

# CHEMICKÁ ELIMINACE "LAMPENFLÓRY" V JESKYNNÍCH SYSTÉMECH

A chemical elimination of "lampflora" in caves

Jiří Faimon<sup>1</sup>, Jindřich Štelcl<sup>1</sup>, Svatava Kubešová<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Katedra mineralogie, petrologie a geochemie PřF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: faimon@sci.muni.cz

<sup>2</sup>Botanické oddělení MZM, Hviezdoslavova 29a, 627 00 Brno, e-mail: skubesova@mzm.cz

(24-41 Vyškov)

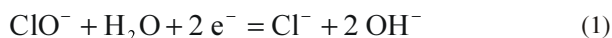
**Key words:** dissolution, hydrogen peroxide, kinetics, limestone, sinter

*Abstract:*

The chemical elimination of "lampflora" (mosses and algae growing around lights in caves) by hydrogen peroxide was studied. A threshold peroxide concentration in cave environment was found to be 15 vol. %. Such peroxide solution slightly attacks limestone- and sinter surface. Therefore, it is strongly recommended an adding of few limestone fragments into peroxide ten hours before application in order to reach a preliminary saturation with respect to calcite.

Zpřístupnění jeskynních systémů veřejnosti s sebou přináší celou řadu problémů. Jeden z nich je spojen s osvětlením jeskynních prostor. Na osvětlených plochách dochází, díky indukované fotosyntéze, k růstu kolonií řas a mechů, označovaných jako "lampenflóra". Principiální řešení tohoto problému je třeba hledat v úpravě světelných zdrojů a v posunu vyzářeného spektra do poněkud vyšších oblastí vlnové délky tak, aby fotosyntéza byla maximálně potlačena. I při realizaci těchto opatření je však nutno čas od času odstranit postupně narostlé kolonie řas a mechů chemickými prostředky.

Běžnou technikou, standardně používanou k likvidaci lampenflóry, je postřik postižených ploch roztokem **chlornanu sodného**. Využívá se přitom oxidačních vlastností chlornanových ionů. V alkalickém prostředí probíhá oxidace podle rovnice



Míru oxidačních schopností vyjadřuje vysoká hodnota standardního redox-potenciálu  $E^\circ = 0,89\text{ V}$  (Gažo et al. 1974). Celý proces oxidace biomasy s formálním stechiometrickým složením  $(\text{CH}_2\text{O})_n$  lze znázornit sumární rovnicí



Produktem oxidace je oxid uhličitý, voda a chloridové ionty. Paralelně s těmito procesy však probíhají i další reakce. V roztoku je chlornan zcela disociován na ionty



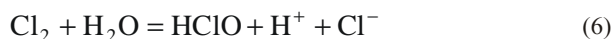
Vzhledem k tomu, že kyselina chlorná je slabá kyselina ( $\text{pK} = 7,47$ ), chlornanové ionty snadno hydrolyzují



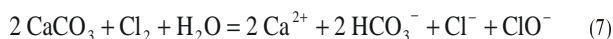
Vzniklá kyselina chlorná je nestálá a rychle se rozkládá podle rovnice



Uvolněný chlór velmi zatěžuje jeskynní atmosféru. Díky značné rozpustnosti ve vodě může okyselovat vodné filmy na stěnách jeskyně a sintrech



a přispívat dokonce k jejich rozpouštění



Po nešetrně prováděných aplikacích chlornanu bývá koncentrace chlóru v jeskynní atmosféře tak vysoká, že ji lze snadno identifikovat čichem. Podle ústního sdělení není výjimečné, že po takové aplikaci dochází k hromadnému úhynu netopýrů.

Jako mnohem příznivější činidlo potenciálně vhodné k eliminaci lampenflóry byl navržen **peroxid vodíku**. Jeho oxidační vlastnosti v alkalickém prostředí jsou vyjádřeny rovnicí



Hodnota standardního redox-potenciálu  $E^\circ = +0,88\text{ V}$  (Gažo et al. 1974) naznačuje obdobné oxidační schopnosti jako má chlornan. Celý proces oxidace biomasy peroxidem vodíku lze popsat rovnicí



Tímto procesem nevznikají žádné vedlejší nepřírodní produkty zatěžující prostředí. Uvolní se jen voda a ekvivalentní množství  $\text{CO}_2$ .

### Biologická determinace

Jako modelová lokalita pro výzkum účinků peroxidu

Geol. výzk. Mor. Slez. v r. 2000, Brno 2001

na lampenflóru byla zvolena Kateřinská jeskyně v Moravském krasu. K determinaci lampenflóry zde byly jednorázově odebrány vzorky, z nichž byly ve vodném prostředí připraveny preparáty k mikroskopickému studiu. K detailní identifikaci řas byla nutná jejich kultivace na mediu Z ve směsi s agarem (2 %) dle Zehndera (Staub 1961). Vlastní určení provedli Mgr. Blažena Koudelková, Ph.D. (Pedagogická fakulta Masarykovy univerzity, Brno) a Mgr. Jan Kaštovský (Biologická fakulta Jihočeské univerzity, České Budějovice).

### Vliv peroxidu vodíku na lampenflóru

Interakce lampenflóra-peroxid byla předběžně testována v laboratoři za použití 5 % roztoku peroxidu vodíku. Vzorky pro tyto experimenty byly odebrány v Kateřinské jeskyni (Moravský kras) a uchovávány v chladničce při teplotě  $t \sim 5$  až  $7^\circ\text{C}$ . Opakovanými postřiky 5 % roztokem se dařilo postupně snižovat pokryvnost kolonií lampenflóry až po jejich úplnou likvidaci.

Klíčové experimenty probíhaly přímo v prostorách Kateřinské jeskyně, a to na plochách řícených balvanů poblíž Čarodějnice a v Dómu chaosu. Postřiky peroxidem byly prováděny v průběhu roku 2000 (leden až červenec) opakovaně v několika etapách. V rámci jedné etapy (v průběhu jednoho dne) byly plochy pokryté lampenflórou opakovaně ošetřeny 3x až 4x. Laboratorně nalezená 5 % prahová koncentrace nebyla v jeskynním prostředí příliš účinná a musela být postupně zvyšována. Jako optimální se ukázaly 15 % roztoky, kdy již po první etapě postřiků došlo k rozsáhlé destrukci lampenflóry (malá část zelených povlaků zůstala zachována). Druhá etapa postřiků vedla k prakticky úplné likvidaci porostů.

Detailní výzkum interakce 15 % peroxid-lampenflóra byl prováděn opět v laboratoři. Preparáty horniny pokryté lampenflórou byly vloženy do Petriho misek a opakovaně ošetřeny 15 % roztokem peroxidu vodíku. Změny v pokrytí byly průběžně dokumentovány za použití binokulárního mikroskopu spojeného s digitální kamerou.

### Vliv peroxidu vodíku na horninu

Ze sutě v prostorách "Kalvárie" byly odebrány vzorky vápence a masivního stropního sintru. V laboratoři byly vzorky podrceny a přesivány přes standardizovanou sadu mosazných sít. Tímto způsobem byly získány úzké mezisítné frakce se zrny mezi 0,8 - 1,2 mm. Zrna byla promyta destilovanou vodou a čištěna ultrazvukem. Poté byla ponechána několik týdnů v destilované vodě, aby došlo k relaxaci povrchových defektů a "zestárnutí" minerálního povrchu (Eggleston et al. 1989). Nakonec byla zrna sušena na vzduchu při normální teplotě. Celková plocha vzorku byla vypočtena teoreticky na základě geometrických úvah (Parks 1990).

Kinetika interakce hornina-voda (rychlost rozpouštění) byla studována ve vsádkových reaktorech (viz např. Amrhein a Suarez 1992). Reaktor tvořila polyetylenová nádoba o objemu jeden litr. Jednotlivé vzorky byly umístěny na plastová síta, přibližně do středu roztoku. Jako reakční

roztoky byly použity (1) destilovaná voda v rovnováze s atmosférickým  $\text{CO}_2$  a (2) 15 % roztok peroxidu vodíku. Roztok byl v prvních 12 hodinách experimentu nepřetržitě míchán magnetickým míchadlem (rychlost  $\sim 400 \text{ min}^{-1}$ ). Po uplynutí této doby (po zpomalení interakce) byl režim míchání upraven do dvou cyklů: 10 min. míchání a 10 min. klidu.

Přímo v reaktoru bylo průběžně měřeno pH roztoku (pH-metr HI 8314 Hanna Instruments a kombinovaná skleněná elektroda Theta 90°). Souběžně s tím byly z roztoku odebírány vzorky o objemu 2 ml automatickou pipetou. Odebrané vzorky byly okyseleny 1 ml HCl ( $1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) a po ukončení experimentů jednorázově analyzovány metodou ICP-OES (Unicam PU 7000) na vápník ( $\lambda_{\text{Ca}} = 393,366 \text{ nm}$ ).

Kinetické křivky (závislost koncentrace vápníku, resp. pH, na čase) charakterizující rozpouštění vápence a sintru ve vodě byly velmi podobné. V prvních minutách interakce došlo k prudkému nárůstu pH z počátečních hodnot  $\text{pH} \sim 5,7$  až na hodnoty  $\text{pH} \sim 8,8$ . Současně s tím se rychle zvyšovala koncentrace  $\text{Ca}^{2+}$  v roztoku. Po přibližně 5 hodinách se proces postupně zpomaloval: pH po dosažení maxima opět klesalo až k rovnovážné hodnotě  $\text{pH} \sim 7,9$  a koncentrace Ca postupně rostla až k rovnovážné hodnotě  $[\text{Ca}]_{\text{eq}} \sim 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ . Rychlost rozpouštění tuhé fáze byla vypočtena ze směrnic kinetických křivek v čase  $t = 0$  a činila  $9,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$ .

Průběh rozpouštění vápence a sintru v peroxidu byl navzájem téměř shodný, ale výrazně odlišný od rozpouštění hornin ve vodě. Počáteční pH 15 % peroxidu bylo poměrně nízké  $\sim 3,2$ . Při interakci se rychle zvýšilo až na hodnotu  $\text{pH} \sim 6$  a dále stagnovalo. Koncentrace Ca se zvyšovala výrazně rychleji, než v případě rozpouštění ve vodě. Po deseti hodinách se rychlost interakce dramaticky snížila a systém zvolna směřoval do rovnováhy. Ze směrnic kinetické křivky v systému peroxid-sintr byla vypočítána rychlost  $9,4 \cdot 10^{-3} \text{ mol m}^{-2} \text{ den}^{-1}$ , což je desetinásobek rychlosti rozpouštění ve vodě. Výsledná rozpustnost sintru ve vodě a v peroxidu se však příliš nelišila: rovnovážná koncentrace ve vodě byla  $[\text{Ca}]_{\text{eq}} \sim 5 \cdot 10^{-4}$  a v peroxidu  $7$  až  $8 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Toto studium prokázalo poněkud agresivnější působení 15 % peroxidu na karbonátové horniny ve srovnání s vodou. Znalost kinetiky umožnilo eliminaci tohoto jevu: pokud se nechá 15 % roztok peroxidu reagovat nejméně 10 hodin s kalcitem, dojde téměř k jeho nasycení (koncentrace  $\text{Ca} \sim 6,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{pH} \sim 6$ ) a při vlastní aplikaci v jeskynním prostředí nebude již s horninami reagovat. Během experimentů byl pozorován katalytický účinek tuhých povrchů na rozklad peroxidu, takže doba "předběžné interakce" by neměla bezdůvodně přesáhnout 24 hodin.

### Shrnutí

1) Na vzorcích odebraných uvnitř Kateřinské jeskyně byly identifikovány následující taxony:

a) Mechorosty: *Amblystegium serpens*, *Brachythecium sp.*, *Bryoerythrophyllum recurvirostre*, *Bryum capillare*, *Ceratodon purpureus*, *Cratoneuron*

*filicinum*, *Ctenidium molluscum*, *Didymodon fallax*, *D. rigidulus*, *Eucladium verticillatum*, *Eurhynchium hians*, *E. schleicheri*, *Fissidens bryoides*, *F. taxifolius*, *F. viridulus*, *Leptobryum pyriforme*, *Pohlia wahlenbergii*, *Rhynchostegium murale*, *Tortula muralis*.

b) Sinice a řasy: *Nostoc sp.*, *Leptolyngbya sp.*, *Achnanthes linearis*, *Fragillaria sp.*, *Navicula cf. radiosa*, *Nitzschia cf. palea*, *Bracteococcus sp.*, *Stichococcus bacillaris*, *Apantococcus cf. lobatus*, *Chlorella vulgaris*, *Sphaerococcomyxa simplex*.

2) Výsledky laboratorních experimentů naznačily,

že prahová koncentrace  $H_2O_2$  pro eliminaci lampenflóry se pohybuje již kolem 5 %. Pro praktické použití v jeskyním prostředí však tato koncentrace byla příliš nízká. Experimenty v prostorách Kateřinské jeskyně jasně prokázaly, že peroxid vodíku je pro eliminaci lampenflóry dostatečně účinný až v 15 % koncentraci: po opakovaných aplikacích destruuje jak řasy, tak i mechy.

3) Komplexní studium kinetiky interakce peroxid-hornina ukázalo, že peroxid vodíku v koncentraci 15 % působí na karbonátové horniny (devonské vápence a sintry) poněkud agresivněji než běžné přírodní vody. Deset hodin před vlastní aplikací peroxidu proto doporučujeme předběžné sycení roztoku kalcitem (vápencem).

#### Literatura:

- Amrhein, C. - Suarez, D. L. (1992): Some factor affecting the dissolution kinetics of anorthite at 25°C. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56: 1815-1826.
- Eggleston, C. M. - Hochella, M. F., Jr. - Parks, G. A. (1989): Sample preparation and aging effects on the dissolution rate and surface composition of diopside. - *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53: 797-804.
- Gažo, J. - Kohout, J. - Serátor, M. - Šramko, T. - Zikmund, M. (1974): *Všeobecná a anorganická chemia*. - Alfa Bratislava, SNTL Praha.
- Parks, G. A. (1990): Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An introduction. In: *Mineral-water interface geochemistry*. Eds.: Hochella M. F. & White A. F. - Review in mineralogy, 23, 133-175. Mineral. Soc. America, BookCrafters, Inc., Chelsea, Michigan.
- Staub, R. (1961): Ehnährungsphysiologisch-autökologische Untersuchung an den planktonischen Blaualge *Oscillatoria rubescens* DC. - *Schweiz. Z. Hydrol.* 23: 82-198.