody fyzikálně-chemické či biochemické, za nichž by docházelo k uvolňování síry vázané v horninách (např. v organických látkách nebo i volné síry přítomné po diagenězi v sedimentech) a po oxidaci opět ke vzniku síranové složky.

Tvorba síranových vod je vázána v podstatě na zónu omezené vodní výměny, kde v podmínkách zvýšené teploty (avšak $< 100^\circ\text{C}$) a tlaků (cca do 300 at) a při značně snížené rychlosti pohybu vody (řádu asi $< 1\text{ m}/24\text{ hod.}$) se voda stává redukčnější a zbavuje se posledních podílů rozpuštěného kyslíku. Mineralizace vod při tom vzrůstá a dosahuje až tisíců miligramů na litr. Skutečně rozšíření zóny síranových vod však není velké a téměř vždy jde v celé zóně o přechodové typy vod. Je tedy možno ji označit spíše jako doklad geologické zonálnosti.

V sodném cyklu nedochází prakticky ke vzniku Na— SO_4 typu rozpouštěním, neboť depoziční sedimentů s obsahem síranu sodného je i v hypersalinických

podmínkách na rozdíl od depozic anhydritu mnohem vzácnější, lze říci zcela anomální i v chemogenních sedimentech. Ke vzniku vody síranově-sodného typu dochází buď biochemickými a fyzikálně-chemickými pochody obdobně jako u typu síranově-vápenatého (např. po oxidaci pyritu), anebo při přechodu vody síranově-vápenatého typu do hornin sodného cyklu iontovou výměnou. Mineralizace vod sodného cyklu může pak při nepřetržité (plynulé) metamorfóze dosahovat vyšších hodnot než výchozí voda vápenatého cyklu (možnosti obohacování vod o nové podíly síranově-vápenaté složky rozpouštěním anhydritu či sádrovce).

V zóně omezené vodní výměny dochází někdy za vhodných podmínek (přítomnost organických látek apod.) k redukci síranové složky vod za vzniku sirovodíku a hydrouhličitanového aniontu biochemickými pochody. Výsledná voda je přibližně stejně mineralizovaná nebo má o něco nižší mineralizaci než původní síranový typ, ale často je mineralizovanější než hydrouhličitanový typ obvyklý v oblasti aktivní vodní výměny zvláště u vody sodného typu; u vod vápenatého cyklu může docházet ještě k druhotným změnám vylučováním kalcitu, a tak i ke snižování mineralizace. Uvedené vody mohou být také zbaveny volného sirovodíku buď opětnou biochemickou oxidací (např. na síru) anebo vázáním H_2S chemickou cestou (reakcí s železnatými ionty na pyrity).

V územích neotektonicky postižených s otevřenými hlubokými zlomy dochází někdy k migraci hlubinného kyslíčnicku uhličitého k povrchu. Pak vzniká rozpouštěním CO_2 ve vodě kyselina uhličitá i o značné koncentraci a jejím chemickým působením zvláště v horizontech s obsahem uhličitých minerálů (např. kalcitu) typ HCO_3-Ca vod o mnoho mineralizovanějších (o řád více t. j. s tisíci miligramy na litr), než odpovídá běžně tomu typu vod v zóně aktivní vodní výměny. Podobně i v marinních horninách sodného cyklu, resp. v horninách s minerály snadno uvolňujícími sodík, dochází pod vlivem kyseliny uhličitě k přechodu sodných iontů do roztoku za vzniku hydrouhličitanově-sodné složky a za zvyšování koncentrace rozpuštěných solí. Určující roli hraje tedy přítomnost kyslíčnicku uhličitého a z něho vzniklé kyseliny uhličitě a chemická rovnováha mezi kyselinou uhličitou a horninou (viz např. T. Pačes 1972).

Do spodní části zóny omezené vodní výměny kladu nejzazší hranici zóny aerace (vymezení přesné hloubky není možné, ale jako maximální hranici je možno s ohledem na životní podmínky mikrobů — s předpokladem, že ty jsou hlavním redukčním činitelem — klást pravděpodobně do asi 3000 m). Zde prakticky končí ve vodách rozšíření kyslíku nejen v plynné formě, ale prakticky již i ve formě vázané na složku rozpustných solí, resp. jejich aniontů (tedy i síranů, když výjimkou jsou hydrouhličitanové, které je možno event. zaznamenat i zde, avšak pouze vzhledem k jejich možnému původu z hlubinného kyslíčnicku uhličitého).

V zóně velmi omezené vodní výměny a v hloubkách, obvykle již přesahujících 2000—3000 m dochází za různých fyzikálně-chemických a biochemických podmínek a pochodů, z nichž některé jsou dosud prozkoumané jen nedostatečně, k další přeměně chemismu vod. Biochemické pochody jsou přítomnými podmínkami teplotou (v podstatě nižší než 100 °C) a tím i hloubkou (při průměrném geochemickém gradientu asi nejvýše do 3000 m). Dosud ne plně objasněn zůstává komplex pochodů, na nichž se podílejí: uvolňování póro-

vých roztoků ze synsedimentárních vod, zvláště marinních, desorpce iontů, iontová filtrace, redox podmínky a podmínky pro rozvoj mikrobů, někdy snad i příchod juvenilních složek, jindy i vyluhování (např. depozic halitu) a reakce mezi složkami vod a hornin (křemičitanovými minerály), které vedou ke vzniku čistě chloridového typu vod o vysoké mineralizaci (desítek až stovek gramů na litr). Tyto pochody se zřejmě odehrávají po geologicky zaznamenanou dobu, obvykle za značně zvýšených teplot ($> 100\text{ }^{\circ}\text{C}$) a tlaků ($> 300\text{ at}$) a při rychlosti pohybu vod, kterou lze označit jako zcela nepatrnou (jde až o přechod k vodám stagnujícím přibližně v řádu jednotek metrů za rok i méně).

Na rozdíl od vod zóny aerace nedochází pravděpodobně v zóně velmi omezené vodní výměny ke změně typu vody z vápenatého na sodný, ale pouze k přeměně ze sodného typu na vápenatý v důsledku ustalování nových rovnováh za změněných fyzikálních podmínek. Relativně malý obsah vápníku v marinních vodách a naopak zjištění vod typem chloridově-vápenatých v nejhlubších obzorech — vedle jinak četných vod chloridově-sodno-vápenatých — mimo jiné svědčí o oprávněnosti tohoto předpokladu.

Uvedený výklad i schéma se zabývá jen základními typy vod. Při přeměně podzemních vod vznikají pochopitelně nejrůznější přechodové typy. Kromě toho je nutno uvážit i mocné vlivy způsobené migrací vod v závislosti na tektonice úložních obzorů. Chemické složení vody, resp. typ vody příslušný podle vertikální zonálnosti hlubokým obzorům, se může objevit až na povrchu v přirozených vývěrech minerálních vod. To je obvykle případ, kdy voda stoupá na místě křížení otevřených hlubokých zlomů. Někdy jsou hlubinné vody vytěšňovány do vyšších obzorů po zlomech otevřených jen v hloubkách a k povrchu se sepínajících. Pak se objevují a mísí vody hlubšího původu s vodami mladších horizontů, aniž by dosáhly povrchu (viz příklad z vídeňské pánve — R. Květ 1971a). V popsaných případech bývá důvodem pohybu vod působení nadložních sedimentů na centrální část pánve a v ní uložených vod, které se protlačují do míst menších tlaků, t. j. směrem k povrchu a k okrajům sedimentační pánve.

Opačný pochod nastává, když porézní či puklinaté obzory např. písčitéch nebo uhličitánových hornin sahají od výchozů do velkých hloubek. Pak infiltrující prosté vody mohou promývat dané souvrství a pronikat až do kilometrových hloubek, jsou-li dány podmínky pro odtok vody ze souvrství ať jiným výchozem níže uloženým nebo výstupem vody z hloubky po vertikále zlomové poruchy s místem výtoku nižším než je oblast infiltrace (viz např. R. Květ 1963).

Za kombinace obou vlivů jak migrace z hloubky k okraji tak od okraje do hloubky a za účasti zlomové tektoniky mohou vzniknout speciální podmínky pro vznik významných zdrojů vod. (Např. pro sirovodíkové vody v oblasti Štefanov a lázni Smrdáky — viz R. Květ 1971a, b)

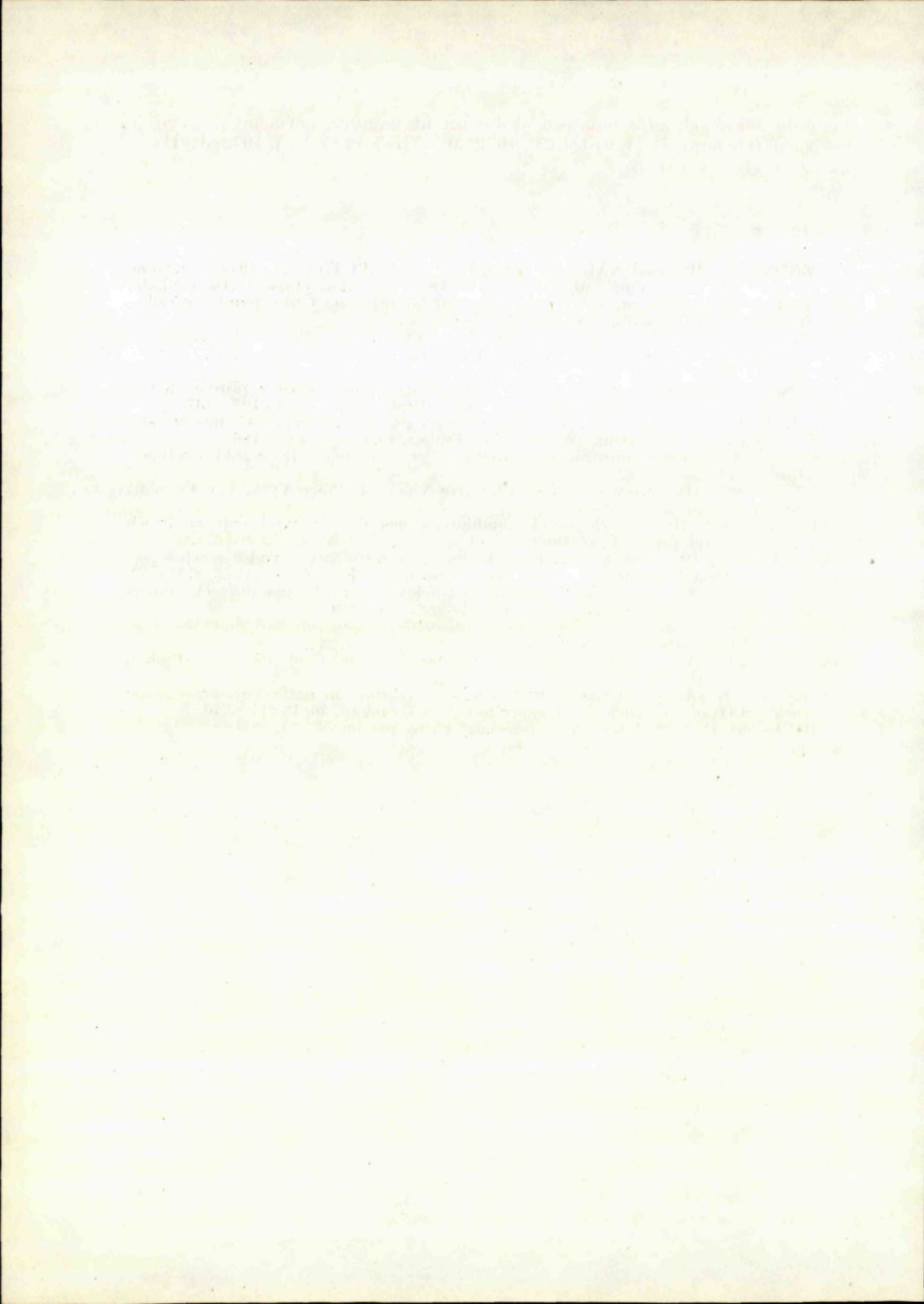
Tyto základní směry migračních vlivů porušují v některých částech vertikální hydrogeochemickou zonálnost. Proto je vždy třeba při anomálních složeních podzemních vod vzhledem k obvyklé vertikální hydrogeochemické zonálnosti brát zřetel na tektonické podmínky uložení podzemních vod.

Konečně je vhodné upozornit, že právě díky migraci mají některé typy vod indikační schopnost pro sledování tektonických linií. Jsou to především přirozené vývěry uhličitých a termálních vod vázané svým oběhem a hlavně výstupem na poruchová pásma (puklinové zóny, hlubinné zlomy). Indikační

hodnota takových pramenů pro sledování hlubinných poruchových zón je nesporná (viz např. R. Květ 1970, 1972, M. Blížkovský a j. 1972, J. Dvořák — R. Květ 1974).

Literatura

- BLÍŽKOVSKÝ, M. — BEDNÁŘ, J. — KADLEC, E. — NOVOTNÝ, A. 1972: Souhrnné zpracování tíhových měření v oblasti Nízkého Jeseníku, etapa I: Geofyzikální výzkum podloží kulmu v Nízkém Jeseníku. Manuskript, Ústav užité geofyziky, Geofond Praha, 85 stran a přílohy.
- DVOŘÁK, J. — KVĚT, R. 1974: Vztah výskytů CO₂ a neovulkanitů k mocnostem zemské kůry ve varisky konzolidované střední Evropě. Sbor. geol. Věd, Ř. G Praha, 26, s. 101 — 107.
- JANÁK, J. 1959: Úloha iontové rovnováhy při tvorbě a metamorfoze přírodních vod v sedimentárních oblastech. Geol. Práce, Žpr. (Bratislava) č. 15, S. 107 — 137.
- JETEL, J. 1970: Scheme of hydrogeochemical zoning in the Bohemian Cretaceous and Permocarboneferous Basin. Věstník ÚÚG (Praha), 45, č. 3, S. 183 — 186.
- KROTOVA, V. A. 1960: Gidrogeologičeskie kriterii neftenosnosti. Leningrad, Gostoptechizdat, 294 s.
- KVĚT, R. 1963: Hydrogeochemie opěrného vrtu Vlachy-1. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno), sv. 20, S. 58 — 66.
- KVĚT, R. 1969: Hydrogeochemická zonálnost a metamorfóza vod sedimentárních oblastí mírných pásem. Čas. Mineral. Geol. (Praha), 14, č. 3 — 4, S. 359 — 371.
- KVĚT, R. 1970: Příspěvek k výskytu československých uhličitých vod a jejich sepětí se systémy puklin a hlubokých zlomů. Geol. Práce, Spr. (Bratislava), sv. 53, S. 51 — 62.
- KVĚT, R. 1971a: Zur Genese und Zonalität der Ölfeldwässer im Neogen des tsch. Anteils des Wiener Beckens. Geol. Jb. (Hannover), 89, S. 209 — 250.
- KVĚT, R. 1971b: Zur Genese der Schwefelwasserstoffwässer von Bad Smrdáky. Čas. Mineral. Geol. (Praha), 16, č. 2, S. 133 — 145.
- KVĚT, R. 1972: K problematice systémů puklinových zón. Geol. Průzkum (Praha), 14, č. 4., S. 100 — 103.
- PAČES, T. 1972: Chemical characteristics and equilibrium in natural water — felsic rock — CO₂ system. Geochim. Cosmochim. Acta (London), 36, P. 217 — 240.
- SCHOELLER, H. 1962: Les eaux souterraines. Paris, Masson.



Hydrogeochemická prospekce nerostných surovin

Václav Valeš,* Radan Květ,** Zdeněk Pospíšil,*** Vladimír Řezníček***

Abstract. Presented is a detailed discussion on the method of hydrogeochemical prospection for ore deposits and a brief discussion on the method of hydrogeochemical prospection of nonmetallic raw-material, of oil deposits or of deposits of earth gas. Particular attention is paid to prospection for carbonic mineral waters: here water is the object of prospection, and gas (CO₂) prospection is the method.

Aktuálním úkolem veškeré prospekce je zavádění účinných, časově a finančně nenáročných metod vhodných pro vyhledávání ložisek uložených pod povrchem zemským více nebo méně hluboko. Někdy se jedná i o vyhledávání ložiska vycházejícího prakticky až na povrch a překrytého jen málo mocným kvarterním pokryvem.

Mezi četnými způsoby prospekce se uplatňují různé geochemické metody, z nichž hydrogeochemická není na posledním místě. Její výhodou je po zavedení citlivých analytických metod moderní chemie možnost sledovat velice nepatrná množství různých komponent ve vodě málo rozpustných. Tak díky pohybu vod a jejich kontaktu s nerostnou surovinou lze sledovat nejrůznější složky a jejich anomální výskyty.

Metodika hydrogeochemické prospekce se odlišuje v některých směrech podle typu ložisek. Základní rozdíly jsou dány schopností nerostné suroviny rozpouštět se ve vodě event. možnosti jejího pohybu jako u ropy a plynů. Proto popisujeme samostatně prospekci na ložiska rud, typická minimálními obsahy sledovaných prvků ve vodách, dále prospekci na nerudní suroviny (soli), které naproti tomu bývají dobře rozpustné a prospekci na ropu a zemní plyn; pro tu je charakteristický jednak výskyt suroviny ve značných hloubkách ale na druhé straně její snadná migrace. Posledním zvláštním případem je prospekce na uhličitě vody vedená způsobem odlišným od předchozích, neboť zde je předmětem vyhledávání voda a metodikou plynová prospekce. Patří ovšem také mezi hydrogeochemické metody. Z hlediska metodického by však bylo možno označit za klasičtější — i když z praktického hlediska obvykle méně vhodnou — metodu vyhledávání uhličitých vod sledováním anomálních obsahů hydrouhličitánů (M. Klago 1970).

Literatúra

KLAGO, M. 1970: Použitie hydrochemickej prospekcie ako prieskumnej metódy pri vyhledávaní skrytých výverov minerálnej vody v Baldovciach. Mineralia slovac. (Špiš. N. Ves), 2, č. 8, S. 343–350.

* Geotest n. p. Brno, Tř. kpt. Jaroše 28

** Ústřední ústav geologický Brno, Mozartova 1,

*** Geotest Brno, Tř. kpt. Jaroše 28

I. Prospekce ložisek rud

Při rudní prospekci v Československu byla dosud nejčastěji používána metoda půdní metalometrie. V posledních letech nabývá na významu prospekce rozptylových toků (drainage surveys) zahrnující sledování kovů ve vodách (hydrogeochemie), jílovitých fluvialních sedimentech aktivních vodotečí (metoda stream sediments surveying) a deluvií pramenních zón. Tyto metody se osvědčují v kombinaci s rýžovací prospekci těžkých minerálů. Častěji je používána též litogeochemie hornin skalního podkladu (litogeochemie ss.), která jako jediná metoda může registrovat převážně primární aureoly kovů v okolí rudních ložisek (syngenetické s rudními tělesy).

V pravidelné plošné síti může být používána jen půdní metalometrie a výjimečně i litogeochemie pevných hornin. Ostatní metody jsou odkázány na existující hydrologickou síť potoků a pramenů a jen výjimečně jsou doplňovány vzorky z umělých objektů.

Největší uplatnění našla hydrogeochemie při prospekci ložisek v Sovětském svazu, kde metodika byla rozpracována již v 50–60 letech. Nejdůležitější práce publikovali J. J. Beljakova (1962), A. A. Brodskij (1964), S. R. Krajnov – Š. O. Kapranov (1967), S. I. Smirnov (1960), G. B. Svešnikov (1963), P. A. Udodov (1964), G. A. Goleva (1968) a další. Jejich zásluhou se stala hydrogeochemie součástí ložiskových výzkumů a přinesla zejména objevy ložisek mědi, zinku, olova a molybdénu.

Cenné metodické i praktické poznatky přinesli angličtí, kanadští a američtí badatelé J. S. Webb – A. P. Millman (1950, 1962), H. E. Hawkes (1957, 1962), D. E. White – J. D. Hem – G. A. Waring (1963), R. W. Boyle (1966) a Japonci K. Kimura – S. Fujivara – K. Morinaga (1950) a další autoři.

Z nových dostupných syntetických prací uvádíme zejména tyto monografie: A. A. Brodskij (1964), H. E. Hawkes – J. S. Webb (1962), H. E. Hawkes (1957), J. J. Beljakova et al. (1962), P. A. Udodov et al. (1964), G. A. Goleva (1968), E. V. Posochov (1969). Cenné informace o metodice, organizaci a interpretaci hydrogeochemické prospekce v Sovětském svazu jsou v instrukci Státního geologického komitétu ZSSR (1965).

Podle literárních dat učinili první pokusy s aplikací hydrogeochemie při prospekci ložisek v ČSSR Z. Pácal (1954) a V. Žyka (1959). V. Žyka v publikaci „Hydrogeochemické metody nerostného průzkumu“ z r. 1959 shrnul tehdejší poznatky o aplikaci hydrogeochemické prospekce v zahraničí a zasloužil se o propagaci této metody u nás. Nové poznatky zahraniční i domácí literatury z prospekce rud do r. 1969 zpracoval V. Valeš (1971). Výsledky hydrogeochemické prospekce v Nízkém Jeseníku (list Horní Benešov u Bruntálu), v Železných horách (oblast Třemošnice – Sloupno) a na Příbramsku pak shrnul v práci z r. 1973. Způsoby interpretace hydrogeochemických dat při prospekci ložisek se zabýval J. Chrobok (1971). Použitelnost hydrogeochemické prospekce v podmínkách Spišsko-Gemerského Rudohoří ověřovali S. Gazda – T. Repka (1971). Cenné poznatky o distribuci zinku, olova a mědi v podzemních vodách Hrubého Jeseníku přinesla V. Tišnovská; některé poznatky byly publikovány (1966, 1970).

Rozsáhlejší a systematické použití hydrogeochemie při vyhledávání rudních ložisek u nás se datuje od r. 1963. Dosavadní práce prokázaly velkou účinnost hydrogeochemické metody hlavně při prospekci ložisek polymetalů mědi, olova a zinku a ložisek fluoritu a barytu.

Ze zkušeností z kombinace různých geochemických metod v Nízkém Jeseníku (J. Hettler – V. Valeš 1970) a na Příbramsku vyplývá, že zejména pro horské a vrchovinné oblasti je neúčinnější kombinace hydrogeochemie s litogeochemií. Z geochemických metod registrujících sekundární rozptylové aureoly má hydrogeochemie největší hloubkový dosah, velkou účinnost

prakticky v celém rozsahu hodnot pH přírodních vod, anomálie kovů ve vodách jsou nejbližší ke zdrojům mineralizace.

Hromadění kovů ve fluviálních sedimentech výrazně závisí na změnách fyzikálně-chemických parametrů vod v prostoru hydrogeochemických anomálií. Podle poznatků z Příbramska nejsou v prostředí s kyselými vodami podmínky k hromadění Zn, Pb a Cu v jemné frakci fluviálních sedimentů a metoda stream sediments je naprosto neúčinná. (V. Valeš 1970). V horských oblastech našeho klimatického pásma s častými rašeliništi dochází k neutralizování kyselých vod ze sulfidických ložisek často až v podhorské oblasti, tj. v několikakilometrové vzdálenosti od předpokládaných rudních akumulací. Analogickou závislost na vývoji hydrogeochemických anomálií předpokládáme též u distribuce kovů v púdech a deluvích.

Hydrogeochemická prospekce umožnila již první objev ložiska fluoritu a barytu průmyslového významu v Běstvině poblíž Seče v Železných horách (V. Valeš — L. Jurák 1972). Zjištěno bylo pokračování známých polymetalických ložisek v zlatohorské oblasti (V. Tišnovská — Z. Tišnovský 1966), nadějně výsledky přináší ověřování anomálií zinku a olova v Jeseníkách a v Brdech.

Základy hydrogeochemické prospekce

Při hydrogeochemické prospekci využíváme změn, ke kterým dochází při styku podzemní vody s rudní mineralizací. Výrazné změny doprovázejí zejména přeměnu sulfidických rudních ložisek. S. I. Smirnov (1960) znázornil dynamickou rovnováhu při hypergenezi sulfidických ložisek následujícím schématem:

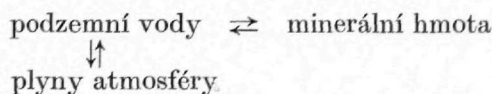


Schéma zahrnuje rozpouštění, srážení, adsorpci, desorpci, elektrochemické reakce a další. Citované reakce závisí na koncentraci vodíkových iontů, na oxidačně redukčním potenciálu a intenzitě vodní výměny. Koncentrace prvků v hypergenních roztocích je pak výsledkem působení dvou skupin rozdílných procesů: na jedné straně je to oxidace, hydratace, rozpouštění, iontová výměna, desorpce a vyluhování, na druhé straně pak vznik málo rozpustných sloučenin, iontová výměna, hydrolytické srážení a adsorpce. U minerálů těžkých kovů (zvláště u Zn, Pb, Cu, Cd) se zvyšuje rozpustnost s poklesem pH a se vzestupem Eh. Výraznou úlohu má obsah kyslíku a kyslíčnicku uhlíčitého ve vodách. Problematika chemických rovnováh v systému voda — hornina — atmosféra (včetně specifických procesů na rudních ložiskách) je podrobně diskutována v práci T. Pačese (1972).

Podmínkami migrace kovových prvků se u nás zabývala Z. Čadková (1970) ve studijních textech kursu geochemické prospekce Ústředního ústavu geologického. K nejdůležitějším faktorům ovlivňujícím migraci kovů ve vodním prostředí řadí rozpustnost primárních a sekundárních minerálů, hodnoty Eh a pH vody, chemismus vod, sorpční kapacitu pevných fází, přenos v koloidní fázi a uplatnění biologických faktorů.

Mezní koncentrace kovů ve vodách odpovídající produktu rozpustnosti rudních minerálů jsou v přírodních podmínkách dosahovány jen výjimečně, a to převážně u vod s hlubším oběhem. Při překročení rovnovážných koncentrací se vylučuje pevná fáze, která může být ve formě koloidně dispergovaných částic dále unášena vodou. Častá je též koprecipitace kovů s hydroxidy a kyslíčnky Fe a Mn, např. u Ni, Co a Mo.

Koncentrace kovů ve vodách je dále výrazně ovlivňována oxidačně-redukčním potenciálem (Eh). Oxidační prostředí sulfidických ložisek je pro přenos většiny kovových prvků příznivé (zejména pro Pb, Zn, Cu, Co, Ni, Mo, W, V), v redukčním prostředí jsou kovy pohyblivé jen výjimečně (např. Mn).

Výrazná je závislost mezních koncentrací kovů (zejména Pb, Zn, Cu) na pH. Při hydrolyze těchto kovů se vylučují basické karbonáty, sulfáty a chloridy v závislosti na přítomné koncentraci příslušných iontů. Vyznívání anomálií kovů ve vodách se vzdáleností od rudních ložisek je rovněž přičítáno hydrolyze. Souvisí s celkovou tendencí přírodních vod k postupné neutralizaci. U kyselých vod je tato neutralizace způsobována postupným ředěním a kontaktem s karbonátovými a silikátovými horninami. Vedle přímého působení ovlivňuje pH i sorpční kapacitu jílovitých a organických látek.

Migrační schopnost některých kovů je ovlivňována též celkovým chemismem vod. Známý je např. vliv chloridů a sulfátů na vylučování Pb, Zn, Cu, dále vliv vápníku na obsahy molybdenu a fluoru.

Často je diskutován význam sorpce při akumulaci kovů v sedimentech. Experimentální práce prokázaly, že ionty v roztocích jsou přitahovány elektricky nenasyceným povrchem částic pevných látek. Přitom adsorbované ionty kovů jsou v dynamické rovnováze s ionty v roztoku. Výrazná závislost distribuce Zn, Pb v jemné frakci fluvialních sedimentů na neutralizaci kyselých ložiskových vod byla zjištěna při prospekci na Příbramsku (V. Valeš 1970).

Ve vodním prostředí mohou být kovy sorpčně vázány na koloidně dispergované částice v roztoku, např. na jílové minerály, na polymerizované nedisociované molekuly H_4SiO_4 a na oxidy a hydroxidy Fe, Mn, Al. Koloidní částice mají kladný nebo záporný náboj a mohou sorbovat buď anionty nebo kationty.

Uplatnění biologických faktorů (mikroorganismy, bakterie, houby a řasy) se projevuje jednak ovlivňováním charakteru prostředí, především jeho pH a Eh, jednak selektivním vázáním vybraných složek a jejich hromaděním v organismech.

Metodika hydrogeochemické prospekce

Použitou metodiku prací lze rozdělit do čtyř pracovních etap:

1. Detailní hydrogeologické mapování, nejlépe v měřítku 1 : 10 000 a vyhodnocení hydrogeologických a hydrogeochemických poměrů území.

2. Výběr objektů vzorkování, vlastní odběr vzorků vody (3–4 body/km²) a jejich zpracování v laboratoři. Výjimečně mohou probíhat terénní práce obou etap současně.

3. Vyhodnocení výsledků hydrogeochemického mapování a interpretace anomálií v souladu s geologickými a hydrogeologickými poznatky.

4. Ověřování perspektivních anomálií opakovaným vzorkováním s dostatečným zahuštěním bodů sítě (6—8 bodů/km² za odlišných srážkových poměrů. Doplnující detailní geochemická a hydrogeologická šetření v místech anomálií.

Detailní hydrogeologické mapování

Rudní ložiska hydrotermálního typu se vyskytují většinou v hydrogeologicky aktivních zónách — na stycích geologicky a geochemicky odlišných prostředí, v blízkosti význačných tektonických zón, nebo v místech strukturních a hydrodynamických bariér. Tyto zóny byly pravděpodobně hydrogeologicky aktivní i v paleohydrogeologickém smyslu. Následné mladší geologické procesy pozmenily značně strukturně-tektonický plán území a změnily i systém hydrogeologického spojení ložisek s povrchem. Tvar, kontrastnost a rozměry aureol kovů ve vodách jsou proto poplatné recentnímu stavebnímu plánu propustných struktur a jen výjimečně jsou odrazem přímé komunikace s ložiskem.

Poznání hydrogeologické charakteristiky území je proto důležitým podkladem pro výběr sítě vzorkování i pro lokalizování zdrojů anomálií. Důležitá je zejména hydrogeologická přístupnost ložiskových struktur proudění podzemní vody, rychlost a směr proudění, způsob odvodňování, hloubkový dosah infiltrujících srážkových vod, vztah podzemních a povrchových vod, chemismus podzemních vod a jejich vývoj.

Při vyhledávání rudních ložisek v podmínkách Českého masivu pracujeme většinou v prostředí spodní stavby bez význačnějších pokryvných útvarů. Poznání hydrogeologického režimu v těchto puklinově propustných horninách je značně ztíženo. Často i prostorově sblížené systémy puklin mají samostatný hydrogeologický režim s rozdílným chemismem vod. Největší hloubkový dosah mají podzemní vody na dislokačních pásmech a na důležitých horninových rozhraních v křehkých horninách bez možnosti zatěsnění puklin, (např. na pegmatitových, aplitových a křemenných žilách, v kvarcitech, v karbonátových horninách, v křemenných porfyrech a v dalších horninách). Na tyto zóny bývají většinou vázány nejvýdatnější a nejstálější prameny s vývěrem i v morfologicky relativně nepříznivých místech.

Velmi příznivý hydrogeologický režim z hlediska aplikace hydrogeochemické metody jsme zjistili v předmezozoických sedimentárních formacích a v parabrídlicích s pestrá stavbou hornin různé plasticity. Při povrchovém a důlním hydrogeologickém mapování byl zjištěn převládající samostatný režim podzemní vody na dislokacích paralelních s průběhem vrstevnatosti, eventuálně břidličnatosti. Naproti tomu drenážní účinek příčných dislokací je silně omezen utěsněním poruch v úsecích s pelitickými horninami.

Tento styl zvodnění můžeme doložit příklady ze spodnokarbonské a devonské formace v Nížkém Jeseníku, z pestré série moldanubika, z prostředí ložisek Fe rud typu Lahn Dill v Hornomoravském úvalu i z hornin kutnohorského krystalinika. Pro interpretaci anomálií je tento styl zvodnění velmi příznivý, anomálie kovů ve vodách převážně přísluší určité poloze hornin, nebo určité izolované tektonické struktúře.

Hlavní pozornost je soustředěna na detailní registraci pramenů a poznání jejich vzájemného vztahu a geneze (podle topografie míst vývěrů a jejího vztahu k tektonice a k průběhu horninových poloh, podle teploty pramenní vody, hodnot pH, volného CO₂ a podle mechanických a chemických sedimentů v prameništi).

Velkou pozornost je třeba věnovat též registraci změn průtoků, hodnot pH a teploty vody v povrchových tocích. Zvláště důležité jsou potoky protékající



napříč geologickými strukturami a zvětšující svůj průtok přírony podzemní vody do řečiště. V mapě zaznamenáváme i místa vysrážení chemických sedimentů v březích a v korytě potoka. Tyto údaje jsou cenné pro dokreslení vývoje jednotlivých vodních aureol kovů.

Výběr sítě hydrogeologických bodů

Výběr sítě přizpůsobujeme předpokládanému průběhu ložiskových struktur, způsobu odvodňování hornin, morfologii terénu a hustotě pramenů a potoků. Osvědčila se kombinace vzorkování pramenů a malých potoků s průtokem do 20 l/s. U potoků je volen krok vzorkování po 300 až 400 m, systematicky jsou mapovány jen potoky s postupným přírůstkem průtoku. Přednostně využíváme objekty, u kterých je voda v pohybu. Vyhýbáme se vzorkování studní, kde často dochází k druhotnému zvyšování nejen celkové mineralizace vody, ale též obsahu některých kovů, zejména zinku.

Při průměrné hustotě bodů 3–4 na jeden km² můžeme zachytit v podstatě všechny povrchové hydrogeochemické projevy přítomné rudní mineralizace. Při této úvaze vycházíme z rozměrů aureol kovů nad známými rudními ložisky a mineralogickými výskyty v Nízkem Jeseníku (V. Valeš in J. Hettler 1970) a v Železných horách. U zinku, mědi, fluoru a pravděpodobně i barya převyšují rozměry hydrogeochemických aureol 300 m. Užší aureoly z běžně sledovaných prvků může vytvářet pouze olovo, které by teoreticky vyžadovalo hustší síť vzorků. Tento nedostatek je zčásti odstraněn sledováním většího množství kovů vystupujících v asociaci s olovem.

Při výběru pramenů dáváme přednost objektům s větší vydatností a hlubším oběhem (zvýšenou teplotou vody) a s nízkými hodnotami pH. Potoky a prameny znečištěné odpadními vodami vzorkujeme jen výjimečně, vyžadují samostatné vyhodnocování.

Volba období vzorkování

Obsahy kovů v přírodních vodách se během roku výrazně mění v oblastech, kde mají srážky sezonní charakter (H. E. Hawkes 1957). Po prvním dešti bezprostředně po období sucha se uplatňují dva protichůdné procesy: mechanické ředění aureolních vod a rozpouštění solí, které se nahromadily nad úrovní hladiny podzemní vody v suché periodě. Výsledkem je většinou okamžitý výrazný vzestup obsahu barevných kovů v podzemních vodách z okolí ložisek sulfidických rud. Podle Hawkese trvají extrémní obsahy kovů jen krátce, a to v počáteční fázi vzestupu hladin a vydatností pramenů. S dalším pokračováním dešťů obsah kovů ve vodách opět prudce klesá.

Odlíšné poznatky publikoval I. A. Klímenko (1968) z Almalykského rudního obvodu v Uzbecké SSR. Při zpracování dat režimního sledování obsahů mikrokomponent (Mo, Zn, Cu) a sulfátů v přírodních vodách zjistil těsný korelační vztah mezi koncentrací kovů a průběhem srážek. Tento vztah má cyklický charakter s periodou rovnou jednomu roku. Periodicita změn obsahu kovů vykazuje v zásadních rysech stejný charakter jako roční rozdělení srážek. Jejím modelem je harmonická analýza. Největší výkyvy v obsazích kovů se projevily na umělých hydrogeologických objektech (na štole a vrtu s přetokem). Změny u neovlivněných objektů byly méně výrazné. Nejnižší a nejstabilnější obsahy kovů zjistil v bezsrážkovém období od května do září, nejvyšší obsahy pak v únoru a březnu společně s ročními srážkovými maximy.

Kvantitativní relace těchto změn nelze zobecňovat pro rozdílné oblasti. Domníváme se, že růst obsahů kovů ve vodách po celou dobu srážkového období byl podmíněn existencí bohaté rozvinutého oxidačního pásma ložisek v zóně kolísání hladin podzemní vody. V práci není uvažováno rozdílné uplatnění srážek na dotaci podzemních vod během

roku ani není diskutována časová shoda průběhu nízkých obsahů kovů s obdobím vegetace.

Podle zkušeností ze Spišsko-Gemerského Rudohoří (S. Gazda—T. Repka 1971) je rozkvy koncentrací kovových prvků v podzemních vodách za různých srážkových poměrů obecně značný a v některých případech může vést až k protichůdným prospekčním závěrům.

Volba období vzorkování je velmi důležitá. Nejvhodnější je stále období s nízkými srážkovými úhrny, kdy se mění chemismus podzemních vod nejméně. Potoky jsou dotovány prakticky jen podzemní vodou a proto i výsledky rozborů pramenních a potočních vod jsou v tomto období souměřitelné. Výsledky opakovaných měření hydrogeochemických anomálií Zn, Pb, SO₄ v Nízkém Jeseníku (J. Hettler—V. Valeš 1970) prokázaly stálost a dostatečnou kontrastnost anomálií za obyčejných až nízkých vodních stavů (tj. při 40—90 % pravděpodobnosti překročení hladin). Při obyčejných stavech došlo k snížení kontrastu anomálií, k posunu maxim po svahu a k celkovému zvětšení rozměrů aureol.

Pro vzorkování nejsou vhodná období s extrémními vodními stavy. V extrémně suchém období dochází k celkovému poklesu hladin podzemní vody, který je doprovázen zánikem výše položených pramenů. To se nepříznivě projeví v nižší a nerovnoměrné dokumentovanosti hydrogeochemické mapy. S poklesem agresivity a obsahu kyslíku v podzemních vodách v suchém období klesá i schopnost atakovat rudní minerály. Zmenšení spádu podzemní vody vede ke zpomalení vodní výměny a k prodloužení kontaktu vody s horninovým prostředím.

V deštivém období je znemožněn odběr vzorků z potoků, kde dochází k intenzivnímu ředění aureolních vod. Není vhodné ani vzorkování podzemních vod pro možnost extrémního zvýšení obsahu kovů z pásma solných aureol. Krátké deště v období vegetace se na dotaci podzemních vod výrazněji neuplatňují. Vzorkování stačí přerušit do odeznění povodňové vlny v potocích.

Vliv kolísání obsahů kovů ve vodách částečně eliminujeme jednorázovým vzorkováním rozsáhlých, hydrogeologicky ucelených oblastí za stejných podmínek. Při rozsáhlých prospekčních pracích je vhodné zavést režimní sledování obsahu kovů na typických objektech (pramenech, štolách a potocích). Výběr opěrných bodů musí respektovat rozdílné situace z hlediska geomorfologie, hydrogeologie i z hlediska pozice bodů v geochemickém poli. Opakovaná měření (1—2 krát měsíčně) by měla zahrnout alespoň celé období vzorkování.

Odběr vzorků vody

Vzorky vody odebíráme do čistých polyetylenových lahví. Vzorky na stanovení kovů odebíráme do samostatných vzorkovnic a stabilizujeme je v terénu. Pro zinek, měď a olovo se osvědčila p. a. HNO₃, kterou používáme v množství 5 ml na 2 l vody. Tím vodu okyselíme na pH 2—4 a zabráníme vysrážení kovů před zpracováním vzorků v laboratoři. Zakalené vzorky před fixací přefiltrujeme a odstraníme mechanické nečistoty. Hodnoty pH, Eh a labilní složky vody (např. volný CO₂) stanovujeme při odběru.

V poslední době je diskutován vliv filtrování vzorků na přesnost chemických analýz. Obsah koloidů ve vzorcích značně kolísá i ve zdánlivě čistých vodách, Kovové prvky jsou ve vodách částečně přenášeny též v adsorbované formě, a proto vyvstává otázka, zda tyto obsahy nezkrášlují výsledky analýz a jejich použitelnost při prospekci. Použití mikroporézních filtrů je zkoušeno v Ústředním ústavu geologickém v Praze (ústní sdělení T. Pačese).

Analytické práce a použitelnost různých stanovení pro záměry prospekce

Skladba analýz vody by měla vycházet ze záměrů prospekce a respektovat nejen metalogenetickou charakteristiku oblasti, ale též použitelnost hydrogeochemické metody pro jednotlivé typy surovin a citlivost dostupných laboratorních metod.

Běžně používané kvantitativní převážně kolorimetrické metody umožňují stanovit nízké obsahy Zn, Pb, Cu, Mo, Ni, Co, As v přírodních vodách, odpovídající hodnotám normálního pole (10–30 γ /l). Anomální obsahy těchto kovů dosahují v okolí ložisek desetiny, jednotky a kromě Ni, Co až desítky mg/l. Problémy jsou se stanovením barya, kde je pro sériové zpracování vzorků zatím k dispozici pouze kvantitativně spektrální metoda s nižší citlivostí (pro obsahy Ba 0,1–10 mg/l). Po zkušenostech z prospekce v Železných horách a na Příbramsku stačí tato metoda ke zjištění anomálních obsahů Ba 0,3–1,0 mg/l v okolí barytových žil, nestačí však pro zjištění fónových obsahů.

Kvalitativně vyšší etapu ve zpracování hromadných dat hydrogeochemické prospekce představuje atomová absorpční spektrofotometrie. V současné době je tato metoda zaváděna i v laboratorních průzkumných organizacích a nahrazuje kolorimetrické metody, velmi pracné a náročné na čistotu použitých chemikálií. Atomová absorpční metoda zároveň přináší zvýšení přesnosti stanovení. Podle zkušebních testů na přístroji Testron byla při koncentraci kovů 5 γ – 1 mg/l zjištěna přesnost stanovení u Zn \pm 2 γ /l, u Cu \pm 5 γ /l a u Pb (bez přidavné grafitové květy) \pm 20 γ /l (ústní sdělení J. Janáčka z laboratorní Geologického průzkumu v Brně).

V zahraničí byly vyvinuty terénní přístroje umožňující stanovení aktivit prospekčné významných prvků. Tak na příklad firma Orion v USA dodává elektrody na stanovení Cd, Pb, Cu, F, Ag a dalších prvků.

Sledování distribuce Zn, Pb, Cu, Mo, Ni, Co, As, F, Li, Ba v přírodních vodách představuje nejdůležitější přímá prospekční kritéria ložisek příslušné minerální parageneze. V některých případech mohou tyto prvky plnit funkci nepřímého ukazatele přítomnosti ložisek tvořených převážně chemicky resistantními minerály.

Tak např. pro ložiska kassiteritu může se uplatnit sledování F, Mo, Li, event. dalších prvků vystupujících v asociaci s W a Sn. Universální použití může mít zejména fluor, jednak pro ložiska fluoritu a barytu (V. Valeš – L. Jurák 1972), pro ložiska flogopitu (L. G. Filimonova 1970), pro ložiska fosforitu, apatitu a spolu s Li i pro ložiska vzácných prvků v pegmatitech (G. A. Goleva 1968). Pohyblivost fluoru v redukčním prostředí (G. A. Goleva 1968) by se mohla využívat i pro vyhledávání polymetalických ložisek uložených ve větší hloubce mimo dosah oxidačních procesů. Kladné výsledky přineslo sledování aureol Li, Rb, Cs ve vodách v okolí litných ložisek (S. R. Krajinov – Š. D. Kapranov 1967). Přes malý kontrast anomálií ve vodách bylo úspěšné i sledování obsahu Au (G. A. Goleva 1968; O. V. Salje 1956). G. A. Goleva (1968) přináší data o zvýšených obsazích Be a Se v kyselých vodách ložisek rtuti a chalkopyritu.

Pro posouzení přítomné asociace kovů v místech perspektivních hydrogeochemických anomálií Pb, Zn na Příbramsku se osvědčilo orientační stanovení Ag a Cd (spektrálně z odparku). Zvýšené obsahy Cd, Ag jsou v někte-

rých oblastech charakteristické pro galenit-sfaleritová ložiska. Tyto kovy tvoří vnitřní zónu vodních aureol a méně se rozptylují ve vodách než Zn i Pb. Jejich sledování se hodí pro detailizování anomálií Zn, Pb, málo vhodné je však pro regionální použití. Malé uplatnění zatím našlo sledování železa, přestože vystupuje v anomálních koncentracích ve většině ložiskových vod. Spolu s Ti může být hlavním kritériem pro magnetitové rudy.

K důležitým nepřímým prospekčním kritériím sulfidických ložisek patří obsah sulfátů, volného CO_2 , odparů a hodnoty pH vody.

Při oxidaci sulfidických minerálů se výrazně zvyšuje obsah sulfátů ve vodách, přičemž hladina chloridů zůstává v podstatě konstantní (A. A. Brodskij 1964). V oblastech bez-kontinentálního zosolení půd je proto vhodné sledovat vztah $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, který je pro sulfidická ložiska dán hodnotou vyšší než 3. Při oxidaci sulfidických rud se ve vodách zvyšuje nejen obsah kovů z rozrušených minerálů ložiska a žiloviny, ale stoupá též celková mineralizace vody, klesá výrazně hodnota pH (uplatňuje se též volná kyselina sírová uvolněná při oxidaci disulfidů železa a mědi), zvyšuje se obsah volného CO_2 (např. rozkladem karbonátové žiloviny volnou H_2SO_4), mění se výrazně typ vody.

Zvýšené obsahy CO_2 v pramenech na dislokacích mohou být též hlubinného původu a nemusí mít vztah k sulfidické mineralizaci. V takovém případě anomálie CO_2 alespoň indikují tektonické zóny hlubinného založení, často zajímavé i z hlediska rudní prospekce.

Interpretace hydrogeochemických anomálií

Kvalita interpretace hydrogeochemických anomálií závisí na stupni poznání geochemické, geologické a hydrogeologické problematiky oblasti a neobejde se bez subjektivního přístupu a značných zkušeností řešitelů.

Zpracování hydrogeochemických map, profilů, korelačních grafů a tabulek s použitím geologických a hydrogeologických podkladů

Při zpracování mapových a tabelárních příloh používáme tradiční znázorňovací metody. Osvědčilo se zpracování hlavních prospekčních kritérií formou izochem, event. jejich kombinací s terčovými a numerickými údaji. V mapách je vyznačena detailní hydrogeologická situace s odlišením pramenů podle vydatnosti a geneze, s orientačními údaji o vodnosti potoků a s údaji o místech příronu podzemních vod, o ztrátách průtoku a místech vysrážení chemických sedimentů. Vhodné je používat potlačený geologický podklad s vyznačením hranic hlavních geologických a tektonických struktur.

Základem jsou detailní hydrogeochemické mapy v měř. 1 : 10 000, ve kterých znázorníme i změny vedlejších prospekčních kritérií (SO_4^{2-} , $r\text{SO}_4/r\text{Cl}$, pH, volný CO_2 , mineralizace vod a další údaje). Při kombinaci hydrogeochemie se vzorkováním fluviačních sedimentů je účelné znázornit hlavní prospekční kritéria ve společném mapovém podkladu vhodnou kombinací izochem a terčových symbolů. Při hustotě sítě 3—4 body/ km^2 ještě neztrácí mapa na přehlednosti. Společné znázornění umožňuje jednak korelaci dat o distribuci kovů ve vodách a fluviačních sedimentech, jednak podává obraz o vývoji vodních aureol kovů a o podmínkách jejich vyznávání.

Další verzi map jsou hydrogeochemické mapy přehledného měřítka (1 : 25 000 nebo 1 : 50 000), ve kterých znázorňujeme jen hlavní prospekční kritéria a vyčleňujeme anomální úseky perspektivní pro další průzkum.

Hydrogeochemická prospekce je většinou realizována společně s dalšími geochemickými a geologickými metodami a výsledná mapa prognóz je dílem týmové práce specialistů. Hydrogeochemik v této mapě uplatňuje poznatky o zjištěné asociaci kovů ve vodách, hodnotí vztahy zonálnosti kovů ve vodách k horninovému substrátu. Při lokalizaci míst zdrojů anomálních obsahů kovů respektuje vedle rozdílných migračních schopností kovů též specifiku hydrogeologického režimu.

Posouzení přítomné asociace kovů a nepřímých prospekčních kritérií

Podle G. A. Golevy (1968) tvoří vnitřní zónu hydrogeochemických aureol slabě migrující prvky Cd, Sb, Bi a Co. Tyto kovy se však jen výjimečně vyskytují ve vodách v anomálních koncentracích. Mezilehlou zónu tvoří Pb, Cu, Se, Ge, As; nejlépe pohyblivé prvky Mo, Zn, F tvoří periferní části aureol v největší vzdálenosti od zdrojů mineralizace, mohou se vyskytovat i v zóně mezilehlé.

Podle našich poznatků je z běžně sledovaných kritérií nejcennější zjištění anomálních koncentrací olova, které tvoří úzké vnitřní části aureol v nevelké vzdálenosti (desítky metrů) od mineralizovaných zón. Výraznější posun ve směru spádu podzemní vody je u mědi a především pak u zinku a sulfátu (stovky m). Přítomnost olova může indikovat polysulfidické zrudnění a má podstatně větší prospekční váhu než monometalické anomálie zinku. Nejrozšířenější hydrogeochemické asociace kovů hlavních typů rudních ložisek v různém stupni oxidačních přeměn vyjadřuje tab. 1 převzatá od G. A. Golevy (1968):

Matematická analýza prospekčních hydrogeochemických dat

Při úkolech regionální geochemické prospekce nám usnadňuje získání potřebných informací o rozsáhlém souboru vzorků použití metod matematické analýzy. Statistické metody umožňují jednak získání základních údajů o charakteru distribuce sledovaných komponent a v jejich korelačních vztazích, jednak slouží při kontrole přesnosti a spolehlivosti analýz při sestavování map trendu, map anomálních resp. residuálních hodnot a pod.

Zvláště důležité je stanovení hodnot geochemického pozadí a hodnot anomálních. Pro geochemické pozadí jsou používána synonyma fónový obsah a normální pole. Obecně je pod pojmem geochemické pozadí chápán obsah sledované komponenty, který je vlastní přírodním vodám v území mimo kontakt s ložiskem a jeho rozptylovými aureolami. Za anomální je pak považována ta část geochemického pole se zvýšenými obsahy prvku, která se projevuje málo výraznými vrcholy na derivačních křivkách rozdělení. Hranice mezi oběma částmi geochemického pole je podle Z. Čadkové (1967) určena směrodatnou odchylkou pro vrchol s největší hodnotou modu.

Dosud nebyla zavedena jednotná metoda stanovení fónových a anomálních obsahů, nejednotné je především určování prahu anomálií.

Poměrně jednoduchá a spolehlivá je grafická metoda s použitím grafu s pravděpodobnostní škálou (blíže viz F. Mrňa 1970). Někteří autoři považují používání matematické statistiky při vyhodnocování geochemických dat za neopodstatněné. Podle

Tab. 1

Nejrozšířenější hydrochemické asociace hlavních typů rudních ložisek (podle G. A. Golevy 1968).

Typy ložisek	typické asociace kovů pro ložiska	
	slabě zoxidovaná	silně zoxidovaná
chalkopyritová	Zn, Pb, Mo, As, Ge, Se, Cu	Cu, Zn, Pb, As, Ni, Co, Mn, Cd, Se, Ge, Au, Ag, Fe, Al
polymetalická	Pb, Zn, As, Mo, Ni, Ge	Pb, Zn, Cu, As, Mo, Ni, Co, Ag, Cd, Sb, Se, Ge, Bi
molybdenitová	Mo, Pb, Zn, F, As, Li	Mo, W, Pb, Cu, Zn, Be, F, Li, Mn
rtuťno-antimonová	Hg, As, Zn, Pb, Sb	Hg, Sb, As, Zn, F, B, Se, Cu, Pb
ložiská zlata	Ag, Sb, As, Mo, Zn, Pb	Au, Ag, Sb, As, Mo, Se, Pb, Cu, Zn, Bi
ložiská wolframu a berylia	W, Mo, F, Li, As	W, Mo, Zn, Cu, As, F, Li, Be, Rb, Mn
kassiteritová	Sn, Li, F, Be, Zn	Sn, Nb, Pb, Cu, Zn, Li, F, Be
titano-magnetitová	Ti, Ni, Fe	Ti, Fe, Ni, Co, Cr
měďno-nikelnatá	Ni, Zn, Pb, Sn, Ba	Ni, Cu, Zn, Co, Ag, Ba, Sn, Pb, U
barytová-polymetalická	Ba, Sr, As, Mo, Zn, Pb	Ba, Sr, Cu, Zn, Pb, As, Mo, Hg

Pozn.: prvky jsou seřazeny podle důležitosti v sestupném pořadí.

V. N. Bondarenka (1970) je možné posuzovat anomální obsahy jen tehdy, jsou-li podmíněny stejnými geochemickými procesy jako ostatní hodnoty. Procesy vedoucí ke vzniku rudních ložisek považuje za odlišné od procesů vzniku okolních hornin.

Aplikací statistických metod v hydrogeochemické prospekci se detailně zabývá práce J. Chroboka (1971), v hydrogeochemii obecně práce J. Jetela, S. Gazdy a J. Chroboka, publikována v tomto sborníku.

Objasnění původu anomálií a hloubky formování vodních aureol kovů

Perspektivní hydrogeochemické anomálie jsou na rozdíl od nerudních charakteristické:

- přítomností bohatší škály kovů v přírodních vodách v typických asociacích,
- zonálním uspořádáním aureol v závislosti na složení rudních ložisek a jejich rozptylových aureol,

- zvýšením obsahu většiny rudních prvků v blízkosti rudních těles ve vertikálním i horizontálním směru (toto zvýšení probíhá nezávisle na celkové mineralizaci vody),
- zvýšenou přítomností prvků obtížně migrujících, specifických pro daný typ ložiska.

Hydrochemické aureoly neložiskového původu jsou rozličného typu a vznikají:

- vyluhováním rozptýlené rudní mineralizace a hydrotermálně přeměněných hornin,
- pronikáním hlubinných vod s vyššími fónovými obsahy, které mohou přinášet prvky schopné hromadit se v podzemních vodách — As, B, F, Mo (G. A. Goleva, 1968),
- nahromaděním prvků odpařováním u stagnujících vod o vzrůst obsahu kovů odpovídá celkovému zvýšení mineralizace vody),
- účinkem agresivních minerálních vod na rozptýlenou rudní mineralizaci,
- znečišťováním vod průmyslovými a sídlištními odpady.

Kriteria pro stanovení hloubky formování vodních anomálií kovů nejsou dostatečně propracována. K nejdůležitějším patří teplota podzemní vody, hodnoty Eh, pH, obsah O_2 , poměr Fe^{2+}/Fe^{3+} . Při prospekci vzorkujeme většinou málo vydatné prameny s rozptylem v aeračním pásmu. Místo hodnot Eh, ovlivňovaných parciálním tlakem kyslíku, můžeme použít tzv. koeficient redukčnosti $K_{O_2}^{N_2}$ (M. Michalíček — R. Květ 1960).

Lokalizace rudních akumulací

Při lokalizování rudních těles využíváme všechny poznatky geochemické, geologické a hydrogeologické. Perspektivní pásmo se nachází většinou ve vnitřní části aureoly s přítomnými těžko migrujícími prvky. Je třeba věnovat pozornost též osamoceným anomálním výskytům kovů v pramenech, které mohou představovat přímou puklinovou komunikaci s ložiskem a nemusí se projevit v povrchových tocích.

V puklinovém prostředí s izolovaným prouděním vody na dislokacích vznikají často tvarově deformované aureoly, závislé na průběhu propustných zón a na geomorfologické pozici míst vývěrů. V některých případech, např. při sousměrném průběhu propustných zón s vrstevnicemi terénu, nedochází ke svahovému posunu anomálií.

Nevýhodou hydrogeochemie v klasické podobě (bez vzorkování umělých objektů) je vazba na nepravidelnou síť pramenů a potoků. Většina ostatních nepříznivých vlivů směřujících k vyznění anomálií kovů ve vodách je však snižována vysokým kontrastem anomálií (zvláště Zn, Cu, Mo, výjimečně i Pb) nad otevřenými ložiskovými strukturami, kde obsahy těchto kovů mohou až o tři řády převyšovat hodnoty geochemického pozadí. To je také výrazná přednost metody ve srovnání s litogeochemií s. s.

Hloubka oxidačních přeměn na polymetalických sulfidických ložiskách není limitujícím hloubkovým faktorem účinnosti této metody. Vedle výrazného vlivu thionových bakterií na intenzitu síranového zvětrávání sulfidických ložisek (G. A. Goleva, 1968) je značná váha připisována elektro-

chemickým procesům (G. B. Svešnikov, 1963). Tyto procesy podmiňují selektivní rozpouštění minerálů se záporným elektrodovým potenciálem (např. sfaleritu, molybdenitu a galenitu).

Literatura

- BELJAKOVA, E. E. et. al. 1962: *Gidrohimičeskij metod poiskov rudnych mestoroždenij v aridnych i poluaridnych oblastjach*. 1. ed. Moskva, VSEGEI, Gosgeoltechizdat, 297 s.
- BONDARENKO, V. N. 1970: *Statističeskije rešenija nekotorych zadač v geologii*. Moskva, Nedra.
- BOYLE, R. W. 1966: *Geochemical prospecting — retrospect and prospect*. Pap. Geol. Surv. Canada (Ottawa), Nr. 54, p. 30–43.
- BRODSKIJ, A. A. 1964: *Osnovy gidrogeochimičeskogo metoda poiskov sulfidnych mestoroždenij*. 1 ed., Moskva, Trudy Vsesojuz. nauč.issled. inst. gidrogeol. inž. geol. VSEGINGEO, N. S., 12, 259 s.
- ČADEK, J.—MALKOVSKÝ M. 1966: *Transport of fluorine in natural waters and precipitation of fluorite at low temperatures*. Acta Univ. Carol., Geol. (Praha), Nr. 4, 251–270 s.
- ČADKOVÁ, Z. 1967: *Geochemie kovových prvků v permských sedimentech vnitrosudetské pánve*. Manuskript-kandidátská disertační práce, Přírodověd. fak. Karl. univ. Praha.
- ČADKOVÁ, Z. 1970: *Podmínky migrace kovových prvků*. Zvlášt. Sbor. Ústř. Úst. geol.- *Metody geochemické prospekce* (Praha), 9–20 str.
- FILIMONOVA, L. G. 1970: *O vozmožnosti geochimičeskich poiskov flogopitovyh mestoroždenij (na primere Aldanskogo ščita)*. Geol. rud. mestorožd., (Moskva), 12, No. 2, s. 116–122.
- GAZDA, S.—REPKA, T. 1971: *Ložiskovo-geologická štúdia Spišsko-Gemerského Rudohoria*, kap. III. b. Manuskript- archiv Geol. Prieskumu Spišská Nová Ves.
- GOLEVA, G. A. 1968: *Gidrogeochimičeskije poiski skrytogo orudenenija*. 1. ed., Moskva, Izdat. Nedra, 291 s.
- HAWKES, H. E. 1957: *Principles of geochemical prospecting*. Geol. Surv. Bull. (Washington), 1000-F, Nr. 4, 225–355 p.
- HAWKES, H. E.—WEBB, J. S. 1962: *Geochemistry in mineral exploration*. 1 ed., New York, Harper and Row Publ., Nr. 1000-F, 415 p.
- HETTLER, J.—VALEŠ, V. 1970: *Geochemie Nížkého Jeseníku I. (metalometrie a hydrogeochemie)*. Manuskript — Geofond Praha, 180 str.
- CHROBOK, J. 1971: *Hydrogeochemická prospekce sulfidických ložisek mědi, olova a zinku a její interpretace*. Manuskript — Přírodověd. fak. Karl. univ., Praha, 118 str.
- CHROBOK, J.—VALEŠ, V. 1970: *Měď, zinek a olovo v přírodních vodách jihlavské, hlínecké a hornobenešovské oblasti*. Ročen. geol. sekce (Geotest Brno), str. 118–130.
- CHRT, J.—WOLLER, F. 1970: *Hydrogeochemická prospekce — nová metoda vyhledávání fluoritu v Českém masivu*. Geol. průzk. (Praha), 12, č. 8, str. 225–228.
- INSTRUKCIJA po geochimičeskim metodam poiskov rudnych mestoroždenij, 1965. (Moskva), Nedra, 227 s.
- KIMURA, R.—FUJIWARA, S.—MORINAGA, K. 1950: *Chemical prospecting. III. Chemical studies on the natural waters of the Hitachi mine district (in Japanese)*. J. Chem. Soc. Jap., Pure Sec. Chem. (Tokyo), Nr. 71, p. 464–466.
- KLIMENKO, A. I. 1968: *Primenenije garmoničeskogo analiza pri obrabotke rezultatov režimnyh gidrogeochimičeskich nabljudenij* (Moskva), Izv. Vysš. učeb. zaved. Geol. i razvedka, No. 5, s. 102–108.
- KRAJNOV, S. R.—KAPRANOV, S. D. 1967: *Osobennosti formirovanija vodnyh oreolov rassejanija i gidrohimičeskije priznaki mestoroždenij litija*. Sb. Formirovanije i geochemija podzemnyh vod Sibiri i Daln. Vostoka., M. Nauka, (Vladivostok), s. 232–240.

- MICHALÍČEK, M.—KVĚT, R. 1960: Obsah dusíku a kyslíku v minerálních vodách. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno), sv. 16.
- MRŇA, F. 1970: Metodika matematické analýzy při geochemickém výzkumu. Zvlášť. sborník Metody geochem. prospekce, Ústř. úst. geol. Praha, str. 159—180.
- PÁCAL, Z. 1954: Některé poznatky získané při studiu geochemických prospekčních metod. Věst. Úst. geol. (Praha), 29, str. 125—131.
- PAČES, T. 1972: Chemické rovnováhy v přírodním systému voda — hornina — atmosféra. Knihovna Ústř. úst. geol., Praha, sv. 43, 193 str.
- POSOCHOV, E. V. 1969: Formirovanije chimičeskogo sostava podzemnych vod. 1. ed., Moskva, Gidrometeoizdat, 334 s.
- SALJE O. V. 1965: Hidrochimičeskij metod poiskov zolota v Aldanskom rajone. Zap. Leningr. gor. Inst. 48, No 2, Leningrad.
- SMIRNOV, S. I. 1960: Geochimija podzemnych vod v zone gipergeneza sul'fidnyh mestoroždenij. Dokl. k sobraniju Meždunar. assoc. gidrogeologov.
- SVEŠNIKOV, G. B. 1963: O roli jestestvennyh elektrochimičeskich processov v obrazovaniji oksilennyh rud na sulfidnyh mestoroždenijach. Vestn. Leningr. Univ. Ser. Geol. (Leningrad) 24, s. 54—61.
- TISCHENDORF, G.—UNGETHÚM, N. 1969: Über die Bedeutung des Reduktions-Oxydationspotentials (Eh) und der Wasserstoffionenkonzentration (pH) für Geochemie und Lagerstättenkunde. Geologie (Berlin), 13, No 2, 36 s.
- TIŠNOVSKÁ, V.—TIŠNOVSKÝ, Z. 1966: Hydrochemický výzkum v oblasti Zlatých Hor. Geol. průzk. (Praha), 8, č. 2, str. 55—58.
- TIŠNOVSKÁ, V. 1970: Hydrogeochemická prospekce. Zvlášť. Sbor. Ústř. Úst. geol. Metody geochemické prospekce (Praha), str. 55—67.
- UDODOV, P. A.—MATUSEVIČ, V. M.—GRIGORJEV N. V. 1964: Hidrogeochimičeskije poiski v uslovijach poluzakrytych geologičeskich struktur Tom-Jajskogo meždurečja. Trudy Tomsk. gos. Univ. V. V. Kujbyševa, (Tomsk), 201 s.
- VALEŠ, V. 1964: Zpráva o výsledcích hydrochemické prospekce rudních ložisek v sev. části šternbersko-hornobenešovského devonu. Zpr. Geol. Výzk. (Ústř. Úst. geol.) Praha, str. 174—175.
- VALEŠ, V. 1971: Kombinace hydrogeochemie a metody stream sediments v rudní prospekci. Ročen. geol. Sekce (Geotest Brno), str. 149—157.
- VALEŠ, V. 1971: Použití hydrogeochemické metody při vyhledávání rudních ložisek (min. aspirantská práce). Manuskript — Přírodověd. fak. Karol. Univ. Praha, 86 str.
- VALEŠ, V.—JURÁK, L. 1972: Hydrogeochemical prospection of fluorite and barite in the Železné hory Mount. (Praha), Sbor. geol. Věd. LG 17, v tisku.
- WEBB, J. S.—MILLMAN, A. P. 1950: Heavy metals in natural waters as a guide to ore; A preliminary investigation in West Africa. (London), Inst. Min. Met. Bull., 518, p. 3—16.
- WHITE, D. E.—HEM, J. D.—WARING, G. A. 1963: Chemical composition of subsurface waters. Geol. Surv. profess. Pap. (Washington), 440F, 67 p.
- WOLLER, F. 1970: Hydrochemická prospekce na baryt. Hornická Příbram ve Vědě a Technice (Příbram), Sekce geol. Věd. lož., 67, 21 str.
- ZÝKA, V. 1959: Hydrogeochemické metody nerostného průzkumu. Vysokoškol. uč. texty, Přírodověd. fak. Komensk. Univ., (Bratislava), 264 str.
- ZÝKA, V. 1962: Vody ložisek nerostných surovin. Geol. Práce, Spr. (Bratislava), 25—26, str. 229—272.

II. Prospekce nerudných surovin (solí)

Aplikace hydrogeochemické metody při vyhledávání ložisek solí má své zvláštnosti, podmíněné jednak jejich chemickým složením, jednak jejich vazbou na mladší geologické útvary. Úkoly jsou podstatně jednodušší než při prospekci rud, ionty hlavních solí jsou běžnou součástí přírodních vod. Vlastní interpretace anomálií je však většinou komplikovaná vzhledem

k faciální proměnlivosti sedimentů v okolí ložisek. Anomální obsahy solí ve vodách mohou být vyvolány nejen solnými ložisky, ale i netěžitelnými solnými jíly, event. reliktními ložisky fosilních vod (V. Zýka 1959).

Složení vod ložisek soli kamenné je velmi jednotvárné. Z aniontů převládají Cl^- , v podřadném množství jsou přítomny sulfáty. Z kationtů převládá Na^+ nad Ca^{2+} a Mg^{2+} . Voda může dosáhnout vysoké mineralizace několik set g/l, poměr Cl^-/Br^- je od tisíce do několika desítek tisíc (V. Zýka 1959). Charakteristiku známých ložisek a údaje o prospekci v USA a ZSSR podává V. Zýka (1959).

Ložiska draselných solí jsou charakteristická výskytem natrium-kalcium-chloridových vod s pestrým doprovodem vedlejších a stopových prvků (Fe, Mn, Ba, Sr, Li, J, Br, F, HBO_2 , HAsO_4^{2-} , vzácněji Ti, Sb, Cu, Pb). Přítom draslík se v ložiskových vodách nevyskytuje ve vysokých koncentracích. Při prospekci je proto používán poměr Na/K, pro ložiska draselných solí je dán hodnotou 0,9–2,8 (V. Zýka 1959). Uvedená hodnota však může být ovlivněna antropogenní činností (agrochemickými zásahy — viz R. Květ 1964, str. 208). Sledování K^+ jako hlavního průzkumného kritéria bylo úspěšné při prospekci v jižní části Sibiřské platformy (J. V. Pinneker 1969). M. G. Valjaško — O. M. Korenenko (1950) používají pro posouzení anomálních vod následující koeficienty:

$\frac{\text{K} \cdot 10^3}{\Sigma \text{ solí}} ;$	$\frac{\text{K} \cdot 10^3}{\text{Cl}} ;$	$\frac{\text{Mg} \cdot 10^2}{\text{Cl}} ;$	$\frac{\text{Cl}}{\text{Br}} ;$	$\frac{\text{Cl} \cdot 10^{-2}}{\Sigma \text{ solí}}$	
10,33	18,70	6,71	300	55,15	střední hodnoty vody oceánů
10,70	18,80	7,16	326	55,60	počátek usazování solí (NaCl)
2,87	4,52	37,66	41,5	64,00	počátek usazování K solí

Vody ložisek sádrovce a anhydritu jsou charakteristické jednotvárným složením s převahou Ca^{2+} a SO_4^{2-} nad Na^+ a Cl^- a relativně nízkou mineralizací (pod 2 g/l). Vody stejného složení vznikají při oxidaci sulfidických rudních ložisek. Vzhledem k vazbě rudních a solných ložisek na rozdílné geologické útvary, je záměna při interpretaci prakticky vyloučena. Hlavní prospekční kritéria jsou SO_4^{2-} , Ca^{2+} , mineralizace vody. Analýzy vod ložisek sádrovce v Československu uveřejnil V. Zýka (1959, 1962). Přes relativně nízkou rozpustnost sádrovce (vzhledem k ostatním členům evaporačního solného cyklu) vznikají v okolí ložisek sádrovce dostatečně kontrastní anomálie sulfátů. Sledování sulfátů ve vodách použili při prospekci sádrovce v Baškiriji A. A. Varov (in V. Zýka 1959), v Japonsku Kenichi Fukuo — Torao Ohtsuka (1955, in V. Zýka 1959). Zajímavé údaje o vývoji krasových jevů v sádrovcích a o zonálnosti ložisek Středního Předuralí popisují A. V. Turyšev — L. D. Perevozčikova (1969). Hydrogeochemickou prospekci ložisek bóru detailně popisuje S. R. Krajnov (1964). Pro vyhledávání ložisek solí stroncia je vhodný poměr Ca/Sr (V. Zýka 1959). Hydrogeochemické metody mohou být použity při prospekci fosfátů a pro další speciální prospekční úkoly.

Literatura

- BOYLE, R. W. 1969: Elemental associations in mineral deposits and indicator elements of interest in geochemical prospecting. Geol. Survey of Canada Depart. of Energy, Mines and Resources, Paper 68—58.
- KOCH, K.—KOCKERT, W.—GRUNEWALD, V. 1968: Geochemische Untersuchungen an Salzen und Salzlösungen (Laugen) von Salzlagerstätten in der DDR. Geologie (Berlin), 17, S. 792—804.
- KRAJNOV, S. R. 1964: Gidrogeochimičeskij metod poiskov mestoroždenij bora (metodičeskoe rukovodstvo), Moskva, 210 s.
- KVĚT, R. 1964: Povrchový hydrogeochemický průzkum v Podunajské nížině. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno), sv. XXI, S. 195—217.
- PINNEKER, J. V. 1969: Primenenie gidrogeochimičeskich metodov dlja ocenki perspektiv kalienosnosti juga Sibirskoj platformy. Tr. Tomsk. Gos. Univ. V. V. Kujbyševa, Mežvuz. konf. po gidrogeochim. i paleogidogeol. met. (Tomsk), S. 69—79.
- ŠČERBAKOV, A. V. M. 1972: Gidrogeochimičeskije issledovanija pri poiskach i razvedke podzemnych boronosnych vod. Moskva, Gosgeoltechizdat.
- TURYŠEV, A. V.—PERĚVOZČIKOVA, L. D. 1969: Karst i vertikálnaja gidrochimičeskaja zonalnosť v gipso-angidritovyh otloženíjach Srednego Preduralja. Tr. Tomsk. gos. Univ. V. V. Kujbyševa, mežvuz. konf. po gidrogeochim. met. issled. (Tomsk), S. 148—151.
- VALJAŠKO, M. G.—KORENENKO, O. M. 1950: Gidrochimičeskije poiskovyje priznaki kalijnych mestoroždenij. Gidrochim. Mat., No. 18.
- ZÝKA, V. 1959: Hydrogeochemické metody nerostného průzkumu Vysokošk. uč. texty. Bratislava, Prírodoved. Fak. Komensk. Univ., 264 s.

III Prospekce na ropu a zemní plyn

Hydrogeochemická prospekce na ropu a zemní plyn se liší od prospekce rudní především v tom, že je určena pro vyhledávání ložisek surovin velmi snadno pohyblivých. Také chemické složení se na různých ložiscích velice liší pro bezpočet přítomných organických sloučenin v ropě nebo pro přítomnost různých i anorganických složek v zemním plynu.

Obzory — kolektory ropy i plynu — jsou prakticky vždy v nejnižších polohách zaplněny podložní vodou. Složení této vody se ovšem mění podle původu event. dalších podmínek jejich existence. Pokud se nedostává do podloží živice infiltrovaná povrchová voda jen málo metamorfovaná (jako např. v Nagylangyöli v Maďarsku) jsou obvykle doprovodnými vodami ložisek ropy i plynů silně mineralizované vody Cl—Na(—Ca) nebo Cl—HCO₃—Na typu (podle převažujících složek). Charakteristickými znaky těchto vod jsou koeficienty rNa/rK obvykle vysoko nad 10, rCl/rBr kolem 300, obsah jodidů v řádech jednotek až desítek miligramů na litr a naopak koncentrace síranů minimální obvykle pod 100 mg/l. Existují ovšem výjimky. Tak např. obsah síranů může být anomálně zvýšen i na několik gramů na litr v důsledku metamorfozy vody při styku se sádrovcem (anhydritem).

Tato zjištění a některá další jako přítomnost boru nebo sirovodíku, isotopické poměry některých prvků mohou být nepřímými indiciemi živice. Jako přímá kritéria pro sledování živice slouží údaje o obsahu některých typických organických látek. V první řadě jsou to uhlovodíkové plyny — metan a jeho

homology, dále organické kyseliny (nižší i vyšší mastné kyseliny; v poslední době se zkoumají ve světě např. i aminokyseliny), také aromatické sloučeniny (benzen, fenoly) apod.

Prospekci lze vést dvojím způsobem. Jako povrchovou označujeme metodu zkoumání povrchových vývěrů vod (pramenů, studní). Tato metoda se zabývá vždy větší oblastí a ze získaných údajů může indikovat místa (obvykle zlomovou tektonikou porušená), po nichž dochází k migraci živie event. i jejich doprovodných vod. Zcela uzavřené pasti takto zjištěny být nemohou. Druhý postup využívá hlubokých vrtů v naftonadějných oblastech a získává materiály k hodnocení při čerpacích zkouškách. Takto lze získat i údaje o vodách za ložiskových podmínek a vypočítávat i stupeň sycení vody zemním plynem; tímto způsobem získané informace i když počtem zkoumaných poloh jsou nesrovnatelně méně hojné než v prvním případě, mohou podstatně přispět při komplexním hodnocení všech údajů získaných zvláště opěrnými vrtbami. K hlubinné hydrogeochemické prospekci je možno počítat vlastně i plynovou karotáž, která vychází ze sledování rozpuštěných plynů ve vrtném výplachu. Při vrtání prochází vrtní nářadí obzory s vodou a v ní rozpuštěným plynem nebo i obzory s plynnými či kapalnými uhlovodíky; za těchto podmínek se výplach sytí rozpuštěným nebo přítomným volným plynem, který se pak indikuje ve výplachu při jeho výtoku na ústí vrtu. V Československu byly využívány všechny popisované metody. Dnes se pokračuje pouze v aplikování metody plynové karotáže a hlubinné hydrogeochemie.

Literatura

- BILLINGS, G. K.—HITCHON, B.—SHAW, D. R. 1969: Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin 2. Alkali metals. Chem. Geol. (Amsterdam), 4. S. 211—223.
- COLLINS, A. G. 1967: Geochemistry of some tertiary and cretaceous age oil-bearing formations waters. Environmental Science & Technology U. S. A. S. 725—730.
- COLLINS, A. G. 1969: Chemistry of some Andarko Basin brines containing high concentrations of iodide. Chem. Geol. (Amsterdam), 4., S. 169—187.
- COOPER, J. E. 1962: Fatty acids in recent and ancient sediments and petroleum reservoir waters. Nature (London), 193, S. 744—746.
- DEGENS, E. T. et al. 1964: Data on the distribution of Amino Acids and Oxygen Isotopes in Petroleum Brine Waters of Variance Geologic Ages. Sedimentology (Amsterdam—New York), p. 199—225.
- DLABAČ, M.—MICHALÍČEK, M. 1965: Die Tiefenwässer (Erdölwässer) der westkarpatischen Neogenbecken auf dem Gebiet der ČSSR. Sbor. geol. Věd, Ř. HIG sv. 2, (Praha) S. 135—162.
- GAVRILENKO, E. S. 1965: Hidrochimičeskíe pokazateli neftenosnosti po solevomu i izotopnomu sostavam podzemnyh vod. Kiev, Naukova dumka.
- GUREVIČ, M. S. et al. (red.) 1956: Voprosy neftepoiskovoj gidrogeologii, Moskva, Gostoptechizdat.
- HOMOLA, V. (red.) 1964: Opěrná vrtba Nová Vieska-1. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno), sv. XXII.
- JANÁK, J. 1955: Klasifikace hlubinných vod čs. části vnitroalpské pánve; Práce Úst. naft. Výzk. (Brno), č. 4—8, S. 5—28.
- KVĚT, R. 1964: Povrchový hydrogeochemický průzkum v Podunajské nížině. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno), sv. XXI, S. 195—217.
- KVĚT, R. 1965: Přehled teorií vzniku doprovodných naftových vod a jejich metamorfózy. Manuskript, Úst. úst. geol. Brno.
- KVĚT, R. 1971: Hydrogeochemie a sedimentární geochemie vídeňské pánve; Sbor. geol. Věd, Ř. HIG, sv. 8, (Praha) S. 141—200.

- KVĚT, R.—MICHALÍČEK, M. 1960: Hydrogeochemie v naftovém průzkumu. Geol. Průzkum (Praha), 2, č. 4, S. 113—115.
- KVĚT, R.—MICHALÍČEK, M. 1966: Hydrogeochemický výzkum západní části karpatského flyše. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno) sv. XXIII.
- KREJCI—GRÁF, K. et al. 1957: Über Ölfeldwässer des Wiener Beckens. Geol. Jb. (Hannover), 74, S. 161—210.
- KROTOVA, V. A. (red.) 1969: Neftepoiskovyje gidrogeologičeskie kriterii. Leningrad, Nedra.
- MICHALÍČEK, M. 1965: Příspěvek k hydrogeochemii východoslovenského neogénu. Geol. Práce, Zpr. (Bratislava), sv. 34, S. 115—141.
- MICHALÍČEK, M. 1970: K původu chloridosodných solanek v miocénu třebišovské nížiny. Sbor. geol. Věd, Ř. HIG, sv. 7, (Praha), S. 107—159.
- MICHALÍČEK, M. 1971a: Naftová hydrogeochemie centrálně karpatského podloží vídeňské pánve. Zbor. geol. Vied. ř. ŽK, zv. 14, (Bratislava), S. 69—89.
- MICHALÍČEK, M. 1971b: Výzkum hlubinné stavby v karpatské neogenní předhlubni a ve flyšovém pásmu Karpat — Hydrogeologie a hydrochemie úseku „Jih“. Manuscript, Ústř. Úst. geol. Brno.
- RITTENHOUS, G. et al. 1969: Minor elements in oil-waters. Chem. Geol. (Amsterdam), 4, S. 189—209.
- SCHOELLER, H. 1955: Géochimie des eaux souterraines — Application aux eaux des gisements de pétrole; Rév. Inst. Fran. Pétrol. (Paris), 10, S. 181—213, 219—246, 507—552, 671—719, 823—874.
- SUCHAREV, G. M. 1959: Gidrogeologija i vody neftjanych i gazovych mestoroždenij. Leningrad, Gostoptechizdat.
- SULIN, V. 1946: Vody neftjanych mestoroždenij v sisteme prirodnych vod. Moskva, Gostoptechizdat.
- ŠIMÁNEK, V. 1960: Hydrogeochemické poznatky z některých naftových oblastí čs. části vídeňské pánve. Práce Výzk. Úst. Čs. naft. Dolů (Brno), sv. 16, S. 71—102.
- ZARELLA, W. H. et al. 1963: Presence of Benzene in brine may mean oils nerly; Oil Gas J. (Tulsa). 61, č. 14, P. 46—47.

IV. Plynová prospekce na CO₂

Snaha o zhospodárnění a zefektivnění prací při prospekci skrytých vývěřů uhličitých vod a plynného kyslíčnicku uhličitého vyústila v Československu v roce 1963 ve vypracování metodiky plynové prospekce na CO₂.

Plynová prospekce na CO₂ byla u nás prvně užita při průzkumu zřídelní struktury uhličitých vod v Bělovsi u Náchoda, kde dříve realizovaný strukturálně hydrogeologický a mělký mapovací hydrogeologický průzkum nepodal dostatečně přesný obraz o skrytých výstupních centrech CO₂ a uhličitých vod.

Stejně jako plynová prospekce na uhlovodíky při naftovém průzkumu, vychází i plynová prospekce na CO₂ z obecného faktu, že plyn, vystupující z hlubších zón kůry zemské, mění složení půdní atmosféry. Úkolem vlastní prospekce je pak zjistit její skutečné složení a získané faktické poznatky (procentuální obsahy plynů) interpretovat s ohledem na geologickotektonické poznatky.

Jako každá jiná průzkumná metoda, tak i plynová prospekce na CO₂ se od svého vzniku po dnešek vyvíjela a zdokonalovala, jak si to vynutily řešené problémy.

Metodika odběru vzorku půdního vzduchu a jeho analýzy

Metoda plynové prospekce na CO₂ byla vypracována V. Pelikánem a V. Řezníčkem a to na konkrétní problematiku zřídelní oblasti Běloves u Náchoda (V. Řezníček — V. Pelikán 1966).

Půdní vzduch pro analýzy byl odebírán z hloubky 0,4–1,2 m, pod polohou slabě propustných povodňových hlín. Vzorek byl ze země odsáván pomocí speciální sondy, sestávající z těchto částí:

- perforovaná trubka \varnothing 20 mm s hrotem
- hlava sondy s napojením na analyzátor

Perforovaná trubka, měla-li vydržet zarážení kladivem, musela být silnostěnná, což se nepříznivě projevovalo na její váze, s níž je nutno při provádění prací kalkulovat. I tak docházelo při naražení na ojedinelé balvany ke zkřivení trubek, případně k prasknutí sváru, kterým byla trubka spojena s hlavou sondy. Otvory v sondě se často ucpávaly jílovitým materiálem, což si vynucovalo obtížné čištění.

Hlava sondy byla řešena jako masivní těleso s kónickým těsnicím přechodem, schopné přenášet úderu kladiva. Při zarážení sondy docházelo občas k uražení dutého šroubu, který zajišťoval napojení sondy na analyzátor.

Celková váha sondy činila zhruba	3 kg
délka sondy	110 cm
výrobní náklady	121 Kčs
možnost opakovaného využití na	10 bodech
náklady na sondu a jedno stanovení	15,25 Kčs

Relativně vysoké náklady na materiál, velká váha sondy, pracné vytahování sondy ze země a v neposlední řadě skutečnost, že nebyl poznán pedologický profil v místě stanovení CO₂ přivedl Z. Pospíšila ve spolupráci s V. Starým k zásadním změnám metodiky odběru vzorku půdního vzduchu a ke zkonstruování nové sondy (Z. Pospíšil — V. Starý 1967).

Dle jejich modifikace je nyní odběr vzorku plynu dvoufázový:

1. fáze: pomocí lehké pedologické sondy délky 1 m, případně 2 m (dosud nemusela být použita) se předráží v zemi otvor pro zapuštění odsávací sondy. Pedologická sonda zajišťuje současně odběr vzorku zeminy pro popis. Jedná se o sériově vyráběnou sondu, jejíž pořizovací cena je cca 226 Kčs a která poslouží — podle typu zemin — pro vyhloubení až 100 vpichů.
2. fáze: Odsání vzorků plynů prostřednictvím odsávací sondy. Odsávací sonda je konstruována jako tenkostěnná trubka s přímým zapojením na analyzátor a v předraženém otvoru je utěsněna kónickou hlavou s lehkým vratidlem. Odsávací sonda se prakticky neucpává a neopotřebovává. Její pořizovací hodnota je cca 120 Kčs. Zavedením této modifikace došlo k výraznému snížení nákladů na plynovou prospekci, byly zkvalitněny geologické podklady a navíc byla umožněna sondáž i v místech, kde pokrývá skalního prostředí je minimální.

Pro stanovení obsahu CO₂ v půdní atmosféře bylo nejprve užíváno přístroje Mono-Orsat (s rozsahem 0–100 % CO₂), později západoněmeckého Monoindikátoru CO₂ fy Maihak. V současné době je používán československý důlní interferometr DI-2 (0–100 %) a DI-1 (0–100 %). Zatímco přístroj Mono-Orsat a Monoindikátor CO₂ pracují na principu chemické absorpce CO₂ v roztoku hydroxidu draselného, je interferometr přístroj optický.

Mono-Orsat — i když v terénní úpravě — byl značně těžký, jeho jednotlivé části vyrobené ze skla křehké, manipulace při analýze zdlouhavá. Jedno stanovení si vyžádalo zhruba 10 min.

Monoindikátor fy Maihak, i když opět pracující na principu absorpce CO_2 v prostředí hydroxidu draselného, je přístroj terénní, je lehký (0,75 kg), jedinou skleněnou součástí je silnostěnná láhev s náplní KOH, spojená s přístrojem transfusní hadičkou. Velkou předností této aparatury je rychlé vyčíslení obsahu CO_2 na stupnici vakuometru, který je připojen k absorpční láhvi. Jedno stanovení obsahu CO_2 si žádá cca 2 min. Přístroj je používán tam, kde obsahy CO_2 v půdním vzduchu nepřesahují 20 %, na kteroužto maximální hodnotu je konstruován tento typ aparatury, určený pro analýzy kouřových plynů.

Důlní interferometr DI-2, výrobek Metry v Hynčicích, je ideální terénní aparatura malých rozměrů, malé váhy, způsobila provozu i v mimořádně obtížných podmínkách uhelných dolů.

Hydrogeochemická interpretace při plynové prospekci CO_2

Závěrečnou fází plynové prospekce na CO_2 je interpretace získaných poznatků o výskytu CO_2 v půdní atmosféře. Dnešní metodika interpretace vychází zhruba z 8 leté aplikace této metody při průzkumu uhličitých vod a plynného CO_2 v nejrůznějších geologických podmínkách Čech, Moravy a Slovenska a z výsledků výzkumného úkolu n. p. Geotest Brno (Z. Pospíšil—V. Řezníček 1971).

Získané poznatky dokazují, že obsah CO_2 v půdním vzduchu je variabilní, podmíněný kromě faktorů fixních — jak je např. geologicko-petrografický charakter zřídlení struktury i faktory proměnlivými. Jedná se především o kolísání dotace juvenilního CO_2 , které je velmi pomalé a těžko postřehnutelné, dále pak o vliv vsakujících atmosférických srážek, pohlcujících CO_2 v půdní atmosféře, vliv atmosférického tlaku, vliv úrovně hladiny podzemní vody, vliv rychlosti toku podzemních vod a dalších. Aby výsledky plynové prospekce mohli být objektivně interpretovány, při jejím provádění je nutno respektovat tyto obecné zásady:

1. Plynové prospekci na CO_2 musí předcházet zevrubná rekognoskace terénu, seznámení se s geologickou stavbou území a s technickými zásahy, které byly v oblasti průzkumu v minulosti provedeny. Zejména je třeba zjistit možný směr tektonických linií, trasy rozvodu uhličitých vod a situaci všech jímacích objektů a to i likvidovaných. Zvláštní pozornost nutno věnovat funkci drenáží a kanalisace ve zřídlení struktuře, které tím, že snižují hladinu vody, mohou přispívat k uvolňování spontánního CO_2 a ke zvyšování koncentrace CO_2 v půdním vzduchu.

2. Plynová měření není vhodné provádět za deštivého počasí, kdy může docházet v důsledku infiltrace srážkových vod k pohlcování plynného CO_2 a tudíž ke snížení koncentrace CO_2 v půdním vzduchu. Jako vhodné pro realizaci plynové prospekce možno považovat letní a podzimní období.

3. Volba hloubky sondáže pro odběry vzorků plynů je závislá na pedologickém profilu. V materiálech propustných jeví se jako dostatečná hloubka 40—60 cm; v materiálech jílovitých nutno hloubit vpichy do hloubky 100—120 cm.

4. Při vytyčování orientačních sondážních profilů nutno respektovat zákonitosti petrografické a tektonické stavby území a navazovat pokud možno na místa známých skrytých nebo zjevných výstupů uhličitých vod nebo i plynného CO_2 .

5. Při plošném sondování nutno prospekční sondy situovat v síti, jejíž spon je závislý:

- na propustnosti materiálu půdního profilu
- na absolutní hodnotě max. obsahu CO_2 zjištěného při orientačním sondování
- na místní situaci.

V materiálech propustných a tam, kde jsou poměrně vysoké obsahy CO_2 v půdním vzduchu, možno volit základní síť poměrně řídkou — spon 20 m.

Naproti tomu v málo propustných, jílovitých půdách a tam, kde obsahy CO_2 jsou nízké, nutno volit vzdálenosti mezi sondami 5–10 m. Ve většině případů lze území s anomálními obsahy CO_2 vymežit interpolací naměřených hodnot. Místo anomálních koncentrací CO_2 v půdním vzduchu nutno po provedení plynové prospekce dále režimně sledovat, minimálně pak provést kontrolní měření ve dvou obdobích se značně rozdílnou úrovní hladiny podzemní vody. Poznatky z plynové prospekce nutno utřídit na základě geologického mapování, geofyzikální prospekce a vůbec všech údajů, které jsou k dispozici.

Teprve po zhodnocení všech uvedených šetření a uvážení případných vlivů, které mohou ovlivnit, případně zkreslit výsledky plynové prospekce, je možno lokalizovat místa pro hloubení průzkumných ověřovacích vrtů.

Některé praktické výsledky plynové prospekce na CO_2

Do dnešního dne bylo metody plynové prospekce na CO_2 úspěšně použito na lokalitách Běloves u Náchoda, Bardejov, Jánské Koupele, Karlova Studánka, Konstantinovy Lázně, Korytnice, Libverda, Lipt. Štiavnička, Luhačovice, Ondrášov, Poděbrady, Santovka, Slatina, Slezská Harta, Velká Štáhle a řadě menších výskytů kyselých vod v oblasti Nízkého Jeseníku (V. Řezníček 1964a, b, c; Z. Pospíšil—V. Starý 1965; Z. Pospíšil 1966a, b; Z. Pospíšil—V. Řezníček 1966; Z. Pospíšil 1965 a, b, c; Z. Pospíšil—V. Valeš 1966 a, b; V. Řezníček 1967; Z. Pospíšil 1967; V. Řezníček 1968; Z. Pospíšil—V. Valeš 1971; Z. Pospíšil—V. Řezníček 1971).

Na příkladu poměrů v bělovesské zřídelní struktuře (V. Řezníček 1964a) lze ukázat, že pro budování jímacích objektů je nutné přesné stanovení vystupných cest a dále pak jaké finanční prostředky lze ušetřit aplikací plynové prospekce před vlastním vrtným průzkumem. Plynová prospekce totiž prokázala, že rozptylové aureoly jsou plošně značně omezeny a že výstupní centra se nacházela ve skutečnosti 10–20 m od míst, která byla určena geofyzikálními pracemi i vrtným průzkumem.

Plynová prospekce v Luhačovicích byla provedena s cílem zjistit místa skrytých vývěrů uhličitých vod a upřesnit poznatky získané geofyzikálním průzkumem a mělkými hydrogeologickými vrty (Z. Pospíšil 1965a). Výsledky realizovaných prací naznačily existenci dislokací, které nemohly být geologickým mapováním zjištěny a to vzhledem k malým pohybům na dislokačních plochách. Zjištěných poznatků bylo využito k situování nových jímacích objektů uhličitých vod.

Svůj význam má i aplikace plynové prospekce při inženýrsko-geologickém průzkumu v místech navrhovaných přehradních profilů, neboť může zjistit skryté vývěry uhličitých vod, které by mohly značně ztížit realizaci vodního

díla. I když plynová prospekce při průzkumu pro přehradu „Slezská Harta“ na Moravici nezjistila vývěry CO₂ v přehradním profilu, byly prokázány skryté vývěry v zátopové oblasti.

Závěr

Plynová prospekce na CO₂ je v dnešní podobě jednou z neúčinnějších prospekčních metod při vyhledávání skrytých vývěrů CO₂ a uhličitých vod. Její největší předností vedle velmi nízkých nákladů je skutečnost, že sondováním do velmi malé hloubky, max. 1 m, lze rychle vymezit skryté vývěry a zjištěné poznatky interpretovat. Vymezení výstupních center prakticky vylučuje negativní vrty v etapě předběžného průzkumu zřidelných struktur uhličitých vod.

Kromě výše popsaného využití plynové prospekce při vyhledávání přírodních skrytých vývěrových center CO₂ možno této metody užít i pro vyhledávání úniků uhličitých vod z potrubí, pro vyhledávání likvidovaných zdrojů uhličitých vod a pod.

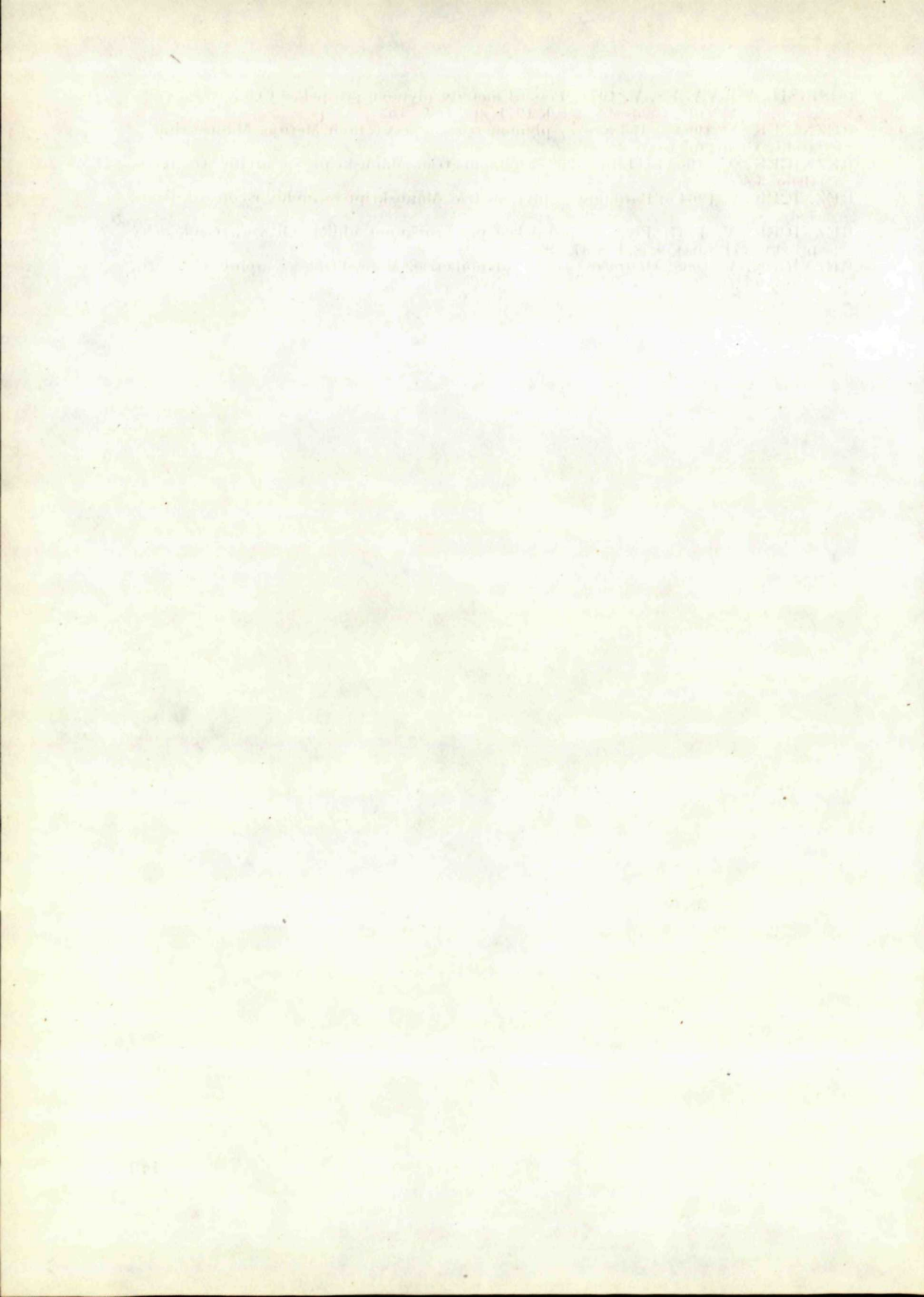
Významu nabývá i v geotektonice při vyhledávání tektonických zon hlubokého dosahu, které zpravidla vyvádějí juvenilní CO₂ k povrchu zemskému.

Aplikace plynové prospekce je vhodná i při inženýrskogeologickém průzkumu pro zakládání staveb pod hladinou podzemních vod tam, kde jsou předpoklady pro výstup CO₂ a uhličitých vod.

Literatura

- PELIKÁN, V. 1966: Stanovení obsahu CO₂ v půdním vzduchu při průzkumu minerálních vod, Čas. Mineral. Geol. (Praha) 11, č. 4, S 451–454.
- POSPÍŠIL, Z. 1965 a: Luhačovice — plynometrie. Manuskript—archiv Geotestu, Brno, 13 str.
- POSPÍŠIL, Z. 1965 a: Konstantinovy Lázně — plynometrie I. a II. et. Manuskript—archiv Geotestu, Brno, 6 str.
- POSPÍŠIL, Z. 1965 c: Korytnica — plynometrie. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 10 str.
- POSPÍŠIL, Z. 1966 a: Konstantinovy Lázně — plynometrie III. etapa. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 6 str.
- POSPÍŠIL, Z. 1966 b: Velká Štáhle — plynometrie. Manuskript—archiv Geotestu, Brno, 5 str.
- POSPÍŠIL, Z. 1967: Poděbrady — plynometrie II. etapa. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 5 str.
- POSPÍŠIL, Z. — ŘEZNÍČEK, V. 1966: Poděbrady — plynometrie I. etapa. Manuskript—archiv Geotestu, Brno, 4 str.
- POSPÍŠIL, Z. — ŘEZNÍČEK, V. 1971: Zpráva o úkolu technického rozvoje. Využití plynové prospekce na CO₂. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 33 str.
- POSPÍŠIL, Z. — STARÝ, V. 1965: Běloves — plynometrie — levý břeh Metuje. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 6 str.
- POSPÍŠIL, Z. — STARÝ, V. 1967: Nový způsob odběru půdního vzduchu při plynové prospekci. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 6 str.
- POSPÍŠIL, Z. — VALEŠ, V. 1966 a: Slezská Harta — plynometrie. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 6 str.
- POSPÍŠIL, Z. — VALEŠ, V. 1966 b: Nízký Jeseník — plynometrie. Manuskript, archiv Geotestu, Brno, 6 str.

- POSPÍŠIL, Z.—VALEŠ, V. 1971: Použití metody plynové prospekce CO₂ v inženýrské geologii. Ročenka Geotestu za rok 1971, str. 159—163.
- ŘEZNÍČEK, V. 1964 a: Běloves — plynometrie — pravý břeh Metuje. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 4 str.
- ŘEZNÍČEK, V. 1964 b: Libverda — plynometrie. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 3 str.
- ŘEZNÍČEK, V. 1964 c: Bardejov — plynometrie. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 7 str.
- ŘEZNÍČEK, V. 1967: Plynová prospekce při průzkumu uhlíčitých vod. Geologický průzkum (Praha), 9, č. 3, S 97—98
- ŘEZNÍČEK, V. 1968: Ondrášov Jih — plynometrie. Manuskript — archiv Geotestu, Brno, 9 str.



Použitie štatistických metód pri hydrogeochemickom štúdiu

Ján Jetel*—Stanislav Gazda**—Jaroslav Chrobok***

Abstract. In the paper a survey of principles and possibilities of application mathematical-statistical methods of treatment of data in hydrogeochemistry is given. The presented survey sets out from the division of the methods according to their pretentiousness to calculation and complexity — from elementary statistical description and observation of regularities of distribution of individual parameters through the methods of francng of statistical dependences between two variable quantities to the methods of higher multivariation statistics (trend, discrimination and factor analysis). The survey is illustrated with references to some concrete examples of application of the individual methods in solving hydrogeochemical problems.

Vzhľadom na zložitost a mnohotvárnost celého komplexu prírodných procesov, ktoré sa uplatňujú pri tvorení a zmenách chemizmu prírodných vôd, je použitie štatistického prístupu nutnou a základnou podmienkou objektívneho zhodnotenia a spracovania reálnych empirických hydrogeochemických údajov. Štatistický rozbor, ktorý je prvým a základným krokom poznávania objektívnej reality na základe konkrétnych údajov o prírodných javoch, poskytuje potom nielen súhrn samostatne platných poznatkov a záverov, no aj faktickú bázu a objektívne kritériá správnosti záverov deterministického (a preto aj nutne abstraktného) riešenia pri teoretickom a experimentálnom štúdiu jednotlivých separovaných fyzikálno-chemických javov a procesov.

V rámci nášho stručného metodického prehľadu sa nemôžeme zaoberať vysvetľovaním teórie a všeobecných metód matematickej štatistiky, ktoré sú podrobne opísané v početných učebniciach a príručkách matematickej štatistiky. Zo základných prác tohto typu, ktoré sú u nás v súčasnej dobe dostupné, pripomíname najmä prácu R. Reisenauera (1970), L. Cyhelského—Ľ. Nováka (1967), L. Cyhelského (1970), V. Lamsera—L. Růžičku (1970) a ďalej napr. práce Ľ. I. Pustylnika (1968), N. A. Plochinského (1970), V. P. Spiridonova—A. A. Lopatkina (1970), A. K. Mitropolského (1971) a G. V. Suchodoľského (1972).

Z bohatej literatúry, ktorá spolu s výkladom základných štatistických princípov a metód uvádza aj možnosti aplikácie v geologických vedách, je veľmi výstižný a prístupný prehľad, ktorý najnovšie podali B. Soukup a V. Sattran (1973). Obdobné zameranie majú napr. aj práce R. L. Millera—J. S. Kahna (1962, 1965), W. C. Krumbeina—F. A. Graybilla

* Ústřední ústav geologický, Praha 1, Malostranské nám. 19

** Geologický ústav Dionýza Štúra, Bratislava, Mlynská dolina 1

*** n. p. Geotest, Brno, Tř. kap. Jaroše 28

(1965, 1969) a I. P. Šarapova (1971). Podnety pre aplikáciu v hydrogeochemii môžu poskytnúť aj práce N. N. Borovka (1971), V. N. Bondarenka (1970), I. S. Komarova (1972) a D. A. Rodionova (1968).

Použitie štatistických metód pri hydrogeochemických výskumoch sa zameriava predovšetkým na nasledujúce úlohy:

1. stanovenie reprezentatívnych charakteristík jednotlivých typov hydrogeochemického prostredia typických pre prírodné vody skúmanej oblasti alebo jednotky;

2. vysvetlenie faktorov spôsobujúcich vytvorenie zvláštneho chemického zloženia prírodných vôd a podmieňujúcich vznik anomálnych vôd;

3. štúdium vzťahu medzi koncentráciou zložiek vo vodách a horninách a zistenie príčin odchýliek od všeobecne platných zákonitostí;

4. stanovenie regionálnych klarkov hydrosféry a anomálnych hodnôt priamych i nepriamych prospekčných kritérií;

5. určenie typov asociácií (paragenéz) prvkov v prírodných vodách jednotlivých jednotiek oblasti (E. E. Beljakova et al. 1970);

6. poznanie a vyjadrenie zmien hydrogeochemických parametrov v závislosti od iných faktorov (hydrodynamických, priestorových, časových atď.).

Štatistické metódy, ktoré prichádzajú do úvahy pri hydrogeochemických aplikáciách, môžeme rozdeliť do troch skupín, odlišujúcich sa výpočtovou náročnosťou a zložitnosťou:

a) elementárne opisno-štatistické postupy spracovania údajov (stanovenie základných empirických charakteristík, voľba modelu zákona rozdelenia hodnôt jednotlivých hydrogeochemických parametrov v jednotlivých súboroch údajov, overenie zhody teoretického modelu s rozdelením empirických údajov, odhady charakteristík základného — prírodného — súboru a ich pravdepodobnostné zhodnotenie);

b) analýza vzťahov medzi jednotlivými hydrogeochemickými parametrami alebo vzťahov týchto parametrov k parametrom iného druhu (korelačná, regresná, asociačná a harmonická analýza);

c) metódy vyššej (mnohorozmernej) štatistiky (trendová, diskriminačná a faktorová analýza).

Elementárne štatistické spracovanie hydrogeochemických údajov

Základným krokom štatistického spracovania hydrogeochemických údajov je dostatočne výstižný a objektívne podložený opis rozdelenia skúmaných parametrov (najčastejšie absolútnych a relatívnych koncentrácií jednotlivých prvkov a iónov, ďalej celkovej mineralizácie, meraných fyzikálno-chemických parametrov, charakterizačných koeficientov a pod.). Pritom je potrebné si vždy uvedomiť, že získané empirické hydrogeochemické údaje predstavujú v prevažnej väčšine prípadov z hľadiska štatistického spracovania výberový súbor, ktorý je vždy iba určitým viac-menej deformovaným odrazom skutočných prírodných pomerov. Tak napr. výsledky konečného počtu n stanovení obsahu niektorého iónu vo vodách skúmanej jednotky nie sú ako výberový súbor celkom adekvátnym odrazom skutočného rozdelenia v prírodnom základnom súbore, vytvorenom z nekonečného počtu bodových hodnôt obsahu daného iónu v skúmanej hydrogeochemickej jednotke. Adekvátnosť informá-

cie, ktorú nám poskytuje výberový súbor o nekonečne veľkom základnom súbore, je tým väčšia, čím väčší je počet empirických údajov (t. j. rozsah výberového súboru) a súčasne čím menšia je variabilita v základnom súbore. Toto obmedzenie stupňa adekvátnosti našej empirickej informácie vo vzťahu k objektívnej prírodnej realite je treba brať do úvahy pri formulácii akýchkoľvek záverov o hydrogeochemickej charakteristike prírodného prostredia, o rozdieloch v charakteristike jednotlivých jednotiek, o rozdelení parametrov vo vzťahu k určitým podmienkam a pod., lebo nedostatočne zdôvodnené stotožnenie výberových charakteristík s prírodnými je jednou z najčastejších metodických chýb pri hydrogeochemickom štúdiu. Ďalej si treba uvedomiť, že pri rozhodovaní o tom, ktorá z hodnôt základného súboru bude zahrnutá do výberového súboru, t. j. akým spôsobom rozvrhneme ovzorkovanie danej hydrogeochemickej jednotky — sa nesmie uplatniť subjektívne hľadisko výberu, ale každá hodnota základného súboru musí mať rovnakú pravdepodobnosť zahrnutia do výberu, musí byť tedy rešpektovaný princíp náhodnosti výberu. Otázke náhodnosti výberu venujú pozornosť bežné štatistické učebnice a príručky.

Pri elementárnom štatistickom opise získaných údajov sa spravidla najprv zostavuje tabuľka rozdelenia početnosti (pri súboroch s väčším rozsahom) a po grafickom zobrazení rozdelenia empirických hodnôt sa zvolí teoretické modelové rozdelenie, ktorým možno zistené empirické rozdelenie aproximovať. Základným výsledkom elementárneho opisu rozdelenia je potom stanovenie základných empirických charakteristík skúmaného výberového súboru a odhad neznámych (prírodných) charakteristík príslušného základného súboru. Elementárny štatistický opis je nielen východiskom pre všetky ďalšie hydrogeochemické interpretácie, no slúži aj priamo ako podklad pre štatistické predpovede — t. j. pre rozličné teoretické aj praktické prognózy, extrapolácie, overovanie hypotéz a pod. Pri grafickom znázornení rozdelenia početností je vhodné okrem histogramov použiť predovšetkým znázornenie kumulovaných relatívnych početností na pravdepodobnostnom papieri (napr. R. Reisenauer 1970, W. C. Krumbain — F. A. Graybill 1965, V. Roubíček 1963 a i.). Grafické znázornenie najmä na pravdepodobnostnom papieri potom slúži ako východisko pre voľbu najvhodnejšieho teoretického modelového rozdelenia, ktorým sa dá aproximovať a interpretovať zistené empirické rozdelenie. Empirické rozdelenie nahrádzujeme teoretickým jednak pre možnosť pravdepodobnostného zhodnotenia výskytu jednotlivých konkrétnych hodnôt (štatistické predpovede), jednak aj pre možnosť genetickej interpretácie zisteného rozdelenia. Vhodnosť voľby sa overuje analytickými alebo grafickými metódami (najjednoduchšie pomocou kritéria Kolmogorova a Smirnova s použitím vynesenia na pravdepodobnostnom papieri). Zvolené teoretické rozdelenie možno použiť na aproximáciu empirického rozdelenia iba vtedy, ak rozdiely medzi nimi neprevyšujú určitú kritickú úroveň. Popri normálnom rozdelení má pri štúdiu hydrogeochemických parametrov mimoriadny význam najmä rozdelenie logaritmicke-normálne, ktorým je možné veľmi dobre aproximovať väčšinu empirických rozdelení obsahov jednotlivých zložiek alebo aj rozdelenie hodnôt ich vzájomných pomerov (L. H. Ahrens 1965, viď tiež J. Jetel 1968).

Rozdelenie hodnôt vo výberovom súbore charakterizujeme predovšetkým charakteristikami úrovne (stredná hodnota: aritmetický priemer, geometrický

priemer a i., medián, modus) a charakteristikami variability (variačné rozpätie, kvartilová odchýlka, disperzia, smerodajná odchýlka). Pri podrobnejšom opise vyjadrujeme aj charakteristiky asymetrie a špicatosti (excesu) rozdelenia. Z charakteristík výberového súboru potom odhadujeme príslušné neznáme (prírodné) charakteristiky základného súboru.

Vyššie uvedené opisné charakteristiky jednorozmerných štatistických súborov používame na porovnávanie úrovne, variability, nesúmernosti a koncentrácie hodnôt štatistického znaku v dvoch alebo viacerých súboroch, ktoré sa líšia z vecného, priestorového alebo časového hľadiska. Niektoré z nich sú založené na kvantiloch (kvantily sú čísla, rozdeľujúce rad hodnôt usporiadaných podľa veľkosti na určitý počet skupín s približne rovnakým počtom prvkov) a označujeme ich ako charakteristiky kvartilové (L. Cyhelský — I. Novák 1967): medián, kvartilová odchýlka, relatívna kvartilová odchýlka, miera nesúmernosti a miera koncentrácie okolo mediánu. Ich prednosťou je ľahká a rýchla určiteľnosť a zrozumiteľnosť. Používame ich preto predovšetkým pri prvom predbežnom štatistickom zhodnutí určitého súboru a pri dopĺňujúcej štatistickej ilustrácii skúmaných súborov, ktoré nebudú podrobené ďalšej hlbšej štatistickej analýze. Majú však často nedostatok, pretože hodnoty týchto kvartilových charakteristík dostatočne nezohľadňujú všetky individuálne znaky všetkých prvkov skúmaného súboru. Tento nedostatok nemajú charakteristiky momentové, ktoré sú v tomto zmysle exaktnéjšie. Ich výpočet je však najmä pri väčšom počte údajov zložitejší. Vyššie uvedeným jednotlivým kvartilovým charakteristikám zodpovedajú vždy príslušné exaktné momentové charakteristiky (mediánu — aritmetický priemer, kvartilovej odchýlke — smerodajná odchýlka, relatívnej kvartilovej odchýlke — variačný koeficient, ďalej šikmosť, exces atď.). Pre hlbší štatistický rozbor (skúmanie vzájomných vzťahov, pravdepodobnostné hodnotenie atď.) je vyčíslenie momentových charakteristík úrovne a variability nevyhnutné. Hlbší štatistický rozbor (skúmanie vzájomných vzťahov, pravdepodobnostné hodnotenie atď.) sa bez vyčíslenia momentových charakteristík úrovne a variability nezaobíde (pre ich rýchly odhad môžeme použiť napr. tabuľky B. G. Kaplana 1970). V súvislosti s použitím koeficientu variácie — podiel smerodajnej odchýlky a aritmetického priemeru — k charakteristike relatívnej variability treba pripomenúť, že tento koeficient nie je možné používať tam, kde hodnoty skúmaného parametru nemajú reálny nulový počiatok. Nemôžeme ho teda použiť napr. na porovnávanie relatívnej variability hodnôt pH.

Pri rozširovaní záverov získaných spracovaním výberového súboru konkrétnych údajov na základný súbor (prírodný) musíme doplniť zistené štatistické charakteristiky aj o vyčíslenie intervalu ich spoľahlivosti.

Interval spoľahlivosti vyjadruje rozpätie, v ktorom leží so zvolenou pravdepodobnosťou neznáma (skrytá, skutočná) hodnota skúmaného parametru v základnom súbore. Interval spoľahlivosti je okrem zistenej výberovej hodnoty daného parametra určený súčasne aj variabilitou parametra v základnom súbore, počtom nameraných údajov a zvolenou pravdepodobnosťou (istotou).

Významnou súčasťou elementárneho štatistického spracovania údajov je štatistické testovanie hypotéz, ktoré sa uplatňuje najmä v podobe testovania zhody dvoch rozdelení, priemerov alebo disperzií. Pri testovaní sa postupuje

tak, že sa najprv formuluje určitá tzv. „nulová hypotéza“ (o nulovom rozdiel medzi porovnávanými javmi alebo parametrami), zvolí sa hladina významnosti (stupeň rizika falošného záveru), vhodne testovacie kritérium a na základe porovnávania vypočítanej hodnoty kritéria s kritickou hodnotou sa rozhodne, či je možné hypotézu prijať. Ak je rozdiel zistený z výberových charakteristík menší ako kritická hodnota kritéria, považuje sa za náhodný. V prípade, že je väčší, pokladáme zistený rozdiel za „štatisticky významný (hodnoverný) na zvolenej hladine významnosti. Ako „hladinu významnosti“ označujeme pravdepodobnosť, že náhodná (výberová) hodnota parametra nebude v intervale určenom kritickou hodnotou (v hydrogeochemii sa pre overenie záverov prijíma väčšinou hladina významnosti 0,05 alebo 0,10). Testovanie hypotéz sa uplatňuje napr. pri vymedzovaní jednotlivých hydrogeochemických typov, charakteristických pre vody určitej oblasti či jednotky, pri ktorom je vždy nutné si overiť, či empiricky zistené zhody alebo rozdiely sú odrazom skutočných objektívne existujúcich zhôd alebo rozdielov v základných (prírodných) súboroch, (t. j. či sú štatisticky významné pri zvolenom stupni spoľahlivosti), alebo či môžu byť iba náhodným výsledkom merania konkrétneho výberu údajov (čím menej výrazné sú prírodné rozdiely, tým väčší počet údajov potrebujeme na potvrdenie významnosti zisteného rozdielu).

Opisná etapa spracovania výsledkov analýz chemizmu prírodných vôd vedie okrem iného aj k stanoveniu regionálnych klarkov hydrosféry (Ď. E. Beljakova 1962). Významné odchýlky od stredných obsahov sú potom napr. pri hydrochemickej prospekcii považované za anomálie.

Ako príklad elementárneho štatistického opisu väčšieho počtu údajov s vyčíslením opisných štatistických charakteristík jednotlivých geneticky alebo priestorove vymedzených skupín vôd môžeme uviesť napr. zhodnotenie obsahov Cl^- v jednotlivých jednotkách Českého masívu (J. Jetel 1970), charakteristiku rozdelenia obsahov hlavných zložiek podzemných vôd v kvartéri a kryštaliniku sev. Fínska (P. Lahermo 1970), prospekčné zhodnotenie distribúcie stopových prvkov v podzemných vodách Špišsko-gemerského rudohoria (S. Gazda—T. Repka 1971, viď tiež J. Chrobok 1971), alebo štatistickú charakteristiku rozdelenia obsahov hlavných aj stopových zložiek v jednotlivých podzónach českej kriedovo-permokarbónskej panvy (J. Jetel 1971). Na základe vyčíslenia kvantilových parametrov asymetrie rozdelenia obsahov Cl^- boli dokumentované rôzne vzťahy miešania prostých a minerálnych vôd v chebskej a sokolovskej panve a na Podebradsku a získané podklady pre genetické interpretácie (J. Jetel 1970). Na základe testovania nulovej hypotézy o rozdielnom obsahu Cl^- boli dokázané štatisticky významné rozdiely v rozdelení obsahov chloridov vo vodách v žulách a metamorfitech Krušných hôr a ďalej v jednotlivých typoch žúl (J. Jetel 1970), čo je opäť jedným z podkladov pre riešenie genézy vôd v tejto oblasti.

Rozlíšenie dvoch genetických skupín na základe štúdia rozdelenia obsahov jednotlivých zložiek u vôd s monotónnym chemizmom uvádza Ju. G. Bogomolov a V. I. Dvorov (1971).

Na elementárnych štatistických postupoch je založená aj metóda štatistického porovnávania chemického zloženia určitej vody s charakteristickými parametrami štandardných genetických typov, ktorú pre riešenie genézy minerálnych vôd navrhol J. Jetel (1968). Vychádza z pravdepodobnostnej interpretácie normovaných odchýlok parametrov vody vo vzťahu k porovnávaným

genetickým typom a z vylúčenia nepravdepodobných genetických príslušností pri nízkych hustotách pravdepodobnosti, zodpovedajúcich vypočítaným normovaným odchýlkam. Predpokladom použitia je dostatok porovnávacieho materiálu o geneticky jednoznačne určených typoch vôd. Metóda bola aplikovaná pri riešení genézy karlovarských vôd (J. Jetel—T. Pačes 1969; J. Jetel 1972). Štatistické charakteristiky niektorých genetických typov pre použitie tejto metódy uvádza T. Pačes (1972).

Skúmanie vzájomných vzťahov jednotlivých parametrov

Ďalším krokom pri štatistickom spracovaní výsledkov hydrogeochemického výskumu je stanovenie kvalitatívnej a kvantitatívnej charakteristiky priestorových a časových zákonitostí rozdelenia chemizmu prírodných vôd skúmanej oblasti. Okrem elementárneho opisu sa tu uplatní najmä korelačná (lineárna korelácia, nelineárna a viacnásobná korelácia, korelácia pomerov atď.), regresná (lineárna, parabolická, viacnásobná), asociačná a harmonická analýza (zmeny chemizmu v čase ako cyklická periodická funkcia, ktorú môžeme opísať Fourierovým radom) — čiže súbor metód, ktorými je možné sledovať vzájomný vzťah dvoch alebo viacerých premenných. Popri štúdiu vzťahov medzi hydrogeochemickými a priestorovými parametrami je v tejto fáze účelné formulovať na základe štatistického rozboru aj zovšeobecnené závislosti medzi obsahom jednotlivých zložiek alebo príslušnosťou k jednotlivým chemickým typom na jednej strane a medzi celkovou mineralizáciou na druhej strane tak, ako sa tieto vzťahy realizujú a modifikujú v jednotlivých typoch hydrogeochemického prostredia skúmaných oblastí (viď napr. M. G. Valjaško 1955, S. I. Smirnov 1963, M. A. Martynova—V. S. Samarina 1966, J. Jetel 1971 a pod.). Pri tomto štúdiu je v niektorých prípadoch vhodné sledovať aj priestorové zmeny vyhranenia chemizmu štúdiom rozdelenia hodnôt tzv. „relatívnej informačnej entropie“, ktorú definoval C. R. Pelto (1954) a pri hydrogeochemickom štúdiu aplikoval J. Jetel (1971).

Najbežnejšou mierou korelácie (tesnosti vzťahu) medzi dvoma premennými je koeficient lineárnej korelácie, ktorý môžeme použiť v prípade, ak regresná čiara, vyjadrujúca štatistickú závislosť závisle premennej na nezávisle premennej, je priamka a základný súbor má dvojrozmerné normálne rozdelenie (t. j. pre každú danú hodnotu jednej premennej má druhá náhodná premenná normálne rozdelenie s konštantnou disperziou a naopak). Linearitu skúmaného vzťahu a normalitu rozdelenia jednotlivých premenných testujeme spôsobom opísaným napr. v práci R. L. Millera a J. S. Kahna (1962), M. Noska (1972), D. M. Shawa (1969) a pod. V každom prípade treba vyčíslenie koeficientu korelácie doplniť aj stanovením jeho hodnovernosti, t. j. porovnaním s príslušným intervalom spoľahlivosti tohto koeficientu (R. Reisenauer 1970, R. L. Miller—J. S. Kahn 1962 a i.). Možno použiť aj grafy, ktoré uvádza napr. Dixon a Massey — in W. C. Krumbein—F. A. Graybill (1965). Koreláciu pokladáme za hodnoverne dokázanú iba v prípade, ak interval spoľahlivosti výberového koeficientu korelácie nezahŕňa nulovú hodnotu koeficientu korelácie v základnom súbore. Pri interpretácii korelačného koeficientu si treba uvedomiť, že ide iba o štatistickú charakteristiku, ktorá

ešte nedokazuje existenciu príčinného vzťahu medzi skúmanými premennými. Zistená štatistická závislosť musí byť preto podložená logickým zdôvodnením jej fyzikálnej, chemickej či inej prírodnej podstaty, zohľadňujúcim všetky existujúce skutočnosti.

Pri štúdiu hydrogeochemických pomerov sa často stretávame s tzv. uzavretými číselnými systémami, t. j. so systémami, kde sú podiely jednotlivých zložiek vyjadrené v % a suma je rovná 100 %. V takýchto číselných systémoch sa uplatňujú špecifické štatistické vnútorné vzťahy, ktoré nie sú odrazom skutočných závislostí vyjadrovaných zložiek. Vzhľadom na existenciu tzv. „falošnej korelácie“ v takýchto systémoch treba uplatniť pri korelačnej analýze percentuálnych údajov osobitné postupy, ktoré opisuje napr. F. Chayes (1962) a A. B. Vistelius — O. V. Sarmanov (1961). Osobitné postupy treba uplatniť aj pri korelácii dvoch pomerov premenných (viď napr. F. Chayes 1949).

Ak sa podarí korelačnou analýzou dokázať existenciu štatistického vzťahu medzi skúmanými premennými, podrobujeme študované premenné regresnej analýze, ktorá má vyjadriť charakter pozorovanej štatistickej závislosti najvhodnejšou matematickou funkciou, príp. graficky — regresnou čiarou. Regresná čiara a jej vyjadrenie matematickou funkciou je vždy iba určitou abstrakciou; presnosť abstrakcie je určená rozptylom empirických hodnôt okolo regresnej čiary. Z u nás dostupnej literatúry je problematike regresnej a korelačnej analýzy venovaná podrobná monografia S. A. Aivaziana (1970). Tak ako u jednotlivých štatistických charakteristík treba aj u vyčíslených regresných rovníc skúmať ich hodnovernosť a vymedzovať intervaly spoľahlivosti. Pritom treba rozlíšiť koridor spoľahlivosti priebehu regresnej čiary, interval spoľahlivosti priemernej hodnoty závisle premennej pri určitej nezávisle premennej a interval spoľahlivosti jednotlivých možných hodnôt závisle premennej — viď S. A. Aivazian (1970) a v konkrétnej aplikácii J. Jetel (1971, 1973). Pre ilustráciu mnohostrannosti použitia korelačnej a regresnej analýzy v hydrogeochémii uvádzame niekoľko konkrétnych príkladov.

T. D. Steele (1968) zistil, že výrazný vzťah mineralizácie vody a prietoku v rieke Pescadero Creek zodpovedá exponenciálnej rovnici typu $M \cdot Q^n = K$ (M — mineralizácia, Q — prietok, K — konštanta), kde exponent n reprezentuje vplyv niekoľkých hydrologických faktorov. T. Pačes (1972) na základe vypočítaných hodnôt konštanty regresných funkcií rôznych iónov v podzemných vodách granitoidných hornín určuje relatívne rýchlosti prestupu týchto iónov z horniny do vody.

V. Hanzel a S. Gazda (1970, 1971) využívajú štatisticky spracované výsledky dvojročných režimných meraní pri riešení genetických problémov mezozoických vôd. Zaujímavý je hlavne ich poznatok o tesnej priamej lineárnej závislosti zmien mineralizácie na zmenách výdatnosti prameňov geneticky viazaných na dolomity, v protiklade s nepriamou lineárnou závislosťou uvedených premenných u prameňov geneticky viazaných na vápence. Tento rozdiel je vysvetľovaný odlišnými hydrodynamickými podmienkami obehu zrážkových vôd vo vápencoch a dolomitoch, podmienenými významným uplatnením tzv. rozpúšťacej porozity v dolomitoch (S. Gazda 1970).

Veľmi bežné sú korelácie medzi obsahom určitej zložky a celkovou mineralizáciou (napr. A. B. Vistelius 1950).

T. Pačes (1969) koreloval výsledky termodynamických výpočtov (indexy nasýtenia) s koncentraciami niektorých zložiek podzemných vôd granitických a metamorfovaných hornín na Jáchymovsku. Zistil napr. veľmi úzku koreláciu medzi koncentraciami síranov resp. sodíka a parciálnym tlakom vodíka (koeficient lineárnej korelácie $r = +0,83$ a $+0,96$), vyjadrenú regresnými funkciami

$$\begin{aligned}\log C_{\text{SO}_4} &= -4,88 + 0,124 \log P_{\text{H}_2}, \\ \log P_{\text{H}_2} &= -30,2 + 8,06 \log C_{\text{Na}}\end{aligned}$$

J. Jetel (1971, 1973) zistil regresným rozborom, že vzrast mineralizácie podzemných vôd so stúpacou hĺbkou v spodnej (chloridovej) zóne českej kriedovo-permokarbovej panvy zodpovedá lineárnej regresnej funkcii

$$M = 0,0655 H - 20,3 \quad (r = +0,78).$$

Regresná priamka pretína os H v hĺbkách cca 300 m, kde by sa mali teoreticky vyskytovať nulové mineralizácie. V skutočnosti táto hĺbka zodpovedá približne rozhraniu vrchnej a spodnej hydrogeochemickej zóny, pričom nízke mineralizácie vôd vrchnej zóny možno z hľadiska vysokých mineralizácií vôd spodnej zóny považovať za „nulové.“ J. Jetel (1971, 1973) uvádza aj lineárnu regresnú rovnicu, vyjadrujúcu lineárny vzrast logaritmu obsahu bromidov s narastaním hĺbky vo vodách spodnej zóny.

S. Gažda (1969) zistil veľmi tesný korelačný vzťah medzi hladinou vody v záchytných objektoch a mineralizáciou niektorých minerálnych vôd juhoslovenskej uhoľnej panvy. Tento vzťah (zákonitý vzrast mineralizácie s poklesom hladiny a naopak) je podmienený zmenami hydraulikkej rovnováhy v systéme „nízko mineralizované plytkopodpovrchové vody kvartéru — rozptyľujúce sa vyššie mineralizované minerálne vody“. O výsledky štúdia regresných závislostí medzi obsahom chloridov a bromidov v rozličných typoch vôd opiera svoje genetické závery V. V. Krasinceva (1968).

V niektorých prípadoch sa uplatňuje pri spracovaní hydrogeochemických údajov aj viacnásobná korelácia (závislosť zmien závisle premennej na zmenách viacerých nezávisle premenných). Ako príklad použitia možno uviesť prácu A. B. Visteliusa (1952), v ktorej sa pomocou parciálnej i viacnásobnej korelácie zaoberá paragenézou stopových prvkov a jednotlivých makrozložiek v rope, pričom sú navzájom korelované iónové polomery stopových prvkov a prvky jednotlivých zložiek ropy.

Závislosť medzi kvalitatívnymi premennými skúmame pomocou asociačnej analýzy. Analógom koeficientu korelácie je tu koeficient asociácie. Na testovanie asociačnej závislosti sa používa prevažne tzv. χ^2 — test. V hydrogeochemii môžeme asociačnú analýzu použiť napr. pri zhodnocovaní početnosti výskytu stopových prvkov v rôznych genetických alebo chemických typoch prírodných vôd, pri štúdiu zmien chemizmu zrážkových vôd v závislosti od určitých klimatických faktorov alebo meteorologických javov a pod. Inú aplikáciu asociačnej analýzy použil J. Jetel (1971, 1973), ktorý zistil u podzemných vôd permokarbové a cenomanu českej panvy určitý asociačný vzťah medzi poklesom piezometrického napätia (t. j. smerom prúdenia podzemných vôd) a smerom vzrastu relatívnej informačnej entropie (t. j. smerom poklesu vyhranenosti chemických typov) a interpretoval ho ako odraz postupného miešania jednotlivých hraničných „čistých“ typov vôd, pritekajúcich z miest

s najvyšším napätím. Asociačnú analýzu možno použiť aj pri riešení genézy minerálnych vôd (J. Jetel 1965).

Zmeny hydrochemických parametrov podzemných vôd s časom, zisťované pri režimných meraniach, majú prevažne výrazný cyklický charakter s periódou jedného roku. Pretože tesnosť korelácie týchto zmien s časom je veľmi vysoká, môžeme aproximovať tento vzťah periodickou funkciou a riešiť ju pomocou harmonickej analýzy (viď napr. M. G. Serebrennikov — A. A. Pervozvanskij 1965). Podrobnosti výpočtu a konkrétne príklady použitia harmonickej analýzy pri hydrogeochemickej prospekcii uvádza I. A. Klímenko (1968).

Použitie metód vyššej štatistiky

Najvyšším stupňom štatistického spracovania výsledkov hydrogeochemických výskumov je použitie metód viacrozmernej štatistiky (trendová analýza, diskriminačná analýza, faktorová analýza a pod.). Vzhľadom na rozsah potrebných výpočtov vyžadujú si tieto metódy použitie samočinných počítačov (výpočtová technika však uľahčuje aj riešenie jednoduchších štatistických úloh, ak sa spracováva väčší počet údajov). Tieto metódy sa väčšinou používajú na vymedzenie určitých konkrétne existujúcich parametrických typov (skupín) vôd a ich odlišenie od iných typov na základe väčšieho počtu parametrov súčasne, vymedzenie paragenetických asociácií prvkov vo vodách a pod.

Trendová analýza vychádza z predpokladu, že existuje určitá deterministická funkcia sledovaného geologického (geochemického) parametra (napr. koncentrácie sledovanej zložky) na priestorových súradniciach, ktorú môžeme matematicky vyjadriť napr. polynómom určitého stupňa, Fourierovým radom, tzv. spektrálnou analýzou atď. Cieľom trendovej analýzy je prostredníctvom výpočtu teoretických hodnôt tejto funkcie — tzv. trendov — vyjadriť plošné alebo priestorové zákonitosti zmien skúmanej premennej, určiť jej anomálie a zostrojiť mapy generalizovaných izočiar (kontúrové mapy). Základnú informáciu o metóde a aplikácii v geologických problémoch podáva napr. R. L. Miller (1956) a F. P. Agterberg (1964), bibliografiu uvádzajú W. C. Krumbein — F. A. Graybill (1965) a M. A. Romanova (1968). Ako príklady aplikácie trendovej analýzy v geochemickej problematike môžeme uviesť práce A. K. Bairda et al. (1964), J. J. Connora — A. T. Miescha (1964), E. H. T. Whittena (1963), S. G. Nordenga (1965), J. Klomínskeho (1969) a i.

Prehľadné zhrnutie možností použitia trendovej analýzy v geologických vedách uvádzajú V. Peksa — J. Klomínský — V. Sattran (1970). V hydrogeochemii môže slúžiť trendová analýza obdobne ako v geochemii predovšetkým na zisťovanie regionálnych trendov zmien chemizmu a vymedzovanie lokálnych vplyvov a anomálií.

Pri štúdiu priestorového rozdelenia hydrogeochemických parametrov sa môžu v budúcnosti uplatniť tzv. geoštatistické postupy s použitím teórie priestorovej premennej, ktorú rozvinul najmä G. Matheron (1962, 1963, 1967).

Najjednoduchším prípadom použitia mnohorozmernej štatistiky v hydrogeochémii je použitie lineárnej diskriminačnej analýzy. Umožňuje v zásade triediť vzorky do vopred definovaných súborov na základe väčšieho počtu premenných, ktoré berieme súčasne do úvahy. Pritom môžeme riešiť v podstate dve skupiny klasifikačných problémov (J. Soukup—V. Sattran 1973):

a) otázky samostatnosti skupín vzoriek, vymedzených na základe určitého súboru znakov,

b) otázky zaradenia sporných vzoriek do vopred definovaných skupín na základe typických súborov (je možné určiť pravdepodobnosť príslušnosti vzorky k určeným skupinám). Použitím diskriminačnej analýzy v geochemii sa zaoberali napr. F. Chayes (1968), A. V. Garanin (1968), D. M. Shaw (1968), u nás V. Sattran—J. Tošovský (1968) a J. Procházka—P. Rajlich (1971). Ak je určitá voda charakterizovaná určitým počtom n premenných (obsahy jednotlivých iónov a pod.), zodpovedá danej vode jediný jednoznačne určený bod v n — rozmernom priestore, ktorý zobrazuje chemické zloženie danej vody. Súbor vôd určitého typu je potom reprezentovaný zhlukom príslušných bodov v tomto n — rozmernom priestore, súbor vôd iného typu vytvára iný zhluk bodov. Úlohou lineárnej diskriminačnej analýzy je určiť v tomto n — rozmernom priestore takú $(n-1)$ rozmernú plochu, ktorá by najvhodnejším spôsobom delila celý n — rozmerný priestor na dva polopriestory, ktoré potom zodpovedajú daným typom vôd (obsahujú príslušné zhluky zobrazovaných bodov). Vzorky, ktorých pôvod nepoznáme, sú potom klasifikované podľa toho, na ktorú stranu padne bod, zobrazujúci príslušný chemizmus. Postup výpočtu diskriminačnej rovnice uvádza napr. V. Sattran a J. Tošovský (1968).

Diskriminačnú analýzu použil u nás F. Pastuszek (1970, 1973) pri výskume chemizmu vôd ložiska Sn—W—Cu rúd v Slavkovskom lese. Na odlíšenie vôd komunikujúcich so starými banskými prácami použil systém piatich premenných, v ktorom získal lineárnu diskriminačnú rovnicu v tvare

$$R = -0,29 C_{Mn} - 1,45 C_{Cu} - 0,18 C_{Zn} - 0,02 C_{SO_4} + 0,01 C_{HCO_3},$$

kde C_{Mn} atď. sú koncentrácie zložiek v mval/l. Vody s R väčším ako $-0,090$ nesúvisia s akumuláciami vôd vo vyrúbaných priestoroch, kde je R menšie ako $-0,090$. Diskriminačná analýza tu môže podľa F. Pastuszka (1970/l. c.) poslúžiť na to, aby sa včas zistilo nebezpečenstvo narazenia akumulácií vôd vo vyrúbaných priestoroch. Príklady použitia diskriminačného rozboru v geochemii pri obecnom počte skupín podáva J. Procházka a P. Rajlich (1971). Uvedené postupy by bolo možné použiť priamo aj pri štúdiu chemizmu vôd.

Druhou perspektívnou oblasťou multivariačnej štatistiky pre hydrogeochemické aplikácie je faktorová analýza. Cieľom faktorovej analýzy je redukovať vyjadrenie zložitých vzťahov medzi viacerými meranými premennými na menší počet nových teoretických premenných „faktorov“, ktoré určitým spôsobom vysvetľujú súhrn pozorovaných veličín. Vo všeobecnejšom poňatí (J. Soukup—V. Sattran 1973) slúži faktorová analýza na:

- identifikáciu teoretických premenných,
- transformáciu údajov do systému ortogonálnych premenných,
- klasifikáciu vzoriek alebo pozorovaní,
- redukcii rozmerov skúmaného problému (redukcii rozmerov priestoru

náhradou väčšieho počtu pôvodných pozorovaní novým súborom s menším počtom teoretických premenných). Pri vzájomnom porovnávaní jednotlivých vzoriek (Q — spôsob) sa hodnotí rovnorodosť vzorky alebo súboru, pri R — spôsobe sa skúmajú vzťahy medzi jednotlivými premennými.

Základnú informáciu o faktorovej analýze a ostatných metódach multivariačnej štatistiky podáva M. G. Kendall (1957) a H. H. Harman (1960). O metódach faktorovej analýzy informuje aj G. V. Suchodoľskij (1972). Prehľad o metódach faktorovej analýzy z hľadiska aplikácií v geologických vedách podali napr. R. L. Miller — J. S. Kahn (1962), W. C. Krumbein — F. A. Graybill (1965) a čiastočne aj V. N. Bondarenko (1970). Príklady geochemických aplikácií multivariačných metód uviedol najmä G. V. Middleton (1963). Program CORFAN pre výpočet korelácie Q — metódy a R — metódy faktorovej analýzy zostavili C. W. Ondrick a G. S. Srivastava (1970). Výklad metód faktorovej analýzy a ich interpretácie spolu s príkladmi geologickej a geochemickej aplikácie podali najnovšie M. D. Belonin et al. (1971). O použiteľnosti faktorovej analýzy v geochemii informuje aj E. M. Cameron (1967).

Výsledky faktorovej analýzy je výhodné použiť aj na grafické znázornenie hydrogeochemických vzťahov (dvojice faktorov slúžia ako súradné osi pre grafické znázornenie chemizmu; z izočiar jednotlivých faktorov možno zostaviť izofaktorové mapy). Príklady použitia faktorovej analýzy v hydrochemii uvádzajú P. Cazes, P. Solety a Y. Vuillaume (1970), ktorí pomocou výpočtu tzv. „hlavných komponentov“ vymedzili hydrochemické fácie podzemných vôd kriedy a karbónskych vápencov v sev. Francúzsku a dokázali, že v určitých miestach sa tieto vody miešajú. Pomerne široké použitie má faktorová analýza pri štúdiu genézy chemizmu podzemných vôd — najmä slaných (napr. D. R. Dawdy — J. H. Feth 1967, A. G. Gollins 1967, P. J. Lee 1969, J. R. Kramer 1969). Podrobný rozbor genetických vzťahov a procesov, ktoré viedli k vytvoreniu chemizmu slaných vôd v západokanadskej panvi, podali na základe niekoľkých postupov faktorovej analýzy B. Hitchon, G. K. Billings a J. E. Klován (1971). Po zaistení príslušných výpočtových programov môže nájsť faktorová analýza široké uplatnenie aj u nás.

Záver

Možnosti konkrétnych aplikácií metód matematicko-štatistického spracovania a zhodnotenia, na ktoré sme upozornili v našom prehľade, sú pri riešení hydrogeochemických problémov veľmi široké a mnohostranné. Okrem doteraz pomerne často používaných aplikácií elementárneho opisu a korelačno-regresnej analýzy nachádzame mnoho nevyužitých možností najmä v aplikáciách multivariačných metód — diskriminačnej a faktorovej analýzy. Súčasne však bude nutné, aby sa aj pri najjednoduchšom spracovávaní hydrogeochemických údajov — najmä v regionálnych a genetických štúdiách — uplatňovali ako neoddeliteľná súčasť pracovnej metodiky správne aplikované postupy elementárneho štatistického spracovania a pravdepodobnostnej interpretácie získaných údajov. Na záver by sme chceli pripomenúť najčastejšie hydro-

geochemické problémy, ktoré je vhodné riešiť pomocou vyššie uvedených metód matematickej štatistiky:

a) identifikácia vôd neznámeho alebo nejasného pôvodu: na úrovni elementárnych postupov môžeme pritom použiť sledovania tzv. „hydrochemických vzdialeností“ (J. Jetel 1972) alebo pri dostatočných porovnávacích podkladoch pravdepodobnostne-štatistické porovnanie (J. Jetel 1968); na vyššej úrovni pri dostatočnej výpočtovej technike prichádza potom do úvahy použitie diskriminačnej (napr. F. Pastuszek 1970, 1973) a faktorovej (napr. P. Cazes — P. Solety — Y. Vuillaume 1971) analýzy;

b) riešenie genézy vôd: často najmä na základe štúdia závislosti obsahov jednotlivých zložiek od celkovej mineralizácie alebo od priestorových súradníc, pričom sa môže uplatniť aj štatistické preverenie genetických hypotéz (napr. J. Jetel 1968, 1972), priame použitie určitých štatistických charakteristík ako paleohydrogeologických kritérií (A. J. Chodkov — H. Valukonis 1968) alebo štúdium vzťahov medzi kvalitatívnymi príznakmi (viď J. Jetel 1965) — napr. vzťahy medzi príslušnosťou k určitému typu vody a k určitej hydrogeologickej jednotke (S. I. Smirnov 1971);

c) riešenie konkrétnych vzťahov medzi chemizmom vôd a horninovým prostredím (príp. aj inými faktormi) podľa problematiky oblasti okrem iného — napr. i stanovenie optimálnych parametrov exploatacie minerálnych vôd;

d) určenie anomálnych obsahov (hodnôt) prospekčných kritérií pri hydrogeochemickej prospekcii (okrem analytických postupov majú tu široké použitie najmä grafické metódy s použitím pravdepodobnostného papiera);

e) prognózy vývoja chemizmu prírodných vôd a ich kvality z hľadiska zásobovania vodou a balneologického využitia, stavebníctva, meliorácií, ťažby nerastných surovín a pod.

Literatúra

- AGTERBERG, F. P. 1964: Methods of trend — surface analysis. Quart. Colo. Sch. Mines (Golden, Colo.), 59, pp. 111 — 130.
- AHRENS, L. H. 1965: Distribution of the elements in our planet. New York, Mc Graw — Hill Book Co., 110 p.
- AÍVAZIAN, S. 1970: Étude statistique des dépendances. Moskva, Mir. 236 s.
- BAIRD, A. K. et al. 1964: Chemical variations in granitic pluton its surroundings rocks. Science (London), 146 p. 258 — 259.
- BELJAKOVA, E. E. 1962: Principy i metodika sostavlenija prognoznych gidrochimičeskich kart na rudnye poleznye iskopaemye. Sov. Geol., No. 1.
- BELJAKOVA, E. E. et al. 1970: Metodičeskije ukazanija po geologičeskoj sjemke masštaba 1:50 000. Vyp. 10 Gidrohimičeskije issledovanija. Leningrad, Nedra, 376 str.
- BELONIN, M. D. — TATARINOV, I. V. — KALININ, O. M. — ŠIMANSKIJ, V. K. — BESKROVNAJA, O. V. — GRANSKIJ, V. V. — POCHITONOVA, T. E. 1971: Faktornyj analiz v neftjanoj geologii. Moskva, OONTI VIEMS, 56 str.
- BOČAROV, M. K. 1971: Metody matematickoj statistiki v geografii. Moskva, MysI, 371 str.
- BOGOMOLOV, I. G. — DVOROV, V. I. 1971: Statističeskije kriterii pri rešenii gidrohimičeskich zadač. — in: G. V. BOGOMOLOV et al.: Gidrogeologija, gidrohimiija, geotermija geologičeskich struktur, str. 299 — 312, Minsk, Nauka i tehnika.
- BONDARENKO, V. N. 1967: Statističeskije metody izučenia vulkanogennyh kompleksov. Moskva, Nedra, 136 str.

- BONDARENKO, V. N. 1970: Statističeskije rešenija nekotorych zadač geologii. Moskva, Nedra, 246 str.
- BOROVKO, N. N. 1971: Statističeskij analiz prostranstvennyh geologičeskich zakonomenostej. Leningrad, Nedra, 173 str.
- CAMERON, E. M. 1967: A computer program for factor analysis of geochemical and other data. Pap. Geol. Surv. Canada (Ottawa) 34—67.
- CAZES, P.—SOLETY, P.—VUILLAUME, Y. 1971: Exemple de traitement statistique de données hydrochimiques. Bull. Bur. Rech. Géol. min., Sér. 2, Sect. 3 (Paris), No. 4, p. 75—90.
- CONNOR, J. J.—MIESCH, A. T. 1964: Application of trend — analysis to geochemical prospecting data from Beaver County, Utah. Stanford Univ. Publ., Geol. Sci. (Stanford, Calif.) 9, No. 1, pp. 110—125.
- COLLINS, A. G. 1970: Geochemistry of petroleum — associated waters from Louisiana. Rep. Invest. Bur. Mines (Washington) 7326.
- CYHELSKÝ, L.—NOVÁK, I. (1967): Statistika I. díl. Praha, SNTL, 288 str.
- CYHELSKÝ, L. (1970): Statistika. II. díl. Praha, SNTL.
- DAWDY, D. R.—FETH, J. H. 1967: Applications of factor analysis in study of chemistry of groundwater quality, Mojave River Valley, California. Wat. Resour. Res. (Washington), 3, pp. 505—510.
- GARANIN, A. V. 1968: Primenenie diskriminantnych funkcej dla geochimičeskoi klassifikacii geologičeski schodnyh objektov. in: „Matematičeskije metody v geologii“, str. 43—48, Moskva, Nauka.
- GAZDA, S. 1969: Hydrogeochémia Juhoslovenskej uhoľnej pánvy. Manuscript, Archív GÚDŠ Bratislava, 521 str.
- GAZDA, S. 1970: Formovanie chemizmu podzemných vôd Západných Karpát. In: Zachytávanie a využívanie krasových vôd, Zborník seminára v Povážskej Bystrici.
- GAZDA, S.—REPKA, T. 1971: Hydrogeológia a hydrogeochémia Spišsko-Gemerského Rudohoria, Kap. III/G in: Geologicko-ložisková štúdia SGR. Manuscript, Archív GP Spišská Nová Ves.
- GRIFFITHS, J. C. 1967: Scientific method in analysis of sediments. New York, McGraw—Hill Book. Comp. (v ruskom preklade: Naučnyje metody issledovania osadočnych porod, Moskva, Mir, 421 str.).
- HANZEL, V.—GAZDA, S. 1970: Režim prameňov puklinovo-krasových vôd SV. svahov Nízkyh Tatier. V. hydrogeol. konf., Sbor. ref., str. 228—264, Č. věd. — techn. spol., Gottwaldov.
- HANZEL, V.—GAZDA, S. 1971: Niektoré poznatky o režime puklinovo-krasových vôd SV svahov Nízkyh Tatier, Geolog. práce, Správy (Bratislava) 56, str. 5—25.
- HARMAN, H. H. 1960: Modern factor analysis. Chicago, Univ. Press.
- HITCHON, B.—BILLINGS, G. K.—KLOVAN, J. E. 1971: Geochemistry and origin of formation waters in the western Canada sedimentary basin — III. Factors controlling chemical composition. Geochim. cosmochim. Acta (London), 35, pp. 567—598.
- CHAYES, F. 1949: Ratio correlations in petrography. J. Geol. (Chicago), 57, pp. 239—254.
- CHAYES, F. 1960: On correlation between variables of constant sum. J. Geophys. Res. (Richmond, Va.) 65, pp. 4185—4193.
- CHAYES, F. 1962: Numerical correlation and petrographic variation. J. Geol. (Chicago), 70, pp. 440—452.
- CHAYES, F. 1968: Ob oppredelenii mestopoloženija granic polej v prostykh fazovyh diagrammach s pomoščiu diskriminantnych funkcej. „Voprosy matematičeskoj geologii“, str. 90—97, Leningrad, Nauka.
- CHOĐKOV, A. J.—VALUKONIS, H. Ju. 1968: Formirovanie i geologičeskaja rol podzemnyh vod. Leningrad, Izdat. Leningr. univ., 216 str.
- CHROBOK, J. 1971: Hydrogeochemická prospekce sulfidických ložisek mědi, olova a zinku a její interpretace. Manuscript. Archív PF KU Praha, 118 str.
- JETEL, J. 1965: O použitelnosti některých statistických metod v hydrogeologii. Hydrogeol. Ročen. (Praha—Žilina) 1965, str. 80—94.
- JETEL, J. 1968: Probability interpretation of hydrogeochemical coefficients in solving the genesis of mineral waters. Proc., XXIII Int. Geol. Congr., 17, (Praha), pp. 21—32.
- JETEL, J. 1970: Chlor v podzemních vodách Českého masívu. — Manuscript, Geofond Praha, 99 str.
- JETEL, J. 1971: Hydrogeologie a hydrogeochemie podloží české křídly. Manuscript, Geofond Praha, 488 str.

- JETEL, J. 1972: Hydrogeology of the Sokolov Basin (function of rocks, hydrogeochemistry, mineral waters). Sbor. geol. Věd, ř. HIG, 9, (Praha), str. 7—146
- JETEL, J. 1973: Hydrogeologie podloží české křídové pánve — in: M. Malkovský et al.: Geologie české křídové pánve a jejího podloží. Praha, Ústřed. ústav geol. — Akademia (v tlači).
- JETEL, J.—PAČES, T. 1969: Sur l'origine de la minéralisation des eaux thermominérales de Karlovy Vary. Recueil des confér. du II. symp. intern. balnéotechnique, s. 440—455. Piešťany.
- KAPLAN, B. G. 1970: Ekspres — rasčet osnovnyh matematiko-statističeskich pokazatelej. Baku, Maarif, 448 str.
- KENDALL, M. G. 1957: A course in multivariate statistics. London, Charles Griffin and Co., 185 pp.
- KLIMENKO, I. A. 1968: Primenenie harmoničeskogo analiza pri obrabotke rezul'tatov režimnyh gidrogeochimičeskich nabljudenij, Izvestija Vysšich učebnyh zavedenij, Geologia i razvedka (Moskva) 1968, N° 5, str. 102—109
- KOMAROV, I. S. 1972: Nakoplenie i obrabotka informacii pri inženerno — geologičeskich issledovanijach. Moskva, Nedra, 295 str.
- KRAMER, J. R. 1969: Subsurface brines and mineral equilibria. Chem. Geol. (Amsterdam) 4, No. 1/2, pp. 37—50.
- KRASINCEVA, V. V. 1968: Gidrogeochimija chlora i broma. Moskva, Nauka, 196 str.
- KRUMBEIN, W. C.—GRAYBILL, F. A. 1965: An introduction to statistical models in geology. New York, McGraw-Hill Book Co., (ruský preklad: Statističeskíe modeli v geologii, Moskva, Mir, 398 str.)
- LAHERMO, P. 1970: Chemical geology of ground and surface waters in Finnish Lapland. Bull. Com. géol. Finl. (Otaniemi) No. 242, pp. 1—106.
- LAMSER, V.—RŮŽIČKA, L. 1970: Základy statistiky pro sociology. Praha, Svoboda, 430 str.
- LEE, P. J. 1969: Principal component analysis on the connate water of gas and oil fields in northern Taiwan. Proc. geol. Soc. China, (Taipei), No. 12 for 1968 pp. 121—128
- MARTYNOVA, M. A.—SAMARINA, V. S. 1966: O nekotorych zakonomernostjach povedenija glavnyh komponentov prirodnyh vod. in: „Voprosy gidrogeologii i gidrochimii“, str. 47—65, Leningrad, Izd. Leningr. universiteta.
- MATHERON, G. 1962: Traité de géostatistique appliquée, I. Mém. Bur. Rech. géol. min. (Paris), 14, 333 p.
- MATHERON, G. 1963: Traité de géostatistique appliquée, II. Mém. Bur. Rech. géol. min. (Paris), 24, 171 p.
- MATHERON, G. 1968: Osnovy prikladnoj geostatistiki. Moskva, Mir, 408 str.
- MIDDLETON, G. V. 1963: Statistical inference in geochemistry. Roy Soc. Can. Spec. Publ. (Toronto), No. 6, pp. 124—139
- MILLER, R. L. 1956: Trend — surfaces: their application to analysis and description of environments of sedimentation. J. Geol. (Chicago), 64, No. 5, pp. 425—446.
- MILLER, R. L.—KAHN, J. S. 1962: Statistical analysis in the geological sciences. New York, J. Wiley and sons, 483 pp.; (ruský preklad: 1965, Statističeskij analiz v geologičeskich naukach, Moskva, Mir, 482 str.)
- MITROPOESKIJ, A. K. 1971: Technika statističeskich vyčislenij. 2. izd., Moskva, Nauka, 576 str.
- NORDENG, S. G. 1965: Application of trend — surface analysis to semi — quantitative geochemical data. 5 th Ann. Int. Symp. Comput. and Comput. Applications in Mining Explor., Univ. of Arizona, v 1, Pt. I, pp. 1—36.
- NOSEK, M. 1972: Metody v klimatologii. Praha, Academia, 433 str.
- ONDRICK, C. W.—SRIVASTAVA G. S. 1970: Corfan — Fortran IV computer programme for correlation, factor analysis (R — and Q — mode) and varimax rotation. Computer Contribution (Univ. of Kansas, Lawrence), 42, 92 pp.
- PAČES, T. 1969: Chemical equilibria and zoning of subsurface water from Jachymov ore deposit, Czechoslovakia. Geochim. cosmochim. Acta (London), 33, pp. 591—609
- PAČES, T. 1972: Chemical characteristics and equilibration in natural water — felsic rock-CO₂ system. Geochim. cosmochim. Acta (London), 36, pp. 217—240.
- PASTUSZEK, F. 1970: Průzkum dolních vod Habského pně v Krásné nad Teplou. Manuskript, Geofond Praha.

- PASTUSZEK, F. 1973: Použití diskriminační analýzy při studiu chemismu vód ložiska Sn-W-Cu rud v Krásné n. Teplou. Sbor. geol. Věd, ř. HIG, 11 (Praha), (v tlači).
- PEKSA, V.—KLOMÍNSKÝ, J.—SATTRAN, V. 1970: Použití trendové analýzy v geologických vědách. Čas. Mineral. Geol. (Praha), 15, č. 2, str. 145—161.
- PELTO, C. R. 1954: Mapping of multicomponent systems. J. Geol. (Chicago), 62, pp. 501—511.
- PLOCHINSKIJ, N. A. 1970: Biometrija. 2. izd. Moskva, Izd. Mosk. Univ., 368 str.
- PROCHÁZKA, J.—RAJLICH, P. 1971: Diskriminační analýza v případě obecného počtu skupin a její použití v geologii. Geol. Průzk. 13, č. 8, (Praha), str. 237—240.
- PUSTYENIK, E. I. 1968: Statističeskije metody analiza i obrabotki nabludenij. Moskva, Nauka, 288 str.
- REEDER, S. W.—HITCHON, B.—LEVINSON, A. A. 1972: Hydrogeochemistry of the surface waters of the Měckenzie River drainage basin, Canada — I. Factors Controlling inorganic composition. Geochim. cosmochim. Acta (London), 36, pp. 825—865.
- REISENAUER, R. 1970: Metody matematické statistiky a jejich aplikace v technice. 2. vyd. Praha, Stát. nakl. techn. lit. — Práce, 239 str.
- RODIONOV, D. A. 1968: Statističeskije metody razgraničeniya geologičeskich objektov po kompleksu priznakov. Moskva, Nedra, 158 str.
- ROMANOVA, M. A. 1968: Trend — analiz dannyh geologičeskich nabludenij (osnovnaja literatura), In: „Voprosy matematiceskij geologii“, str. 284—288, Leningrad, Nauka, 290 str.
- ROUBÍČEK, V. 1963: Grafické znázornování ve statistice. Praha, Statist. a evid. vydav. tiskop., 220 str.
- SATTRAN, V.—TOŠOVSKÝ, J. 1968: Použití lineární diskriminační analýzy v geologii. Geol. Průzk., č. 2, str. 44—46.
- SEREBRENNIKOV, M. G.—PERVOZVANSKIJ, A. A. 1965: Vyjavlenie skrytych periodičnostej, Moskva, Nauka, 244 str.
- SHAW, D. M. 1968: O delenii dannyh v analitičeskij geochimii na dve grupy s pomoščiu distancionnogo koefficienta. In: „Voprosy matematiceskij geologii“, str. 98—110. Leningrad, Nauka.
- SHAW, D. M. 1969: Evaluation of data. Chapt. 11 in: K. H. Wedepohl ex. ed., Handbook of Geochemistry, Vol. I, pp. 324—375, Heidelberg, Springer — Verlag.
- SMIRNOV, S. I. 1963: Verojatnostno — statističeskije zakonomernosti raspredelenija chimičeskich elementov v prirodnyh vodach. In: „Gidrohimičeskije materialy“, Moskva, Izd. Akad. Nauk SSSR
- SMIRNOV, S. I. 1971: Proischoždenie solenosti podzemnyh vod sedimentacionnyh bassejnov. Moskva, Nedra, 216 str.
- SOUKUP, B.—SATTRAN, V. 1973: Použití matematických metod v geologii. Praha, Ústř. ústav geol. — Akademia 156 str.
- STEELE, T. D. 1968: Seasonal variations in chemical quality of surface water in the Pescadero Creek watershed, San Mateo County, Calif. Ph. D. dissertation, Stanford Univ., (Calif.) 179 str.
- STEELE, T. D. 1968: Digital — computer applications in chemical — quality studies of surface water in a small watershed. Internat. Assoc. Stientific Hydrology, UNESCO Symposium on use of analog and digital computers in hydrology, Tucson (Ariz.) 12 str.
- SPIRIDONOV, V. P.—LOPATKIN, A. A. 1970: Matematiceskaja obrabotka fiziko — chimičeskich dannyh. Moskva, Izd. Moskov. Univ., 221 str.
- SUCHODOESKIJ, G. V. 1972: Osnovy matematiceskij statistiki dľa psihologov. Leningrad, Izd. Leningrad. Univ., 429 str.
- ŠARAPOV, I. P. 1971: Primenenie matematiceskij statistiki v geologii. 2. izd. Moskva, Nedra, 243 str.
- VALJAŠKO, M. G.: Osnovnyje chimičeskije typy vod i ich formirovanie. Dokl. Akad. Nauk SSSR, 102, No. 2, str. 315—318.
- VISTELIUS, A. B. 1950: K voprosu o sviazi meždu soderžaniem medi v burovnyh vodach Azerbajdzana i stepeniu ich mineralizacii. Dokl. Akad. Nauk. Azerb. SSR, (Baku), 6, 1.
- VISTELIUS, A. B. 1952: The natural paragenesis of some components of the oil of Azerbaijan, Dokl. Akad. Nauk Azerb. SSR (Baku), 8, No. 1, str. 17—23 (citácia podľa R. L. Miller and J. S. Kahn 1962)

- VISTELIUS, A. B.—SARMANOV, O. V. 1961: On the correlation between percentage values. Major component correlation in ferromagnesium micas. *J. Geol. (Chicago)*, 69, No. 2, pp. 145—153.
- WHITTEN, E. H. T. 1963: Application of quantitative methods in the geochemical study of granitic massifs. *Roy. Soc. Can. Spec. Publ. (Toronto)* No. 6, pp. 76—123

Použitie termodynamiky pri riešení genetických problémov prírodných vôd

S. Gazda*—T. Pačes**

Abstract. In geochemical investigation of intricate natural systems including natural waters, the construction of simplified theoretical models exactly definable by means of the regularities of chemical thermodynamics, is an important expedient.

A comparison between thermodynamic models and actual systems of natural waters, followed by a critical analysis of differences found may considerably extend our knowledge about regulating factors and about mechanism controlling chemical composition of various types of natural waters, about their balanced or non balanced state, about possible trends of their further alterations, physical-chemical limits of stability, about mutual relationships between minerals and solids in aqueous environments, and about many geochemical processes in the entire zone of hypergenesis.

Významnou pomôckou pri geochemickom štúdiu zložitých prírodných systémov, medzi nimi i prírodných vôd, je konštrukcia ich zjednodušených teoretických modelov, exaktne definovateľných pomocou zákonitostí chemickej termodynamiky.

Porovnanie termodynamických modelov a reálnych systémov prírodných vôd s následnou kritickou analýzou zistených rozdielov podstatne rozširuje a prehľbuje naše poznatky o regulačných faktoroch a mechanizmoch kontrolujúcich chemické zloženie rôznych typov prírodných vôd, o ich rovnovážnych, resp. nerovnovážnych stavoch a pravdepodobných trendoch ich ďalších zmien, o fyzikálno-chemických hraniciach stability a vzájomných vzťahoch rôznych minerálov a pevných látok vo vodnom prostredí a o mnohých geochemických procesoch zóny hypergenézy ako celku.

Z praktických aplikácií termodynamickej analýzy možno ako príklad uviesť zhodnotenie chemického zloženia prírodných vôd vo vzťahu ku korózii rôznych materiálov, štúdium problematiky tzv. starnutia studní (sedimentácia rôznych chemických látok v póroch zvodneného prostredia v bezprostrednom okolí studne alebo priamo v jej filtrovej časti, prípadne inkrustácie vo vrtoch a transportných potrubiach a určenie optimálnych parametrov exploatácie minerálnych vôd silno preplyných CO₂. Termodynamická analýza má široké využitie aj pri riešení rôznych teoretických i praktických problémov geochemie životného prostredia.

* Geologický ústav D. Štúra Bratislava, Mlynská dolina 1

** Ústřední ústav geologický Praha, Malostranské nám. 19

Teoretické základy termodynamické analýzy

Pod pojmom termodynamický systém rozumieme časť fyzikálneho sveta, priestorovo obmedzenú reálnymi (fyzikálne existujúcimi), prípadne myslenskými (logicky odvodenými z empirických poznatkov) hranicami. V závislosti od toho, v akom rozsahu umožňujú tieto hranice výmenu hmoty alebo energie medzi systémom a jeho okolím, rozlišujeme tzv. izolované, uzavreté a otvorené systémy.

Klasická termodynamika sa takmer výlučne zaoberá iba štúdiom uzavretých systémov, charakterizovaných tým, že medzi nimi a ich okolím dochádza k výmene energie, ale nedochádza k presunu hmoty. Jednotlivé fázy týchto systémov sú vo vzťahu k presunu hmoty otvorené, t. j. v ich rámci môžu nastať zmeny chemického zloženia.

V uzavretých systémoch sa môže ustáliť stav termodynamickej rovnováhy, v ktorom s merateľnou rýchlosťou neprebiehajú žiadne procesy spojené s premenami hmoty alebo energie (R. Brdička 1952, J. Kvasnica 1965, K. Denbigh 1965, A. Münster 1969). Stav termodynamickej rovnováhy znamená, že v systéme sa ustálili všetky čiastkové rovnováhy, t. j. že sa vyrovnali teploty a tlaky vo všetkých jeho častiach, ukončili sa fázové premeny a vyrovnali sa chemické potenciály medzi všetkými jeho fázami.

Jednotlivé typy prírodných vôd v podstate reprezentujú rôzne zložité polyfázové systémy typu hornina – voda – atmosféra. Tieto systémy môžu byť s určitým priblížením považované za uzavreté a kvantitatívne riešené pomocou matematického aparátu chemickej termodynamiky. Ak v takýchto systémoch poznáme minerálne zloženie pevných fáz a chemické zloženie vody, môžeme študovať stupeň odchýlky reálnych systémov od ich teoretických rovnovážnych stavov. Pretože uzavreté systémy majú tendenciu dosiahnuť rovnovážny stav, zo zistených odchýlok môžeme predpokladať, ako sa budú stavy týchto systémov pravdepodobne meniť. Z termodynamického modelu nemôže byť odvodené, či k predpokladaným zmenám skutočne dôjde a akými procesmi sa uskutočnia. Rýchlosťami a mechanizmami procesov, prostredníctvom ktorých sa ušafaujú rovnovážne stavy, sa zaoberá reakčná kinetika.

Zovšeobecnený termodynamický model prírodných vôd, zostavený J. J. Morganom (1967), je znázornený na obr. 1. Model je uzavretý systém za izotermických a izobarických podmienok (konštantná teplota a tlak), zložený z kvapalnej fázy, plynnej fázy a stanoveného počtu

PARCIÁLNY TLAK	P_1, P_2, \dots, P_k				PLYNNÁ FÁZA
FUGACITA	f_1, f_2, \dots, f_k				
MOLÁRNA KONCENTRÁCIA	$(i), (i) \dots (k)$				
AKTIVITNÝ KOEFICIENT	$\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k$				KVAPALNÁ FÁZA
AKTIVITA	$[i], [i] \dots [k]$				
	FÁZA α	FÁZA β	...	FÁZA γ	
MOLÁRNY ZLOMOK	x_1, x_2, \dots, x_k	x_1, x_2, \dots, x_k	...	x_1, x_2, \dots, x_k	PEVNÉ FÁZY
AKTIVITNÝ KOEFICIENT	$\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k$	$\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k$...	$\gamma_1, \gamma_2, \dots, \gamma_k$	
AKTIVITA	$[i], [i] \dots [k]$	$[i], [i] \dots [k]$...	$[i], [i] \dots [k]$	

Obr. 1 Zovšeobecnený termodynamický model prírodných vôd (podľa J. J. Morgana 1967).

pevných fáz presne definovaného zloženia. Kvantitatívne riešenie rovnováh v systéme vyžaduje, aby zloženie všetkých týchto fáz okrem molárnych koncentrácií, parciálnych tlakov a molárnych zlomkov bolo vyjadrené aj v aktivitách, resp. fugacitách.

Postupným obmedzovaním počtu fáz v takomto systéme možno zostaviť rad zjednodušených systémov (celkove je ich päť: niekoľko pevných fáz — kvapalná fáza, jedna pevná fáza — kvapalná fáza — plynná fáza, jedna pevná fáza — kvapalná fáza, kvapalná fáza — plynná fáza a kvapalná fáza), vhodných hlavne na modelovanie experimentálnych systémov, prípadne na štúdium rôznych lokálnych alebo parciálnych rovnováh, predpokladaných na fázovom rozhraní hornina — voda — plyn. Tak napr. najjednoduchší z týchto systémov — samotná kvapalná fáza — je modelom experimentálneho systému pre meranie termodynamických vlastností vodných roztokov, systém kvapalná fáza — plynná fáza modelom experimentálnych systémov pre štúdium rýchlosti rozpúšťania a rozpúšťacích rovnováh rôznych plynov (možno ním tiež modelovať časti reálnych systémov, v ktorých na fázovom rozhraní voda — plyn existuje lokálna rovnováha), systém pevná fáza — kvapalná fáza — plynná fáza (konkrétne systém $\text{CaCO}_3\text{—H}_2\text{O—CO}_2$) modelom karbonátovej rovnováhy prírodných vôd atď. (bližšie viď W. Stumm — J. J. Morgan 1970).

Konštrukcia termodynamického modelu vychádza zo špecifikácie zložiek a fáz študovaného reálneho systému, resp. subsystému prírodných vôd (v súhlase s Gibbsovým zákonom fáz), pokračuje výberom vhodného typu modelu a jeho definovaním (identifikácia všetkých neznámych aktivít pomocou nezávislých vzťahov opisujúcich systém — rovnovážna konštanta pre každú chemickú reakciu, podmienka hmotovej bilancie, resp. elektrickej neutrality) a končí výpočtom rovnovážneho zloženia, ktoré sa porovnáva so skutočným zložením modelovaného prírodného systému.

Jedným z prvých príkladov použitia rovnovážnych modelov pri štúdiu chemického zloženia prírodných vôd je model morskej vody L. G. Silléna (1961). Pomocou tohoto modelu sa okrem iného zistilo, že pH morskej vody nie je určujúco pufrované karbonátovou rovnováhou, ako sa dovtedy predpokladalo, ale heterogénnymi rovnováhami silikátových minerálov. Ako ďalšie príklady možno uviesť rovnovážne modely rôznych typov prírodných vôd, zostavené R. M. Garrelsom — M. E. Thomsonom (1962), J. R. Kramerom (1965, 1967, 1968), W. Stummom (1964), W. Stummom — J. V. Leckiem (1967), H. D. Hollandom (1965), A. Lermanom (1967), atď. Možnosti a obmedzenia termodynamického štúdia prírodných vôd súhrne rozoberajú J. J. Morgan (1967) a W. Stumm — J. J. Morgan (1970). U nás sa touto problematikou systematicky zaoberá hlavne T. Pačes (1969, 1970, 1972a, b, c).

Bežným spôsobom ako vyjadrovať rovnovážne stavy v prírodných systémoch hornina — voda je konštrukcia tzv. stabilitných diagramov (R. M. Garrels 1960, J. D. Hem 1960, R. M. Garrels — Ch. L. Christ 1965, T. Pačes 1972 b). Stabilitný diagram znázorňuje stabilné fázy v systéme v závislosti od jeho fyzikálno-chemických premenných (teplota, celkový tlak, parciálne tlaky jednotlivých zložiek plynnej fázy, aktivity zložiek v roztoku, oxidačno-redukčný potenciál roztoku). Najznámejším typom stabilitných diagramov používaných pri štúdiu exogénnych systémov sú Eh — pH diagramy a aktivit-

né diagramy. Konštrukcia týchto diagramov vychádza z dvoch základných funkčných vzťahov — zo zákona o aktívnom pôsobení hmoty a Nerntovej rovnice elektródového potenciálu.

Podľa zákona o aktívnom pôsobení hmoty pre chemickú reakciu typu



kde $a \dots d$ sú stechiometrické koeficienty a $A \dots D$ sú chemické vzorce zúčastnených látok, pri chemickej rovnováhe platí vzťah

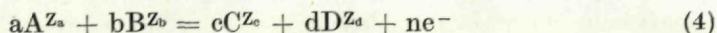
$$\frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} = K \quad (2)$$

kde K je rovnovážna konštanta reakcie a hranaté zátvorky označujú aktivity. Aktivity čistých pevných a kvapalných látok sú približne jednotkové, takže pri praktických výpočtoch ich možno prevažne zanedbať. S presnými hodnotami aktivity vody treba uvažovať iba pri vysokých tlakoch, resp. v prípade vysoko mineralizovaných solániek. Tabuľky experimentálne zistených aktivít vody pre rôzne tlaky a koncentrácie elektrolytov uvádzajú R. A. Robinson — R. H. Stokes (1959). V prípade pevných fáz premenlivého zloženia (pevné roztoky) musia sa aktivity brať do úvahy. Aktivity zložiek plynnej fázy sa približne rovnajú ich parciálnym tlakom, aktivity zložiek v roztoku sa vypočítavajú z molárnych koncentrácií podľa vzorca

$$[A] = \gamma_A \cdot (A) \quad (3)$$

kde γ_A je aktivitný koeficient a guľatá zátvorka označuje molárnu koncentráciu látky A v roztoku. Výpočet aktivitných koeficientov a aktivít podrobne opisujú R. M. Garrels (1960), J. D. Hem (1961), R. M. Garrels — Ch. L. Christ (1965) a T. Pačes (1964, 1972 a, b).

Nerntova rovnica elektródového potenciálu sa vzťahuje na oxidačno-redukčné reakcie typu



kde n je počet uvoľnených pri reakcii elektrónov e^- a $Z_a \dots Z_d$ sú náboje iónov. Náboje všetkých iónov v rovnici (4) musia spĺňať podmienku elektrickej neutrality (suma kladných nábojov sa musí rovnať sume záporných nábojov)

$$a \cdot Z_a + b \cdot Z_b = c \cdot Z_c + d \cdot Z_d + n(-1) \quad (5)$$

Nerntova rovnica má všeobecný tvar

$$E_h = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (6)$$

kde E_h je oxidačno-redukčný potenciál, E° štandardný oxidačno-redukčný potenciál, R plynová konštanta, T absolútna teplota, n počet uvoľnených elektrónov a F Faradayova konštanta. Ostatné symboly majú rovnaký význam ako v rovnici (2). Pre 25°C možno vzťah (6) zjednodušiť do tvaru

$$E_h = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (7)$$

Rovnovážnu konštantu K a štandardný potenciál E° možno zistiť experimentálne, resp. vypočítať z voľných energií látok, ktoré sa zúčastňujú na reakciách (1) alebo (4) (T. Pačes 1972 b).

Ak reakcia (1) alebo (4) prebieha vo vodnom prostredí, je obvykle jednou zo zúčastnených látok ión H^+ . Jeho aktivitu môžeme merať pomocou vhodného potenciometru ako hodnotu pH, definovanú vzťahom

$$pH = -\log [H^+] \quad (8)$$

Logaritmovaním rovnice (2) a dosadením vzťahu (8) za jednu z chemických látok (napr. A) získame

$$pH = \left(\log K + \log \frac{[B]^b}{[C]^c \cdot [D]^d} \right) / a \quad (9)$$

Obdobne dosadením vzťahu (8) do rovnice (7) získame

$$Eh = E^\circ + \frac{0,059}{n} \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[B]^b} + a \text{ pH} \quad (10)$$

Ak poznáme aktivity látok B, C a D predstavujú rovnice (9) a (10) priamky v súradniciach Eh a pH. Tieto priamky vymedzujú v Eh – pH diagrame plochy stability rôznych fáz (minerálov) systému, ktoré budú mať tendenciu zrážať sa z vody. Ostatné fázy budú mať tendenciu reagovať s vodou za vzniku takýchto stabilných fáz.

Analogicky možno stanoviť konštantné hodnoty Eh a pH a skonštruovať stabilitné diagramy so súradnicami $\log [C]^c$ a $\log [D]^d/[B]^b$ resp. $\log [C]^c \cdot [D]^d$ a $\log [B]^b$ atď.

Množstvo údajov, ktoré máme v súčasnosti k dispozícii naznačuje, že v prírodných systémoch hornina – voda je iba zriedka dosiahnutá rovnováha. Vhodným základom pre znázornenie odchýlok týchto systémov od rovnovážneho stavu je výpočet rozdielu (ΔG) medzi ich voľnou energiou a voľnou energiou rovnovážneho modelu. Voľná energia je funkciou zloženia systému, vyjadreného aktivitami zúčastnených látok. Odchýlka voľnej energie pre reakciu (1) je daná vzťahom

$$\Delta G = \Delta G^\circ + 2,303 RT \log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (11)$$

kde ΔG° je štandardná voľná energia výpočítaná z voľných energií látok, ktoré sa zúčastňujú reakcie

$$\Delta G^\circ = c\Delta G_C^\circ + d\Delta G_D^\circ - (a\Delta G_A^\circ + b\Delta G_B^\circ) \quad (12)$$

Hodnoty $\Delta G_A^\circ \dots \Delta G_D^\circ$ sú štandardné voľné energie tvorby látok A ... D a možno ich vyhľadať v termodynamických tabuľkách. (I. K. Karpov et al. 1968, R. M. Garrels – Ch. L. Christ 1965, R. A. Robie – D. R. Waldbaum 1968, H. C. Helgeson 1969). Štandardné voľné energie tvorby sú vyjadrené v kilokalóriách pripadajúcich na 1 mol látky utvorenej z chemických prvkov. Štandardná voľná energia je vo funkčnom vzťahu k rovnovážnej konštantе

$$\Delta G^\circ = -2,303 RT \log K \quad (13)$$

Kombináciou rovníc (11) a (13) získame vzťah

$$\Delta G = 2,303 RT \left(\log \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} - \log K \right) \quad (14)$$

pomocou ktorého môžeme vypočítať odchýlku voľnej energie od rovnovážneho stavu reakcie (1). Aktivity v rovnici (14) sa vypočítajú z koncentrácií stano-

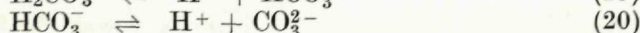
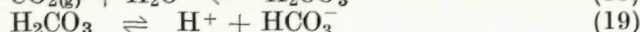
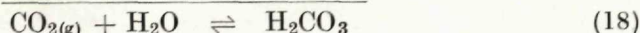
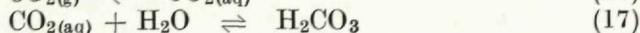
vených v študovanej vode. Zlomok $[C]^c \cdot [D]^d/[A]^a \cdot [B]^b$ sa nazýva aktívny produktom reakcie (Q). Často nie je nutné odchyľku voľnej energie ΔG počítať, pretože jej kvantitatívny význam je iba rádový. K vyjadreniu odchyľky od rovnováhy možno preto použiť tzv. nerovnovážny index I, definovaný pomocou vzťahu (14)

$$I \equiv \log \frac{Q}{K} = \Delta G/2,303 RT \quad (15)$$

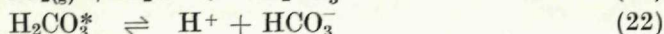
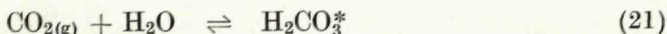
Ak $I = 0$, je reakcia (1) v termodynamickej rovnováhe a všetky zúčastnené látky sú termodynamicky stabilné. Ak $I < 0$, bude mať reakcia tendenciu prebiehať doprava, t. j. látky C a D budú stabilné a budú sa tvoriť na úkor látok A a B. Ak $I > 0$, bude mať reakcia tendenciu prebiehať doľava, t. j. A a B budú stabilné, zatiaľ čo látky C a D sa budú rozkladať.

System CO_2-H_2O

Proces rozpúšťania CO_2 vo vode možno vyjadriť reakčnou schémou



v ktorej sumárna rovnica (18) okrem molekulárneho rozpúšťania (16) vyjadruje aj reakciu rozpustených molekúl CO_2 s vodou za vzniku nedisociovanej kyseliny uhličitej (17). Pretože v bežnej analytickej praxi je možno veľmi ťažko rozlíšiť podiel nehydratovaných, resp. hydratovaných molekúl CO_2 , rovnice (18) a (19) treba upraviť do tvaru (W. Stumm — J. J. Morgan 1970)



kde výraz $H_2CO_3^*$ reprezentuje celkovú analyticky stanovenú koncentráciu rozpusteného CO_2 , t. j. $[H_2CO_3^*] = [CO_{2(aq)}] + [H_2CO_3]$.

Distribučnú konštantu reakcie (16)

$$K_D = [CO_{2(aq)}]/[CO_{2(g)}] \quad (23)$$

možno v súhlase s Henryho a Daltonovým zákonom upraviť do tvaru

$$[CO_{2(aq)}] = (K_D/RT) \cdot P_{CO_2} = K_H \cdot P_{CO_2} \quad (24)$$

Pretože $[CO_{2(aq)}] \gg [H_2CO_3]$ (pri 25 °C hydratuje menej ako 0,3 % molekúl CO_2 rozpustených vo vode), $[CO_{2(aq)}] \approx [H_2CO_3^*]$ a rovnovážna konštantá reakcie (21) sa rovná

$$K_H = [H_2CO_3^*]/P_{CO_2} \quad (25)$$

kde P_{CO_2} je „parciálny tlak CO_2 vo vodnom roztoku“ a rovná sa parciálnemu tlaku CO_2 v plynnej fáze, ktorá je s týmto roztokom v rovnováhe.

Rovnovážna konštantá reakcie (22) je vyjadrená vzťahom

$$K_1 = [H^+] \cdot [HCO_3^-]/[H_2CO_3^*] \quad (26)$$

a pri 25 °C má hodnotu $pK_1 = 6,35$, zatiaľ čo rovnovážna konštanta disociácie podstatne silnejšej „pravej“ H_2CO_3 (reakcia 19) má pri tejto teplote hodnotu $pK_{H_2CO_3} = 3,8$ (W. Stumm—J. J. Morgan 1970).

Vzťahy (25) a (26) spolu s rovnovážnou konštantou reakcie (20)

$$K_2 = [H^+] \cdot [CO_3^{2-}] / [HCO_3^-], \quad (27)$$

iónovým produktom vody

$$K_w = [H^+] \cdot [OH^-] \quad (28)$$

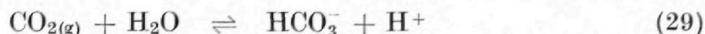
a rovnicami vyjadrujúcimi podmienku chemickej hmotovej bilancie, resp. elektrickej neutrality (viď T. Pačes 1972 a), sú základom pre početné riešenie rovnovážnych, prípadne nerovnovážnych stavov a im zodpovedajúcej distribúcie jednotlivých zložiek systému CO_2-H_2O .

V bežnej hydrogeochemickej praxi je aktuálne riešenie hlavne týchto problémov:

a) zhodnotenie stavu nasýtenia prírodných vôd voči atmosfére,

b) výpočet parciálnych tlakov CO_2 v prostredí obehu podzemných vôd.

V prvom prípade sa vypočítava tzv. index nasýtenia voči atmosfére, definovaný vzťahom (15), kde Q je aktivitný produkt kombinovanej reakcie (21) a (22)



a $K_{CO_2} = K_H \cdot K_1^{-1}$ jej rovnovážna konštanta. Po dosadení 10^{-pH} za $[H^+]$ a $10^{-3,5}$ za P_{CO_2} výsledný vzťah pre výpočet indexu nasýtenia voči atmosfére je

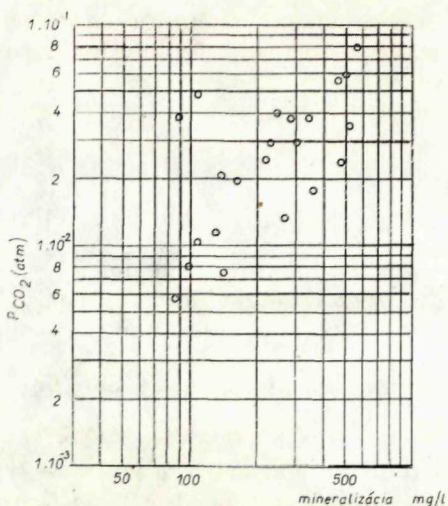
$$I_a = \log \left[\frac{[HCO_3^-] \cdot 10^{pH} / 10^{-3,5}}{K_H \cdot K_1} \right] \quad (30)$$

Vzorec pre výpočet parciálnych tlakov CO_2 dostaneme kombináciou vzťahov (25), (26) a ich riešením pre P_{CO_2}

$$P_{CO_2} (at) = [H^+] \cdot [HCO_3^-] / K_H \cdot K_1 \quad (31)$$

Ako príklad konkrétnej hydrogeochemickej aplikácie vzťahov (30) a (31) uvádzame podzemné vody plytkopodpovrchových puklinových, resp. puklinovo-sufových obehov v neovulkanitoch Slanského pohoria (S. Gazda 1972 a). Výpočet parciálnych tlakov CO_2 týchto vôd poskytol hodnoty pohybujúce sa v rozmedzí $5 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ atm (priemer $2,85 \cdot 10^{-2}$, t. j. $10^{-1,55}$ atm; $n = 48$) a potvrdil tak ich výraznú presýtenosť vo vzťahu k atmosfére ($P_{CO_2} = 3 \cdot 10^{-4}$ atm), ako aj ich približne rovnovážne nasýtenie vo vzťahu ku koncentráciám CO_2 v pôdnom vzduchu, ktoré sa v našich klimatických podmienkach prevažne pohybujú v intervale 0,5–5,0 obj % (miestami až 10 obj %), čo zodpovedá parciálnym tlakom CO_2 $5 \cdot 10^{-3}$ až $1 \cdot 10^{-1}$ atm. Pre porovnanie uvádzame priemerné hodnoty P_{CO_2} , udávané R. M. Garrelson—F. T. Mackenziem (1967), prípadne T. Pačesom (1969) pre podzemné vody plytkopodpovrchových obehov v granitoch Sierra Nevady ($10^{-1,8}$ atm), resp. v metamorfitech a granitoch Jáchymovska ($10^{-1,97}$ atm).

Určujúci vplyv parciálneho tlaku CO_2 na intenzitu hydrolytického rozkladu silikátov a tým aj na celkovú mineralizáciu plytkopodpovrchových silikátogénnych vôd názorne dokumentuje obr. 2. Analogická zákonitosť bola zistená aj u plytkopodpovrchových silikátogénnych vôd Liptovských Tatier, fluvio-génnych vôd Žitného ostrova, karbonátogénnych vôd Chočského pohoria atď.



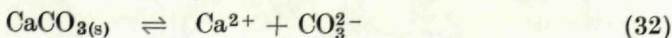
Obr. 2 Vzťah P_{CO_2} a mineralizácie u podzemných vôd plytkopodpovrchových obehov j. časti Slanského pohoria (S. Gazda 1972 b)

V silikátogénnych vodách hlbšieho resp. hlbinného obehu T. Pačes (1972c) zistil parciálne tlaky CO_2 10^{-5} až 10^1 atm. Spodná hranica tohto intervalu zodpovedá vodám, ktoré s výnimkou pôdnej atmosféry nie sú pri svojom podzemnom obeh v styku so žiadnym iným zdrojom CO_2 , horná hranica vodám v obehových cestách, v ktorých sa výrazne prejavuje prírón hlbinného CO_2 . Aj u týchto prevažne výrazne natrium-bikarbonátových vôd má parciálny tlak CO_2 rozhodujúci vplyv na intenzitu hydrolytického rozkladu živcov.

Vplyv teploty, aj keď sa zdá byť významný, je pravdepodobne menší ako vplyv celkovej doby, počas ktorej voda reaguje s horninovým prostredím a sumárneho špecifického povrchu obehových ciest.

System $CaO-CO_2-H_2O$

Dissociáciu kalcitu pri rozpúšťaní opisuje rovnica



V súhlase so zákonom o aktívnom pôsobení hmoty je rovnovážna konštanta tejto reakcie definovaná vzťahom

$$K_c = [Ca^{2+}] \cdot [CO_3^{2-}] \quad (33)$$

Vzťah (33) spolu so vzťahmi (25) až (28), resp. rovnicami chemickej hmotovej bilancie a elektrickej neutrality, umožňuje riešiť všetky teoretické aj praktické problémy, spojené s karbonátovou rovnováhou rôznych typov prírodných vôd (bližšie vid' R. M. Garrels 1960, R. M. Garrels—Ch. L. Christ 1965, W. Back 1961, E. R. Segnit—H. D. Holland—C. J. Biscardi 1962, H. Schoeller 1962, R. Girard 1962, I. Barnes 1964, C. E. Roberson 1964, S. Gazda 1965, K. S. Deffeyes 1965, G. Skirrow 1965, T. Pačes 1972 b, W. Stumm—J. J. Morgan 1970 atd.).

Teplotná závislosť hodnôt rovnovážnych konstant vzťahov (25), (26), (27) a (33) je vyjadrená vzťahmi (T. Pačes 1969)

$$pK_H = 1,113 + 1,672 \cdot 10^{-2} T - 1,051 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (34)$$

$$pK_1 = 6,576 - 1,250 \cdot 10^{-2} T + 1,405 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (35)$$

$$pK_2 = 10,630 - 1,537 \cdot 10^{-2} T + 1,335 \cdot 10^{-4} T^2 \quad (36)$$

$$pK_c = 8,017 + 1,402 \cdot 10^{-2} T + 4,405 \cdot 10^{-5} T^2 \quad (37)$$

kde $pK = -\log K$ a T je teplota vody v stupňoch Celsia.

Vplyv celkového tlaku na hodnoty rovnovážnych konštánt sa pri bežných výpočtoch obvykle zanedbáva. V prípade podzemných vôd plytkopodpovrchových obehov (do hĺbok cca 300 m) sa pritom nedopúšťame podstatnejších chýb. Podľa R. M. Garrelsa — Ch. L. Christa (1965) stávajú sa zmeny rovnovážnych konštánt karbonátovej rovnováhy podstatnejšími až pri tlakoch nad 25 at a malo by sa s nimi pri exaktnej termodynamicknej analýze počítať. Splnenie tejto požiadavky je zvlášť dôležité u solániek hlbinného pôvodu, kde okrem vplyvu tlaku treba brať do úvahy aj tvorbu iónových párov, ďalšie reakcie v analyzovanom systéme a pod. (W. Stumm — J. J. Morgan 1970). Zmeny hodnôt niektorých konštánt karbonátovej rovnováhy s tlakom názorne ilustrujú údaje B. B. Owena — S. R. Brinkleya (1941). Tak napr. v čistej vode pri 25 °C pomer $K_{1000 \text{ at}}/K_{1 \text{ at}}$ pre kombinovanú reakciu (18) a (19) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}^+$ je 3,2, pre reakciu (20) 2,7 a pre reakciu (32) až 8,1.

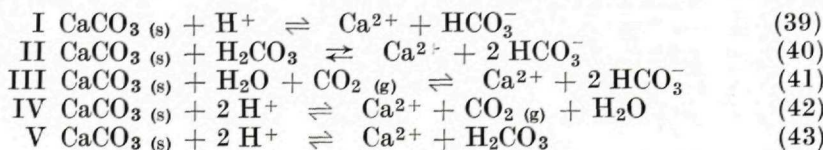
V bežnej hydrogeochemickej praxi sa stav nasýtenia podzemných vôd voči kalcitu posudzuje podľa hodnôt indexu nasýtenia I_c , definovaného vzťahom

$$I_c = \log (Q/K) = \log \left[\frac{[\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]}{K_c} \right] \quad (38)$$

v ktorom $[\text{CO}_3^{2-}]$ sa vypočíta zo vzťahu (27) a za $[\text{Ca}^{2+}]$ sa dosadzuje analyticky stanovená aktivita iónov Ca^{2+} .

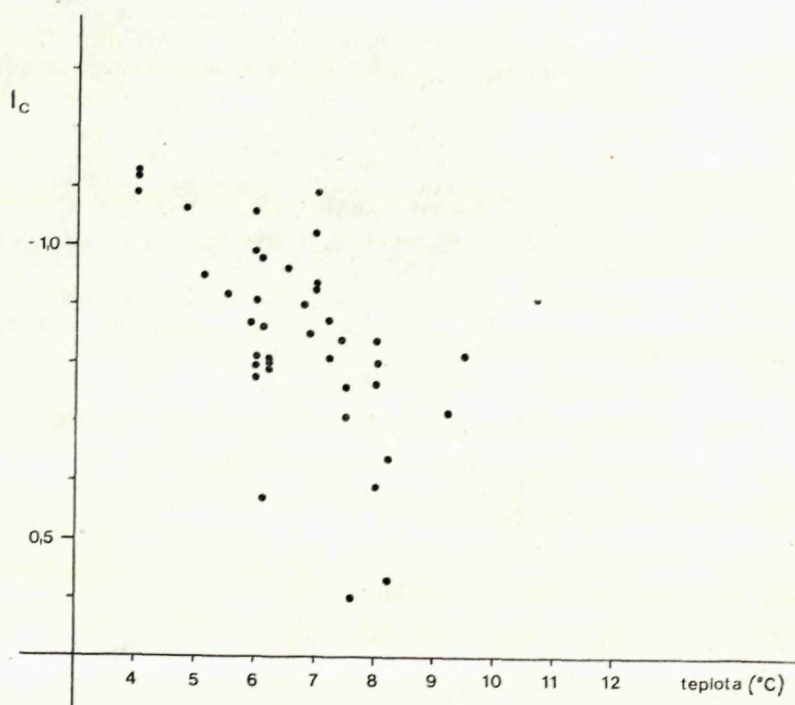
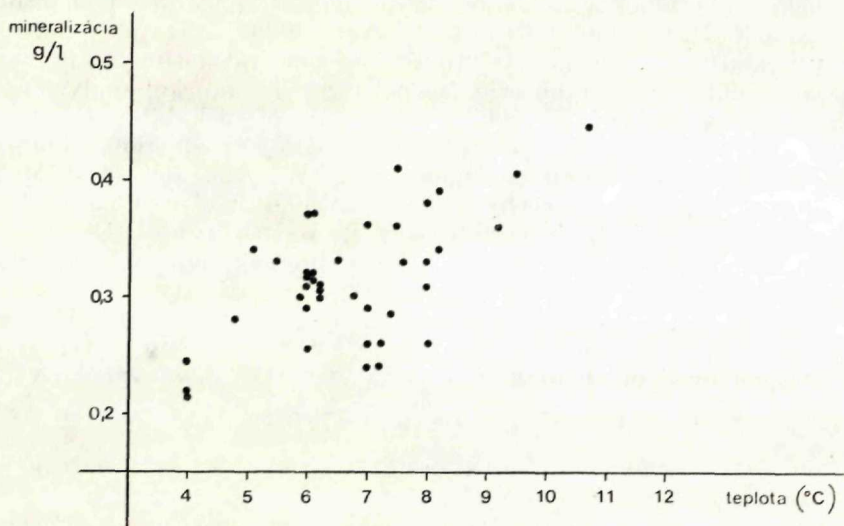
Doteraz vypočítané hodnoty I_c pre podzemné vody mezozoických sérií Západných Karpát (viď napr. S. Gazda 1972 b) ukazujú, že prevažná väčšina týchto vôd je vo vzťahu ku kalcitu výrazne nedosýtená. Táto nedosýtenosť je zrejme podmienená prevažujúcim plytkým a rýchlym krasovým, resp. puklinovo-krasovým obehom týchto vôd, v podmienkach ktorého pri krátkodobom styku vody s horninovým prostredím a jej viac mechanického ako fyzikálno—chemického pôsobenia rozpúšťanie kalcitu nemá možnosť dospieť do štádia rovnovážneho nasýtenia. S rastúcou hĺbkou obehu a tým aj dĺžkou kontaktu vody s horninovým prostredím nedosýtenosť voči kalcitu zákonite klesá. Súčasne pritom vzrastá celková mineralizácia (obr. 3). Minerálne vody mezozoických sérií Západných Karpát, formujúce sa v hĺbkach až dva km často za spolupôsobenia vysokých parciálnych tlakov CO_2 , sú vo vzťahu kalcitu až na ojedinelé výnimky (napr. Veľké Bielice, Belušské Slatiny, Brusno atď) nasýtené, resp. mierne presýtené (O. Franko — S. Gazda — M. Michalíček 1972).

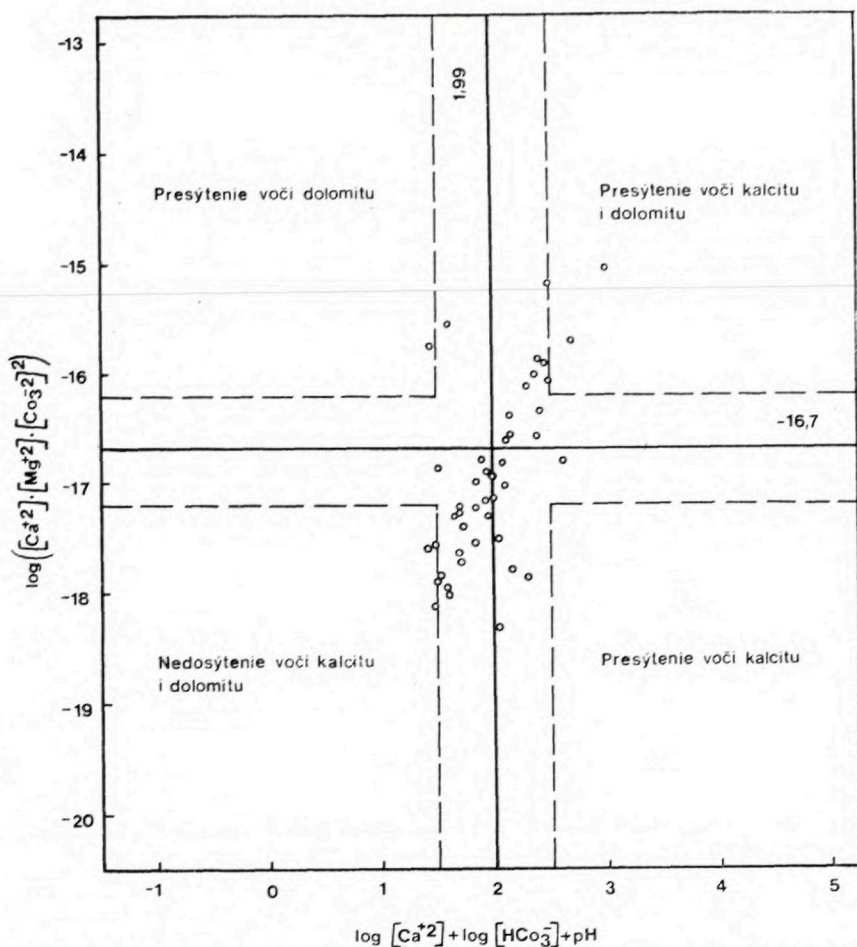
Proces rozpúšťania kalcitu možno vhodne vyjadriť aj reakciami



rovnovážne konštanty ktorých sa vypočítajú podľa vzťahov

$$\begin{aligned} K_{\text{I}} &= K_c \cdot K_2^{-1} & (44) \\ K_{\text{II}} &= K_c \cdot K_1 \cdot K_2^{-1} & (45) \\ K_{\text{III}} &= K_{\text{II}} \cdot K_{\text{H}} & (46) \\ K_{\text{IV}} &= K_c \cdot K_2^{-1} \cdot K_{\text{CO}_2}^{-1} & (47) \\ K_{\text{V}} &= K_c \cdot K_2^{-1} \cdot K_1^{-1} & (48) \end{aligned}$$





Obr. 4 Chemizmus minerálnych vôd mezozoických sérií Záp. Karpát vo vzťahu k rovnovážnej rozpustnosti kalcitu a dolomitu pri 25 °C a 1 at (O. Franko – S. Gazda – M. Michalíček 1972).

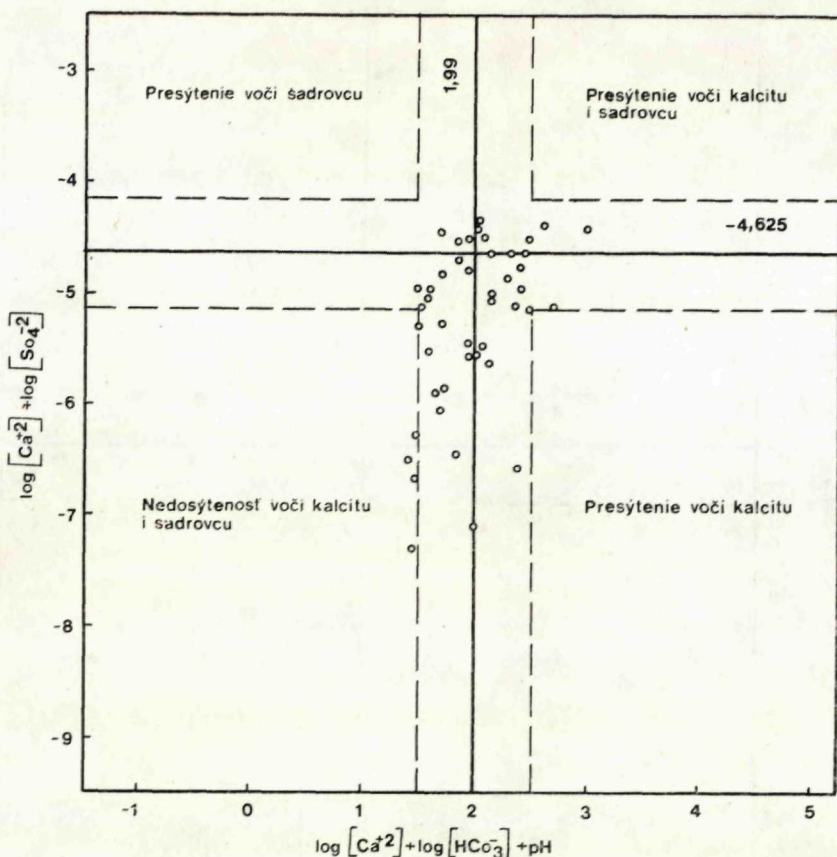
Výhodou vzťahov (39) až (43) v porovnaní so vzťahom (32) je, že vyjadrujú rovnovážnu rozpustnosť kalcitu v priamo analyticky merateľných parametroch. Podľa zákona o aktívnom pôsobení hmoty je rovnovážna konštanta reakcie (39) definovaná vzťahom

$$K_1 = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{HCO}_3^-] / [\text{H}^+] \quad (49)$$

ktorý po logaritmovaní prejde do tvaru

$$\log K_1 = \log [\text{Ca}^{2+}] + \log [\text{HCO}_3^-] + \text{pH} \quad (50)$$

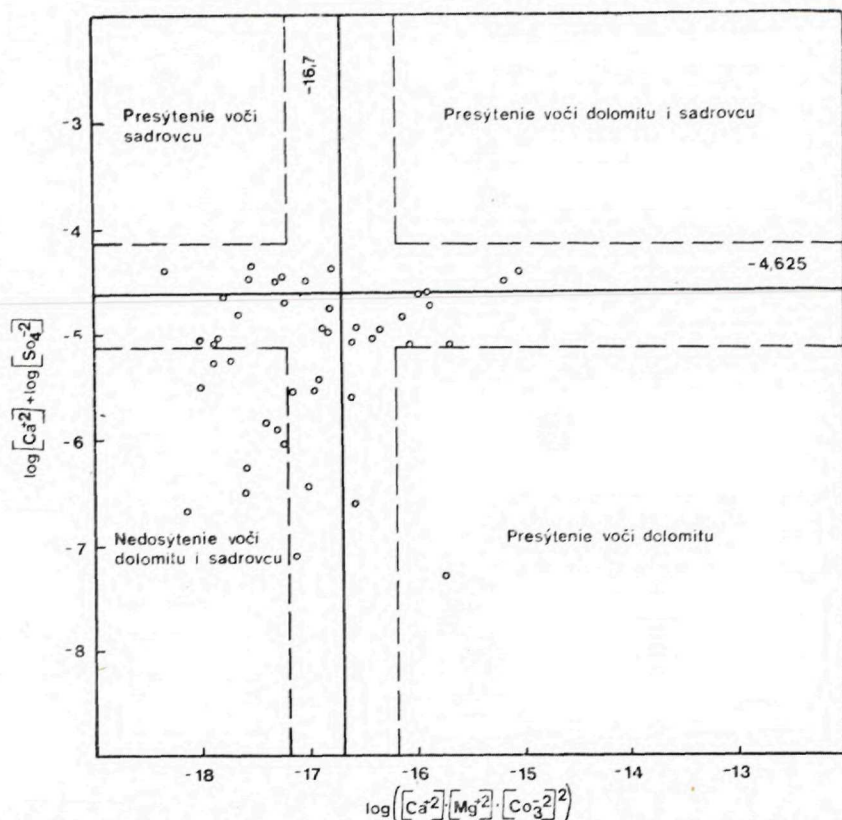
Vzťah (50) sa využíva hlavne pri konštrukcii korelačných rovnovážnych diagramov, vyjadrujúcich stav rovnováhy podzemných vôd vo vzťahu k dvom fázam horninového prostredia ich obehu. Na obr. 4, 5 a 6 je ako príklad



Obr. 5 Chemizmus minerálnych vôd mezozoických sérií Záp. Karpát vo vzťahu k rovnovážnej rozpustnosti kalcitu a sadrovca pri 25 °C a 1 at (O. Franko—S. Gazda—M. Michalíček 1972).

znázornený stav rovnováhy minerálnych vôd mezozoických sérií Západných Karpát vo vzťahu k rovnovážnej rozpustnosti kalcitu a dolomitu, kalcitu a sadrovca, resp. dolomitu a sadrovca (O. Franko—S. Gazda—M. Michalíček 1972). Iným príkladom praktickej aplikácie vzťahu (39) je obr. 7, znázorňujúci stupeň zhody skutočného a rovnovážneho zloženia vybraných karbonátogénnych vôd Západných Karpát.

Vzťah (40) bol použitý W. Stummom—J. J. Morganom (1970) pri štúdiu sezónnych a hĺbkových zmien zloženia jazerných vôd. Nanesením chemického zloženia týchto vôd v súradniciach $\log [Ca^{2+}] \cdot [HCO_3^-]/[H_2CO_3^*]$ — teplota vody bol zistený výrazný vzrast stupňa ich nasýtenia so vzrastom teploty. V povrchovej vrstve jazerných vôd sa stupeň nasýtenia sezónne menil (v lete presýtenie, v zime nedosýtenie), spodné vrstvy vôd boli trvale nedosýtené a čiastočne sa v nich rozpúšťal sedimentujúci kalcit. Predpokladá sa úzka súvislosť týchto zákonitostí s procesmi fotosyntézy a respirácie. K analogickým uzáverom dospel aj J. R. Kramer (1967).



Obr. 6. Chemizmus minerálnych vôd mezozoických sérií Záp. Karpát vo vzťahu k rovnovážnej rozpustnosti dolomitu a sadrovcu pri 25 °C a 1 at (O. Franko—S. Gazda—M. Michalíček 1972).

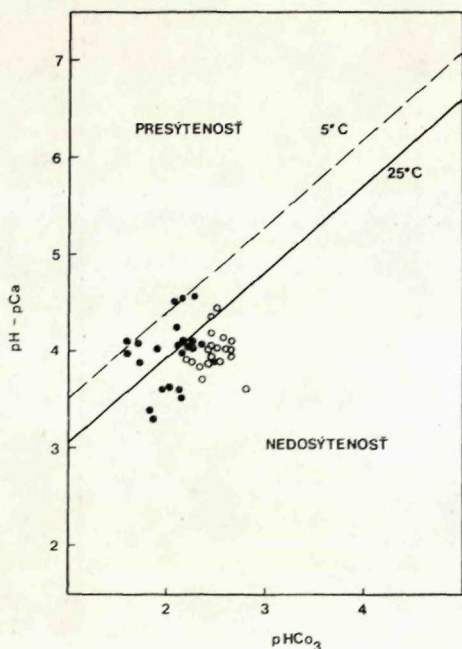
Vzťahy (25) až (29), (33) a (39) až (43) možno aplikovať aj pri štúdiu rovnovážnej rozpustnosti strontianitu, sideritu, magnezitu, nesquehonitu, azuritu, malachitu a ďalších karbonátov. Potrebné hodnoty rovnovážnych konštánt sú k dispozícii v prácach P. Schindlera (1967), H. C. Helgesona (1969), W. Stumma—J. J. Morgana (1970) a G. B. Naumova et al. (1971).

System $\text{CaO—MgO—CO}_2\text{—H}_2\text{O}$

Heterogénnu rovnováhu dolomitu s vodou vyjadruje iónový aktivný produkt

$$K_d = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{Mg}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}]^2 \quad (51)$$

V literatúre publikované hodnoty K_d (pri 25 °C a 1 at), vypočítané z výsledkov experimentálneho štúdia rozpustnosti dolomitu, sa značne rozchádzajú. Jedna skupina autorov (J. R. Kramer 1959, F. Halla et al. 1962, D. Langmuir 1964, R. A. Berner 1967) udáva hodnoty K_d v pomerne úzkom rozmedzí $1 \cdot 10^{-17}$ až $3 \cdot 10^{-17}$, druhá skupina (O. K. Janateva 1955, R. M. Gar-



Obr. 7 Porovnanie skutočného zloženia vybraných karbonátogénnych vôd Záp. Karpát s teoretickým rovnovážnym zložením. Prázdne krúžky reprezentujú plytkopovrchové obeh v mezozoiku Chočského pohoria, plné krúžky niektoré hlbšie obeh v rôznych mezozoických jednotkách Záp. Karpát. Porovnanie je urobené pomocou reakcie $\text{CaCO}_3(\text{s}) + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$.

rels et al. 1960, R. A. Robie in F. Halla 1962) v rozmedzí $1,5 \cdot 10^{-18}$ až $4,7 \cdot 10^{-20}$.

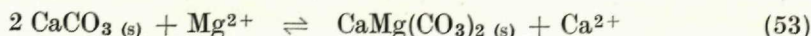
Pretože sa zatiaľ nepodarilo vyraziť dolomit z vodných roztokov pri kontrolovaných atmosferických podmienkach (jedinú výnimku reprezentujú experimenty C. H. Oppenheimer a s roztokom o zložení blízkom morskej vode za spolupôsobenia mikroorganizmov — bližšie viď K. J. Hsu 1967), vo všetkých uvedených experimentoch nebolo možné overiť dosiahnutie rovnovážneho stavu obvyklým spôsobom (vyražaním pevnej fázy z presytených

roztokov). Získané výsledky a na ich základe vypočítané hodnoty K_d reprezentujú teda nerovnovážne stavy systému dolomit — voda s rôznym stupňom priblíženia sa k rovnováhe, pričom bližšie k skutočnosti sú zrejme vyššie hodnoty K_d .

Názorne to potvrdzuje štúdium chemizmu podzemných vôd, ktoré sú v dlhodobjšom styku s kalcitom a dolomitom, takže možno odôvodnene predpokladať ich zrovnováženie s oboma týmito fázami. V podzemných vodách pórovitých dolomitických vápencov Floridy J. K. Hsu (1963) zistil relatívne konštantný pomer aktivít $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ ($0,8 \pm 0,1$), hoci absolútne koncentrácie vápnika a horčíka sa pohybovali v širokom rozmedzí (1 až 10 mmol/l). Vychádzajúc z priemernej hodnoty pomeru $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,78$, zo vzťahu

$$K = K_d/K_c = [\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] \quad (52)$$

kde K je rovnovážna konštanta dolomitizácie kalcitu



a z hodnoty $K_c = 5 \cdot 10^{-9}$ J. K. Hsu (1963) vypočítal hodnotu $K_d = 1,95 \cdot 10^{-17}$. Hodnoty K_d v rozmedzí $1 \cdot 10^{-17}$ až $3 \cdot 10^{-17}$, zistené totožnou metódou, resp. graficko-štatistickým zhotovením chemizmu podzemných vôd rôznych oblastí USA (konštrukcia lineárno-logaritmickeho grafu $I_c - K_d$ s následným výpočtom priemernej hodnoty K_d vôd presytených kalcitom, uvádzajú aj H. D. Holland et al. (1964) a I. Barnes — W. Back (1964). Rovnaké hodnoty pomeru $[\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}]$ ako v podzemných vodách dolo-

mitických vápencov Floridy boli zistené aj v podzemných vodách oblasti Deep Spring Lake v Kalifornii, v povrchových výveroch ktorých sedimentoval dolomit (B. F. Jones 1961).

Na základe uvedených a ďalších skutočností (bližšie viď J. K. Hsu 1967) možno odôvodnene predpokladať, že rovnovážna rozpustnosť dolomitu za atmosferických podmienok je veľmi blízka najvyššej experimentálne stanovenej hodnote K_d ($1 \cdot 10^{-17}$).

Konkrétnym príkladom praktickej hydrogeochemickej aplikácie vzťahu (51) je obr. 8, znázorňujúci stavy nasýtenosti vybraných (obyčajných i minerálnych) karbonátogénnych vôd Západných Karpát vo vzťahu k dolomitu. Plná čiara, reprezentujúca zmeny rovnovážnej rozpustnosti dolomitu s teplotou pri $P = 1$ at, je konštruovaná na základe údajov H. C. Helgesona (1969). Z obrázku je zrejmé, že stupeň nasýtenosti podzemných vôd geneticky viazaných na mezozoické série s približne rovnakým zastúpením vápencov a dolomitov rastie úmerne s hĺbkou ich obehu, t. j. s dĺžkou ich kontaktu s horninovým prostredím. V relatívne plytkých obehoch týchto vôd (do hĺbok cca 300 m) je dosiahnutie rovnováhy s dolomitom prevažne reálne iba v prípadoch, ak obehové cesty sú významnejšie dotované hlbinným CO_2 (plné krúžky).

Systém $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$

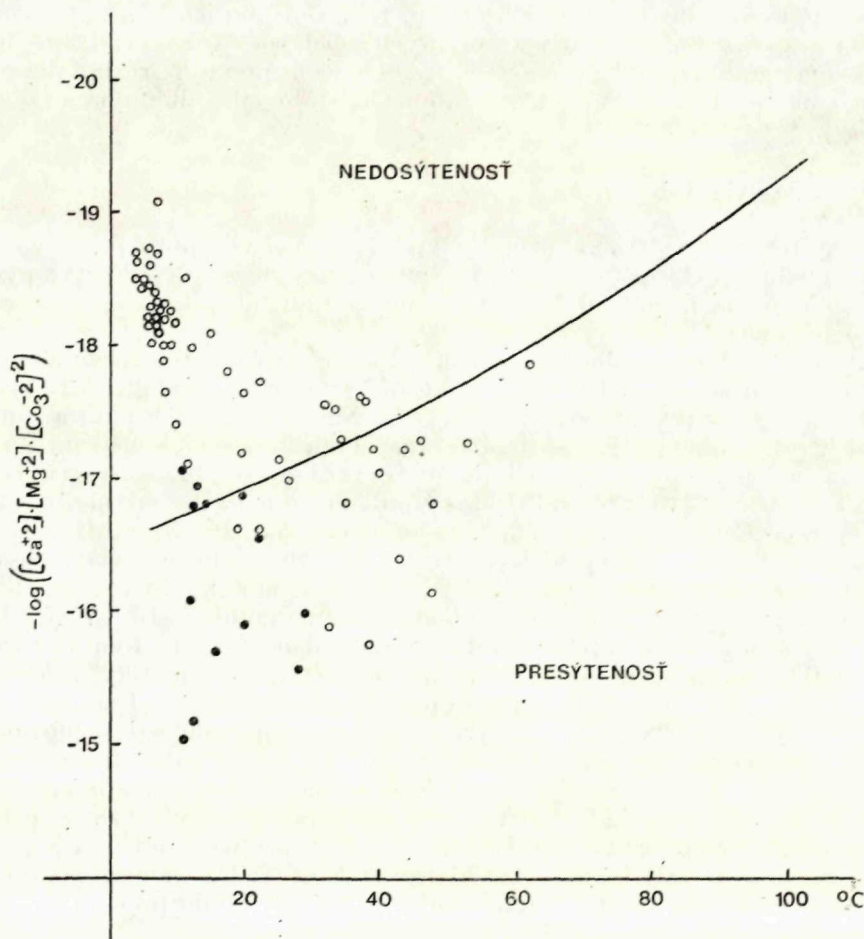
Tento systém charakterizuje prírodné vody, ktoré obsahujú rozpustené železo, sírany a bikarbonáty a sú v styku so sulfidmi železa, hlavne s pyritom a pyrrotinom. Pri oxidácii sa z takýchto vôd môže zrážať limonit, pri zvyšovaní pH i karbonát železa.

V tomto systéme prebiehajú geochemické procesy, ktoré možno vyjadriť jednoduchými stechiometrickými reakciami typu (1) a (4). Pre tieto reakcie platí zákon o aktívnom pôsobení hmoty a Nernstova rovnica, ktoré možno vyjadriť priamkami na Eh — pH diagrame. Podrobný opis konštrukcie tohto diagramu je uvedený v prácach R. M. Garrelsa — Ch. L. Christa (1965), resp. T. Pačesa (1972 b). Každý takýto diagram platí iba pre určité celkové koncentrácie CO_2 a S vo vode s určitou iónovou silou. Hranice medzi roztokom a pevnými fázami závisia od aktivity železa. Ak študovaná voda obsahuje tieto koncentrácie železa a poznáme jej Eh a pH, môžeme ju vyjadriť bodom v diagrame (obr. 9). Z pozície tohto bodu môžeme potom zistiť, ktorý minerál sa môže zrážať a ktorý sa pravdepodobne bude rozpúšťať. Či k tomuto zrážaniu a rozpúšťaniu skutočne dôjde, zistíme iba štúdiom kinetiky príslušných reakcií. Napr. vo vode o pH 6, Eh — 0,15 V a koncentrácii železa cca $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l (t. j. cca 0,28 mg/l) je pyrit stabilný a nebude sa rozpúšťať. Pri zvýšení pH sa pyrit začne rozpúšťať a pri pH 7,5 sa môže z vytvoreného roztoku zrážať FeCO_3 . Zo skúseností však vieme, že ku kryštalizácii sideritu zo studenej vody nedôjde. Príčinou je pomalý priebeh kryštalizácie. Pri zvýšení pH nad 9, resp. pri zvýšení Eh nad — 0,15 V pri pH približne 7 je pravdepodobné, že sa z vody bude zrážať hydroxid železitý. Detailnejšie podrobnosti o použití a vyhodnocovaní takýchto diagramov obsahuje práca T. Pačesa (1966).

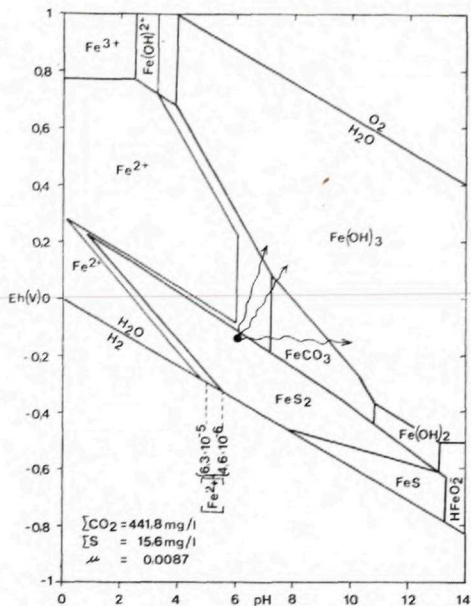
Odchýlky podzemných vôd metamorfítov a granitov Jáchymovska od rovnováhy s hydroxidom železitým sú znázornené na obr. 10 v závislosti od kon-

centrácie sodíka, ktorá je úmerná času, v ktorom tieto vody reagovali s felzickými horninami (T. Pačes 1969). Vody s $I_h \geq 0$ sú nasýtené, resp. presýtené s hydroxidom železitým a možno predpokladať, že sa z nich bude zrážať limonit. Konkrétne výpočtové vzorce pre nerovnovážne indexy I_h resp. I_p sú uvedené v súhrnnej tab. 1.

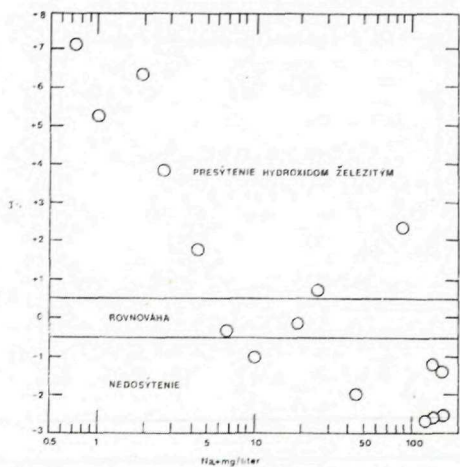
Význam uvedených výpočtov nie je iba teoretický. Má dôležité praktické uplatnenie pri objasňovaní obehových ciest podzemných vôd, pri predpovedaní a prevencii korózie železných materiálov, resp. zaželezňovania studní (I. Barnes—F. E. Clarke 1969). Úspešne boli tieto výpočty použité napr. pri hydrogeologickom prieskume Záp. Pakistanu (F. E. Clarke—I. Barnes 1969), prípadne pri hydrogeologickom výskume Jáchymovskej oblasti (M. Laboutka—T. Pačes 1966).



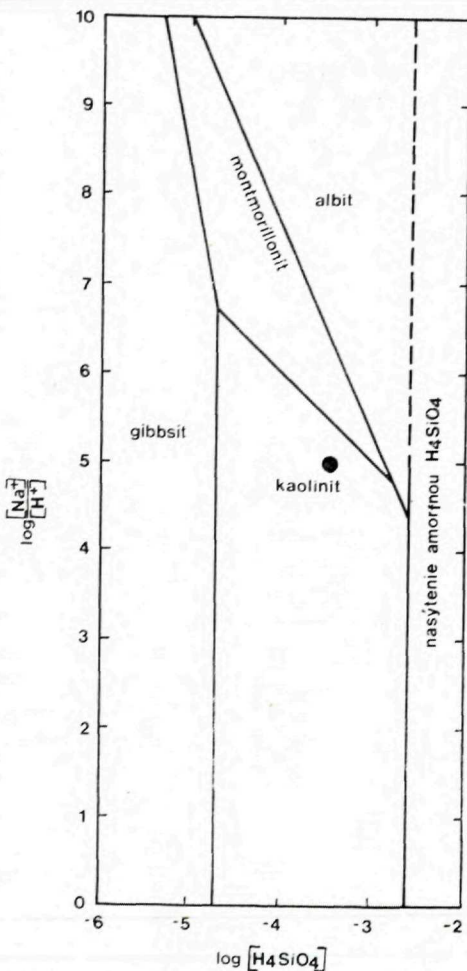
Obr. 8 Chemizmus podzemných vôd mezozoika Záp. Karpát vo vzťahu k rovnovážnej rozpustnosti dolomitu.



Obr. 9 Eh-pH diagram stability systému $\text{Fe}-\text{CO}_2-\text{S}-\text{H}_2\text{O}$ pre $\Sigma\text{CO}_2 = 441,8 \text{ mg/l}$, $\Sigma\text{S} = 15,6 \text{ mg/l}$ a iónovú silu 0,0087 (T. Pačes 1972 b). Šípky označujú zmeny Eh a pH vody (vid text).



Obr. 10 Nerovnováha vôd z Jáchymovskej oblasti s ohľadom na hydroxid železitý. Nerovnovážny index I_h je vzťahovaný ku koncentrácii sodíka, ktorá je mierou doby, počas ktorej voda reagovala s horninou (T. Pačes 1969).

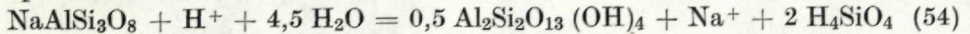


Obr. 11 Diagram stability systému $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ (J. H. Feth et al. 1964 in T. Pačes 1972 b). Bod v poli kaolinitu predstavuje vodu, zloženie ktorej je uvedené v texte.

Systém $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$

Tento systém modeluje jeden z najbežnejších prírodných hydrogeologických systémov, systém zrážkovej vody — silikátové horniny. V priebehu prestupu zrážkových vôd dochádza k hydrolyze živcov a k tvorbe sekundárnych alumosilikátov, hlavne kaolinitu a montmorillonitu. V určitých prípadoch vzniká i gibbsit a amorfný SiO_2 .

Zjednodušene možno tento systém znázorniť aktivitným diagramom, v ktorom premennými sú $\log [\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ a $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$. Tieto premenné vymedzujú v diagrame polia stability albitu, Na-montmorillonitu, kaolinitu, gibbsitu a amorfného SiO_2 (obr. 11). Vodná fáza sa v diagrame neobjavuje, pretože jej zloženie závisí aj na koncentrácii hliníka. Relatívna stabilita uvažovaných pevných fáz nezávisí od koncentrácie hliníka. Hliník je totiž v stechiometrických rovniciach „konzervovaný“ v pevných fázach a jeho aktívna koncentrácia sa v zákone o aktívnom pôsobení hmoty nevyskytuje. Napr. relatívna stabilita medzi albitom a kaolinitom je vyjadrená reakciou



a zákon o aktívnom pôsobení hmoty má tvar

$$\frac{[\text{Na}^+] \cdot [\text{H}_4\text{SiO}_4]^2}{[\text{H}^+]} = K \quad (55)$$

kde $K = 100,046 + 0,00323 T$ (H. C. Helgeson 1969), pričom T je teplota vody v $^\circ\text{C}$. Po logaritmovaní a úprave získame rovnicu priamky v súradniciach $\log [\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ a $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$, ktorá predstavuje hranicu stability medzi kaolinitom a albitom. Všetok hliník je rozdelený medzi albit a kaolinit a hranica relatívnej stability medzi týmito minerálmi od neho nezávisí.

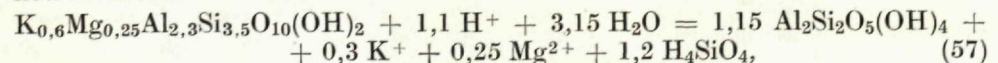
$$\log [\text{Na}^+]/[\text{H}^+] = 0,046 + 0,00323 T - 2 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad (56)$$

Priamka má sklon 2 a úsek na ose $\log [\text{Na}^+]/[\text{H}^+]$ je závislý od teploty a rovná sa logaritmu rovnovážnej konštanty.

Je zrejmé, že úplná konzervácia hliníka je iba teoretický predpoklad a že určité množstvo hliníka sa z horniny rozpúšťa. Absolútna stabilita minerálov tohto systému bude preto závislá od koncentrácie rozpusteného hliníka. Ďalšou nevýhodou uvedeného stabilitného diagramu je, že znázorňuje iba vzťahy medzi určitými fázami, zatiaľ čo ďalšie fázy, ktorých relatívna i absolútna stabilita závisí od iných aktivít než sú aktivity diagramu, nemôžu byť zobrazené. Pritom tieto fázy môžu byť pri danom chemickom zložení vody termodynamicky stabilnejšie ako fázy zahrnuté v diagrame. Napr. v alkalickéj vode (pH 8,7 t. j. $[\text{H}^+] = 2 \cdot 10^{-9}$) o zložení:

Na^+ 4,6 mg/l	t. j. $[\text{Na}^+] \cong 2 \cdot 10^{-4}$
K^+ 25,0 mg/l	t. j. $[\text{K}^+] \cong 6,3 \cdot 10^{-4}$
Mg^{2+} 195,0 mg/l	t. j. $[\text{Mg}^{2+}] \cong 8 \cdot 10^{-3}$
H_4SiO_4 30,5 mg/l	t. j. $[\text{H}_4\text{SiO}_4] \cong 3,2 \cdot 10^{-4}$

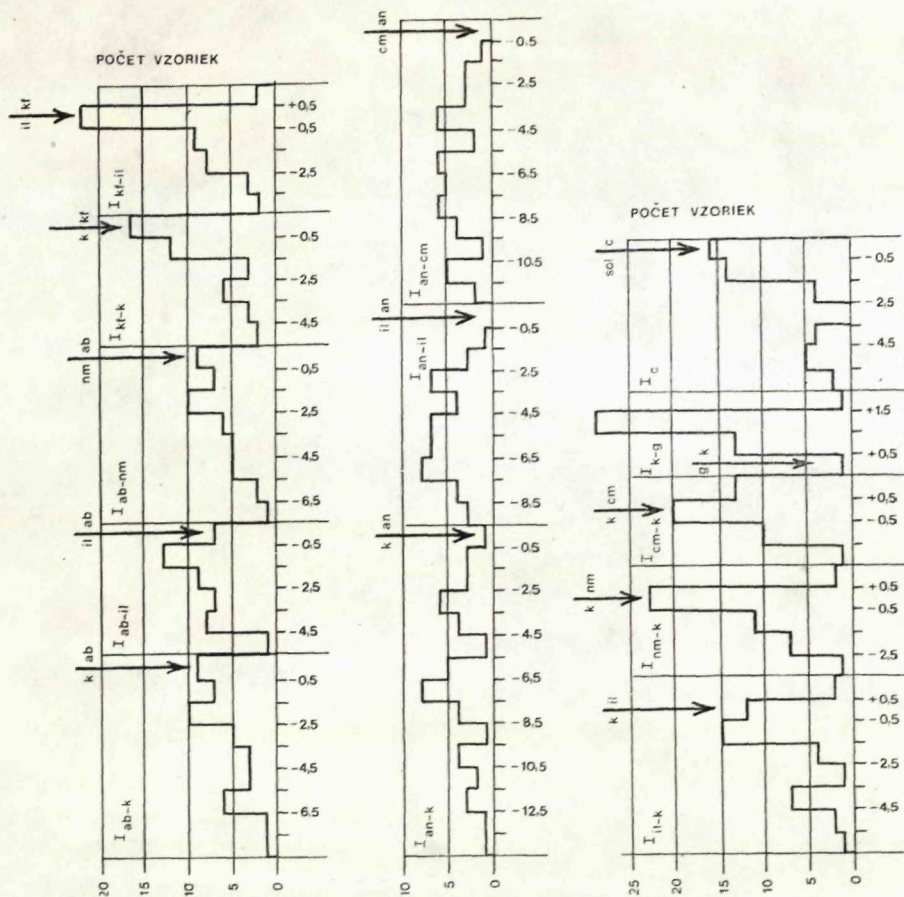
je podľa diagramu na obr. 11 stabilnou fázou kaolinit. Ak však študujeme termodynamickú stabilitu medzi kaolinitom a illitom, vyjadrenú stechiometrickou rovnicou



Tabuľka 1

Rovnice výpočtu nerovnovážnych indexov typu I_a , I_j a $I_{a-\beta}$ pre chemické reakcie $a \rightleftharpoons$ roztok, $\beta \rightleftharpoons$ roztok a $a \rightleftharpoons \beta +$ roztok, kde a je primárny minerál a β je sekundárny minerál

pevná fáza α a/resp. β	chemická reakcia s vodou	rovnice pre I_a , I_j resp. $I_{a-\beta}$ pri teplote T v °C resp. pri teplote 25 °C ak teplotná závislosť reakcie nie je známa
albit (nizký)	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 4\text{H}^+ + 4\text{H}_2\text{O}$ $= \text{Na}^+ + \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_4\text{SiO}_4$	$I_{ab} = \log a_{\text{Na}^+} + \log a_{\text{Al}^{3+}} +$ $+ 3 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 4 \text{pH} -$ $- [3,94 - 0,038(T - 25)]$
kaolinit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 6\text{H}^+$ $= 2\text{Al}^{3+} + 2\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	$I_k = 2 \log a_{\text{Al}^{3+}} + 2 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$ $+ 6 \text{pH} - [7,63 - 0,0823(T - 25)]$
gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ $= \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$I_g = \log a_{\text{Al}^{3+}} + 3 \text{pH} -$ $- [7,96 - 0,025(T - 25)]$
amorfný hydroxid hlinitý	$\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$ $= \text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$	$I_{aa} = \log a_{\text{Al}^{3+}} + 3 \text{pH} - 9,7$
amorfný kyslíčnik kremičitý	$\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4$	$I_s = \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} -$ $- [-0,09 - 779/(273,15 + T)]$
albit, kaolinit	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 4,5\text{H}_2\text{O}$ $= 0,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Na}^+ +$ $+ 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$I_{ab-k} = \log a_{\text{Na}^+} + 2 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} +$ $+ \text{pH} - (0,046 + 0,00323 T)$
mikroklin, kaolinit	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + \text{H}^+ + 4,5\text{H}_2\text{O}$ $= 0,5\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{K}^+ +$ $+ 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$I_{kf-k} = \log a_{\text{K}^+} + 2 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} +$ $+ \text{pH} - (0,01629 T - 2,931)$
anortit, kaolinit	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$ $= \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+}$	$I_{an-k} = \log a_{\text{Ca}^{2+}} + \text{pH} - (18,84 -$ $- 0,07114 T)$
illit, kaolinit	$\text{K}_{0,6}\text{Mg}_{0,25}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 +$ $+ 1,1\text{H}^+ + 3,15\text{H}_2\text{O} =$ $= 1,15\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 0,3\text{K}^+ +$ $+ 0,24\text{Mg}^{2+} + 1,2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$I_{ii-k} = 0,6 \log a_{\text{K}^+} + 0,25 \log a_{\text{Mg}^{2+}} +$ $+ 1,2 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} + 1,1 \text{pH} -$ $- (1,692 - 0,005086 T)$
Ca montmo- rillonit, kaolinit	$[6\text{Ca}_{0,167}\text{Al}_{2,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 +$ $+ 2\text{H}^+ + 23\text{H}_2\text{O} =$ $= 7\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + \text{Ca}^{2+} +$ $+ 8\text{H}_4\text{SiO}_4]/6$	$I_{cm-k} = [\log a_{\text{Ca}^{2+}} + 8 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} +$ $+ 2 \text{pH} - (0,01143 T -$ $- 16,6)]/6$
kaolinit, gibbsit	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 + 5\text{H}_2\text{O} +$ $+ 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 2\text{H}_4\text{SiO}_4$	$I_{k-g} = 2 \log a_{\text{H}_4\text{SiO}_4} - (0,02 T -$ $- 8,79)$
kalcit	$\text{CaCO}_3 + \text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^-$	$I_c = \log a_{\text{Ca}^{2+}} + \log a_{\text{HCO}_3^-} + \text{pH} +$ $+ 2,61 - 2,94 \cdot 10^{-2} T +$ $+ 8,95 \cdot 10^{-5} T^2$
hydroxid železitý	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ = \text{Fe}^{2+} +$ $+ 3\text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$I_h = \log a_{\text{Fe}^{2+}} + 3 \text{pH} + 3,397 +$ $+ \frac{5035,37 \text{ Eh} - 6320,96}{(273,15 + T)}$
pyrit	$\text{FeS}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4^{2-} + \text{Fe}^{2+} +$ $+ 16\text{H}^+ + 14\text{e}^-$	$I_p = \log a_{\text{Fe}^{2+}} + 2 \log a_{\text{SO}_4^{2-}} -$ $- 16 \text{pH} - 11,60 -$ $- \frac{70449,50 \text{ Eh} - 29295,38}{(273,15 + T)}$



Obr. 12 Distribúcia nerovnovážnych indexov pre reakcie, ktoré môžu prebiehať medzi vodou a felzickými horninami (T. Pačes 1972 c). Šípky znamenajú „rovnovážny“ stĺpec $-0,5 < I < +0,5$, v ktorom možno ešte vody považovať za produkt ustálenia rovnováhy medzi dvoma fázami.

zistíme, že v skutočnosti je stabilnou fázou illit. Táto skutočnosť je vyjadrená explicitne, ak vypočítame nerovnovážny index pre rovnicu (57).

$$I_{il-k} = 0,6 \log [K^+] + 0,25 \log [Mg^{2+}] + 1,2 \log [H_4SiO_4] + 1,1 \text{ pH} - (1,692 - 0,005086 T) \quad (58)$$

V rovnici (58) je rovnovážna konštanta vypočítaná z údajov H. C. Helgesona (1969). Po dosadení logaritmov aktivít zistených v uvedenej vode, ktorá má teplotu 10 °C, dostaneme hodnotu $I_{il-k} = +1,3$. Pretože $I > 0$, reakcia (57) bude mať tendenciu prebiehať doľava, v dôsledku čoho v danej vode bude illit stabilnou a kaolinit nestabilnou fázou.

Pri podrobnej termodynamicknej analýze prírodného systému je teda potrebné vypočítať nerovnovážne indexy pre všetky reakcie, ktoré môžu medzi jednotlivými fázami prebiehať a porovnaním týchto indexov zistiť najstabilnejšiu fázu.

Týmto spôsobom bola urobená analýza systému voda — fylit — CO₂ (T. Pačes 1970) a voda — žula — CO₂ (T. Pačes 1972 c). Nerovnovážne indexy pre reakcie medzi albitom (ab), ortoklasom (kf), anortitom (am), kaolinitom (k), illitom (il), Na-resp. Camontmorillonitom (nm, cm), gibbsitom (g), a amorfným SiO₂ (s), vypočítané z chemického zloženia 44 vôd žúl Českého masívu a Sierry Nevady, sú uvedené v histogramoch na obr. 12. Vzorce pre výpočet prevažnej väčšiny uvedených nerovnovážnych indexov sú zhrnuté v tab. 1. Šípky na histogramoch označujú rovnovážny stav. Skratky pevných fáz vedľa šípok označujú, ktorá z fáz je stabilná v oblasti pozitívnych hodnôt indexov. Zo získaných výsledkov vyplýva, že iba malá časť študovaných vôd zodpovedá rovnovážnemu stavu medzi bežnými primárnymi a sekundárnymi minerálmi felziických hornín. Takmer vo všetkých prípadoch (okrem K-živca) boli primárne alumosilikáty vo vodách termodynamicky nestabilné, zatiaľ čo sekundárne minerály boli stabilné. Väčšina vôd zodpovedala rovnováhe medzi Na — a Ca — montmorillonitom a kaolinitom. Gibbsit bol vo vzťahu ku kaolinitu nestabilnou fázou.

Podrobná analýza takýchto výpočtov slúži k objasneniu úlohy jednotlivých fyzikálno-chemických procesov, resp. minerálov horninového prostredia pri tvorbe chemizmu prírodných vôd, čo prispieva k exaktejším poznaniu ich celkovej genézy.

Záver

Pri štúdiu chemického zloženia prírodných vôd pomocou izobaricko-izotermických rovnovážnych modelov je treba mať vždy na pamäti, že tieto modely sú iba zjednodušeným obrazom prírodnej skutočnosti. Toto konštatovanie v plnej miere platí i vtedy, ak túto prírodnú skutočnosť, t. j. rôzne typy prírodných vôd geologicky, mineralogicky, chemicky a hydrogeologicky dobre poznáme a máme potrebné fyzikálno-chemické vedomosti, resp. skúsenosti z ich praktickej aplikácie.

Porovnajme napr. reálny systém podzemných vôd vápencovodolomitických komplexov mezozoika s jeho termodynamickým modelom — uzavretým systémom CaO—(MgO)—CO₂—H₂O. Kvantitatívne definovanie tohto modelu (termodynamické vlastnosti jednotlivých zložiek, rovnovážne konštanty jednotlivých reakcií a ich zmeny s teplotou, prípadne tlakom) je založené na výsledkoch laboratórnych experimentov, pri ktorých za presne definovaných PT — podmienok pracujeme s čistou vodou, čistým kalcitom, resp. dolomitom a určitým parciálnym tlakom čistého CO₂. Celý systém je pritom exaktne termodynamicky ohraničený (uzavretá reakčná nádoba) a v klude. V takomto systéme sa bude kalcit, resp. dolomit postupne rozpúšťať a po určitej dobe vznikne pravý roztok, obsahujúci iba ióny Ca²⁺, Mg²⁺, HCO₃⁻, CO₃²⁻, H⁺ a OH⁻ (v malej miere aj ich vzájomné komplexy), prípadne molekuly CO₂ a H₂CO₃, ktorý bude s kalcitom alebo dolomitom v pravej chemickej rovnováhe. Naproti tomu v konkrétnych podmienkach obehu podzemných vôd v mezozoických karbonátoch dostávajú sa infiltrujúce zrážkové vody do styku nielen s kalcitom alebo dolomitom, ale aj s variabilnými (v jednotlivých typoch vápencov alebo dolomitov) podielmi sadrovca (anhydritu), silikátových minerálov (autigénne živce, glaukonit, ílové minerály)

rôznych organických látok, pyritu, rôznych foriem SiO_2 a akcesorických minerálov (celestýn, strontianit, siderit atď.). Navyiac treba vziať do úvahy, že prírodné vápence vždy obsahujú rôzny podiel MgCO_3 , resp. iných izomorfných prímiesí (Sr, Mn, Fe), ktoré významne ovplyvňujú stabilitu ich mriežky a tým aj rozpustnosť (v porovnaní s čistým kalcitom) a že v niektorých typoch obehov v mezozoiku môžu sa zrážkové vody dostávať do kontaktu i s aragonitom, ktorého geologicky významná dlhodobá metastabilná existencia vedľa kalcitu nie je zriedkavosťou. Tiež prírodné dolomity sú iba zriedkavo stechiometrické a štruktúrne dokonale usporiadané. Prevažne ide o tzv. protodolomity s rôznym stupňom neusporiadanosti štruktúry a nestechiometricity chemického zloženia a tým aj s rôznou rozpustnosťou.

Východisková kvapalná fáza systému (zrážkové vody) nie je čistou vodou, ale zriedeným vodným roztokom rôzneho zloženia, s rôznym obsahom rozpustených atmosferických plynov a s mineralizáciou často nad 0,1 g/l. Pred svojím vstupom do vápencovo-dolomitických komplexov prichádzajú tieto vody do styku s pôdnym pokryvom, kde v závislosti od zloženia pôdnej atmosféry, obsahu organických látok, mineralogického zloženia a mikrobiologickej aktivity (miestami sa významne uplatňuje aj antropogenný faktor) sa rôzne výrazne chemicky metamorfujú. Pri vlastnom obehu týchto vôd vo vápencovo-dolomitických komplexoch výrazne kolíše rýchlosť prúdenia, mení sa i jeho charakter, ako aj PT podmienky.

Z uvedeného porovnania reálneho a modelového systému je zrejмый značný stupeň zjednodušenia prírodnej skutočnosti. Opísaný prírodný systém je totiž typickým otvoreným, resp. prietochným systémom, charakterizovaným tokmi hmoty a energie na svojich hraniciach. Pre takéto systémy stav termodynamickej rovnováhy, predpokladaný pri aplikácii izobaricko-izotermického modelu, je prijateľným priblížením iba v prípade, ak toky reakčných činidiel a produktov medzi systémom a jeho okolím sú dostatočne pomalé v porovnaní s rýchlosťami v ňom prebiehajúcich chemických reakcií. U prevažnej väčšiny reálnych systémov prírodných vôd nie je táto podmienka splnená. Určitú výnimku predstavujú iba väčšie moria a oceány, niektoré sladkovodné bazény (napr. Great Lakes v USA) a hydrogeologické štruktúry so stagnujúcim režimom podzemných vôd alebo iba s nepatrnou vodnou výmenou, u ktorých možno predpokladať ustálenie stavu blízkeho k stavu chemickej rovnováhy pre celý rad soľiek (sodík, draslík, horčík, vápnik, chloridy, sírany, fluoridy a karbonáty). Prakticky vo všetkých systémoch prírodných vôd môžu však občas existovať určité časti, resp. prostredia, v ktorých sa na fázovom rozhraní sediment — voda môžu ustáliť lokálne rovnováhy pre určité, hlavne rýchlo reagujúce látky, resp. fázy. Iné lokálne prostredia prírodných vôd ako napr. fotosynteticky aktívne povrchové vrstvy prakticky všetkých jazier a oceánov, resp. biologicky aktívne časti systému pôda — voda, sú naproti tomu výrazne vzdialené od rovnovážneho stavu.

Otvorené prírodné systémy, u ktorých nemenným stavom v čase je tzv. stacionárny vzťah (stav minimálnej produkcie entropie, zhodnej s vonkajšími nátlakmi na systém), možno opísať pomocou tzv. dynamických modelov, vychádzajúcich z teórie chemických reaktorov (K. Denbigh 1965, J. J. Morgan 1967). Z hydrogeochemického hľadiska sú tieto modely vhodné hlavne pre štúdium priestorovej distribúcie chemických zložiek v rôznych typoch prírodných vôd. Charakteristickým príkladom je napr. model distribúcie síranov

vo vode recentných morských sedimentov (R. A. Berner 1964), model distribúcie fosforu v morskej vode (G. A. Riley 1951) a modely rôznych nestálych zložiek v estuáriách (D. J. O'Connor 1965). Konštrukcia takýchto modelov vyžaduje však detailné informácie o prietokoch hmoty a energie v modelovanom systéme, o rýchlostiach chemických reakcií, ktoré v ňom prebiehajú, o difúzii a ostatných procesoch transportu, resp. miešania a o priamych i nepriamych chemických vplyvoch biosféry.

Zmyslom uvedenej diskusie bolo zdôrazniť nevyhnutnosť dôsledného rešpektovania charakteristických vlastností a špecifik reálnych systémov, resp. subsystémov prírodných vôd pri ich termodynamickej analýze. Spolahľivosť získaných výsledkov totiž v rozhodujúcej miere závisí od presnosti, s akou termodynamický model, ktorý analyzujeme, zodpovedá prírodnej skutočnosti.

I keď termodynamické modely iba približne opisujú prírodné skutočnosti, ich užitočnosť a celkový prínos je nesporný. Spočíva jednak v tom, že z týchto modelov vyplývajú exaktné zákonitosti, ktoré zodpovedajú empiricky zisteným vzťahom v prírode, jednak v tom, že umožňujú zistiť odchýlky prírodných systémov od týchto zákonitostí. Kritická analýza týchto odchýlok je podnetom pre ďalší výskum, ktorý v konečných dôsledkoch vedie ku komplexnejšiemu poznaniu prírodnej skutočnosti.

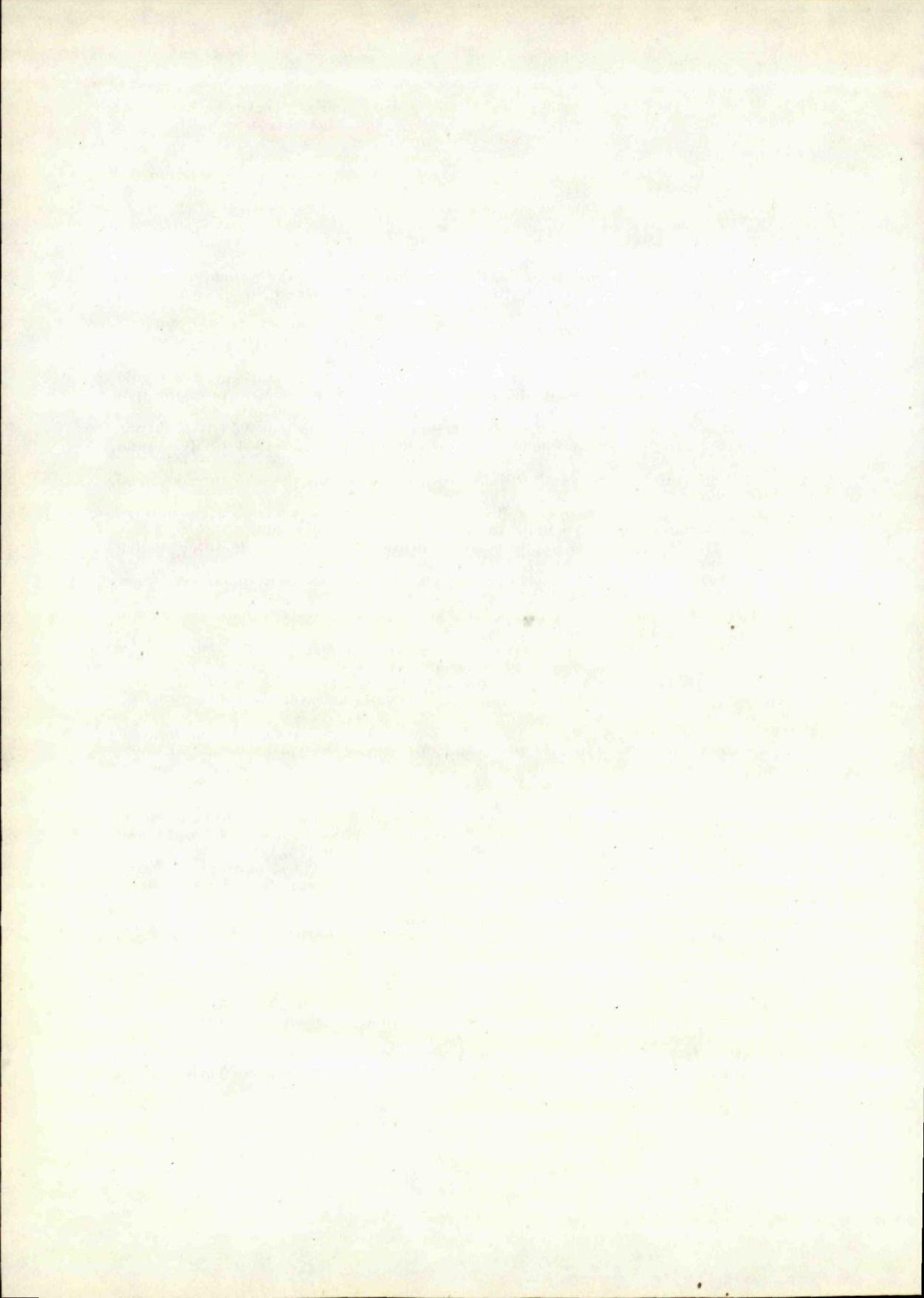
V závere považujeme za potrebné zdôrazniť ešte jednu závažnú skutočnosť. Nemá zmysel robiť zložité rovnovážne výpočty a pokúšať sa ich objektívne interpretovať, ak východiskové analytické podklady nie sú reprezentatívne. Máme tu hlavne na mysli známu nestabilitu chemického zloženia prírodných vôd a z nej vyplývajúcu nevyhnutnosť priameho terénneho merania pH, resp. Eh, stanovenia bikarbonátov, resp. CO₂ a vhodnej fixácie všetkých ostatných nestálych zložiek.

Literatúra

- AKIN, G. W.—LAGERWERFF, J. V. 1965: Calcium carbonate equilibria in solutions open to the air. *Geochim. cosmochim. Acta* 29, 343—360.
- BACK, W. 1961: Calcium carbonate saturation in ground water from routine analyses. *Geol. Survey Water Supply Paper*, 1535 — D.
- BARNES, I. 1964: Geochemistry of Birch Creek Inyo County, California, a travertine depositing creek in a arid climate, *Geochim. cosmochim. Acta*, 29, 85—112.
- BARNES, I.—BACK, W. 1964: Dolomite solubility in ground water. *U. S. Geol. Survey Prof. Papers* 475 — D.
- BARNES, I.—CLARKE, F. E. 1969: Chemical properties of ground water and their corrosion and encrustation effects on wells. *Geol. Surv. Prof. Paper* 498 — D, pp. 58.
- BERNER, R. A. 1964: An idealised model of dissolved sulfate distribution in recent sediments. *Geochim. cosmochim. Acta*, 28, 1497.
- BERNER, R. A. 1967: Comparative dissolution characteristics of carbonate minerals in the presence and absence of aqueous magnesium ion. *Am. J. Sci.*, 265, 45—70.
- BRDIČKA, R. 1952: *Základy fyzikální chemie. Přírodovědecké vydavatelství, Praha*, 703 str.
- CARO, P. 1965: La chimie du gaz carbonique et des carbonates et les phénomènes hydrogéologiques karstiques. *Chronique d'Hydrogéologie*, N. 7.
- CLARKE, F. E.—BARNES I. 1969: Evaluation and control of corrosion and encrustation in tube wells of the Indus Plains, West Pakistan. *Geol. Surv. Water — Supply Paper* 1608 — L, 63 str.
- DEFFÈYES, K. J. 1965: Carbonate equilibria: A graphic and algebraic approach, *Limnol. Oceanog.*, 10, 412.

- DENBIGH, K. G. 1965: Základy chemické termodynamiky (preklad z angl.), SNTL Praha, 563 str.
- DENBIGH, K. G. 1965: Chemical reactor theory. Cambridge University Press, Cambridge.
- ELLIS, A. J. 1970: Quantitative interpretation of chemical characteristics of hydrothermal systems, U. N. Symp. Development Utilization Geothermal Resources, Pisa.
- FRANKO, O.—GAZDA, S.—MICHALÍČEK, M. 1972: Správa o základnom hydrogeologickom výskume minerálnych vôd Záp. Karpát v r. 1966—1970. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.
- GARRELS, R. M. 1960: Mineral equilibria at low temperature and pressure. Harper Brothers, N. York, 254 str.
- GARRELS, R. M.—CHRIST, Ch. L. 1965: Solutions, minerals, and equilibria. Harper and Row, New York, 450 str.
- GARRELS, R. M.—MACKENZIE, F. T. 1967: Origin of the chemical compositions of some springs and lakes, in: Equilibrium concepts in natural water systems. 222—242. Advances in Chemistry Series 67, Am. Chem. Society, Washington.
- GARRELS, R. M.—THOMPSON, M. E. 1962: A chemical model for sea water at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci., 260, 57—66.
- GARRELS, R. M.—THOMPSON, M. E.—SIEVER, R. 1960: Stability of some carbonates at 25 °C and one atmosphere total pressure. Am. J. Sci., 258, 402—481.
- GAZDA, S. 1965: Rozpúšťacia schopnosť vody a jej význam pre tvorbu chemizmu podzemných vôd a roztokov. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.
- GAZDA, S. 1972 a: Hydrogeochemické pomery neovulkanitov Slanského pohoria. Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.
- GAZDA, S. 1972 b: Náčrt hydrogeochemických pomerov mezozoika Chočského pohoria, Manuskript-archív GÚDŠ, Bratislava.
- GIRARD, R. 1962: Action des sels sur l'équilibre des eaux calcaires. La tribune de CEBEDEAUX, n. 223—224, 300—313.
- HALLA, F. 1962: The free energy of the formation of dolomite from its carbonate components, Sedimentology, 1, 191—199.
- HALLA, F.—CHILINGAR, G. V.—BISSELL, H. J. 1962: Thermodynamic studies on dolomite formation and their geologic implications: an interim report, Sedimentology, 1, 296—303.
- HELGESEN, H. C. 1969: Thermodynamics of hydrothermal systems at elevated temperatures and pressures. Amer. Journal of Sci., 267, 729—804.
- HEM, J. D. 1960: Chemical equilibrium diagrams for ground water systems. Bull. Int. Assoc. Sci. Hydrology, 19, 45—51.
- HEM, J. D. 1961: Calculation and use of ion activity. U. S. Geol. Survey Water Supply Paper 1535-C.
- HOLLAND, H. D. 1965: The history of the ocean water and its effect on the chemistry of the atmosphere, Proc. Nat. Acad. Sci., 53, 1173.
- HOLLAND, H. D.—KIRSIPU, T. V.—HUEBNER, J. S.—OXBOUGH, V. M. 1964: On some aspects of the chemical evolution of cave waters, J. Geol., 72, 36—67.
- HÖNIG, H. E. 1963: Physikochemische Grundlagen der Speisewasser Chemie, W. Classen, Essen.
- HSU, K. J. 1963: Solubility of dolomite and composition of Florida ground waters, J. Hydrology, 1, 288—310.
- HSU, K. J. 1967: Chemistry of dolomite formation, in: Chilingar, G. V.—Bissell, H. J.—Fairbridge, R. W., eds., Carbonate rocks, Elsevier, N. York, str. 170—191.
- JANATJEVA, O. K. 1955: Rastvorimost' v sisteme CaCO_3 — MgCO_3 — H_2O pri rozličných temperaturach i davlenijach CO_2 , Ž. prikl. chemii, 25, 217—234.
- JONES, B. F. 1961: The hydrology and mineralogy of Deep Spring Lake, California, Geol. Survey Prof. Paper 424—B, pp. 199—202.
- KARPOV, I. K.—KAŠIK, S. A.—PAMPURA, V. D. 1968: Konstanty vesčestv dlja termodynamičeskich rasčetov v geochimii i petrologii. Izd. Nauka, Moskva, 142 str.
- KLOTZ, I. M. 1964: Chemical thermodynamics. Rev. ed., W. A. Benjamin, N. York.
- KRAMER, J. R. 1959: Correction of some earlier data on calcite and dolomite in sea water, J. Sed. Petrol., 29, 465—467.
- KRAMER, J. R. 1965: History of sea water. Constant temperature—pressure equilibrium models compared to liquid inclusion analyses. Geochim. cosmochim. Acta, 29, 921.

- KRAMER, J. R. 1967: Equilibrium models and composition of the Great Lakes, in: Equilibrium concepts in natural water systems, pp. 243–254. *Advances in Chemistry Series No. 67*, Am. Chem. Society, Washington.
- KVASNICA, J. 1965: *Termodynamika*, SNTL, Praha, 394 str.
- LABOUTKA, M.—PAČES, T. 1966: Hydrogeologie a geochemie vod jáchymovské oblasti, *Sb. Geol. Věd, Ř. HIG, č. 4*, 59–112.
- LANGMUIR, D. 1964: Stability of carbonates in the system $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$. PhD thesis, Harvard Univ., Cambridge, Mass.
- LERMAN, A. 1967: Model of chemical evolution of a chloride lake—the Dead Sea. *Geochim. Cosmochim. Acta* 31, 2309–2330.
- MORGAN, J. J. 1967: Applications and limitations of chemical thermodynamics in natural water systems, pp. 1–29. *Advances in Chemistry Series No. 67*. Am. Chem. Society, Washington.
- MÜNSTER, A. 1969: *Chemische thermodynamik*. Akademie — Verlag, Berlin, 295 str.
- NAUMOV, G. B.—RYŽENKO, B. N.—CHODAKOVSKIJ, I. L. 1971: *Spravočnik termodynamických veličin (dlja geologov)*. Atomizdat, Moskva.
- O'CONNOR, D. J. 1965: *Proc. Am. Soc. Civ. Eng.*, 91, SAI, 23 (in: Morgan, J. J. 1967).
- OWEN, B. B.—BRINKLEY, S. R. Jr. 1941: Calculation of the effect of pressure upon ionic equilibria in pure water and salt solutions. *Chem. Rev.*, 29, 461–474.
- PAČES, T. 1964: Základní jednotky koncentrace iontů a význam iontové síly a aktivitních koeficientů v hydrogeochemii. *Hydrogeologická ročenka 1964 ČSMG Praha*, 111–125.
- PAČES, T. 1966: Chování železa v přírodních vodách. *Hydrogeologická ročenka 1966*, str. 91–96.
- PAČES, T. 1969: Chemical equilibria and zoning of subsurface water from Jáchymov ore deposit, Czechoslovakia. *Geochim. cosmochim. Acta*, 33, 591–609.
- PAČES, T. 1970: Apparent nonequilibria in a silicate rock — CO_2 rich water system. *Čas. Mineral. Geol. sv. 15*, str. 87–100.
- PAČES, T. 1972 a: Fyzikálně — chemické základy geochemie přírodních vod. *Sbor. geol. Věd, Ř. HIG, sv. 10*, str. 73–137.
- PAČES, T. 1972 b: Chemické rovnováhy v přírodním systému voda — hornina — atmosféra. *Knihovna ÚÚG, Praha, sv. 43*, 193 str.
- PAČES, T. 1972 c: Chemical characteristics and equilibration in natural water — felsic rock — CO_2 system. *Geochim. cosmochim. Acta sv. 36*, str. 217–240.
- RILEY, G. A. 1951; *Bull. Bingham. Oceanogr. Coll.*, 13, 1 (in Morgan, J. J. 1967).
- ROBERSON, C. E. 1964: Carbonate equilibria in selected natural waters. *Am. J. Sci.*, 262, 56–65.
- ROBIE, R. A.—WALDBAUM, D. R. 1968: Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298, 10 °K and one atmosphere pressure and at higher temperatures. *Geol. Survey Bull.* 1259.
- ROBINSON, R. A.—STOKES, R. H. 1959: *Electrolyte solutions*. Academic Press., N. York, kap. 3, appendix 8.3 and 8.5.
- SEGNIT, E. R.—HOLLAND, H. D.—BISCARDI, C. J. 1962: The solubility of calcite in aqueous solutions, I. The solubility of calcite in water between 75 ° and 200 °C at CO_2 pressures up to 60 atm. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 26, 1301–1331.
- SCHINDLER, P. 1967: Heterogeneous equilibria involving oxides, hydroxides, carbonates and hydroxide carbonates, in: *Equilibrium concepts in natural water systems*, str. 196–221. Am. Chem. Society, Washington.
- SCHOELLER, H. 1962: *Les eaux souterraines*, Mason et Cie, Paris.
- SILLEN, L. G. 1961: The physical chemistry of sea water, in: *Oceanography*, M. Sears, Ed., Am. Assoc. for the Advancement of Science, Washington, str. 549–581.
- SKIROW, G. 1965: The dissolved gases — Carbon dioxide, in: *Chemical Oceanography*, Ed. by Riley, J. P. and Skirrow, G., Academic Press, N. York.
- STUMM, W. 1964: *USPHS Publ.* 999 — WP — 15, 299–323 (in: Morgan, J. J. 1967).
- STUMM, W.—LECKIE, J. V. 1967: Chemistry of ground waters: models for their composition, *Environmental Sci. Techn.*, 1, 298–302.
- STUMM, W.—MORGAN, J. J. 1970: *Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibrium in natural waters*. Wiley — Interscience, N. York, 583 str.



Kinetika systémů přírodních vod

Tomáš Pačes*

Abstract. The article is an introductory information on study of the rate of geochemical processes taking place in natural waters and between the water and its natural environment. Open, closed and continuous systems of natural waters are defined. The elements of homogeneous and heterogeneous kinetics and of kinetics in a continuous system are briefly discussed. The concept of dynamic equilibrium, used in discussion of the increasing sodium content in waters flowing through felsic rocks, is explained there.

Systém přírodní vody je část zemského tělesa, v jejíž oblasti studujeme vlastnosti vodních roztoků vznikajících přirozenou fyzikálně chemickou interakcí mezi přírodní vodou a prostředím její cirkulace. Prostředím cirkulace míníme horninové prostředí, povrchovou i podzemní atmosféru a živou i neživou organickou hmotu přírodního původu. Látky zavedené do tohoto systému člověkem nazýváme znečištěním.

Pokud je průtok vody v tomto systému pomalý, takže jeho rychlost může být při studiu zanedbána a ani jiné látky nejsou do systému přiváděny, říkáme, že takový systém je uzavřený. Pokud je rychlost toku vody při studiu uvažována, mluvíme o kontinuitním systému. Jestliže je rychlost pohybu vody zanedbána, ale při studiu uvažujeme přísun nebo únik látek do okolí systému (do oblasti mimo systém přírodní vody), mluvíme o otevřeném systému přírodní vody. Systémy otevřené a uzavřené, v nichž nedochází či může být zanedbáno proudění, se souborně nazývají statické.

Systémy přírodních vod jsou velmi komplikované a proto se geochemické studium často zabývá pouze jejich částmi, na příklad vztahem mezi vodou a jílovými minerály, vodou a vzduchem a pod. Takové části systému přírodní vody nazýváme parciálními systémy.

Kinetika systému je nauka, která se zabývá mechanismy chemických reakcí a jejich rychlostmi. Pokud tyto reakce probíhají uvnitř jedné fáze systému (příčemž fáze je homogenní část systému vyznačená v prostoru a oddělená od ostatních částí povrchem; je fyzikálně odlišitelná a mechanicky oddělitelná, např. kalcit, živec, přírodní voda, půdní vzduch ap.) mluvíme o homogenní kinetice. Jestliže reakce probíhá na rozhraní mezi dvěma či více fázemi je kinetika této reakce heterogenní. V chemické a v posledních letech i geochemické literatuře lze najít mnoho příkladů z výzkumu homogenních i heterogenních reakcí např. O. Erga—S. G. Terjesen (1956), D. M. Kern (1960), R. Wollast (1967), A. Bailey—A. L. Reesman

* Ústřední ústav geologický, Malostranské nám. 19, Praha 1

(1971), R. W. Luce et al. (1972). Nejmodernější soubornou prací o kinetice je pravděpodobně dvousvazkové dílo redigované C. H. Bamfordem a C. F. H. Tipperem (1969). Stručně se lze o kinetice dočíst v učebnicích fyzikální chemie (např. R. Brdička 1952).

Méně propracovaná je kinetika kontinuálního systému protože je její studium jak teoreticky tak experimentálně velmi obtížné. Zatímco při kinetických studiích statických systémů je nezávisle proměnnou veličinou pouze čas a závisle proměnnou jsou koncentrace složek, jsou v případě kontinuálního systému nezávislými veličinami kromě času i prostorové koordináty x , y a z a závislými proměnnými jsou opět koncentrace. Z toho důvodu jsou výsledky kinetiky v statických systémech vyjadřovány obyčejnými diferenciálními rovnicemi, kde rychlost reakce je dána diferenciálem $dc_{i,\varphi}/dt$ kde $c_{i,\varphi}$ je koncentrace složky i ve fázi φ a t je čas. Výsledky kontinuální kinetiky musí být vyjádřeny parciálními diferenciálními rovnicemi, kde změna koncentrace složky i ve fázi φ je závislá na čase: $(\partial c_{i,\varphi}/\partial t)_{x,y,z}$ v daném bodu prostoru x , y , z a na prostoru: $(\partial c_{i,\varphi}/\partial x)_{y,z,t}$; $(\partial c_{i,\varphi}/\partial y)_{x,z,t}$; $(\partial c_{i,\varphi}/\partial z)_{x,y,t}$ v daném časovém momentu t . Parciální rovnice vyjadřující kinetiku kontinuálních systémů jsou často nelineární a představují značně obtížný matematický problém. Příklady kinetiky kontinuálního systému lze například nalézt v pracích P. K. Weyl (1958), R. A. Deju—R. B. Bhappu (1970), R. A. Deju (1971), T. Pačes (1973).

Homogenní kinetika

Základním parametrem homogenní kinetiky je momentální hodnota reakční rychlosti. Tato hodnota může být vyjádřena změnou množství či koncentrace kterékoli látky v systému, jež vstupuje do reakce a nebo je jejím produktem. Máme-li reakci, jejíž stechiometrická rovnice je



kde A—F jsou vzorce látek a a — f jsou stechiometrické koeficienty, pak rychlost reakce může být vyjádřena kteroukoli z momentálních hodnot $dC_A/dt \dots dC_F/dt$, kde C značí koncentraci. Vztah mezi těmito hodnotami je

$$-\frac{1}{a} \frac{dC_A}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{1}{e} \frac{dC_E}{dt} = \frac{1}{f} \frac{dC_F}{dt} \quad (2)$$

Protože rychlost reakce je určována koncentracemi látek, které vstupují do reakce, je obvyklá praxe vyjadřovat reakční rychlost jedním z těchto reaktantů. Zvolíme-li za referentní hodnotu koncentraci látky A pak

$$-\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{e} \frac{dC_E}{dt} = \frac{a}{f} \frac{dC_F}{dt} \quad (3)$$

a diferenciál $-dC_A/dt$ nazýváme reakční rychlostí. Tato reakční rychlost je ovlivněna (1) koncentrací reagentů, (2) koncentrací produktů, (3) koncentrací katalyzátoru (to je koncentrací látek, které nevystupují ve stechiometrické rovnici a přesto se reakce účastní, tj. jejich množství na začátku a na konci reakce je stejné), (4) teplotou, (5) tlakem, (6) viskozitou, (7) dielektrickou konstantou, (8) celkovou iontovou silou, (9) intenzitou reakce. Úlohou kine-

tického studia je vyšetření vlivu těchto faktorů na reakční rychlost. V obecné formě pak reakční rychlost daného chemického a tedy i geochemického procesu je daná diferenciální rovnicí

$$-\frac{dC_A}{dt} = k(T, P, C_{\text{kata}} \text{ atd.}) \times f(C_A, C_B, C_E, C_F), \quad (4)$$

kde k je rychlostní koeficient, C_{kata} je koncentrace katalyzátoru a f je experimentální či teoretická funkce. Protože při kinetických experimentech jsou teplota, tlak, koncentrace katalyzátoru atd., udržovány konstantní, je i rychlostní koeficient konstantní a proto je většinou nazýván rychlostní konstantou. Funkci f lze obvykle vyjádřit jako exponenciální funkci koncentrací zúčastněných složek a rovnice (4) má tvar

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta C_E^\gamma C_F^\delta \quad (5)$$

kde $\alpha \dots \delta$ jsou exponenciální nebo teoretické konstanty. Suma $\alpha + \beta + \gamma + \delta$ určuje řád reakce. V případě, že rychlost reakce nezávisí na některé ze zúčastněných látek, pak je tato konstanta nulová a koncentrace této látky se v rovnici (5) nevyskytuje. Například závisí-li rychlost pouze na A a $\alpha = 1$ pak

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A \quad (6)$$

a reakce je prvního řádu. Jiný příklad reakce prvního řádu je

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_E, \text{ a pod.} \quad (7)$$

Pokud je $\alpha = 2$, nebo reakce závisí na A a B a $\alpha = 1$, a $\alpha + \beta$, pak je reakce (1) druhého řádu:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^2 \quad (8)$$

nebo

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A C_B, \text{ a pod.} \quad (9)$$

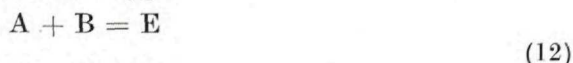
V některých případech geochemický proces není reprezentován pouze jednou reakcí, ale několika reakcemi. Na příklad může dojít k zvrtné reakci



pak je výraz pro rychlost složitější, například

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_E^2 \quad (11)$$

Jiným příkladem jsou následovné reakce typu



Pro následovné reakce lze rychlost výsledné reakce odvodit z rychlosti změn koncentrací jednotlivých složek. Například

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_E \quad (13)$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_2 C_E.$$

Uvedené diferenciální rovnice byly již vyřešeny. Vesměš jde o elementární rovnice.

Řešení rovnice (6) je

$$\ln \frac{C_A}{C_A^0} = -k(t - t^0) \quad (14)$$

kde C_A^0 odpovídá počáteční koncentraci látky A v počátečním čase t^0 .

Řešení rovnice (8) je

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = k(t - t^0). \quad (15)$$

Řešení rovnice (9) je různé podle stechiometrie reakce (1) a podle původní koncentrace C_A^0 a C_B^0 . Definujeme:

$$C = \frac{I}{r} - 1 \quad (16)$$

kde

$$I = \frac{C_B^0}{C_A^0} \quad (17)$$

$$r = \frac{a}{b}, \quad (18)$$

kde a, b jsou koeficienty v rovnici (1).

Pak při $c = 0$ je řešení (9)

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_A^0} = kr(t - t^0) \quad (19)$$

a při $c > 0$, $c < 0$

$$\ln \frac{\frac{C_A}{C_A^0} + c}{\frac{C_A}{C_A^0}(1 + c)} = kcC_A^0 r(t - t_0). \quad (20)$$

Řešení pro (11) a (13) je složitější a mimo rámec této informace. Řešení (11) uvedl např. G. W. Castellán (1964), řešení (13) i s geochemickými příklady použití uvedl T. Pačes (1972). Jak je zřejmé z řešení rychlostních rovnic (14), (15), (19) a (20), známe-li z experimentu konstanty k, c, r můžeme pro daný

čas vypočítat koncentraci látek v dané fázi, v našem případě ve vodním roztoku. Nejjednodušším příkladem s velkým praktickým významem je rozpad radioaktivních prvků rozpuštěných v přírodních vodách. Radioaktivní rozpad je reakce prvního řádu, takže se pro něj vztahuje rovnice (6) a její řešení (14). Z těchto rovnic lze odvodit vztah pro rychlostní koeficient

$$k = \frac{0,693}{\tau} \quad (21)$$

kde τ je poločas rozpadu, který lze pro prvek zjistit z tabulek. Příklad výpočtu rozpadu Sr^{90} ($\tau = 25$ let), který představuje nebezpečné znečištění vod uvádí T. Pačes (1972). Snadným početním úkonem a kombinací rovnic (14) a (21) lze např. vypočítat, že rozpad Sr^{90} do té míry, že z jeho původní koncentrace zbývá pouze 5 % trvá 108 let.

Heterogenní kinetika

Studium heterogenní kinetiky je obvykle značně obtížnější a to jak experimentálně tak i teoreticky. Příčinou obtíží je fyzikální složitost rozhraní mezi fázemi a složitost mechanismu reakcí na tomto rozhraní a skutečnost, že pevná fáze v průběhu reakce vzniká a roste (v případě nukleace a následné krystalizace), nebo se zmenšuje a zaniká (v případě rozpouštění). Jelikož reakce probíhá na povrchu pevné fáze při kolizi reagujících molekul, je zřejmé, že její rychlost bude záviset na rozsahu tohoto povrchu a tvaru ploch krystalů. Dále bude rychlost záviset na rychlosti s jakou jsou reagující molekuly přiváděny z vnitřku fází na reagující rozhraní a jak rychle jsou na tento povrch adsorbovány. Migraci složek uvnitř fází nazýváme difuzí. Konečně rychlost může záviset na tom, jak rychle jsou produkty z reagujícího povrchu odnášeny. Z uvedeného plyne, že rychlost heterogenní reakce je určována (1) difuzí reagujících látek k povrchu, (2) adsorbací reagujících látek na povrch, (3) reakcí na povrchu, (4) desorbací produktů z povrchu, (5) difuzí produktů s povrchu. Ta část procesu, která je nejpomalejší, určuje rychlost dané reakce. Rychlosti jednotlivých částí procesu jsou opět ovlivňovány teplotou, tlakem, atd., jako tomu bylo v případě homogenních reakcí. Kinetické studie heterogenních statických systémů lze rozdělit do několika skupin, z nichž pro geochemii mají zvláště význam: (1) růst krystalů, (2) rychlost adsorbce a (3) rychlost difuze.

Rychlost růstu krystalů je teoreticky vyjádřena změnou postupu reakce, který je obvykle vyjádřen poměrem mezi původním množstvím jedné z reagujících látek a množstvím, které bylo při reakci spotřebováno, s časem. Obvykle je postup reakce možno vyjádřit tvarem

$$\zeta = kt^n \quad (22)$$

kde k je rychlostní koeficient a n je experimentální konstanta závisící na mechanismu krystalizace. Rychlost reakce pak je

$$\frac{d\zeta}{dt} = kn t^{n-1}. \quad (23)$$

Konstanta n je větší než 1 v případě růstu jader krystalů. Na příklad $n = 3$ naznačuje, že jádro se tvoří lineárním růstem ve třech směrech. Naproti tomu $n = \frac{1}{2}$ naznačuje, že rychlost procesu je určována difuzí, protože řešení difuzních rovnic vede k exponentu $\frac{1}{2}$. Interpretace n obvykle není jednoznačná a jeho hodnota se pro různé systémy pohybuje od 0,125 do 22,8. Nejobecnějším vyjádřením postupu reakce je tzv. ěrofeevova rovnice

$$\zeta = 1 - e^{-kt^{\beta+3}} \quad (24)$$

kde 3 v exponentu značí růst krystalů ve třech směrech a β je číslo vyjadřující počet stupňů (událostí), ve kterých probíhá krystalizace.

Rychlost adsorpce látky A z roztoku při reakci na povrchu minerálu S je funkcí rychlostí tří událostí. Je to jednak vlastní adsorpce



desorpce



a často desintegrace látky A na povrch



kde k_1 , k_{-1} , k_2 jsou rychlostní koeficienty reakcí (25), (26) a (27).

Rychlost tohoto procesu $-\frac{dC_A}{dt}$ je v případě adsorpce vztahena k 1 cm^2 povrchu a je obvykle funkcí koncentrace na povrchu

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_2 k_1 C_A}{k_1 C_A + k_{-1} + k_2} \quad (28)$$

V případě, že rychlost desintegrace na povrchu je velká ve srovnání s rychlostí adsorpce a desorpce pak $k_2 \gg k_1 C_A + k_{-1}$ a rychlost procesu je daná vztahem pro vlastní adsorpci

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (29)$$

V případě, že rychlost desintegrace je malá ve srovnání s adsorpcí a desorpcí pak

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_2 K C_A}{K C_A + 1}, \quad (30)$$

kde K je adsorpční rovnovážná konstanta; $K = k_1/k_{-1}$.

Konečně je rychlost heterogenních reakcí určována rychlostí difuze reagujících látek z vnitřku fází k rozhraní. Zvláště dva případy mají pro geochemii význam. Jednak rychlost difuze iontů z minerálu do roztoku a z roztoku do minerálu (iontovýměna) a jednak rychlost difuze iontů rozpuštěných na povrchu minerálu a difundujících porézní vrstvičkou sekundárních minerálů.

lů pokrývajících povrch. Nejjednodušší model pro rychlost transportu v obou těchto příkladech vychází z prvního Fickova zákona:

$$\frac{dq_A}{dt} = D \left(\frac{\partial C_A}{\partial x} \right)_t, \quad (31)$$

kde q_A je množství látky A difundující povrchem minerálu o ploše 1 cm^2 , t je čas, D je difuzní koeficient, C_A je koncentrace látky v roztoku, x je vzdálenost, kterou látka A difundovala buď uvnitř primárního minerálu nebo porézní vrstvičkou sekundárního minerálu. Derivace $\frac{dq_A}{dt}$ je rychlost transportu a parciální derivace $(\partial C_A / \partial x)_t$ je koncentrační gradient látky A v minerálu nebo v porézní vrstvičce v daném časovém okamžiku. H. C. Helgeson (1971) převedl rovnici (31) na tvar

$$\frac{dC_A}{dt} = \frac{S}{W} k t^{-\frac{1}{2}}, \quad (32)$$

kde S plocha povrchu minerálu, W je množství vody, s kterým minerál reaguje, k je rychlostní koeficient, který je funkcí difuzního koeficientu a chemického složení primárního a sekundárního minerálu, kterým látka A difunduje. Řešení této rovnice je

$$C_A = C_A^0 + \frac{2A}{W} k (t - t^0)^{\frac{1}{2}}. \quad (33)$$

Je-li čas t^0 při začátku difuze látky A z primárního minerálu, vrstvičkou sekundárního minerálu do roztoku označen nulou a koncentrace A na začátku je nulová, pak rovnice (33) je srovnatelná s obecnou rovnicí (22), kde koncentrace A v roztoku je funkcí postupu reakce a $n = \frac{1}{2}$, což značí, že rozpouštění primárního minerálu je určováno difuzí. Řešení pro různé případy difuze jsou shrnuta v učebnici J. Cranka (1956) a lze je použít pro účely geochemie.

Rovnice vyjadřující rychlost iontové výměny jsou obvykle značně složitější (H. C. Thomas 1949), protože je v nich vyjádřena rychlost dvou reakcí, a to pohlcení jednoho kationtu a uvolnění jiného kationtu v iontoměničce, který je v našem případě představován směsí minerálů. Rychlost těchto reakcí obvykle závisí na difuzi uvnitř iontoměničce. V některých případech lze však tyto rovnice zjednodušit. Na příklad v pufrovaných vodách, které se vyznačují konstantním pH lze výměnou H^+ za Na^+ v povrchové vrstvičce albitu vyjádřit velmi jednoduchou rovnicí (T. Pačes 1973).

$$\frac{dq}{dt} = \frac{SnD}{C_aL} (C_a - C) \quad (34)$$

kde q je množství sodíku vyměněné v jednotkovém objemu horniny, C je koncentrace sodíku ve vodě, C_a je rovnovážná koncentrace vzhledem k albitu, S je povrch albitu, se kterým jeden litr vody vyměňuje vodíkové ionty, n je počet molů sodíku v 1 cm^3 albitu, D je difuzní koeficient a L je mocnost povrchové vrstvičky, ve které dochází k iontové výměně. Tato mocnost je konstantní pro dané pH vody, protože pro daný kinetický model je rychlost

iontové výměny $H^+ \rightleftharpoons Na^+$ stejná jako úplné rozpuštění aniontové části krystalové mřížky albitu na povrchu. Řešení této rovnice je

$$C = C_a \left[1 - e^{-\frac{k}{C_x}(t-t^0)} \right] + C_0 e^{-\frac{k}{C_x}(t-t^0)} \quad (35)$$

kde C_0 je koncentrace sodíku v čase t^0 , kdy bylo dosaženo konstantní množství vyluhované povrchové vrstvy L a k je rychlostní konstanta

$$k = \frac{SnD}{L}$$

Kinetika kontinuálního systému

Tento typ kinetiky je pro geochemii vod nejdůležitější, protože jen v málo případech je rychlost toku vody zanedbatelná. Na druhé straně však je teoretické i experimentální studium kinetiky kontinuálních systémů velmi obtížné, a proto jen velmi málo prací uvádí řešení kinetických rovnic. Tato řešení jsou obvykle vyjádřena pomocí Besselových funkcí a jsou proto značně nepřehledná. (R. A. Deju — R. B. Bhappu, 1970). Základním modelem vyjadřujícím změny koncentrace s časem a vzdáleností, kterou voda teče, je rovnice konzervace hmoty

$$\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z = \frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z - v \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t \quad (36)$$

kde φ je porosita horninového prostředí, v je rychlost toku vody, q je množství látky uvolněné z jednotkového množství horniny, t je čas a z je vzdálenost.

Význam rovnice je následující. Rychlost přenosu látky z jednotkového objemu horniny do vodního roztoku protékajícím jeho póry v určitém bodě

na cestě toku vody je $\left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z$. Jsou-li všechny póry horniny vyplněny vodou, celkové množství rozpuštěné látky přenesené za časovou jednotku mezi jednotkovým objemem horniny a jednotkovým objemem vody v daném

bodě je $\frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z$. Jestliže existuje ve vodě v daném čase koncentrační gradient

$(\partial c / \partial z)_t$, ztráta rozpuštěné látky z objemu horniny (tj. rozdíl mezi množstvím rozpuštěné látky vstupující do objemu a odcházející z objemu) je $v(\partial c / \partial z)_t$. To znamená, že k udržení gradientu $(\partial c / \partial z)_t$ je třeba, aby rozpuštěné množství

$\frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_t$ bylo rovné množství odnášenému vodou $v(\partial c / \partial z)_t$. Pakliže tomu tak není, dochází ke změně koncentrace látky v přírodní vodě nejen se vzdáleností od bodu infiltrace ale i s časem: $(\partial c / \partial t)_z$.

V případě, že tomu tak je, dochází sice ke změně v koncentraci se vzdáleností od místa infiltrace, ale v jednotlivých bodech podél cesty toku vody se

koncentrace látky nemění, čili $\left(\frac{\partial c}{\partial t} \right)_z = 0$. Takový stav je nazýván dynamickou rovnováhou neboli ustáleným stavem. Tento stav je často dobrým přiblížením přírodní skutečnosti, kdy chemické složení pramenů a studní se s časem

systematicky nemění, ale v obzoru podzemní vody existují v chemickém složení systematické variace v prostoru. Pro tento případ se rovnice (36) redukuje na rovnici dynamické rovnováhy

$$\frac{1}{\varphi} \left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)_z - v \left(\frac{\partial c}{\partial z} \right)_t = 0. \quad (37)$$

Tato rovnice je mnohem snáze řešitelná pro různé případy heterogenní kinetiky, kde rychlost reakce je daná diferenciálem $\left(\frac{\partial q}{\partial t} \right)$. Na příklad změny v koncentraci sodíku ve vodě protékající horninou obsahující albit lze vyjádřit kombinací rovnice (37) a rovnice (34) a řešením výsledné parciální diferenciální rovnice obdržíme

$$c_x \ln \frac{c - c_a}{c_0 - c_a} = -k \frac{z}{v}, \quad (38)$$

kde c_x je rovnovážná koncentrace sodíku s albitem, c je koncentrace sodíku ve vodě, c_0 je koncentrace sodíku v době infiltrace, k je rychlostní konstanta SnD/L , v je rychlost prosakování vody a z je vzdálenost od místa infiltrace.

Každý případ řešení kinetiky jak homogenního, tak heterogenního nebo kontinuálního systému vyžaduje definování zvláštního matematického modelu na základě známých fyzikálních, chemických a geologických skutečností. Kinetické studium geochemických systémů vyžaduje syntézu teoretického, experimentálního a terénního výzkumu. V chemických oborech je kinetika reakcí rozpracována do značných podrobností, zatímco v geochemii je její uplatnění v začátcích. Pro geochemiky, kteří se zabývají přírodními vodami představuje kinetika nový prostředek k řešení problémů spojených jak s teoretickými tak praktickými úkoly hydrogeologie.

Literatura

- BAILEY, A. — REESMAN, A. L. 1971: A survey study of the kinetics of wollastonite dissolution in $\text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ and buffered systems at 25 °C. Amer. Jour. Sci. (Washington) 271, S. 464 — 472.
- BAMFORD, C. H. — TIPPER, C. F. H. (editors) 1969: Chemical kinetics. Vol. 1 a 2 (Amsterdam), Elsevier Publishing Company.
- BRDIČKA, R. 1952: Základy fyzikální chemie. Praha, Přírodovědecké vydavatelství, 103 p.
- CASTELLAN, G. W. 1964: Physical chemistry. Addison Wesley Publishing Company, 717 p.
- CRANK, J. 1956: The mathematics of diffusion. (Oxford) Clarendon Press, 347 p.
- DEJU, R. A. 1971: A model of chemical weathering of silicate minerals, Geol. Soc. Am. Bulletin (Washington) 82, S. 1055 — 1062.
- DEJU, R. A. — BHAPPU R. B. 1970: Relationship of chemical reactions between water and a silicate bed to the flow equation. Transaction of AIME, (New York), 247, S. 115 — 119.
- ERGA, O. — TERJESEN, S. G. 1956: Kinetics of the heterogenous reaction of calcium bicarbonate formation, with special reference to copper ion inhibition. Acta Chem. Scand. 10, S. 872 — 875.
- HELGESON, H. C. 1971: Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. Geochim. cosmochim. Acta (Oxford) 35, S. 421 — 469.

- KERN, D. M. 1960: The hydration of carbon dioxide. *Jour. Chem. Education* 37, S. 14–23.
- LUCE, R. W.—BARTLETT, R. W.—PARKS, G. A. 1972: Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 36, S. 35–50.
- PAČES, T. 1972: Fyzikálně-chemické základy geochemie přírodních vod. *Sbor. Geol. Věd. (Praha), HIG. sv. 10*, S. 73–137.
- PAČES, T. 1973: Steady state kinetics and equilibrium between ground water and granitic rock. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)* (v recenzi).
- WEYL, P. K. 1958: The solution kinetics of calcite. *Jour. Geol. (Chicago)* 66, S. 163–176.
- WOLLAST, R. 1967: Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperatures. *Geochim. cosmochim. Acta (Oxford)*, 31, S. 635–648.

Súčasný stav a problémy experimentálneho štúdia hydrogeochemicky významných systémov

Ján Babčan*

Abstract. The report comprises some basic information resulting from experimental study of hydrogeochemically significant systems of mineral-water. Emphasized is intricate problematics and explanation of its regularities. Noticed should be mutual influence of minerals in the system of poly-mineral rock complex — water. Due to that the resulting behaviour of such a system is not an additional function of its components. Given is concise information about significance of the biochemical factor for decomposition and dissolution of various rock-forming minerals.

Minerálny obsah vôd rôzneho typu je výsledkom vzájomného pôsobenia základných systémov minerál — hornina — voda. Základné systémy sa však väčšinou ešte rozširujú o plynné zložky, ako sú CO_2 , H_2S a i., ktoré spôsobujú, že vysvetľovanie genézy solného obsahu, najmä podzemných vôd, je často spojené s ťažkosťami.

Experimentálne práce potvrdzujú, že chemické rovnováhy v systémoch hornina — voda, príp. ďalšie zložky, sa dajú riešiť i podľa rôznych fyzikálno-chemických modelov, avšak prevažne len v jednoduchých sústavách. Niekedy sa vplyv rôznych zložiek vzájomne eliminuje, inokedy zasa zosilňuje. Predložená práca aspoň čiastočne naznačuje zložitosť tejto problematiky.

Koncepcia práce bola zvolená tak, aby sa popri opise najdôležitejších systémov hovorilo i o vlastnostiach základných činiteľov, ktoré vystupujú v hydrogeochemicky významných sústavách, ako sú voda, CO_2 , H_2S , SiO_2 ap. Do práce boli pojaté len niektoré dôležitejšie a najzaujímavejšie poznatky. Vyčerpávajúcejšie pojednanie by si vyžiadalo omnoho viac miesta.

Základné vlastnosti vody

Z hydrogeochemického hľadiska má voda dve dôležité vlastnosti: rozpúšťaciu schopnosť a schopnosť transportu rozpustených látok na menšie či väčšie vzdialenosti.

Rozpúšťacia schopnosť vody spočíva v jej pôsobení na minerály hornín, plyny, event. i iné roztoky. Prakticky každý minerál, keď aj niekedy len v nepatrnej miere, sa vo vode rozpúšťa. Rozpustnosť minerálov je podmienená vzájomným vzťahom molekúl vody a stavebných zložiek rozpúšťaných látok. Tento vzájomný vzťah ovplyvňujú rôzne termodynamické javy, zatiaľ ešte neprebádané, čo sa prejavuje napr. i pri grafickom znázorňovaní rozpustnosti.

* Geologický ústav PF UK, Bratislava

Krivky rozpustnosti rôznych látok vo vode majú často veľmi rozmanité tvary, počínajúc priamkovými závislosťami a končiac zložitými krivkami.

Prechodom stavebných zložiek rozpúšťaných látok — iónov, molekúl, do vody sa ich vzájomné pôsobenie s molekulami vody nekončí. Už pri rozpúšťaní alebo niekedy v náväznosti naň nastávajú rôzne chemické reakcie — ionizácia, hydratácia, hydrolýza a pod., ktoré pôsobia, že vzájomný vzťah voda — rozpúšťané látky — je ešte komplikovanejší. Voda tu nepôsobí len ako pasívny činiteľ, ale sama tieto reakcie často veľmi podstatným spôsobom ovplyvňuje.

Jednou z najdôležitejších vlastností vody je schopnosť disociovať na ióny H^+ , resp. H_3O^+ a OH^- , ktoré potom reagujú jednak s okolitými látkami (napr. horninami a pod.), jednak so zložkami prítomnými v roztoku, predovšetkým za vzniku nedisociovaných alebo málo disociovaných zlúčenín a určujú priebeh mnohých chemických reakcií, najmä reakcií hydrolytických, reakcií výmeny iónov, rozpúšťania a pod. Stupeň elektrolytickej disociácie vody závisí od teploty a tlaku. Mierou tejto disociácie je iónový súčin (produkt) vody K_w , daný vzťahom:

$$K_w = a_{H^+} \cdot a_{OH^-}$$

Z hodnôt K_w sa dá pre všetky podmienky, pre ktoré boli hodnoty určené, vypočítať aktivita alebo koncentrácia H^+ či OH^- a z nich hodnota pH a odhadnúť tak priebeh procesov v daných podmienkach. Prehľad hodnôt K_w v závislosti od teploty a tlaku, resp. hustoty vodnej pary, podáva graf na obr. 1. Z grafu vyplýva, že hodnota K_w pri tlaku danom parciálnym tlakom vodných pár s teplotou stúpa do 218 °C, to znamená, že sa zvyšuje disociácia vody, a teda v prenesenom zmysle klesá jej pH. U vodnej pary, najmä nad kritickými parametrami vody, ionizácia vody veľmi prudko stúpa, takže napr. pri teplote 800 °C a hustote vodnej pary 1 g/cm³ dosiahne koncentrácia H^+ hodnoty $3,16 \cdot 10^{-4}$ gr-iónov $\cdot l^{-1}$. Je treba zdôrazniť, že voda i v týchto podmienkach zostáva neutrálna, len pH neutrálnej vody sa posúva k nižším hodnotám, ako to môžeme vidieť z obrázkov 2 a 3.

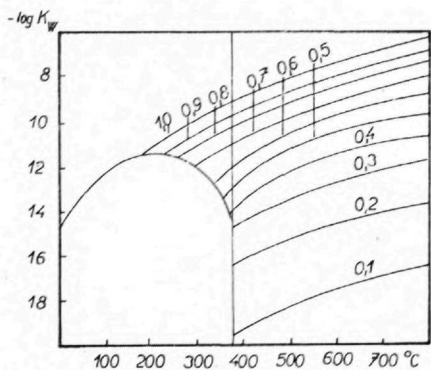
Hodnoty K_w majú veľký význam pre posúdenie charakteru roztokov za zvýšených teplôt a tlakov. Disociáciou uvoľnené H^+ a OH^- vyvolávajú hydrolýzu rozpustených látok a môžu veľmi podstatne meniť charakter roztokov, a tým i ich pôsobenie na horniny. Tak B. N. Ryženko a N. I. Chitarov (1961) ukázali, že 0,12 N roztoky KCl, NaCl a CaCl₂, ktoré sú za normálnych teplôt prakticky neutrálne, môžu reagovať pri teplote 400 °C rozdielne:

$$pH_{KCl} = 5,9 \quad pH_{NaCl} = 3,7 \quad pH_{CaCl_2} = 2,8$$

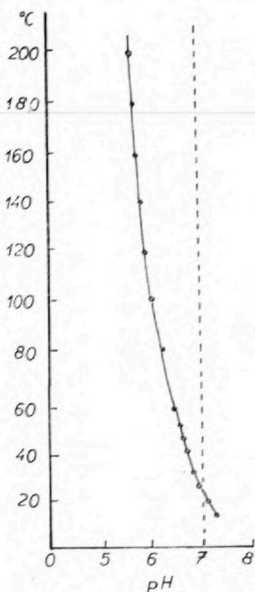
Všeobecne môžeme konštatovať, že so stúpajúcou teplotou stupeň hydrolytického rozpadu všetkých solí vzrastá a niekedy dosahuje i značných hodnôt. Podľa S. D. Hamanna (1964) môžu v dôsledku hydrolýzy v roztokoch niektorých elektrolytov vzniknúť veľké polymerizované skupiny až micely a spôsobiť vylučovanie pôvodne rozpustených zložiek minerálov, napr. z hydrotermálnych a iných roztokov pôsobením zvýšenej teploty.

V dôsledku ionizačných, hydrolytických a pod. reakcií medzi vodou a rozpustenými látkami nie je transport týchto látok len ich mechanickým premiestňovaním. Hydrolytické produkty, asociované a rôznym spôsobom polymerizované skupiny môžu reagovať so stenami trhlín, kapilár a iných útvarov, ktorými roztoky prúdia, čím môžu vznikáť rôzne filtračné javy a pod.

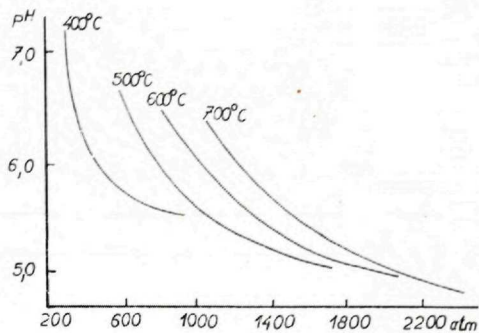
Skutočnosť, že voda nie je len inertným rozpúšťadlom a transportným médiom, vyplýva zo stavby a štruktúry molekúl vody. Klasické predstavy, podľa ktorých si voda i v kvapalnom stave podržiava čiastočne štruktúru podobnú ľadu (kryštalová štruktúra typu tridymitu), nedovoľujú vysvetliť mnohé vlastnosti vody. Bolo napr. pozorované, že voda má určité anizotropné



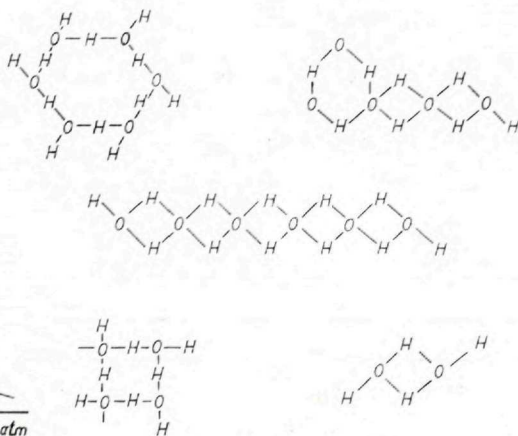
Obr. 1 Závislosť K_w vody a vodnej pary rôznej hustoty (g/cm^3) od teploty (I. N. Govorov 1964)



Obr. 2 Zmena pH čistej vody v závislosti od teploty (A. G. Betehtin 1955)



Obr. 3 pH neutrálnej vody v oblasti 400–700 °C v závislosti od tlaku (B. N. Ryženko, N. I. Chitarov 1961)



Obr. 4 Molekulové agregáty H_2O v kvapalnej vode (M. Ageno 1968)

vlastnosti (A. M. Bloch 1968). Tak sa v určitom smere menia hodnoty povrchového napätia vody, viskozity, hustoty, permitivity alebo elektrickej vodivosti vody nachádzajúcej sa dlhú dobu v stave kludu.

Staré predstavy o štruktúre vody nedokázali objasniť zvýšenú rozpúšťaciu schopnosť vody pri vyšších teplotách a tlakoch. M. Ageno (1967) predložil nový model štruktúry vody, podľa ktorej molekuly H_2O vytvárajú prostredníctvom vodíkových väzieb uzavreté prstence, ktoré sa môžu refaziť do dvojrozmerných útvarov podľa obr. 4. Rozdiel oproti starším teóriám spočíva v tom, že každá molekula vody sa môže zúčastniť na tvorbe agregátov len prostredníctvom dvoch vodíkových väzieb a nie štyroch, ako sa to predpokladalo pred M. Agenom.

Dimerné usporiadanie vody môže vysvetliť spomínané anizotropné vlastnosti vody i rozpúšťaciu schopnosť vody za vyšších teplôt a tlakov. Je treba poznamenať, že tvorbu dimérov podporuje okrem teploty i zvýšený tlak. Po jeho odstránení nové usporiadanie ešte nejaký čas zostáva a prejavuje sa napr. tým, že takáto voda mrzne pri podstatne nižšej teplote ako „obyčajná“ voda (H. Remy 1961). Určitú „pamäť“ vody opísal N. I. Chitarov (1967). Zistil, že voda ohriata na vyššiu teplotu je i po ochladení po určitú dobu aktívnejšia než voda, ktorá neprešla touto procedúrou.

Ukazuje sa, že vlastnosti vody, ktoré môžu mať pomerne veľký vplyv na tvorbu minerálneho obsahu termálnych a vôbec mineralizovaných vôd, ešte stále nie sú dostatočne prebádané. Svedčí o tom napr. v poslednej dobe i objav superhustej vody s hustotou 1,4–1,5, ktorá má podstatne nižší bod mrazu ako obyčajná voda. V kapilárnych systémoch mrzne táto voda až pri $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pri ochladení sa mení na sklovitú látku a svoje charakteristické vlastnosti si podržiava až do teplôt $700\text{ }^{\circ}\text{C}$, kedy sa z nej stáva „obyčajná“ voda.

Základné vlastnosti CO_2 a jeho vodných roztokov

Kyslíčnik uhličitý je dôležitou stavebnou zložkou zemskej kôry. V tuhom skupenstve sa zúčastňuje na stavbe rôznych uhličitanov, v plynnom stave sa vyskytuje v atmosfére a v rôznych plynných exhaláciách, v kvapalnom skupenstve je rozpustený vo vodách všetkých možných genéz.

CO_2 rozpustený vo vodách a vodných roztokoch — morskej vode, minerálnych vodách, hydrotermálnych roztokoch a i. je veľmi dôležitým činiteľom pri vzniku a rozpúšťaní minerálov a pri transporte zložiek minerálov rôznymi roztokmi. Dôležitosť CO_2 pri týchto pochodoch spočíva hlavne v tom, že v mnohých smeroch reguluje rovnovážne procesy vo vzťahu roztok — minerál a spôsobuje, že sa minerálny obsah vôd mení. V určitých podmienkach sa minerálny obsah vôd znižuje, inokedy sa zasa vody obohacujú o zložky tých minerálov a hornín, ktoré prichádzajú do styku s roztokmi obsahujúcimi CO_2 .

Je pochopiteľné, že CO_2 ako zložka karbonátov má najväčší vplyv predovšetkým na vznik a rozpúšťanie karbonátov, zdá sa však, že ovplyvňuje i nekarbonátové rovnováhy. Pre rozhodujúci vplyv CO_2 na mnohé minerogénne, resp. petrogénne procesy a procesy rozpúšťania minerálov a hornín je treba o vlastnostiach CO_2 pojednať trochu podrobnejšie.

Obr. 5 Rozpustnosť CO_2 vo vode a v 1,83 N roztoku CaCl_2 — silné čiary (S. D. Malinin 1965)

Najdôležitejšou vlastnosťou CO_2 je jeho schopnosť rozpúšťať sa vo vode a vo vodných roztokoch solí. Vodné roztoky CO_2 reagujú slabo kyslo, v dôsledku vzniku veľmi slabo disociovanej H_2CO_3 . Avšak i napriek tomu má H_2CO_3 , presnejšie povedané obsah CO_2 v roztoku, neobyčajný význam pre všetky pochody, ktorých sa zúčastní — či už voľný alebo viazaný v akejkoľvek forme. Rozpustnosť CO_2 vo vode závisí najmä od teploty a tlaku, predovšetkým od parciálneho tlaku CO_2 nad hladinou roztokov.

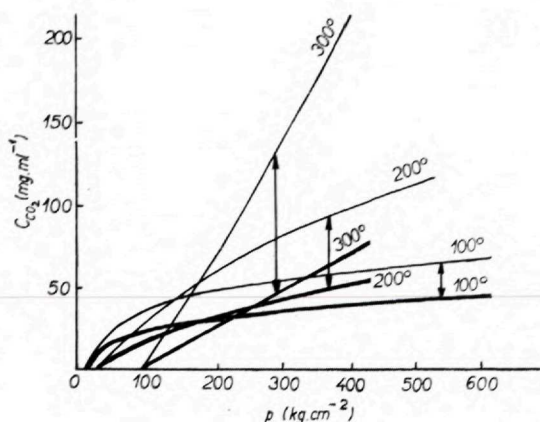
Pre kvapalné roztoky platí, že rozpustnosť CO_2 v nich s tlakom stúpa priamoúmerne, vo vodných roztokoch napr. až do teploty cca 260°C , potom nastáva od tejto pravidelnosti určitý odklon. Počínajúc teplotou 266°C nemá zvýšený tlak (nad 2450 bar) priaznivý účinok na rozpustnosť CO_2 vo vode. U CO_2 , podobne ako u všetkých plynov dochádza pôsobením elektrolytov rozpustených vo vode k tzv. vysolovaniu, t. j. k podstatnému zníženiu rozpustnosti plynu v prítomnosti elektrolytu. Toto vysolovanie je závislé od teploty, tlaku a i druhu elektrolytu. Rozdiely rozpustnosti CO_2 vo vode napr. v roztoku CaCl_2 (1,83 N) môžeme veľmi názorne vidieť na obrázku 5. Rozpustnosť CO_2 sa prítomnosťou CaCl_2 znižuje 1,5–2-krát a ako ukazuje obrázok rozdiel rozpustnosti so stúpajúcou teplotou vzrastá.

Vodné roztoky CO_2 reagujú ako slabé kyseliny v dôsledku čiastočnej disociácie vytvorenej kyseliny uhličitej. Vzťahy okolo disociácie vodných roztokov CO_2 sú veľmi komplikované. Prevažná časť CO_2 prítomného vo vode je pri štandardnej teplote v molekulárnej forme a len malá časť, asi 1 %, sa mení na kyselinu uhličitú. Kyselina uhličitá ako dvojsýtna kyselina disociuje vo dvoch stupňoch. Disociačné konštanty majú veľmi nízke hodnoty (K_1 — rádu 10^{-7} až 10^{-9} , K_2 — 10^{-11} až 10^{-12} v rozmedzí 0 až 300°C).

Roztoky kyseliny uhličitej pri nízkych teplotách reagujú kyslo a kyslá reakcia roztokov so stúpajúcim parciálnym tlakom CO_2 ešte vzrastá. Naproti tomu pri vyšších teplotách zvýšený obsah CO_2 v roztoku má za následok zvýšenie pH, ako to môžu ilustrovať údaje v tabuľke 1.

Je zrejmé, že také prenikavé zmeny v pH hodnotách vodných roztokov CO_2 sa zákonite musia prejaviť v aktivite pôsobenia týchto roztokov na horniny a tiež i na minerálny obsah termálnych a iných mineralizovaných vôd a na rovnovážne stavy, ktoré sa pritom utvárajú. To všetko sa nakoniec musí odraziť i v transportných vlastnostiach mineralizovaných vôd všetkých typov.

V tejto oblasti je ešte mnoho javov nepreskúmaných, a to jednak v oblasti štatistiky, t. j. v zhromažďovaní údajov, ako i na úseku teoretického vysvetlenia pozorovaných javov.



Tabuľka 1

Zmena pH roztokov CO₂ s tlakom a teplotou (N. Ju. Ikornikova 1970)

0 °C		25 °C		230 °C			300 °C		
P _{CO} (at.)	pH	P _{CO₂} (at.)	pH	celk. tlak (at.)	pH	C _{CO₂} mg/ml	celk. tlak (at.)	pH	C _{CO₂} mg/ml
1,0	3,5	1,0	3,7	200	3,5–3,8	47	250	4,0	75
1,4	3,4	1,7	3,5	205	3,7	56	250	3,9	69
2,6	3,3	2,5	3,4	300	6,2	80	350	7,3	150
15,3	3,2	5,4	3,3	400	9,0	105			
23,4	3,2	38,3	3,3	600	10,7	120	500	8,1	220

System karbonáty – H₂O–CO₂

Pre tvorbu minerálneho obsahu podzemných vôd sú veľmi dôležité javy spojené s rozpúšťaním karbonátov, resp. karbonátových hornín. Rozpúšťanie karbonátov je zložitý fyzikálno-chemický proces, na ktorý má vplyv celý rad faktorov, ako sú teplota, tlak, najmä parciálny tlak CO₂, pH, prítomnosť iných látok v roztokoch a pod. Súčasné zohľadnenie všetkých týchto javov, najmä pri experimentálnych prácach, nebolo doposiaľ riešené a my sme nútení uspokojiť sa zatiaľ v tejto oblasti s rôznymi čiastkovými výsledkami.

Rozpustnosť kalcitu

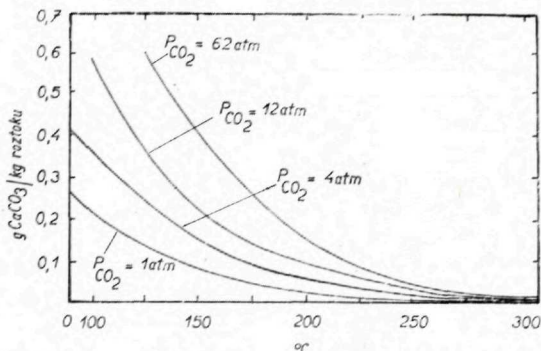
Rozpustnosť kalcitu je zo všetkých karbonátov najlepšie preskúmaná. Produkt rozpustnosti kalcitu —CaCO₃—, určený mnohými metódami a rôznymi autormi, kolíše v rozmedzí 10^{-8,15} až 10^{-8,416} pri štandardných podmienkach (P_{CO} = 1 at). Pretože v prírodných systémoch parciálny tlak CO₂ kolíše a kolíšu aj iné termodynamické parametre, rozpustnosť kalcitu nám približia diagramy na obr. 6 a 7. Z diagramov vyplýva, že v oblasti do 300 °C sa s teplotou rozpustnosť kalcitu znižuje. Zvýšený P_{CO₂} a zvýšená koncentrácia NaCl rozpustnosť kalcitu síce zvyšujú, ale i tu pri rovnakej koncentrácii solí, resp. pri malom tlaku CO₂, sa s teplotou rozpustnosť kalcitu znižuje. Tieto závislosti platia nielen pre trojzložkové systémy (CaCO₃—H₂O—CO₂), ale i pre zložitejšie sústavy, ako je napr. morská voda (tab. 2).

Tabuľka 2

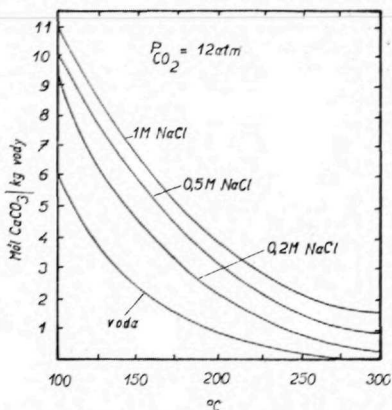
Rozpustnosť kalcitu (g/l) v morskej vode v závislosti od teploty a pare, tlaku CO₂ (G. Miller 1952)

tlak (bar)	teplota (°C)				
	20	40	60	80	100
1	0,88	0,56	0,40	0,28	0,17
10	2,60	1,92	1,23	0,93	0,72

Pri údajoch o rozpustnosti kalcitu v morskej vode sa treba zmieniť i o javoch presýtenia morskej vody kalcitom, pozorovaných viacerými autormi. Tak O. Alekin a Ju. I. Ljachin (1968) konštatujú, že k rýchlemu vylúčeniu CaCO_3 z morskej vody je treba 30 až 50-násobného presýtenia vody uhličitanom vápenatým. A. O. Bessonov a D. A. Dragunova (1971) experimentálne sledovali rozpustnosť biogénneho kalcitu v závislosti od pôvodného materiálu. Ukázalo sa, že celé schránky a úlomky morských živočíchov (veľkosti 0,1 až 0,5 mm) sa veľmi dobre rozpúšťajú vo vode nasýtenej CO_2



Obr. 6 Rozpustnosť kalcitu vo vode pri rôznom P_{CO_2} (A. J. Ellis 1959)



Obr. 7 Rozpustnosť kalcitu vo vode a v roztokoch NaCl pri parci. tlaku CO_2 12 at (A. J. Ellis 1963)

pri 19,5 °C, pričom stupeň nasýtenia roztokov dosahuje 50 až 90 % CaCO_3 . Avšak rozpúšťanie jemných častíc ($< 0,001$ mm) vedie k tvorbe presýtených roztokov, pričom stupeň presýtenia dosahuje až 400 %.

Údaje o rozpustnosti aragonitu sú v literatúre veľmi chudobné. P. K. Weyl (1957) uvádza pre oblasť 10–70 °C, že pri nízkych koncentráciách CO_2 je rozpustnosť kalcitu a aragonitu približne rovnaká, pri vyšších koncentráciách CO_2 (nad 10^{-3} kg/m²) je aragonit rozpustnejší o cca 11 %.

Vplyv prímiesí prítomných v CaCO_3 na jeho rozpustnosť nebol zatiaľ podrobnejšie preštudovaný. G. Grézes (1959) píše, že vápenec s obsahom Mg je oproti účinkom roztokov CO_2 odolnejší. Sú však k dispozícii i výsledky experimentov, podľa ktorých uvoľňovanie stopových prvkov z kalcitu, aspoň kalcitu biogénneho pôvodu, nezodpovedá ich pomernému zastúpeniu v mineráli. Tak J. H. Schröder experimentálne zistil, že pri pôsobení destilovanej a morskej vody na biogénny kalcit sa z kalcitu uvoľňujú zložky v rade $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Sr}$, čo nezodpovedá ich zastúpeniu v pôvodnej štruktúre.

Rozpustnosť magnezitu

I keď prvý experimentálny údaj o rozpustnosti uhličitanu horečnatého pochádza ešte z 18. storočia (F. Bergmann 1782), v údajoch o rozpustnosti magnezitu je zatiaľ príliš veľa rozporov. Rozpory sú tak v rozdielnych hodno-

tách rozpustnosti magnezitu, ako i vo všeobecnom porovnaní rozpustnosti magnezitu napr. s kalcitom. Z rôznych literárnych údajov vychádzajú pre rozpustnosť magnezitu hodnoty v rozmedzí 3,15 až $7,52 \cdot 10^{-7}$ g magnezitu na liter vody. Také veľké rozdiely v rozpustnosti snád u iných minerálov nenájdeme.

Komplikácie pri sledovaní rozpustnosti magnezitu môže spôsobovať parciálny tlak CO_2 , teplota ap. A. V. Kazakov et al. (1957) uvádzajú, že z bikarbonátových roztokov Mg^{2+} sa pri 20°C vylučuje brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ak je obsah CO_2 vo vode nižší ako 270 mg/l. Produkt rozpustnosti brucitu je $8,9 \cdot 10^{-12}$ (W. M. Latimer 1952), čo by po prepočítaní zodpovedalo približne $2,51 \cdot 10^{-4}$ g MgCO_3 /l a mohlo by vysvetliť niektoré veľmi nízke hodnoty rozpustnosti uvádzané pre magnezit.

Pri zvýšenom obsahu CO_2 v roztoku (~ 300 mg/l) sa z roztoku vylučuje zmes artinitu a brucitu, pri ďalšom zvýšení obsahu CO_2 hydromagnezit a nesqueonit. To všetko má iste vplyv na hodnoty rozpustnosti magnezitu. Je treba dodať, že rovnováhy MgCO_3 – voda sa ustavujú len veľmi pomaly a mohli by dokazovať, že pri rozpúšťaní magnezitu dochádza k postupnej premene bezvodého MgCO_3 na hydráty a hydroxidohydráty, ako to bolo naznačené.

Ďalšie údaje sú rozporné i v otázkach zmien rozpustnosti magnezitu s teplotou. Väčšina údajov sa zhoduje v tom, že rozpustnosť MgCO_3 sa teplotou zvyšuje, a to dosť podstatne. Podľa iných údajov, napr. F. Hallu a R. van Tassela (1966), rozpustnosť magnezitu s teplotou klesá. Sú však experimenty, podľa ktorých rozpustnosť magnezitu s teplotou stúpa, ale len po určitú hranicu, ako to dokazuje grafická závislosť na obr. 8.

Ukazuje sa, že otázky súvisiace s rozpustnosťou magnezitu budú musieť byť preštudované ešte dôkladnejšie.

Rozpustnosť dolomitu

Údajov o rozpustnosti dolomitu je v literatúre pomerne málo a navyiac, sú medzi nimi dosť veľké rozpory. Predmetom rozporov je i otázka kongruentnosti rozpúšťania dolomitu vo vode. Experimenty posledných dôb sa zhodujú v tom, že v určitej oblasti teplôt a parciálneho tlaku CO_2 sa dolomit rozpúšťa kongruentne, mimo tejto oblasti sa má rozpustiť viac zložky CaCO_3 . G. W. Morey (1962) napr. zistil kongruentnosť pri rozpúšťaní dolomitu do cca 100°C (pozri obr. 9).

Pri teplote $21,5^\circ\text{C}$ udávajú F. Halla a R. van Tassel (1968a) pre rozpustnosť dolomitu hodnotu $9,0 \cdot 10^{-3}$ mólov, t. j. 1,65 g/l.

Pre ankerit nám chýba akýkoľvek údaj o jeho rozpustnosti. Zaujímavé sú však údaje o rozpustnosti huntitu $\text{CaMg}_3(\text{CO}_3)_4$, ktorú preštudovali F. Halla a R. van Tassel (1968b). Rozpustnosť huntitu pri $21,5^\circ\text{C}$ má byť $(28,65 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$ mól/l.

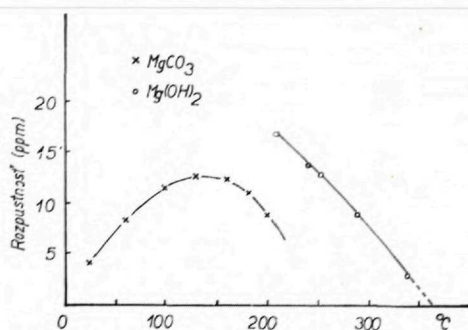
Rozpustnosť ostatných karbonátov

V tejto časti budeme hovoriť len o čistých karbonátových systémoch, systémy obsahujúce i nekarbonátové minerály budú prebrané zvlášť.

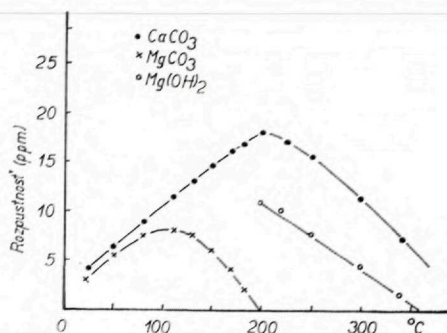
Pre siderit máme k dispozícii iba staršie údaje. Rozpustnosť sideritu sa podľa nich príliš nelíši, pravda bez novodobej revízie výsledkov nie je možné spolie-

hať sa na ne. Rozpustnosť sideritu sa podobá rozpustnosti kalcitu — so stúpajúcou teplotou klesá a so zvyšujúcim sa parciálnym tlakom CO_2 stúpa.

V súvislosti s údajmi o rozpustnosti karbonátov treba sa ešte zmieniť o hydrolyze karbonátov, ktorá ich rozpustnosť sprevádza. Je to síce uznávaný jav, avšak menej sú známe jeho dôsledky. Je experimentálne dokázané, že karbonátové horniny v závislosti od prítomného druhu karbonátov v dôsledku hydrolyzy už od 50°C uvoľňujú CO_2 , ktorý sa potom stáva súčasťou roztokov alebo uniká. Je zrejmé, že čím je vyššia teplota, tým je tento proces intenzív-



Obr. 8 Rozpustnosť magnezitu vo vode bez počiatočného obsahu CO_2 (G. W. Morey 1962)



Obr. 9 Rozpustnosť dolomitu vo vode bez počiatočného obsahu CO_2 (G. W. Morey 1962)

nejší. J. G. Kissin a S. I. Pachomov (1969) skúmali rozklad karbonátových hornín pôsobením destilovanej vody pri 200°C a dostali výsledky uvedené v tabuľke 3.

Tabuľka 3

Rozklad karbonátových hornín destilovanou vodou^{+) (J. G. Kissin, S. I. Pachomov 1969)}

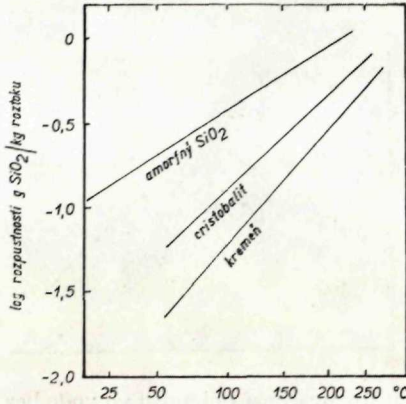
druh horniny	uvoľnený CO_2 (mg)
s kalcitom	30,4 až 210
s magnezitom	149 až 1031
so sideritom	546 až 1845

^{+) 200°C , 850 ml destilovanej vody, 170 g horniny}

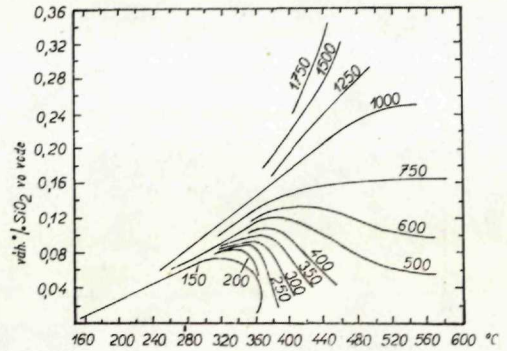
Experimenty dokazujú, že uvoľňovanie CO_2 pozitívne ovplyvňuje rast teploty, disperzita karbonátov, prítomnosť rozpustných solí Mg a kyseliny kremičitej. Veľmi intenzívny účinok v uvedenom zmysle má najmä morská voda. Sú odôvodnené predpoklady, že hydrolyzou uvoľnený CO_2 z karbonátov predstavuje geologicky veľmi dôležitú zložku.

System kremeň – silikáty – voda

Prakticky každá mineralizovaná voda obsahuje SiO_2 , prítomný v niektorej zo svojich foriem: nedisociovaných molekúl H_4SiO_4 , H_2SiO_3 , disociovaných iónov H_3SiO_4^- , $\text{H}_2\text{SiO}_3^{2-}$ alebo polykondenzátov, obsahujúcich 3–4 atómy Si typu $\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_6^{2-}$ (N. Ingri 1959). V alkalickom prostredí sú možné ešte ďalšie ionizované formy kondenzovaného typu $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2-}$, $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ (B. N. Ryženko, N. I. Chitarov 1968). Vznik jednotlivých foriem kyseliny kremičitej,



Obr. 10 Rozpustnosť kremeňa, cristobalitu a amorfneho SiO_2 vo vode (H. D. Holland 1967)



Obr. 11 Rozpustnosť kremeňa vo vode pri teplote do 560°C a tlaku 1750 bar (čísla pri krivkách – údaje v bar; G. C. Kennedy 1950)

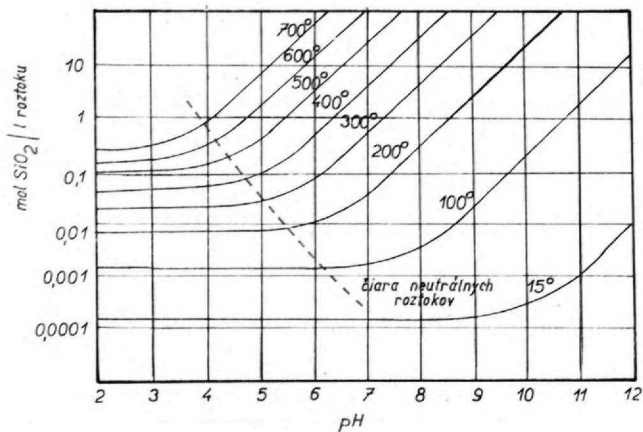
resp. kremičitanov závisí hlavne od pH prostredia. Problémy transportu SiO_2 v roztokoch sú veľmi komplikované a nakoniec nie sú ani predmetom tejto práce. Doposiaľ nie je ani jednoznačne rozhodnuté, akým spôsobom sa SiO_2 do mineralizovaných vôd dostáva. Už bolo urobené obrovské množstvo experimentov zisťujúcich rozpustnosť kremeňa a jeho kryštalických a amorfných modifikácií, jednoduchých a zložitých silikátov vo vode a vo vodných roztokoch za rôznych podmienok. Je zaujímavé, že základné výsledky sa príliš nelíšia. V diagrame na obr. 10 sú uvedené údaje o rozpustnosti kremeňa, cristobalitu a amorfneho SiO_2 vo vode v závislosti od teploty. Na grafe 11 je znázornená závislosť rozpustnosti kremeňa od teploty a tlaku. V sústave SiO_2 – voda má teplota jednoznačne priaznivý vplyv na rozpustnosť všetkých foriem SiO_2 (obr. 10). Pôsobenie tlaku je však komplikované a linearitu môžeme pozorovať prakticky len pri nízkych teplotách (do cca 300°C) a nízkych tlakoch alebo až v nadkritickej oblasti. Rozpustnosť kremeňa sa neobyčajne zvyšuje s rastúcim pH roztoku, ako to ilustrujú údaje na obr. 12. Podobné zmeny sú zaiste aj u ostatných foriem SiO_2 .

V systémoch silikáty – voda je ťažko hovoriť o ich rozpúšťaní vo vlastnom slova zmysle, pretože vo väčšine prípadov sa pri pôsobení vody na silikáty dostávajú do roztoku niektoré zložky vo väčšej miere ako iné, ktoré zostávajú, resp. sa hromadia v nerozpustnom zvyšku. Pretože však termín „rozpúšťanie“ je bežnejší, budeme ho v ďalšom používať, aj keď úplne nevystihuje podstatu javu.

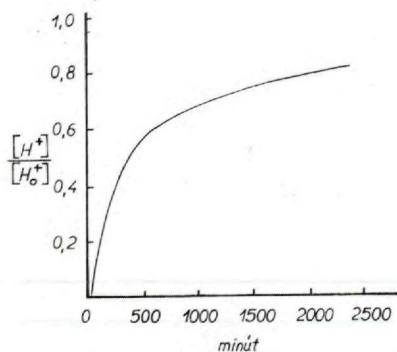
Pri pôsobení vody, resp. vodných roztokov na silikáty dochádza k ďalšiemu javu, ktorý proces rozpúšťania silikátov komplikuje, a to k výmene iónov. Je bežne známe, že minerály skupiny zeolitov, ďalej montmorillonit a živce majú pomerne veľké výmenné schopnosti, menej je však známe, že výmenné schopnosti majú napr. i sludy, kaolinit a ďalšie minerály.

A. C. D. Newman (1970) skúmal kationovú výmenu rôznych trioktaedrických slúd, počínajúc fluorflogopitom a končiac biotitom a zistil, že výmena K^+ v nich prebieha najlepšie pri pH 4,5, kedy sa predpokladá súčasné nahradenie draslíka H^+ a Na^+ . Pri kaolinite boli zaznamenané dve oblasti zvýšenej výmeny — pri pH 5,9 a 8,8 (P. Prabhakaram 1968).

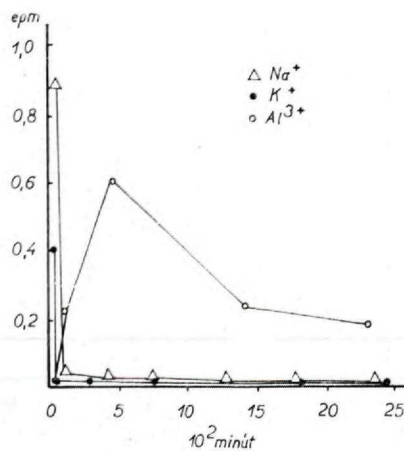
V súvislosti s iónovou výmenou sa treba ešte zmieniť o sorpčných schopnostiach rôznych minerálov. Sorpcia a iónová výmena sú pravdepodobne dve strany jedného procesu, i keď to doposiaľ nebolo potvrdené. Môže ísť napr. o sorpciu H^+ výmenou za alkálie a pod., označovanú ako desorpcia. Na obr. 13 je znázornená sorpcia H^+ na Na — mikroklíne v závislosti na čase. Na obr. 14 zase desorpcia Na^+ , K^+ , Al^{3+} z tohto minerálu. Procesy sor-



Obr. 12 Rozpustnosť kremeňa v závislosti od teploty a pH prostredia (F. G. Smith 1963)



Obr. 13 Sorpcia H^+ na Na-mikroklíne v závislosti od času (H_0^+ — koncentrácia H^+ v pôvodnom roztoku, H^+ — koncentrácia v roztoku po pokuse; R. A. Deju 1971)



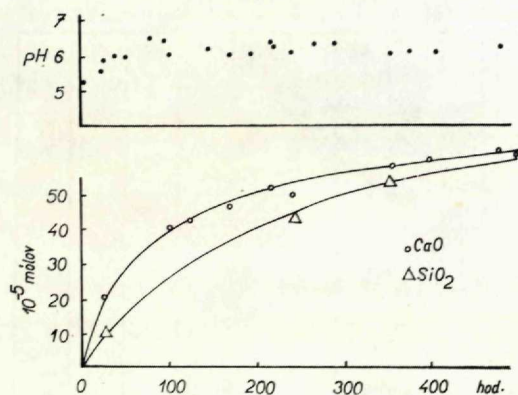
Obr. 14 Desorpcia iónov z Na-mikroklínu v závislosti od času (epm — ekvivalent per milión; R. A. Deju 1971)

pcie a desorpcie či iónovýmeny sú v prírode veľmi dôležité a sú regulátorm minerálneho obsahu podzemných vôd.

Časová závislosť sledovania desorpcie ukazuje, že proces prechodu zložiek minerálov do roztoku je podstatne rýchlejší na začiatku pôsobenia vody na minerály. Podobný jav pozorovali i ďalší autori, napr. R. W. Luce et al. (1972) pri štúdiu kinetiky uvoľňovania Mg^{2+} z forsteritu, serpentinitu a enstatitu. Spomalenie rýchlosti vyluhovania vysvetľujú tým, že spočiatku sa dostáva viac Mg do roztoku z povrchu minerálov, postupné spomalenie je spôsobené pomalou difúziou z vnútorných vrstvičiek, čo súvisí s uvedenou skutočnosťou o neúplnom rozklade silikátových minerálov pri rozpúšťaní.

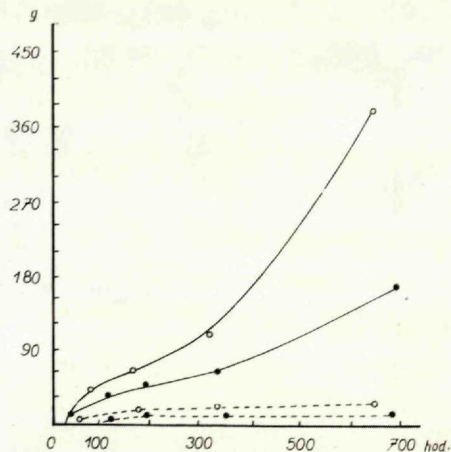
Ak pri pôsobení vody, resp. vodných roztokov na silikáty dochádza k ich totálnemu rozkladu, potom je medzi zložkami v roztoku približne konštantný pomer. Dôkazom toho môže byť napr. obr. 15, znázorňujúci súvislosti pri rozpúšťaní wollastonitu v roztoku nasýtenom CO_2 pri $P_{CO_2} = 5$ at (25 °C). Do roztoku sa dostávajú približne rovnaké molárne koncentrácie CaO a SiO_2 .

Pri pôsobení vody, ktorá neobsahuje CO_2 alebo vyššie koncentracie

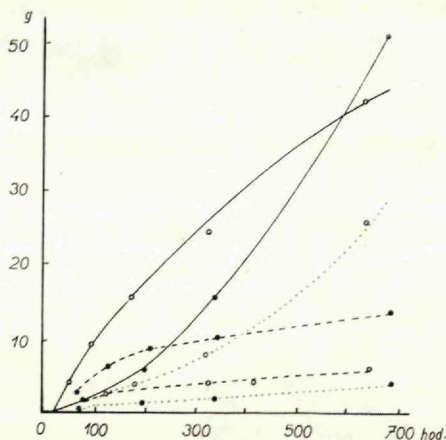


Pri pôsobení vody, ktorá neobsahuje CO_2 alebo vyššie koncentracie

Obr. 15 Rozpustnosť wollastonitu vo vode pri $P_{CO_2} = 5$ at a zmeny pH pri rozpúšťaní (A. Bailey, A. L. Reesman 1971)



Obr. 16 Časová závislosť uvoľňovania SiO_2 (silná čiara) a Al_2O_3 (čiarkovaná čiara) z plagiokladu (o) a ortoklasu (.) vodou pri 90 °C (Z. Borovec, J. Neužil 1966)



Obr. 17 Uvoľňovanie Na_2O (plná čiara), K_2O (čiarkovaná čiara) a CaO (bodkovaná čiara) z plagioklasu (o) a ortoklasu (.) vodou pri 90 °C (Z. Borovec, J. Neužil 1966)

trácie H^+ , sú medzi rozpustenými zložkami pomerne veľké rozdiely, ako to môžeme vidieť na obr. 16 a 17, ilustrujúcich rozklad plagioklasu a ortoklasu vodou pri $90^\circ C$. Tieto výsledky okrem uvedených súvislosti medzi zložkami v roztoku potvrdili tak doterajšie experimenty, ako i v prírode pozorované skutočnosti o podstatne menšej stabilite plagioklasov ako ortoklasu. Nízka rozpustnosť, alebo lepšie migračná schopnosť Al_2O_3 je nakoniec v súlade s jeho nahromadením pri vzniku kaolínových, bauxitových a pod. ložísk. Čiastočný rozklad, sorpčné, desorpčné a iónovymenné procesy, odohrávajúce sa v systémoch silikáty — voda, vedú vo väčšine prípadov k vzniku nových minerálov, pretože v týchto systémoch sa len málokedy minerály rozpustia úplne. Spomenuli sme už kaolínové a bauxitové ložiská ako spravidla konečné prejavy reakcií v systémoch silikáty — voda. V týchto zložitých procesoch má svoje miesto celý rad ďalších, väčšinou prechodných procesov, ako sú napr. sericitizácia, chloritizácia, montmorillonitizácia atď., ktoré majú svoje zákonité, niekedy dosť ohraničené podmienky priebehu. Avšak ani kaolinit, ani bauxit nie sú stabilnými sústavami. Tak bolo napr. experimentálne dokázané, že kaolinit pôsobením soľanky (cca 4 M NaCl) pri teplote 107 až $262^\circ C$ sa mení na paragonit (pri pH 4,5 až 6), na analcim (pH 6–10) alebo na sodalit (pH —11,3) (C. B. Gregor 1968).

Z uvedeného vidíme, že súvislosti systému silikáty — voda sú neobyčajne komplikované. Mnoho sa prakticky zatiaľ ani neriešilo, chýbajú napr. údaje pre systémy sludy (najmä muskovit — voda a pod.). Doposiaľ bolo sledovanie silikátových systémov obmedzené aj analytickými metódami, pretože v týchto systémoch bolo treba často stanoviť veľmi nízke koncentrácie uvoľňovaných zložiek. Zlepšením analytických možností (atómová adsorpcia ap.) sa iste i výskum tejto oblasti rozšíri.

Systém sulfidy — H_2S — voda

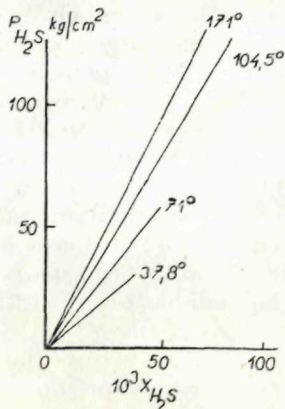
Pôsobenie vody na sulfidy sa v mnohom podobá javom pôsobenia vody na karbonáty. Dochádza k ich rozpúšťaniu, hydrolytickému rozkladu, k uvoľňovaniu prechavého H_2S ap. Od karbonátov sa však sulfidy odlišujú veľmi ľahkou oxidovateľnosťou a s tým spojenými vznikom síranov, oxidov, oxidohydroxidov atď. Podobne ako u karbonátov kyslíčnik uhličitý, tak u sulfidov sírovodík ovplyvňuje minerálne rovnováhy, a preto sa aspoň iv stručnosti budeme zaoberať základnými vlastnosťami H_2S a jeho vodnými roztokmi.

Základné vlastnosti H_2S a jeho vodných roztokov

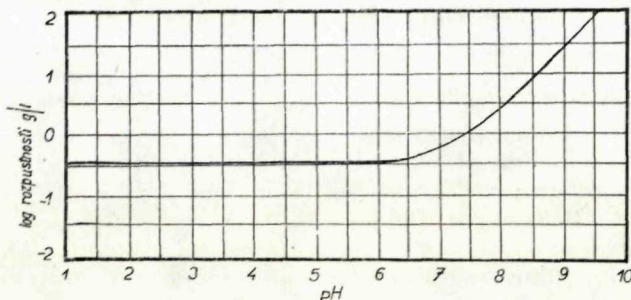
Vo vode sa sírovodík rozpúšťa dvakrát viac ako CO_2 . Závislosť rozpustnosti H_2S vo vode na teplote, tlaku, prítomnosti iných elektrolytov ap. je podobná ako u CO_2 . Niektoré závislosti tohto druhu môžeme vidieť napr. z grafu na obr. 18. Pre nízke teploty je ešte charakteristický diagram na obr. 19, znázorňujúci podstatné zvýšenie rozpustnosti H_2S vo vodných roztokoch s pH vyšším ako 6. Vo vodnom roztoku sa sírovodík pomaly oxiduje vzdušným kyslíkom na síru, ktorá sa z neho vylučuje.

Roztok sírovodíka vo vode reaguje kyslo a posudzuje sa ako kyselina. Je to slabá dvojsýtna kyselina s disociačnými konštantami rádovo 10^{-7}

(pre K_1) a 10^{-14} (pre K_2). Disociácia v druhom stupni je taká nepatrná, že sa už neprejavuje na vodivosti roztokov ani pri najväčších zriedeniach. Sírovodík ako dvojsýtna kyselina poskytuje dva typy solí — normálne a kyslé sírniky. Všetky kyslé sírniky sú vo vode dobre rozpustné, z normálnych sa ľahko rozpúšťajú sírniky alkalických kovov. Alkalické kovy sa však vo vodnom roztoku veľmi silno hydrolyticky štiepia (v 1 N roztoku asi 90 %) a vytvorené



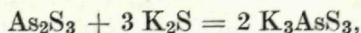
Obr. 18 Izotermy rozpustnosti H_2S vo vode (T. N. Kozincev 1965)



Obr. 19 Závislosť rozpustnosti H_2S na pH roztoku (F. G. Smith 1963)

roztoky reagujú silno alkalicky. Hydrolyticky sa veľmi ľahko rozkladajú i sírniky alkalických zemín (napr. CaS). Kyseliny uvoľňujú tak z normálnych, ako i kyslých sírnikov sírovodík.

Zvýšená rozpustnosť H_2S v alkalickom prostredí je podmienená vznikom alkalických sulfidov. Roztoky alkalických sulfidov majú ďalej schopnosť rozpúšťať niektoré sírniky za vzniku tiosolí, najmä arzénu, antimónu, cínu a iných prvkov. Vznik tiosolí predstavuje napr. rovnica



čo môže nepriamo spôsobovať ďalšie zvýšenie rozpustnosti H_2S v príslušných roztokoch. Roztoky sírnikov alkalických kovov majú schopnosť rozpúšťať značné množstvo elementárnej síry za vzniku polysulfidov všeobecného vzorca M_2S_n , kde n sa rovná 2 až 5, niekedy i viac. Existencia polysulfidov sa najmä v minulosti dávala do súvislosti so vznikom hydrotermálnych sulfidických rúd.

Systemy sírniky — voda

Rozpustnosť sulfidov vo vode i v roztokoch alkalických sulfidov a polysulfidov za rôznych teplotných a tlakových podmienok bola už veľmi podrobne preštudovaná, najmä s ohľadom na ich možnú genézu. Z hľadiska tvorby nerastného obsahu mineralizovaných vôd majú však tieto údaje len orientačný charakter, pretože pôsobenie cirkulujúcich a iných vôd na sulfidy má, ako sa ukazuje, osobitné zákonitosti. O nich budeme hovoriť neskoršie.

Na diagrame rozpustnosti PbS na obr. 20 je vidieť určitú analógiu medzi rozpustnosťou H_2S a PbS v závislosti na pH roztoku. Rozpustnosť väčšiny sulfidov s teplotou rastie, ako to ilustrujú grafy na obr. 21.

Za prítomnosti kyslíka dochádza k podstatným zmenám rozpustnosti sulfidov v dôsledku ich oxidácie. V niektorých prípadoch sa zrnká minerálov obalujú málo rozpustnou vrstvičkou síranu (napr. $PbSO_4$) alebo oxidu, ktoré rozpustnosť sulfidov znižujú. Rozpustnosť niektorých sulfidov v roztokoch za prítomnosti vzduchu môžeme vidieť na obr. 22.

Veľmi závažné je však zistenie o vzájomnom vplyve sírníkov pri ich rozpúšťaní. Tento jav bol pozorovaný už mnohokrát. Závislosti na obr. 23 nám môžu aspoň čiastočne priblížiť tieto javy pre galenit a sfalerit v zmesi s chalkopyritom a pyritom. Rozpustnosť galenitu je v uvedenej zmesi minerálov podstatne nižšia, rozpustnosť sfaleritu zase vyššia ako rozpustnosť čistých minerálov (obr. 22).

Vzájomné ovplyvnenie rozpustnosti sulfidov je podmienené vznikom galvanických článkov, v ktorých jednotlivé sulfidy figurujú ako elektródy, vodné roztoky ako elektrolyty. Elektrické polia, ktoré takto vznikajú, môžu mať pozitívny alebo negatívny vplyv na rozpustnosť jednotlivých sulfidov (pozri obr. 22 a 23) v polysulfidických ložiskách, čo sa iste prejaví aj v tvorbe minerálneho obsahu vôd, prichádzajúcich do kontaktu s týmito ložiskami. Elektrochemické procesy v ložiskách sulfidických rúd sú doteraz pomerne málo preskúmané, i keď niektoré javy tohto druhu sú známe už viac ako pol storočia (napr. R. S. Wells 1914). Ako ukázali experimenty G. B. Svešnikova (1967), podstatnú úlohu v elektrochemických procesoch má i kyslík prítomný v roztokoch pôsobiacich na zmesi sulfidov.

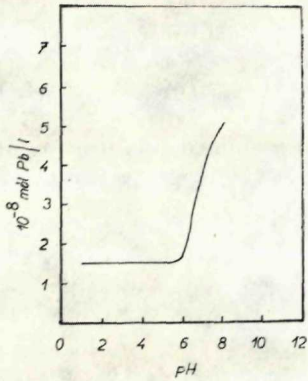
Z naznačeného vyplýva, že v prípade rozpustnosti sulfidov nie je ani tak dôležité poznať rozpustnosť jednotlivých minerálov ako ich vzájomné ovplyvnenie sa a toto je zatiaľ veľmi málo preštudované.

Systémy sírany – voda

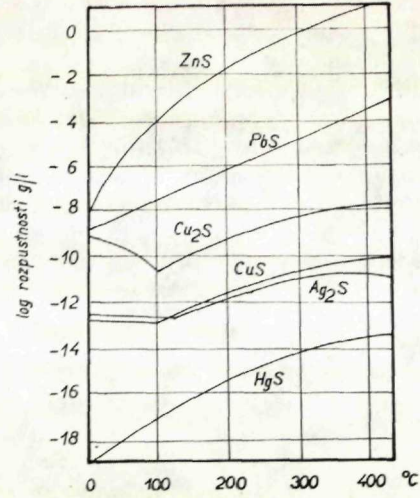
Sírany sa do vôd dostávajú jednak z oxidácie sírníkov (cez kyselinu sírovú), jednak rozpúšťaním síranov, nehľadiac na to, či tieto vznikli oxidáciou sírníkov alebo sú sedimentárneho alebo diagenetického pôvodu. Zo síranov majú v našich podmienkach najväčší význam sadrovec a anhydrit.

Údaje o rozpustnosti sadrovca a anhydritu majú len relatívny charakter, pretože sadrovec sa veľmi ľahko mení na anhydrit. Staršia literatúra uvádza, že z vodných roztokov sa do $42^\circ C$ vylučuje sadrovec, nad touto teplotou anhydrit. L. A. Hardie (1967) experimentálne dokázal, že rovnovážny stav prechodu sadrovec – anhydrit môže ležať značne pod, ale i nad touto hranicou a pri normálnom atmosferickom tlaku je tento prechod hlavne funkciou aktivity H_2O , ktorá sa mení s obsahom rozpustených solí. Prehľad výsledkov L. A. Hardieho je na obr. 24:

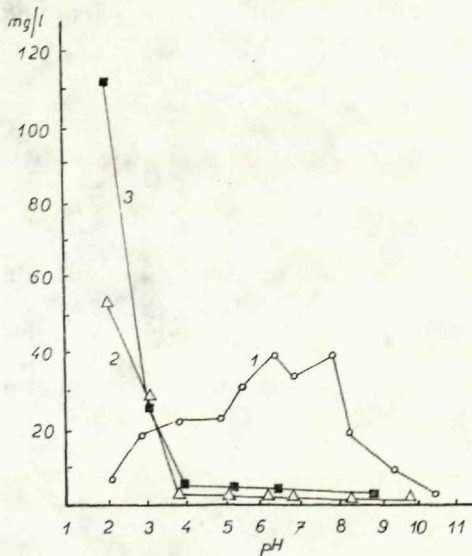
Z citovaných výsledkov vyplynul okrem iného záver, že v morskej vode nasýtenej NaCl môže byť sadrovec dehydratovaný už pri $18^\circ C$. Výsledky taktó potvrdili uvedený orientačný charakter údajov o rozpustnosti jednotlivých minerálov. Správnejšie by bolo preto uvádzať rozpustnosť síranu vápenatého len ako závislosť rozpustených zložiek Ca^{2+} a SO_4^{2-} v príslušnom roztoku



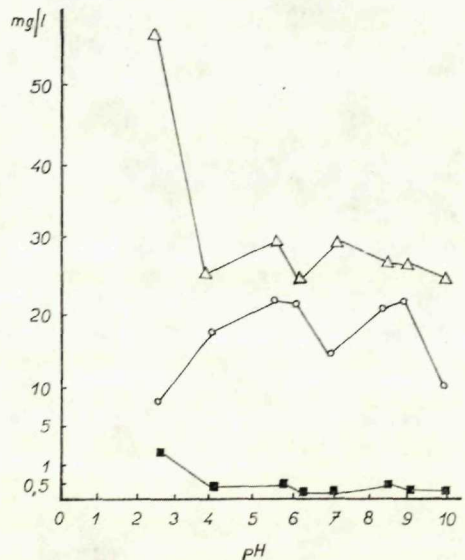
Obr. 20 Rozpustnosť PbS vo vodnom roztoku nasýtenom H_2S v závislosti od pH pri $25^\circ C$ (J. J. Hemley 1953)



Obr. 21 Rozpustnosť niektorých sulfidov vo vodných roztokoch pri pH 7 v závislosti od teploty (J. Verhoogen 1938)



Obr. 22 Rozpustnosť niektorých sulfidov (v mg kovu/l roztoku) v závislosti od pH roztoku za prístupu vzduchu (1 – Pb z galenitu, 2 – Zn zo sfaleritu, 3 – Cu z chalkozínu; L. L. Listova 1968)

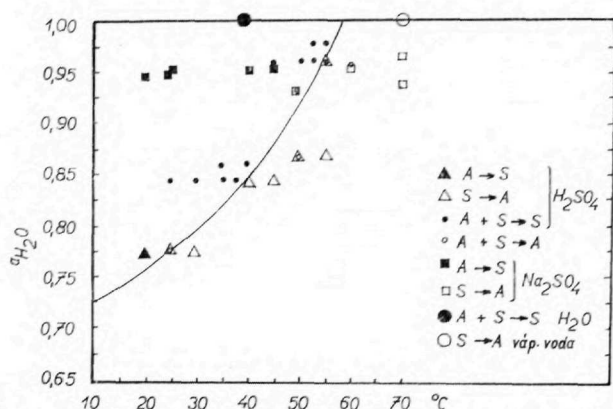


Obr. 23 Rozpustnosť zmesi galenitu, sfaleritu, chalkopyritu, pyritu (v mg kovu/l roztoku) v závislosti od pH roztoku, za prístupu vzduchu (L. L. Listova 1968)

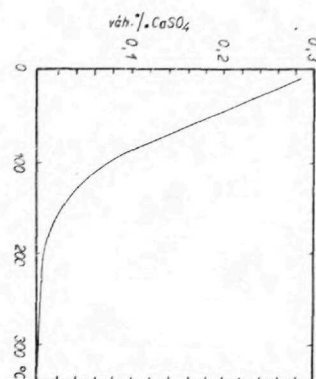
od teploty, tlaku ap. Pretože anhydrit je stabilný pri vyšších teplotách, v literatúre sa dáva prednosť údajom o jeho rozpustnosti pred sadrovcem. V diagramoch na obr. 25 a 26 sú zachytené údaje o zmenách rozpustnosti anhydritu s teplotou (obr. 25 — pri konšt. tlaku 1 at.) a s teplotou, tlakom a koncentráciou NaCl (obr. 26).

Horninové komplexy — voda

Aj keď doposiaľ, okrem sulfidických systémov, nebolo potvrdené vzájomné ovplyvňovanie sa rozpustnosti jedného minerálu druhými minerálmi, dá sa tento jav očakávať a teoreticky zdôvodniť skoro pre všetky možné minerálne

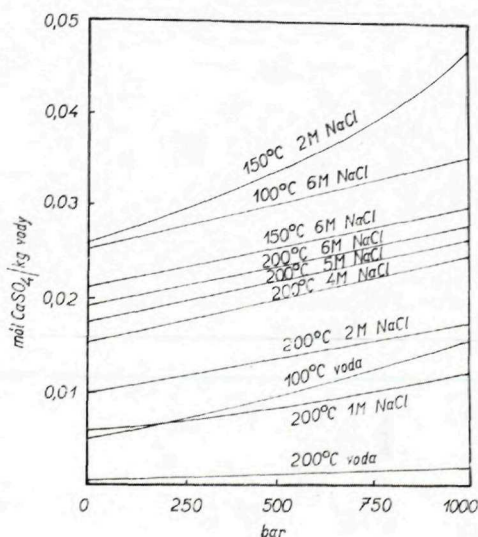


Obr. 24 Stabilita sadrovca a anhydritu v závislosti od aktivity vody (L. A. Hardie 1967)



Obr. 25 Rozpustnosť anhydritu vo vode pri tlaku 1 at (H. D. Holland 1967)

Obr. 26. Izotermie rozpustnosti anhydritu vo vode a v roztokoch NaCl v závislosti od tlaku (C. W. Blount, F. W. Dickson 1969)



systémy v prírode. V komplexe minerálov môžu byť rozdiely napr. v sorpcii a desorpcii rovnakej zložky ap., čo sa môže už zreteľne prejavíť na nerastnom obsahu mineralizovaných vôd po ich prechode takýmto komplexom minerálov.

Jeden z mála experimentov, ktorý môže uvedené konštatovanie potvrdiť, je pokus D. I. Pavlova (1968) o pôsobení horúcej solanky na doleritovú horninu zloženú z labradoru, pyroxénu, olivínu a magnetitu. Rozdrvené vzorky tejto horniny spustili do vrtu 900 m hlbokého so solankou typu Na-Cl (celková mineralizácia 230 g/l, pH — 5,5, teplota 85 °C). K jednej vzorke pridali rozdrvený vápenec. Po 102 dní trvajúcim pokuse konštatovali odnos Si, Mg a Ca z doleritu, u Al došlo k jeho nahromadeniu. Výnos Fe bol nepatrný. Pri pokuse bolo zistené, že prídavok CaCO₃ znižuje výnos Si a zlepšuje rozpúšťanie Mg a Ca.

Veľmi zaujímavý pokus opísali B. Nashar a R. Baseden (1965). Destilovanou vodou po dobu 100 hod. vyluhovali pri 25 °C rozdrvený olivínový čadič (zrnitosť 20 mesh). Získaný extrakt, ktorého chemické zloženie je v tab. 4, odparili pri teplote neprekračujúcej 38 °C. V získanom odparku

Tabuľka 4
Chemické zloženie výluhu z olivínového čadiča (ppm) (B. Nahar, R. Baseden 1965)

	celk. sušina	SiO ₂	CaO	(Al, Fe) ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Na ₂ O	MgO
vz. č. 1.	54,00	7,00	9,00	2,30	0,75	6,50	6,35
vz. č. 2	76,00	13,50	10,60	1,30	st.	7,20	nost.

zistili novoutvorené karbonáty, montmorillonit a zeolity (hlavne heulandit). Výsledky dlhodobého pokusu vyluhovania žuly, čadiča a andezitu vodou pri 16 až 20 °C opisuje G. N. Danilova (1966). Prakticky sa potvrdili údaje zhrnuté v predchádzajúcich stadiách o tom, že postupom času sa množstvo látok uvoľnených do roztoku znižuje, jednak v dôsledku tvorby ochranných vrstvičiek na zrnkách minerálov, jednak v dôsledku zníženia difúzie jednotlivých zložiek z vnútra minerálnych zrn. Pokus ďalej potvrdil, že v procese vyluhovania sa okrem prostého rozpúšťania uplatňuje iónová výmena medzi H⁺ v roztoku a kovovými iónmi v štruktúre minerálov. V dôsledku toho vzrastá koncentrácia OH⁻ v roztokoch, a tým i ich pH. V alkalických roztokoch sa zvýšenou mierou rozpúšťa CO₂, ktorý potom môže ovplyvniť ďalšie rovnovážne stavy.

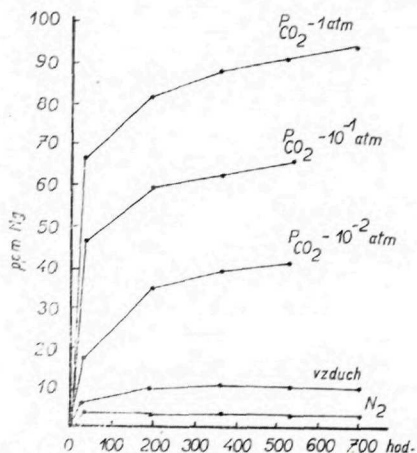
V kapitole 6 sme sa zmienili o zvýšenom účinku CO₂ na rozklad silikátov, najmä wollastonitu. K experimentálnym prácam tohto druhu patrí i práca W. E. Wildmanna et al. (1968), opisujúca rozklad serpentínu vodou pri meniacom sa parciálnom tlaku CO₂. Ako ukazujú grafické závislosti na obr. 27 a 28, zvýšený parciálny tlak CO₂ aj v serpentíne podporuje rozklad silikátov za uvoľňovania tak iónových zložiek (Mg), ako i SiO₂.

Biochemické zvetrávanie minerálov a hornín

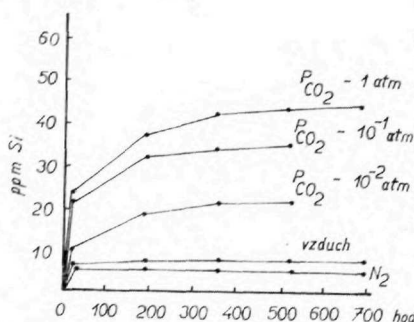
Vo vrchných častiach zemskej kôry majú na tvorbu nerastného obsahu podzemných vôd vplyv aj procesy rozrušovania minerálov a hornín, na ktorých sa zúčastňujú rôzne organizmy, najčastejšie z rastlinnej ríše. Je známe, že rastli-

ny čerpajú časť potrebných stavebných zložiek z pôdy, pôdnych minerálov, ktoré rozkladajú vylučovanými organickými kyselinami. Časť týchto kyselín, označovaných ako humusové kyseliny (včítane tzv. fulvokyselín), sa dostáva do pôdy i po odumretí rastlín a stáva sa významným činiteľom pri rozklade minerálov spolu s CO_2 .

V poslednom čase bolo experimentálne preskúmané už mnoho minerálnych a horninových systémov v ich vzťahu k pôsobeniu tak humusových kyselín, ako i ďalších organických kyselín. Všeobecne môžeme konštatovať, že pôsobenie organických kyselín sa dosť podstatne líši od účinku čistej vody i vodných



Obr. 27. Uvoľňovanie Mg a Si zo serpentínu v závislosti od P_{CO_2} a času (W. E. Wildman et al. 1968)



Obr. 28. Uvoľňovanie Si zo serpentínu v závislosti od P_{CO_2} a času (W. E. Wildman et al. 1968)

roztokov anorganických kyselín. Podstatný rozdiel spočíva predovšetkým v tvorbe rozpustných komplexných zlúčenín, najmä železa a hliníka, ktoré sa takto dostávajú do roztokov a sú z reakčného prostredia transportované i na väčšie vzdialenosti.

Uvedené skutočnosti si môžeme dokumentovať na príklade rozpustnosti illitu v tannínovej a vínnej kyseline, ktoré sú organickými kyselinami humusového radu (obr. 29). Pre porovnanie je na obr. 30 znázornený rozklad illitu vodou. Rozdiely, najmä v uvoľňovaní Al, Fe i Si sú veľmi veľké.

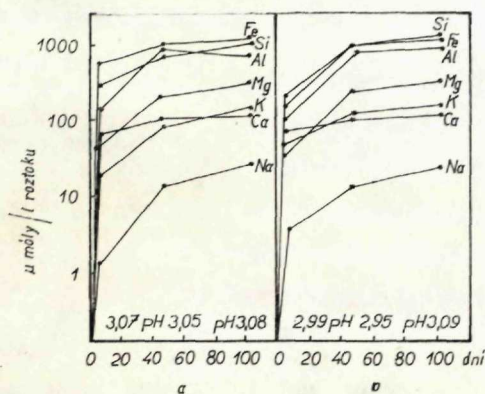
Tabuľka 5

Hodnoty relatívnej mobility zložiek olivínu (W. H. Huang, W. D. Koller 1970)

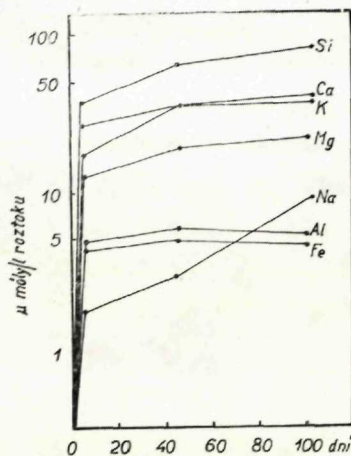
rozkladné činidlo	zložky v roztoku						
	Si	Al	Fe	Mg	Ca	Na	K
voda + CO_2	3,7	1,5	1,4	2,9	3,7	0,4	5
org. kyseliny	33,7	135,2	34,2	21,2	8,1	2,0	10

V tab. 5 sú uvedené hodnoty relatívnej mobility zložiek olivínu pri jeho rozklade destilovanou vodou nasýtenou CO_2 a zriedenými roztokmi organických kyselín. Pre uvoľňovanie jednotlivých zložiek len čistou vodou bola vzatá hodnota 1. Údaje tabuľky potvrdzujú i v prípade olivínu výsledky uvedené v predchádzajúcom odseku.

Do skupiny biochemického rozkladu minerálov môžeme zaradiť i pomerne málo známy rozklad sulfidov baktériami. Tionové baktérie majú schopnosť rozkladať sulfidy i pod úrovňou spodných vôd. Ich pôsobením vzniká H_2SO_4 .



Obr. 29. Rozklad illitu 0,1 M kyselinou tannívnou (a) a 0,1 M kyselinou vinnou (b) (W. H. Huang, W. D. Keller 1971)



Obr. 30. Rozklad illitu vodou pri 25 °C (W. H. Huang, W. D. Keller 1971)

V poslednom čase sa veľmi vážne uvažuje o priemyselnom využití mikroorganizmov pri ťažbe chudobných sulfidických rúd.

Mnoho problémov z oblasti biochemického vetrania minerálov a hornín rieši najmä pedológia, kde majú tieto otázky špecifický význam. Pri úvahách o tvorbe minerálneho obsahu podzemných vôd, najmä v pripovrchových častiach zemskej kôry, je treba prihliadať aj k možnostiam ovplyvnenia chemizmu vôd touto cestou.

Záver

Údaje, ktoré sme v predloženej práci zhrnuli, predstavujú len malú časť experimentálnych zistení zo štúdia hydrogeochemicky významných systémov minerál — hornina — voda. Cieľom práce bolo skôr naznačiť zložitú štruktúru tejto problematiky a vysvetľovania jej závislostí. Chceli sme poukázať na to, že mnohé zjednodušujúce tendencie prejavujúce sa na tomto úseku nemajú reálne opodstatnenie a pokiaľ by i vyhovovali experimentálnym údajom, treba ich radíť medzi náhodné javy. Vyplýva to hlavne zo zistenia, že v zložitom komplexe minerálov hornín môže byť vo vodnom prostredí jeden minerál vzájomne ovplyvnený druhým tak, že výsledné správanie sa systémov

nie je v žiadnom prípade aditívnou funkciou jeho jednotlivých zložiek. Poukázali sme taktiež na nutnosť ďalšieho experimentálneho výskumu a naznačili sme i jeho hlavné problémy.

Literatúra

- AGENO, M. 1967: On the nature of the hydrogen bond and the structure of water. Proc. Nat. Acad. Sci, USA, 57, 567.
- ALEKIN, O. A.—LJACHIN, JU. I. 1968: K voprosu o pričínach peresyščenija morskoy vody karbonatom kalcija. Dokl. AN SSSR, 178, 191—194.
- BAILEY, A.—REESMAN, A. L., 1971: A survey study of the kinetics of wollastonite dissolution in the H_2O-CO_2 buffered systems at 25 °C. Am. J. Sci., 271, 464—72.
- BERGMANN, F. 1782: Kleine physische und chemische Werke. Frankfurt/M, citov. podľa Gmelins Handb. d. anorg. Chemie, Magnesium, T. B., Lief. 1—4, Achte Aufl. 1953.
- BESSONOV, O. A.—DRAGUNOVA, D. A., 1971: Rastvorenije biogennogo karbonata kalcija v distilirovannoy vode. In: Issled. po mineralogiji i petrogr. na territoriji sev. Kavkaza, Rostov. univ., 121—124.
- BETECHTIN, A. G. 1955: Gidrotermalnyje rastvory, ich priroda i processy rudobrazovaniya. In: Osnovnyje problemy v učeniji o magmatog. rud. mestorožd., Moskva, Izd. AN SSSR, 125—278.
- BLOCH, A. M. 1968: Model struktury vody Mario Adženo v svjazi s voprosami geologii. In: Značeniye strukturnykh osobennostey vody, T. I., Moskva, VIMS, 149—154.
- BLOUNT, C. W.—DICKSON, F. W. 1969: The solubility of anhydrite ($CaSO_4$) in $NaCl-H_2O$ from 100 to 450 °C and 1 to 1000 bars. Geochim. cosmochim. Acta, 33, No-2, 227—245.
- BOROVEC, Z.—NEUŽIL, J. 1966: Experimental weathering of feldspars by hot water. Acta Univ. Carolinae, 207—22.
- DANILOVA, G. N. 1966: O vyščelačivanii aljumsilikatnykh izveržennykh porod. Hidrochim. mat. 42, 231—236.
- DEJU, R. A. 1971: A model of chemical weathering of silicate minerals. Bull. Geol. Soc. Amer., 82, 1055—62.
- ELLIS, A. J. 1959: The solubility of calcite in carbon dioxide solutions. Am. J. Sci., 257, 354—65.
- ELLIS, A. J. 1963: Chimija nekotorykh issledovannykh gidrotermalnykh sistem. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposits. Ruský preklad, Moskva, Izd. Inostr. lit., 1970, 389—427.
- GOVOROV, I. N. 1964: Zavisimost poslemagmatičeskogo mineraloobrazovaniya ot osobennostey kristallizacii gruntovoy magmy. In: Sb. Fiziko-chimičeskije uslovija magmatizma i metamorfizma, Izd. Nauka. Moskva.
- GREGOR, C. B. 1966: The action of brines on kaolinite. Proc. Koninkl. nederl. akad. wet. B. 69, 255—62.
- GREZES, G. 1959: Contribution à l'étude de l'action des solutions de gaz carbonique sur les calcaires broyées. C. r. Acad. Agric. Franc., 45, 171—78.
- HALLA, F.—van TASSEL, R. 1966: Auflösungerscheinungen bei Erdalkal karbonaten, III. Magnesit. Radex Rdsch., 356—62.
- HALLA, F.—VAN TASSEL, R. 1968a: — IV. Calcium-karbonat $CaCO_3$ und Dolomit $CaMg(CO_3)_2$. Radex Rdsch., 27—30. 1968b: — V. Huntit $CaMg_3(CO_3)_4$. Radex Rdsch., 195—99.
- HAMANN, S. D. 1964: The ionisation of water at high pressures. J. Phys. Chem., 67, 2233—35.
- HARDIE, A. L. 1967: The gypsum — anhydrite equilibrium at one atmosphere pressure. Amer. Mineral., 52, 171—200.
- HEMLEY, J. J. 1953: A study of lead sulfide solubility and its relation to ore deposition. Econ. Geol., 48, 113—38.
- HOLLAND, H. D. 1967: Žilnyje mineraly v gidrotermalnykh mestoroždenijach. In: Geochemistry of hydrothermal ore deposition. Ruský preklad, Moskva, Izd. Mir, 1970, 325—66.

- HUANG, W. H.—KELLER, W. D. 1970: Dissolution of rock forming silicate minerals in organic acids. *Am. Mineral.*, 55, 2076—94.
- HUANG, W. H.—KELLER, W. D. 1971: Dissolution of clay minerals in dilute organic acids at room temperature. *Am. Mineral.*, 56, 1082—95.
- CHITAROV, N. I. 1967: Informaciji o novych eksperimentalnyh rabotach po glubinnym processam. *Geochimija*, No-9.
- IKORNIKOVA, N. JU. 1970: Osobennosti rosta kristallov kalcita v vodnyh rastvorach uglekisloty. In: *Issled. processov kristallizacii*, Moskva, 85—102.
- INGRI, N. 1959: Equilibrium study of polyanions. IV. Silicate ions in NaCl-medium. *Acta chem. Scand.*, 13.
- KAZAKOV, A. V.—TICHOMIROVA, M. M.,—PLOTNIKOVA, V. I., 1957: Sistema karbonatnyh ravnovesij. In: *Tr. In-ta geol. nauk. vyp. 152, geol. ser.*, 13—58.
- KENNEDY, G. C. 1950: A portion of the system silica — water. *Econ. Geol.*, 45, 629—53.
- KISSIN, I. G.—PACHOMOV, S. I. 1969: K geochimiji uglekisloty v glubinnym zonach podzemnoj gidrosfery. *Geochimija*, 460—71.
- KOZINCEVA, T. N. 1965: Rastvorimost serovodoroda v vode i solevykh rastvorach pri povyšennyh temperaturach. In: *Geochim. issled. v oblasti povyšennyh davlenij i temperatur.*, 121—34.
- LATIMER, V. M. 1952: *Oxidation potentials*, 11ed. edit., Prentice Hall, New York.
- LISTOVA, L. L. 1968: Eksperimetalnyje issledovaniya v oblasti migracii nekotorykh cvetnykh metallov v usloviyakh gipergeneza. In: *Fizicheskiye i chimičeskije processy i faciji*, Moskva, Nedra, 66—72.
- LUCE, R. V.—BARTELETT, R. W.—PARKS, G. A. 1972: Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. cosmochim. Acta*, 36, 35—50.
- MALININ, S. D. 1965: Fiziko-chimičeskaja charakteristika uglekislykh gidroterm. In: *Gidrochimičeskije issledovaniya v oblasti povyšennyh davlenij i temperatur.* Moskva, 40—95.
- MILLER, G. 1952: *Am. J. Sci.*, 250, 161.
- MOREY, G. W. 1962: The action of water on calcite, magnesite and dolomite. *Am. Mineral.* 47., 1456—60.
- NASHAR, B.—BASDEN, R. 1965: Solubility of basalt under atmospheric condition of temperature and pressure. *Mineral. Mag.*, 35., 408—11.
- NEWMAN, A. C. D. 1970: The synergetic effect of hydrogen ions on the cation exchange of potassium in micas. *Clay Miner.*, 8, 361—73.
- PAVLOV, D. I. 1968: Prirodnyj eksperiment po vzajmodejstvu gorjučih rassolov s doleritom. *Dokl. AN SSSR*, 178, 939—41.
- PROBHAKARAM, P. 1968: Some aspects of cation exchange of kaolinite. *Trans. Indian. Ceram. Soc.*, 27, 95—102.
- REMY, H. 1961: *Anorganická chemie*, Praha, SNTL.
- RYŽENKO, B.—CHITAROV, N. I. 1961: O kislotnosti i ščeločnosti vodnyh rastvorov v usloviyakh povyšennyh temperatur i davlenij. *Geochimija*, 869—74.
- RYŽENKO, B.—CHITAROV, N. I. 1968: K voprosu o forme kremnezema v vodnyh rastvorach. *Geochimija*, 957—61.
- SCHRÖDER, J. H. 1969: Experimental dissolution of calcium, magnesium and strontium from recent biogenic carbonates: a model of diagenesis. *J. Sediment. Petrology*, 39, 1057—73.
- SMITH, G. F. 1963: *Physical geochemistry*. Addison, Wesley, New York.
- SVEŠNIKOV, G. B. 1967: *Elektrochimičeskije processy na sulfidnyh mestoroždenijach*. Izd. Leningrad. univer.
- VERHOOGEN, J. 1938: Thermodynamic calculation of the solubility of some important sulfides up to 400 °C. *Econ. Geol.*, 33, 34—51.
- WELLS, R. S. 1914: Electric activity in ore deposits. *U. S. Geol. Surv. Bull.*, 548 (citov. G. B. Svešnikov, 1967).
- WEYL, P. K. 1957: Change in solubility of calcium carbonate with temperature and carbon dioxide content. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 68, 1811.
- WILDMAN, W. E.—JACKSON, M. L.—WHITTING, L. D., 1968: Serpentinite rock dissolution as a funktion of carbon dioxide pressure in aequos solution. *Am. Mineral.*, 53, 1252—63.

Zdroje znečisťovania povrchových vôd na príklade Slovenska

Róbert Jacko*

Abstract. The first part of the report is devoted to the analysis of the present state of pollution of surficial streams in Slovakia by industrial waste water of different kinds. In spite of certain improvements in the last years, still some 1162 km of surficial streams are contaminated, not to speak about the time of sugar campaign when even 1480 km of surficial streams are polluted. Pollution transported by surficial streams hinders exploitation of ground waters from fluvial sediments. Between the ground waters and the surficial streams are close hydraulic and hydrogeochemical relations. In the second part of the report discussed are possibilities for protection of ground waters in the upper part of the Žitný ostrov (island) against escaping oil and oil products from the petrochemical plant in Bratislava.

Plánovaný rozvoj nášho národného hospodárstva sa prejavuje v stále rastúcich nárokoch na dodávku vody pre obyvateľstvo, priemysel a poľnohospodárstvo a s tým spojené odvádzanie odpadových vôd do recipientov. Osobná spotreba vody vzrástla z 30 až 50 l/os/deň na 150 až 200 l/os/deň v priemere. Potreba vody v priemysle sa už dnes pohybuje medzi 2000—3000 l/s. Tieto hodnoty sa často blížia nízkym prietokom v našich riekach.

Zároveň s tým rastie aj produkcia odpadových vôd, ktoré svojím znečistením znehodnocujú kvalitu povrchových a často aj podzemných vôd a vážne sťažujú ďalšie využitie vodných zdrojov pre zásobovanie, ako i optimálnu bilanciu vodných zásob v našej krajine. Vzhľadom na naše vodohospodárske pomery to vyvoláva rad vážnych technicko-hospodárskych opatrení pri vyhľadávaní a vymedzovaní nezávadných vodných zdrojov, vytváraní potrebnej akumulácie, zlepšovania prietokov, úprave vôd a predovšetkým čistení odpadových vôd. Z tohto pohľadu sa voda stáva surovinou i tovarom, s ktorou treba hospodáriť a racionálne ju využívať pre potreby národného hospodárstva a pre zachovanie životného prostredia vôbec.

Naše zdroje vyhovujúcej podzemnej vody sú pomerne obmedzené, takže hlavným zdrojom všeobecne rastúcich nárokov na vodu sú povrchové vody a odtok z atmosferických zrážok. Zrážky, a tým aj odtok nie sú v priebehu roka rovnomerne rozdelené. V prvej polovici hydrologického roka odtečie priemerne 70 % ročného odtokového množstva, z toho v marci a apríli odtečie až 40 % (O. Dub 1954). Ide o objektívne nepriaznivý stav, ktorý sa podstatne zhoršuje znečisťovaním našich tokov. Napr. v roku 1962 sa odvádzalo do našich riek súhrnne za rok asi 600 mil. m³ odpadových vôd, ktorých výsledné zafaženie možno vyjadriť znečistením od 12,5 mil. obyvateľov. Na tomto znečisťovaní sa podieľali jednotlivé priemyslové odvetvia takto:

* Výskumný ústav vodného hospodárstva, Karloveská cesta 9, Bratislava

Podiel znečistenia do roku 1964

chemický priemysel	69,0 %
z toho celulózky a papierne	38,4 %
potravínarsky priemysel	10,0 %
bane a hutý	5,0 %
ostatný priemysel	12,0 %
splaškové vody	4,0 %

Z celkovej dĺžky sledovaných tokov 4861 r km je škodlivo znečistených 1162 r km. V čase cukrovárskej kampane sa táto dĺžka zväčší o ďalších 317 r km. Z toho vyplýva, že už dnes treba asanovať 24 % celkovej dĺžky slovenských riek a v čase kampane ešte ďalších 6 %.

Tento podiel znečisťovateľov sa v priebehu ďalších rokov vplyvom industrializácie a prechodom poľnohospodárstva na priemyselnú veľkovýrobu podstatne zmenil a v niektorých ukazovateľoch čistoty vody aj zvýšil. Pri tomto hodnotení sa vychádza z ČSN 83 0602, ktorá zohľadňuje všetky kvalitatívne ukazovatele vo vzťahu k novým faktorom znečistenia. Súčasne sa vypracúvajú a skúmajú nové formy hodnotenia čistoty vody. Na podklade týchto nových poznatkov bude možné vypracovávať technicky pokrokové a ekonomicky únosné projekty.

Priemyslové odpadové vody znehodnocujú toky na dlhších alebo kratších úsekoch. V recipiente sa odpadové vody viac-menej riedia s riečnou vodou a podľa ich množstva a stupňa závadnosti sú odstránené samočistiacou schopnosťou toku (napr. odpadové vody z potravinárskeho priemyslu s veľkým obsahom organických látok).

Sú však aj odpadové vody, ktoré obsahujú ťažko odbúrateľné látky, prípadne jedy, ktoré tlmia samočistiace procesy v rieke, prípadne ich celkom zamedzujú a tok prestáva žiť (uhynie biologický život v rieke).

Takáto voda sa stáva v jej pôvodnom stave nepoužiteľná pre rôzne hospodárske účely (ide napr. o kyseliny, zásady, ťažké kovy, chlórované uhľovodíky, organofosfáty, ropné uhľovodíky a pod.).

Ako príklad možno uviesť napr. vplyv odpadových vôd z chemických závodov v Bratislave na tok Malého Dunaja, kde silne mineralizované vody s vysokým obsahom voľnej kyseliny sírovej nielenže ovplyvnili kvalitu povrchového toku (myslí sa tým do času regulovania toku a odklonenia odpadových vôd do Dunaja), ale silne narušili fyzikálno-chemickú rovnováhu podzemných vôd, ktoré sa doplňujú infiltráciou Dunaja (R. Jacko 1957). Za súčasných podmienok vystupuje ďalší faktor znečistenia, a to sú ropné uhľovodíky z petrochemického priemyslu. Vplyvom týchto vo vode ťažko biochemicky odstrániteľných látok je voda nevhodná pre zavlažovanie (G. Hanzlíková — M. Stropkovič 1972). Ďalej možno uviesť znečisťovanie vody rieky Nitry z priemyselného komplexu Nováky, a to vplyvom chlórovaných uhľovodíkov, arzénu a popolčekov. Za nepriaznivých hydrologických podmienok v toku sú značne prekročené prípustné koncentrácie týchto látok (K. Boško 1968, 1970).

Ďalej možno spomenúť zafažovanie rieky Slanej sulfitovými výluhmi a sulfitovým lignitom, ako i ďalšími odpadmi z celulózky na hornom úseku toku (K. Boško 1972). Obdobné problémy so znečisťovaním odpadovými vodami z celulózok a papierní sú i na Váhu a Ondave.

Znečisťujúce činitele pôsobia i v takej európskej veľrieky, ako je Dunaj, hoci by sa predpokladalo, že vplyvom veľkého prietoku (priemerné Q vyše $2000 \text{ m}^3/\text{s}$) sa musí vplyv znečistenia úplne eliminovať (M. Antonič—J. Rothschein 1966).

Vplyv priemyslových odpadových vôd na tok sa posudzuje nielen podľa jeho vodnosti, teda podľa zriadenia, ale tiež podľa akosti a množstva privádzaných odpadových vôd. Niektoré druhy priemyslu produkujú odpadové vody prevažne organickej povahy (napr. bitúnky, mliekárne, konzervárne, pivovary, liehovary, cukrovary, škrobárne atď.), iné povahy anorganickej (napr. chemický priemysel, bane, hutí, moriarne atď.). Koželužne, papierenský a celulózový priemysel vypúšťajú odpadové vody organickej i anorganickej povahy. V odpadových vodách z bitúnkov sú obsiahnuté tuky, krv, hlavy, zvyšky potravy, chlpy a štetiny. Ťažko sa biochemicky odbúravajú tuky a zle sa odstraňujú chlpy a štetiny. V odpadových vodách z koželužní sa vyskytujú biochemicky odbúrateľné látky, ale i látky jedovaté. V prípade ich zvýšenej alkality znižujú hnilobnosť organickej hmoty. Niekedy vyvolávajú penenie. Tieto vody obsahujú odrezky koží, chlpy, triesloviny, lúhy, sírniky (Na_2S), chromité soli (Cr^{3+}), rôzne farbivá, sulfónové tuky, mazadlá a pod. Vo vodách s obsahom železa vznikajú vplyvom sírnika soedného atramentové zrážky. Triesloviny podliehajú vysokej biochemickej odbúrateľnosti. Z pivovarov a sladovní sa odvádzajú odpadovými vodami značné množstvá biochemicky odbúrateľnej organickej hmoty, a to z chmeľu, kvasníc a pod.

Mliekárenské odpadové vody vplyvom rozkladu cukru a bielkovín pomerne rýchlo podliehajú kvaseniu. Tento rozklad sprevádza nepríjemný zápach a tvorba kalu (kasein). Odpadové vody zo škrobárni obsahujú značné množstvo anorganických látok (hlíny) a cukrov. Pri kyslom kvasení cukrov dochádza k značnej koncentrácii organických kyselín (i nad 100 mg/l). V riekach vznikajú porasty *Sphaerotilus* a iných baktérií, ktoré rieku znečisťujú (J. Bulíček 1957).

Z kampaňového priemyslu majú na rieky najhorší vplyv vody z cukrovarského priemyslu. Cukrovarské vody privádzajú veľké množstvo hlíny, organických látok a cukru. Saponin obsiahnutý v rezkolisových vodách nevytvára len penenie, ale pri určitých koncentráciách ($2-5 \text{ mg/l}$) spôsobuje i uhynutie rýb.

K rozkladu organickej hmoty sa nespotrebuje len rozpustený kyslík vo vode, ale i kyslík z dusičnanov a dusitanov. V dôsledku toho dochádza k redukčným pochodom. Pri týchto procesoch sa bielkoviny a kyslíkaté anorganické zlúčeniny redukujú až na sírovodík. V takýchto podmienkach sa rozvíjajú baktérie *Sphaerotilus*, *Beggiatoa* a húb *Leptomitus*.

Riečnu vodu najviac zhoršujú odpadové vody z výroby sulfitovej celulózy. Tieto vody škodia svojimi sedimentmi — vláknami, ktoré sa usadzujú na dne riek a sú ťažko odstraniteľné, ale hlavne obsahom cukrov (pentozánov a hexozánov), furfurolu a lignino-sulfonátmi. Ide o látky, ktoré sa ťažko odstraňujú samočistiacou schopnosťou rieky. Objavujú sa silné porasty baktérií a húb (*Sphaerotilus*, *Leptomitus*, *Fusarium* a iné). Prítomnosť siričitanov spôsobuje odumieranie nižších organizmov. Nepriaznivo pôsobia aj živice pochádzajúce z dreva. Sulfitové výluhy v tokoch potrebujú pri zanikani veľa kyslíka. Pri rozklade lignosulfónových kyselín vznikajú sírne zlúčeniny, ktoré vodu zbavujú kyslíka. Tým dochádza k anaeróbnemu rozkladu a vzniku väčšieho množstva kyslíčnika uhličitého alebo organických kyselín, ktoré znižujú pH

vody a nepriaznivo pôsobia na kovový a betónový materiál (J. Jambor 1953). Mnoho pozornosti sa venuje regenerácii niektorých látok, ako napr. celulózy, liehu, furfurolu, metanolu a lignínu, ako i látok na výrobu umelého kaučuku alebo umelých hmôt (lignín, furfulor). Vody z prania vlny obsahujú väčšie množstvo tukov a rôznych nečistôt.

Odpadové vody z uhoľných a rudných baní obsahujú značné množstvá sedimentujúcich látok (uholný prach, zrnká uhlia a flotačné činidlá). Vo vodách z rudných baní sú navyše rozpustené kovy a flotačné činidlá (napr. aromatické oleje). Fenolové odpadové vody sa dostávajú do tokov spolu s nerozpustenými dechtmi, sírnikmi, rhodanidmi, pyridínmi a inými látkami. Fenol by sa dal pomerne dobre odstrániť biochemicky, ale v prítomnosti iných látok sa tento proces spomaľuje a jeho účinky jedovatosti sú väčšie. Už pri obsahu 0,2 mg/l hynú ryby.

Kyslé vody z moriarní znižujú pH vody a obsahujú rozpustené kovy. Nízke pH je vyvolané roztokmi kyselín alebo ich solí. Tak napr. síran železnatý pôsobí škodlivo nielen na rastlinstvo v tečúcej vode, ale aj vo vode v inundačnom území. Oxidáciou rozpusteným kyslíkom sa mení na síran železitý a spôsobuje úbytok kyslíka pre samočistiace pochody. Síran železitý sa hydrolyzou mení na hydroxid železitý, ktorý ako koagulačné činidlo strháva nielen suspendované látky, ale i biologickú flóru, ktorá potom hynie.

Olovo a jeho zlúčeniny vyvolávajú u rýb tvorbu hľenu a ryby po čase hynú už pri koncentrácii 0,4 mg/l. Vplyv zinku, železa, medi, kadmia a ortuti je obdobný (Anon 1971). Silné toxikologické účinky na riečnu biocenózu majú kyanidové zlúčeniny. Pre život v rieke je škodlivá už koncentrácia 0,1 mg/l.

Za určitých podmienok majú jedovaté účinky aj soli medi, striebra a ortuti, ktoré už v koncentráciách 0,02 až 0,004 mg/l spôsobujú hynutie rýb.

Z uvedeného krátko prehľadu vidieť, že väčšina látok, ktoré sa do tokov dostávajú odpadovými vodami, má veľmi nepriaznivé účinky na biologický život v rieke. Zhoršujú fyzikálne vlastnosti a chemické zloženie takýchto vôd, čo spôsobuje, že sa vody stávajú nepoužiteľnými pre ich ďalšie hospodárske využitie a ohrozujú podmienky v prírodnom prostredí.

Ohrozovanie zdrojov povrchových a podzemných vôd, pôdy a ovzdušia ropou, ale najmä ropnými produktmi, sa stáva aj v ČSSR stále vážnejším problémom. Potenciálne zdroje znečistenia sa čím ďalej, tým viac zväčšujú a je preto už dnes našou prvoradou úlohou, aby zodpovedné orgány a organizácie venovali týmto problémom vážnu pozornosť. Ide tu nielen o veľké národohospodárske škody a straty, ale predovšetkým sa devastuje prírodné prostredie — základný činiteľ života človeka.

Ako príklad vplyvu znehodnocovania podzemných vôd znečistenými infiltrujúcimi povrchovými vodami, ale predovšetkým samotnou priemyslovou aglomeráciou, možno uviesť prípad z hlavného mesta Slovenska — Bratislavy (R. Jacko 1970). Kritický stav a zhoršovanie kvality povrchových a podzemných vôd v juhovýchodnej časti mesta Bratislavy pochádza ešte z minulosti. Boli to vplyvy vyvolané odvádzaním chemicky silne znečistených priemyselných a splaškových odpadových vôd z mesta do málo vodnatého toku Malého Dunaja. II. vodný zdroj pre mesto Bratislavu je umiestnený pri Podunajských Biskupiciach a pozostáva zo zberného územia so šiestimi širokopriemerovými studňami o výkone $Q = 12\ 000$ l/min. Doplňovanie

zásob podzemných vôd v jeho okolí je výrazne pod vplyvom Dunaja. Smer a rýchlosť pohybu infiltrovaných povrchových vôd v zvodnených aluviálnych náplavoch je podmienený vodnými stavmi na Dunaji. V hlavných rysoch možno však hovoriť o juhovýchodnom smere, t. j. smerom do územia Žitného ostrova.

Z hľadiska ohrozovania podzemných vôd najmä ropnými produktmi vystupuje do popredia niekoľko špecifických ukazovateľov:

- umiestnenie rafinérie v pririečnej oblasti Dunaja v smere prevažujúceho účinku infiltrácie do územia Žitného ostrova
- vypúšťanie chemických (procesných) vôd pri nedokonalom predčistení alebo dočisťovaní priamo do Dunaja
- odvádzanie oteplených chladiacich vôd zo závodu s relatívne vysokým obsahom ropných uhľovodíkov
- priesaky z kanalizačného systému závodu, ktorými sú odvádzané procesné, oplachové, chladiace a splaškové vody do recipientov
- nebezpečenstvo havárie alebo porúch na ropovode, trasovaného cez vodohospodársky záujmové oblasti
- mestské odpadové vody s obsahom ropných uhľovodíkov z miestneho priemyslu, skladových objektov, prečerpávacích stanovísk, autoservisov, veľkogaráží alebo individuálnych garáží ap.
- zimný prístav v Bratislave s jeho prevádzkou (prečerpávanie pohonných hmôt a horľavých kvapalín, čistenie lodných tankov a pod.)
- zvýšený stupeň znečistenia Dunaja ropnými uhľovodíkmi zo zdrojov mimo nášho územia
- povrchovým splachom a atmosferickými zrážkami, ktoré sa obohacujú sekundárne závadnými látkami z exhalátov, výfukových a spalných plynov a pod.
- z individuálnych skladovacích objektov, čerpacích staníc, rozmiestnených v záujmovej oblasti (distribučné podniky pohonných hmôt, STS, ČSD a pod.)
- nepredvídané havárie pri doprave horľavých kvapalných substrátov po ceste, železnici alebo po vode.

Pri posudzovaní a vyhodnocovaní podmienok ohrozovania podzemných vôd v hornej časti Žitného ostrova je treba poznať okrem potenciálnych zdrojov znečistenia aj ich formu výskytu a plošný rozsah kontaminácie.

Ropné uhľovodíky sa môžu v povrchovej a podzemnej vode vyskytnúť ako fáza, t. j. ako dve nemišateľné kvapaliny, medzi ktorými sa uplatňujú kapilárne (v anizotrópnom heterogénnom prostredí) adhézne a kohézne sily. V dôsledku svojich rozdielnych špecifických hmotností a viskozity sú ropné uhľovodíky viac-menej rozvrstvené nad vodou. Ďalej sú tieto látky prítomné vo vode ako rozpustené, pričom ich sprievodným znakom môžu byť ešte ďalšie prímеси kyslíkových, sírnych alebo dusíkatých zlúčenín, ktoré ovplyvňujú predovšetkým chemické zloženie vody. Okrem toho môžu byť uhľovodíky prítomné aj ako plynná fáza. Ide pritom najmä o nízkovrúce produkty. Pre riešenie problému ochrany podzemných vôd na väčších územných celkoch je významným ukazovateľom dráha a čas šírenia sa uhľovodíkov v pôdnom materiáli od zdroja kontaminácie. Čas prenikania (priesaku) olejovitej fázy do hĺbky, ako aj do šírky môže trvať od niekoľkých dní až do niekoľkých rokov. Priemerný obsah olejovitých látok v jednotlivých vodárenských

studniach II. vodného zdroja (za október a november 1969) sa pohybovali takto (R. Jacko 1970):

Olejovité látky v studniach II. vodného zdroja

dátum	studňa I	studňa II	studňa III	studňa IV	studňa V	studňa VI
október 1969	0,96	—	0,06	—	0	0,04
november 1969	2,53	—	0,04	0,06	0,12	0,05

O rozložení olejového znečistenia v podzemných vodách horného Žitného ostrova možno konštatovať, že v oblasti Malého Dunaja nad závozom ide o koncentrácie ropných uhľovodíkov nad 0,1 mg/l a v širšej oblasti je výskyt už len sporadický a hodnoty sa pohybujú pod 0,1 mg/l. V prierečnej zóne Dunaja sa ropné uhľovodíky v podzemných vodách vo vzdialenosti niekoľkých km od rafinérie nevyskytovali.

Pritom však treba uviesť, že chladiacimi vodami z petrochemického závodu sú do Malého Dunaja privádzané miligramové množstvá ropných uhľovodíkov, pričom ich koncentrácia sa kumuláciou v bahne na dne toku zvyšuje, čo zhoršuje stav čistoty vody toku skoro na celom jeho úseku.

Z hľadiska možnosti riešenia ochrany zdrojov vody pre Bratislavu a hornú časť Žitného ostrova treba vychádzať z dvoch aspektov, tzv. sanačných a preventívnych opatrení.

Zo sanačných opatrení sú to:

- odstránenie a zamedzenie úniku produktov ropy a chemicky znečistených odpadových vôd do pôdy a podzemných vôd
- zníženie olejového znečistenia v chladiacich vodách
- dokonalé čistenie chemicky znečistených vôd mechanicko-chemickou a biologickou cestou
- mechanicky a chemicky namáhané plochy v prevádzkach zabezpečiť spevnenými plochami
- produktovody a odpadové vody viesť povrchovými trasami v ocelových potrubiach
- zvýšiť manipulačnú disciplínu a bezpečnosť pri práci s horľavými kvapalinami.

Z preventívnych opatrení sú to:

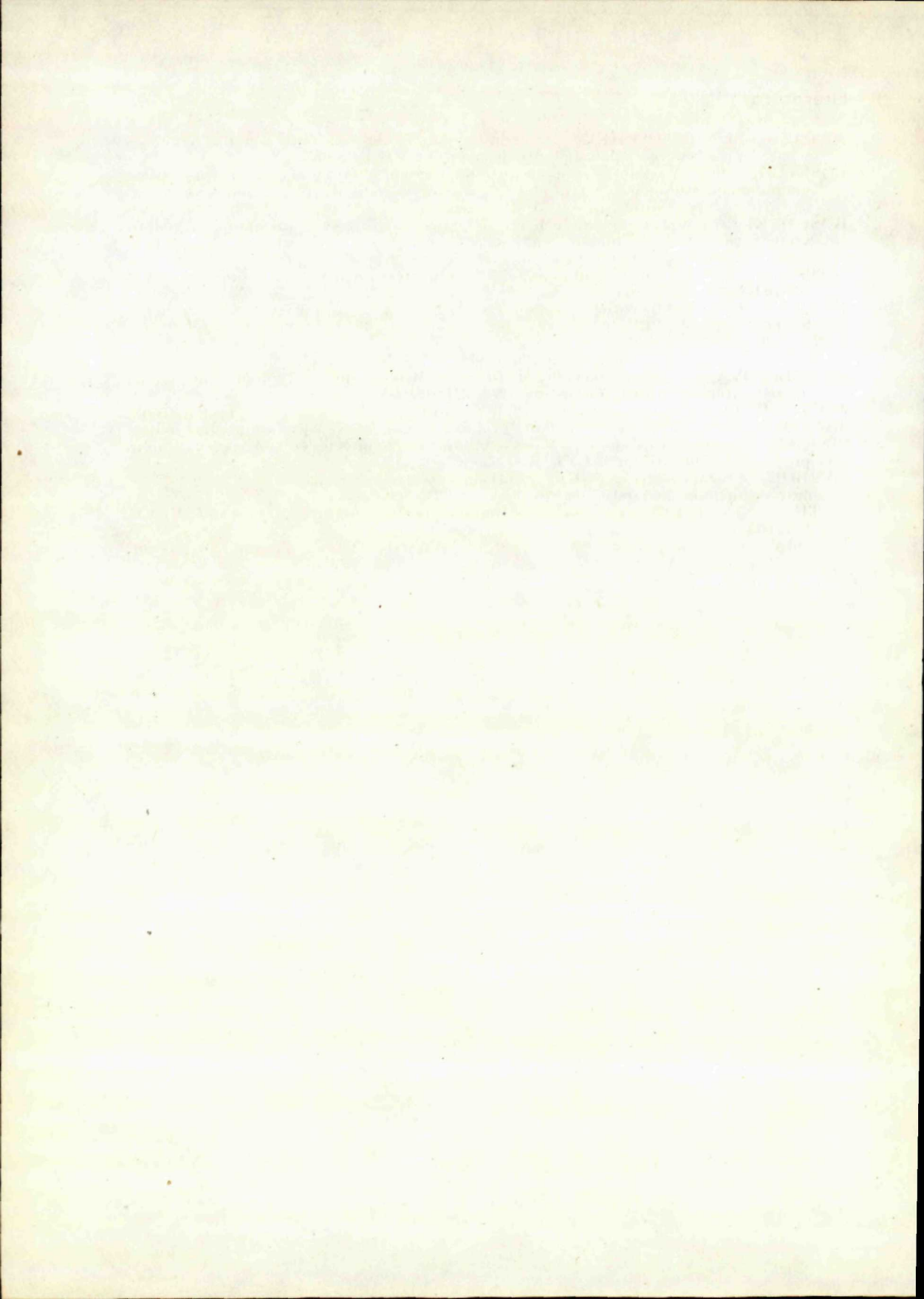
- vybudovanie hydraulickej bariéry pomocou sanačných studní podľa hydrogeologických podmienok
- pri budovaní nových kapacít zabezpečiť všetky dnes známe ochranné opatrenia (ochranné clony, použitie odolných betónových materiálov, voľba ocelových nádrží a pod.).

Záverom treba konštatovať, že zlepšenie stavu čistoty povrchových vôd a ochrana podzemných vôd je podmienená uskutočnením náročných technicko-organizačných opatrení, ktoré naša socialistická spoločnosť bude musieť mať vždy na zreteli, aby sme si životné prostredie stále nezhoršovali, ale hľadali technické riešenia na jeho zlepšenie. Práca umu a techniky musí priniesť prospech našej spoločnosti.

Literatúra

- ANTONIČ, M.—ROTHSCHEIN, J. 1966: Prognóza zmien vody Dunaja vplyvom výstavby sústavy vodných diel. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- BOŠKO, K. 1968: Výskum zmien kvality povrchovej vody v povodí hornej Nitry, vzhľadom na riešenie zdravotne-vodohospodárskych pomerov v komplexe Nováky—Kostolany. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- BOŠKO, K. 1970: Vplyv odpadových vôd z komplexu Nováky—Kostolany na kvalitu vody v rieke Nitra vzhľadom na jej ďalšie používanie. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- BOŠKO, K. 1972: Likvidácia sulfitového lignínu na rieke Slanej. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- BULÍČEK, J. 1957: Zdravotně — vodohospodářské posuzování jakosti vody a vzduchu. SNTL Praha.
- ČSN — 83 0602 Praha 1965
- DUB, O. 1954: Všeobecná hydrologia Slovenska. SAV Bratislava.
- HANZLÍKOVÁ, G.—STROPKOVIČ, M. 1972: Znečistenie Malého Dunaja v infiltračnej oblasti Žitného ostrova. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- JACKO, R. 1957: Vodohospodárske problémy na Malom Dunaji. Vodní hospodářství.
- JACKO, R. 1970: Aplikácia výsledkov výskumu na lokality s preskúmanými hydrogeologickými podmienkami z hľadiska ochrany podzemných vôd voči ropé a ropným produktom. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- JAMBOR, J. 1953: Chemické rozbory v stavebníctve. SAV Bratislava.
- 15 rokov vodného hospodárstva na Slovensku. SNTL Bratislava.
- ROTHSCHEIN, J. 1970: Ochrana vody Dunaja pred znečistením. Manuskript. VÚVH Bratislava.
- Umweltplanung — Materialien zum Umweltprogramm der Bundesregierung. 1971 Bonn.





Šíření znečištění ropnými produkty v horninovém prostředí a v podzemní vodě

Vladimír Pelikán*

Abstract. Protection of groundwaters against contamination by oil products must be based on good knowledge of the regularities of their spreading. In the article is summarized fundamental information of the flow of oil products in rocks and of their spreading in the form of solutions and emulsions. Beside theoretical information also concrete solved cases are mentioned as examples. In the second part of the article some experience with pumping away of oil products from the rock environment is described.

Ropné produkty patří k t. zv. těžce odbouratelným látkám, které při infiltraci do horninového prostředí v něm dlouho setrvávají. Právě tato skutečnost je velkým nebezpečím pro podzemní vody, poněvadž ropné produkty i v nepatrném zředění mohou znedohodnocovat jejich organoleptické vlastnosti a vyloučit je tak z možnosti využívání. Praktické zkušenosti posledních let na celém světě ukazují, že ropa a ropné produkty při stále stoupající jejich produkci nejvíce ohrožují podzemní a povrchové vody.

V horninovém prostředí se mohou ropné uhlovodíky vyskytovat v podstatě ve čtyřech základních formách:

- plyn
- kapalina
- emulze ve vodě
- roztok ve vodě.

V plynné fázi se mohou ropné uhlovodíky vyskytovat nad hladinou podzemní vody v aerační zóně v případě, že do horniny buď s povrchu nebo po hladině podzemní vody vnikly snadno se odpařující ropné produkty. (Mimo výskyt přírodních plynných uhlovodíků). Tento fakt můžeme dobře využít při sledování rozsahu znečištění pomocí analys půdního vzduchu. Plynné uhlovodíky v aerační zóně nejsou však prakticky žádným nebezpečím pro podzemní vody a v případě, že jejich zdroj je likvidován, dochází přírodními pochody k jejich rychlé likvidaci.

Ropné uhlovodíky v kapalné fázi se mohou jako každá kapalina pohybovat průlinově nebo puklinově propustným prostředím vlivem gravitace. V zóně aerace převládá pohyb vertikální, teprve když pronikající ropný produkt narazí na nepropustné podloží nebo na hladinu podzemní vody, dochází k jeho hromadění a poté k roztékání ve směru horizontálním. F. Schwille (1964) rozlišuje tři fáze šíření ropných produktů v horninách. Po vylití ropného produktu na povrch terénu nejprve nastává průsak aerační zónou. Na hranici

* Geotest, n. p. Brno-Kníničky, Rekreační I

mezi vodou nasyceným a nenasyceným prostředím dochází k laterálnímu šíření (aktivní migrace). Na hladině podzemní vody v dobře propustných horninách s malou kapilární trásní může ještě docházet k t. zv. pasivní migraci — unášení ropného produktu proudící podzemní vodou. Šíření jakékoliv kapaliny v průlinovém prostředí závisí na hydraulickém spádu, propustnosti horniny a viskozitě kapaliny. Při výpočtech proudění vody používáme koeficient filtrace, který však platí pouze pro vodu, která má při 20 °C kinematickou viskozitu $\nu = 1$. Srovnání s kinematickou viskozitou některých ropných produktů můžeme vyčíst z tab. 1. Z uvedených hodnot vyplývá, že benziny

Tabulka 1

Kinematické viskozity ropných produktů

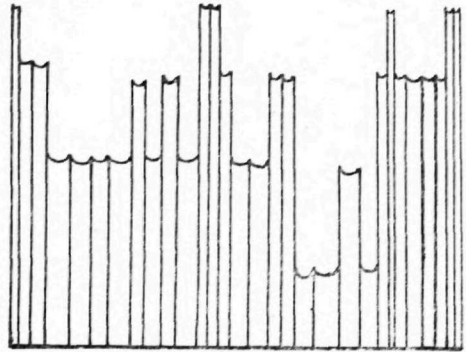
kapalina	kinematická viskozita
voda	1,00
benzin	0,60—0,85
nafta	2,30—5,00
petrolej letecký	1,25
petrolej topný	2,00—4,00
olej topný TL	2,50—12,50
olej topný TS	max. 17,00

s nižší viskozitou se mohou pohybovat rychleji než voda, kdežto ostatní ropné produkty se pohybují pomaleji. Laboratorní zkoušky ukázaly např., že rozdíl mezi propustnostmi písků pro benzin a topné oleje je 1 : 7 (H. Krolewski 1959). Obdobně byl stanoven rozdíl mezi propustnostmi pro vodu a pro benzin, který byl asi 1 : 5,7. Tyto hodnoty však neodpovídají teoretickým výpočtům a nemají obecnou platnost, poněvadž v přírodě nedochází k proudění ropných produktů v suché hornině, ale v hornině s určitým obsahem vody, jejíž přítomnost podstatně ovlivňuje rychlost proudění ropných produktů.

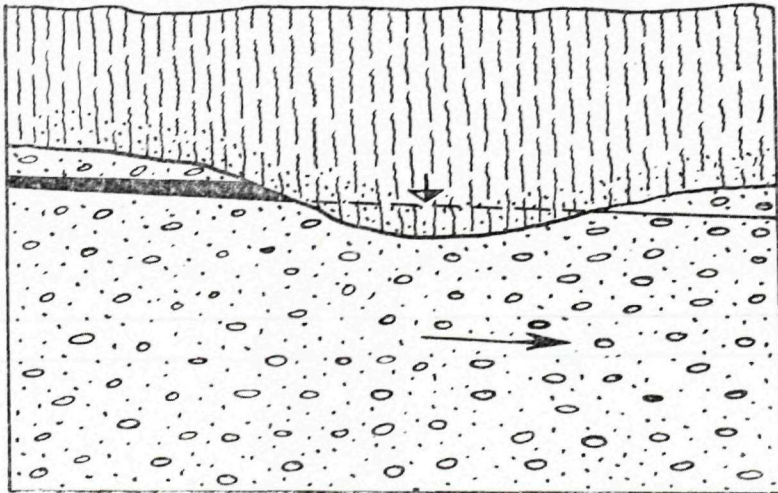
Unášení ropných produktů na hladině podzemní vody je proces poměrně velmi málo prozkoumaný. Z praktických příkladů výskytu ropných produktů na hladině vody můžeme usuzovat, že tento pohyb není příliš významný zejména u viskozních kapalin, jejichž pohyb se po krátké době zastavuje a i po delším období se rozsah znečištění na hladině podzemní vody v podstatě nemění. Hlavní roli zde hraje kapilarita, poněvadž ropný produkt se nedostává až na bezprostřední hladinu podzemní vody, ale zůstává nad úrovní kapilární trásně. To však znamená, že na rozhraní ropný produkt — voda v oblasti kapilární trásně je horizontální rychlost proudění vody podstatně nižší než ve zvodněném pásmu na úrovni hladiny podzemní vody. (Přesněji vyjádřeno — na úrovni nulového hydrostatického tlaku). U nehomogenních hornin není kapilární trásně na svrchní straně omezena rovnou plochou, ale v důsledku nestejnomyšerného kapilárního zdvihu je povrch nerovný (viz obr. 1). Vedle kapilární trásně může proudění ropných produktů na hladině podzemní vody podstatně ovlivnit i vlastní propustnost hornin zvodněné vrstvy. Snížila-li se podstatně propustnost zvodněné vrstvy v úrovni hladiny

podzemní vody, nemůže ropný produkt proudit souběžně s vodou dále a hromadí se v místě snížené propustnosti, zatímco voda hlubšími dobře propustnými polohami proudí nerušeně dále. Schematicky je tato situace vykreslena na obr. 2., kde jílová poloha působí jako přírodní lapač olejů.

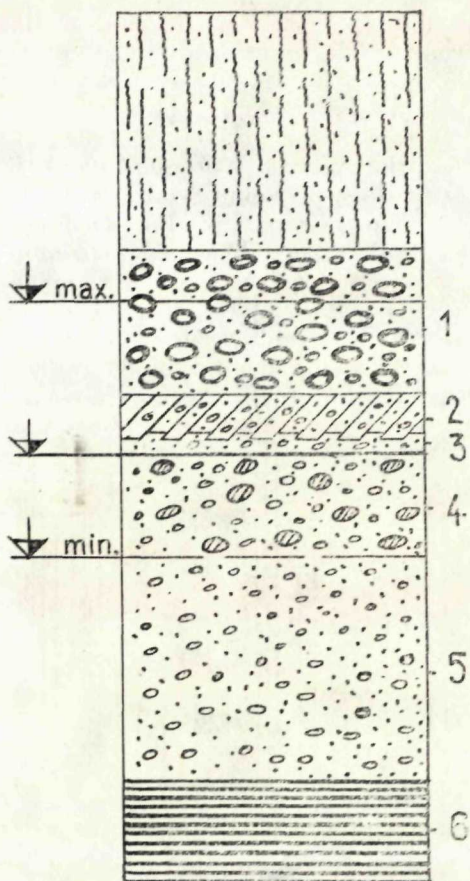
Šíření ropných produktů v kapalně fázi je ještě ovlivněno kolísáním hladiny podzemní vody. Při poklesu hladiny mohou i ropné produkty pronikat hlouběji pod úroveň terénu. Při opětovém vzestupu hladiny podzemní vody, který je velmi často podstatně rychlejší než pokles, nemůže ropný produkt sledovat změny hladiny a ve formě kapek zůstává uzavřen pod hladinou podzemní vody. Vzniká tak další zóna znečištění, ve které je směs vody a ropných produktů, přičemž voda převládá. Na zrnech horniny, kterou protekl ropný produkt zůstává část adsorbována a dále se nepohybuje. Množství takto stabilisovaných ropných produktů závisí na následujících faktorech: viskozita proteklé kapaliny, velikost zrn v daném objemu horniny a petrografické složení horniny. R. Höne (1963) určil adsorbční schopnost některých hornin. Suchý písek se zrnky 0,6 mm si podržel asi 15 % obsah topného oleje, písek o průměru 0,1 mm asi 21 % a spraš asi 40 %. Zóna tímto způsobem znečištěná není nebezpečná z hlediska dalšího šíření ropných produktů v kapalně fázi, vytváří však velmi příhodné podmínky pro rozpouštění ve vodě, jednak při průsaku atmosferických srážek, jednak při kolísání hladiny podzemní vody. Schematický přehled všech možných zón při výskytu ropných produktů v horninovém prostředí je na



Obr. 1 Schematické znázornění povrchu kapilární trhliny



Obr. 2 Schema přírodního „lapače olejů“



Obr. 3 Vertikální rozdělení různých zón znečištění

1 — zóna s adsorbovaným ropným produktem na zrnech horniny; 2 — ropný produkt na hladině vody; 3 — kapilární zóna vody; 4 — zóna směsi ropných produktů s vodou; 5 — zóna s rozpuštěnými ropnými produkty ve vodě; 6 — nepropustné podloží.

obr. 3. Zajímavý způsob šíření topných olejů jsme mohli pozorovat při likvidaci havarijního úniku v Lípě u Gottwaldova. Topné oleje se z místa úniku v dobře propustných štěrčích šířily na vzdálenost asi 150 m a spolu s podzemní vodou vytékaly do řeky. V místech, kde na dně vodního toku byla vyvinuta kolmatační blanka, nedostal se viskosní topný olej na hladinu povrchové vody, ale protékal pod dnem a začal vyvěrat až když došlo k porušení kolmatační blanky.

Další formou šíření ropných produktů v horninovém prostředí je emulze ve vodě. Ke vzniku emulsi může docházet jednak v technologických procesech, především při netěsnostech chladicích systémů, při čerpání vody s ropnými produkty na hladině a pod. Emulze olejů ve vodě je vlastně pro podzemní

vody největším nebezpečím, poněvadž takto jich voda může obsahovat podstatně větší množství než v pravých roztocích. Radius šíření je zase podstatně vyšší než u ropných produktů na hladině vody, poněvadž emulze ropných produktů ve vodě se šíří spolu s proudící podzemní vodou a často v celé mocnosti zvodněné vrstvy. Chování emulsi ropných produktů v podzemní vodě je dosud velmi málo prozkoumáno a často účinky emulsi jsou spojovány s roztoky. Obsahy rozpuštěných i emulgovaných ropných produktů ve vodě je možno stanovit buď analyticky nebo organolepticky. Některé ropné produkty způsobují organoleptické závady již při ředění 1 : 1 000 000 i větším (viz tab. 2).

Zajímavý pokus s šířením topného oleje EL byl proveden v NSR u obce Neudorf (W. Käss 1972), kde bylo napuštěno 3000 l oleje do jámy 4 m dlouhé, 1 m široké a 1 m hluboké. Postup šíření byl sledován třiceti pozorovacími vrty. Šíření oleje dosáhlo v podstatě maxima po 4 měsících. Další šíření bylo již jen velmi malé. Celková olejem impregnovaná plocha dosáhla 290 m². Podle organoleptických stanovení po čtyřech dnech byla podzemní voda

Tabulka rozpustností a prahového organoleptického stanovení ropných produktů

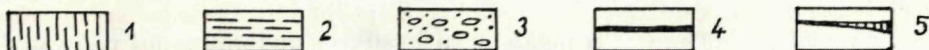
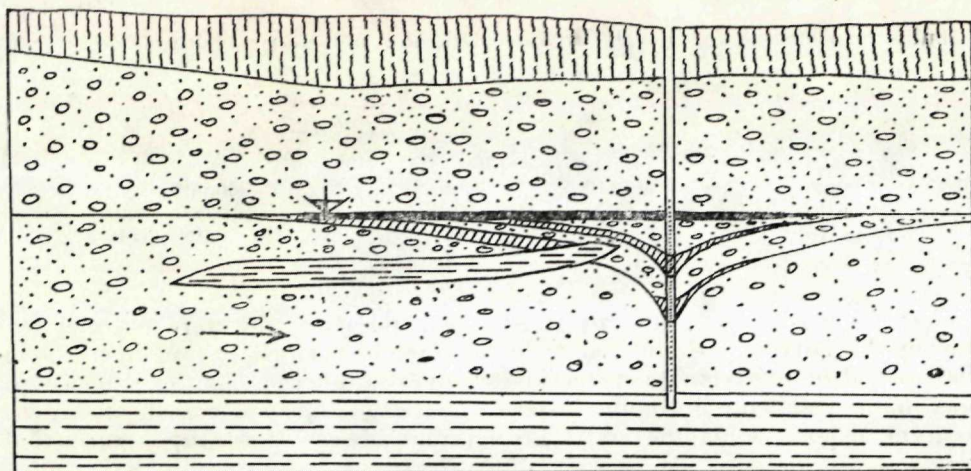
produkt	rozpustnost ve vodě mg/l	práh organoleptického stano- vení mg/l
benzol	1700	1 – 10
benzín	50 – 500	0,001 – 0,01
nafta	10 – 50	0,001 – 0,01
petrolej	0,1 – 5	0,01 – 0,1

prokazatelně znečištěna do vzdálenosti 30 m od jámy, do které byl olej vypuštěn. V daných podmínkách to byla větší vzdálenost než mohla protéci vlastní podzemní voda. Po čtyřech měsících dosáhlo organoleptické znečištění maximální vzdálenosti 160 m. V téže době se stabilisoval rozsah znečištění topným olejem na hladině vody. Po maximu znečištění se stupeň znečištění začal zmenšovat a po dvou a půl letech byl již jen asi $\frac{1}{10}$ maximálních hodnot.

Rychlost odbourávání ropných produktů je hodně závislá na obsahu kyslíku ve vodě a hornině. Při nedostatku kyslíku se odbourávání podstatně zpomaluje.

Při sledování znečištění podzemních vod můžeme v podstatě rozlišovat dvě pásma znečištění. Oblast s ropnými produkty na hladině podzemní vody a oblast s rozpuštěnými a emulgovanými ropnými produkty v podzemní vodě. W. Käss (1972) ještě toto druhé pásmo rozděluje na oblast, kde jsou ropné produkty zjištěné organoleptickými zkouškami a kde jsou stanovitelné pouze analyticky. Pro šíření ropných produktů rozpuštěných ve vodě je důležitá především možnost styku s nenasyčenou vodou. K nejrychlejšímu šíření dochází bezprostředně po vsáknutí ropných produktů do horniny. Dojde-li ke stabilisaci rozšíření ropných produktů na hladině vody, stabilisuje se zpravidla i rozsah znečištění rozpuštěnými produkty.

Doposud jsme se zabývali pouze pohybem ropných produktů v přírodních podmínkách. Při pracích, které mají likvidovat následky znečištění, je našim úkolem zabránit šíření znečištění a ropné produkty i znečištěnou vodu z horninového prostředí odstranit. Objekty, ze kterých můžeme ropné produkty a znečištěnou vodu odčerpávat, označujeme jako aktivní prvky ochrany, zatímco objekty, které pouze brání šíření znečištění označujeme jako prvky pasivní. Z hlediska proudění a šíření ropných produktů nás budou zajímat především prvky aktivní, mezi něž patří vrty (studny) a drenážní rýhy. Vytvořením umělého snížení hladiny podzemní vody dosáhneme jednak hromadění ropných produktů v centru deprese, odkud je můžeme snadněji odstranit, a pokud depresní kužel zasáhne i čelo znečištěné oblasti zabráníme zároveň dalšímu jejich šíření. Snížením hladiny podzemní vody v blízkosti centra znečištění dosáhneme i toho, že se dále nešíří voda znečištěná rozpuštěnými produkty. V souvislosti s činností prvků aktivní ochrany však docházíme i k řadě problémů, které mohou podstatně ovlivnit účinnost aktivní ochrany. Především je to vertikální nehomogenita zvodněné vrstvy, která může omezit proudění ropných produktů. Případ, který může nastat v přírodních podmínkách je znázorněn na obr. 2, obdobný případ vzniklý



Obr. 4 Vliv nepropustné polohy na přítok produktů k čerpanému vrtu
 1 – pokryvné hlíny; 2 – nepropustné jíly; 3 – propustná zvodněná vrstva; 4 – vrstva ropných produktů na hladině vody před čerpáním; 5 – hromadící se ropné produkty v depresním kuželu při různých sníženích hladiny.

při odčerpávání ropného produktu je na obr. 4. Vytvořený depresní kužel, i když prakticky zasahuje celou oblast znečištění, nemůže účinně soustředit všechny ropné produkty, poněvadž nestejněměrná propustnost omezuje proudění produktů na hladině vody.

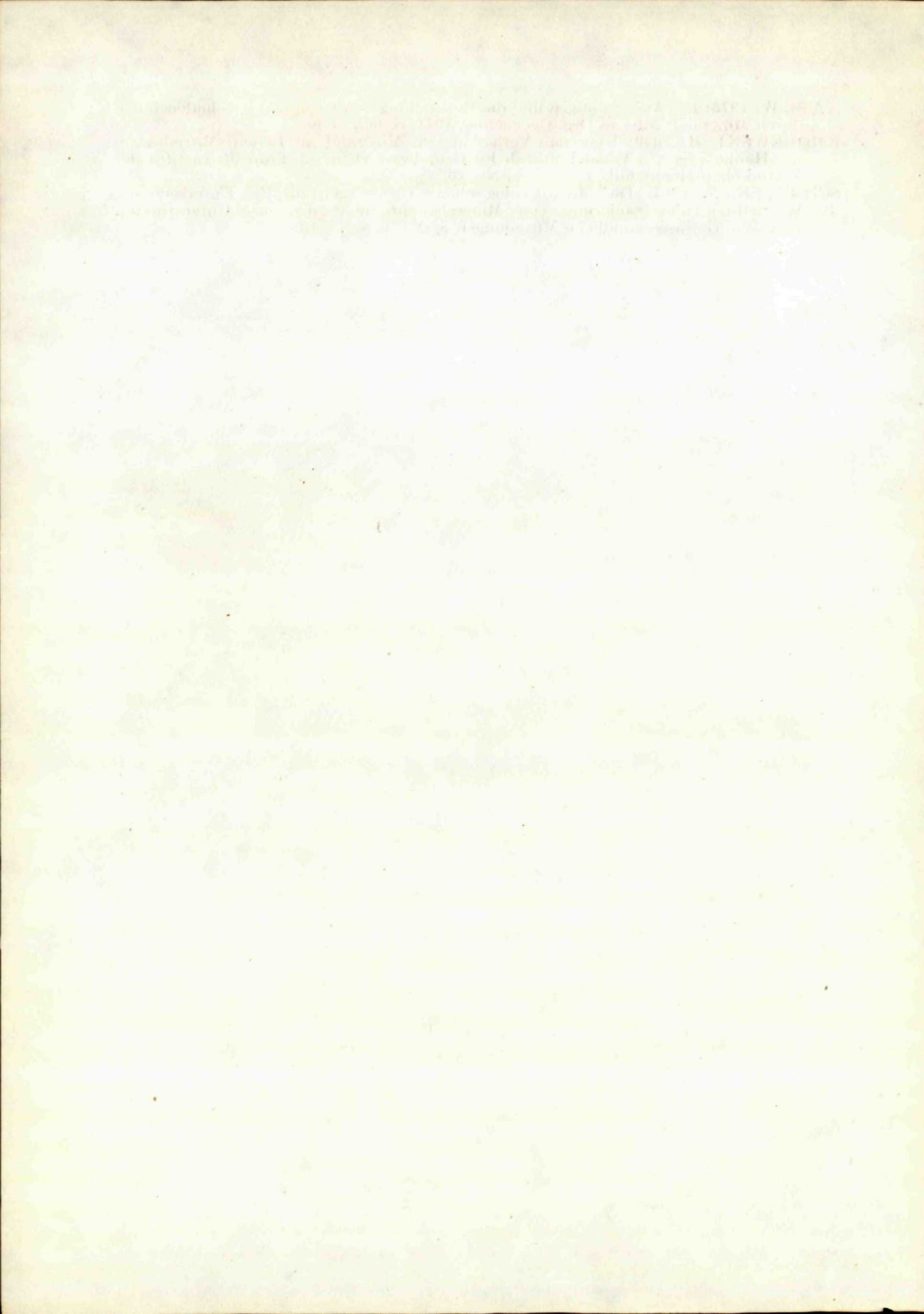
Dalším problémem je velikost snížení. Na jedné straně s velikostí snížení roste i rozsah depresního kužele a tím i rozsah účinného vlivu. Na straně druhé však při snižování hladiny znečišťujeme horniny do větších hloubek. Chybou při odčerpávání ropných produktů je časté měnění snížení, které vede k vytvoření těžce pohyblivé směsi a ke zvýšení aktivní plochy pro rozpouštění ropných produktů.

Složité otázky společného pohybu ropných produktů a vody v horninovém prostředí jsou v současné době středem pozornosti jak teoretiků tak praktiků a na jejich řešení bude záviset také odborně správná a ekonomicky únosná ochrana podzemních vod.

Literatura

- BARTZ, J.—BAUER, M.—BILLIB, H., et al. 1969: Beurteilung und Behandlung von Mineralölnfällen auf dem Lande im Hinblick auf den Gewässerschutz. Arbeitskreis „Wasser und Mineralöl.“ Bad Godesberg, S. 137.
- GOLWER, A. 1971: Sanierung von Heizölnfällen durch Brunnen in Frankfurt am Main. Bohrtechnik, Brunnenbau, Rohrleitungsbau. Nr. 10., S. 355—360.
- HÖHNE, R. 1963: Praktische Erfahrungen bei der Bekämpfung von Ölnfällen. Wasser und Abwasser Nr. 11.

- KÄSS, W. 1972: Die Auswirkungen und die Behandlung von Grundwasserschadensfällen durch Mineralöl. Adv. in Org. Geochemie, 1971, S. 665–680.
- KROLEWSKI, H. 1959: Über das Verhalten von Mineralöl im Boden. Mitteilungen der Hannoverischen Versuchsanstalt für Grundwasserbau, ed. Francius-Institut der Technischen Hochschule Hannover. Nr. 16.
- SCHWILLE, F. 1964: Die „hydrogeologischen“ Grundlagen für die Untersuchung, Beurteilung und Sanierung von Mineralölkontaminationen des Untergrundes. Deutsche Gewässerkundliche Mitteilungen 8. Nr. 1. S. 1–16.



Korózní procesy v jímacích zařízeních a jejich vliv na konečné složení minerálních vod

Jindřich Konopáč*

Abstract. The concept of secondary processes and their influence are briefly discussed in the paper. Special attention is paid to the desulphurication processes with intake of mineral waters. When the borehole is equipped with iron material rapid corrosion reactions may take place, the products of which quantitatively and qualitatively change the content of dissolved solid and gaseous components (Fe, Mn, trace elements, H₂S, CH₄, CO₂ and CO + COS?) of captured mineral water.

Sekundárními procesy jsou obecně nazývány ty cizí vlivy, které nějakým způsobem zasahují do přírodního procesu tvorby podzemních a minerálních vod nebo ovlivňují konečný chemismus již vytvořené minerální vody. Aktuální je v tomto směru neblahý vliv civilizačních faktorů přímo ohrožujících použitelnost podzemních vod (kontaminace ropnými produkty, kultivačními prostředky ze zemědělství, exhalacemi průmyslových podniků).

Málo známým a opomíjeným je vliv způsobu jímání a rozvodů minerálních vod na jejich chemické složení. Za určitých podmínek může mít tento vliv zásadní charakter projevující se i změnou balneologické klasifikace léčivé nebo stolní minerální vody. Jedná se o případy, kdy určitá minerální voda přichází do styku s železem (ocelí, litinou) nebo jinými kovy, na jejichž povrchu mohou probíhat intenzivní desulfurikační procesy. Zabývali jsme se těmito problémy v souvislosti se sekundárním vznikem sirovodíku v plněných minerálních vodách. Na základě laboratorních i terenních výzkumů jsme zjistili, že povrch oceli je v některých minerálních vodách aktivován sametově černým povlakem složeným z FeS, desulfurikačních bakterií a organické matrix. Tento povrch může produkovat nejen značné množství plynů, ale vysílat i různé ionty do roztoku, především železnatý, manganatý a další složky z oblasti stopových prvků v závislosti na chemickém složení příslušného kovového materiálu. Je přirozené, že máme-li správně interpretovat výsledky chemických analýz minerálních vod nebo plynů, případně hydrobiologických analýz, je třeba podrobně znát podmínky, které v jímacím zařízení nebo rozvodech panují, závislost obsahu jednotlivých iontů nebo plynů na průtočném množství, atd. Jinak se můžeme dopustit vážných chyb.

Při měřeních na vrtech v oblasti poděbradské kyselky jsme například zjistili za podmínek nulového průtoku minerální vody vrtem toto složení nekyselých plynů v porovnání s průtokem 15 l/min (J. Konopáč 1972) (tab. 1).

* Výzkumný ústav balneologický, Čechova 5, Mariánské Lázně

Tabulka 1

plyn	odplyn ml/l	vodík H ₂ obj. %	dusík N ₂ obj. %	kyslík O ₂ obj. %	metan CH ₄ obj. %	helium obj. %
průtok 0 l/min	67	2,2	56,5	0,70	40,0	0,30
průtok 15 l/min	25	0,115	94,3	4,2	1,0	0,29

Při laboratorním sledování vlivu kyslíku na desulfurikační procesy probíhající na povrchu ocelových plechů ponořených v minerální vodě Rudolf z Mariánských Lázní jsme v některých vzorcích zjišťovali vedle přítomnosti CO₂, sirovodíku, vodíku a metanu i přítomnost kyslíčnicku uhelnatého. Předpokládáme, že jeho vznik může být meziproduktem souboru redukčních reakcí, na jejichž protilehlých pólech jsou kyslíčnick uhlčitý jako složka oxidovaná a metan jako složka redukována. Není vyloučeno, že v meziproduktech by se podrobnou analýzou mohl najít i v minulosti citovaný (V. Veselý 1949), ale dosud přímo neprokázaný karbonylsulfid COS.

Produkce uvedených plynů byla v některých vzorcích značná, až 1 ml plynu na 10 cm² povrchu oceli za den.

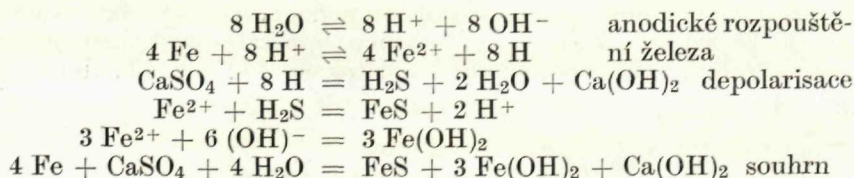
Závislost koncentrace železnatého iontu, manganatého iontu a sirovodíku na vydatnosti u sledovaného vrtu byla základem pro vypracování nového názoru na genesi sirovodíku v poděbradské kyselce (J. Konopáč 1971). Některé zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2

vydatnost	l/min	2,37	4,0	6	10	15	20	39
koncentrace Fe ²⁺	mg/l	32,0	22,04	16,0	11,5	8,8	7,46	5,33
koncentrace Mn ²⁺	mg/l	0,37	0,27	0,22	0,18	0,16	0,15	0,13
koncentrace H ₂ S	mg/l	0,50	0,35	0,25	0,17	0,13	0,10	0,06

Z neúplné tabulky je zřejmý význam znalosti podmínek, za kterých byl odběr proveden. Podmínky, dané nejen vydatností, ale i stavem biocenózy na fázovém rozhraní stěna vrtu — minerální voda a tím i reakční rychlosti probíhajících korozních procesů mají tedy podstatný vliv nejen na výsledek chemické analýzy, ale i na použití minerální vody. Protože uvedené podmínky jsou proměnné, musí být proměnné i koncentrace produktů uvedených reakcí. Toto je i vysvětlení periodického kolísání nízkých obsahů sirovodíku ve zdrojích mnohých kyselce (Poděbrady).

Teorii korozivního působení desulfurikačních organismů vypracoval C. A. H. Von Wolzogen Kühr (1934, 1938, 1961). Je vyjádřena tímto sledem reakcí:



Platnost této teorie potvrzují nejnovější práce teoretického i aplikačního charakteru. Například výzkumy G. H. Booth a A. K. Tiller (1968) se suspensí bakterií kmene *Desulfovibrio vulgaris* ukázaly, že tyto organismy depolarisují katodické oblasti povrchu měkkého železa, přičemž depolarisovaný vodík je využit pro redukci substrátu a koroze oceli se zvýší o ekvivalentní hodnotu. Naopak kmen *Desulfotomaculum orientis* byl oproti prvnímu zcela inaktivní. G. A. Trautenberg (1964) popisuje detailně metabolismus bakterií a uvádí, že bakterie redukcí síranů spotřebovávají vodík a uvolňují kyslík, který podporuje korozní proces. H. J. Frenzel (1965) naopak popisuje kmen, který za daných zkušebních podmínek uvolňoval při korozi železa vodík a CO₂.

Výše uvedené výsledky doplňují literární údaje o další plyny, které mohou být v minerálních vodách nalezeny jako produkty sekundárních procesů probíhajících v jímacím zařízení — vrtech. Existuje zde však zřejmě komplikovaný vztah mezi původem a složením minerální vody — zvláště organickou složkou s obsahem plynů, redox — potenciálem, teplotou a biologickým oživením na jedné straně a kovovým substrátem na straně druhé.

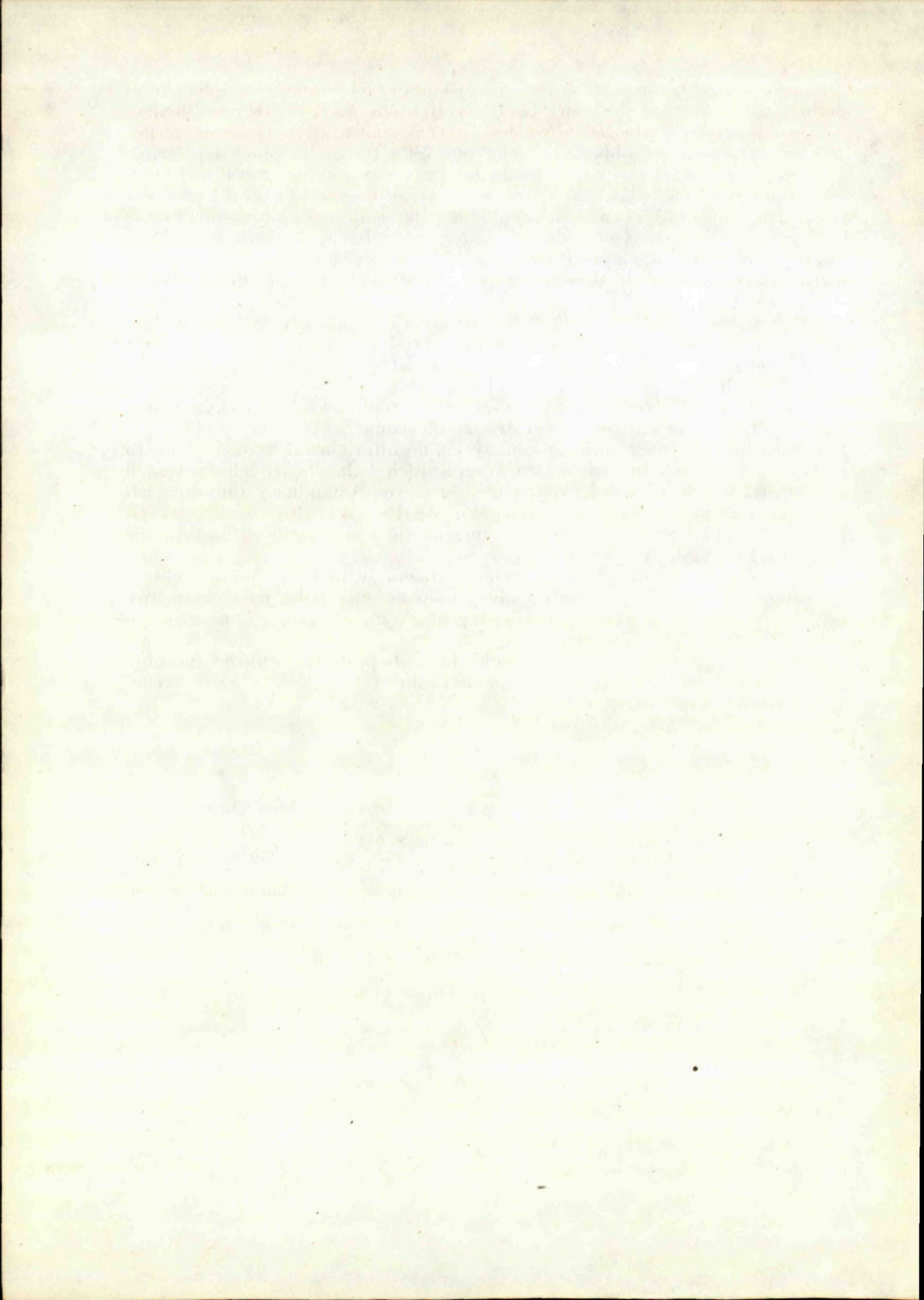
V jímacích zařízeních však neprobíhají jen desulfurikační aktivované korozní procesy u železných materiálů. Při komplexních balneologických analýzách jsme zjistili například vysoký obsah mědi u zdroje Amandka v Luhačovicích (1080 µg/l) (archiv VÚB), zinku nalezla M. Sadílková (1970) v karlovarských pramenech 50,1 až 68,0 µg/l, avšak v pitné vodě z vodovodu na karlovarské kolonádě 1680 µg/l.

Došli jsme k závěru, že se na jímací zařízení, v němž probíhají některé intenzivní korozní procesy, nutno dívat jako na více nebo méně rozměrný průtokový reaktor, ve kterém dochází k postupným změnám v koncentracích některých složek protékajícího media.

Tyto změny jsou nežádoucí z mnoha hledisek. Je proto třeba hledat způsoby, jak jim účinně čelit. Nejúčinnější je použití takových materiálů, které uvedeným procesům nepodléhají.

Literatura

- Archiv oddělení minerálních vod, Výzkumný ústav balneologický, Mar. Lázně.
BOOTH, G. H. — TILLER, A. K. 1968: Corrosion Science, 8, S. 583.
FRENZEL, H. J. 1965: Werkstoffe u. Korrosion, 16, S. 651.
KONOPÁČ, J. 1971: Geneze sirovodíku ve zdrojích poděbradské kyselky a metodika jejího určení. Geologický průzkum, 10, S. 302.
KONOPÁČ, J. 1972: Vztah mezi stagnací minerální vody ve vrtu a sekundárním vznikem sirovodíku. Vodní hospodářství, 2, S. 31—37.
KÜHR Von Wolzogen, C. A. H. — Van der VLUGT, L. S. 1934: Water (Holland), 16, S. 147—165.
KÜHR Von Wolzogen, C. A. H. 1938: Water (Holland), 22, S. 33—8, 45—8.
KÜHR Von Wolzogen, C. A. H. 1961: Corrosion, 17, S. 293.
SADÍLKOVÁ, M. 1970: Zinek ve vodách západočeských lázní. Fysiatrický věstník 48, S. 1.
VESELÝ, V. 1949: Chemické složení minerálních vod a zásady jejich rozborů. V knize Almanach lázní ČSR. Praha 1949. Vydal Balneologický ústav Karlovy university v Praze.



Geologické práce

Správy 62

Zborník materiálov z 1. hydrogeochemického seminára
vo Svratke v dňoch 3.—5. 10. 1972

Vydal Geologický ústav Dionýza Štúra vo Vede, vydavateľstve Slovenskej akadémie
vied roku 1975 v Bratislave. Tem. skup. 03/9. Povolené SÚKK 1197/I-1973.
Vedecký redaktor RNDr. O. Samuel, DrSc.

Vytlačila: Pravda, tlačový kombinát KSS, Tlačiarenské závody Pravda, Štúrova 4,
Bratislava roku 1975 písmom garmond a petit extended. Do sadzby zadané r. 1973 —
Vydanie 1 — Náklad 1000 kusov — Počet strán 240 — AH 17,53, — VH 17,91 — cena
brož. výtł. Kčs 30,—.



