

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Bc. Tomáš Konečný

**Izotopová alterace karbonátové složky křídových sedimentů z xenolitů
a z okolí vybraných těles neovulkanitů Jičínského vulkanického pole**

*Isotope alteration of carbonate component of Cretaceous sediments from xenolites
and vicinity of selected neovolcanic bodies of the Jičín volcanic field*

Diplomová práce

Vedoucí práce: doc. RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D.

Praha, 2020

Prohlášení

Čestně prohlašuji, že jsem předloženou diplomovou prací vypracoval samostatně, že všechny použité zdroje jsou řádně citovány a uvedeny v seznamu literatury a že jsem tuto práci ani její část nepředložil k získání jiného akademického titulu.

V Praze dne

Podpis

Poděkování

Děkuji panu doc. RNDr. Jiřímu Zachariášovi, Ph.D. za vedení, cenné poznámky, odborné připomínky, podněty a náměty.

Také bych rád poděkoval všem, kteří mě podporovali při vypracování diplomové práce.

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá studiem stabilních izotopů kyslíku a uhlíku křídových hornin z Jičínského vulkanického pole. Cílem práce je identifikovat izotopové alterace v křídových sedimentech transportovaných bazickými magmaty ve formě xenolitů a určit původ kyslíku a uhlíku hydrotermálních žilných karbonátů, které pronikají tělesy neovulkanitů.

Práce je rozčleněna do dvou dílčích částí. Rešeršní část shrnuje obecné poznatky o stratigrafii České křídové pánve a kenozoickém vulkanismu Českého masivu, základní popis geochemie stabilních izotopů kyslíku a uhlíku a zabývá se geologickými poměry vybraných lokalit Jičínského vulkanického pole.

Výzkumná část se podrobně zabývá lokalitami Hřídalec, Kulatý vrch, Zebín, Veliš a Kunětická hora. Křídové horniny z xenolitů v neovulkanitech vykazují extrémní variabilitu izotopového složení jak uhlíku (od 0,15 do -11,1 ‰ V-PDB), tak kyslíku (od -5,4 do -22,9 ‰ V-PDB). Výrazně tak přesahují variabilitu izotopového složení i diageneticky alterovaných křídových hornin ze stejné oblasti.

Široké rozmezí izotopového složení kyslíku je výsledkem zejména variability teplot fluid (cca 300-20 °C), které izotopicky alterovaly křídové sedimenty.

Izotopové složení uhlíku alterovaných sedimentů je ovlivněno především mobilizací organického uhlíku z křídových sedimentů, jeho oxidací a transformací na karbonátový uhlík.

Abstract

The diploma thesis deals with the study of stable isotopes of oxygen and carbon of Cretaceous rocks from the Jičín volcanic field. The aim of the thesis is to identify isotope alterations in Cretaceous sediments transported by basic magmas in the form of xenoliths and to determine the origin of oxygen and carbon of hydrothermal vein carbonates that penetrate the bodies of neovolcanites.

The study is divided into two parts. The theoretical part summarizes in general the stratigraphy of the Czech Cretaceous Basin and Cenozoic volcanism of the Bohemian Massif, geochemistry of stable isotopes of oxygen and carbon and geology of studied localities in the Jičín volcanic field.

The practical part presents a detailed isotope study of Hřídelec, Kulatý vrch, Zebín, Veliš and Kunětická hora localities. Cretaceous rocks from xenoliths in these neovolcanites show extreme variability in the isotopic composition of both carbon (from 0,15 to -11,1 ‰ V-PDB) and oxygen (from -5,4 to -22,9 ‰ V-PDB). They significantly exceed the variability of the isotopic composition of diagenetically altered Cretaceous rocks from the same area.

The wide range of oxygen isotope composition is the result mainly of fluid temperature variability (approx. 300 – 20 °C), which isotopically altered Cretaceous sediments.

Carbon isotope composition of altered sediments is primarily influenced by mobilization of organic carbon from Cretaceous sediments, its oxidation and transformation into carbonate carbon.

OBSAH

ÚVOD	1
1 ČESKÁ KŘÍDOVÁ PÁNEV	2
1.1 Stratigrafie České křídové pánve.....	3
1.1.1 Perucko – korycanské souvrství	3
1.1.2 Bělohorské souvrství	4
1.1.3 Jizerské souvrství.....	4
1.1.4 Teplické souvrství	4
1.1.5 Rohatecké vrstvy	5
1.1.6 Březenské souvrství.....	5
1.1.7 Merboltické souvrství.....	5
2 KENOZOICKÝ VULKANISMUS ČESKÉHO MASIVU	7
2.1 Vulkanismus v oblasti východních a středních Čech.....	9
2.2 Stratigrafie ČKP ve vrtu v Běcharech	11
3 STUDOVANÉ LOKALITY	13
3.1 Hřídalec	13
3.2 Kulatý vrch.....	15
3.3 Zebín	16
3.4 Veliš	18
3.5 Kunětická hora	19
4 GEOCHEMIE STABILNÍCH IZOTOPŮ KYSLÍKU A UHLÍKU	21
4.1 Referenční standardy	23
4.1.1 Standard SMOW.....	23
4.1.2 Standard PDB	23
4.2 Kyslík.....	24
4.3 Uhlík.....	25
5 METODIKA	27
5.1 Odběr vzorků v terénu a jejich úprava v laboratoři	27
5.2 Izotopová stanovení.....	27
5.2.1 Shrnutí použitých frakcionačních rovnic.....	28
6 VÝSLEDKY.....	29
6.1 Hřídalec	29
6.1.1 Makroskopický popis.....	29
6.1.2 Izotopové složení.....	30
6.2 Kulatý vrch.....	32

6.2.1	Makroskopický popis.....	32
6.2.2	Izotopové složení.....	33
6.3	Veliš	34
6.3.1	Makroskopický popis.....	34
6.3.2	Izotopové složení.....	34
6.4	Zebín	36
6.4.1	Makroskopický popis.....	36
6.4.2	Izotopové složení.....	37
6.5	Kunětická hora	38
6.5.1	Makroskopický popis.....	38
6.5.2	Izotopové složení.....	39
7	DISKUSE	41
7.1	Izotopové složení O a C nealterovaných křídových sedimentů	41
7.2	Vzájemné srovnání studovaných lokalit	42
7.3	Teoretické modely izotopové alterace karbonátů (otevřený vs. uzavřený systém)	43
7.4	Hypotetický model termální dekarbonizace křídových xenolitů	50
7.4.1	Model dekarbonizace.....	51
8	ZÁVĚR	53
9	SEZNAM LITERATURY.....	54
10	PŘÍLOHY.....	60
10.1	Fotografie studovaných vzorků	60
10.1.1	Hřídalec	60
10.1.2	Kulatý vrch.....	63
10.1.3	Zebín.....	64
10.1.4	Veliš	65
10.1.5	Kunětická hora	66
10.2	Grafy izotopového složení studovaných vzorků	68
10.2.1	Hřídalec	68
10.2.2	Kulatý vrch.....	71
10.2.3	Veliš	72
10.2.4	Zebín.....	74
10.2.5	Kunětická Hora	75

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

ČKP	Česká křídová pánev
ČGS	Česká geologická služba
hm. %	Hmotnostní procenta
IAEA	Mezinárodní agentura pro atomovou energii
JVP	Jičínské vulkanické pole
LSVEC	Mezinárodní izotopový standard
mol. %	Molární procenta
NBS	Národní úřad pro standardizaci
NBS – 1	Mezinárodní izotopový standard
NBS – 18	Mezinárodní izotopový standard
PDB	Standard izotopů uhlíku/kyslíku
SMOW	Standard izotopů kyslíku
V-PDB	Standard izotopů uhlíku/kyslíku
V-SMOW	Standard izotopů kyslíku
w/r	Poměr voda (fluida)/hornina

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1: Geologická mapa rozšíření křídových sedimentů v oblasti České křídové pánve
- Obr. 2: Stratigrafické schéma České křídové pánve
- Obr. 3: Struktury terciárního vulkanismu v Českém masivu
- Obr. 4: Lokalizace Jičínského vulkanického pole
- Obr. 5: Stratigrafie vrtu v Běcharech
- Obr. 6: Topografická mapa zobrazující studované lokality
- Obr. 7: Topografická mapa zobrazující Kunětickou horu
- Obr. 8: Geologická mapa blízkého okolí Hřídělce
- Obr. 9: Geologická mapa blízkého okolí Kulatého vrchu
- Obr. 10: Pohled na opuštěný lom vrchu Zebín
- Obr. 11: Schématická mapa vrchu Zebín
- Obr. 12: Geologická mapa blízkého okolí vrchu Zebín
- Obr. 13: Geologická mapa blízkého okolí vrchu Veliš
- Obr. 14: Geologická mapa blízkého okolí Kunětické hory
- Obr. 15: Variace hodnot $\delta^{18}\text{O}$ v důležitých geologických rezervoárech
- Obr. 16: Variace hodnot $\delta^{13}\text{C}$ v důležitých geologických rezervoárech
- Obr. 17: Makroskopické fotografie lokality Hřídelec
- Obr. 18: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ slínovců z lokality Hřídelec
- Obr. 19: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ slínovců, žilného karbonátu a porcelanitu z lokality Hřídelec
- Obr. 20: Makroskopické fotografie lokality Kulatý vrch

- Obr. 21: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců z lokality Kulatý vrch
- Obr. 22: Makroskopické fotografie lokality Veliš
- Obr. 23: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ xenolitů slínovců z lokality Veliš
- Obr. 24: Karbonátové žilky vzorků 842/4 a 842/8
- Obr. 25: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ xenolitů slínovců a hydrotermálního karbonátu z lokality Veliš
- Obr. 26: Makroskopické fotografie lokality Zebín
- Obr. 27: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců z lokality Zebín
- Obr. 28: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ souboru vzorků z lokality Zebín
- Obr. 29: Makroskopické fotografie lokality Kunětická hory
- Obr. 30: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců z lokality Kunětická Hora
- Obr. 31: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců a žilného karbonátu z lokality Kunětická hora
- Obr. 32: Distribuce hodnot izotopového složení karbonátového uhlíku a kyslíku křídových hornin z oblasti ČKP
- Obr. 33: Izotopové složení slínovců ze všech studovaných lokalit
- Obr. 34: Izotopové složení hydrotermálních karbonátů ze všech studovaných lokalit
- Obr. 35: Izotopové složení karbonátů z křídových xenolitů ze studovaných lokalit z okolí JVP
- Obr. 36: Izotopové složení xenolitů slínovců ze studovaných lokalit v okolí JVP
- Obr. 37: Izotopové složení karbonátů z xenolitů slínovců ze studovaných lokalit v okolí JVP
- Obr. 38: Izotopové složení xenolitů slínovců ze studovaných lokalit v okolí JVP
- Obr. 39: Naměřená data slínovců z xenolitů ve vulkanitech a modelové trendy hypotetického složení zbytkového karbonátu

- Obr. 40: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Hřídalec
- Obr. 41: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Kulatý vrch
- Obr. 42: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Zebín
- Obr. 43: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Veliš
- Obr. 44: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Kunětická hora
- Obr. 45: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Hřídalec
- Obr. 46: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Kulatý vrch
- Obr. 47: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Veliš
- Obr. 48: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Zebín
- Obr. 49: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Kunětická hora

SEZNAM TABULEK

- Tab. 1: Základní stratigrafické dělení křídového útvaru
- Tab. 2: Absolutní izotopové poměry mezinárodních standardů
- Tab. 3: Hodnoty koeficientů A-D použité pro výpočet frakcionačního faktoru α při různých teplotách
- Tab. 4: Koeficienty použitých frakcionačních rovnic při modelování Rayleighova a batch procesu

ÚVOD

Diplomová práce se zabývá problematikou izotopové alterace křídových sedimentů uzavřených ve formě xenolitů v neovulkanitech Jičínského vulkanického pole. Jičínské vulkanické pole se nachází na území České křídové pánve, která vznikla během albu či raného cenomanu v zeslabeném pásmu mezi moldanubickou krou, Barrandienem a severní hranou Českého masivu. Pánev je součástí systému evropských epikontinentálních pánví a rozkládá se na ploše téměř 14 600 km². Mocnost sedimentů se pohybuje od několika m až po téměř 1 km. Vývoj sedimentace byl ukončen ke konci santonu.

Vulkanická aktivita, odehrávající se území Českého masivu ve svrchní křídě a částečně v terciéru, se nazývá kenozoický vulkanismus. Na počátku vulkanismu došlo k výzdvihu Českého masivu, což vedlo ke vzniku významných tektonických struktur. Studium neovulkanitů s výskytem xenolitů reprezentuje významný nástroj ke zjišťování informací o chemických a petrografických poměrech zemského pláště.

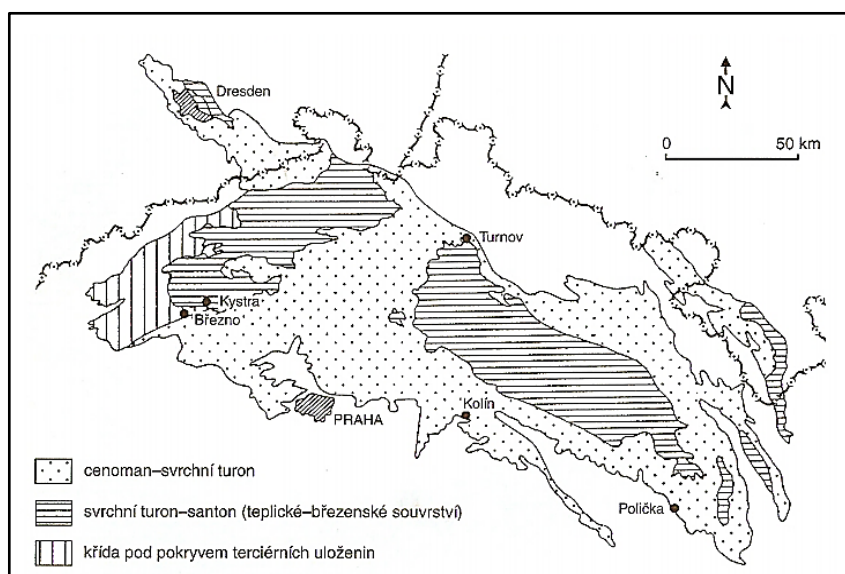
Na území Jičínského vulkanického pole, které se nachází v severovýchodních Čechách, se sopečná aktivita odehrávala během miocénu. Vulkanická aktivita na daném území vedla ke vzniku menších monogenetických vulkánů, mezi které patří i lokality studované v této práci. Konkrétně se jedná o neovulkány Hřídelec, Kulatý vrch, Veliš, Zebín a Kunětická hora.

Ve zmiňované oblasti bylo v minulosti publikováno značné množství prací věnovaných paleontologii či stratigrafii Křídý, nesrovnatelně menší množství prací se věnuje petrologickému či vulkanologickému studiu vulkanitů. Izotopové složení křídových hornin z xenolitů v neovulkanitech však dosud nebylo studováno. Cílem této práce je proto charakterizovat izotopové složení vzorků hornin a v těchto horninách identifikovat rozsah a mechanismy izotopové alterace C a O. Souběžně se studiem termálně/hydrotermálně alterovaných sedimentů byly studovány i vzorky čistě hydrotermálních karbonátů tvořících drobné žilky či výplně puklin, zlomů nebo geod v jednotlivých neovulkanických tělesech.

1 ČESKÁ KŘÍDOVÁ PÁNEV

Česká křídová pánev, patřící k systému evropských epikontinentálních pánví, které jsou vzájemně propojeny díky mořské transgresi v cenomanu, zaujímá největší plochu (Chlupáč et al., 2002). Pánev se nachází na území severní části Českého masivu, má protáhlý tvar a je orientována ve směru severozápad – jihovýchod. Rozkládá se na území dlouhém téměř 300 km s celkovou plochou přibližně 14 600 km², díky čemuž se jedná o nejrozsáhlejší dochovanou sedimentární pánev v Českém masivu. S největší pravděpodobností pánev vznikla během albu či raného cenomanu (Ziegler, 1990). Prvotní velikost pánve byla značně rozlehlejší, nicméně kvůli pokřídové erozi nejsou uchovány okrajové sedimenty (Chlupáč et al., 2002). Jak uvádí Mísař et al. (1983), mocnost sedimentů je variabilní a to od několika metrů až do maximálních 964 metrů ve vrtu Kerhartice u České Kamenice.

Česká křídová pánev vznikla v zeslabeném pásmu mezi moldanubickou krou, Barrandienem a severní hranou Českého masivu. V této etapě tvar pánve přibližně opisoval tvar permokarbonských pánví (Chlupáč et al., 2002). Kalvoda et al. (1998) uvádí, že důsledkem pochodů v zemském plášti došlo k subsidenci celé zóny, díky čemuž nastala na území mořská transgrese. Tím začalo pozvolné přerušování sladkovodní sedimentace a započal marinní režim České křídové pánve. Sedimentace křídové pánve je datována pro období cenoman až santon. Ke konci santonu došlo k ústupu moře a tím byl vývoj sedimentace ukončen (Čech et al., 1980).



Obr. 1: Geologická mapa rozšíření křídových sedimentů v oblasti České křídové pánve (Čech et al., 1980)

1.1 Stratigrafie České křídové pánve

Česká křídová pánev je reprezentována stupni cenoman až santon (tab. 1) a litostratigraficky dělena do několika jednotek (Mísař et al., 1983), které jsou graficky znázorněny na obr. 2.

Perioda	Oddělení	Stupeň
Křída	Svrchní křída	maastricht campan santon coniak turon cenoman
	Spodní křída	alb apt barrem hauteriv valangin berrias

Tab. 1: Základní stratigrafické dělení křídového útvaru (Chlupáč et al., 2002)

1.1.1 Perucko – korycanské souvrství

Perucko – korycanské souvrství tvoří nejstarší součást pánevní výplně. Všeobecně je děleno na vrstvy perucké a korycanské, jejichž rozhraní je diachronní (Mísař et al., 1983).

Perucké vrstvy představují nejnižší člen a jsou tvořeny uspořádanými cykly křemenných slepenců a pískovců, které přecházejí přes prachovce do jílovců. V případě peruckých vrstev se jedná především o říční a jezerní sedimenty, jejichž ukládání probíhalo ve vazbě na lokální a regionální morfologii reliéfu. Důsledkem různé morfologie terénu se liší i mocnost peruckých vrstev (od 0m do 120 m), na určitých partiích kompletně chybí (Chlupáč et al., 2002).

Korycanské vrstvy na rozdíl od peruckých vrstev zaujímají téměř veškerou plochu pánve. Báze korycanských vrstev je tvořena především křemennými pískovci, místy slepenci a brekciemi. Ve svrchních částech těchto vrstev narůstá zastoupení glaukonitu. Mocnost je variabilní (průměrně 40 m), maximálně dosahuje 130 m (Mísař et al., 1983).

1.1.2 Bělohorské souvrství

Jedná se o souvrství, které nese jméno dle Bílé Hory u Prahy a jehož maximální mocnost je stejně jako v případě korycanských vrstev až 130 m. K sedimentaci bělohorského souvrství došlo díky významné mořské transgresi na hranici cenoman až turon, během které se pánev ještě více prohloubila a rozšířila. Báze je tvořena zejména glaukonitickými jílovcí s občasným výskytem fosfátových kongrecí. Poté následují polohy slínovců s poměrně vysokým obsahem prachových částic, tzv. opuk. Dále navazují polohy křemenných pískovců a to především v oblastech, kam pronikal písčitého materiálu (Chlupáč et al., 2002).

1.1.3 Jizerské souvrství

Na bělohorské souvrství navazuje souvrství jizerské, které je nazýváno podle řeky Jizery. Jedná se o souvrství, jehož sedimentace započala díky transgresi na začátku středního turonu. Ukládání nepřestávalo až do svrchního turonu, během kterého došlo k regionálním regresím a rovněž ke změlčení sedimentační oblasti. Jizerské souvrství je charakteristické polohami nejen jílovců, slínovců a opuk, ale také kvádrovými pískovci. Mocnost souvrství se liší v každé dílčí oblasti. V západní části se mocnost pohybuje od 15 do 40 m, v jihozápadní části je mocnost vyšší (180 m – 250 m), zatímco na severu mocnost varíruje mezi 300 m až 400 m (Chlupáč et al., 2002).

1.1.4 Teplické souvrství

Navazující souvrství je nazýváno teplické a to dle města Teplice. Vznik teplického souvrství je podmíněn tzv. svrchnoturonskou transgresí, kterou dokládá vznik glaukonitického horizontu s fosfatizovanými organickými zbytky označovaného jako koprolová vrstva (Mísař et al., 1983). Mezi charakteristické horniny teplického souvrství se řadí mělkomořské jílovce a slínovce, dále také střídavé polohy vápenců, které mohou dosahovat mocnosti až několik decimetrů. Na rozhraní teplického a navazujícího březenského souvrství je možno odlišit rohatecké vrstvy, dříve označované jako zvonivé opuky inoceramové (Chlupáč et al., 2002).

1.1.5 Rohatecké vrstvy

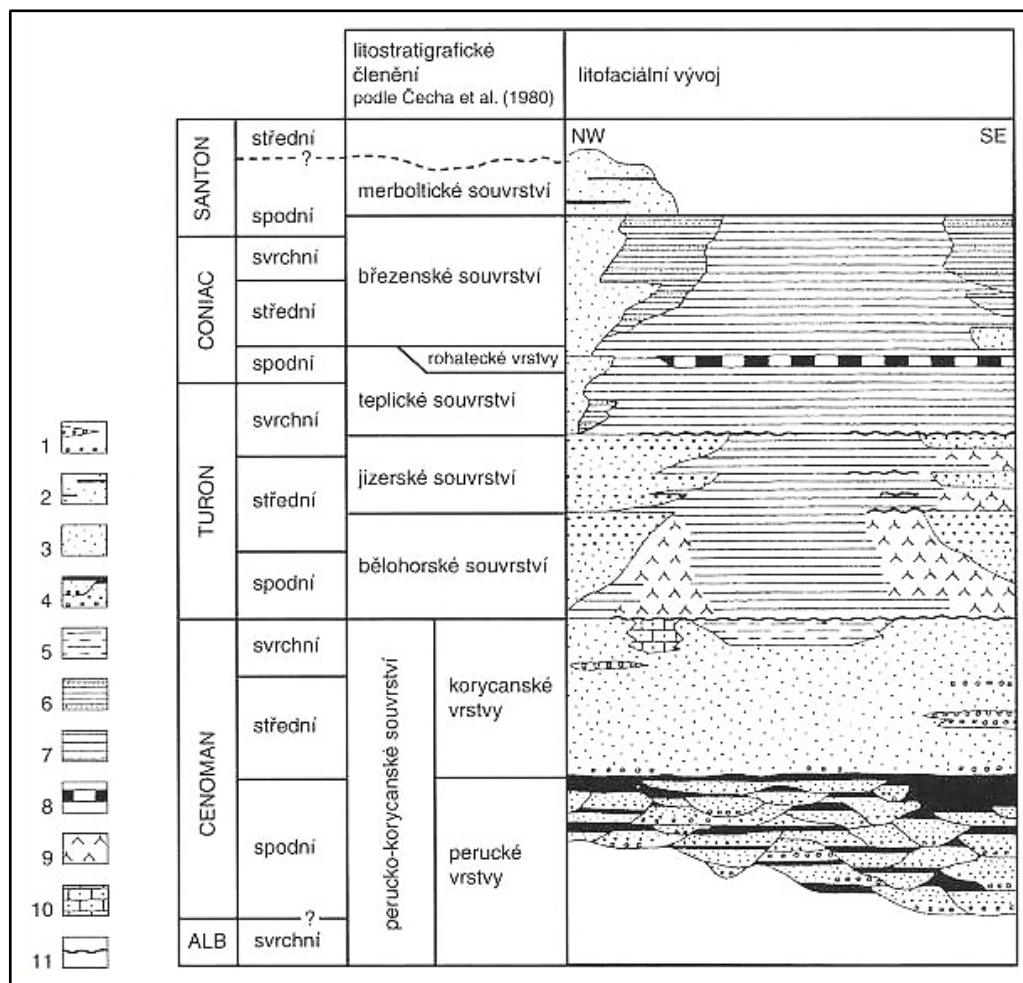
Rohatecké vrstvy jsou formovány zejména mělkomořskými sedimenty. Konkrétně se jedná o vápnitě jílovce a slínovce, ve kterých jsou vložky silicifikovaných poloh. Vrstvy jsou coniackého stáří (Mísař et al., 1983).

1.1.6 Březenské souvrství

Další stratigrafickou jednotkou je březenské souvrství, jenž je pojmenováno dle obce Březno u Loun. Typické horniny pro březenské souvrství jsou zejména mělkomořské vápnitě jílovce a slínovce. Sedimentace souvrství byla ovlivněna geotektonickými pohyby a následným odstupem moře ze severní a východní oblasti pánve. Z toho důvodu se na zmíněných územích vyskytují pouze písčité či flyšoidní sedimenty. Flyšoidní facie jsou charakteristické především střídáním jemnozrnných vápnitých pískovců a jílovců s hrubšími uloženinami mořských bouří, označované jako tempestity (Valečka 1984). Na rozdíl od jiných souvrství tato jednotka obsahuje pelosideritové konkrece a výše zmíněné flyšoidní facie. Mocnost březenského souvrství je až 560 m. Jedná se o souvrství se stářím svrchního coniaku (Chlupáč et al., 2002).

1.1.7 Merboltické souvrství

Ze všech uvedených souvrství je merboltické souvrství, pojmenované dle obce Merboltice, nejmladší jednotkou. Souvrství je dochováno pouze jako denudační pozůstatek na území Českého středohoří a to obzvláště díky vhodné tektonické pozici a překrytí terciárními vulkanity, jenž zabraňovaly erozi (Malkovský et al., 1974). Merboltické souvrství je charakteristické mělkomořskými jemně až středně zrnitými pískovci s příměsí kaolinu, dále také prachovci a jílovcí (Mísař et al., 1983).



Obr. 2: Stratigrafické schéma České křídové pánve (Chlupáč et al., 2002)

1 – slepence, 2 – pískovce s vložkami jílovců, 3 – pískovce, 4 – cyklické střídání slepenců, pískovců a jílovců, 5 – prachovce, 6 – vápnité jílovce s vložkami pískovců, 7 – vápnité jílovce až biomikritické vápence, 8 – rohatecké vrstvy, 9 – slínovce (opuky), 10 – bioklastické vápence, 11 – glaukonitické obzory na hiátových plochách.

2 KENOZOICKÝ VULKANISMUS ČESKÉHO MASIVU

Vulkanická aktivita je významným činitelem tvorby Českého masivu ve všech etapách jeho vývoje. Do dnešní doby jsou dochovány relikty vulkanických projevů jak z proterozoika, paleozoika, mezozoika, tak i terciéru a kvartéru. V současné době na našem území nedochází k žádným podstatným projevům vulkanické aktivity (Fediuk, 1994).

Vulkanická aktivita, která se na území Českého masivu začala odehrávat již ve svrchní křídě, přetrvala a ve větší míře se odehrávala během terciéru, je nazývána kenozoickým vulkanismem. Celková délka vulkanické aktivity trvala od 79 do 0,26 Ma (Ulrych et al., 1999). V oblasti Českého masivu jsou vulkanické projevy klasifikovány jako vnitrodeskový alkalický magmatismus, jenž byl závislý na aktivitě malých horkých skvrn v zemském plášti, které podnítily jeho tavení s následným výstupem alkalických magmat (Kachlík, 2003).

Podle Shrbeného (1995) svědčí výsledky chemických analýz vulkanických hornin v Českém masivu jak o vysoké variabilitě chemického složení, tak i o vysokém stupni jejich magmatické diferenciaci. Kenozoické vulkanity zahrnují velkou škálu hornin od ultrabazik, přes bazaltoidy (nefelinity, bazanity a tefrity) až po trachyty a fonolity (Shrbený 1995; Cajz et al., 1999; Chlupáč et al., 2002).

Kopecký (1978) zařazuje kenozoické vulkanity zkoumané oblasti pod vulkanickou subprovincii Českého masivu, která je součástí kenozoické střeoevropské vulkanické provincie. Kenozoické vulkanity v ČR zaujímají plochu přibližně 1 100 km² (Shrbený, 1995). V Českém středohoří dosahuje maximální mocnost vulkanických produktů kenozoického vulkanismu 400 m a v Doupovských horách až 500 m (Shrbený, 1995).

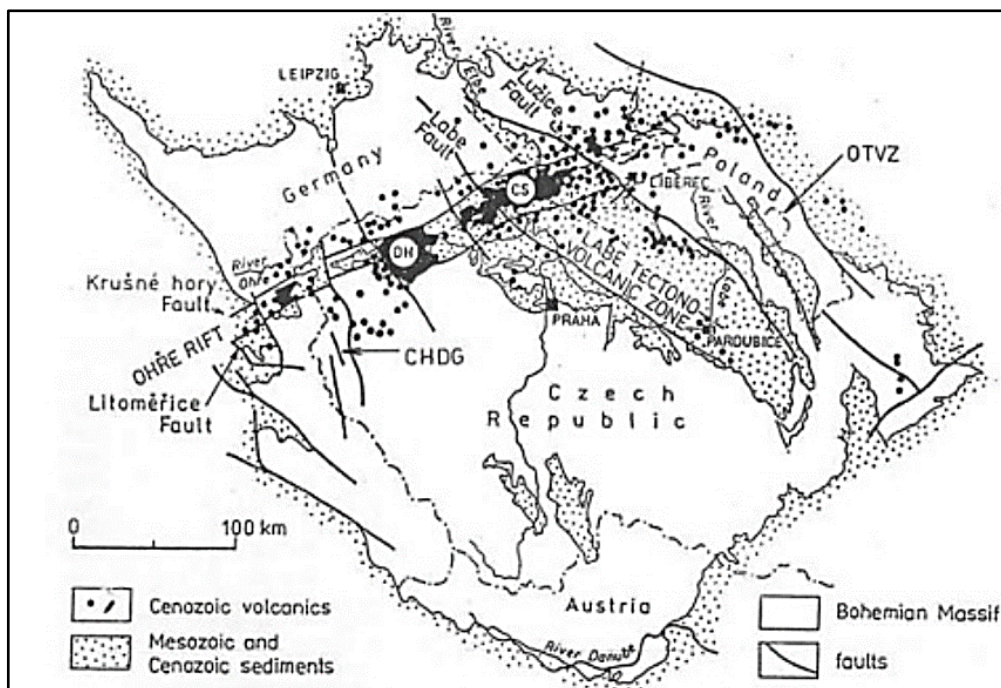
Kenozoický vulkanismus se na daném území projevil ve dvou hlavních fázích, určených pomocí radiometrického datování metodou K/Ar (Ulrych et al., 1999):

První fáze je označována jako pre-riftový vulkanismus a trvala od 79 do 49 Ma. Fáze je charakteristická výstupem menších ultramafických a ultraalkalických vulkanitů tvořících drobná tělesa.

Během **druhé fáze** označované jako riftový vulkanismus (43-0,26 Ma) došlo k produkci širokého spektra alkalických vulkanických produktů. Tato fáze je rozdělována do tří časově vyčleněných etap. První etapa (43-16 Ma) se pokládá za hlavní vulkanickou

etapu druhé fáze a je považována za příčinu vzniku více než 90% všech vulkanických produktů kenozoického vulkanismu na území Českého masivu. Hojně se zde vyskytují alkalické olivinické bazalty, v menším zastoupení pak trachybazalty, trachyty či tefrity. Druhá etapa je datována od 13 do 9 Ma. Je regionálně limitovaná a výrazně slabší ve srovnání s první etapou, co se týče vzniku vulkanických produktů, jelikož během této fáze došlo ke vzniku pouze 1% celkového objemu vulkanických produktů. Třetí etapa (5-0,26 Ma) je příčinou vzniku vulkanitů převážně v oblasti Chebské pánve či Nízkého Jeseníku (Ulrych et al., 1999). Chemismus těchto vulkanitů je ultrabazický až bazický, jedná se především o nefelinity či olivinické až nefelinické bazanity (Cajz et al., 1999).

Počátkem kenozoického vulkanismu došlo k vyzdvižení Českého masivu vlivem sávké fáze alpínské orogeneze a tím k formování zásadních tektonických struktur, které vzhledem ke vztahu k vulkanismu Kopecký (1978) rozdělil do následujících 4 oblastí (obr. 3): (1) oherský rift (ve směru VJV – ZSZ), (2) labskou tektonovulkanickou zónu (ve směru VSV – ZJZ), (3) oderskou tektonovulkanickou zónu (ve směru ZSZ – VJV) a (4) chebsko-domažlický příkop (ve směru SSZ – JJV). Terciérní vulkanity na daném území představují unikátní oblasti s výskytem xenolitů ze svrchního pláště, díky čemuž se jedná o významný zdroj informací pro chemickou a petrografickou charakteristiku zemského pláště (Fediuk, 1994).



Obr. 3: Struktury terciárního vulkanismu v Českém masivu (Kopecký, 1978)

DH – Doupovské hory, CS – České středohoří,
 OTVZ – oderská tektono-vulkanická zóna,
 CHDG – chebsko- domažlický příkop

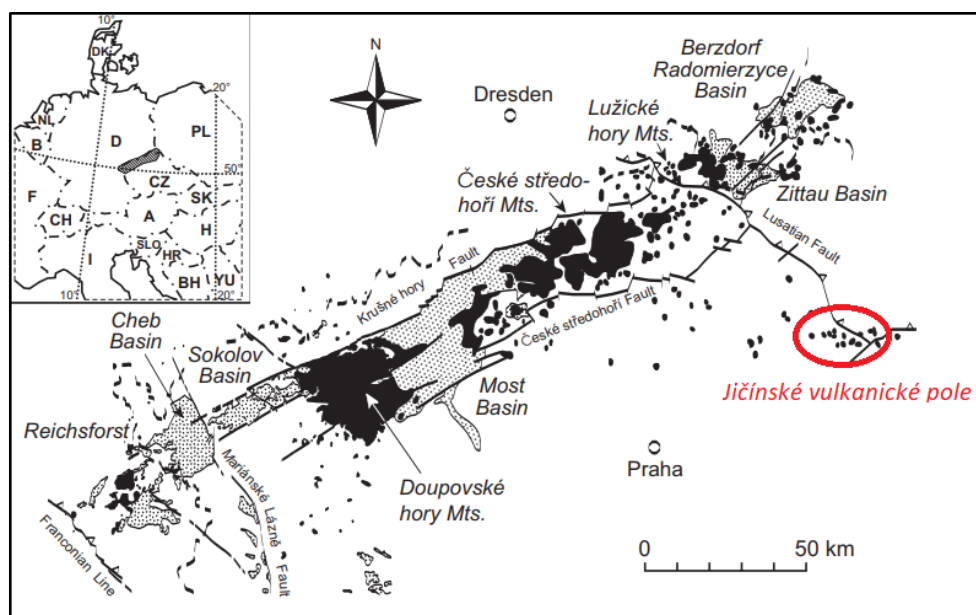
2.1 Vulkanismus v oblasti východních a středních Čech

Osamělá vulkanická tělesa pronikající do sedimentů České křídové pánve mimo ohárecký rift nikdy příliš nelákala petrology ani vulkanology (Rapprich et al., 2007). Neovulkanity se v daném území totiž vyskytují podstatně méně, než je tomu v jiných neovulkanických oblastech Českého masivu.

Jičínské vulkanické pole se nachází v severovýchodních Čechách a částečně spadá pod území Českého ráje, kde vulkanická tělesa dominují krajině (obr. 4). Jedná se o území, jenž zahrnuje okolí Mnichova Hradiště, Turnova, Lomnice nad Popelkou, Jičína, Nové Paky a Lázní Běláhrad (Cajz et al., 2009). Sopečná aktivita se v této oblasti dle Rappricha et al. (2007) odehrávala zejména během miocénu (24,6 – 16,5 Ma). Jičínské vulkanické pole je modelovou oblastí vývoje drobnějších monogenetických vulkánů, jenž vznikaly nejčastěji strombolským typem erupce převážně bazanitických magmat. Při tomto procesu nedocházelo k velkým výlevům láv (Cajz et al., 2009). Typickými výsledky strombolských erupcí jsou vulkány struskového typu, jenž jsou tvořeny střídavými polohami láv a pyroklastik (Rapprich et al., 2007). Jedná se tedy především o relikty

tufových kuželů a jejich přírodních drah. Většina vulkánů v dané oblasti je izolovaná. Na jednotlivých lokalitách tohoto území docházelo k různé úrovni eroze závislé na geomorfologii. Eroze křídových sedimentů byla velmi intenzivní během oligocénu, zatímco během posledních 17 Ma došlo k erozi pouze 70 m sedimentů (Rapprich et al., 2007).

Vulkanické aktivitě jičínského vulkanického pole se podobá sopečný vrch Sosnica v jihozápadním Polsku. Na vrchu Sosnica byl rovněž zaznamenán strombolský typ erupce a podobnost je i ve stáří a prostředí (Awdankiewicz, 2005).



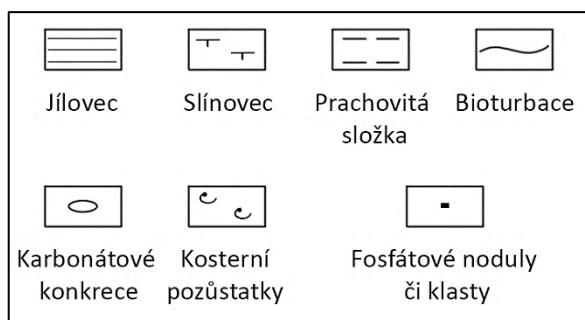
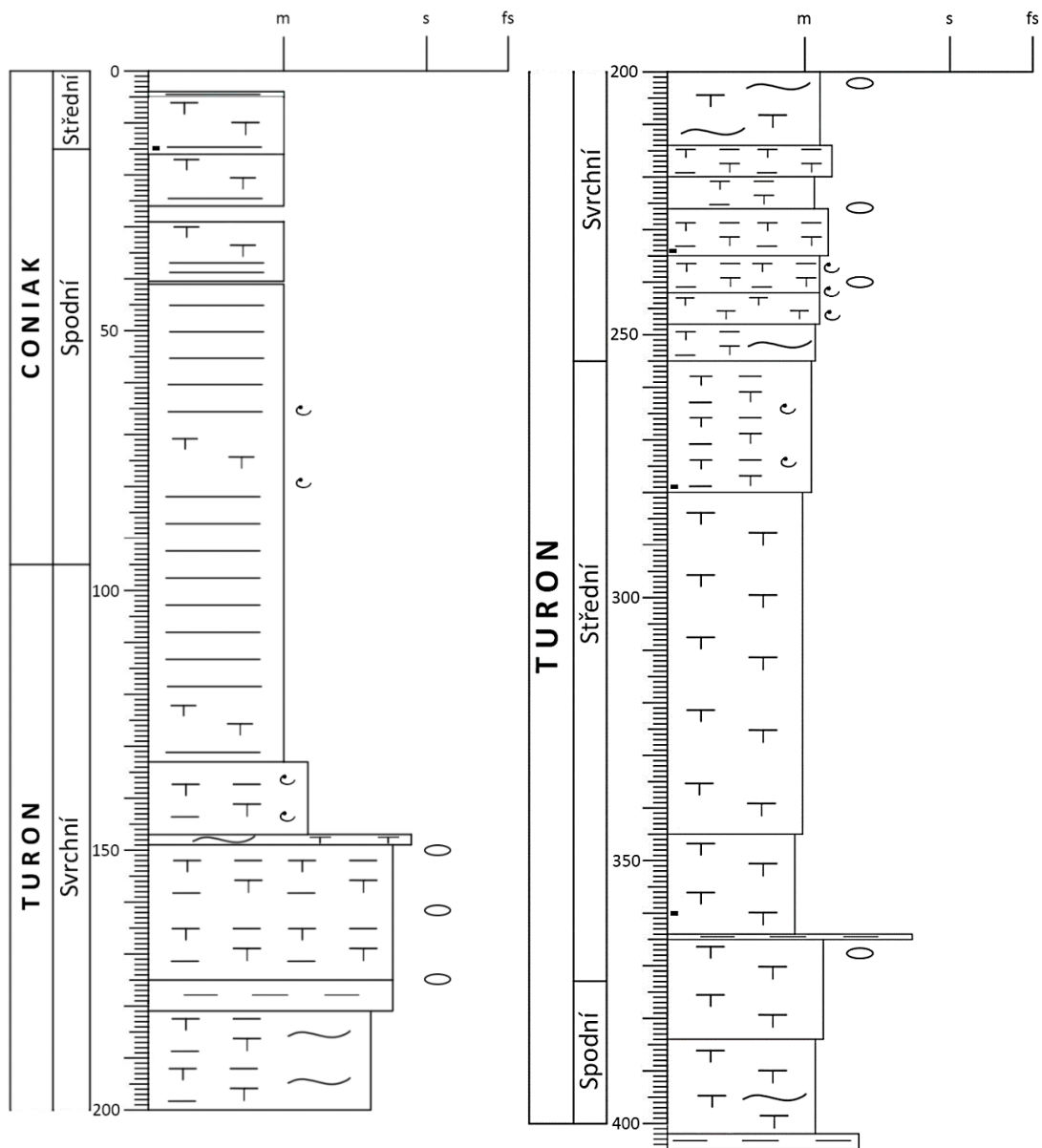
Obr. 4: Lokalizace Jičínského vulkanického pole (upraveno dle Rapprich et al., 2007)

Mezi první publikované práce o vulkanismu severovýchodních Čech patří studie Pacáka (1947, 1952, 1959), ve kterých se autor zabývá především obecnými informacemi o bazaltických horninách, jednotlivých vulkanických tělesech a jejich petrografickou charakteristikou. Diplomová práce Kopeckého (1968) přinesla rozšiřující poznatky o bazaltových lávách na Kozákově. Fediuk (1972) publikoval studium xenolitů svrchního pláště v dané oblasti. První soubor silikátových analýz kenozoického vulkanismu například z lokalit Kumburk, Čerovka či Zebín publikoval Shrbený (1992). Komplexní petrologický výzkum vulkanitů v této oblasti byl proveden Vaněčkovou et al. (1993). Konečný et al. (2006) pojednávají o charakteristice a chemickém složení xenolitů vrchu Kozákov. Práce Lustrina a Wilsona (2007) přinesla mimo jiné i analýzy z této oblasti,

mezi které patří zejména radiometrické datování vrchů Střeleč a Čeřovka. Charakter vulkanické aktivity v jičínském vulkanickém poli a určení stáří lokalit Trosky a Zebín pomocí K – Ar metody publikovali Rapprich et al. (2007). Cajz et al. (2009) ve své práci navrhuje kenozoický vulkanismus severovýchodní oblasti Čech dělit do dvou souvrství označovaných jako kozákovské a trosecké. Petronis et al. (2015) se na základě studia směru toku magmatu a jeho přírodních drah, paleomagmatických dat a anizotropie magnetické susceptibility věnují detailnímu popisu lokality Trosky. Rapprich et al. (2017) studovali magmatické procesy malých monogenetických vulkánů, což uvádí na příkladu z vrchu Zebín.

2.2 Stratigrafie ČKP ve vrtu v Běcharech

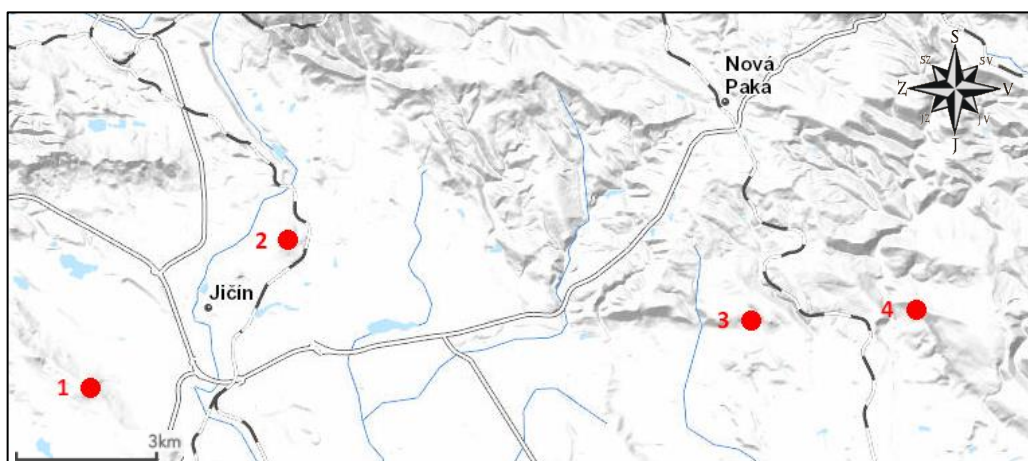
Pro popis stratigrafie České křídové pánve v oblasti Jičínského vulkanického pole byla v této práci použita data z vrtu z obce Běchary (Uličný et al., 2014). Vrt v Běcharech se nachází přibližně 16 km na JJZ od Jičína a byl vyvrtán v roce 2010 skrze pobřežní marinní sedimenty pozdně cenomanského až raně coniackého stáří. Vrt dosahuje maximální hloubky 402 m a převládajícími litofaciemi jsou slínovce s různým obsahem křemenného prachu (obr. 5). Obsah karbonátové složky (CaCO_3) ve slínovcích kolísá od několika procent do cca 60 hm. %. (Uličný et al., 2014).



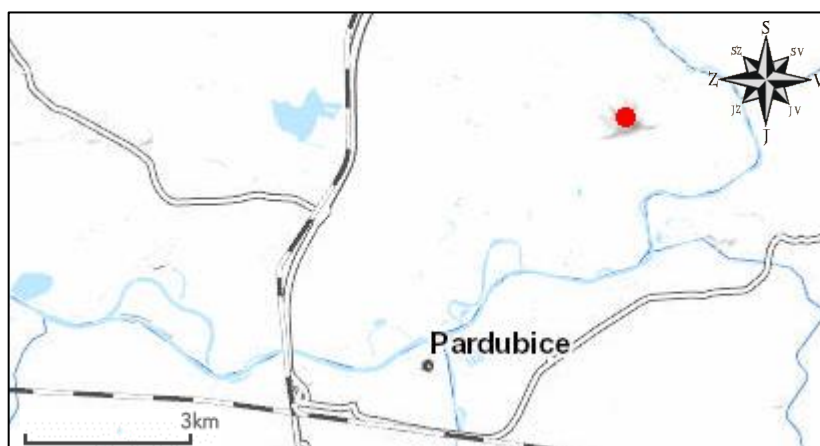
Obr. 5: Stratigrafie vrtu v Běcharech (Uličný et al., 2014), upraveno

3 STUDOVANÉ LOKALITY

Pro výzkum uskutečněný v této práci bylo vybráno 5 erozních relikтівulkanických těles. Jedná se o Hřídelec a Kulatý vrch, které se nacházejí blízko Lázní Běláhrad, vrchy Zebín a Veliš z okolí Jičína (obr. 6) a Kunětickou horu nedaleko Pardubic (obr. 7).



Obr. 6.: Topografická mapa zobrazující studované lokality (1) Veliš, (2) Zebín, (3) Hřídelec, (4) Kulatý vrch (Mapový server ČGS, 2020), upraveno



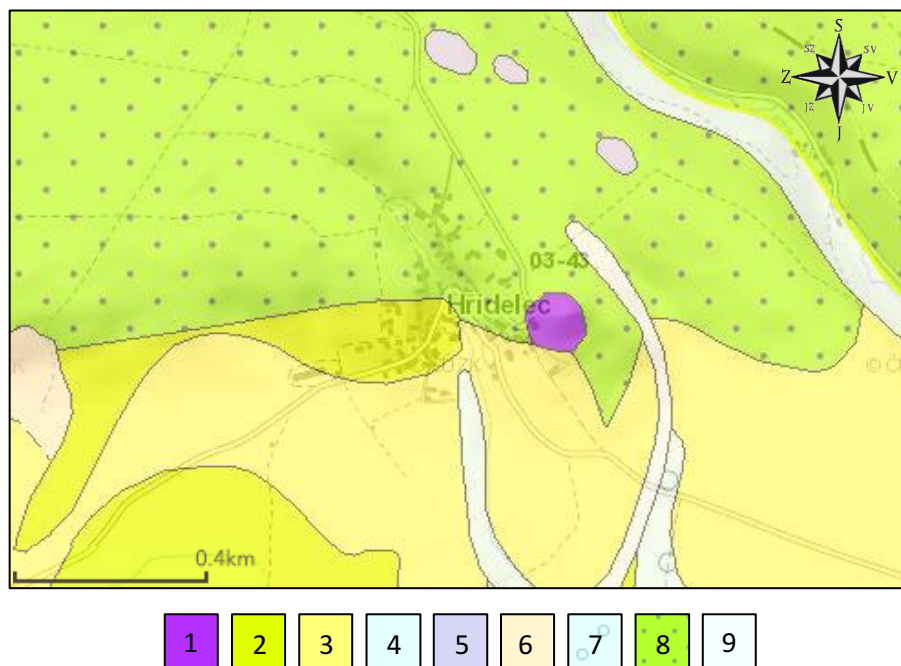
Obr. 7: Topografická mapa zobrazující Kunětickou horu – červený bod (Mapový server ČGS, 2020), upraveno

3.1 Hřídelec

Vrch Hřídelecká hůra leží na východním okraji obce Hřídelec, která se nachází v okrese Jičín přibližně 4 km na severozápad od Lázní Běláhrad. Vrch má nadmořskou výšku 398 m n. m., rozlohu 2,11 ha a leží v blízkosti lužického zlomu. Jedná se o jednu

z nejvýchodnějších sopek v jičínském vulkanickém poli, která vznikla erupcí strombolského typu (Janoška, 2013).

Hřídelecká hůra je neovulkanické těleso z nefelinického bazanitu (obr. 8) s polohami bazaltoidní subvulkanické brekcie, ve které se často nachází xenolity křídových sedimentů. Některé z nich mohou dosahovat velikosti až 1 m. Na reliktech čedičových žil je patrná horizontální sloupcová odlučnost (Janoška, 2013). Z horkých vodních roztoků vykrytalizovalo v dutinách množství hydrotermálních minerálů, mezi které patří například pyrit, pyrhotin či medově zbarvené krystaly aragonitu (Ziegler, 1999). V minulosti zde probíhala těžba kamene, díky čemuž vznikla řada dutin, komínů, oken a komor. Tyto útvary připomínají pseudokrasové jeskyně, na základě čehož byla tato lokalita roku 1980 vyhlášena přírodní památkou. Na lokalitě se též vyskytují porcelanity vzniklé přepálením slínovců, které se dostaly do styku s lávou (Janoška, 2013).



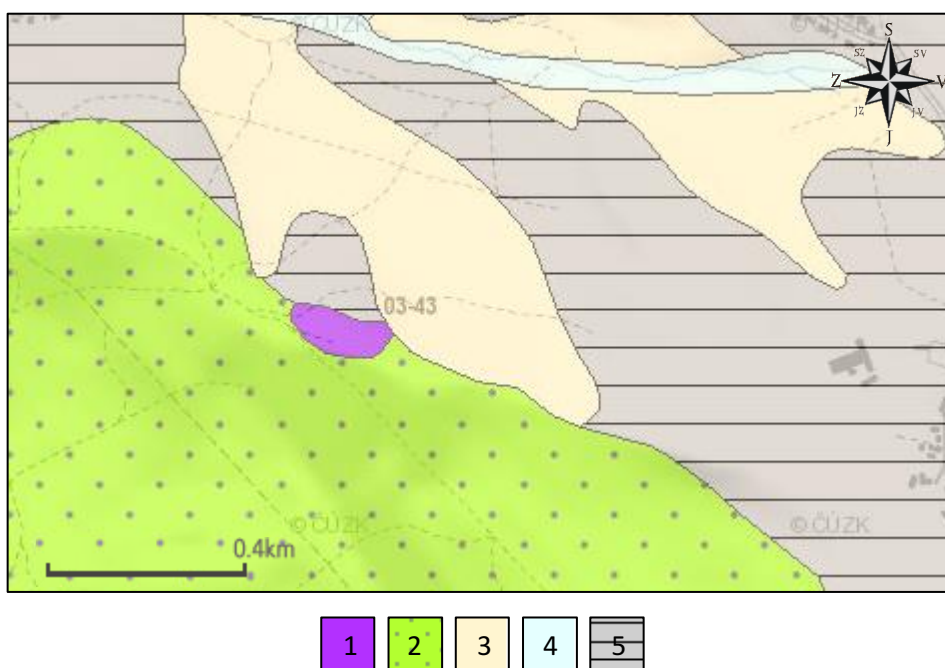
Obr. 8: Geologická mapa blízkého okolí Hřídelce, upraveno (Česká geologická služba, 2020)

1 – nef. bazanit, místy s bazaltickou brekcií, 2 – slínovce, vápnité jílovce místy písčité, 3 – spraš a sprašová hlína, 4 – nivní sediment, 5 – olivinický bazaltoid, 6 – kamenitý až hlinito-kamenitý sediment, 7 – písek, štěrk, 8 – pískovce křemenné, jílovité, glaukonitické, 9 – smíšený sediment

3.2 Kulatý vrch

Neovulkanické těleso nazývané Kulatý vrch se nachází přibližně 1 km na severovýchod od Lázní Bělohrad v okrese Jičín. Vrch má výšku 481 m n. m., rozlohu téměř 2 ha a asymetrický tvar ve směru severozápad – jihovýchod. Podloží neovulkanického tělesa je tvořeno křídovými sedimenty, přesněji cenomanskými křemennými až glaukonitickými pískovci a slepenci. Dále je podloží tvořeno svrchnokarbonskými pískovci a slepenci (obr. 9). Samotný neovulkanit je formován nefelinickým bazanitem a místy bazaltickou brekcií (Mapový server ČGS, 2020).

Na svahu vrchu se hojně vyskytují pískovcové a slepencové balvany (sv. karbon), které tvoří tzv. kamenné moře, vzniklé mrazovým zvětráváním hornin. V okolí lze sledovat větší počet výchozů, které jsou ale z větší části erodovány (Faltýsová et al., 2002). Vulkanické těleso je součástí přírodní rezervace Kamenná Hůra, jejíž výška varíruje od 400 do 481 m n. m. Z hlediska geomorfologie spadá tato lokalita do Novopacké pahorkatiny, jenž je součástí Krkonošské subprovincie.



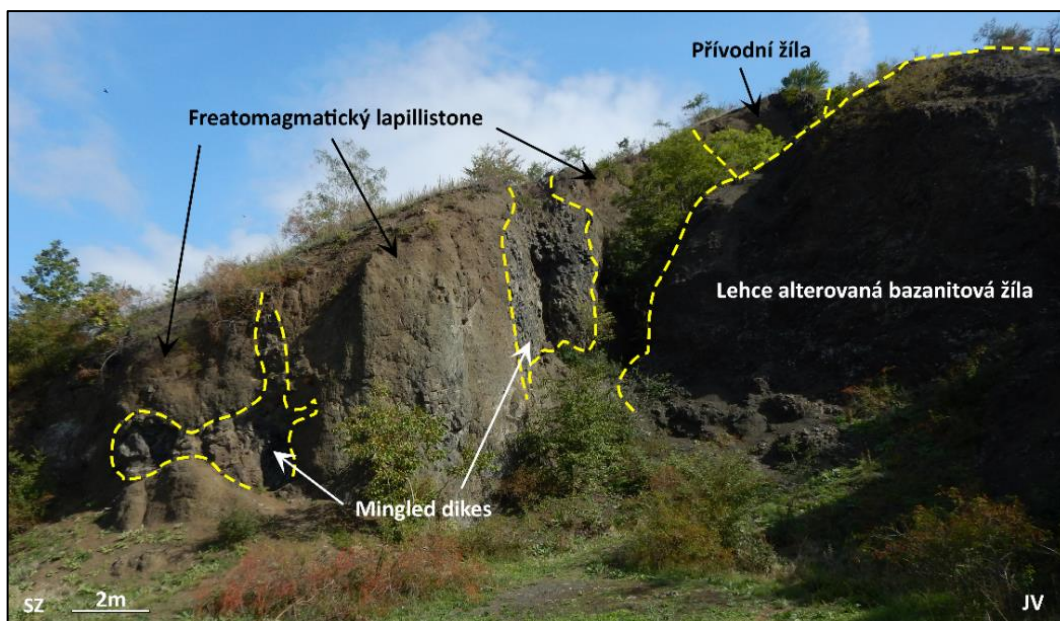
Obr. 9: Geologická mapa blízkého okolí Kulatého vrchu (Česká geologická služba, 2020)
1 - nef. bazanit, místy s bazaltickou brekcií, 2 - pískovce křemenné, jílovité, glaukonitické (cenoman),
3 - kamenitý až hlinito-kamenitý sediment, 4 – nivní sediment, 5 – šedé pískovce, arkóзовé pískovce
a slepence, červenohnědé a zelenošedé prachovce a jílovce (westfál – stefan)

3.3 Zebín

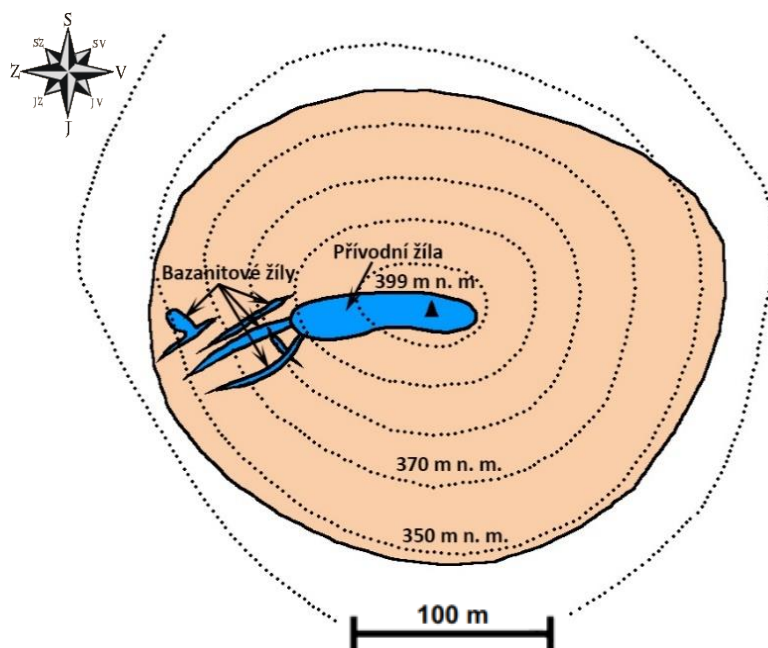
Vrch Zebín se nachází severovýchodně od Jičína přibližně 1 km na západ od obce Valdice v okrese Jičín. Svoji výškou 399 m n. m a rozlohou 5,73 ha tvoří dominantu Jičínské kotliny. Jedná se o relikt tufového kužele, jenž je tvořen především nefelinickým bazanitem charakteristickým černou barvou a masivní strukturou. Místy se vyskytují bazaltické brekcie terciérního stáří (Shrbený, 1992). Tento erozní relikt vznikl freatomagmatickou erupcí. Časem docházelo k denudaci okolních sedimentů a k vytváření dnešního kuželovitého vzhledu vrchu (Rapprich et al., 2007). Vrch je tvořen akumulací bazaltových, slabě vesikulovaných či nevesikulovaných magmatických fragmentů s velikostí klastů okolo 1 cm (Cajz et al., 2009; Rapprich et al., 2007). Absence vesikulace a vysoký index fragmentace naznačuje, že došlo k jejímu potlačení během freatomagmatické erupce (Rapprich et al., 2007).

Stáří vulkanitů, určené na $17,51 \pm 0,74$ Ma, bylo stanoveno pomocí K-Ar metody (Rapprich et al. 2007). Uvedené stáří odpovídá období, jenž je charakteristické výrazným poklesem sopečné činnosti v hlavních sopečných oblastech Českého masivu (Cajz, 2000). Okolí vrchu je tvořeno především křídovými jílovci, slínovci a kvartérním pokryvem kamenitého až hlinito-kamenitého charakteru (obr. 12). Vrch Zebín představuje vulkanický relikt, který má zachovalé akumulace aglutinátů a jehož centrální část je tvořena převážně masivním limburgitem. Hojně se na dané lokalitě vyskytují xenolity sedimentů nejvyššího středního turonu, které jsou přepáleny v porcelanit (Rapprich, 2000).

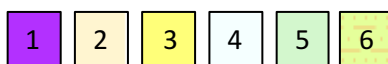
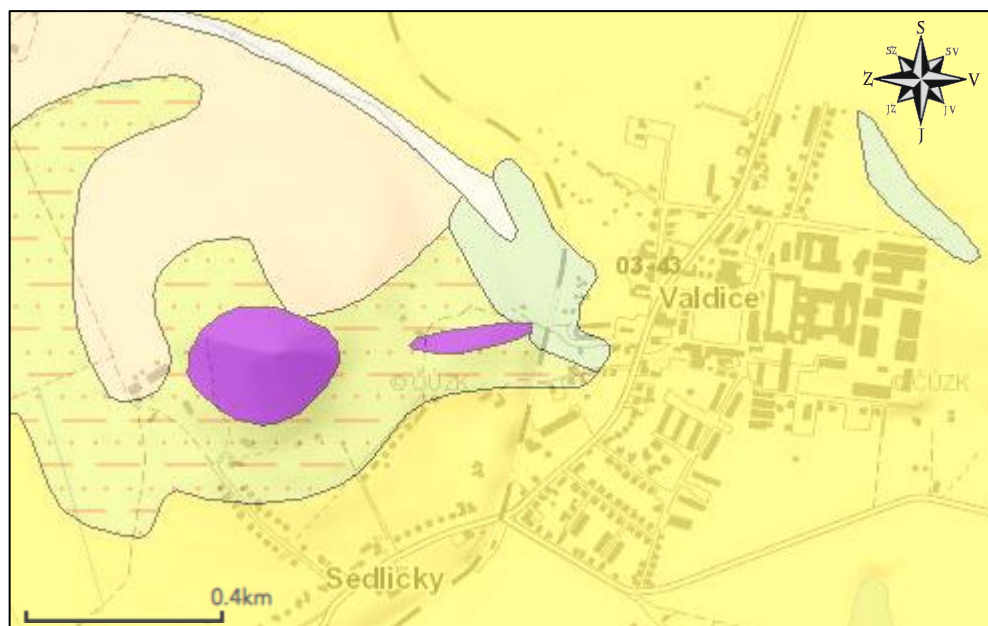
Zebín byl v minulosti významným lokálním zdrojem drceného kameniva (čedič), díky čemuž se na jihozápadním svahu vrchu nalézají již neaktivní rozsáhlý lom, dnes využívaný především jako zajímavá geologická a turistická lokalita (Janoška, 2013).



Obr. 10: Pohled na opuštěný lom vrchu Zebín (foto: J. Zachariáš), upraveno dle Rapprich et al., 2017



Obr. 11: Schématická mapa vrchu Zebín (Rapprich et al., 2017), upraveno (modrá – bazanitové žíly, oranžová – pyroklastika)



Obr. 12: Geologická mapa blízkého okolí vrchu Zebín (Česká geologická služba, 2020)
 1 - nef. bazanit místy s bazaltickou brekcií, 2 - kamenitý až hlinito-kamenitý sediment, 3 – spraš a sprašová hlína, 4 – smíšený sediment, 5 – slínovce s polohami či konkrécemi vápenců,
 6 – vápnité jílovce, slínovce, prachovce

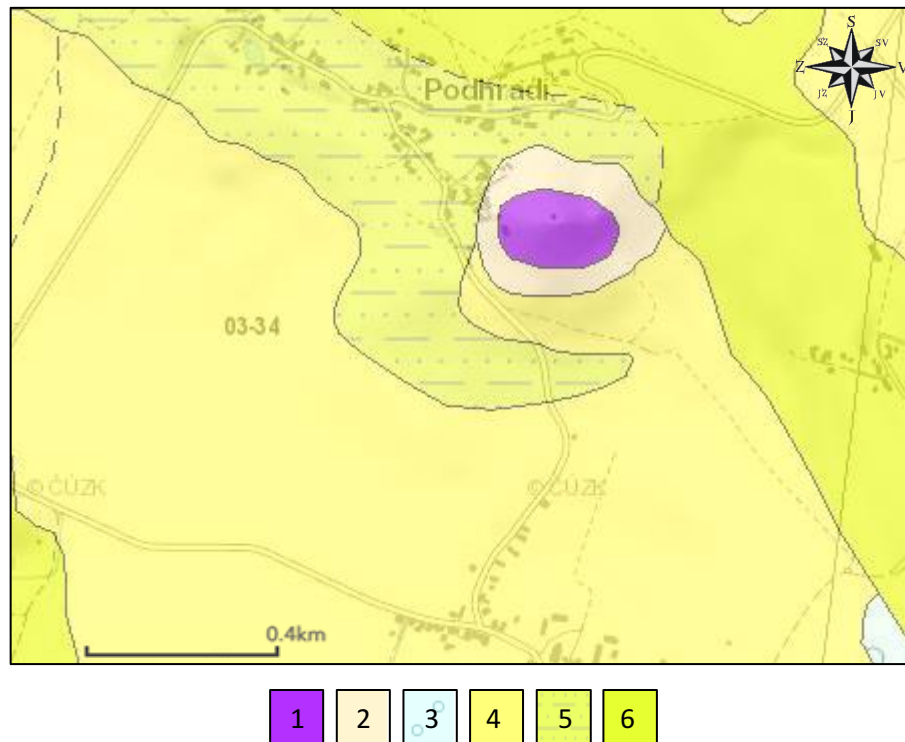
3.4 Veliš

Vrch Veliš (429 m n. m.) spadá do katastrálního území obce Podhradí, která se nachází přibližně 3 km na jihozápad od Jičína (obr. 13). Vrch se nachází v centru Jičínské pahorkatiny a má asymetrický tvar protažený ve směru ZSZ – VJV (Janoška, 2013). Jedná se o relikt tufového kužele vzniklý freatomagmatickou erupcí, během které docházelo k vyvrhování jemnozrnných sopečných produktů. Tufový kužel vznikl jejich následným shromážděním. V případě vrchu Veliš je tento tufový kužel prostupován čedičovými žilami. Čedič je také příčinou, proč bylo v minulosti těleso těženo jak pomocí povrchových jam, tak podzemních štol (Janoška, 2013).

Lokalita je formována pyroklastiky různých facií. Mezi nejobvyklejší spadají bazaltoidní brekcie, které jsou bohaté na xenolity křídových sedimentů. Hornina má převážně černošedou barvu a jemnozrnnou masivní texturu. Dle chemického složení je hornina klasifikována jako nefelinický bazanit (Shrbený, 1992). Uložení této lokality jsou masivní a intenzivně alterované. Podobný typ uloženin se vyskytuje i na vrchu Zebín

(Rapprich et al., 2007). V trhlinách hornin se vyskytuje paprscitý natrolit v agregátech (Tuček, 1970).

Díky těžbě v minulosti má dnes Veliš podobu monumentálních úzkých roklí se stěnami místy vysokými 20 až 25 metrů. V současné době se řadí mezi chráněné přírodní památky (Janoška, 2013).



Obr. 13: Geologická mapa blízkého okolí vrchu Veliš (Česká geologická služba, 2020)
1 – nef. bazanit, místy s bazaltickou brekcií, 2 – kamenitý až hlinito – kamenitý sediment,
3 – písek, štěrk, 4 – spraš a sprašová hlína, 5 – jílovce vápnité až slínovce s vložkami vápnitých pískovců,
6 – vápnité jílovce, prachovce, slínovce

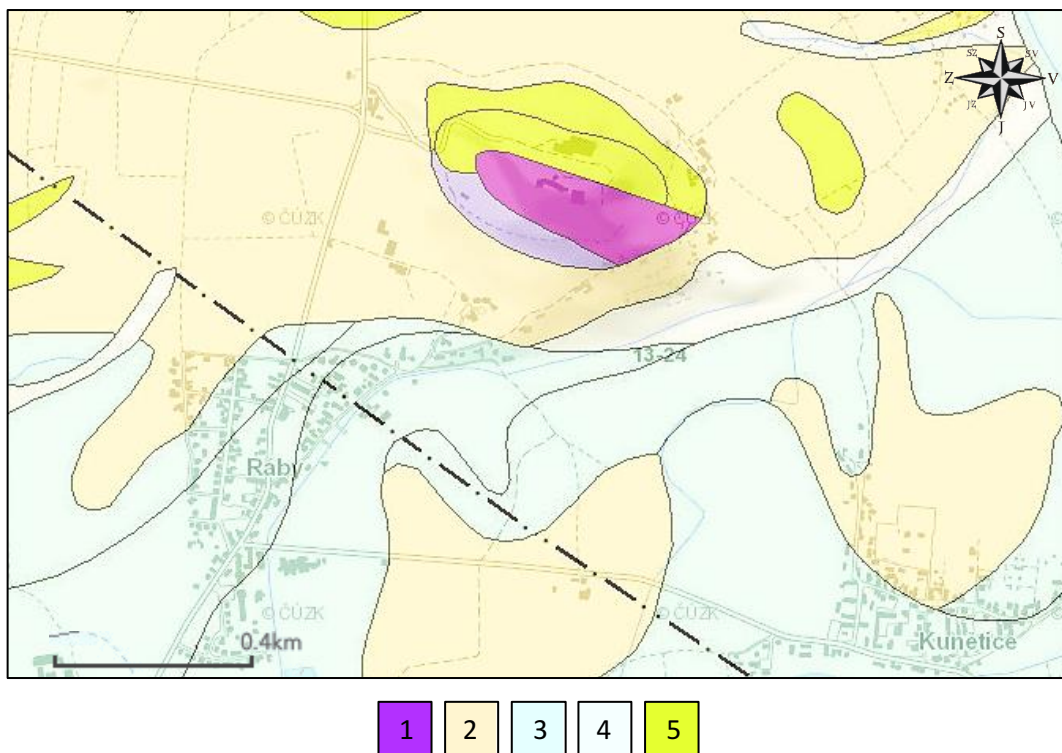
3.5 Kunětická hora

Kunětická hora se nachází přibližně 5 km na severovýchod od Pardubic. Lokalita spadá do severní části katastrálního území obce Ráby. Jedná se o nejvyšší bod (307 m n. m.) Polabské nížiny v okolí města Pardubice. Zároveň se jedná o jeden z nejvýchodnějších vrchů vulkanického původu v labské tektonovulkanické zóně.

Kunětická Hora je těleso protažené ve směru severozápad – jihovýchod. Je tvořeno fonolitovým lakolitem, který utuhnul ve svrchnokřídových sedimentech. Následnou erozí došlo k denudaci okolních hornin a Kunětická Hora dostala dnešní podobu (Janoška, 2013). Straka (1985) označil horniny této lokality jako natroliticko-

sodalitické trachybazalty s nefelinem. Rapprich in Juráček (2015) tyto horniny označuje za tefrifonolit a jejich stáří uvádí 27,4 Ma. Okolí Kunětické Hory tvoří spodně-středně coniacké vápnité jílovce a kvartérní naváté písky, fluviální a deluviální sedimenty (Mapový server ČGS, 2020; obr. 14). Na rozdíl od ostatních neovulkanitů Českého masivu se Kunětická Hora odlišuje svým chemickým složením – má nízký obsah SiO_2 a vysoké zastoupení alkálií (Janoška, 2013).

Lokalita je také významná pro výskyt porcelanitů vysoké kvality, které vznikly vypálením při kontaktu magmatického tělesa s okolními sedimenty svrchnokřídového stáří (Doucek et al., 2014).



Obr. 14: Geologická mapa blízkého okolí Kunětické hory (Česká geologická služba, 2020)
1 – natroliticko – sodalitický trachybazalt s nefelinem, 2 – navátý písek, 3 – písek, štěrky
4 – smíšený sediment, 5 – vápnité jílovce, prachovce, slínovce

4 GEOCHEMIE STABILNÍCH IZOTOPŮ KYSLÍKU A UHLÍKU

Jako izotopy se označují atomy stejného prvku, které se liší nukleonovým číslem. Disponují různým počtem neutronů, ale stejným počtem protonů. Zároveň také obsazují stejné místo v periodické tabulce prvků, díky čemuž je odvozeno jejich pojmenování. Termín izotop vznikl spojením řeckého *iso-* (stejně) a *topos* (místo); (Hoefs, 1997).

Chemické vlastnosti izotopů jsou téměř stejné, jejich hlavní rozdíl spočívá ve snadnější reakci lehčích izotopů než izotopů těžkých. Fyzikální vlastnosti se lehce liší, izotopy stejného prvku mají rozdílnou hmotnost a stálost. Díky tomu je možné odlišovat stabilní izotopy a nestabilní izotopy, které podléhají radioaktivnímu rozpadu. Rozdíly v chemických a fyzikálních vlastnostech, které vyplývají ze změn atomové hmotnosti, se označují jako izotopové efekty (Hoefs, 1997).

Pro vyjádření izotopového složení látek se tradičně používá takzvaná δ notace. Hodnota δ vyjadřuje relativní odchylku poměru mezi těžším a lehčím izotopem ve vzorku vůči poměru těžšího a lehčího izotopu ve standardu:

$$\delta_A = \frac{R_A - R_{STD}}{R_{STD}} = \frac{R_A}{R_{STD}} - 1 = \left(\frac{R_A}{R_{STD}} - 1 \right) \times 10^3, \quad (1)$$

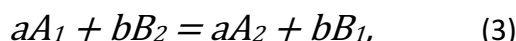
kde R_{STD} = známý poměr izotopů ve standardu, R_A = poměr izotopů ve vzorku. Na základě těchto rovnic je poté možné vyjádřit zjednodušený vztah mezi hodnotami δ a frakcionačním faktorem α :

$$1000 \ln \alpha_{A-B} \cong (\alpha_{A-B} - 1) \times 1000 \cong \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \quad (2)$$

Odlišnost ve fyzikálních vlastnostech a chemické reaktivitě izotopů má za následek frakcionaci izotopů. K nejdůležitějším procesům, při kterých dochází k frakcionaci izotopů, patří podle Hladíkové (1988) rovnovážné izotopové výměnné reakce, kinetické pochody a fyzikálně-chemické procesy.

a) Rovnovážné izotopové výměnné reakce

Jedná se o stav, kdy mezi různými chemickými sloučeninami dochází k redistribuci izotopů. Hlavním mechanismem těchto reakcí je úsilí o dosažení stabilního stavu. Tuto rovnovážnou izotopovou výměnnou reakci lze vyjádřit vztahem:



kde a, b = stechiometrické faktory; A₁, B₁ = molekuly s lehčím izotopem; A₂, B₂ = molekuly s těžším izotopem. Pro tuto rovnici je rovnovážná konstanta K vyjádřena jako:

$$K = \frac{\left(\frac{A_2}{A_1}\right)^a}{\left(\frac{B_2}{B_1}\right)^b} \quad (4)$$

Pro uvedení poměru obsahu libovolných dvou izotopů v jedné chemické sloučenině A a odpovídajícím poměrem jiné chemické sloučeniny B se ovšem běžně používá frakcionační faktor α , který se vyjadřuje pomocí vztahu:

$$\alpha_{A-B} = \frac{R_A}{R_B}, \quad (5)$$

ve kterém R = poměr lehčího izotopu vůči těžšímu izotopu (např. ¹⁸O/¹⁶O, ¹³C/¹²C). Vztah mezi frakcionačním faktorem α a rovnovážnou konstantou K, který je vyjadřuje rovnice:

$$\alpha = K^{\frac{1}{n}}, \quad (6)$$

kde n = počet atomů participujících v izotopické výměně.

b) Kinetické pochody

Podle Hladíkové (1988) se jako kinetické pochody označují reakce probíhající jedním směrem, tj. od výchozí látky k reakčním produktům. Znalost kinetických izotopových efektů je velmi důležitá, protože může poskytnout informace o detailech reakčních cest. Dle Hoefse (1997) se jedná o kinetické izotopové efekty, které jsou spojeny s neúplnými a jednosměrnými procesy.

c) Fyzikálně chemické procesy

Jedná se o procesy, mezi které patří například adsorpce, desorpce, vypařování, kondenzace či difuze. Jako další faktory ovlivňující frakcionaci uvádí Hladíková (1988) krystalovou strukturu a vliv chemických vazeb.

4.1 Referenční standardy

Podle Hoefse (1997) je přesnost, se kterou lze měřit absolutní množství izotopů ve vzorku podstatně nižší než přesnost, s jakou lze stanovit relativní rozdíly v množství izotopů mezi dvěma vzorky. Hodnoty absolutních poměrů izotopů vybraných mezinárodních standardů uvádí tab. 2:

Standard	Zdroj	Poměr	Hodnoty ($\times 10^{-6}$)
SMOW	Baertschi (1976)	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$2005,20 \pm 0,43$
PDB	Craig (1957)	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	$2067,1 \pm 2,1$
		$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$11\,237,2 \pm 2,9$

Tab. 2: Absolutní izotopové poměry mezinárodních standardů (Hoefs, 1997), upraveno

4.1.1 Standard SMOW

Jedná se o zkratku anglického Standard Mean Ocean Water. Původně se jednalo o hypotetický vzorek vody, který měl izotopové složení blízké k nezpracované oceánské vodě (Craig, 1961). Následně byl vzorek označen dle National Bureau of Standards jako NBS-1. V roce 1968 zahájila Mezinárodní agentura pro atomovou energii (IAEA) šířit vzorek V-SMOW (Vienna – SMOW). V-SMOW se svým izotopovým složením blíží ke složení původního standardu SMOW, nicméně není úplně totožné (Hoefs, 1997).

4.1.2 Standard PDB

Zkratka PDB je odvozena z lokality Peedee v Jižní Karolíně (USA), kde byl ve vápencovém souvrství nalezen belemnit *Belemnitella americana*. Lokalita byla vybrána na základě vysoké hladiny poměru $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ve srovnání k jiným souvrstvím. Tento materiál byl uznán jako mezinárodní izotopový standard pro uhlík ($\delta^{13}\text{C}$). Standard PDB byl koncem sedmdesátých let vyčerpán, což vedlo ke vzniku standardu V-PDB,

tzv. Vienna – PDB (Brand et al., 2014), který má stejnou hodnotu jako původní standard PDB. Standard PDB/V-PDB slouží též jako sekundární standard pro izotopy kyslíku (užíván zejména pro karbonáty).

Vztah mezi hodnotami SMOW a PDB je následující (Hoefs, 1997):

$$\delta^{18}O_{SMOW} = 1,03091 \times \delta^{18}O_{PDB} + 30,91 (\text{‰}) \quad (7)$$

a

$$\delta^{18}O_{PDB} = 0,97002 \times \delta^{18}O_{SMOW} - 29,98 (\text{‰}) \quad (8)$$

4.2 Kyslík

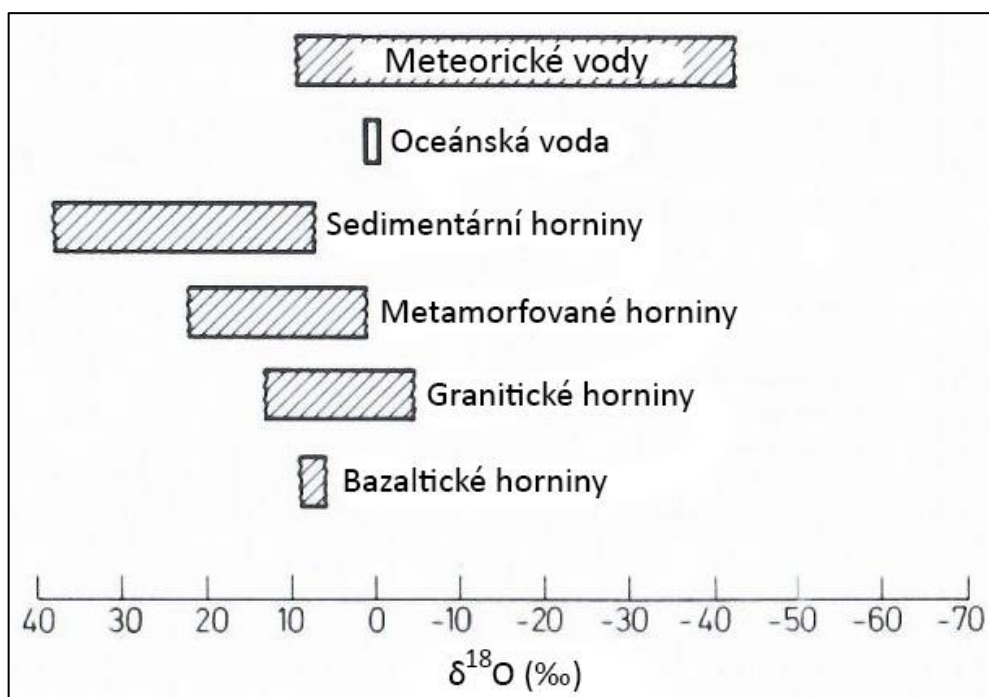
Kyslík je nejhojnější prvek na Zemi. Vyskytuje se v plynných, kapalných i pevných sloučeninách, z nichž většina je tepelně stabilní ve velkém teplotním rozsahu. Rozlišujeme tři stabilní izotopy kyslíku, které mají následné zastoupení (Hoefs, 1997):

^{16}O : 99,763 %

^{17}O : 0,0375 %

^{18}O : 0,1995 %

Vzhledem k častějšímu výskytu a rozdílu hmotností se se běžně stanovuje poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, který se může v přírodních vzorcích lišit okolo 10% SMOW (Hoefs, 1997). V nejvýznamnějších rezervoárech se celkový rozsah $\delta^{18}\text{O}$ hodnot pohybuje od 40 ‰ v sedimentárních horninách až po -45 ‰ SMOW v meteorických vodách (obr. 15).



Obr. 15: Variace hodnot $\delta^{18}\text{O}$ v důležitých geologických rezervoárech (Hoefs, 1997), upraveno

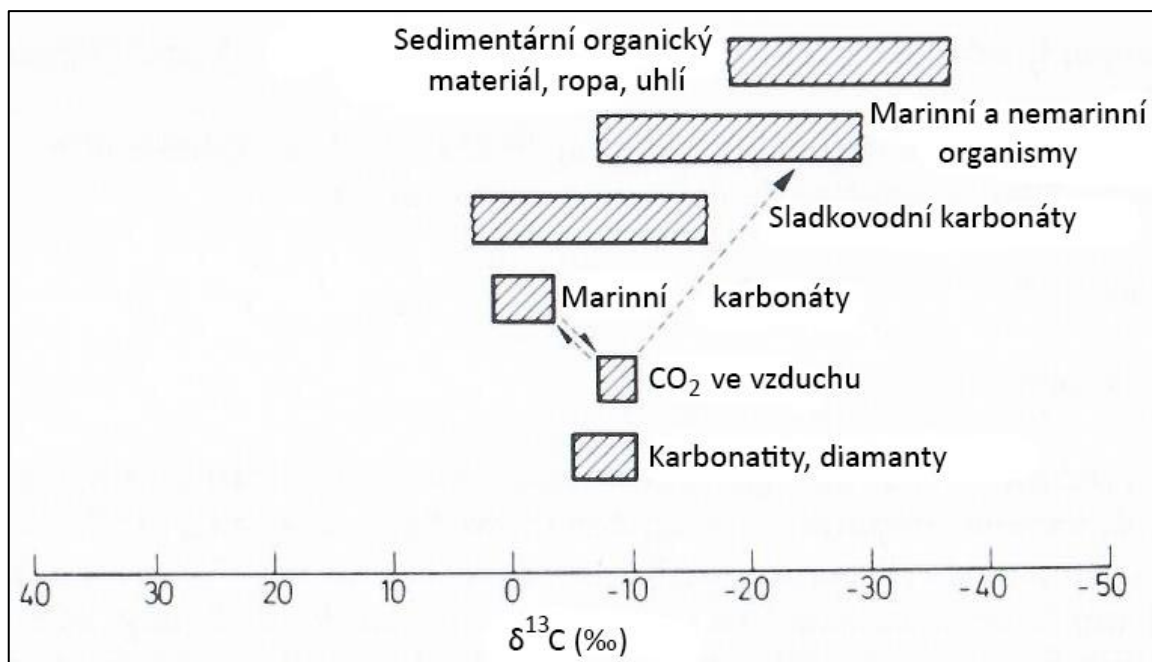
4.3 Uhlík

Společně s vodíkem, heliem a kyslíkem patří uhlík mezi nejhojněji zastoupené prvky na Zemi. Patří také mezi základní stavební prvky organismů. Uhlík se na Zemi vyskytuje v celé řadě sloučenin – od vysoce redukovaných organických sloučenin v biosféře až po vysoce oxidované sloučeniny jako například CO_2 a karbonáty (Hoefs, 1997). Uhlík má 3 izotopy, z nichž 2 jsou stabilní. Ve složení přírodního uhlíku se také vyskytuje radioaktivní izotop ^{14}C , nicméně jeho obsah je téměř nezatelný (Nier, 1950):

^{12}C : 98,89 %

^{13}C : 1,11 %

V nejvýznamnějších rezervoárech se celkový rozsah $\delta^{13}\text{C}$ hodnot pohybuje od -37 ‰ v sedimentárním organickém materiálu do +4 ‰ ve sladkovodních karbonátech (obr. 16).



Obr. 16: Variace hodnot $\delta^{13}\text{C}$ v důležitých geologických rezervoárech (Hoefs, 1997), upraveno

5 METODIKA

Tato práce je založena především na studiu vzorků xenolitů křídových hornin uzavřených v neovulkanitech Jičínského vulkanického pole. Menší část vzorků křídových hornin pochází z periferie vulkanických těles. V malé míře bylo studováno i izotopové složení hydrotermálních karbonátových žil/žilek pronikajících vulkanity, xenolity či sedimenty. Všechny vzorky pochází z terciálních (miocenních) sopek Hřídalec, Kulatý vrch, Veliš, Zebín a Kunětická hora.

5.1 Odběr vzorků v terénu a jejich úprava v laboratoři

Odběr vzorků z uvedených lokalit proběhl během roku 2019 pod vedením vedoucího diplomové práce (doc. RNDr. Jiří Zachariáš, Ph.D.) v rámci několika jednodenních návštěv na lokalitách.

Vzorky jsou označeny čísly dokumentačních bodů: Hřídalec (842), Kulatý vrch (870), Zebín (871), Veliš (872) a Kunětická hora (873).

Ze vzorků bylo poté v laboratoři pomocí mikrovrtáčky s diamantovým vrtákem o průměru 1.5 mm odebráno celkem 141 subvzorků (přibližně 500-1000 mg). Pokud to bylo možné, bylo z každého vzorku odebráno více než 1 subvzorek, a to většinou podél liniového profilu od okraje vzorku (tj. xenolitu) do jeho středu. Tato strategie je založena na předpokladu existence změn izotopového složení karbonátové složky slínovců vyvolané kombinovaným vlivem termálního a hydrotermálního postižení xenolitů křídových hornin během jejich zachycení a transportu v magmatu uvedených neovulkanů. Odvrtaný prášek byl následně v achátové misce homogenizován rozetřením na analytickou jemnost a uložen v plastových mikrozkušnicích typu Eppendorf.

5.2 Izotopová stanovení

Všechny laboratorní a analytické práce byly realizovány v laboratoři Stablních a radiogenních izotopů geologické sekce Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy. Ke stanovení izotopového složení vzorků bylo naváženo 150-250 μg homogenizovaného prášku a podobné množství mezinárodních izotopových standardů NBS 18, LSVEC a IAEA-603.

Izotopové analýzy kyslíku a uhlíku byly stanoveny pomocí hmotového spektrometru Thermo Finnigan MAT 253 v asociaci s CONFLO IV a GasBench II. Rozklad karbonátů probíhal při 72 °C po dobu cca 2 hodin po přidání cca 10 kapek 100% kyseliny fosforečné do reakční ampule z borosilikátového skla. Měření a kalibraci dat/přístroje provedl vedoucí práce doc. Dr. Jiří Zachariáš. Výsledky byly korigovány pro instrumentální drift a hodnoty mezinárodních standardů (NBS 18, LSVEC a IAEA-603). Celková přesnost izotopových stanovení je $\pm 0,15$ ‰ pro izotopy kyslíku a $\pm 0,08$ ‰ pro izotopy uhlíku. Výsledky jsou vyjádřeny v konvenční delta notaci (δ) vůči standardu V-PDB (pro uhlík i kyslík).

5.2.1 Shrnutí použitých frakcionačních rovnic

Pro numerické modelování procesů izotopové alterace křídových hornin byla použita teplotní závislost frakcionačního faktoru α ve formě (koeficienty jsou uvedeny v tab. 3):

$$1000 \ln \alpha = A \frac{10^9}{T^3} + B \frac{10^6}{T^2} + C \frac{10^3}{T} + D \quad (9)$$

	Pár	Koeficienty				Zdroj
		A	B	C	D	
O	CaCO ₃ - H ₂ O		2,78	0	-2,89	O'Neil et al. (1969)
C	CaCO ₃ - CO ₂	-0,388	5,538	-11,346	2,962	Chacko et al. (1991)
C	CaCO ₃ - CO ₂	-0,891	8,557	-18,11	8,27	Ohmoto a Rye (1979)
C	HCO ₃ ⁻ - CO ₂		-2,16	20,16	-35,7	Ohmoto a Rye (1979)

Tab. 3: Hodnoty koeficientů A-D použité pro výpočet frakcionačního faktoru α při různých teplotách

6 VÝSLEDKY

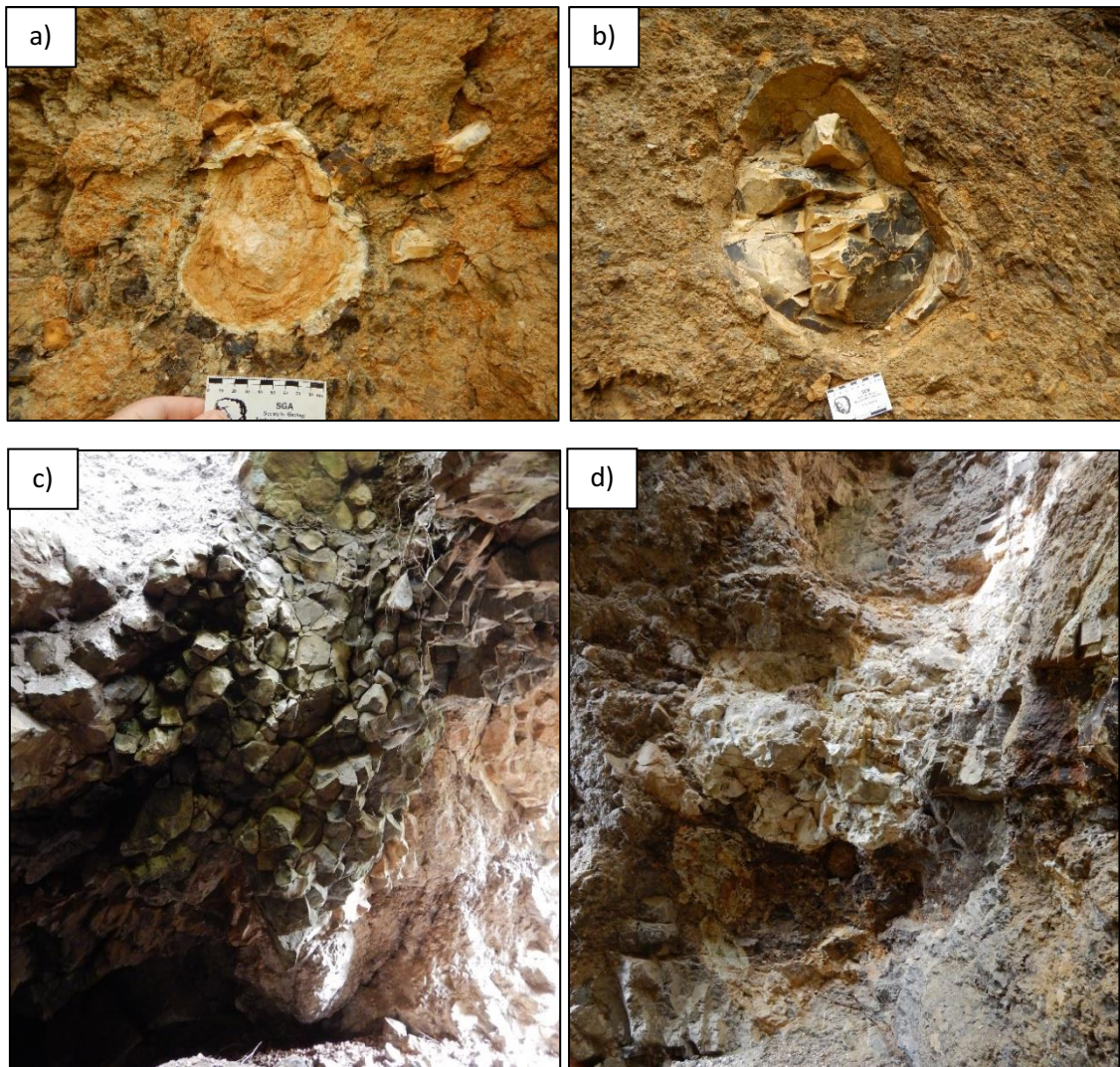
Studovaný materiál představuje dva geneticky odlišné typy vzorků. Prvním z nich jsou sedimenty křídý (slínovce/opuky – vápnité pískovce, které jsou do různé míry izotopicky alterované). Druhým z typů jsou karbonátové žíly či žilky nebo karbonátové výplně dutin (miarol) z neovulkanitů. Většina vzorků mineralogicky odpovídá kalcitu, pouze část vzorků z Hřídělce odpovídá aragonitu. Hydrotermální žíly vznikaly jako produkty krystalizace z ohřátého vodného roztoku v okolí rychle chladnoucího vulkanického tělesa.

Vzorky křídových sedimentů jsou ve většině případů reprezentovány xenolity křídových hornin zachycených v pyroklastických faciích studovaných vulkanických těles. Studované horniny byly klasifikovány pouze makroskopicky podle jejich vzhledu. Petrograficky odpovídají nejčastěji slínovcům (opukám), vzácněji též vápnitým pískovcům. Vzhledem k tomu, že je práce zaměřena na studium izotopového složení karbonátového tmelu těchto sedimentů, jsou všechny vzorky pro zjednodušení označovány souborným termínem slínovec. Protože se jedná v naprosté většině o xenolity, nebylo prakticky možné určit bližší stratigrafické zařazení těchto vzorků.

6.1 Hřídelec

6.1.1 Makroskopický popis

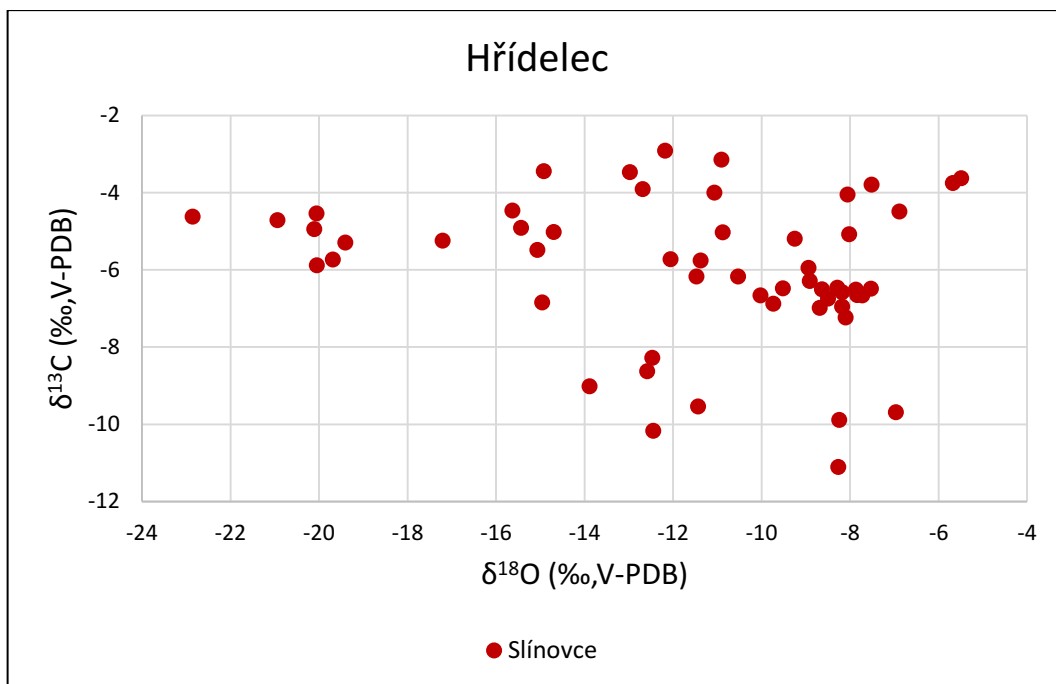
Lokalita je tvořena nefelinickým bazanitem. Bazanit je silně alterovaný, lokálně též silně karbonitizovaný. Postupně přechází do komínovité či subvulkanické brekcie, ve které se vyskytují xenolity křídových sedimentů. Velikost křídových sedimentů kolísá od centimetrů do několika metrů (obr. 17). V severní části lokality bylo možné spatřit tzv. kamenná slunce – xenolity s radiálně orientovanými puklinami. Úlomky mají tmavě hnědou až šedou barvu a mají masivní texturu. Na lokalitě se v dutinách nachází sloupcovité krystaly hydrotermálního karbonátu (aragonit). Žíly hydrotermálního kalcitu dosahují mocnosti až několika centimetrů, ve většině případů jsou však mocné jen několik milimetrů. Často kopírují subhorizontální pukliny v bazanitu. Délka žil kolísá od několika metrů až po přibližně 50 m.



Obr. 17: Makroskopické fotografie lokality Hřídelec (autor: J. Zachariáš);
 a) a b) xenolity, ze kterých byly odebrány vzorky č. 9; c) jeskyně ve středu lomu s patrnou horizontální sloupcovitou odlučností; d) vnitřní část jeskyně s nevzorkovaným xenolitem sedimentů o velikosti přibližně 4x3 m.

6.1.2 Izotopové složení

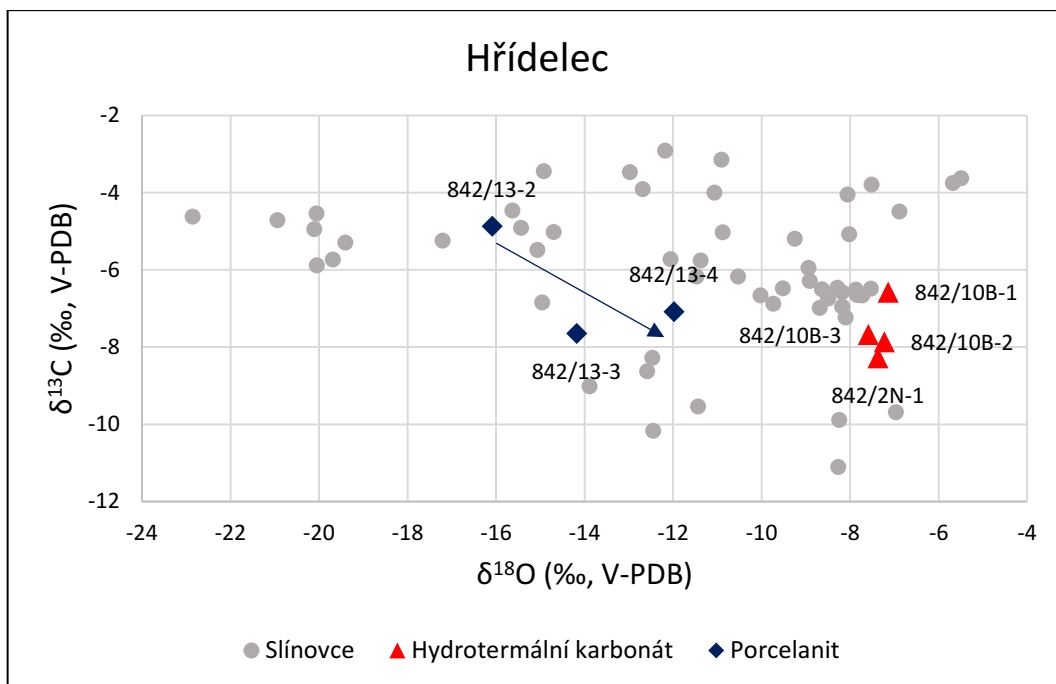
Z lokality Hřídelec bylo pro izotopovou analýzu odebráno celkem 18 vzorků. Z tohoto celkového souboru se jedná o 16 vzorků slínovců a 2 vzorky hydrotermálního karbonátu. Rozsah hodnot $\delta^{18}\text{O}$ se ve vzorcích slínovců pohybuje v širokém rozmezí od -22,9 ‰ do -5,5 ‰ V-PDB. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ nevykazují takovou variabilitu (-11,1 ‰ do -2,9 ‰ V-PDB). Data jsou přehledně zobrazena v obr. 18.



Obr. 18: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ slínovců z lokality Hřídelec

Z dané lokality byly odebrány 2 vzorky hydrotermálního karbonátu (vzorky 842/2N a 842/10B). Oba vzorky představují subhorizontální žíly. V případě vzorku 2N se jedná o žílu mocnou 2 mm, zatímco v případě vzorku 10B o žílu mocnou 3 cm. Hodnoty izotopového složení zmíněných vzorků se pohybují ve velice úzkém rozmezí. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ se pohybují v rozsahu od -7,1 ‰ až -7,6 ‰ V-PDB, zatímco hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ varírují v rozmezí od -6,6 ‰ až 8,3 ‰ V-PDB.

Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ porcelanitu (vzorek 842/13) se pohybují v rozsahu od -12,0 ‰ do -16,1 ‰ V-PDB, hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ leží v rozmezí od -4,9 ‰ do -7,7 ‰ V-PDB. U subvzorků pocházejících z jednoho xenolitu bylo možné pozorovat postupné zvyšování hodnot $\delta^{18}\text{O}$ za současného snižování hodnot $\delta^{13}\text{C}$ ve směru od vnějšího okraje xenolitu do jeho středu (obr. 19).

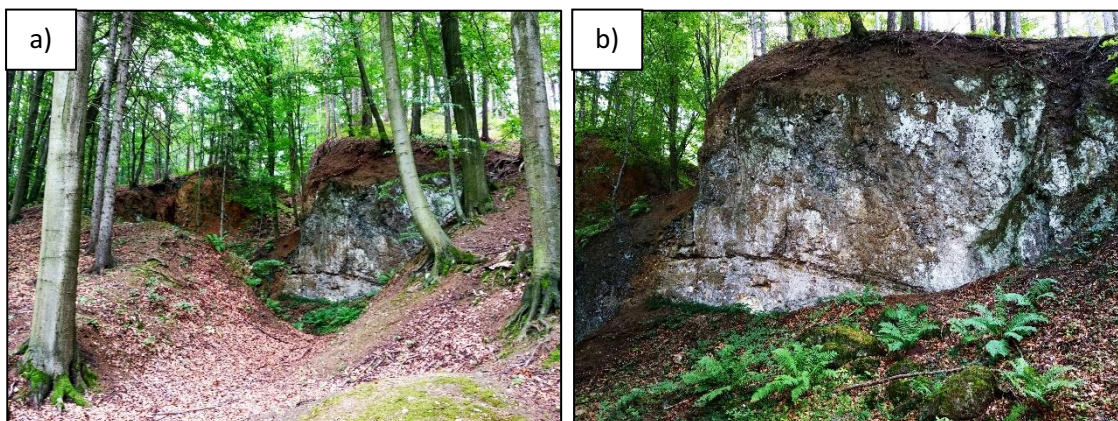


Obr. 19: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ slínovců, žilného karbonátu a porcelanitu z lokality Hřídalec. Šipka vyjadřuje trend izotopové změny od okraje do jádra xenolitu porcelanitu

6.2 Kulatý vrch

6.2.1 Makroskopický popis

Křídové horniny (xenolity) mají světle až tmavě šedou barvu a masivní texturu. Největší xenolit měl rozměry cca 70 x 20 cm, celkově však převažovaly xenolity o velikosti do 10 cm (obr. 20). Na vzorcích je patrný též různý stupeň zvětrání. Ve srovnání s ostatními studovanými lokalitami je celkové množství xenolitů na Kulatém vrchu relativně malé. Kalcitové žíly jsou též relativně vzácné, mocné jen několik mm až 2 cm a s průměrnou délkou kolem 1 až 2 m. Kalcit má bílou až nažloutlou barvu.

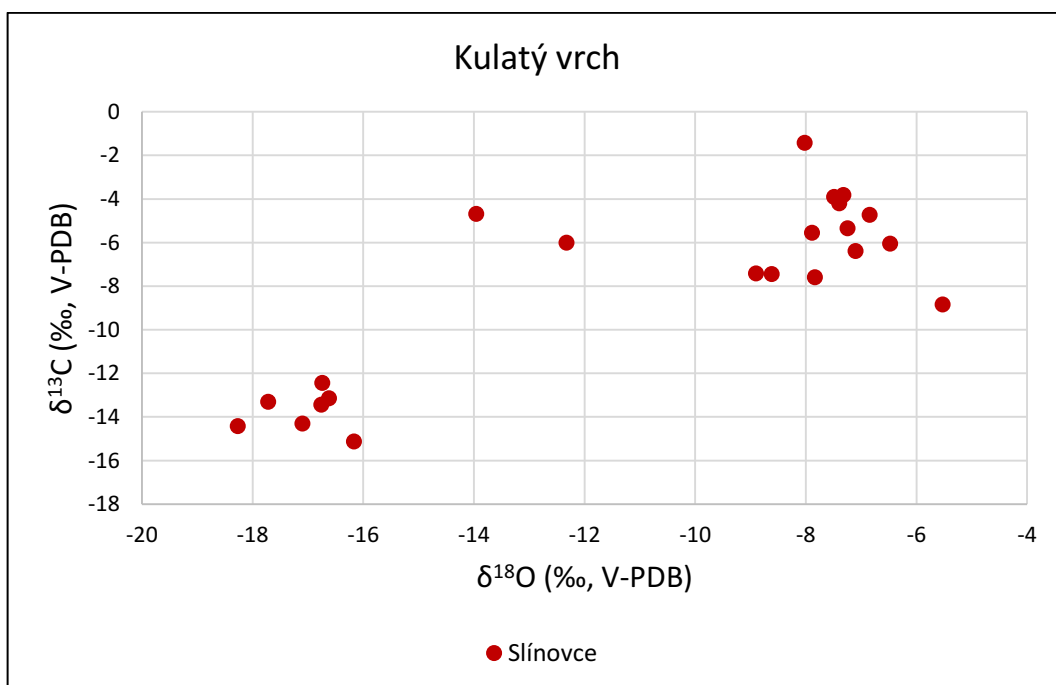




Obr. 20: Makroskopické fotografie lokality Kulatý vrch (autor: J. Zachariáš);
 a) pohled na vstup do bývalého lomu; b) část lomu, kde byly nalezeny xenolity c) detailní pohled
 na xenolity, ze kterých byly odebrány vzorky

6.2.2 Izotopové složení

Z lokality Kulatý vrch bylo pro izotopovou analýzu odebráno celkem 8 vzorků slínavců, jejichž hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ jsou v rozmezí od -18,3 ‰ do -5,5 ‰ V-PDB. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ se pohybují také v širokém rozsahu a to od -15,1 ‰ do -1,4 ‰ V-PDB (obr. 21).



Obr. 21: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínavců z lokality Kulatý vrch

6.3 Veliš

6.3.1 Makroskopický popis

Lokalitu Veliš tvoří několik odlišných pyroklastických facií. Nejčastějším případem je bazaltoidní brekcie, ve kterých se hojně vyskytují xenolity křídových sedimentů. Úlomky sedimentárních hornin jsou béžové (slínovce/opuky) nebo světle až tmavě šedé barvy (pískovce). Xenolity křídových sedimentů dosahují velikosti až několik desítek centimetrů. Mocnost hrubozrnných lehce deformovaných karbonátových žilek se pohybuje maximálně v řádech milimetrů/centimetrů, jejich délka v metrech (obr. 22).



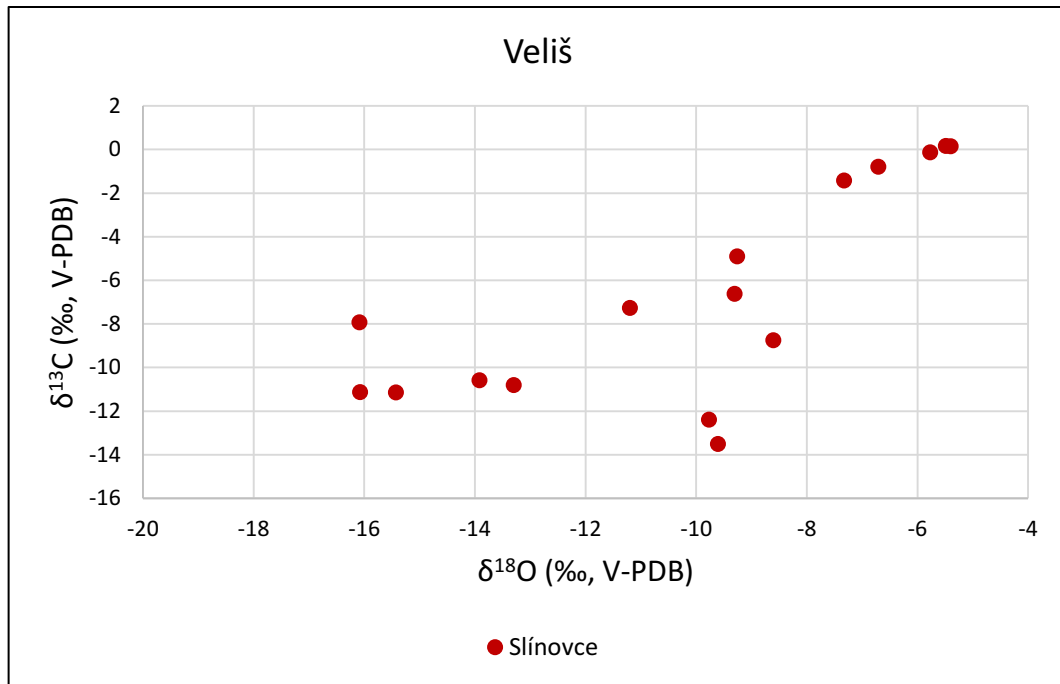
Obr. 22: Makroskopické fotografie lokality Veliš (autor: J. Zachariáš);

- a) xenolit se značně sypkou konzistencí; b) kompaktní xenolit, ze kterého byl odebrán vzorek č. 7;
c) xenolit mírně sypké konzistence, ze kterého byl odebrán vzorek č. 5; d) xenolity pískovce, ze kterých
byl odebrán vzorek č. 3.

6.3.2 Izotopové složení

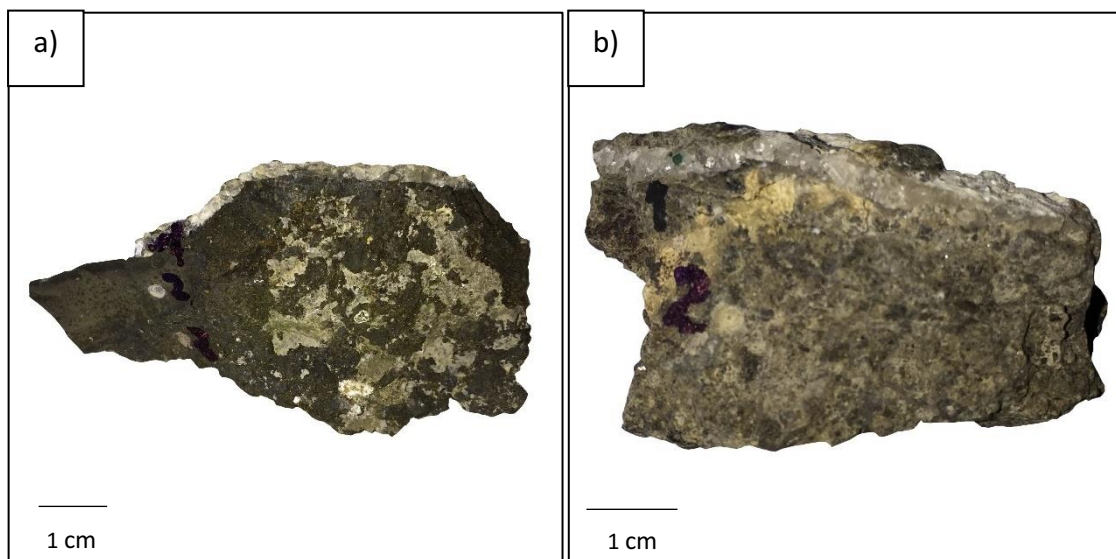
Z lokality Veliš bylo pro izotopovou analýzu odebráno celkově 10 vzorků. V případě dvou vzorků bylo možné odebrat hydrotermální karbonáty. Ve vzorcích

slínovců se rozsah $\delta^{18}\text{O}$ pohybuje od -16,3 ‰ do -5,4 ‰ V-PDB. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ varírují v rozmezí od 0,2 ‰ do -13,5 ‰ V-PDB (obr. 23).

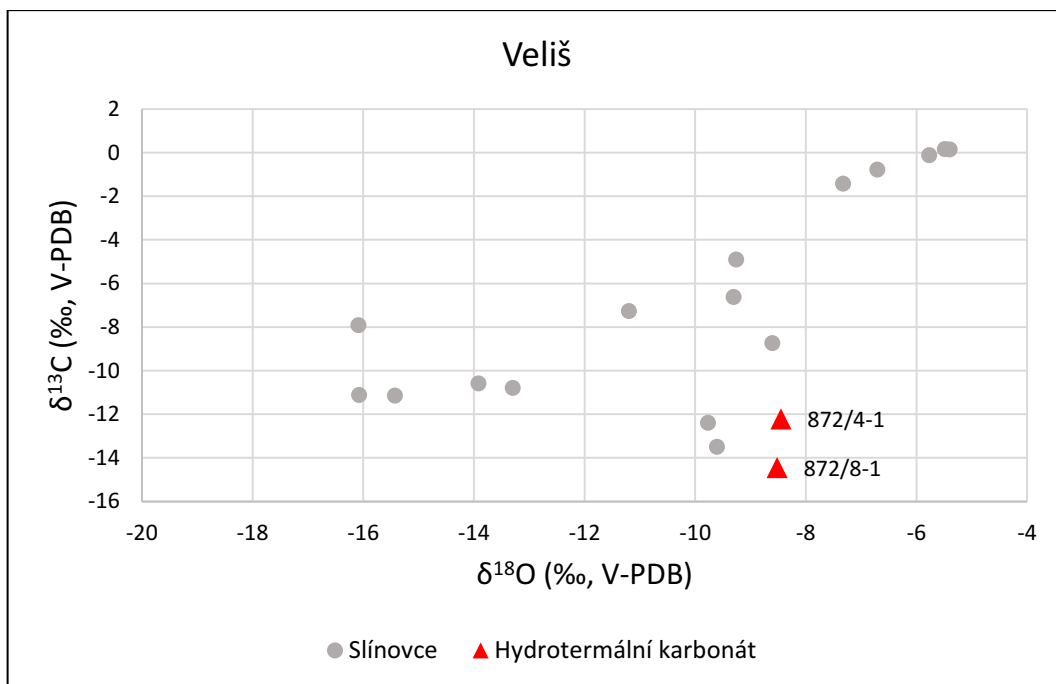


Obr. 23: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ xenolitů slínavců z lokality Veliš

Na dvou vzorcích z lokality Veliš (872/4 a 872/8) bylo možné analyzovat karbonátovou žílu (obr. 24). Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ hydrotermálního karbonátu ze subvzorků 872/4-1 a 872/8-1 se liší minimálně ($\delta^{18}\text{O}$ od -8,4 ‰ do -8,5 ‰ V-PDB a hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ od -12,2 do -14,4 ‰ V-PDB (obr. 25).



Obr. 24: Karbonátové žilky a) vzorku 872/4; b) vzorku 872/8

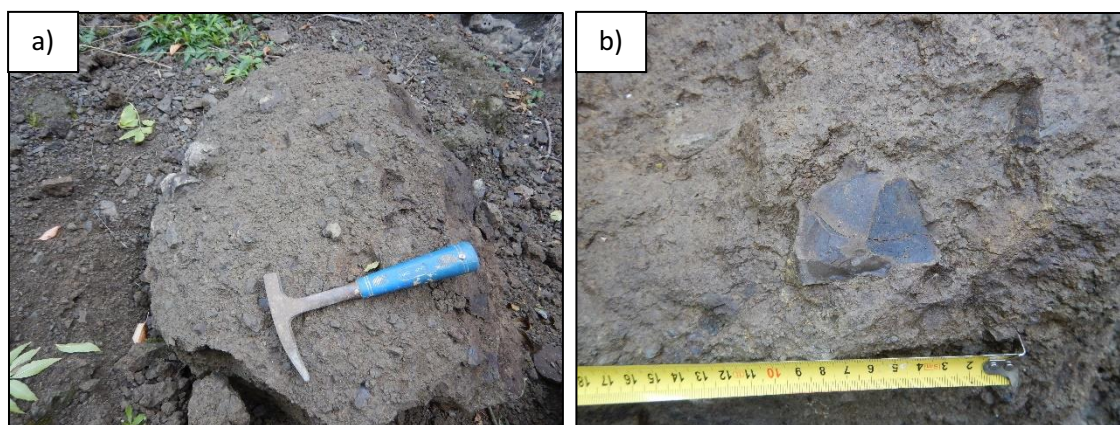


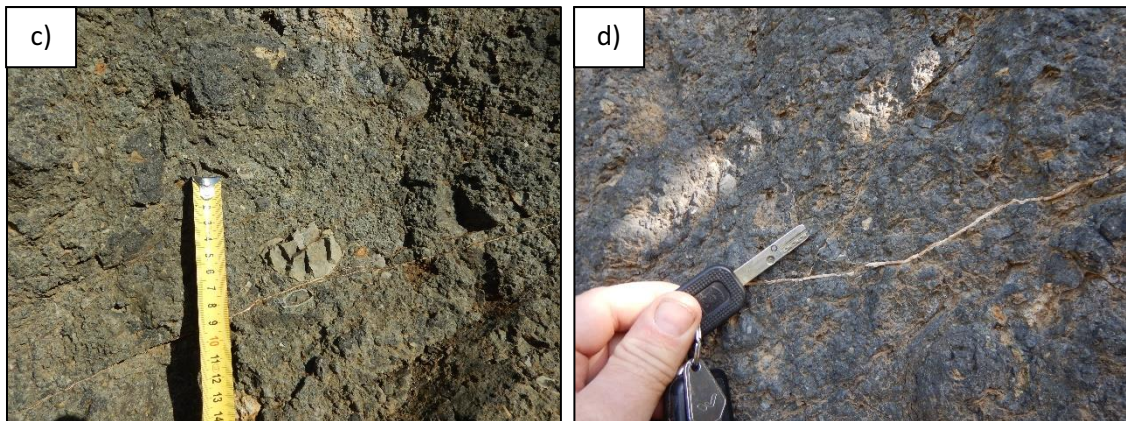
Obr. 25: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ xenolitů slínovců a hydrotermálního karbonátu z lokality Veliš

6.4 Zebín

6.4.1 Makroskopický popis

Na dané lokalitě je možné rozlišit dvě pyroklastické facie nefelinického bazanitu. Bazanit je jemnozrný, porfyrický a často obsahuje fenokrystaly olivínu. Magmatické fragmenty jsou slabě vesikulované a obvykle intenzivně alterované. Pyroklastické facie jsou dobře vytříděny a jsou tvořeny fragmenty bazanitu s průměrnou velikostí okolo centimetru. V nich se také hojně nacházejí xenolity křídových sedimentů (slínovců). Většina xenolitů má velikost do 10 cm a šedivou nebo béžovou barvu (obr. 26).

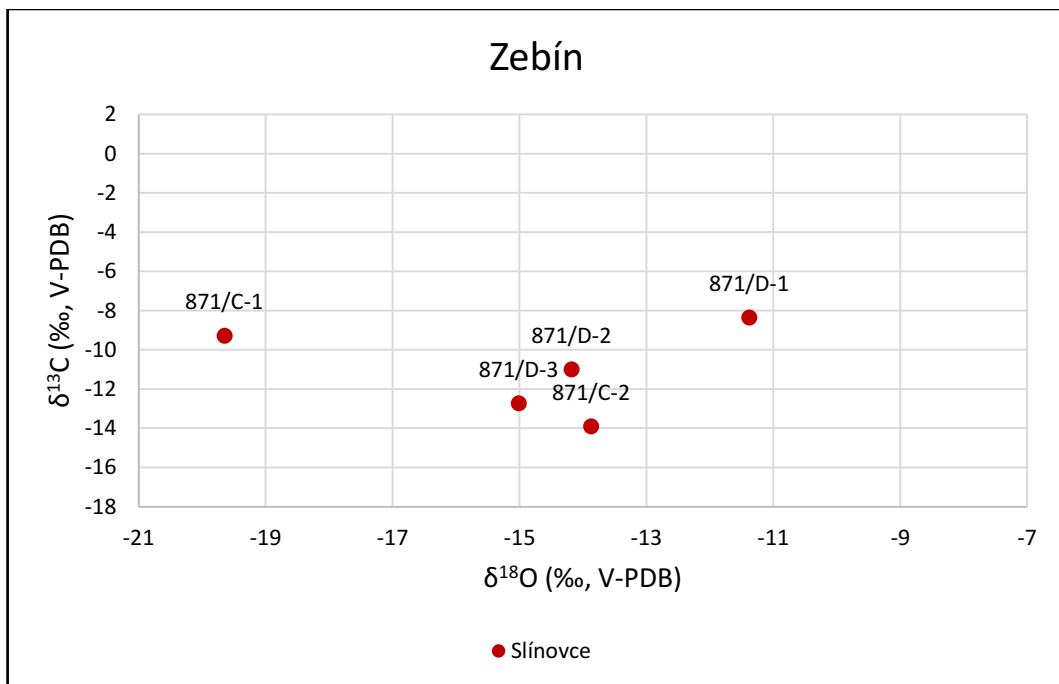




Obr. 26: Makroskopické fotografie lokality Zebín (autor: J. Zachariáš);
 a) xenolit v pyroklastické facii; b) a c) detailnější pohledy na xenolity v pyroklastické facii; d) xenolity pískovce, ze kterých byl odebrán vzorek č. 3.; d) kalcitová žilka (2-5 mm) přibližně paralelní s hranicí lávového proudu či odlučnosti vzniklé během chladnutí.

6.4.2 Izotopové složení

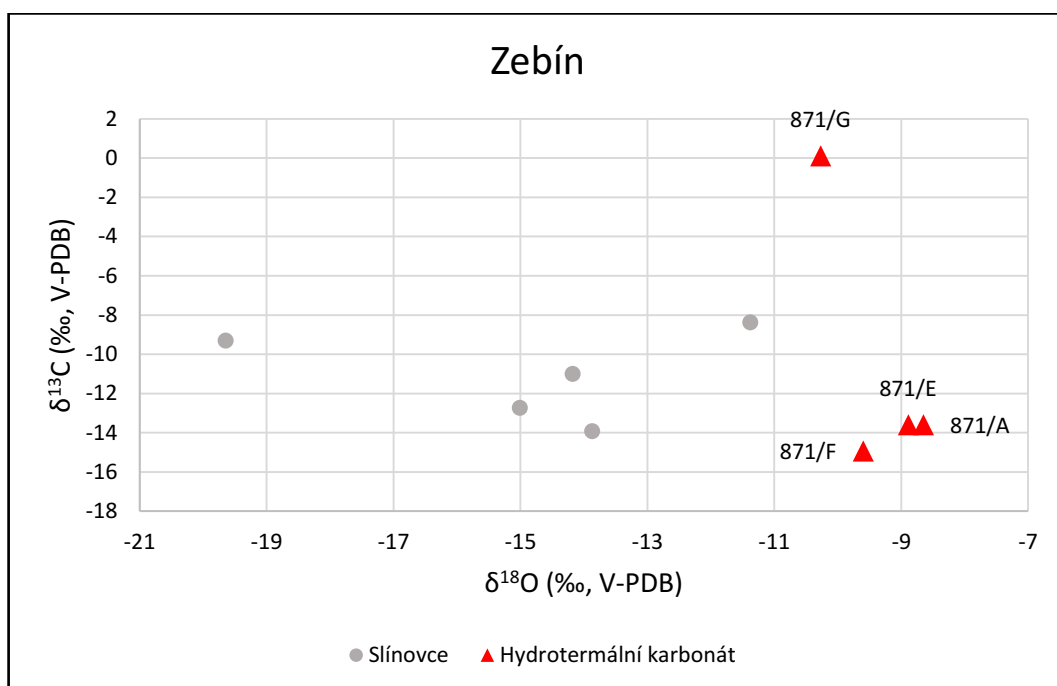
Z lokality Zebín bylo odebráno celkem 6 vzorků, z toho 2 vzorky slínovců a 4 vzorky hydrotermálního karbonátu. Vzorky slínovců vykazují hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ od -19,7 ‰ do -11,4 ‰ V-PDB a hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ od -13,9 ‰ do -8,4 ‰ V-PDB (obr. 27).



Obr. 27: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců z lokality Zebín

Vzorek 871/A reprezentuje subhorizontální karbonátovou žílu o mocnosti 3 mm. Vzorky 871/E a 871/F představují vertikální žíly s mocností 1 a 3 cm. Vzorek 871/G byl odebrán z kalcitové čočky o velikosti přibližně 10 x 3 cm ležící na výrazné subvertikální puklině.

Hodnoty izotopového složení vzorků hydrotermálního karbonátu se pohybují v relativně úzkém rozmezí ($\delta^{18}\text{O}$ od -8,7 ‰ do -10,3 ‰ V-PDB, $\delta^{13}\text{C}$ od 13,6 ‰ do 14,9 ‰ V-PDB. Liší se pouze vzorek 871/G, který vykazuje hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ 0,1 ‰ V-PDB (obr. 28).

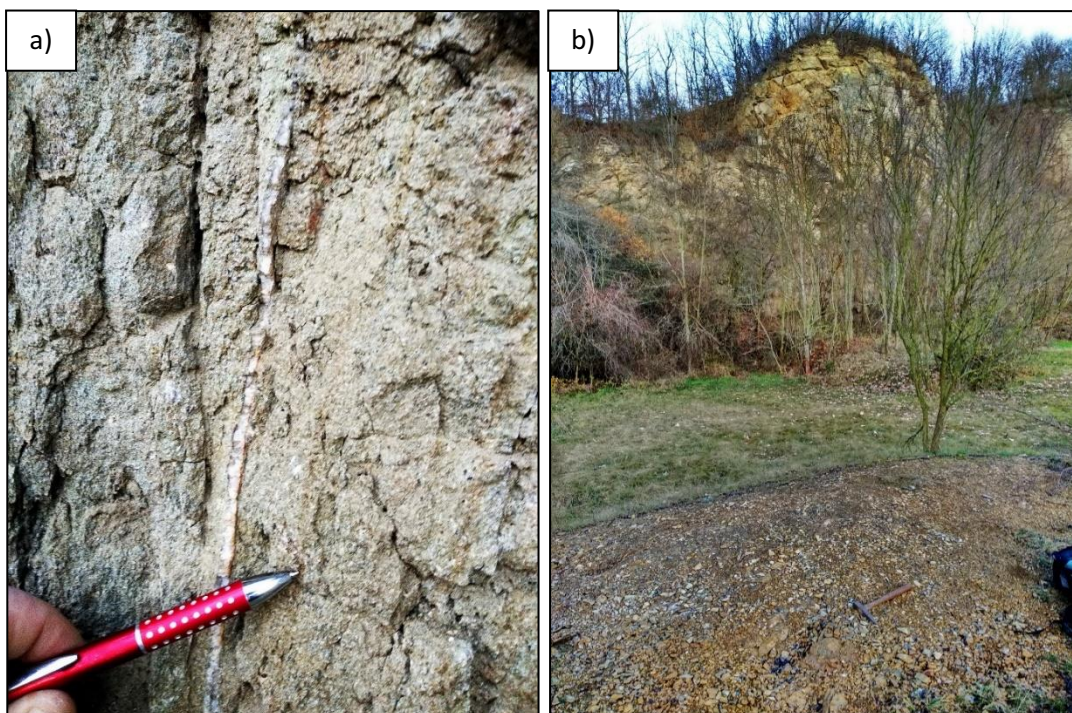


Obr. 28: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ souboru vzorků z lokality Zebín

6.5 Kunětická hora

6.5.1 Makroskopický popis

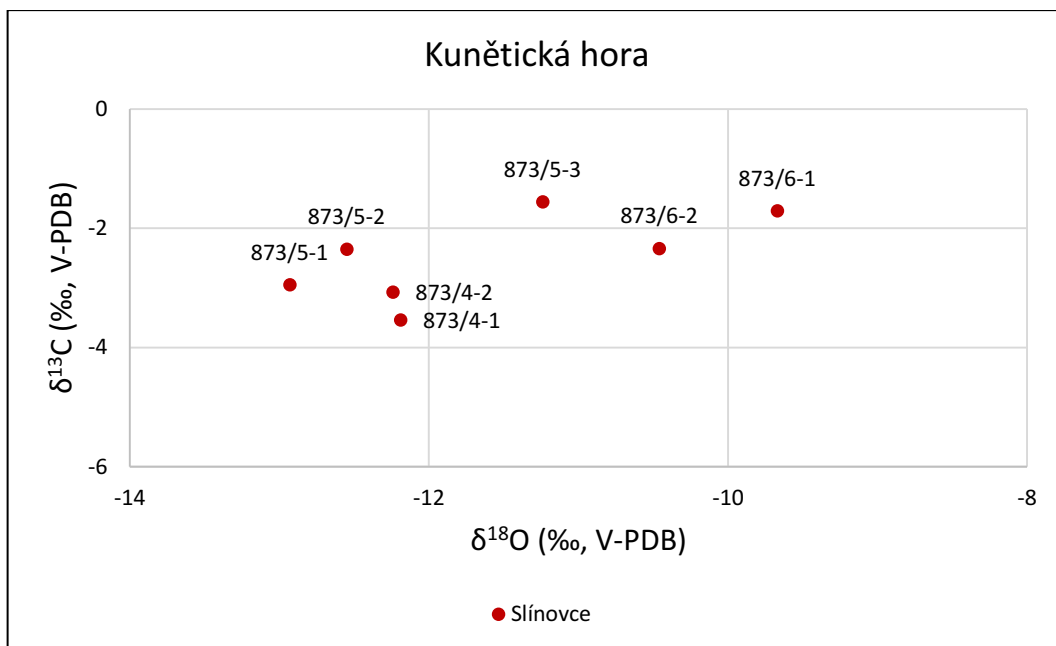
Na lokalitě se nepodařilo nalézt žádné xenolity křídových hornin uzavřené ve vlastním tělese tefritického fonolitu. Stejně tak jsou i kalcitové žíly či kalcitové povlaky na puklinách fonolitu poměrně vzácné (vzhledem k velikosti odkrytosti lokality historickým lomem). Studované vzorky slínovců (blížící se vzhledem a pevností porcelanitu) pochází z báze historického lomu a jsou horizontálně vzdáleny přibližně 20 – 30 m od výchozu fonolitu (obr. 29).



Obr. 29: Makroskopické fotografie z lokality Kunětická hora;
 a) kalcitová žilka vyplňující vertikální trhlinu ve fonolitu (vzorek 873/3); b) odkrytý vývoz křídových sedimentů (v popředí, s kladivem), v pozadí je patrná lomová stěna v okrajové části tělesa fonolitu.
 Vzdálenost mezi výchozem a lomovou stěnou je přibližně 30 m.

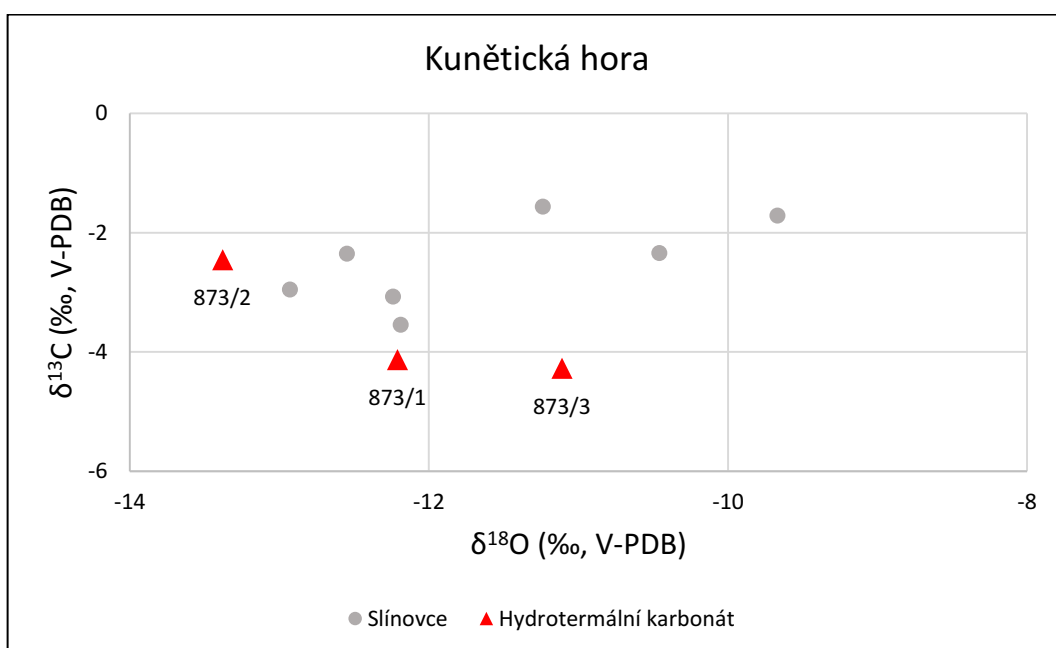
6.5.2 Izotopové složení

Z Kunětické hory bylo pro izotopovou analýzu odebráno celkově 6 vzorků a jedná se o 3 vzorky slínovců a 3 vzorky hydrotermálního karbonátu. Vzorky slínovců vykazují nízkou variabilitu v hodnotách $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$. Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ varíruje v rozmezí od $-12,6\text{‰}$ do $-9,7\text{‰}$ V-PDB. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ se pohybují v rozsahu od $-3,5\text{‰}$ do $-1,6\text{‰}$ V-PDB (obr. 30).



Obr. 30: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců z lokality Kunětická Hora

Vzorky hydrotermálního karbonátu varíují v rozsahu hodnot $\delta^{18}\text{O}$ od -13,4 ‰ do -11,1 ‰ V-PDB. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ se pohybují v rozmezí od -4,3 ‰ do -2,5 ‰ V-PDB. Vzorek 873/1 představuje subhorizontální žílu o mocnosti 5 mm, vzorek 873/2 vertikální žílu o mocnosti 2 mm a směru S-J, vzorek 873/3 vertikální žílu o mocnosti 2-5 mm, ale směru V-Z. Data jsou zobrazena v obr. 31.



Obr. 31: Izotopové složení $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vzorků slínovců a hydrotermálního karbonátu z lokality Kunětická hora

7 DISKUSE

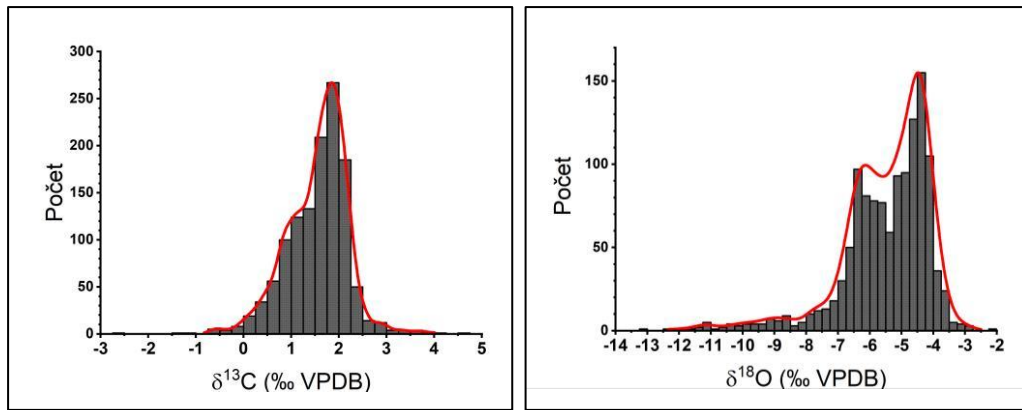
První část diskuse se zaměřuje na identifikaci izotopové alterace v křídových sedimentech transportovaných ve formě xenolitů velikosti centimetrů až metrů bazickými magmaty v oblasti Jičínského vulkanického pole a Kunětické hory.

Druhá část diskuse je zaměřena na původ kyslíku a uhlíku vzorků hydrotermálního karbonátu z výplně žil, puklin či dutin v neovulkanitech.

Z geologické situace je zřejmé, že křídové xenolity jsou ovlivněny termálními a hydrotermálními alteracemi na styku horkého/chladnoucího vulkanitu a cirkulací vodných fluid v jeho okolí. Stejně tak i značná část žilných karbonátů krystalizovala z těchto fluid. Jen malá část vzorků odpovídá karbonátu z miarolitických dutin ve vulkanitech. I ty však mohly vznikat z již relativně chladných hydrotermálních roztoků.

7.1 Izotopové složení O a C nealterovaných křídových sedimentů

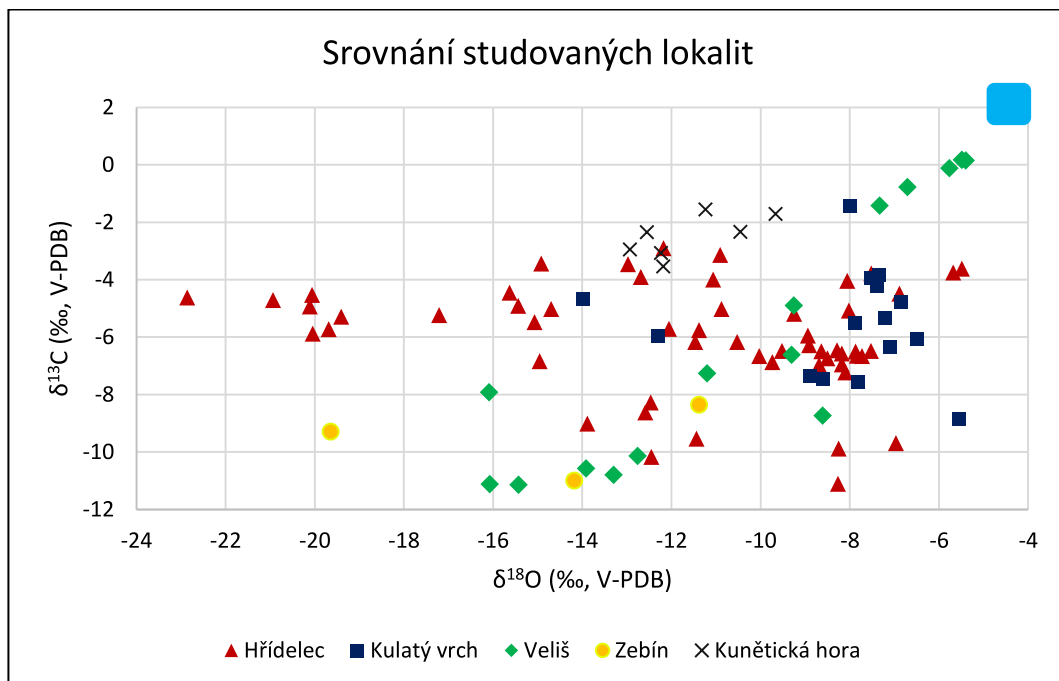
Hodnoty izotopového složení „čerstvých“ nealterovaných křídových hornin z oblasti České křídové pánve shrnují práce paleontologického či paleostratigrafického zaměření, zejména Uličný et al. (1993, 2014) a Jarvis et al. (2015). Po vyloučení vzorků ovlivněných diagenetickou alterací, lze rozpětí izotopového složení pro čerstvé či jen málo izotopicky alterované křídové sedimenty omezit hodnotami od -4,0 do -5,0 ‰ $\delta^{18}\text{O}$ ‰ V-PDB a od 1,0 do 2,2 ‰ $\delta^{13}\text{C}$ V-PDB (obr. 32). Mediánové hodnoty izotopového složení uhlíku a kyslíku nealterovaných křídových sedimentů pak jsou 1,8 (‰ $\delta^{13}\text{C}$ V-PDB) a -4,5 (‰ $\delta^{18}\text{O}$ V-PDB). Podobné hodnoty jsou proto předpokládány jako výchozí u sedimentů ze studovaných xenolitů ještě předtím, než došlo k jejich odtržení z původní pozice a následnému transportu bazaltickým magmatem vzhůru k tehdejšímu paleopovrchu.



Obr. 32: Distribuce hodnot izotopového složení karbonátového uhlíku a kyslíku křídových hornin z oblasti ČKP (Uličný et al. (1993,2014), Jarvis et al. (2015) a nepublikovaná data J. Zachariáše)

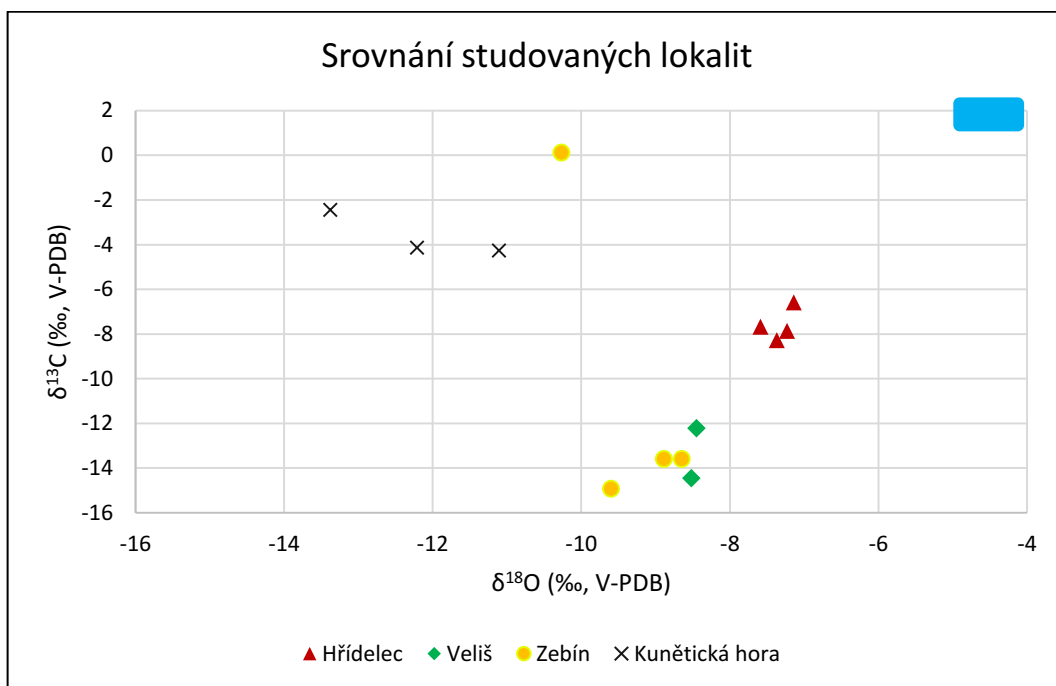
7.2 Vzájemné srovnání studovaných lokalit

Izotopové složení slínovců je ve všech studovaných lokalitách značně variabilní. Největší variability z hlediska hodnot $\delta^{18}\text{O}$ dosahují vzorky z vrchu Hřídalec. V nejmenším rozsahu se pohybují hodnoty vzorků z Kunětické hory. Největšího rozsahu v hodnotách $\delta^{13}\text{C}$ nabývají vzorky z lokality Veliš, zatímco nejmenší rozmezí stejného parametru mají vzorky z lokalit Kunětická hora a Zebín. Nejvíce jen málo izotopicky alterovaných vzorků pochází z Veliše (obr. 33).



Obr. 33: Izotopové složení slínovců ze všech studovaných lokalit. Modré pole (čtverec v pravém horním rohu grafu) značí izotopové složení čerstvých či jen málo izotopicky alterovaných křídových hornin

V případě hydrotermálních karbonátů je izotopické složení vzorků z jednotlivých lokalit také poměrně odlišné. Největší variability v hodnotách $\delta^{18}\text{O}$ dosahují vzorky z Kunětické hory, zatímco nejmenší variabilitu mají vzorky z Veliše. Z hlediska hodnot $\delta^{13}\text{C}$ mají největší rozmezí vzorky ze Zebína a nejmenší rozsah hodnot $\delta^{13}\text{C}$ je patrný u vzorků z Kunětické hory (obr. 34).



Obr. 34: Izotopové složení hydrotermálních karbonátů ze všech studovaných lokalit. Modré pole (čtverec v pravém horním rohu grafu) značí izotopové složení čerstvých či jen málo izotopicky alterovaných křídových hornin

7.3 Teoretické modely izotopové alterace karbonátů (otevřený vs. uzavřený systém)

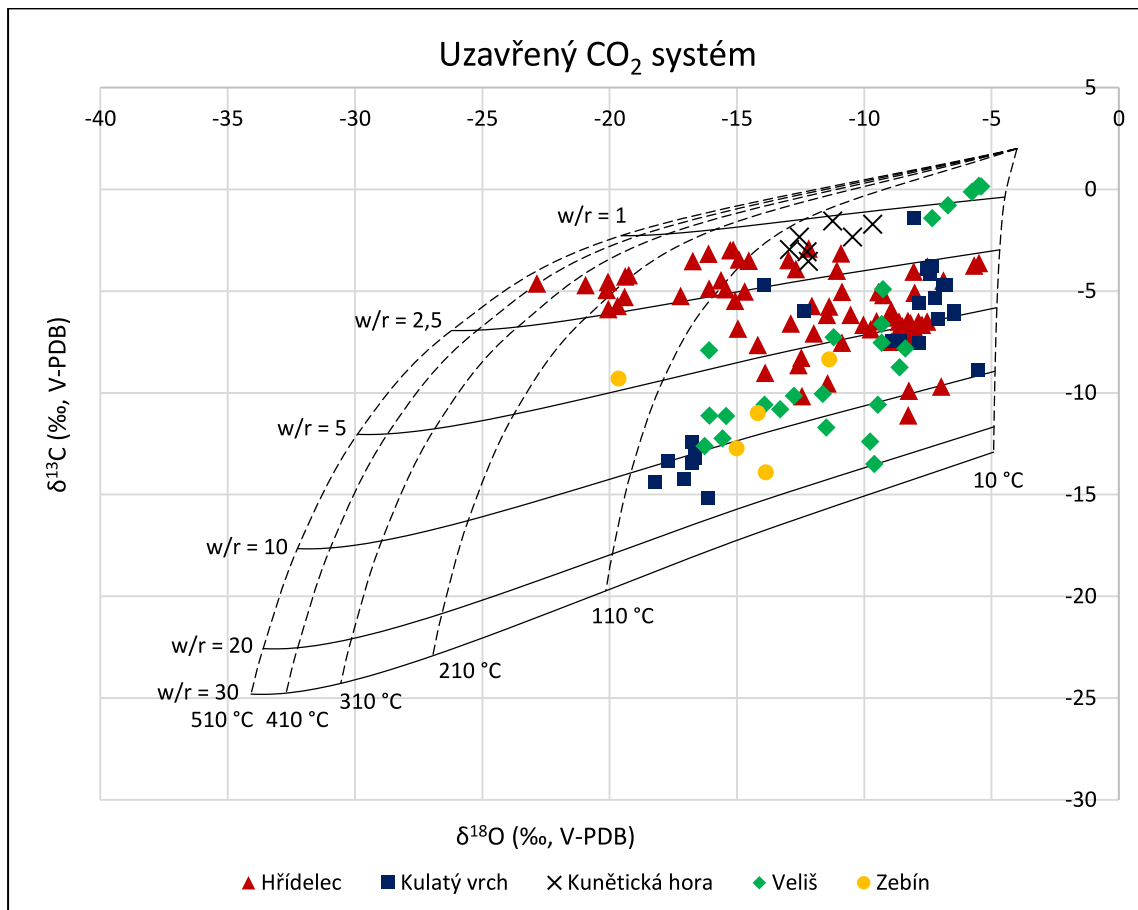
Ve většině případů hydrotermální karbonáty vykazují pozitivní korelaci mezi hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$. Korelující trendy však nemusí mít shodný původ a teoreticky se na jejich vzniku mohou podílet různé procesy: (1) míchání fluid, (2) snížení teploty sdružené s degasací CO_2 , (3) interakce fluid s okolními horninami, (4) sekundární nízkoteplotní alterace karbonátů fluidy s obsahem HCO_3^- (Zheng, 1990; Zheng a Hoefs, 1993a,b).

Izotopové složení kyslíku a uhlíku v jakémkoliv karbonátu vysráženém v izotopové rovnováze s fluidem závisí na izotopovém složení kyslíku a uhlíku fluida,

teplotě vzniku a povaze (speciaci) rozpuštěného uhlíku. Pro vznik karbonátových minerálů musí hydrotermální fluida obsahovat oxidované uhlíkové formy v podobě CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- nebo CO_3^{2-} . Izotopové složení kyslíku a uhlíku hydrotermálních karbonátů se může významně lišit důsledkem teplotních změn. Pokud je rozpuštěný uhlík ve fluidu ve formě H_2CO_3 , kalcity vzniklé z fluid při teplotách pod 300°C mohou mít díky teplotnímu účinku pozitivní korelaci mezi $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ hodnotami. Pokud je rozpuštěný uhlík ve fluidu ve formě HCO_3^- , kalcity vzniklé za teplot pod 200°C vykazují téměř stejné $\delta^{13}\text{C}$ hodnoty fluid. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ důsledkem teplot varírují. V případě, že hydrotermální fluida způsobila izotopovou alteraci již existujícího karbonátů (v tomto případě sedimentární/diagenetický karbonát), pak široké rozmezí $\delta^{13}\text{C}$ hodnot reflektuje variabilní w/r poměry (tzv. „water/rock ratio“). Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ pak odrážejí kombinovaný vliv teploty, izotopového složení kyslíku fluida a izotopové složení kyslíku původní nealterované horniny. Konkrétní hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ alterovaných hornin se pak mírně liší podle toho, zda izotopová alterace probíhala za podmínek otevřeného nebo uzavřeného systému (Zheng a Hoefs, 1993a,b).

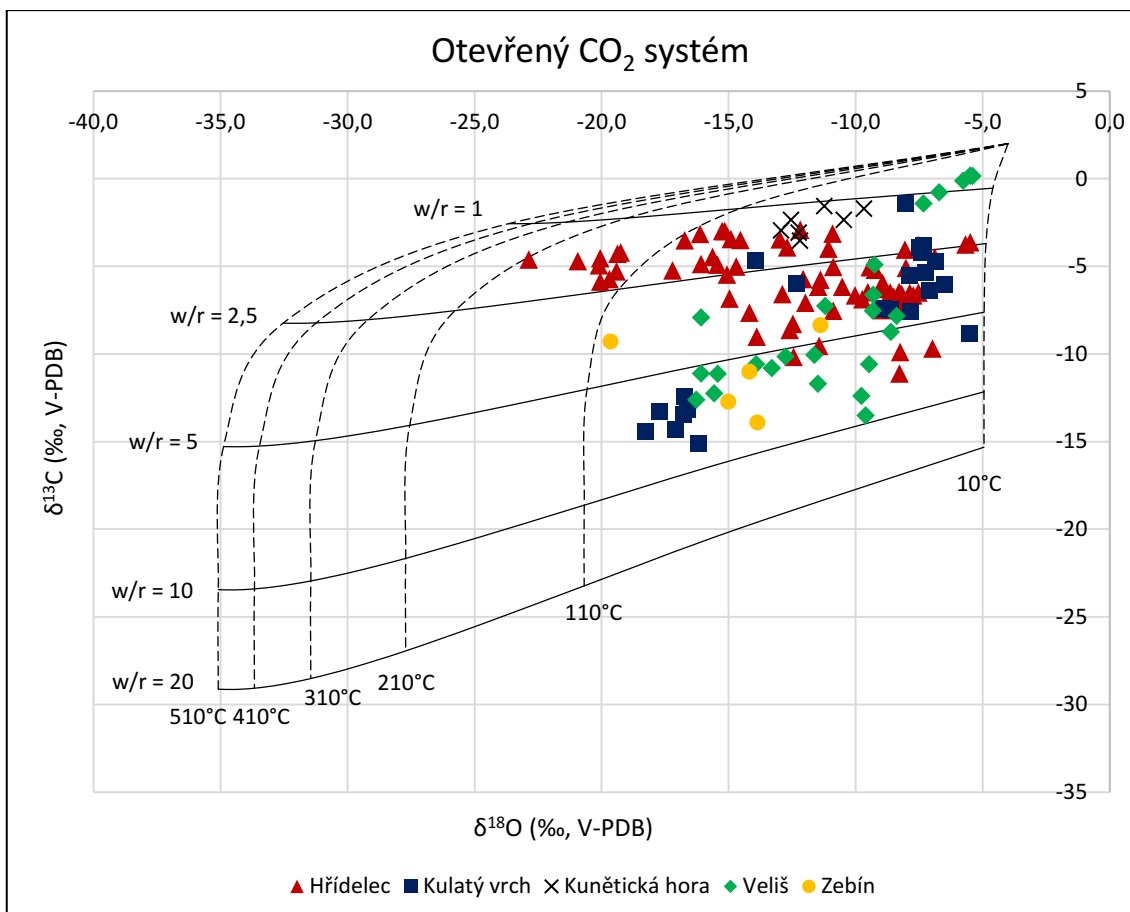
Pro teoretické modelování uzavřených a otevřených systémů bylo hypotetické izotopové složení alterovaného vzorku vypočítáno podle alteračních modelů Zhenga a Hoefse (1993a,b) s použitím izotopových frakcionačních faktorů O'Neila et al. (1969) a Ohmota a Ryea (1979). Modely předpokládají izotopovou alteraci původní křídové horniny (aproximované hodnotami $\delta^{13}\text{C} = 1,8 \text{ ‰ V-PDB}$ a $\delta^{18}\text{O} = -4,5 \text{ ‰ V-PDB}$, viz předchozí kapitola) působením fluida o konstantním izotopovém složení. Proměnnou v systému je pak teplota a množství fluida, které interaguje s „čerstvou“ horninou (w/r poměr).

Pokud ve fluidu dominuje uhlík ve formě rozpuštěného CO_2 a zvolíme-li celkové izotopové složení alteračního fluida o hodnotách $\delta^{18}\text{O} = -7 \text{ ‰ V-SMOW}$ a $\delta^{13}\text{C} = -28 \text{ ‰ V-PDB}$, pak se teplota izotopové alterace karbonátů pohybuje v rozmezí od 15 do 405°C . V případě Hřídélce jsou teploty alterace mezi $15 - 405^\circ\text{C}$. Zbývající lokality mají teplotní rozmezí alterace karbonátů podstatně užší. Karbonáty z Kulatého vrchu vykazují teploty $15 - 100^\circ\text{C}$, z Kunětické hory $60 - 100^\circ\text{C}$, karbonáty z Veliše $20 - 95^\circ\text{C}$ a ze Zebína $60 - 130^\circ\text{C}$. Poměr w/r se pohybuje v rozmezí od 0,5 až 20 (obr. 35).



Obr. 35: Izotopové složení karbonátů z křídových xenolitů ze studovaných lokalit z okolí JVP. Frakcionační křivky byly vypočítané dle Zhenga a Hoefse (1993a,b) a za použití izotopových frakcionačních faktorů dle O'Neila et al. (1969) a Ohmota a Ryea (1979)

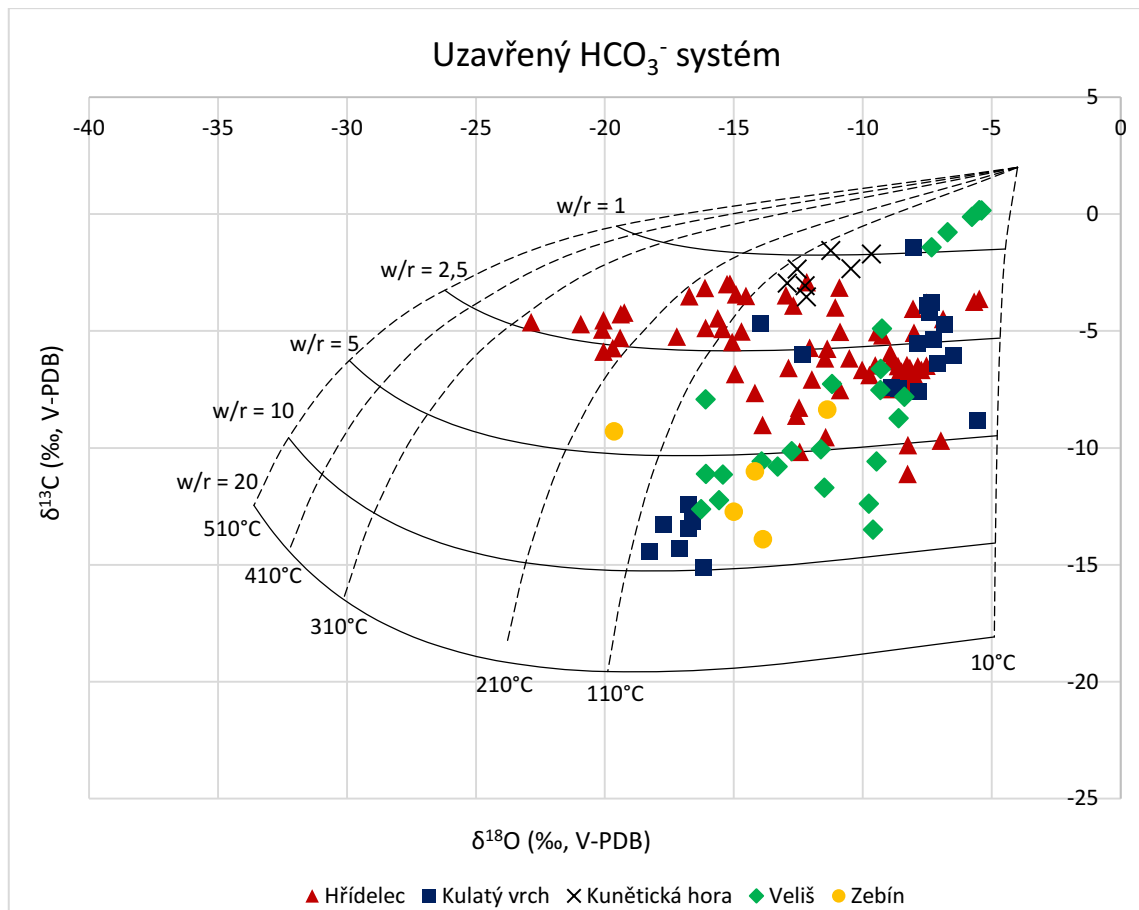
Při použití stejných výchozích hodnot fluida ($\delta^{18}\text{O}$ -7 ‰ V-PDB a $\delta^{13}\text{C}$ -28 ‰ V-PDB), avšak modelu otevřeného CO₂ systému, pak se teploty alterace pohybují v užším rozmezí 15 – 205 °C. Dle daného modelu docházelo k alteraci slíncův za teplot 15 – 200 °C, xenolity z Kulatého vrchu v rozmezí teplot 15 – 85 °C, sedimenty z Kunětické hory za teplot 40 – 70 °C, z Veliše v rozsahu teplot 20 – 80 °C a vzorky z vrchu Zebín v rozpětí teplot 50 – 105 °C. Poměr w/r je v rozmezí 0,5 až 10 (obr. 36).



Obr. 36: Izotopové složení xenolitů slínovců ze studovaných lokalit v okolí JVP. Frakcionační křivky byly vypočítané podle alteračního modelu otevřeného systému (Zheng a Hoefs, 1993a,b) a izotopových frakcionačních faktorů dle O'Neila et al. (1969) a Ohmota a Ryea (1979)

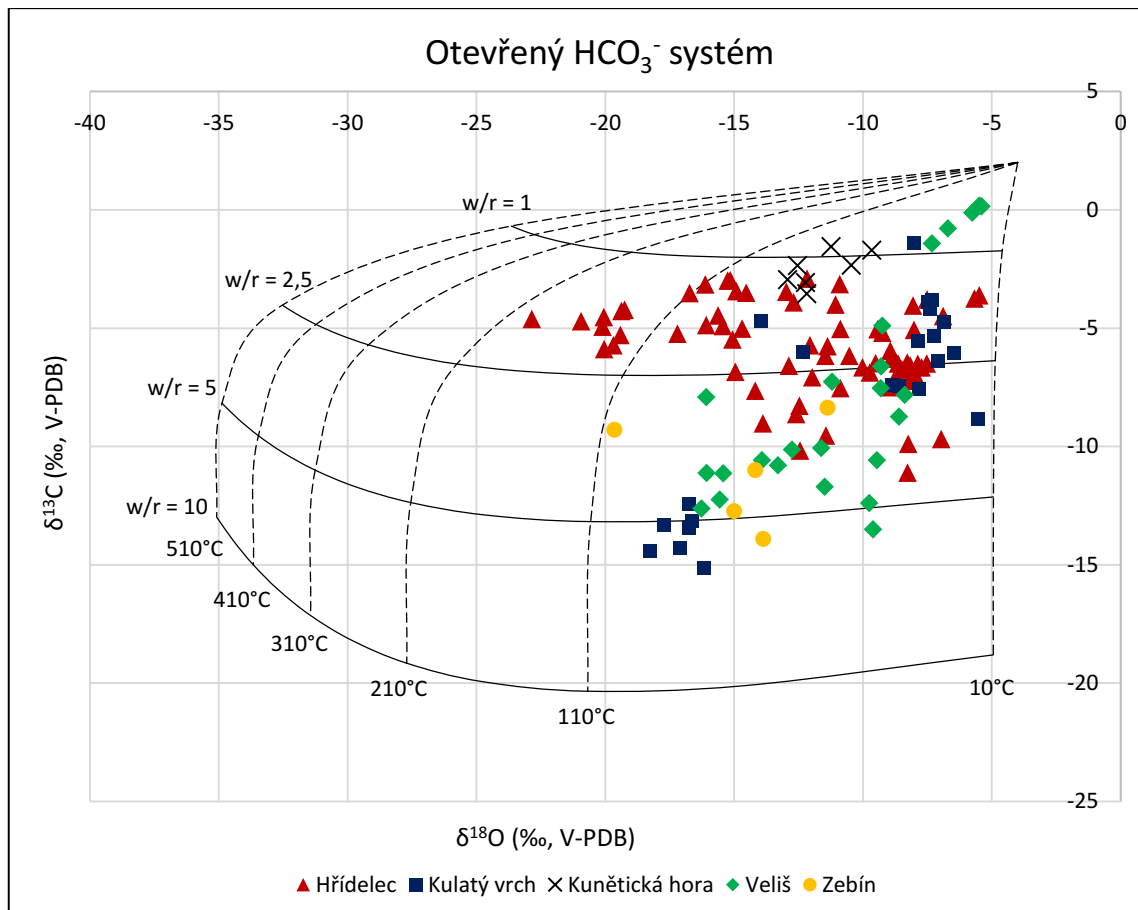
Za předpokladu, že by dominantní specií uhlíku byl anion HCO_3^- a za předpokladu stejného složení alteračního fluida ($\delta^{18}\text{O} = -7 \text{ ‰ V-PDB}$ a $\delta^{13}\text{C} = -28 \text{ ‰ V-PDB}$), se modelovaná teplota izotopové alterace karbonátové složky slínovců z jednotlivých lokalit pohybuje v rozmezí přibližně od 15 °C do 310 °C.

V případě Hřídělce leží teplota alterace mezi 20 – 305 °C a vzorků z Kulatého vrchu mezi 15 – 100 °C, u vzorků z Kunětické hory mezi 70 – 100 °C. Teplota alterace karbonátů z Veliše se pohybuje v podobném rozsahu jako u xenolitů z Kulatého vrchu (20 – 100 °C). V případě vzorků karbonátu z vrchu Zebín leží teploty mezi 50 – 160 °C. Poměr w/r se při uvažování o uzavřeném HCO_3^- systému pohybuje od 0,5 do 10 (obr. 37).



Obr. 37: Izotopové složení karbonátů z xenolitů slínovců ze studovaných lokalit v okolí JVP. Frakcionační křivky byly vypočítané podle alteračního modelu uzavřeného systému (Zheng a Hoefs, 1993a,b) a izotopových frakcionačních faktorů dle O'Neila et al. (1969) a Ohmota a Ryea (1979)

Teploty alterace se při uvažování otevřeného HCO_3^- systému pohybují téměř ve stejném rozsahu jako u systému uzavřeného: 15 – 200 °C (Hřídelec), 15 – 90 °C (Kulatý vrch), 60 – 95 °C (Kunětická hora), 20 – 100 °C (Veliš) a 60 – 190 °C (Zebín). V případě uzavřeného HCO_3^- systému se poměr w/r pohybuje od 0,3 do 10, nejčastěji však okolo 2,5 (obr. 38).



Obr. 38: Izotopové složení xenolitů slínovců ze studovaných lokalit v okolí JVP. Frakcionační křivky byly vypočítané podle alteračního modelu otevřeného HCO_3^- systému (Zheng a Hoefs, 1993a,b) a izotopových frakcionačních faktorů dle O'Neila et al. (1969) a Ohmota a Ryea (1979)

Izotopové složení kyslíku vzorků křídových hornin z xenolitů ze všech studovaných lokalit je vysoce variabilní. Široké rozmezí může způsobovat nejen variabilní teplota během hydrotermální izotopové alterace, ale též nerovnovážná výměna kyslíku mezi hostitelskými horninami a hydrotermálním roztokem. Dalším možným vysvětlením je přítomnost dvou nebo více typů vod/fluid, které mají odlišné izotopové složení. Široce variabilní hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ mohou odrážet různé zdroje vody v rozsahu fluidních systémů, případně reflektovat rozdílný stupeň interakce hostitelských hornin s mateřskými fluidy (Sheppard, 1986). Izotopové složení uhlíku (-11,14 až +0,17 ‰ V-PDB) lze odůvodnit mísením uhlíku z původních mořských karbonátů (všeobecně $\delta^{13}\text{C}$ okolo 0 ‰ V-PDB) s uhlíkem derivovaným oxidací organické hmoty z okolních hornin (Skupien, 2007), či přímo ze samotných xenolitů. Zjištěné hodnoty by také mohly značit dominantní účast organického uhlíku v hydrotermálním roztoku, jež způsobil izotopovou alteraci. Daleko

méně pravděpodobná je účast uhlíku z hlubinného zdroje, konkrétně ze svrchního pláště či spodní kůry (teoreticky by jeho výstup mohl doprovázet nebo následovat výstup bazických magmat neovulkanitů). Málo pravděpodobná je i účast uhlíku z tzv. „homogenizované zemské kůry“ (Hladíková, 1988).

Na základě analýzy zjištěných trendů byly vyloučeny procesy míchání fluid, snížení teploty sdružené s degasací CO_2 a interakce fluid s okolními horninami. Na základě modelování výše ilustrovaných systémů a rozboru trendů v izotopovém složení jednotlivých lokalit lze předpokládat, že hlavním procesem je sekundární alterace nízkoteplotními fluidy s obsahem H_2CO_3 nebo HCO_3^- . Při teplotách 100 – 250 °C je potenciální stabilní přítomnost jak H_2CO_3 tak HCO_3^- .

Studie zabývající se analogickým výzkumem jako tato diplomová práce pochází od autorů Nabelek et al. (1984). Ve své studii popisují granit nacházející se v oblasti Notch Peak v západním Utahu. Granit nesouhlasně proniká do vrstev kambrijských čistých vápenců a vápenatých argilitů. V dané práci jsou vzorky analyzovány z hlediska $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{13}\text{C}$ a δD . Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ vápenců jsou konstantní (okolo 0,5 ‰ PDB) se zvyšujícím se stupněm metamorfózy. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ argilitů se soustavně snižují. Změny těchto hodnot jsou vysvětleny Rayleighovou dekarbonizací během karbonátosilikátových reakcí v kontaktním plášti granitu. Nízké hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ argilitů v blízkosti intruze naznačují interakci s magmatickou vodou. Extrémní snižování hodnot $\delta^{18}\text{O}$ a $\delta^{13}\text{C}$ v argilitech blízko intruze indikuje w/r poměr vyšší jak 1 a $X(\text{CO}_2)$ ve fluidu menší než 0,2. Minerální parageneze společně s izotopickými daty poukazují na významný vliv infiltrace vody v argilitech. Různé izotopové složení vápenců a argilitů svědčí o významnosti dekarbonizace v závislosti na propustnosti. Intenzivní migrace fluid byla v případě Notch Peaku omezena na argilitové vrstvy, zatímco vápence bránily vertikálnímu toku fluid a konvekčnímu ochlazení systému. V důsledku vyšší propustnosti argilitů než vápenců fungovaly argility jako metamorfní „zvodnělé vrstvy“ pro infiltrující magmatická fluida. (Nabelek et al., 1984).

Nabelek et al. (1984), na rozdíl od této práce, popisují klasické metamorfní dekarbonizační reakce a migraci fluid v okolí magmatické intruze v hloubce přibližně 3 - 4 km pod zemským povrchem. V případě této práce odpovídá současný erozní řez hloubce pouze několika set metrů pod tehdejším povrchem a klasické kontaktně-

metamorfní minerální paragenese nebyly identifikovány. Pro úplnost je na data diplomové práce aplikován i klasický model termální dekarbonizace (viz níže).

7.4 Hypotetický model termální dekarbonizace křídových xenolitů

Model vychází z předpokladu výrazného termálního účinku magmatu vulkanitů na jím vynášené xenolity křídových hornin. Při tomto procesu dochází k rozkladu karbonátu za současného úniku CO₂ ze systému, nebo ke vzniku nových minerálů (silikátů) rovněž za současného úniku CO₂. Teplotní závislost frakcionačního faktoru mezi původním karbonátem a unikajícím CO₂ popisují následující rovnice:

$$1000\ln\alpha = C \frac{10^6}{T^2} + B \frac{10^3}{T} + A \quad (10)$$

a

$$1000\ln\alpha = AT + B \frac{10^{12}}{T^4} + C \frac{10^9}{T^3} + D \frac{10^6}{T^2} + E \frac{10^3}{T} + F, \quad (11)$$

kde α = izotopový frakcionační faktor ($1000\ln\alpha$ je roven rozsahu frakcionace mezi dvěma koexistujícími fázemi v ‰); T = teplota [K]; A, B, C, D, E a F = numerické koeficienty. Pro pár CaCO₃ – CO₂ vztahující se k $\delta^{18}\text{O}$ (1) byly použity koeficienty dle Chacko a Deines (2008). Pro $\delta^{13}\text{C}$ (2) stejného páru byly vybrány koeficienty podle Chacko et al. (1991), které jsou uvedeny v tab. 4.

Pár	Koeficienty					
	A	B	C	D	E	F
(1) CaCO ₃ – CO ₂	0,0054	-0,5573	3,7065	-8,20	1,22	-0,05
(2) CaCO ₃ – CO ₂			-0,388	5,358	-11,346	2,962

Tab. 4: Koeficienty použitých frakcionačních rovnic při modelování Rayleighova a batch procesu.

Pro přepočítání hodnot mezi škálami PDB a SMOW byla použita rovnice dle Coplen et al. (1983):

$$\delta^{18}\text{O}_{SMOW} = 1,03091 \times \delta^{18}\text{O}_{PDB} + 30,91 \quad (12)$$

7.4.1 Model dekarbonizace

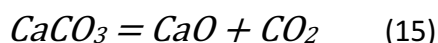
Model dekarbonizace slínovců působením teploty byl modelován pomocí obecného vztahu pro otevřený systém s použitím tzv. Rayleighovy frakcionační funkce:

$$\frac{R_{res}^f}{R_{res}^i} = F(\alpha_{out-res}^{-1}), \quad (13)$$

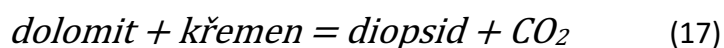
kde R = poměr izotopů; f, i = finální, iniciální fáze; res = zdrojový rezervoár; out = fáze unikající z rezervoáru; α = frakcionační faktor pro danou teplotu mezi fází unikající ze systému (out) a fází zůstávající v mateřském rezervoáru; F = zlomek fáze zůstávající v systému (F = 1 až 0). Po drobné úpravě dostaneme následující tvar:

$$\delta_{res}^f = \delta_{res}^i + 1000 \cdot (F^{\alpha_{out-res}^{-1}} - 1) \quad (14)$$

V programu Excel pak byly vypočteny modelové trendy izotopového složení (O, C) zbytkového karbonátu pro dvě modelové teploty 500 a 800 °C hypotetické dekarbonizace a pro dva typy reakcí: reakce označená v obr. 39 jako „A“ odpovídá tepelnému rozkladu kalcitu dle rovnice:



(Teplota 500°C představuje iniciální teplotu, kdy v malé míře již začíná rozklad kalcitu, většina reakce za atmosférického tlaku proběhne pak přibližně mezi 750-850 °C). Reakce označená „B“ simuluje klasické metamorfní reakce s účastí fluida a SiO₂ rozpuštěného ve fluidu, např.:

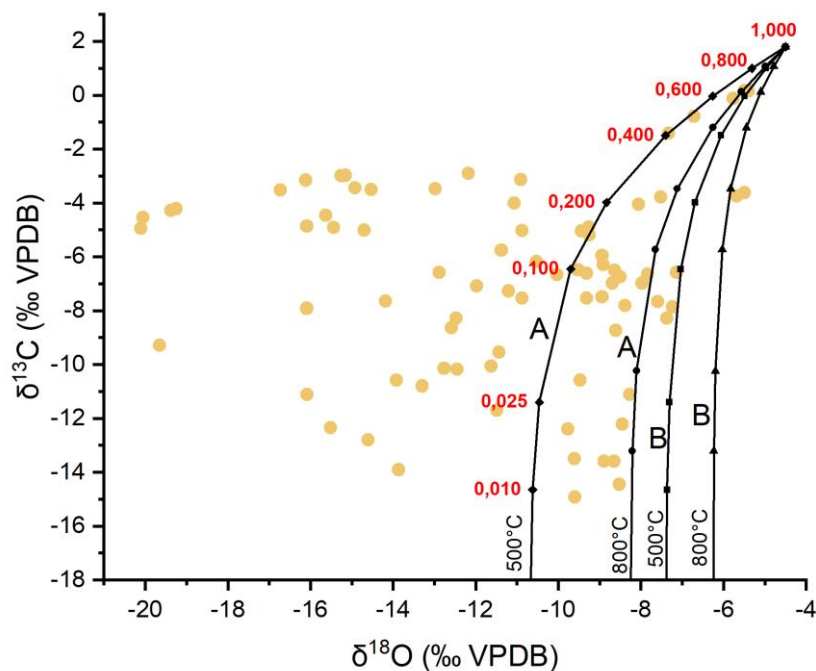


nebo



Plné symboly a numerické hodnoty (obr. 39), uvedené vedle jedné z křivek pro rovnici typu A, ukazují míru dekarbonizace vyjádřenou molárním zlomkem zbylého karbonátového uhlíku ve vzorku (např. 1 = iniciální podmínky /reakce ještě nezačala/, 0 = veškerý kalcit byl rozložen, 0.6 = 60 mol. % původního uhlíku zbývá ve formě karbonátu, neboli 40 mol. % původního uhlíku uniklo ve formě CO₂).

Na první pohled je patrné, že všechny modelové trendy výrazně leží na pravém okraji naměřených dat a neprochází jejich středem. Navíc by velké rozpětí hodnot $\delta^{13}\text{C}_{\text{karbonátu}}$ indikovalo, že došlo k rozkladu původního karbonátu z více jak 90 – 99 %, což je vysoce nepravděpodobné. Z toho lze usuzovat, že současné izotopové složení vzorků nebylo výrazně ovlivněno procesy blízkými reakcím 15-17 (A) či 14 (B). Velká variabilita izotopového složení xenolitů slínovců pak musí být výsledkem jiných procesů, než klasických dekarbonizačních reakcí.



Obr. 39: Naměřená data slínovců z xenolitů ve vulkanitech a modelové trendy hypotetického složení zbytkového karbonátu, pokud k úniku CO₂ došlo v otevřeném systému. Trendy označené „A“ odpovídají „vypálení vápence“, trendy označené „B“ reprezentují klasické metamorfni reakce s účastí SiO₂ ve fluidu a vznikem wollastonitu či klinopyroxenu

8 ZÁVĚR

Diplomová práce prezentuje problematiku izotopové alterace xenolitů sedimentárních křídových hornin, které byly zachyceny a transportovány terciárními bazickými magmaty v oblasti Jičínského vulkanického pole a v okolí Pardubic. Celkem bylo studováno izotopové složení kyslíku a uhlíku 48 vzorků odebraných z historických lomů nacházejících se ve vrcholových partiích erozních zbytků následujících 5 vulkanických těles: Hřídlecká horka a Kulatý vrch nedaleko Lázní Běláhoř, vrchů Zebín a Veliš v blízkém okolí Jičína a z Kunětické hory u Pardubic. Práce je zaměřena na interpretaci příčin a procesů, které způsobily markantní změnu izotopového složení křídových hornin ovlivněných termálním/hydrotermálním působením bazických magmat.

Extrémní variabilita izotopového složení xenolitů křídových hornin vylučuje možnost, že by tato variabilita byla výsledkem klasických dekarbonizačních reakcí, jaké jsou známy ze zón kontaktní metamorfózy v okolí hlubinných magmatických těles. Naopak se ukazuje, že daná variabilita byla pravděpodobně způsobena procesy středně až nízké teplotní izotopové alterace (přibližně 300 až 20 °C) za podmínek variabilních poměrů voda/hornina.

Izotopové složení uhlíku alterovaných sedimentů svědčí o dominantní účasti uhlíku pocházejícího z organické hmoty dispergované v křídových horninách (xenolitech) a mobilizované termálním a hydrotermálním působením bazických magmat.

Poměrně široké rozmezí izotopového složení kyslíku na vzorcích žilného hydrotermálního karbonátu může být způsobeno jak variabilní teplotou během hydrotermální izotopové alterace, tak nerovnovážnou výměnou mezi hydrotermálním roztokem a hostitelskými horninami. Pravděpodobná je i přítomnost dvou nebo více typů fluid s odlišným izotopovým složením.

9 SEZNAM LITERATURY

- Awdankiewicz, M. (2005): Reconstructing an eroded scoria cone: the Miocene Sośnica Hill volcano (Lower Silesia, SW Poland). *Geol Quart.* 49. 439–448.
- Brand, W., A., Coplen, T., B., Vogl, J., Rosner, M., Prohaska, T. (2014): Assessment of international reference materials for isotope-ratio analysis. IUPAC Technical Report. *Pure and Applied Chemistry.* 84 (3). 425-427.
- Cajz, V., Vokurka, K., Balogh, K., Lang, M., Ulrych, J. (1999): The České Středohoří Mts.: Volcanostratigraphy and Geochemistry. *GeoLines.* 9, 21–28. Praha.
- Cajz, V. (2000): Proposal of lithostratigraphy for the České Středohoří Mts. *Volcanics. Věstník Českého geologického ústavu,* 75, 7-16. Praha.
- Cajz, V., Rapprich, V., Schnabl, P., Pécskay, Z. (2009): A proposal on lithostratigraphy of Cenozoic volcanic rocks in Eastern Bohemia. *Geoscience Research Reports for 2008. Czech Geological Survey.* 9-14. Praha.
- Coplen, T., B., Kendall, C., Hopple, J. (1983): Comparison of stable isotope reference samples. *Nature.* 236-238.
- Craig, H. (1961): Isotope variations in meteoric waters. *Scienc.* 133, 1702-1703.
- Čech, S., Klein, V., Kříž, J., Valečka, J. (1980): Revision of the Upper Cretaceous stratigraphy of the Bohemian Cretaceous Basin. *Věstník ÚÚG.* Praha.
- Česká geologická služba. Geovědní mapa 1:50 000 [online]. Praha.
Dostupné z: <https://mapy.geology.cz/geocr50/>
- Doucek, J., Pásková, M., Smutek, D., Smutková, V., Štýrský, J., Zelenka, J. (2014): Geoprůvodce. Speciální průvodce po geoparku Železné hory, 2. rozšířené vydání. 147.
- Faltýsová, H., Mackovčín, P., Sedláček, M. (2002): Chráněná území ČR – Královehradecko. Agentura ochrany přírody a krajiny ČR a EkoCentrum Brno.

- Fediuk, F. (1972): Lower-Palaeozoic, Upper-Palaeozoic and Cenozoic volcanics in the area of Železný Brod – Excursion Guide. Charles University. 1-16. Prague. (in Czech).
- Fediuk, F. (1994): Deep-origin xenoliths in volcanics of Czechoslovakia. In: Bucha, V., Blížkovský, M. (eds): Crustal structure of the Bohemian Massif and the West Carpathians. Springer. New York. 277-281.
- Hladíková, J. (1988): Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků. Univerzita J. E. Purkyně.
- Hoefs, J. (1997): Stable isotope geochemistry. Springer Verlag, Berlin – New York. 1 - 201.
- Chacko, T., Deines, P. (2008): Theoretical calculation of oxygen isotope fractionation factors in carbonate systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 72, 3642-3660.
- Chacko, T., Mayeda, T., K., Clayton, R., N., Goldsmith, J., R. (1991): Oxygen and carbon isotope fractionations between CO₂ and calcite. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 55, 2867 – 2882.
- Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002): Geologická minulost České republiky. – Akademie věd ČR. Praha.
- Janoška, M. (2013): Sopky a sopečné vrchy České republiky. 354-371. Praha. Academia.
- Jarvis, I., Trabucho-Alexandre, J., Gröcke, D., R., Uličný, D., Laurin, J. (2015): Intercontinental correlation of organic carbon and carbonate stable isotope records: evidence of climate and sea-level change during Turonian (Cretaceous). *The Depositional Record*, 1 (2), 53-90.
- Juráček, J. (2015): Deformation progress of the rocks and the relationship between geological structures and valley axes on the Kunětická hora Hill at Pardubice. *Vč. sb. přír. – Práce a studie*, 22. 19–36.
- Kachlík, V. (2003): Geologický vývoj území České republiky. – MS, SÚRAO. Praha
- Kalvoda, J., Bábek, O., Brzobohatý, R. (1998): Historická geologie. Univerzita Palackého. 199. Olomouc.

- Konečný, P., Ulrych, J., Schovánek, P., Huraiová, M., Řanda, Z. (2006): Upper mantle xenoliths from the Pliocene Kozákov volcano (NE Bohemia): P-T-fo₂ and geochemical constraints. *Geologica Carpathica*, 57, 5. 379–396.
- Kopecký, L. (1978): Neoidic taphrogenetic evolution and young alkaline volcanism of the Bohemian Massif. *Sborník geologických věd. Praha*.
- Kopecký, P. (1968): Geological-petrographic setting of the Kozákov area. Unpublished MSc. thesis, Charles University. 1–38. Prague. (in Czech).
- Lustrino, M., Wilson, M. (2007): The circum-Mediterranean anorogenic Cenozoic igneous province. *Earth - Science Reviews*, 81. 1–65.
- Malkovský, M., Benešová, Z., Čadek, J., Holub, V., Chaloupský, J., Jetel, J., Müller, V., Mašín, J., Tásler, R. (1974): *Geologie české křídové pánve a jejího podloží*. Československá akademie věd. Praha.
- Mísař, Z., Dudek, A., Havlena, V., Weiss, J. (1983): *Geologie ČSSR. 1, Český masív*. Státní pedagogické nakladatelství. Praha.
- Nabelek, P., I., Labotka, T., C., O'Neil, J., R., Papike, J., J. (1984): Contrasting fluid/rock interaction between the Notch Peak granitic intrusion and argillites and limestones in western Utah: evidence from stable isotopes and mineral assemblages. *Contrib Mineral Petrol.* 86. 25-84.
- Nier, A., O. (1950): A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, nitrogen, oxygen, argon and potassium. *Physical Review* 77. 789–793.
- O'Neil, J., R., Clayton, R., N., Mayeda, T., K. (1969): Oxygen isotope fractionation in divalent metal carbonates. *J. Chem. Phys.* 51. 5547 – 5558.
- Ohmoto, H., Rye, R., O. (1979): Isotopes of sulfur and carbon. In: Barnes, H., L. (ed.), *Geochemistry of Hydrothermal Ore deposits*. John Wiley and Sons. New York, Chichester, Brisbane, Toronto. 509- 563.
- Pacák, O. (1947): Basaltic rocks in the area between Mladá Boleslav and Jičín. *Sbor. Stát. Geol. Úst. XIV* (in Czech with Russian and French summaries). 1-224, Prague.

- Pacák, O. (1952): The Chemical nature of basaltic rocks in the area of sheet Mladá Boleslav of the map 1:75 000. Sbor. Ústř. Úst. Geol. XIX (in Czech with English and Russian summaries). 421–488. Prague.
- Pacák, O. (1959): Basaltic rocks in the area of sheet Jičín, no. 3855 of the map 1:75 000. Sbor. Ústř. Úst. Geol. XXIV (in Czech with English and Russian summaries). 69–147. Prague.
- Petronis, M., S., Brister, A., R., Rapprich, V., Van Wyk de Vries, B., Lindline, J., Mišurec, J. (2015): Emplacement history of the Trosky basanitic volcano (Czech Republic): paleomagnetic, rock magnetic, petrologic, and anisotropy of magnetic susceptibility evidence for lingering growth of a monogenetic volcano. *Journal of Geosciences*, 60. 129–147.
- Rapprich, V. (2000): Volcanology of the Jičín surrounding. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2000*. Česká geologická služba. Praha. 103-104.
- Rapprich, V., Cajz, V., Košťák, M., Pécskay, Z., Řídkošil, T., Raška, P., Radoň, M. (2007): Reconstruction of eroded monogenic Strombolian Cones of Miocene age: A case on character of volcanic activity of the Jičín Volcanic Field (NE Bohemia) and subsequent erosional rates estimation. *Journal of Geosciences*, 52, 169-180.
- Rapprich, V., Shields, S., Halodová, P., Lindline, J., Van Wyk de Vries, B., Petronis, M., S., Valenta, J. (2017): Fingerprints of magma mingling processes within the Miocene Zebín tuff cone feeding system (Jičín Volcanic Field, Czech Republic). *Journal of Geosciences*, 62. 215–229.
- Sheppard, S., M., F. (1986): Characterization and isotopic variations in natural waters. *Rev. Mineral.* 16. 165 – 183.
- Shrbený, O. (1992): Chemistry of Tertiary alkaline volcanics in the central-western part of the Bohemian Cretaceous Basin and the adjacent area. *Časopis pro mineralogii a geologii*. Praha. 37, 3.
- Shrbený, O. (1995): Chemical compositions of young volcanites of the Czech republic. *Czech Geol. Surv. Spec. Papers*. 4. 1 – 54.

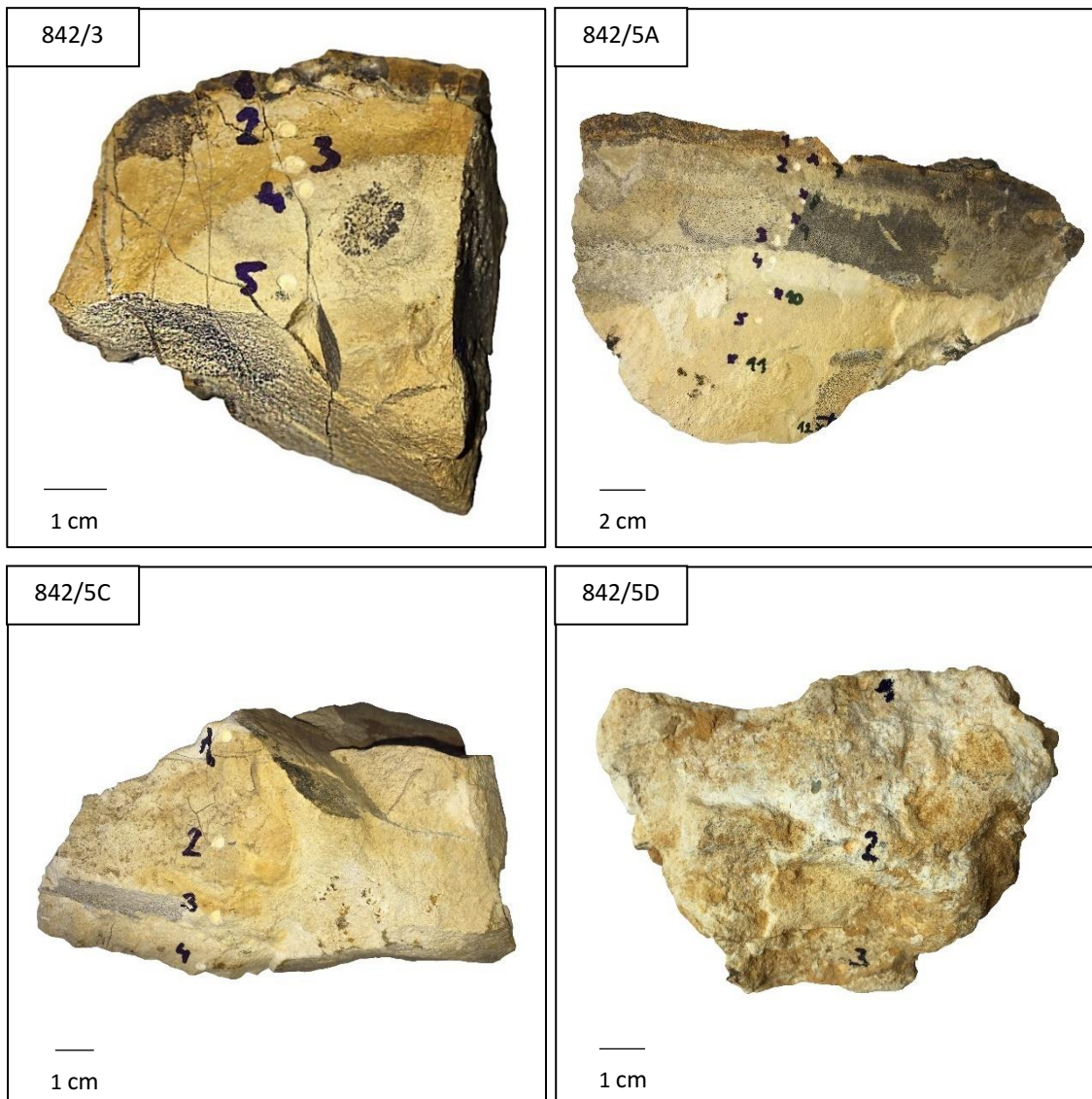
- Skupien, P. (2007): Vztah palynofacií a izotopu ^{13}C v sedimentech křídly slezské jednotky. Geol. Výzk. Mor. Slez. v r. 2006. 14. 42-44.
- Straka, J. (1985): Geologická mapa ČSR. List 13-24 Hradec Králové. Ústřední ústav geologický, Praha.
- Tuček, K. (1970): Naleziště českých nerostů a jejich literatura 1951 – 1965. 881. Praha. Academia.
- Uličný, D., Hladíková, J., Hradecká, L. (1993): Record of sea-level changes, oxygen depletion and the $\delta^{13}\text{C}$ anomaly across the Cenomanian-Turonian boundary, Bohemian Cretaceous Basin. Cretaceous Research. 14. 211-234
- Uličný, D., Jarvis, I., Grocke, D., R., Čech, S., Laurin, J., Olde, K., Trabucho-Alexandre, J., Švábenická, L., Pedentchouk, N. (2014): A high-resolution carbon-isotope record of the Turonian stage correlated to a siliciclastic basin fill: Implications for mid-Cretaceous sea-level change. Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology 405. str. 42-58.
- Ulrych, J., Pivec, E., Lang, M., Balogh, K., Kropáček, V. (1999): Cenozoic intraplate volcanic series of the Bohemian Massif: a review. Acta Univ. Carol. Geol. 9. 123 – 129.
- Valečka, J. (1984): Storm surge versus turbidite origin of the Coniacian to Santonian sediments in the eastern part of the Bohemian Cretaceous Basin. Geologische Rundschau. Stuttgart. 73. 651 – 682.
- Vaněčková, M., Holub, F., V., Souček, J., Bowes, D., R. (1993): Geochemistry and petrogenesis of the Tertiary alkaline volcanic suite of the Labe Tectono-volcanic Zone, Czech Republic. Mineralogy and Petrology, 48. 17–34.
- Zheng, Y., F. (1990): Carbon-oxygen isotopic covariation in hydrothermal calcite during degassing of CO_2 . A quantitative evaluation and application to the Kushikino gold mining area in Japan. Mineral. Deposita. 25. 246-250.

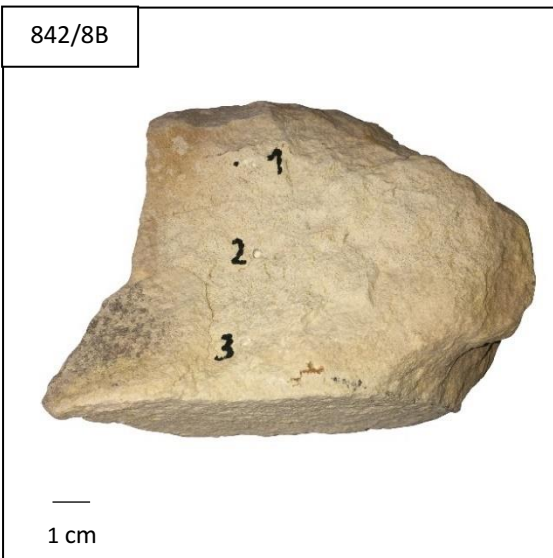
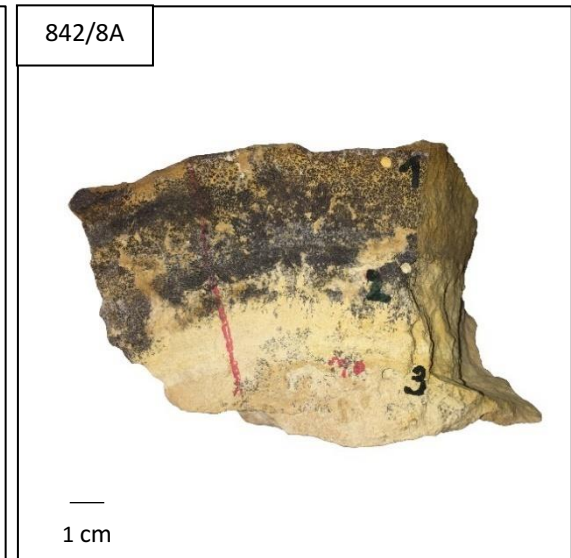
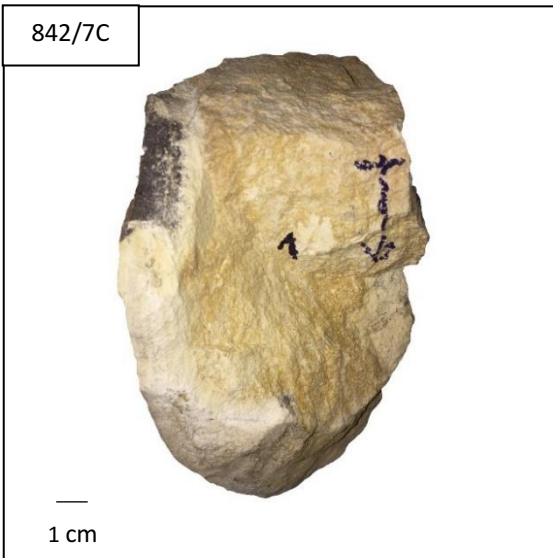
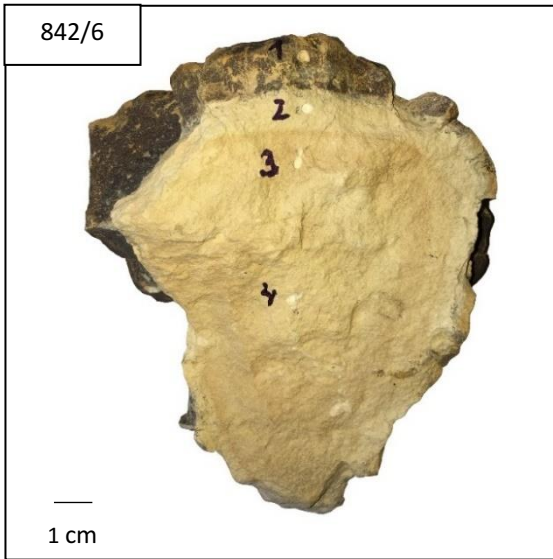
- Zheng, Y., F., Hoefs, J. (1993a): Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. Theoretical modelling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany. *Mineral. Deposita*. 28. 79-89.
- Zheng, Y., F., Hoefs, J. (1993b): Stable isotope geochemistry of hydrothermal mineralizations in the Hartz Mountains: I. Carbon and oxygen isotopes of carbonates and implications for the origin of hydrothermal fluids. *Monograph Ser. Mineral. Dep.* 30, 169 – 187.
- Ziegler, P., A. (1990): *Geological Atlas of Western and Central Europe*. Shell international Petroleum Maatschapij, The Hague. 239.
- Ziegler, V. (1999): *Geologické vycházky po Českém ráji a jeho okolí*. Karolinum Praha.

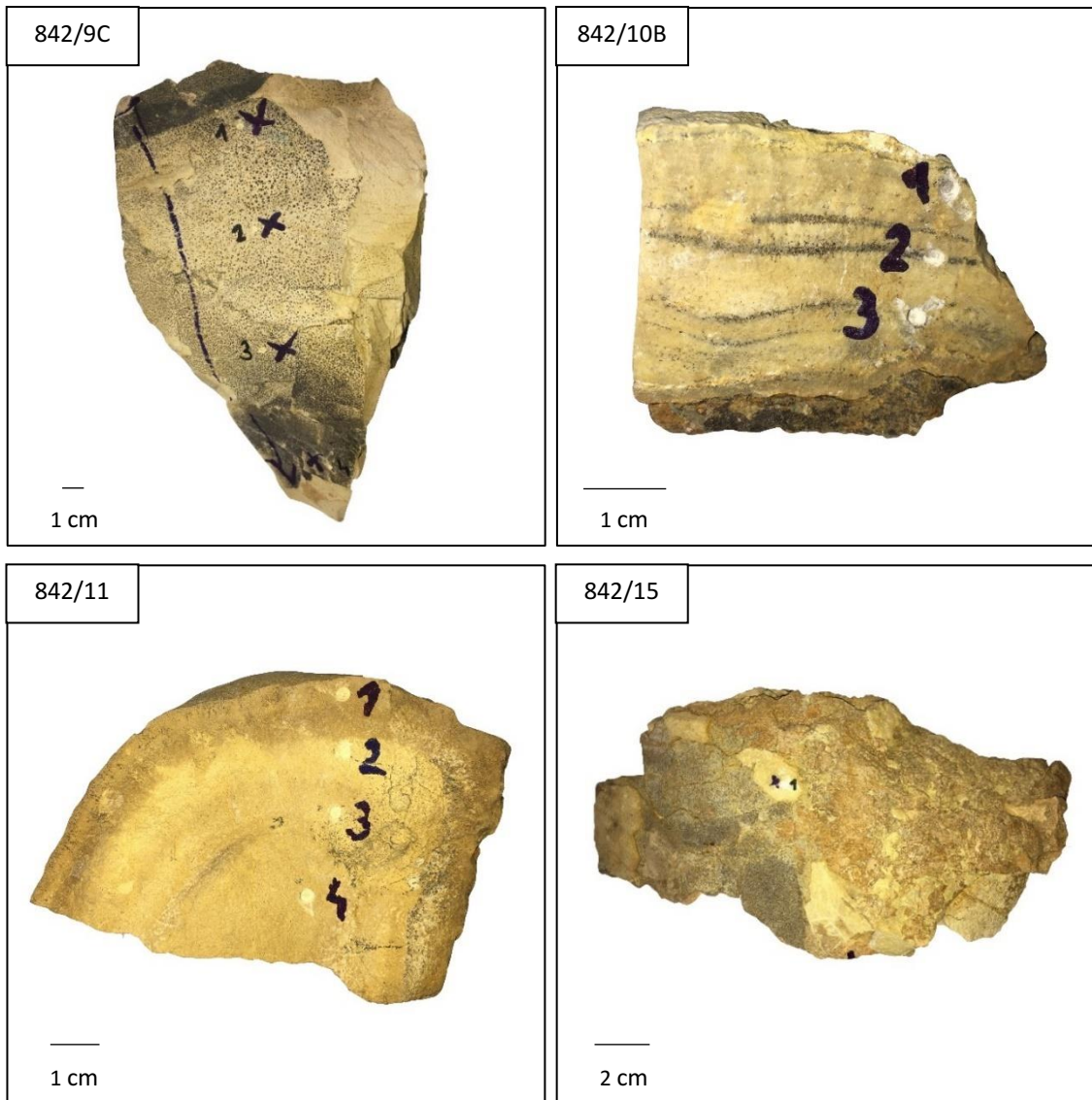
10 PŘÍLOHY

10.1 Fotografie studovaných vzorků

10.1.1 Hřídalec

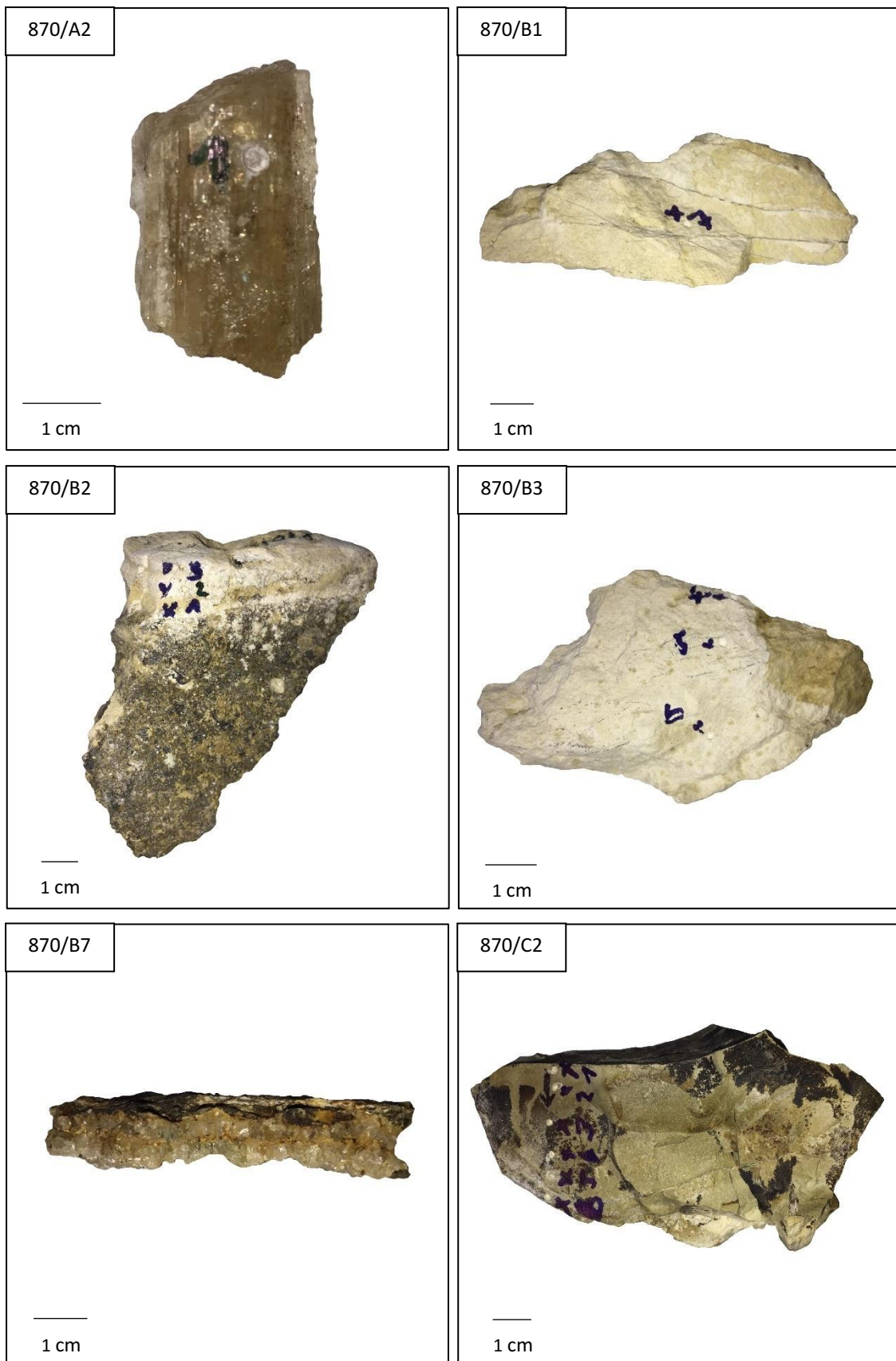






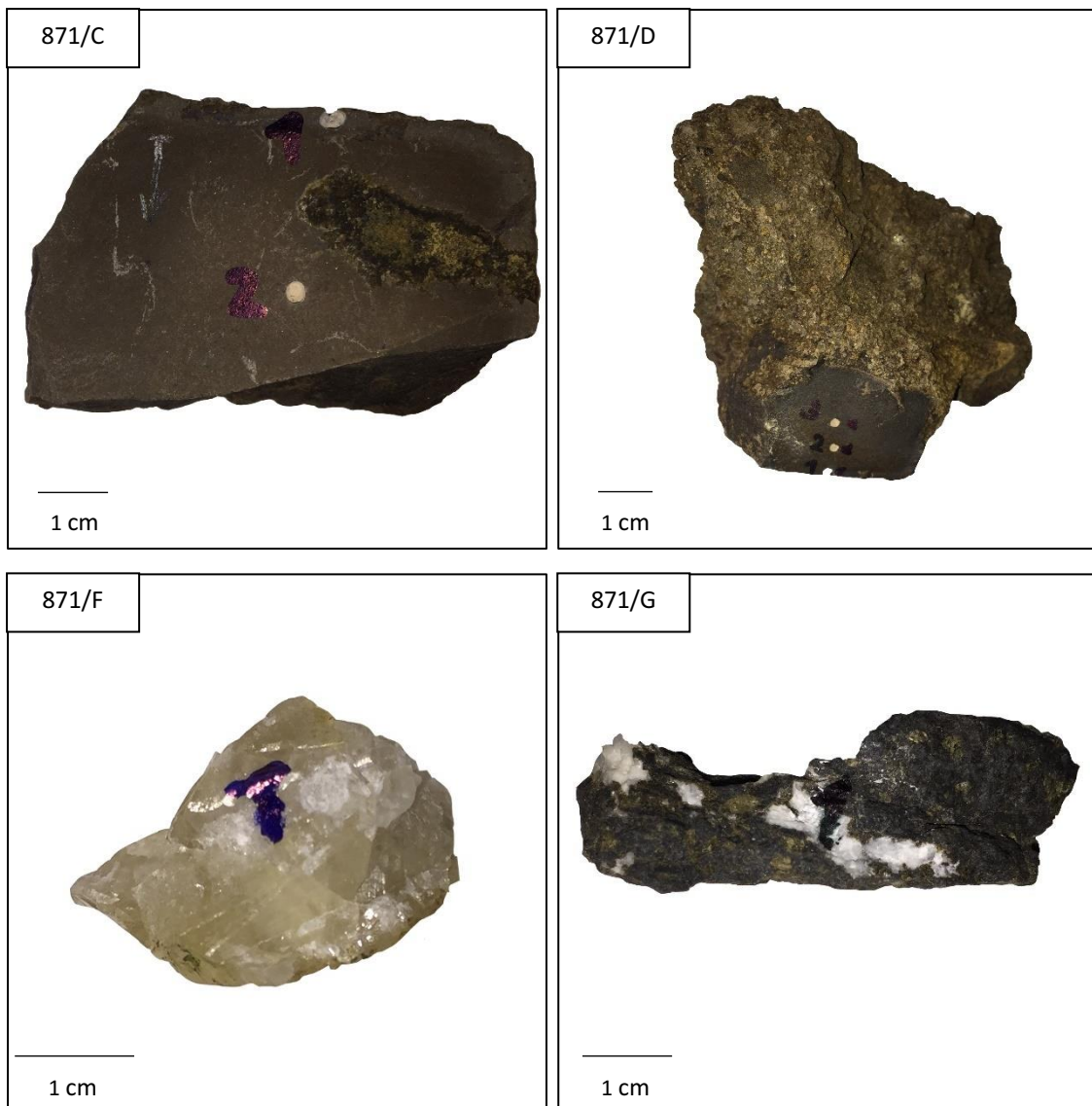
Obr. 40: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Hřídolec

10.1.2 Kulatý vrch



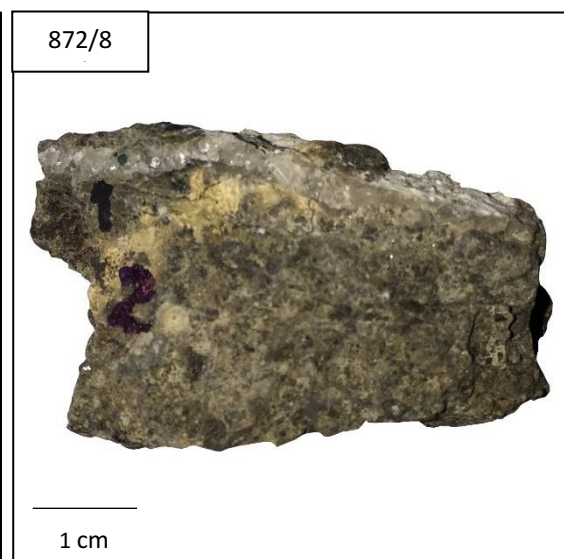
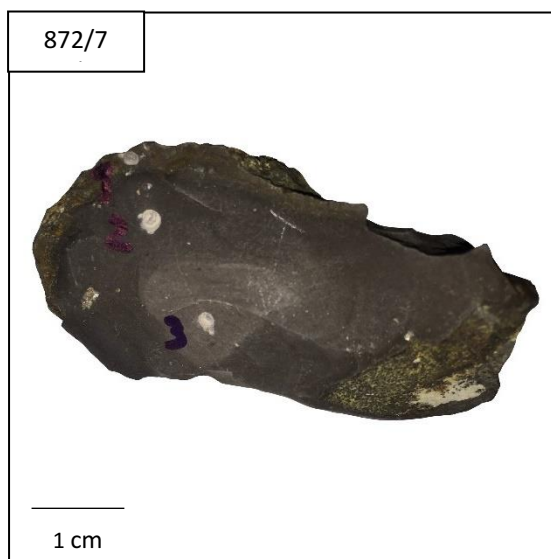
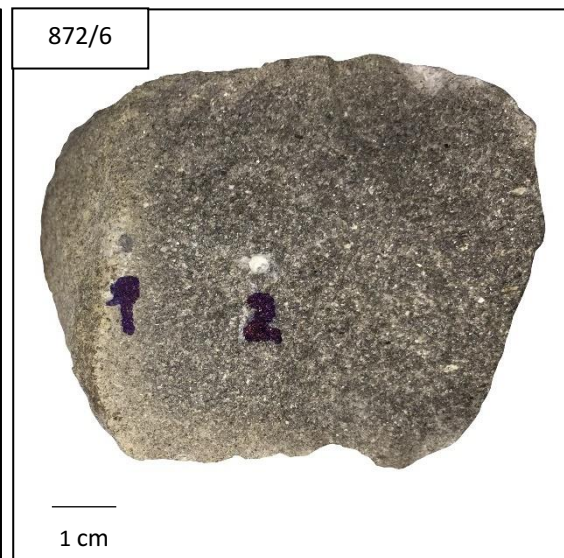
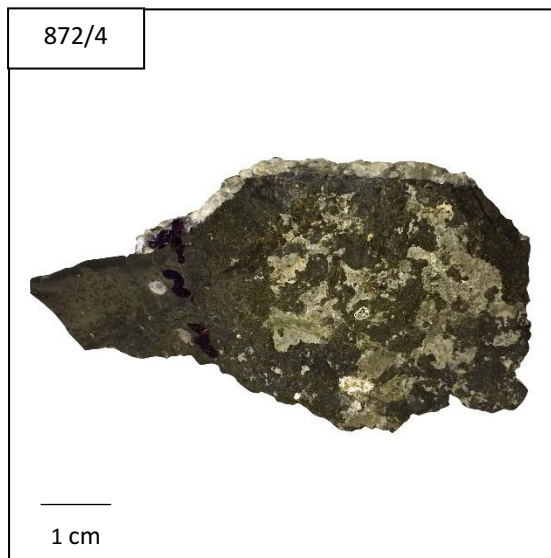
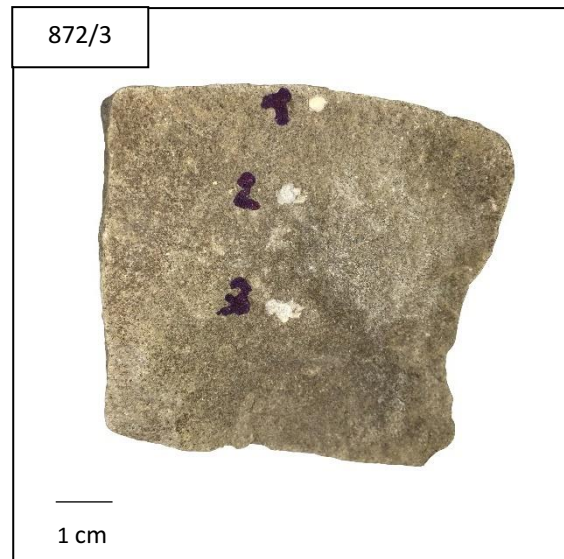
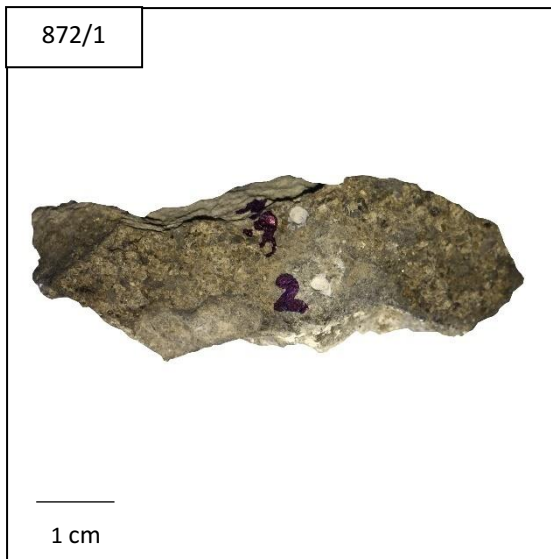
Obr. 41: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Kulatý vrch

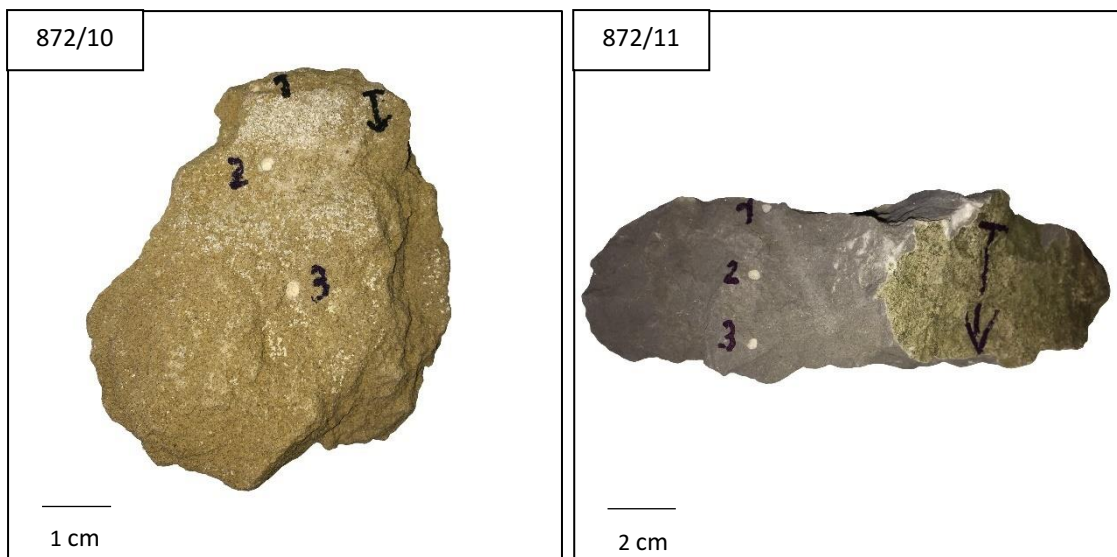
10.1.3 Zebín



Obr. 42: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Zebín

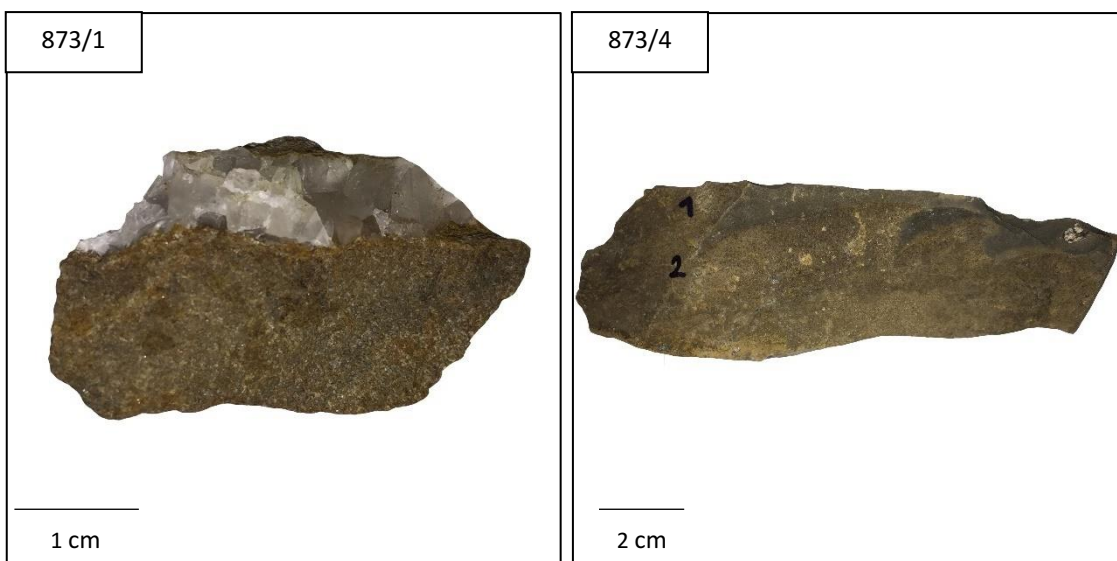
10.1.4 Veliš

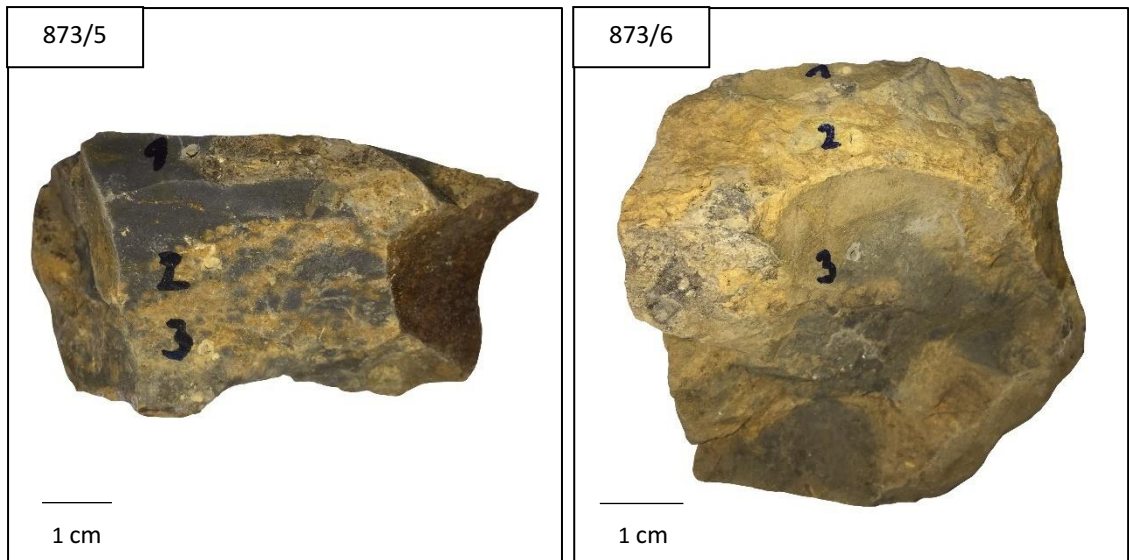




Obr. 43: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Veliš

10.1.5 Kunětická hora

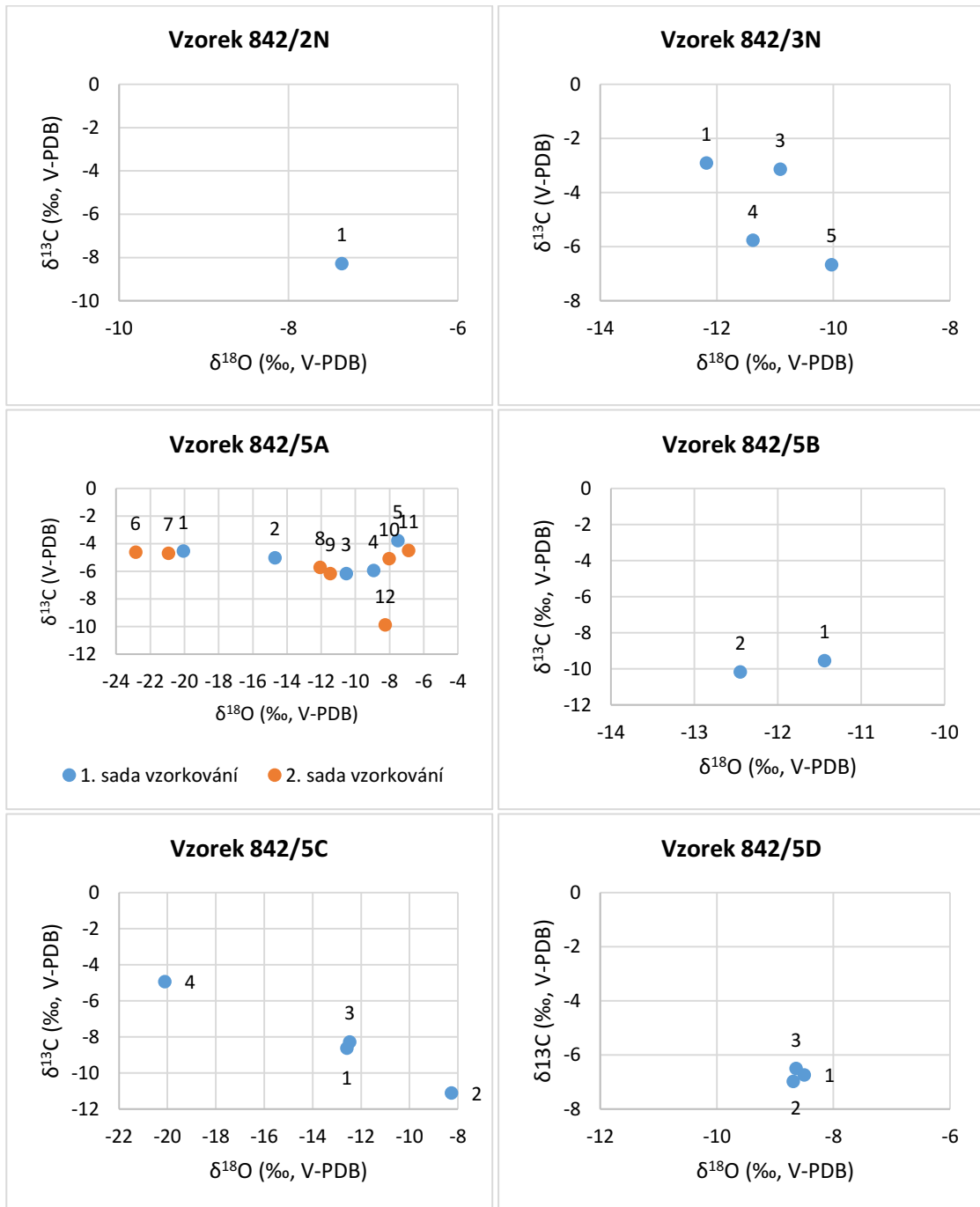


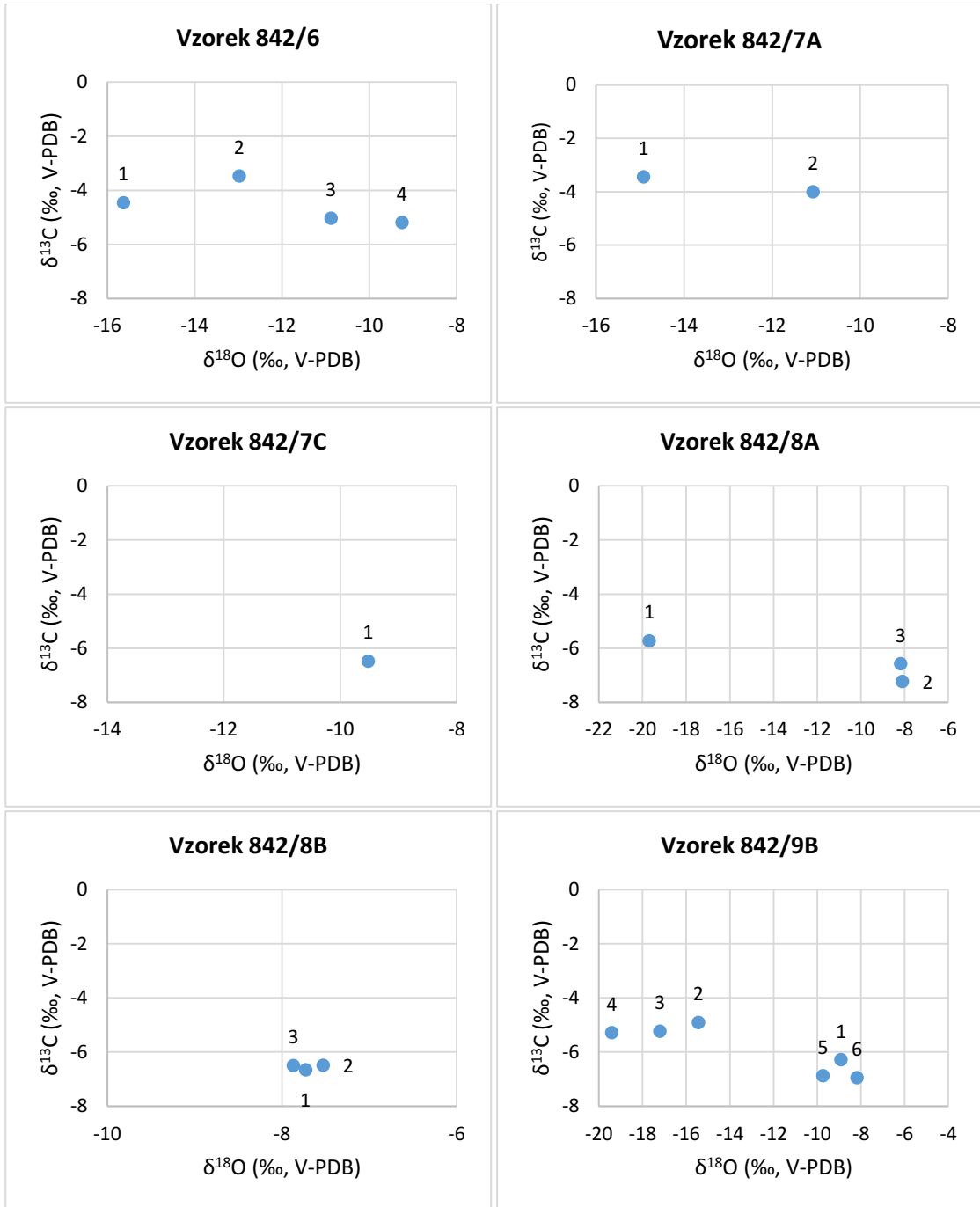


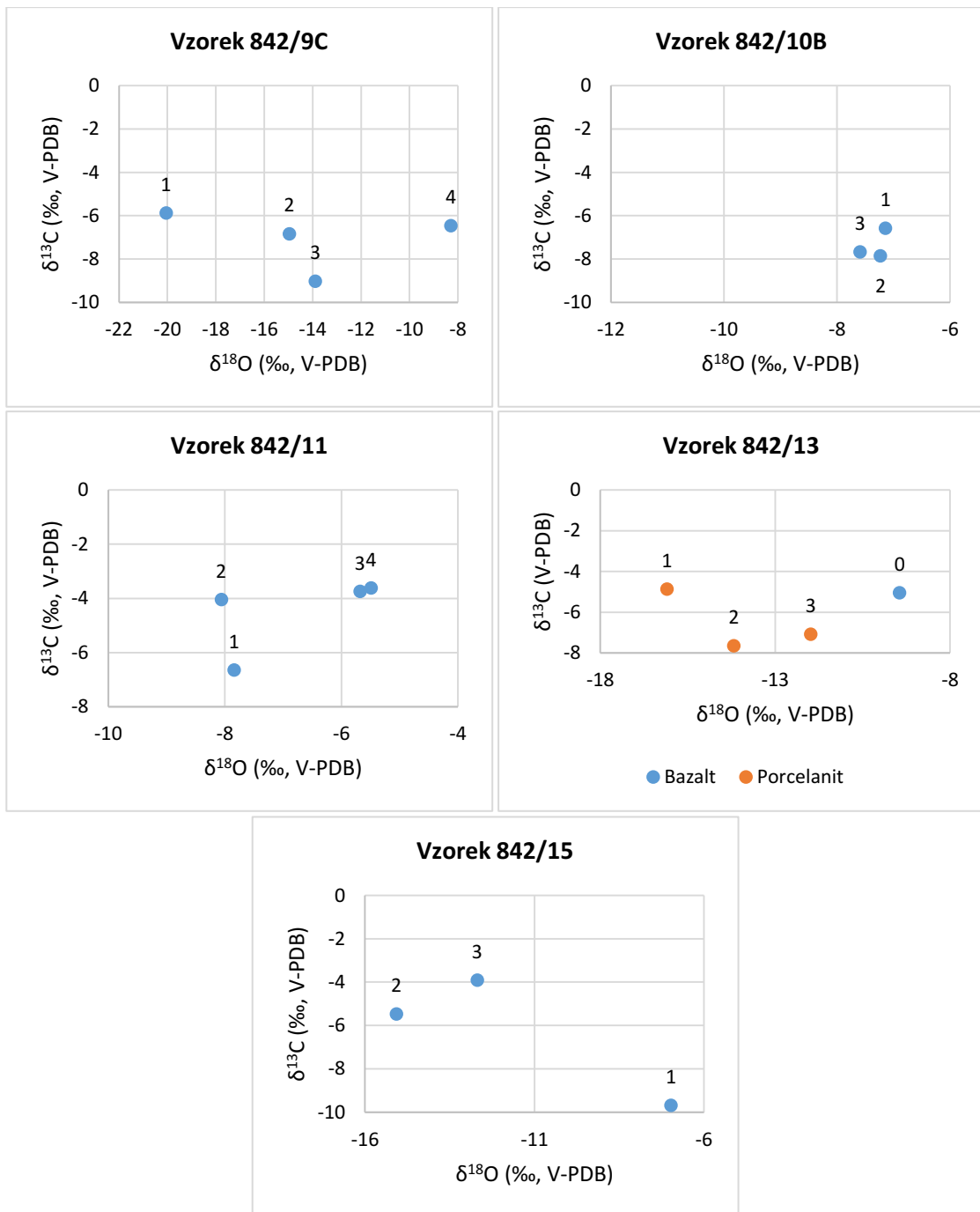
Obr. 44: Makroskopické fotografie jednotlivých vzorků z lokality Kunětická hora

10.2 Grafy izotopového složení studovaných vzorků

10.2.1 Hřídalec

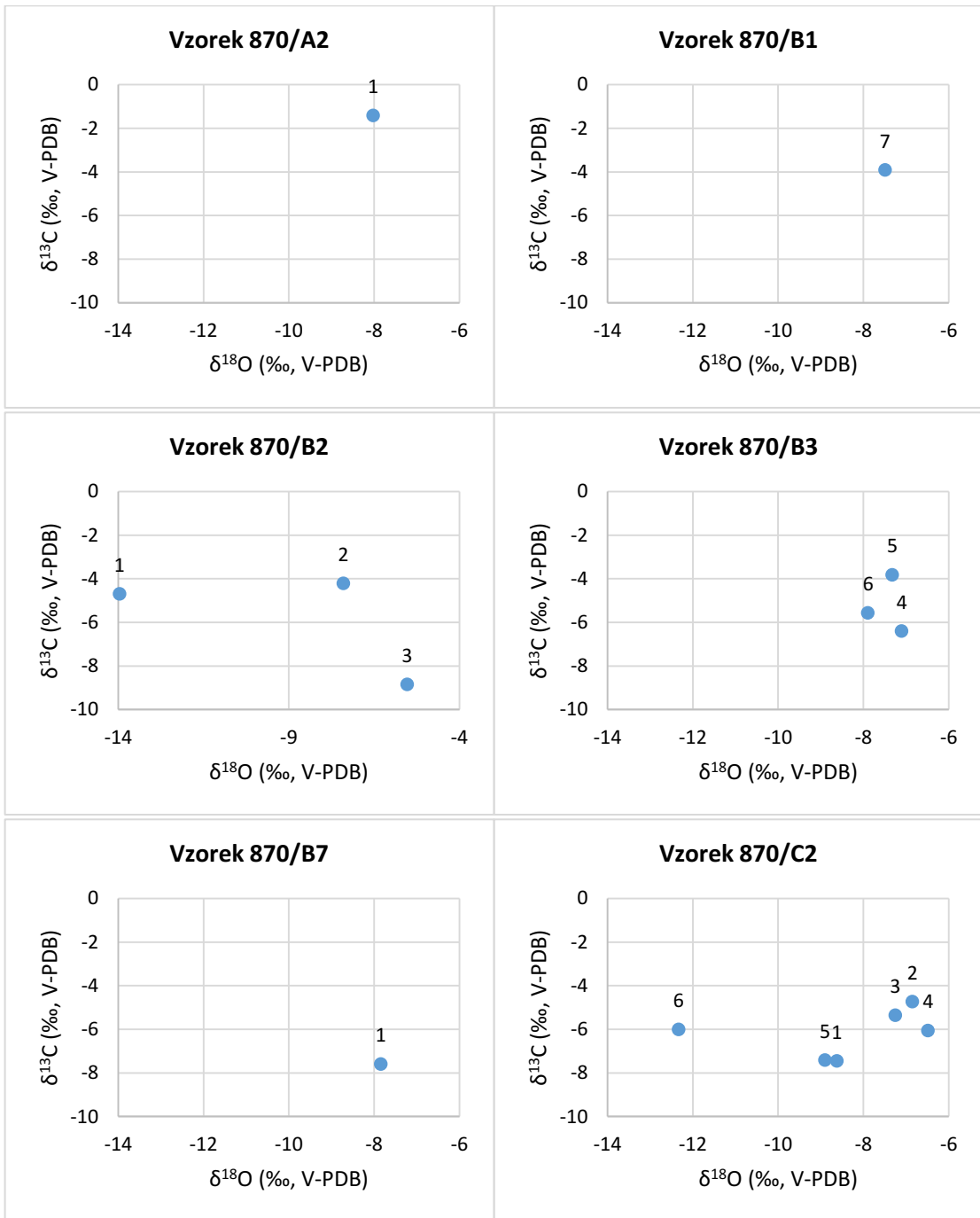


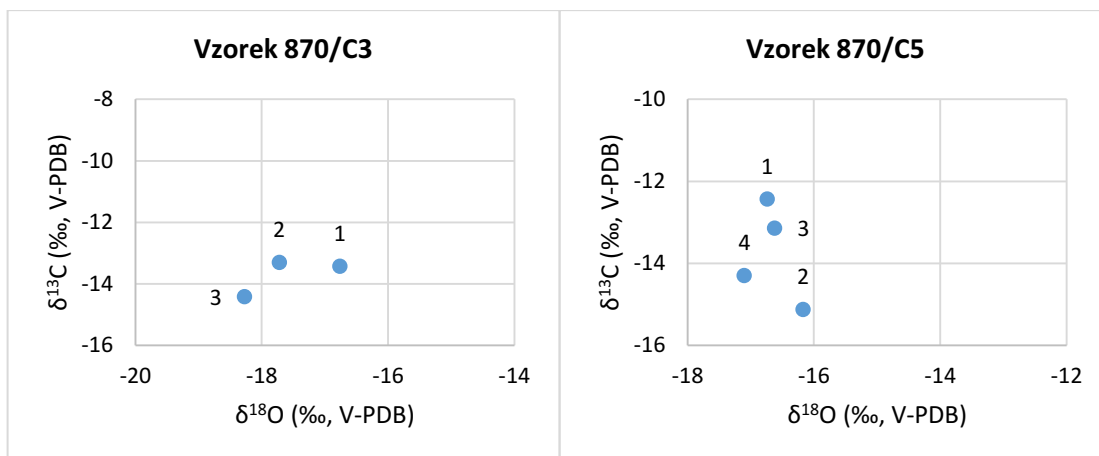




Obr. 45: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Hřídelec

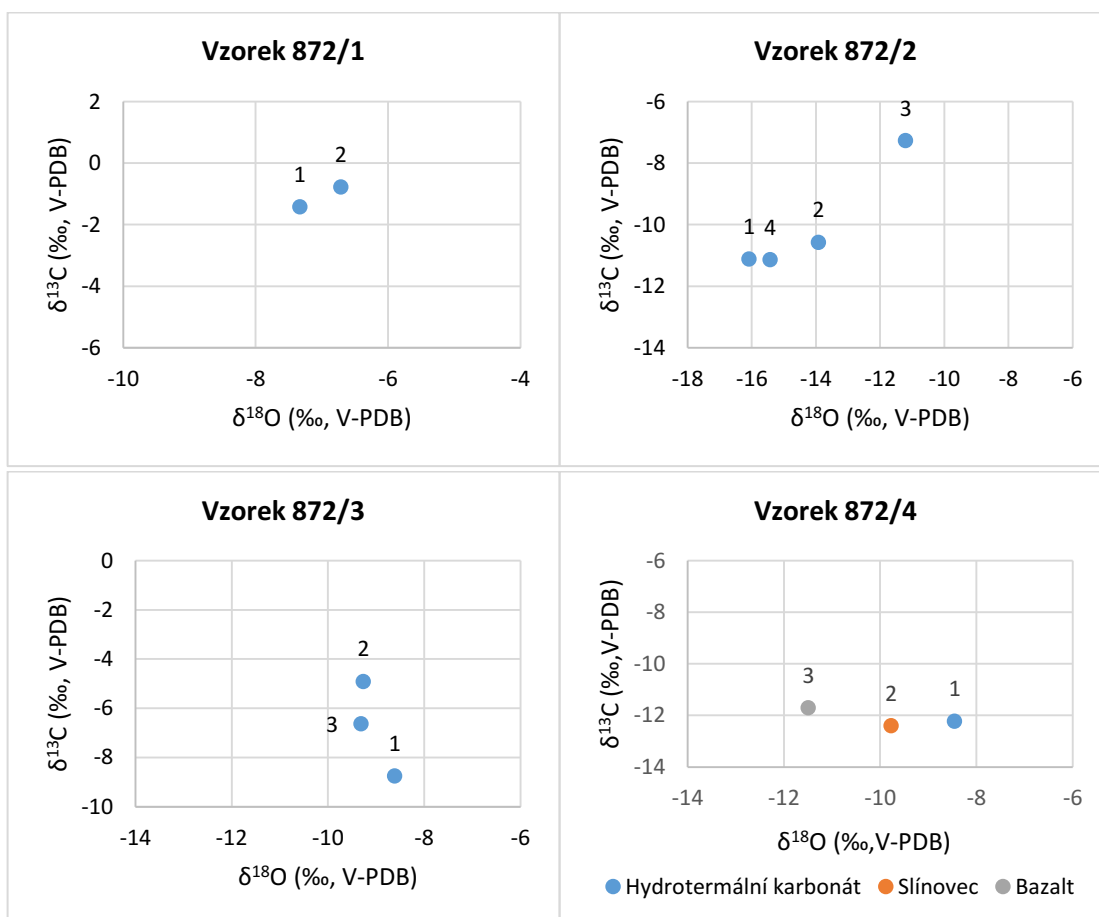
10.2.2 Kulatý vrch

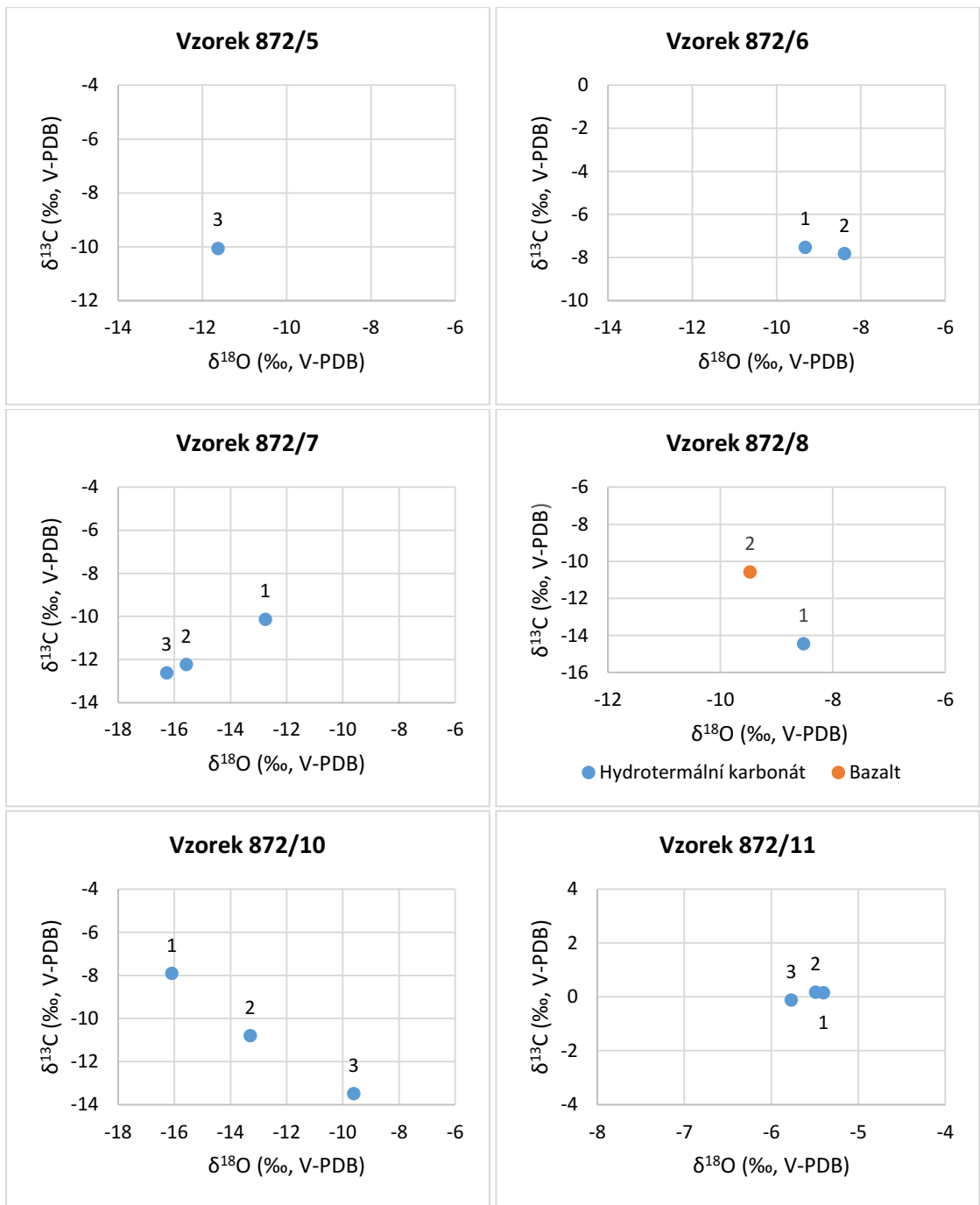




Obr. 46: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Kulatý vrch

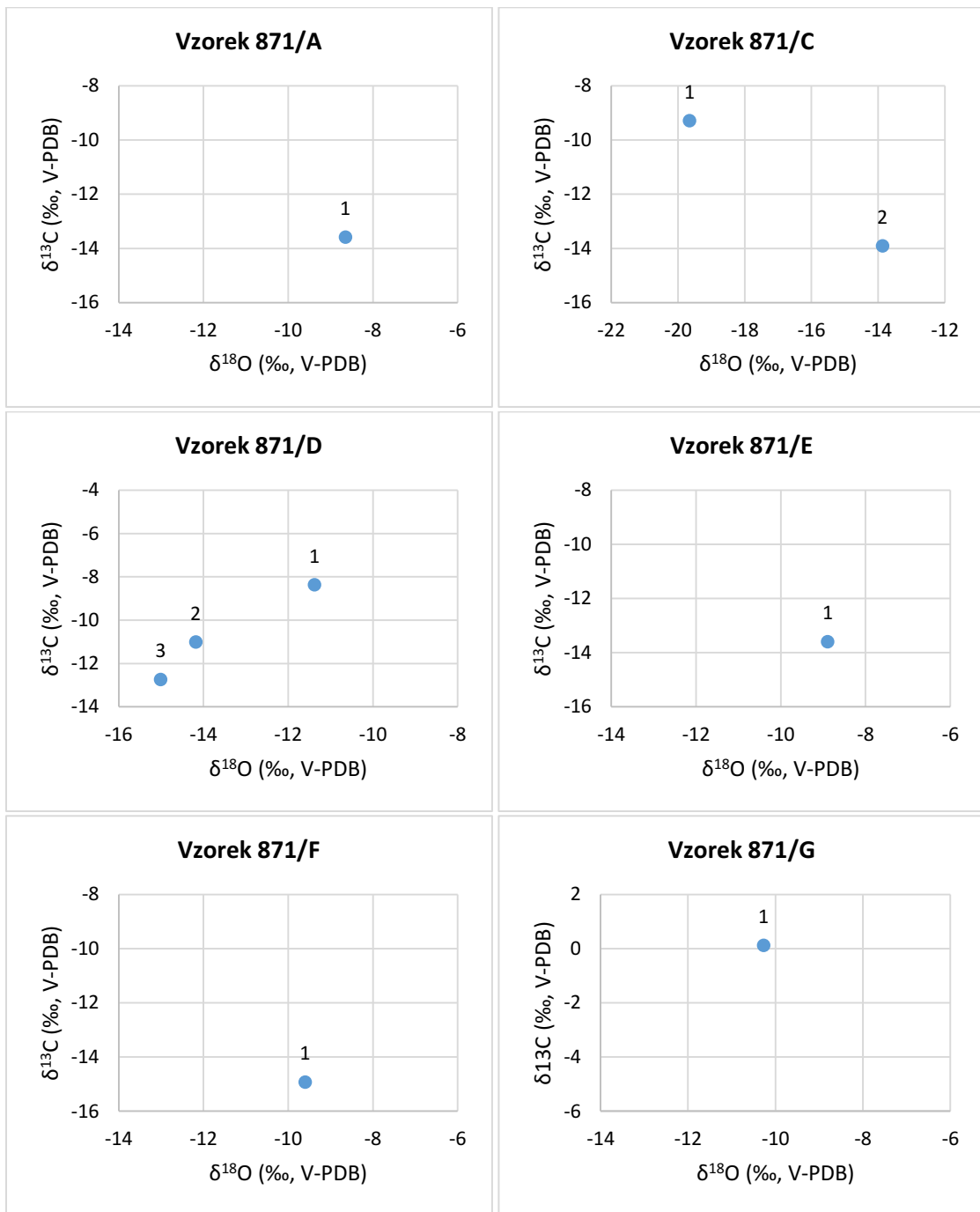
10.2.3 Veliš





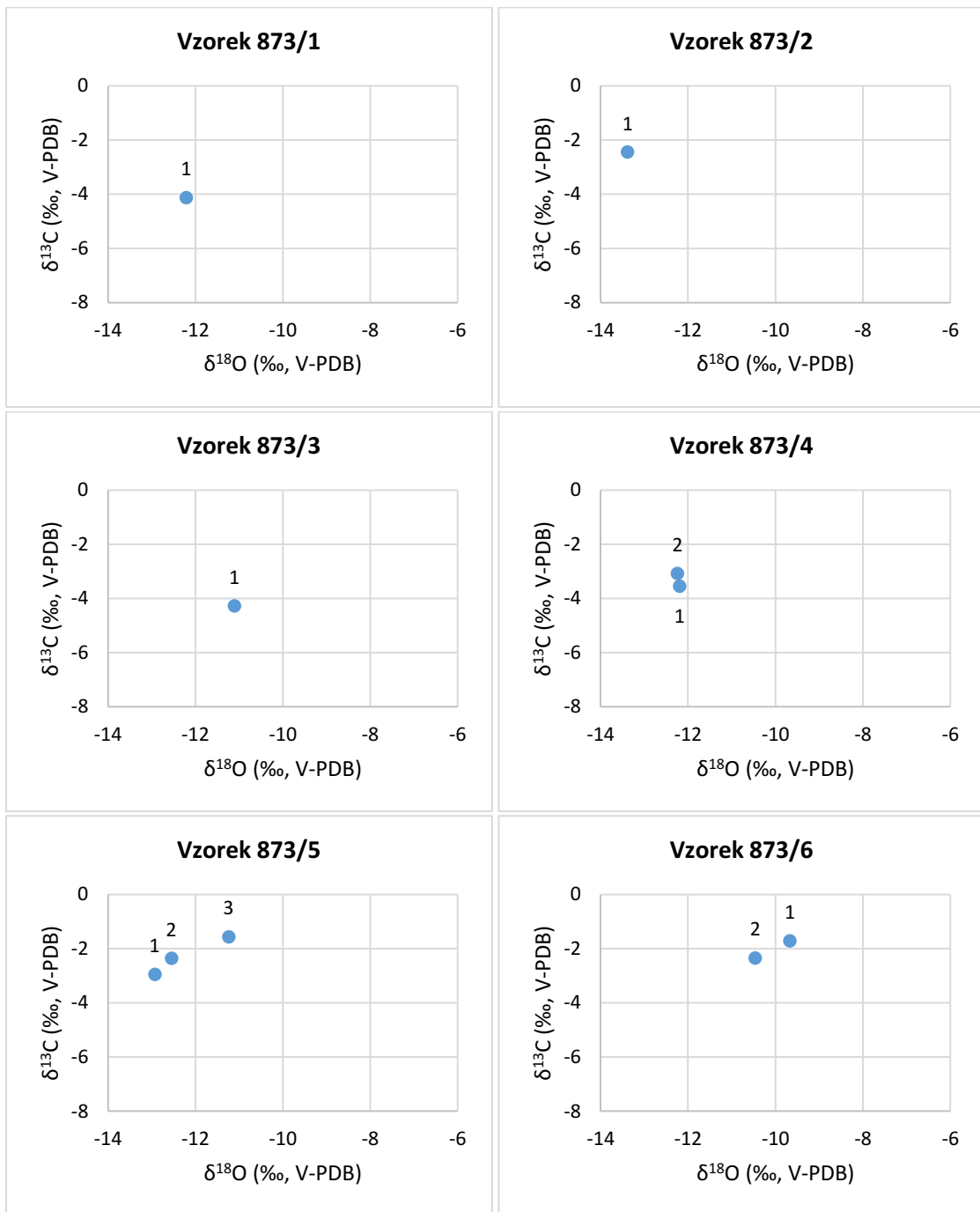
Obr. 47: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Veliš

10.2.4 Zebín



Obr. 48: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Zebín

10.2.5 Kunětická Hora



Obr. 49: Izotopová složení jednotlivých vzorků z lokality Kunětická hora