

Geneze složení podzemních vod hlubokých
pánevních struktur na příkladu vztahu české křídové
pánve a oháreckého riftu

Doktorská disertační práce



Tereza Dupalová

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Ústav Hydrogeologie, Inženýrské geologie a Užití geofyziky

Školitel: RNDr. Zbyněk Vencelides, Ph.D.

Konzultant: Doc. Ing. Ondřej Šrámek, M.Sc., Ph.D.

Praha, listopad 2012

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, listopad 2012

Tereza Dupalová

Obsah

Kapitola 1

Úvod	13
1.1 Uspořádání dizertační práce.....	16

Kapitola 2

Fluoridové vody ve světě, minerální vody oháreckého riftu a ČKP, historie zkoumání termálních vod na Ústecku	18
2.1 Fluoridové vody ve světě a vlastnosti fluóru	19
2.1.1 Etiopie.....	20
2.1.2 Austrálie	21
2.1.3 Indie.....	22
2.1.4 Jižní Korea	22
2.1.5 USA	25
2.1.6 Fluoridace a zdravotní dopady vysokých koncentrací F	25
2.2 Minerální podzemní vody v oblasti oháreckého riftu.....	26
2.2.1 Františkovy Lázně.....	28
2.2.1.1 Vrt HV-18c.....	29
2.2.2 Mariánské Lázně	29
2.2.3 Karlovy Vary	30
2.2.4 Bílina.....	30
2.2.5 Teplice	31
2.3 Minerální podzemní vody ČKP.....	33
2.3.1 Poděbrady	35
2.3.2 Zaječice (u Mostu).....	36
2.4 Historie zkoumání termálních vod v Ústí nad Labem	36
2.4.1 Historické zkoumání izotopového složení termálních vod na Ústecku a v jeho okolí	38
2.5 Popis zkoumaných vrtů	39

Kapitola 3

Přírodní poměry	41
3.1 Geologické a tektonické poměry.....	41
3.1.1 Podloží křídových sedimentů	42
3.1.1.1 Krušnohorské krystalinikum a teplický ryolit.....	42
3.1.1.1.1 Teplický ryolit	45
3.1.1.2 Permokarbonské sedimenty	45
3.1.1.2.1 Permokarbonské solanky	47
3.1.2 Křídové sedimenty	48
3.1.3 Kenozoické vulkanity a sedimenty	51
3.1.3.1 Terciární solanky.....	51
3.1.4 Tektonika	52
3.2 Hydrogeologické poměry.....	54
3.2.1 Děčínsko.....	56
3.2.2 Ústecko	56
3.2.3 Teplicko	57

Kapitola 4

Metodika	58
4.1 Chemické analýzy	58
4.2 Izotopové analýzy.....	59
4.2.1 Izotopy kyslíku a vodíku	60
4.2.2 Izotopy síry a kyslíku v síranech	61
4.2.3 Izotopy stroncia.....	62
4.2.4 Izotopy uhlíku a tritium	62
4.3 Speciační modelování	64
4.4 Inverzní geochemické modelování	64

Kapitola 5

Výsledky chemických a izotopových analýz.....	65
5.1 Chemické složení zkoumaných vod.....	65
5.1.1 Chemické složení podzemních vod v Děčíně a v ČKP na pravém břehu Labe....	68
5.1.2 Chemické složení podzemních vod v Ústí nad Labem	69
5.1.2.1 Původ F iontů v ústeckých termálních vodách a jejich souvislost fluoritovými ložisky	70
5.1.3 Chemické složení vod v Teplicích a v Bílině.....	71

5.2	Izotopové složení zkoumaných vod	72
5.2.1	δD a $\delta^{18}O$	72
5.2.2	Izotopy uhlíku a tritium	75
5.2.2.1	Zdroje C ve studované oblasti	75
5.2.2.2	Pravděpodobný vliv jednotlivých zdrojů C na zkoumané vzorky	76
5.2.3	$\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ a $\delta^{18}O(SO_4^{2-})$	78
5.2.3.1	Zdroje S ve studované oblasti	78
5.2.3.2	Pravděpodobné zdroje S u studovaných vod	80
5.2.4	Izotopy stroncia	84

Kapitola 6

Speciační modelování	86
----------------------------	----

Kapitola 7

Geotermometrie	88
----------------------	----

Kapitola 8

Inverzní geochemické modelování	90	
8.1	Modely vzniku termální vody ve vrtu UL-ZOO-1	93
8.1.1	Model 1 UL-ZOO-1	93
8.1.2	Model 2 UL-ZOO-1	94
8.1.3	Model 3 UL-ZOO-1	94
8.1.4	Model 4 UL-ZOO-1	95
8.2	Modely vzniku termální vody ve vrtu ULK-1	96
8.2.1	Model 1 ULK-1	97
8.2.2	Model 2 ULK-1	98
8.2.3	Model 3 ULK-1	99
8.3	Shrnutí a porovnání modelů pro UL-ZOO-1 a ULK-1	100
8.3.1	Modely vzniku termální vody ve vrtu UL-ZOO-1 – souhrn výsledků	100
8.3.2	Modely vzniku termální vody ve vrtu ULK-1 – souhrn výsledků	101
8.3.3	Porovnání modelů vzniku ústeckých termálních vod s vyšší (UL-ZOO-1) a nižší (ULK-1) celkovou mineralizací	102

Kapitola 9

Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem	104
--	-----

Kapitola 10

Shrnutí výsledků	106
Literatura.....	108

Seznam obrázků

Obr. 1.1: Situační mapa zájmové oblasti.....	14
Obr. 2.1: Lokalizace struktur s podzemní vodou se zvýšenými obsahy F ve světě.....	19
Obr. 2.2: Lokalizace významných lázeňských měst a Ústí nad Labem v oblasti oháreckého riftu.....	27
Obr. 2.4: Původní místo vývěru Pravřídla.....	32
Obr. 2.5: Zdroje minerálních vod v oblasti české křídové pánve.....	34
Obr. 3.1: Geologická mapa Ústecka s vyznačenou Teplicko-altenberskou kalderou (Štemprok, a další, 2003).....	44
Obr. 3.2: Permokarbonské sedimenty v podloží ČKP (modifikovaná mapa Holuba a Táslera v Malkovský a další (1974)).....	46
Obr. 3.3: Mapa reliéfu předkřídového povrchu (modifikováno z Chaloupský, 1974).....	48
Obr. 3.4: Stratigrafické schéma ČKP (J.Valečka,1999 v Chlupáč, a další, 2002).	49
Obr. 3.5: Mapa zájmového regionu a lokalizace vzorkovaných vrtů. Schéma předpokládaného proudění podzemních vod je založena na modelu společnosti PROGEO (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).	55
Obr. 3.6: Pravřídlo a jeho technické zázemí.....	57
Obr. 3.7: Zázemí vrtu TP-28.....	57
Obr. 5.1: Piperův graf chemismu zkoumaných podzemních vod (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).....	66
Obr. 5.2: Graf $\delta D / \delta^{18}O$ – nová data ve srovnání s minerálními vodami oháreckého riftu	73
Obr. 5.3: Graf $14C(DIC) / \delta^{13}C(DIC)$ (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).	77
Obr. 5.4: Graf $\delta^{34}S(SO_4) / \text{koncentrace } SO_4$ (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).....	81
Obr. 5.5: Izotopy S a O v SO_4^{2-} . Úsečky zobrazují koncentrace SO_4^{2-} v daném vrtu. Historická data pro Pravřídlo jsou z Šmejkal (1979) a Šmejkal et al. (1981). Izotopová data pro baryt jsou z Ulrych et al. (2007). (obrázek modifikován z Dupalová, a další, 2012).....	82
Obr. 6.1: Grafické znázornění saturace zkoumaných vod vzhledem k fluoritu.....	87
Obr. 7.1: Termální vody Ústecká a okolí vynesené do Giggenbachova diagramu (Giggenbach, 1988).....	89
Obr. 9.1:Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).	105

Seznam tabulek

Tab. 2.1: Chemismus pramene v oblasti Sodere (Etiopie)	20
Tab. 2.2: Chemické a izotopové složení vybraných minerálních vod v oháreckém riftu.	28
Tab. 2.3: Chemické složení vybraných minerálních vod v ČKP.....	35
Tab. 2.4: Starší izotopová data vrtů ze studované oblasti (měřena J. Šilarem, zveřejněna v Jirákové et al. (2010)).....	39
Tab. 2.5: Základní informace o použitých vrtech.	40
Tab. 5.1: Výsledky chemických analýz.	67
Tab. 5.2: Izotopová data.....	72
Tab. 5.3: Obsah síranů a izotopové složení síranového O a S ve vzorcích podzemních vod z permokarbonských sedimentů (Šmejkal, a další, 1990).....	79
Tab. 6.1: Vybrané výsledky speciálního modelování, celkový obsah CO ₂ je v mmol/l.....	87
Tab. 8.1 Přesun fází v modelech UL-ZOO-1, převodní koeficienty jsou v mmol/l.	94
Tab. 8.2: Porovnání izotopů u modelů UL-ZOO-1	94
Tab. 8.3: Přesun fází v modelech ULK-1, převodní koeficienty jsou v mmol/l.	98
Tab. 8.4: Porovnání izotopů u modelů ULK-1.....	98

Seznam zkratek

CDT	Canyon Diablo Troilite, standard pro izotop ^{34}S
ČHMU	Český hydrometeorologický ústav
ČKP	česká křídová pánev
DIC	Dissolved Inorganic Carbon
GMWL	Global Meteoric Water Line
ka	kiloannum, tisíce let
Ma	Megaannum, milióny let
OIC	Older Intrusive Complexes
pmc	percent of modern carbon, standard pro izotop ^{14}C
TDS	Total Dissolved Solids
TU	Tritium Units, jednotky izotopu ^3H
V-PDB	Vienna Pee Dee Belemnite, standard pro izotop ^{13}C
V-SMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water, standard pro izotopy ^{18}O a ^2H
YIC	Younger Intrusive Complexes

Poděkování

Na prvním místě bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Zbyňku Vencelidesovi, Ph.D. a konzultantovi Doc. Ing. Ondřeji Šráčkovi, M.Sc., Ph.D, bez jejichž úsilí, obětavosti a trpělivosti by tato disertační práce nevznikla.

Také bych chtěla velice poděkovat RNDr. Karlu Žákovi CSc. za konzultace v oblasti izotopové hydrogeologie.

Poděkování náleží také Ing. Miloslavu Gloserovi z lázní Teplice v Čechách za poskytnutá data a zejména za vstřícný přístup při odběru vzorků z místních lázeňských zdrojů. Dále také společností a organizacím Městské služby Ústí nad Labem, ZOO Ústí nad Labem, Plavecký areál Děčín, Termo Děčín, a.s., Alcan Děčín Extrusions s.r.o. a ČHMU za umožnění odběru vzorků z jejich termálních vrtů.

Tato práce by rovněž nevznikla bez finanční podpory Grantové agentury České republiky, GA č. 205/07/0691.

Zvláštní poděkování patří rodině a přátelům za podporu a trpělivost.

Abstrakt

Tato práce se zabývá genezí křídových termálních vod, které se vyskytují v oblasti Ústí nad Labem. Tyto termální vody jsou zajímavé tím, že se po chemické stránce velmi liší od dalších křídových termálních vod, které se rovněž vyskytují v benešovsko-ústeckém zvodněném systému ČKP v Děčíně. Ústecké termy se více než křídovým vodám podobají termálním vodám v Teplicích, které jsou spojené s tělesem teplického ryolitu.

Studiem ústeckých termálních vod se zabývala řada autorů, ale dosud k jejich studiu nebyly v takové míře využity izotopové analýzy a inverzní geochemické modelování. Výsledky založené na chemické a izotopovém složení vody indikují míšení podzemní vody z kolektorů ČKP s podzemními vodami z podložních krystalických hornin Krušných hor. Na rozdíl od termálních vod v Děčíně, které jsou Ca-HCO₃ typu (160 mg/l), jsou v Ústí nad Labem dva typy termálních vod, typ Na-HCO₃ s vysokou celkovou mineralizací (nad 1 g/l) a typ Na-(Ca)-HCO₃-SO₄ s nižší celkovou mineralizací (okolo 600 mg/l). Izotopy uhlíku, speciální výpočty a inverzní geochemické modelování naznačují v případě ústeckých termálních vod s vyšší celkovou mineralizací významný vstup endogenního CO₂. Kromě přísunu CO₂, mohou ústecké termální vody vznikat dvěma možnými způsoby: rozpouštěním silikátů, nebo kationtovou výměnou spojenou s rozpouštěním karbonátů. To je důsledkem toho, že hodnoty δ¹³C a ¹⁴C jsou u endogenního CO₂ a karbonátů podobné (oba zdroje mají hodnoty ¹⁴C 0 pmC, hodnota δ¹³C endogenního CO₂ jsou okolo -3‰, karbonáty mají hodnoty δ¹³C od -5‰ do +3‰ (V-PDB). Zdrojem iontů Cl⁻ se zdají být buď relikty solanek vzniklých v třetihorním jezeře, které infiltrovaly hluboko do riftové zóny a teď jsou vymývány, nebo solanky pocházející z permokarbonských sedimentů ležících pod sedimenty ČKP východně od studované oblasti. Rozdíl mezi ústeckými termálními vodami vyšší a nižší celkové mineralizace je způsoben zejména rozdílnou pozicí vrtů vzhledem k přírodním drahám endogenního CO₂. Vrtů s vyšší celkovou mineralizací leží ve větší blízkosti těchto přírodních drah. V hodnotách δ³⁴S a δ¹⁸O rozpuštěného SO₄ se ústecké termální vody vyšší a nižší mineralizace rovněž výrazně liší. Zatímco síra u termálních vod s vyšší celkovou mineralizací pravděpodobně pochází ze solanek, u druhé skupiny termálních vod jsou zdrojem S sulfidické minerály.

Studie jasně ukazuje potenciální problémy, s kterými je nutné počítat na lokalitách, kde jsou různé zdroje uhlíku, a je proto možných více evolučních scénářů.

Abstract

This thesis deals with genesis of the Cretaceous thermal waters in the Ústí nad Labem. These thermal waters are interesting in that are very different from other Cretaceous thermal waters, which also appear in Benešov-Ústí aquifer system of the Bohemian Cretaceous Basin in Děčín. Thermal waters in the Ústí nad Labem area more than chalk waters resemble the thermal waters in Teplice, which are associated with body of Teplice rhyolite.

Many authors studied thermal waters in the Ústí nad Labem, but isotope analysis and inverse geochemical modeling were not used for their study. Results based on water chemistry, water δD and $\delta^{18}O$, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratios, and dissolved sulfate $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ values, indicate mixing of ground water from aquifers of the Bohemian Cretaceous Basin with ground water derived from crystalline rocks of the Erzgebirge Mts. Unlike thermal waters in Děčín are $Ca-HCO_3$ type (160 mg/L), in Ústí nad Labem there are two types of thermal waters, $Na-HCO_3$ type with higher TDS values (over 1 g/L) and $Na-(Ca)-HCO_3-SO_4$ type with lower TDS values (approximately 600 mg/L). Carbon isotope data and speciation and inverse geochemical modeling suggest a significant input of endogenous CO_2 at Ústí nad Labem. Besides CO_2 input, both silicate dissolution and cation exchange coupled with dissolution of carbonates may explain the thermal waters origin equally well. This is a consequence of similar $\delta^{13}C$ and ^{14}C values in endogenous CO_2 and carbonates (both sources have ^{14}C of 0 pmc, endogenous CO_2 $\delta^{13}C$ around -3 ‰, carbonates in the range -5 to + 3 ‰ V-PDB). The source of Cl^- seems to be either a relict brine formed in Tertiary lakes, which infiltrated into the deep rift zone and is flushed out, or a mobilization of brine from Carboniferous-Permian sediments, underlying the Bohemian Cretaceous Basin east of the study area. The difference between higher and lower TDS thermal waters in Ústí nad Labem is caused by location of the higher mineralization groundwater wells in CO_2 emanation centers. The values $\delta^{34}S$ and $\delta^{18}O$ of dissolved SO_4 in thermal water with higher and lower TDS also varies considerably. While the sulfur in thermal waters with higher TDS probably comes from brines in the second group of thermal waters sulfide minerals are main sulfur source.

The study clearly demonstrates potential problems encountered at sites with multiple sources of carbon, where several evolutionary ground water scenarios are possible.

Kapitola 1

Úvod

Cílem této práce bylo pokusit se objasnit geochemické procesy, které mají vliv na utváření chemického složení křídových termálních vod v oblasti Ústí nad Labem. Oblasti, kde se sedimenty české křídové pánve (ČKP) dostávají do kontaktu s do značné míry stále aktivní oblastí oháreckého riftu.

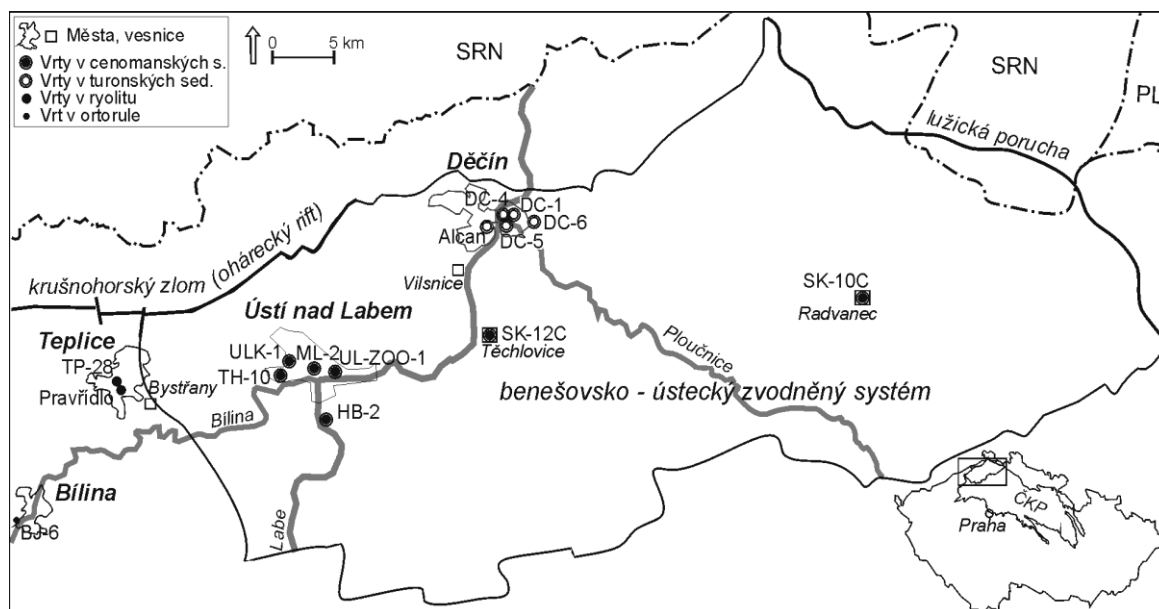
Termálním vodám v této oblasti byla v minulosti věnována poměrně značná pozornost, ale v době jejich studia (na konci 60. a na začátku 70. let 20. století) ještě nebyly dostupné metody a postupy, co jsou běžně používány dnes. Nově byla v této práci k určení geneze ústeckých termálních vod použita izotopová hydrogeologie a inverzní geochemické modelování.

Otázka geneze ústeckých ale také nedalekých děčínských termálních vod byla znovu otevřena v souvislosti se vzrůstajícím zájmem o využívání geotermálních zdrojů a s tím úzce souvisejícími otázkami a obavami o udržitelnost jejich využívání. To bylo také hlavním tématem grantu GA č. 205/07/0691, za jehož přispění vznikla i tato práce.

Termální vody v oblasti Ústí nad Labem jsou výjimečné nejen svou teplotou pohybující se okolo 30°C, ale také svým chemickým složením pro křídové podzemní vody zcela netypickým. Neobvyklá je u těchto vod typu Na-HCO₃ zejména jejich velmi vysoká celková mineralizace, která významně překračuje hranici 1 g/l a také velice vysoké koncentrace fluoridů, které se pohybují okolo 10 mg/l. Na základě čehož se tyto termy mohou označit jako fluoridové minerální vody a i v celosvětovém měřítku jsou z tohoto úhlu pohledu výjimečné, což bude podrobněji popsáno v následující kapitole.

Jedinečnost termálních vod této oblasti ještě lépe vynikne ze srovnání s termálními křídovými vodami, které se nacházejí nedaleko v oblasti Děčína a které jsou součástí téže strukturní jednotky české křídové pánve, viz Obr. 1.1. Ač i tyto termální vody dosahují teplot pohybujících se okolo 30°C, tak jejich chemické složení je velmi odlišné, daleko lépe odpovídající křídovým podzemním vodám. Děčínské termy jsou nejčastěji chemického typu Ca-HCO₃ a jejich celková mineralizace je téměř o celý řád nižší než u termálních vod v Ústí nad Labem.

Ústecké a děčínské termální vody, jak bylo naznačeno výše, jsou součástí jednoho zvodněného systému ČKP, jehož strukturním základem je benešovská synklinála a který se nazývá benešovsko-ústecký zvodněný systém (Obr. 1.1). Benešovsko-ústecký zvodněný systém, rozkládající se na ploše téměř 2 000 km² je jednou z vodohospodářsky nejvýznamnějších oblastí celé České republiky. Je to dáno zejména mocností a litologickým charakterem jeho sedimentární výplně. Mocnost křídových sedimentů v této oblasti je v rámci celé ČKP největší (přes 1000 m), ale neméně podstatný je také charakter sedimentární výplně, který je z velké části tvořen psamitickým materiálem, vhodným pro akumulaci podzemních vod.



Obr. 1.1: Situační mapa zájmové oblasti.

Ke studiu geneze termálních vod na Ústecku a Děčínsku byly využity všechny termální vrty, ze kterých je termální voda pravidelně jímána, nebo vzorkována. Celkem se jednalo o pět vrtů v Děčíně (Alcan, DC-1, DC-4, DC-5 a DC-6) a o pět vrtů v Ústí nad Labem (ULK-

1, TH-10, ML-2, UL-ZOO-1 a HB-2) viz Obr. 1.1. Izotopové analýzy byly také provedeny na vzorcích vod z Teplíc, Radvance a Těchlovic (Obr. 1.1). Druhá dvě jmenovaná místa jsou situovaná v ČKP proti směru proudění podzemních vod od oblastí s termálními vodami. Radvanec se nachází v blízkosti infiltrační oblasti benešovsko-ústeckého zvodněného systému, Těchlovice jsou blíže oblasti drenáže.

Termální vody z Teplíc (Obr. 1.1), které vznikají v tělese teplického ryolitu, byly do studia zahrnuty proto, že se tyto termální vody svým chemickým složením velice podobají studovaným ústeckým termám. Tento fakt je znám po dlouhou dobu a jejich vztah byl z obavy ze vzájemného ovlivnění poměrně podrobně studován (zejména Hazdřová, a další, 1964), ale opět doposud ke studiu jejich vztahu nebyla použita izotopová hydrogeologie, která v této práci přináší o jejich vztahu nové informace.

Na základě podobnosti termálních vod z Teplíc a Ústí nad Labem, vyznačujících se odlišnou geologií kolektorských hornin, je možné odhadnout, že na geochemii ústeckých termálních vod nemají vliv jen sedimenty ČKP, ale pravděpodobně i blízkost ohárecké riftové struktury, která je spojujícím prvkem pro termální vody těchto dvou oblastí. Že má ohárecký rift významný vliv na vznik minerálních vod v jeho okolí bude popsáno také v jedné z úvodních kapitol této práce.

1.1 Uspořádání dizertační práce

Práce je rozčleněna do 10 kapitol. Po první úvodní kapitole následuje kapitola, která se snaží ukázat ústecké termální fluoridové vody v širším kontextu. V první části jsou popsány významné světové lokality, kde se rovněž vyskytují podzemní vody s vysokými koncentracemi F. Z této části je jednak patrné, že koncentrace F v ústecké oblasti jsou i v tomto kontextu významně vysoké a také je z této části patrné, v jakých strukturních podmínkách fluoridové vody nejčastěji vznikají. Současně jsou v této podkapitole popsány účinky vysokých koncentrací fluoru na lidský organismus. V další podkapitole Kapitoly 2 jsou popsány minerální vody, které se podobně jako ústecké termální vody vyskytují v oblasti oháreckého riftu. Mezi popisovanými minerálními vodami nechybí zdroje z nejznámějších českých lázeňských měst. Tato část dokumentuje jaký vliv má struktura oháreckého riftu na vznik minerálních vod v jejím okolí. Ústecké termální vody se ale akumulují v křídovém kolektoru ČKP, proto jsou v této úvodní kapitole také popsány minerální vody vyskytující se v ČKP. V posledních dvou podkapitolách Kapitoly 2 jsou popsány historické práce, které se věnují tématu ústeckých termálních vod, a také je zde základní popis ústeckých a děčínských vrtů, které jsou v současnosti využívány k jímání termální vody a které byly v rámci této práce použity k analýzám.

Kapitola 3 charakterizuje přírodních poměry oblasti; geologii, tektoniku hydrogeologické poměry.

Metodika provedených chemických a izotopových analýz je popsána v Kapitole 4. Rovněž jsou zde popsány programy, které byly použity k speciálnímu a inverznímu geochemickému modelování.

V Kapitole 5 jsou uvedeny výsledky analýz zkoumaných vzorků termálních vod. První podkapitola Kapitoly 5 se věnuje výsledkům chemických analýz. Popis výsledků je rozdělen do tří částí podle tří oblastí výskytu termálních vod v dolním Polabí. Odděleně je popisován chemismus termálních vod Ústecka, Děčínska a Teplicka. Kromě vlastního popisu jsou v této části popsány i možné mechanismy vzniku uvedeného chemického složení. V závěru této podkapitoly v samostatné části jsou také popsány možné zdroje F v ústeckých termálních vodách. Podkapitola výsledky izotopových analýz je rozčleněna do podkapitol podle

jednotlivých stanovovaných izotopů. Stejně jako v podkapitole o chemickém složení je součástí také interpretace.

Výsledky speciálního modelování jsou uvedeny a diskutovány v Kapitole 6.

Kapitola 7 se věnuje geotermometrii, tj. zjišťování teploty zdrojových rezervoárů zkoumaných vod a společně s tím i jejich pravděpodobné hloubce cirkulace.

Náplní Kapitoly 8 je inverzní geochemické modelování, pomocí něhož jsou nastíněny možné scénáře vzniku termálních vod v oblasti Ústí nad Labem. Že je situace v oblasti Ústí nad Labem složitá, je patrné i z faktu, že se na území města vedle sebe vyskytují křídové termální vody dvou výrazně odlišných typů. První typ, popisovaný již v úvodní kapitole, má celkovou mineralizaci přes 1 g/l a je čistě typu Na-HCO₃ a druhý, který má přibližně poloviční celkovou mineralizaci a kromě hlavních iontů Na⁺ a HCO₃⁻ obsahuje i poměrně velký podíl iontů SO₄²⁻ a Ca²⁺. Tato kapitola je z toho důvodu rozdělena do tří hlavních podkapitol. V první podkapitole jsou uvedeny inverzní geochemické modely popisující vznik výše mineralizovaných ústeckých termálních vod reprezentovaných vrtem UL-ZOO-1. Druhá podkapitola se věnuje popisu modelů vzniku níže mineralizovaných ústeckých termálních vod reprezentovaných vrtem ULK-1. V závěrečné podkapitole Kapitoly 8 jsou pak tyto dvě skupiny modelů porovnávány mezi sebou.

V Kapitole 9 je na základě inverzního geochemického modelování sestaven koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem.

Závěrečná Kapitola 10 pak shrnuje všechny zjištěné informace a výsledky.

Kapitola 2

Fluoridové vody ve světě, minerální vody oháreckého riftu a ČKP, historie zkoumání termálních vod na Ústecku

V první podkapitole této rešeršní části práce jsou popsány vybrané světové lokality, kde se rovněž nacházejí podzemní vody s vysokými koncentracemi F iontů. Kromě zjištění, že ústecké termální fluoridové vody svými koncentracemi F nad 10 mg/l jsou se světovými výskyty srovnatelné, je z této části patrný základní charakteristický rys F oblastí a to, že fluoridové vody se vyskytují tam, kde existují opravdu hluboko založené zlomové struktury.

V následující podkapitole se pak dostáváme blíže ke zkoumané oblasti a to konkrétně ke struktuře oháreckého riftu, která má na ústecké termální vody bezesporu významný vliv, jak bude patrné z dalších částí této práce. V této části bych chtěla ukázat, že ohárecký rift neovlivňuje pouze ústeckou oblast, ale že po celé jeho délce se na řadě míst vyskytují významné zdroje minerálních vod. Dalo by se říct, že oblast oháreckého riftu z hlediska výskytu minerálních vod je nejvýznamnější oblastí v rámci celé ČR.

Jelikož ústecké termální vody jsou především křídového původu, jsou jímány z křídového kolektoru ČKP, jsou v další podkapitole popsány i minerální vody vyskytující se v ČKP. Ve srovnání s oblastí oháreckého riftu zdrojem minerálních vod v ČKP nejsou příliš

hojné.

Předposlední podkapitola se již věnuje samotným termálním vodám na Ústecku, historii jejich zkoumání. V poslední části jsou pak popsány konkrétní vrty, jejichž podzemní voda byla v rámci této práce použita k analýzám.

2.1 Fluoridové vody ve světě a vlastnosti fluóru

Ve světě je řada oblastí, kde se vyskytují hydrotermální systémy se zvýšeným obsahem fluoridových iontů. Tyto systémy jsou většinou navázány na hluboko založené zlomové struktury. Asi nejvýznamnější oblastí, kde se vyskytují termální vody s vysokými koncentracemi F je východoafrický rift. Dalšími zeměmi, kde lze podobné podzemní vody rovněž nalézt jsou Austrálie, Indie, Jižní Korea a USA. Struktury, na které jsou výskyty těchto termálních vod navázány, jsou vyznačeny na Obr. 2.1.

V závěru této kapitoly jsou charakterizovány účinky ve vodě rozpuštěného fluóru na člověka, za podmínek, že tuto vodu dlouhodobě využívá k pitným účelům. Popsány jsou zde i případy, kdy voda obsahuje F ve velmi vysokých koncentracích, tak jako je to ve studovaných termálních vodách na Ústecku.



Obr. 2.1: Lokalizace struktur s podzemní vodou se zvýšenými obsahy F ve světě.

2.1.1 Etiopie

Velice podobný geotermální systém, ale daleko rozsáhlejšího měřítká, než je v ústecké oblasti, je v oblasti východoafrického riftu. Místní geotermální systém kromě toho, že je velice rozsáhlý, je také velice chemicky různorodý. V Etiopii se tomu tématu věnoval Gizaw (1996). Ve své studii se zabýval hlavně původem vysokých koncentrací HCO_3^- a F^- iontů. Využíval analýzy vod z vrtů, pramenů i jezer. Nejvyšší koncentrace F byla zjištěna v jezeře Abayata 295 mg/l, při teplotě 20°C a celkové koncentraci 34,64 g/l. Nejvyšší celková mineralizace byla naměřena v prameni v oblasti Dallol 429,23 g/l s F 20,5 mg/l při teplotě 110°C. Nejvíce podobné vody ústeckým termám po stránce teploty a koncentrací F jsou vody jezer. Jejich pH je ale silně alkalické mezi 8 - 10,8 vlivem postupné evaporace. Z hlediska chemického typu je však ústeckým termám nejvíce podobný pramen v oblasti Sodere (Sp.NB37/15/5) (UN, 1973) viz Tab. 2.1. Významněji se liší jen v teplotě, která je u tohoto pramene 62°C a ve vyšších koncentracích K. Dle jejich pozorování vyšší koncentrace K právě souvisejí s vyšší teplotou.

Tab. 2.1: Chemismus pramene v oblasti Sodere (Etiopie)

Locality	Feature	Date	Temp.	pH	Na	K	Ca	Mg	F	Cl	HCO_3	SO_4	TDS
Sodere	Sp.NB37/15/5	1973	62	7,1	622	47	17	11	8	153	1410	128	2632

Prameny a vrty v etiopském riftovém údolí mají obecně daleko vyšší teploty než vrty v Ústí. Teploty pramenů se pohybují mezi 40 - 100°C, s velice variabilními koncentracemi F 0,2 – 60 mg/l. Teploty mělkých vrtů dosahují podobných hodnot jako prameny. Hluboké vrty 1445 - 2200 m mají teplotu mezi 124-360°C. Gizaw (1996) ve své práci píše, že vysoké koncentrace HCO_3 a Na souvisí s jílovými minerály, zvláště pokud má roztok vysokou iontovou sílu. Také uvádí na základě práce Hema (1970), že F se vyskytuje ve vyvřelých horninách celosvětově v koncentracích 715 mg/kg v porovnání s průměrnými koncentracemi Cl 305 mg/kg, zatímco v mořské vodě jsou koncentrace F 1,3 mg/l a Cl 19 000 mg/l. Vulkanické horniny východoafrického riftu mají vyšší koncentrace F než analogické horniny jinde ve světě. Faktory ovlivňující koncentrace F v podzemních termálních vodách jsou: typ horniny, typ předešlé hydrotermální alterace, porozita hornin, teplota interakce mezi vodou a horninou, koncentrace Ca iontů ve vodě a pH vody (Mahon, a další, 1982). Pravděpodobnými zdroji F v místní oblasti jsou slídy, amfiboly a pyroxeny,

kteřé mohou obsahovat F díky substituci za hydroxylovou skupinu. Nízké koncentrace Ca a vysoké koncentrace F jsou také podpořeny nízkou salinitou, vysokým podílem CO₂ a vysokou teplotou (Ellis, 1979). Gizaw (1996) ve své práci také stanovoval, jaké procento F ve vodách pochází z magmatických fluid a jaké ze zvětrávání horninotvorných minerálů. Zjistili, že pouze 23% F pochází z magmatických fluid. Rovněž píše, že Ca je vysrážen v podobě kalcitu nebo epidotu, a proto nemůže fixovat ionty F vysrážením fluoritu.

Geochemií a jakostí vod v etiopském riftovém údolí se také zabýval Rango a kol. (2010). Důraz kladli zejména na zjištění původu F a As. Rovněž se zabývali zdravotními riziky s těmito prvky spjatými. Zdrojem těchto prvků podle nich je kyselý vulkanický materiál, který je velice reaktivní a na tyto prvky bohatý. Dalším zdrojem může být dle nich denitrifikované vulkanické sklo.

Dalšími autory, kteří se zabývali vodami spojenými s východoafrickým riftem v jeho etiopské části byli Reimann et al. (2003). Autoři analyzovali 138 vzorků vod odebraných z pramenů, mělkých i hlubokých vrtů, na kterých analyzovali 70 parametrů. Cíle bylo zjistit, které další prvky kromě známého F by mohly působit zdravotní problémy obyvatelům v okolí východoafrického riftu. Také zde popisují účinné a jednoduché metody na odstranění F z vody – reakce s rozbitou keramikou, tropickou hlínou, a nebo se spálenými rybími kostmi.

2.1.2 Austrálie

Brugger et al. (2005) se věnuje hydrotermální oblasti na jihu Austrálie vázané na zlom Paralana. Stejně jako v oblasti benešovsko-ústecké synklinály jsou tyto vody meteorického původu, jejich teplota ale dosahuje vyšších hodnot, až 57°C. Na vznik místních termálních vod má vliv vysoký tepelný tok, který je způsobený vysokými koncentracemi radioaktivních prvků v horninovém prostředí. Dlouhotrvající hydrotermální aktivita vedla ke vzniku křemičitých sintrů a uranových brekcií v terciérních sedimentech. Stejně jako termy v ČKP místní vody obsahují vyšší koncentrace F (5 mg/l). Velký rozdíl v porovnání s ústeckou

oblastí je v tom, že hydrotermální systém v Paralana není spojený vulkanickou aktivitou současnou ani minulou. Prameny obsahují kromě F také Ba, Mo. Původ těchto prvků Elburg et al. (2003) vidí v granitu (British Emire) starém ~440 Ma. Radioaktivní rozpad vede k posílení lokálního geotermálního gradientu.

2.1.3 Indie

Ústecké oblasti je podobná oblast Bekreswar ve východní Indii. V oblasti Bekreswar se v rulových horninách vyskytují alkalické termální prameny, které dosahují teploty 45 až 71°C (Majumdar, a další, 2009). Tyto prameny jsou většinou geochemického typu Na-Cl-SO₄ s vysokými koncentracemi SiO₂ a F. Okolní podzemní vody v oblasti jsou oproti tomu typu Ca-HCO₃. Majumdar, a další (2009) odhadují, že teplota zdrojového rezervoáru těchto termálních vod je 100±5°C a že je tento rezervoár uložen v hloubce okolo 1 km. Charakteristickým rysem této oblasti je, že dochází k míšení těchto termálních vod s již zmiňovanými prostými vodami typu Ca-HCO₃. Majumdar, a další (2009) ve svém článku hodnotí míru tohoto míšení. Geotermální území v Bekreswaru je vázáno na východní část rozsáhlé riftové zóny (SONATA), která se táhne od západu k východu celou centrální Indii, viz Obr. 2.1. Celková mineralizace bekreswarských termálních pramenů je nižší než u ústeckých termálních vod, pohybuje se okolo 400 mg/l. Koncentrace F je však obdobná okolo 10 mg/l. Koncentrace většina ostatních iontů jsou již vzhledem k nižší celkové mineralizaci nižší než u ústeckých termálních vod. Koncentrace Cl iontů jsou okolo 90 mg/l, Na 110 mg/l, SO₄ 28 mg/l a HCO₃ 68 mg/l. Daleko vyšší než v ústecké oblasti jsou však koncentrace SiO₂, které se pohybuje v rozmezí 68 - 72 mg/l, což jsou koncentrace více než třikrát vyšší než v oblasti Ústí nad Labem. Koncentrace F v termálních pramenech je dle autorů Ellis, a další (1964) a Nordstrom, a další (1977) řízena zvýšenou rozpustností fluoritu v alkalických termálních vodách bohatých na SiO₂, stejně jako nízkou dostupností rozpuštěného Ca.

2.1.4 Jižní Korea

V jihovýchodní části Jižní Koree v oblasti Peninsula cca 10% vrtů využívaných pro zásobování pitnou vodou překračuje zdravotně nezávadné koncentrace F (1,5 mg/l) (Kim, a

další, 2005). Místní vody bohaté F jsou vázány zejména na hlavní zlomové linie, zlom Yangsan (viz Obr. 2.1), které jsou v kontaktu s F-bohatými granity. Fluoridové vody jsou hluboko cirkulující paleovody, které mohly delší dobu reagovat s granitickými horninami. Koncentrace F ve vodách kontinuálně vzrůstají i po tom, co tyto vody dosáhnou rovnováhy s fluoritem (CaF_2). Je to způsobenou snížením koncentrací Ca v těchto vodách vlivem srážení CaCO_3 . Na korejském venkově se dříve využívaly mělké studny, které ale byly často znečištěny. Proto místní města začala budovat veřejné vrty větších hloubek 70 až 200 m. V rámci pravidelných monitoringů se zjistilo, že několik veřejných vrtů je kontaminováno fluoridy. Z analýzy velkého množství dat Kim, a další (2005) určili několik faktorů, které mají vliv na vysoké koncentrace F v podzemní vodě. Důležitým faktorem je pozice vrtů vzhledem k významným zlomům, čím blíže významné zlomové struktury, tím vyšší koncentrace F. Dalším důležitým faktorem je stáří vod. Zdrojem F v oblasti je pozdně křídový až raně terciární alkalický granit. Minerály s nejvyšším obsahem F v tomto granitu jsou biotity a amfibolity, obsahující 1,4 až 1,589 váhových % F. Bylo zjištěno, že pokud jsou dva vrty situované v tomto granitu, tak vyšší koncentrace F budou ve vrtu, který současně leží v zlomové zóně. Proti tomu není koncentrace F závislá na hloubce vrtů. Obsah F závisí jen na jejich lokaci. Dále porovnávali vztah mezi stabilními izotopy a koncentrací F. Izotopy analyzovaly u 55 vzorků vody. Zjistili, že izotopově těžší, z hlediska izotopů D a O, jsou podzemní vody s nižšími koncentracemi F a naopak. Rovněž zjistily, že k výstupu podzemních vod bohatých F dochází spíše na úzkých zlomových liniích, kde je vyšší tlak, na širších zlomových liniích, kde díky nižšímu tlaku dochází spíše k sestupu nedávno infiltrovaných povrchových vod do hloubky (Kim, a další, 2005).

V dalším článku, který se zabývá F bohatými podzemními vodami v Jižní Korei, (Chae, a další, 2007) se zaměřují na obecné geologické a geochemické faktory, které řídí koncentrace F v podzemních vodách. Ve své práci hodnotili analýzy 377 vzorků vod, zejména z vrtů. Hloubka zkoumaných vrtů se pohybovala v rozmezí 362 až 886 m a jejich teplota v rozmezí od 27 do 37°C. Jednotlivé vrty rozdělili do skupin na základě typu hornin – metamorfni horniny, granitoidy, sedimentární horniny, atd. Zjištěné rozdíly mezi jednotlivými typy hornin nebyly významné. Podle Pertti a Backmana (1995), granitoidy obecně obsahují 0,05 – 0,14 váhových % F, mnohem více než ostatní typy hornin 0,01 - 0,05 váhových %. Dříve se soudilo, že dominantním zdrojem F ve vodě je fluorit, ale jeho rozpustnost ve vodě velice

nížká a proces je to velice pomalý. Pravděpodobnějším zdrojem F mohou být fosforečnany, apatity. Ale této možnosti neodpovídají koncentrace PO_4 , jenž by byly ve vodách rovněž zvýšené. Pravděpodobný zdroj F je proto jiný. F ionty mohou substituovat za OH^- ionty v minerálech, jako jsou slídy, amfiboly, chlority a turmalíny (Rankama, a další, 1946; Nordstrom, a další, 1989; Li, a další, 2003) díky jejich podobnému iontovému poloměru ($\text{F}^- = 1.23\text{--}1.36\text{Å}$, $\text{OH}^- = 1.37\text{--}1.40\text{ Å}$) (Evans, 1995; Brownslow, 1996). Zvláště biotit a amfiboly jsou hlavní minerály granitoidů a metamorfních hornin. Pozitivní korelace F a SiO_2 stejně jako mezi F a Na ionty také podporuje silikátový původ F. Chae, a další (2007) také uvádějí, že nejvyšší koncentrace F jsou v podzemních vodách geochemického typu Na-HCO_3 (průměr 7,5 mg/l F) a nejnižší ve vodách typu Ca-HCO_3 (1,5 mg/l F).

V článku Koh, a další (2008) se autoři zabývají vznikem termálních vod vyskytujících se jižně od Soulu u zlomu Angsung v oblasti Jungwon (Obr. 2.1). V této lokalitě se vyskytují dva typy termálních vod – vody bohaté CO_2 a vody alkalické. Termální vody bohaté CO_2 jsou typu Ca-(Na)-HCO_3 s celkovou koncentrací až 3,3 g/l s koncentracemi F maximálně 4,8 mg/l a teplotami okolo 30°C. Alkalický typ termálních vod je typu Na-HCO_3 s celkovými koncentracemi okolo 250 mg/l, ale s koncentracemi F dosahujícími hodnot až 14,1 mg/l a teplotami okolo 25°C. Koh, a další (2008) uvádí, že zdrojem F iontů je biotit z křídového granitu. Tento názor je založen na vyluhovacím experimentu, který na místním granitu provedl Tsusue et al. (1981). Po 200 h experimentu získali výluh s koncentracemi F vyššími než 6 mg/l. CO_2 bohaté termy s nižšími koncentracemi F jsou přesycené vzhledem k fluoritu, zatímco alkalické termální vody s vysokými koncentracemi F jsou vzhledem k fluoritu slabě nenasycené. Koh, a další (2008) vidí příčinu nižších koncentrací F u CO_2 bohatých term v tom, že v těchto termálních vodách se snižují koncentrace F srážením fluoritu vlivem vzrůstajících koncentrací Ca. V další části se autoři zabývají původem CO_2 . Nízké hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ dle nich ukazují na magmatický původ CO_2 v CO_2 bohatých termách. Jelikož v jižní Korei není známá nedávná magmatická aktivita, vysvětlují zvýšený tok CO_2 starou magmatickou aktivitou, při které došlo k uvěznění starých plynů v podpovrchových vrstvách a v současné době dochází k jejich uvolňování.

2.1.5 USA

Oblastí, kde jsou velice hojná baryt-fluoritová ložiska, je okolí riftu Rio Grande. Touto oblastí se ve svém článku, hlavně v souvislosti s dalším hydrotermálním minerálem jarositem, zabývali Lueth, a další. (2005). Tato ložiska jsou spojena s termální podzemní vodou, která zde dosahuje teplot 30 až 70°C, s koncentracemi Na až 1150 mg/l a koncentracemi F dosahují hodnot až 14,8 mg/l. Koncentrace síranů se u místních termálních vod pohybují v rozpětí od 33 do 979 mg/l s průměrem okolo 223 mg/l, zatímco koncentrace Cl se pohybují od 20 do 1685 mg/l. Za zdroj S v místních termách považují permské evapority uložené v riftu. Permské evapority v západních USA mají hodnotu $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ $12 \pm 2\text{‰}$ CDT (Claypool, a další, 1980). Termální vody, které formovaly baryt-fluoritová ložiska, jsou, dle autorů, velice podobné současným termálním vodám v oblasti. Místní termální vody jsou kombinací meteorický vod z hor a permských solanek z riftu. Přímo uvádí, že termální vody díky riftu jsou schopny čerpat podložní permské solanky, protože díky riftu jsou tyto solanky přístupné. Zdrojem F je dle autorů HF, který se zde vyskytuje v souvislosti se znovu obnovenou riftovou aktivitou.

2.1.6 Fluoridace a zdravotní dopady vysokých koncentrací F

V malé míře F ve vodě není škodlivý, naopak je prospěšný. F v nižších koncentracích je účinnou prevencí proti zubnímu kazu. V řadě zemí se proto prováděla fluoridace s cílem snížit kazivost zubů v populaci a tím snížit náklady na stomatologickou péči. Fluoridace se prováděla přidáváním F do pitné vody určené pro veřejné zásobování do koncentrace 1,5 mg F na litr vody. Vlivem fluoridace se dosáhlo snížení kazivosti o 40 – 50%. Fluoridace se určitou dobu prováděla i v České republice. První pokusy s ní byly provedeny v roce 1958 v Táboře a Brně, jako kontrolní město byl použit Písek. Po šestiletém experimentu se fluoridace začala používat ve větším měřítku. Přibližně 10% obyvatel ČR v 30 lokalitách bylo v 70. a 80. letech 20. století zásobeno fluoridizovanou pitnou vodou. S fluoridací se v ČR přestalo v letech 1988 - 1993 z důvodu finanční a technologické náročnosti.

Jiná situace je pokud koncentrace F jsou příliš vysoké, dle WHO (2006) vyšší než 1,5

mg/l. Což je případ východoafrického riftu, oblasti v okolí Grand Canyonu, ale i termálních vod v Ústí nad Labem. Jeho vysoké koncentrace jsou při dlouhodobém používání takovýchto vod příčinou nemocí, jako jsou zubní a kostní fluorózy. Zubní fluoróza vzniká již při koncentracích nad 1,5 mg/l, kostní fluoróza vzniká při koncentracích nad 4 mg/l.

Zubní fluoróza se v počátečních stádiích projevuje skvrnami na zubní sklovině, při pokračujícím konzumaci vody s vysokými koncentracemi F dochází až k rozpadu zubu.

Kostní fluoróza se projevuje remodelací kostí, vznikem osteosklerózy a také odvápněním kostí.

Řada vědců se věnuje výzkumu metod, jak snadno eliminovat F ve vodě, což je podstatné zejména v chudých oblastech okolo východoafrického riftu a v Indii, kde lidé nemají možnost jiného zásobování pitnou vodou (Bhargava, a další, 1992; Dieye, a další, 1994; Dunckley, a další, 1961; Hauge, a další, 1994; Jinadasa, a další, 1991; Killedar, a další, 1993; Padmasiri, a další, 1995; Qianjie, a další, 1992; Zevenbergen, a další, 1996).

2.2 Minerální podzemní vody v oblasti oháreckého riftu

Podzemních vod, které se mohou označit jako minerální, je v oblasti ohárecké riftu celá řada. Pro ucelenou představu o této struktuře, na kterou jsou navázány ústecké termální vody, zde budou uvedeny nejznámější z nich. Větší prostor bude věnován minerálním vodám v Bílině a také v Teplicích, které již od objevení termálních vod v Ústí nad Labem byly, vzhledem k podobnému chemickému složení, s nimi dávány do vzájemné souvislosti.



Obr. 2.2: Lokalizace významných lázeňských měst a Ústí nad Labem v oblasti oháreckého riftu.

Ohárecký rift patří mezi největší evropské riftové systémy. Vznikl jako reakce na alpinské vrásnění v pozdně křídovém až kenozoickém období. Ohárecký rift, jehož součástí je podkrušnohorský zlom, je struktura 100 – 150 km dlouhá a 10 - 20 km široká. Po celé délce této struktury se na řadě míst, zvláště na kříženích s příčnými zlomy, vyskytují minerální vody. Příčinou zvýšeného výskytu minerálních vod zejména uhličitánového typu je úzký vztah oháreckého riftu k intradeskovému alkalickému vulkanismu (Ulrych, a další, 2001), s kterým se pojí výstup juvenilního CO₂ (Pačes, a další, 2001; Weinlich, a další, 1999; Weise, a další, 2001). Juvenilní CO₂ vzniká odplyněním magmatu ve svrchním plášti odkud se po hlubokých zlomech dostává k povrchu do podzemních vod (Weinlich, a další, 1999).

Také asi nejznámější české lázeňské město leží na této struktuře – Karlovy Vary. Další významné zdroje minerálních vod, které jsou navázány na ohárecký rift se nacházející v těchto městech (od západu k východ): Františkovy Lázně, Mariánské Lázně, Bílina, Teplice. Z Obr. 2.2 je patrné rozmístění těchto lázeňských měst podél oháreckého riftu.

Následující část této kapitoly je rozdělena do podkapitol podle výše vyjmenovaných lázeňských měst a v každé této podkapitole jsou stručně z geochemického hlediska charakterizovány místní minerální zdroje. V Tab. 2.2 je uvedeno chemické, případně izotopové složení typického zástupce dané lokality.

Tab. 2.2: Chemické a izotopové složení vybraných minerálních vod v oháreckém riftu.

		Františkovy Lázně p. Glauber IV	Jindřichov HV-18c	Mariánské Lázně Křížový p.	Karlovy Vary Vřídlo II	Bílina BJ-6	Teplice Pravřídlo		
Zdroj		Suchý (1957)	Pačes (1981)	Pačes (2004)	Macháček (1964)	Jezerský (1985)	1967*	1992*	2002*
T	°C	13,4	20	7	73	16	41,2	39	38,5
pH		8	7,5	6,11	6,6	7	7,5	7,5	-
CO ₂	mg/l	1191	-	2900	375	1991	68,2	105,2	78
Ca	mg/l	482	455	148	129	134,3	29	43,67	40,07
Mg	mg/l	129,8	278	93	44	76,6	18	6,14	6,49
Na	mg/l	6479	47040	2600	1713	1840	286	237,2	211,6
K	mg/l	136,7	288	46	118	83,1	16,2	11,25	10,58
Fe	mg/l	8,5	83	28,4	1	1,09	0,3	0,01	0,015
Mn	mg/l	0,13	1,5	0,58	0,16	0,07	0,02	0,003	0,002
Li	mg/l	54	33	5	3,1	3,98	-	0,31	0,382
HCO ₃ ⁻	mg/l	3284	1400	2770	2152	4594,7	558	536	502
SO ₄ ²⁻	mg/l	9853	54200	2950	1702	598	141	169	132,6
Cl ⁻	mg/l	2456	28700	858	618	237,6	54	45,18	50,8
F ⁻	mg/l	-	1,2	0,3	6,2	4,8	13	6,78	5,74
SiO ₂	mg/l	52,1	16	76	71,1	43	-	44,2	47,5
TDS	g/l	22,9	133	10,8	6,6	7,6	1,1	1,1	1,0
Zdroj		Pačes (2004)	Pačes (2004)	Pačes (2004)	Pačes (2004)		Pačes (2004)		
δD (SMOW)	‰		-55	-66,4	-69		-69,2		
δ ¹⁸ O (SMOW)	‰	-10,3	-10,4	-10,51	-9,6		-9,84		
δ ¹³ C (PDB)	‰	-3,4		-2,5	-6,3		-5,3		
δ ³⁴ S(SO ₄ ²⁻) (CDT)	‰	6,2	6,4	6,4	6,3				
δ ¹⁸ O(SO ₄ ²⁻) (SMOW)	‰	6,1	6,7	5,1	6				

* data z lázní Teplice v Čechách

Na základě velice podobných hodnot $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ v minerálních vodách ve Františkových Lázních, Mariánských Lázních a Karlových Varech byl pro tyto vody odvozen stejný zdroj S a stejný způsob vzniku. Zdrojem S pro tyto vody jsou dle Pačese a Šmejkal (Pačes, a další, 2004; Šmejkal, a další, 1992; Pačes, a další, 1981) terciární solanky, což mimo jiné dokazuje solanka ve vrt HV-18c s podobnými hodnotami $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$. Podrobněji bude vznik těchto vod popsán v Kapitole 3.1.3.1 o terciárních solankách.

2.2.1 Františkovy Lázně

Františkovy Lázně vzhledem k ústecké oblasti leží na opačném jihozápadním konci oháreckého riftu. Na konci, který vykazuje větší vulkanickou aktivitu (vyšší produkci CO₂), což je patrné i z daleko vyšší celkové mineralizace místních zdrojů oproti zdrojům ústeckým.

Nejvýznamnější zdroj minerální vody ve Františkových Lázních Glauber IV. je chemického typu Na-SO₄-HCO₃-Cl s maximální mineralizací v oblasti 23 g/l, viz Tab. 2.2. Všechny zdroje uhličitanové minerální vody v oblasti se vyznačují vysokými obsahy Fe a SiO₂ a teplotami jen okolo 12°C. Jednotlivé prameny minerálních vod se od sebe značně liší jak celkovou mineralizací, obsahem volného CO₂ tak i poměry jednotlivých iontů. Obsahy iontů Na a SO₄ vzrůstají se vzrůstajícím pH. Ostatní ionty jako Ca, Fe a SiO₂ proporcionálně k obsahům hlavních iontů Na a SO₄ se vzrůstajícím pH nevzrůstají. Tento fakt ukazuje na pravděpodobné srážení sekundárních minerálů (např. kalcitu a limonitu).

2.2.1.1 Vrt HV-18c

Nedaleko od Františkových Lázních u obce Jindřichov byl v rámci hydrogeologického průzkumu chebské pánve vyhlouben vrt HV-18c za účelem prokázání nemožnosti výstupu CO₂ z podloží v této části pánve. Tento předpoklad jím byl prokázán, ale navíc byla v hloubce 600 m objevena solanka s koncentrací 132 g/l (viz Tab. 2.2.) Svým chemickým typem se podobá vodám, které se vyskytují v jezerech východoafrického riftu (Pačes, a další, 1981). Pačes, a další (1981) tvrdí, že tato solanka pravděpodobně nebude endogenního hydrotermálního původu. Soudí tak na základě její nerovnováhy vzhledem k Si. Také uvádí (Pačes, a další, 1981), že vzhledem k tomu, že v solance je stabilnější albit a ortoklas než jílové minerály, nepochází ionty Na a K s největší pravděpodobností z hydrolyzy podložních svorů a že je tedy původ těchto iontů alochtonní vzhledem k podloží. Na základě chemických rovnováh, vypočtené teploty vzniku solanky jsou blízké povrchové teplotě. I tato skutečnost podporuje teorii vzniku solanky v terciárním bezodtokém jezeře (Pačes, a další, 1981). Z riftového jezera pak evaporací zkoncentrovaná solanka zasákla do podloží puklinami ve dně. Vzniklý podzemní rezervoár slané vody zůstal izolovaný od současné cirkulace podzemních vod.

2.2.2 Mariánské Lázně

Mariánské Lázně podobně jako Františkovy Lázně leží na jihozápadním konci oháreckého riftu, ale oproti Františkovým Lázním leží jižně od riftové struktury (viz. Obr. 2.2). Místní prameny vystupují v blízkosti mariánskolázeňské zlomové struktury, která se na severozápadě kříží s oháreckým riftem.

Chemické složení místních minerálních vod je podobně jako u zdrojů ve Františkových

Lázních velice pestré. Je možné vymezit 3 hlavní geochemické typy: Na-SO₄-HCO₃-Cl (TDS okolo 10 g/l), Na-HCO₃-SO₄-Cl (TDS okolo 3 g/l) a Ca-Mg-HCO₃ (TDS okolo 2 g/l). Podobně jako ve Františkových Lázních nejvyšších celkových mineralizací dosahuje typ Na-SO₄-HCO₃-Cl. Teplota minerálek se pohybuje mezi 7 a 11°C, obsah volného CO₂ je až 3,2 g/l, a koncentrace Fe je až 40 mg/l.

2.2.3 Karlovy Vary

Více východně blíže k Ústí nad Labem se vyskytují minerální prameny v Karlových Varech.

Výskyt CO₂ bohatých minerálních pramenů v Karlových Varech je omezen jen na úzkou oblast v okolí řeky Teplé. Minerální vody v Karlových Varech jsou nejteplejšími minerálkami v celém Českém masívu a dosahují teploty až 73°C (Vřídlo). Prameny mají jednotný hydrogeochemický typ Na-HCO₃-SO₄-Cl s mineralizací pohybující se okolo 6 g/l a koncentrací F 6 mg/l.

2.2.4 Bílina

Bílina je po Teplicích druhé nejbližší ležící místo od Ústí nad Labem, kde se vyskytují a doposud jímají minerální podzemní vody. Místní minerální vody vykazují dokonce vyšší obsah rozpuštěných látek než Vřídlo v Karlových Varech, viz Tab. 2.2. Minerální prameny v Bílině jsou známé již od 16. století. Největšího rozmachu bílinská kyselka zaznamenala na přelomu 19. a 20. století, kdy byla vyvážena do celého světa, např. i do Brazílie.

Bílinská kyselka je v současnosti jímána vrtem BJ-6, který v roce 1984 nahradil stávající vrty V-1 a V-3. Důvodem jejich nahrazení byla zhoršující se kvalita minerální vody. Od roku 1963, kdy byla zahájena intenzivní exploatace, došlo k roku 1981 k poklesu celkové mineralizace a obsahu Na a HCO₃ iontů o 40% (Ježerský, 1985) a podle zjištění příčinou byl kontakt s vodou mělkého oběhu. Vrtem BJ-6 je jímána minerální voda chemického typu Na-HCO₃ s celkovou mineralizací 7,621 g/l, která není ve východní části oháreckého riftu běžná.

2.2.5 Teplice

Teplickými termálními vodám bude věnován větší prostor a nejen v této kapitole. Je to s ohledem na jejich blízkost k ústeckým termálními vodám jak geografickou, tak zejména geochemickou, což často vedlo otázce o jejich vzájemné propojenosti. V této kapitole bude věnován prostor zejména historii využívání termálních vod na Teplicku. V dalších kapitolách bude popsána geologie této oblasti a zejména místní termální vody budou charakterizovány po stránce chemické a izotopové. Také my se dotkneme otázky vzájemné souvislosti termálních vod v těchto oblastech vzhledem k novým datům.

Prameny v okolí Teplic jsou známé po velice dlouhou dobu, od roku 762 a sláva místních lázní byla dokonce větší než lázní v Karlových Varech. Nejznámějším pramenem této oblasti je bezesporu Pravřídlo, dalšími významnými prameny jsou pak prameny Horský a Obří. Úpadek lázní je spojený s rozvojem báňské činnosti v Podkrušnohoří v první polovině 19. století. Devastace pramenů vlivem těžby hnědého uhlí nebyla nejprve zřejmá, jelikož k ní docházelo postupně. Zlom nastal roku 1879, kdy došlo k obrovskému průvalu na dole Döllinger u Duchcova (7 km od Teplic). V prvních minutách proudila do dolu podzemní voda s vydatností 33 m³/s. Za 64 hodin na to došlo k zaklesnutí pramenů v Teplicích. Čímž se ukázala, do té doby netušená, hydraulická souvislost. Okamžitě nastaly sanační práce. V Teplicích spočívaly ve vyhloubení šachty v místech Pravřídla, kterou byla hladina Pravřídla zastížena, a činnost lázní tak nemusela být zastavena. Důl Döllinger byl zavřen, ale došlo k dalším průvalům na jiných dolech (Viktorin, Gizela), které sice měly menší dopady, ale i tak došlo mezi lázněmi a tehdejším vlastníkem dolů roku 1895 k domluvě o udržování stabilní hladiny podzemní vody kontinuálním čerpáním. Toto čerpání trvalo až do roku 1982. Tento systém ochrany byl po velmi dlouhou vyhovující pro obě strany, ale na lázeňských pramenech byl zaznamenáván pomalý pokles teploty. V 50. až 70. letech 20. století došlo k obrovskému rozvoji povrchové těžby. Lom Velká Barbora měl přetěžit sloj mezi Duchcovem a Osekem. To by znamenalo výrazné ohrožení relativně mělce založených termálních vod v Teplicích. S ohledem na zachování lázní byl na začátku 60. let 20. století realizován rozsáhlý geologický a hydrogeologický průzkum, který si kladl za cíl vymezit nová ochranná pásma místo původních z roku 1959. Výsledky průzkumu však nebyly plně akceptovány. Významnějším krokem k ochraně teplických lázní bylo vyhloubení nového vrtu, který měl jímat podzemní vodu skupiny Pravřídla. Tento nový vrt navržený Hyniem byl vyhlouben roku 1972. Vrtem s označením TP-28 o hloubce 1000 m byl získán zdroj chemického typu Na-HCO₃

s teplotou 45,7°C a s vydatností 20 l/s. Ale i tak bylo nadále k balneologickým účelům využíváno především Pravřídlo. S ustáleným režimem termálních vod, zajištěným čerpáním, však neskončila jejich postupná kvalitativní devastace. Na Pravřídle byl pozorován kontinuální pokles teploty i změny v chemickém složení. Tyto změny ukazovaly na míšení termální vody s vodou mělkého oběhu. Postupem času se teplota Pravřídla stala tak nízkou, že voda již sama o sobě nebyla použitelná pro balneologické účely. Naštěstí zde byl vrt TP-28 se stabilní teplotou, jehož vodu bylo možné přimíchávat do Pravřídla. Problém klesající teploty Pravřídla byl vyřešen až roku 2000 jeho sanací, kdy byl zatěsněn přítok mělce cirkulující podzemní vody a pozice čerpadel byla umístěna přímo k výstupní puklině termální vody. Pozitivní změny na teploty byly téměř okamžitě patrné. Mezi roky 2000 a 2007 došlo k nárůstu teploty o 7°C (na 41°C)

Tento rozsáhlý úvod naznačuje, z jakého důvodu zde byly obavy z možného propojení teplických a ústeckých termálních vod.



Obr. 2.3: Původní místo vývěru Pravřídla

Termální vody na Teplicku jsou typu Na-HCO₃ s zvýšeným obsahem F. V Tab. 2.1 na začátku kapitoly jsou uvedeny analýzy Pravřídla ze tří různých roků 1967, 1992, respektive 2002. S ohledem na historii popsanou výše je zajímavé tyto analýzy mezi sebou porovnat. Analýza z roku 2002 je dva roky po sanačním zásahu, ale teplota Pravřídla stále není ani na úrovni roku 1992. Zato již v této analýze je patrná změna chemismu způsobená zatěsněním

přítoku podzemní vody mělkého oběhu, která je v oblasti typu Ca-SO₄. Koncentrace Ca v roce 1992 byly vyšší než v roce 1967, zato v roce 2002 se koncentrace vzhledem k roku 1992 snížila, stejný trend je i u síranových iontů.

2.3 Minerální podzemní vody ČKP

Jelikož ústecké termální vody jsou jímány z bazálního křídového kolektoru ČKP není bezpředmětné se také zmínit o zdrojích minerálních vod, které se vyskytují v české křídové pánvi.

V oblasti české křídové pánve vzhledem k její litologii nejsou minerální vody běžným jevem jako v oblasti oháreckého riftu. Skutečně významným lázeňským místem jsou v ČKP asi pouze Poděbrady.

Minerální vody v ČKP je možné rozdělit do tří základních typů: minerální vody uhličitanové, permokarbonské solanky (někdy syčené CO₂) v bazálních křídových kolektorech a vody síranové (hořké) ve svrchních křídových kolektorech.

Podzemní vody s mineralizací nad 1 g/l se hojněji objevují v nejspodnějších částech vrstevního sledu v bazálním kolektoru v místech, kde v jeho plodloží leží permokarbonské sedimenty a dochází zde k míšení křídových podzemních vod s permokarbonskými. Jak bude podrobněji popsáno dále v Kapitola 3. Permokarbonské sedimenty v podloží křídových sedimentů obsahují silně mineralizované relikty podzemních vod, které mohou být v nejhloběji zakleslých polohách až typu Na-Cl (např. v oblasti Litoměřice – Sláný, kde jsou známy koncentrace až okolo 60 g/l). V méně zakleslých partiích jsou tyto vody různou měrou ředěny vodami mělkého oběhu.

Nejblíže od Ústí nad Labem byla tato solanka v podloží ČKP navrtána v Brňanech jižně od Litoměřic. Vrtem Br-1 v úseku 928 – 990 m pod terénem byla zachycena solanka o celkové mineralizaci 57,5 g/l, viz Tab. 2.3.



Obr. 2.4: Zdroje minerálních vod v oblasti české křídové pánve

Kyselky nejsou vázány na určitý typ sedimentární výplně. Podmínkou jejich vzniku je vhodná struktura, zejména přítomnost hluboko sahajících zlomů, umožňujících přívod hlubinného CO₂. Hlubinné zlomy neumožňují výstup CO₂ v celé délce svého průběhu, ale jen v určitých úsecích, zpravidla v místech křížen s příčnými poruchami. Nejznamějším místem v ČKP, kde se vyskytují kyselky je oblast okolo lázní Poděbrady. Minerální vody této oblasti jsou podrobněji popsány v následující podkapitole. Chemické složení vody jednoho z místních zdrojů minerální vody je uvedeno v Tab. 2.3.

Posledním typem minerálních vod, které se vyskytují v ČKP jsou síranové minerální vody. Tento typ vod je vázán pouze na svrchní části sedimentární výplně. V pásmu navětrání slínovcových vrstev dochází na Mostecku a Lounsku díky příznivým mineralogickým (přítomnost pyritu a Mg.-Ca karbonátů) a klimatickým podmínkám (vysoký výpar, nižší srážky) k tvorbě hořkých vod typu Mg-SO₄ a Na-Mg-SO₄. Slínovce se vyznačují velmi nízkou propustností, proto je oběh podzemní vody vázán jen na málo mocné pásmo podpovrchové rozpukání a navětrání a nepokračuje do hlubších zón. Srážkové vody se vsakují pouze do této relativně málo mocné zóny, kde pomocí vzdušného kyslíku oxidují pyrit obsažený v křídových slínovcích. Vznikají tak železnaté ionty a kyselina sírová. Železnaté ionty vzápětí oxidují na želízité a sráží se ve formě limonitu. Vzniklá kyselina sírová snižuje pH vody, která následně rozkládá Mg-Ca karbonáty. Při obsahu síranů nad 1,2 g/l začíná krystalovat sádrovec, což vede ke zvyšování koncentrací Mg iontů, které při minimální rychlosti proudění nejsou odplavovány. Podzemní voda se tak stále obohacuje Mg ionty.

Nejvýznamnějším a nejbližším místem od Ústí nad Labem, kde se jímají síranové vody

jsou Zaječice u Mostu. Minerální vody této oblasti jsou blíže popsány v samostatné kapitole, jejich chemismus je uveden v Tab. 2.3.

Tab. 2.3: Chemické složení vybraných minerálních vod v ČKP.

	Poděbrady		Břnany	Zaječice
		BJ-10	Br-1	
Zdroj		1969 (Kačura, 1980)	1967 (Kačura, 1980)	Kačura (1980)
T	°C	9,6	16	-
pH		6,3	-	-
CO ₂	mg/l	2442	-	-
Ca	mg/l	270,5	288	371,2
Mg	mg/l	103	267,8	5485,5
Na	mg/l	598,4	20456	2158,6
K	mg/l	52	560	80,9
Fe	mg/l	25,1	9,8	-
Mn	mg/l	0,58	0,62	-
Li	mg/l	1,1	8,6	-
HCO ₃ ⁻	mg/l	2181	5462	1090,3
SO ₄ ²⁻	mg/l	88,4	25,1	23828
Cl ⁻	mg/l	464,5	30072	358,5
F ⁻	mg/l	-	0,67	-
SiO ₂	mg/l	10	24,6	-
TDS	g/l	3,8	57,7	36

2.3.1 Poděbrady

Poděbradské minerální vody tvoří součást rozsáhlé akumulace uhličitých vod v cenomanu české křídly ohraničené Hradcem Králové a Pardubicemi, Libáním a Českým Brodem. Výskyty uhličitánových vod pravděpodobně souvisí s průběhem podkrušnohorského-ohárecké a lužicko-labské tektonické vulkanické zóny.

Poděbradská zřidelní struktura se rozkládá na území o velikosti 900 km². Místní minerální vody jsou studené, slabě mineralizované, smíšeného typu. K sycení CO₂ dochází převážně v sedimentech cenomanu. Úlohu přírodních cest CO₂ z krystalického podloží pánve mají zřejmě zlomy jak SZ-JV, tak i zlomy příčné SSV-JJZ orientace.

K objevení uhličitých minerálních vod došlo zcela náhodně při hledání zdroje pitné vody pro město Poděbrady. K jejímu objevení došlo v roce 1905 a již v roce 1907 byly založeny lázně. V současné době se k lázeňským účelům využívají tři vrty z roku 1970 BJ-10, BJ-11 a BJ-12.

2.3.2 Zaječice (u Mostu)

První zmínky o hořké minerální vodě s projímavými účinky v Zaječicích jsou z konce 18. století, kdy se rovněž začala plnit do lahví.

Hořká minerální voda typu Mg-Na-SO₄ je jímána větším počtem mělkých studní hlubokých okolo 10 m. Postupem doby docházelo na některých studních ke snižování celkové mineralizace, a proto byly staré studny opuštěny a vyhloubeny nové. Jejich počet se během doby měnil. V roce 1955 bylo využíváno 12 studní.

Voda se z jímacích studní svádí násoskou do sběrné studny, odkud se přečerpává do akumulární nádrže, z níž se periodicky odebírá do cisterny a odváží k plnění do Bíliny. Ještě v 60. letech se surová voda zahušťovala odpařováním na vyhřívaných pánvích a vyprodukovaný „louh“ se transportoval do bílinské plnárny, kde se upravoval na normovanou koncentraci 36 g/l a plnil do lahví (Kačura, 1980).

2.4 Historie zkoumání termálních vod v Ústí nad Labem

Výskyty termálních vod v české křídové pánvi v oblasti Ústím nad Labem a Děčína byly poprvé zaznamenány na přelomu 19. a 20. století. První vrty, které zastihly termy, byly provedeny v Bystranech jihovýchodně od Teplíc (1888, 1897), později následovaly vrty ve Vilsnici jižně od Děčína (1906), v Děčíně (1911-1912) a v Ústí nad Labem (1911-1932).

První písemné zmínky o termálních vodách v Ústí nad Labem vznikly bezprostředně po jejich objevení. Tyto první práce zkoumaly rozdílnost výtlačných úrovní term, jejich vydatnost a samozřejmě genezi. S tím souvisely i otázky, kde je jejich infiltrační území, jaký je jejich vztah k terciárnímu vulkanismu a také jaký je jejich chemismus. Autory těchto prací byli Laube (1888), Hübsch (1908, 1912, 1931, 1936), Seemann (1912, 1913), Redlich (1930) a Müller (1936).

Hibsch (1912) se zabývá zejména různou výtlačnou úrovní navrtaných termálních vod. Seemann (1934) se ve své práci věnuje problému poklesu vydatností přelivů artézských studní. Pokles přičítá vysokým odběrům termálních vod. Müller (1936) tvrdí, že pokles vydatnosti starších vrtů může být také způsoben korozí výstroje, díky čemuž by docházelo k úniku napjaté vody do nadložních slínovců.

Seemann (1912) na základě chemických analýz vrtů v Ústí nad Labem tvrdil, že vhodné rozpukané žíly vulkanitů mohou vést termální vodu. Dále tvrdil, že termální voda na bázi křídly je směsí dvou složek, vody infiltrující na okrajích pískovců (např. u Telnice) a hlavně složky hlubinné, která z krystalinika a vulkanitů zlomovými liniemi proudí do pískovců. Chemismus vod podle něj závisí na složení terciérních vyvěřelin. Vyvěřeliny jsou dle něj také příčinou vysokých koncentrací sodíku a chloridů.

Také Müller (1930) předpokládal, že termy vznikly míšením. Za rozhodující považoval přítok z vulkanitů. Přítok z křídových sedimentů považoval za druhotný. Jako infiltrační území viděl oblast v okolí Labe. Krušné hory za infiltrační oblast odmítal. Také on si myslel, že chemismus term je dán vulkanity.

Hibsch (1931) za infiltrační území považoval České středohoří společně s Krušnými horami. Podle něj srážková voda infiltruje podél puklin do hloubky a k její akumulaci dochází v bazálním kolektoru a v jeho rulovém podloží.

Již v roce 1888, kdy byl vyhlouben první vrt jímající termální křídovou vodu v Bystranech, se autoři začali zabývat otázkou vzájemného vztahu termálních artézských vod v pískovcích a podobných teplejších minerálních pramenů v ryolitu. Znovu tato otázka byla otevřena po navrtání termy ve Střekově v roce 1930. Odborné posouzení, zda došlo k ovlivnění teplejších termálních vod, provedli Müller (1930) a Redlich (1930). Ač se jejich posudky v některých bodech různily, shodli se na tom, že k ohrožení teplejších pramenů nedošlo. Výnosem zemského úřadu v Praze byla v roce 1932 termální voda ve Střekově prohlášena za léčivý zdroj.

Hynie (1963) píše, že artézský obzor ústeckých term je rozdělen v řadu hydrologicky značně samostatných ker a že izolovanost ještě zvyšují bazaltové bariéry. Zásoby termální vody by se dle něj měly šetřit pro lázeňské účely, pro průmyslovou výrobu je dostačující povrchová voda. Na závěr tvrdí, že není vyloučeno, že nadměrný odběr v ústecké oblasti se

může projevit poklesem vydatnosti pramenů v Teplicích.

Autorem, který se věnoval termálním vodám na Ústecku dlouhé období, byla M. Hazdrová. V letech 1960 - 1969 publikovala většinou s G. Kačurou řadu map a článků o výsledcích výzkumu, který na ústecku a teplicku probíhal v rámci vymezování ochranných pásem teplických lázní. Na tomto projektu spolupracovala řada dalších geologů jako J. Čadek, J. Krásný, a M. Malkovský. Hlavní výstup tohoto projektu byl uveřejněn v roce 1964 pod názvem Řešení ochranných pásem lázní Teplice (Hazdrová, a další, 1964). Společně s vymezováním ochranných pásem teplických lázní se také zabývaly otázkou propojení teplických termálních vod s ústeckými. Za účelem objasnění této otázky, byla udělána rozsáhlá čerpací zkouška, která ovlivnění Teplic čerpáním ústeckých vrtů nepotvrdila. V práci z roku 1968 Hazdrová píše o původu mineralizace ústeckých term. Za zdroj mineralizace term považuje podložní krušnohorské ruly (Hazdrová, 1968). Nejdělněji Hazdrová popisuje ústeckou termální strukturu ve své práci z roku 1971. Zde kromě ústecké oblasti se zabývá i oblastí děčínskou. Těžištem práce je popis filtračních vlastností jednotlivých typů hornin v oblasti a výpočet množství termální vody, které by bylo možné využít. V tomto období, bylo také v okolí Ústí vyhloubeno několik vrtů v rámci regionálního hydrogeologického průzkumu. V 80. letech 20. století byla ústecká struktura zhodnocena v rámci regionální hydrogeologické syntézy ČKP (Herčík, a další, 2003). V posledních letech došlo k nahrazení původních starých a technicky nevyhovujících vrtů (ML-1, HB-1, HÚ-1) jímajících termální vod v Ústí novými (ML-2, HB-2, ULK-1). Pouze jeden vrt vznikl v daném místě jako zcela nový, UL-ZOO-1. Tyto práce ve většině případech řídila firma Aquatest (Jelínek, 2002a, 2002b, 2003, 2004; Nakládal, 1998, 2001). V posledních letech se také věnuje velká pozornost bilancí termálních vod v Ústí s ohledem na jejich trvalé využití (Datel, a další, 2000, 2004, 2008).

2.4.1 Historické zkoumání izotopového složení termálních vod na Ústecku a v jeho okolí

Izotopové složení termálních vod v Ústí nad Labem se zaměřením na radiouhlíkové datování studoval Šilar (1976, 1989, 2007). Pačes (1962, 1974), Šmejkal (1979) a Šmejkal, a další (1981) studovali iotopy O, H a S zejména ve vodách západní části Krušných hor.

Poslední izotopová data vztahující se k termálním vrtům ústecké a děčínské oblasti jsou uvedena v Jirákové, a další (2010). Jedná se o izotopové analýzy, které provedl Šilar mezi lety 1998 a 2000 viz Tab. 2.4.

Tab. 2.4: Starší izotopová data vrtů ze studované oblasti (měřena J. Šilarem, zveřejněna v Jirákové et al. (2010))

	Vzorek	Datum	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs. PDB)	^{14}C (pmc)	^3H (TU)
ÚSTÍ NAD LABEM	ML-1	30.10.1998	-	-4,5	$6,88 \pm 9,88$	< 4,17
	HV-1	29.10.1998	-	-5,9	$12,16 \pm 5,89$	< 4,17
	ULK-1	28.8.2000	-10,1	-6,54	$12,00 \pm 5,43$	$8,5 \pm 1,7$
	TH-10	23.11.2000	-10,7	-6,9	$9,03 \pm 7,23$	$11,0 \pm 1,7$
	HB-1	29.10.1998	-	-5,3	$4,75 \pm 13,95$	< 4,17
DĚČÍN	DC-1	29.8.2000	-9,4	-10,1	$8,06 \pm 7,69$	$5,9 \pm 1,7$
	DC-4	29.8.2000	-10,4	-9,26	$19,42 \pm 3,59$	$10,02 \pm 1,7$
	DC-6	29.8.2000	-10,4	-9,97	$12,09 \pm 5,32$	$7,7 \pm 1,7$
	Vilsnice	29.8.2000	-10,9	-6,38	$5,35 \pm 11,15$	$8,5 \pm 1,7$
	Alcan	30.8.2000	-11,2	-9,3	$10,93 \pm 5,89$	$8,5 \pm 2,5$
TEPLICE	TP-28	28.8.2000	-9,4	-5,93	$21,61 \pm 3,33$	$13,5 \pm 1,7$
	Pravčídlo	23.11.2000	-9,2	-7,1	$21,66 \pm 3,49$	$13,5 \pm 1,71$
TĚCHLOVICE	SK 12C	11.5.1983	-11,5	-	$22,01 \pm 3,47$	<0,3

2.5 Popis zkoumaných vrtů

V současnosti je v oblasti pouze několik pravidelně využívaných vrtů, jímajících termální vodu. V Ústí nad Labem je termální voda čerpána ze čtyř vrtů: ULK-1, HB-2, ML-2, UL-ZOO-1. V Děčíně je termální vody čerpána z pěti vrtů: Alcan, DC-1, DC-4, DC-5 a DC-6. Kromě těchto vrtů byly v této práci také využity vrty patřící do monitorovací sítě Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMU), u kterých se zpravidla dvakrát ročně odebírají kontrolní vzorky na chemické analýzy. Jeden z těchto vrtů TH-10 v Ústí nad Labem rovněž jímá termální vodu. Další dva vrty patřící do sítě ČHMU, které byly použity, leží od Děčína a Ústí proti směru proudění podzemní vody v křídových kolektorech a nejímají termální vodu. Nedaleko od infiltrační oblasti benešovsko-ústeckého zvodněného systému to byl cenomanský vrt SK-10C v Radvanci, jihozápadním směrem od tohoto vrtu nedaleko řeky Labe byl vzorkován vrt SK-12C v Těchlovicích. Kromě výše zmíněných vrtů byly také odebrány vzorky podzemní vody ze dvou termálních zdrojů v Teplicích. Jednalo se o

Pravěídlo a vrt TP-28. Více informací o vrtech je uvedeno v Tab. 2.5.

Tab. 2.5: Základní informace o použitých vrtech.

Lokalita	Typ horniny	Vrt	X	Y	Z m	Hloubka m	Rok vzniku	Otevířený interval m	T po vyvrtání °C
DĚČÍN	turonské pískovce	Alcan	-747311	-966098	131	240	1998	188-240	27
		DC-1	-746650	-965500	129	420	1977	150-399	27
		DC-4	-746911	-965405	128	473	1989	231-473	31
		DC-5	-746731	-965713	137	520	1997	440-504	25
		DC-6	-745453	-965880	142	545	1999	459-545	31
ÚSTÍ NAD LABEM	cenomanské pískovce	UL-ZOO-1	-759240	-975929	144	515	2001	400-515	31.2
		ML-2	-761402	-975927	146	390	2002	235-387	31.4
		HB-2	-759538	-980147	142	400	2003	286-400	32
		ULK-1	-762867	-975156	193	511	1998	439-511	35
		TH-10	-763721	-976443	144	500.2	1961	374-441	30
TEPLICE	ryolit	Pravěídlo	-776056	-976474	217	54.3	1835	-	49
		TP-28	-776068	-976278	217	973	1972	883-942	45.7
RADVANEČ	cenoman.p.	SK-10C	-720428	-970522	308	616	1982	559-601	14
TĚCHLOVICE	cenoman.p.	SK-12C	-748000	-974213	207	598	1982	407-527	28
BÍLINA	rula	BJ-6	-782566	-986169	231	191	1984	121-187	16

Kapitola 3

Přírodní poměry

3.1 Geologické a tektonické poměry

Termální vody v Ústí nad Labem a Děčíně jsou součástí benešovsko-ústeckého zvodněného systému, který tvoří západní část České křídové pánve (ČKP) (Herčík, a další, 2003). V této části ČKP křídové sedimenty dosahují maximálních mocností, v nejhlubších zónách více než 1000 m. Benešovsko-ústecký zvodněný systém je vůbec nejsložitější částí ČKP. Je to dáno velice pestrým litofaciálním vývojem a hlavně složitostí strukturních poměrů.

Z hlediska geochemického vývoje termálních vod v Ústí nad Labem je kromě křídových sedimentů benešovsko-ústeckého zvodněného systému, velmi podstatné podložní krušnohorské krystalinikum s intruzemi granitoidů, proto mu bude v následující kapitole věnován poměrně velký prostor. Podloží křídových sedimentů je také na řadě míst benešovsko-ústeckého systému tvořeno permokarbonskými sedimenty, jenž mohou mít také vliv na ústecké termální vody. Pro úplnost je třeba ještě poznamenat, že na jednu ze skupin termálních vod v Ústí mají pravděpodobně určitý vliv i nadložní terciární sedimenty mostecké pánve.

Nadruhou stranu děčínské termy svých chemickým složením ukazují na téměř výhradní příslušnost ke křídovým sedimentům.

Kromě těchto jednotek bude v samostatné podkapitole popsáno i těleso teplického ryolitu, s ohledem na popisované zdroje termálních vod v Teplicích, jež jsou podobného

geochemického charakteru jako ústecké termy.

3.1.1 Podloží křídových sedimentů

3.1.1.1 Krušnohorské krystalinikum a teplický ryolit

V podloží křídových sedimentů v Děčíně a Ústí nad Labem leží krušnohorské antiklinorium, které je součástí jednotky Saxothuringika. Osa antiklinoria zapadá směrem k JZ, což vede k tomu, že v Krušných horách je možné od SV k JZ vymezit tři stratigraficky odlišné jednotky: proterozoické pararuly až ortoruly na SV, v centru proterozoické až kambrické svory a na JZ ordovické fylity a kvarcity (Breiter, a další, 1991).

V oblasti Ústí a Děčína, jež svou polohou spadá do SV části krušnohorského antiklinoria, se vyskytují zejména proterozoické středně zrnité dvojslídne ortoruly (Mísař, a další, 1983). Tyto horniny jsou lokálně penetrovány menšími granitovými pni karbonského stáří. V souvislosti s různými faciemi granitových intruzí v rámci celých Krušných hor probíhali diskuse o jejich možné genezi. Nejprve byla předpokládána existence jednotného krušnohorského plutonu (Watznauer, 1954), později byla nahrazena představou o třech plutonech – východním, středním a západním (Tischendorf, 1969). V současné době se na základě studií Breitera (1999) a Förstera (1999) se předpokládá existence řady dílčích magmatických center s individuálním vývojem a nestejného stáří. Největší mocnosti, přes 10 km, dosahuje granitový pluton v okolí Karlových Varů. Ve východní části Krušných hor byl vývoj granitového plutonu přerušen vulkanickou činností a kolapsem teplicko-altenberské kaldery.

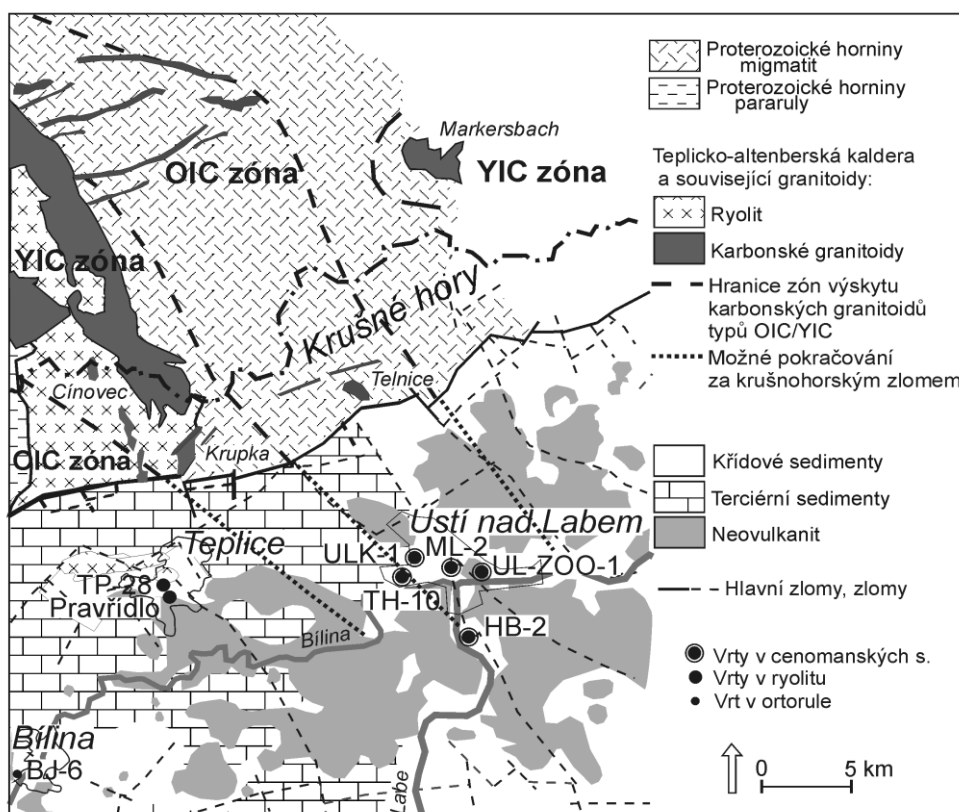
Pro pochopení geochemického vývoje termálních vod v Ústí nad Labem je podstatné trochu blíže popsat jednotlivé typy granitových intruzí. Rozlišit můžeme dvě série pozdněvariských granitů – starší intruzivní komplex (OIC) a mladší intruzivní komplex (YIC) s úzkým vztahem k vulkanické aktivitě. Granity typu OIC jsou předwestfálského stáří (325-315 Ma) dobou svého vzniku spadají do období před vznikem teplicko-altenberské kaldery. OIC granity jsou tvořeny zejména biotitickými monzogranity, přičemž k zájmové oblasti nejbližší známé výskyty jsou v Telnici, vzdálenější je pak výskyt ve Flájích. Vznik granitů typu YIC spadá do období až po vzniku teplicko-altenberské kaldery až po intruzi teplického ryolitového komplexu. Jejich stáří je postwestfálské s odhadovanou dobou vzniku 305-285 Ma. Tyto mladší velmi dobře frakcionované granity jsou tvořeny Li-biotitovými syenogranity

s topazem až albit-zinnwaldit-topazovými alkalickoživcovými leukogranity; známy jsou zejména z Cínovce a Krupky (Breiter, a další, 1999; Štemprok, a další, 2003).

Během frakcionace granitů typu OIC dochází k vzrůstu obsahů Si a poklesu Ti, Mg, Fe, Ca, Sr, Ba, Zr. Obsahy litofilních elementů Li, Rb, F se zvyšují pouze málo.

U YIC-granitů je vývoj chemismu během frakcionace odlišný, postupně roste obsah Al, Na a F, a ubývá Si. Obsahy Ti, Mg, Fe, Ca jsou stabilně nízké. Ze stopových prvků vzrůstá obsah Li, Rb, Cs, Sn, W, Nb Ta a U (Breiter, a další, 1999). YIC granity jsou F silně nabohaceny zvláště ve svých svrchních partiích. Dominantním živcem je Na-živce. Téměř všechny tyto silně frakcionované YIC-granity prošly pozdně- až post-magmatickou interakcemi s fluidy, které ještě zvýraznily výše popsané frakcionační trendy (Breiter, 2005).

Pravděpodobně velký vliv na vývoj chemismu termálních vod v Ústí nad Labem, zejména s ohledem na vysoké koncentrace F, má právě skupina YIC slabě peraluminických granitů. Tento typ granitu vykazuje stejné chemické znaky jako granity označované jako A-typ podle Loiselle a Wonse (1979) (Breiter, a další, 1999). Tyto anorogenní granity se vyskytují buď uvnitř stabilních kontinentálních územích nebo vznikají podél riftových zón. V oblasti oháreckého riftu se tento typ granitů vyskytuje především ve východní části Krušných hor. Jejich charakteristickým rysem je vysoký obsah F až 1 váhové %. Největší množství výskytů granitových těles tohoto typu je známo z teplicko-altenberské kaldery (Cínovec, Krupka, Sadisdorf, Schellerhau). Mimo oblast kaldery východním směrem, je známé těleso stejného typu v Markersbachu (Breiter, a další, 1999) (viz Obr. 3.1).



Obr. 3.1: Geologická mapa Ústecka s vyznačenou Teplicko-altenberskou kalderou (Štemprok, a další, 2003).

Nejblíže od Ústí nad Labem, proti směru předpokládaného proudění podzemních vod z Krušných hor, se nachází granitové těleso v blízkosti Zadní Telnice, které ale patří k sérii granitů OIC, jejichž obsahy F jsou primárně nízké. Základní horninou tohoto tělesa je zejména porfyrický biotitický granit monzonitového složení. Nicméně ale ve vrtu NV-1, situovaném v tomto tělese, byl zastižen i jemnozrnný granit, jenž svým charekterm odpovídá jemnozrnnému granitu z Preisselbergu (Krupka), který patří do YIC série (Štemprok, a další, 2003). Obsah F v tomto vzorku dosahoval hodnoty 1,23 váhových % (Štemprok, a další, 2003). Důkazem toho, že se granity typu YIC mohou vyskytovat mimo centrální oblast teplicko-altenberské kaldery je i masiv v německém Markersbachu, který je v ještě větší vzdálenosti od kaldery než je těleso u Telnice (Obr. 3.1). Obecně je také známo, že jen malé množství granitových těles typu YIC je odkryto, hlavní část těchto granitů se nachází pod teplickým ryolitem a metamorfovanými horninami. Například bylo vrtnými pracemi prokázáno, že granity z Cínovce a Krupky tvoří jedno těleso. Také Breiter (2005) píše, že do oblasti nejvýchodnějších Krušných hor zasahuje pole tzv. hypotetického freiberského plutonu, a že mezi Krupkou a Tisou se objevují dosti hojně žíly kersantitu a dalších lamprofirů, svědčící o přítomnosti mateřského hlubinného tělesa v tomto prostoru.

3.1.1.1 Teplický ryolit

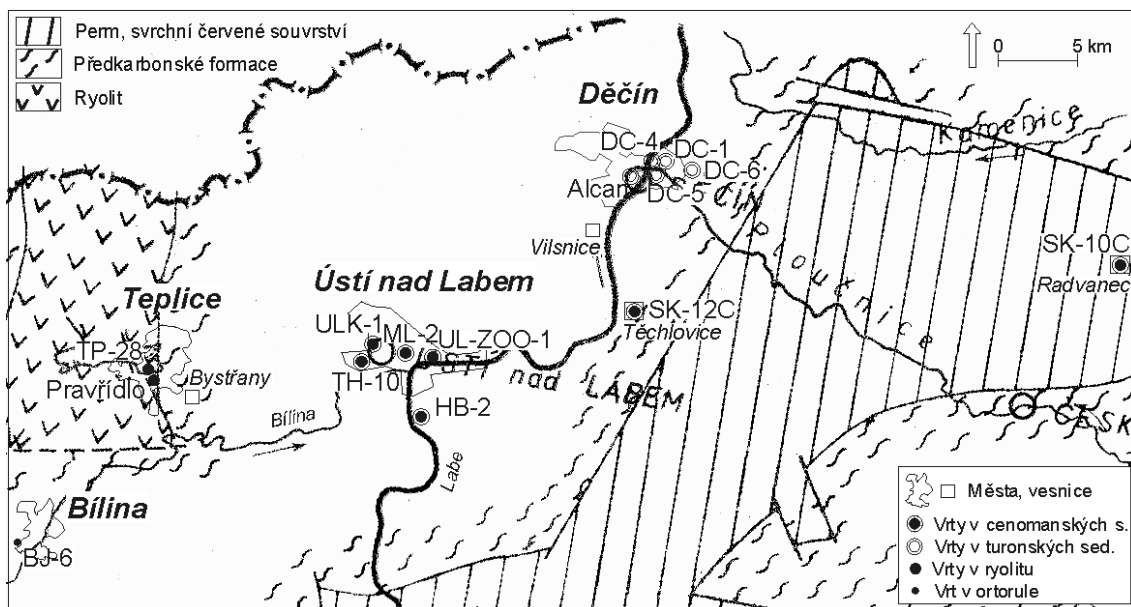
Teplický ryolit je označení pro vulkanický komplex, který je součástí výplně teplicko-altenberské kaldery. Plocha kaldery je asi 35x10 km, mocnost vulkanické výplně ve středu a východní části přesahuje 1000 m. Výplň kaldery tvoří 5 explozivních a efuzivních fází.

První fáze se vyznačuje ryolitovými tufy a proudy lávy dacitového složení – Schönfeldský ryolit v Německu. Druhá fáze je přechodná, vulkanicko-sedimentární, tvořená ryolitovými tufy a ignibrity, písky, tufity a uhlím s úlomky rul a granitů. Nad touto jednotkou leží sedimentární horizont obsahující uhlí, tufity a břidlice. Vulkanický komplex Teplického ryolitu tvoří třetí a čtvrtou fázi výplně teplicko-altenberské kaldery. Třetí fáze je explozivně-efuzivní s tufy a ignibrity. Čtvrtá je efuzivně-intruzivní s jemnozrnným až střednězrnným ryolitovými ignibrity typu Pramenáč, Vlčí kámen a Přední Cínovec s vyrostlicemi draselného živce, plagioklasů, křemene a pyroxenu, hlavními akcesorickými minerály je apatit, zirkon a také fluorit. Pátou fází tvoří žíly porfyrického granitu, vzniklé až po kolapsu kaldery, které svým složením jsou velmi blízké čtvrté fázi (Breiter, 1997).

Po kolapsu kaldery následovala etapa subvulkanických ringových žil (granitových porfyrů) a posléze mnohonásobná intruze vysoce frakcionovaných granitů cínoveckého typu. Slabě peraluminické post-kalderové granity vznikaly v několika fázích. V nejstarší fázi vznikaly biotitické granity s topazem (např. masiv Schellerhau v Sasku) a v nejmladší granity albit-zinnwaldit-topazové (např. v Altenbergu, Cínovci, Preiselbergu a Knotlu) (Breiter, a další, 1999).

3.1.1.2 Permokarbonské sedimenty

Permokarbon labské oblasti se v podloží benešovsko-ústeckého zvodněného systému vyskytuje na poměrně velkém území. Vyskytuje se zejména pod jeho východní částí, na pravém břehu Labem. Jeho přesný rozsah podle Holuba a Táslera (Holub, a další, 1974) je patrný z Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Permokarbonské sedimenty v podloží ČKP (modifikovaná mapa Holuba a Táslera v Malkovský a další (1974))

Sedimentační sled permokarbonských sedimentů začíná spodním šedým souvrstvím, který je charakterizováno světle šedými arkózovými pískovci a slepenci s polohami zelenavě šedých prachovců a jílovců. Místy jsou vyvinuty černouhelné slojky o mocnostech v řádu decimetrů až 1 m. Na bázi tohoto souvrství se často objevují fosilní plášťové zvětraliny červenozemního, vzácněji i laterického charakteru. Tyto sedimenty zde vznikaly převážně ve fluiálním, zčásti laukustrinním prostředí. V době usazování tohoto souvrství panovalo teplé humidní klima (Malkovský, a další, 1974).

Nad tímto souvrstvím leží spodní červené souvrství, které je tvořeno zejména prachovitojílovými horninami jen s malými vložkami pískovců a slepenců. Velice častá je zde přítomnost karbonátových konkrecí, které jsou tvořeny zejména kalcitem nebo směsí kalcitu, dolomitu a ankeritu. Místy byly také zjištěny žilky anhydritu. Sedimentace tohoto souvrství probíhala za teplého semiaridního klimatu.

Svrchní šedé souvrství je poměrně pestré a je tvořené šesti vrstvami s odlišným prostředím sedimentace. Svrchní šedé souvrství je od spodních vrstev k svrchním tvořeno: světle šedými jílovitopískitými horninami s výskytem uhelných slojek, černošedými jílovcí s tufy, prachovci a pískovci s obsahem sideritu, hrubozrnnými arkózovými pískovci a tmavošedými aleuropelity se slabými černouhelnými slojkami.

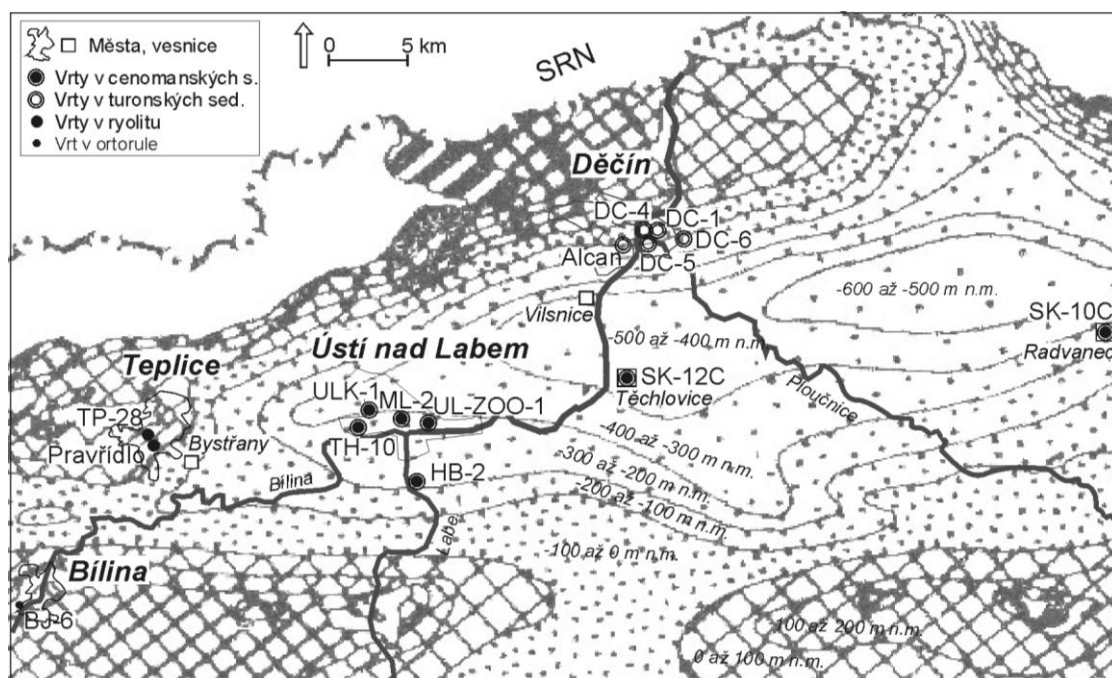
Nejsvrchnější část permokarbonského sledu je tvořena svrchním červeným souvrstvím. Toto souvrství je složeno především z červených prachovitých a jílovitých hornin, s obsahem

karbonátů a tufitických hornin. Svrchní červené souvrství dosahuje ze všech zmiňovaných souvrství největší mocnosti, 650 - 720 m (mocnosti předešlých se pohybují v řádu prvních stovek). Vzácně se v tomto souvrství objevují i uhelné slojky.

3.1.1.2.1 Permokarbonské solanky

Pro podzemní vody v permokarbonských sedimentech je typický vertikální vývoj chemismu. Chemismus se do hloubky mění z typu Ca-HCO_3 přes typ Na-HCO_3 na finální typ Na-Cl . Sírany se ve vertikální zonálnosti projevují jen lokálně, zejména ve svrchním červeném souvrství, kde je podzemní voda často typ $\text{Na-HCO}_3\text{-SO}_4$ s koncentracemi až 7 g/l. Hranice mezi hlavními zónami hydrogenuhlíčitanovou a chloridovou probíhá průměrně v hloubkách 400 – 500 m. Charakteristickým rysem této zonálnosti je plynulý nárůst celkové mineralizace, který se výrazně zvyšuje po přechodu hranice mezi HCO_3 a Cl zónou. Gradient nárůstu mineralizace za touto hranicí je 65 - 82 mg/l na 1 m (Jetel, 1974). Uváděná hranice je v dolním Poohří posunuta do hloubky 200-300 m. Nejbliže k povrchu jsou vody typu Na-Cl na Slánsku a to již v hloubkách 100 m.

Maximální zjištěné celkové mineralizace permokarbonských vod se pohybují v nejhlubších oblastech okolo 60 – 66 g/l. Výskyt těchto solanek se kryje s rozsahem permokarbonských sedimentů. Často jsou tyto solanky také syceny CO_2 . Teorií vzniku permokarbonských solanek je několik. Solanky vznikly na povrchu za aridního klimatu během permokarbonu a následně migrovaly do hloubek. Další možností je, dle Jetela (1974), že solanky jsou endogenního původu. Méně pravděpodobnou hypotézou je vznik solanek dlouhou stagnací vod ve spodních zónách permokarbonských sedimentů (Jetel, 1974).



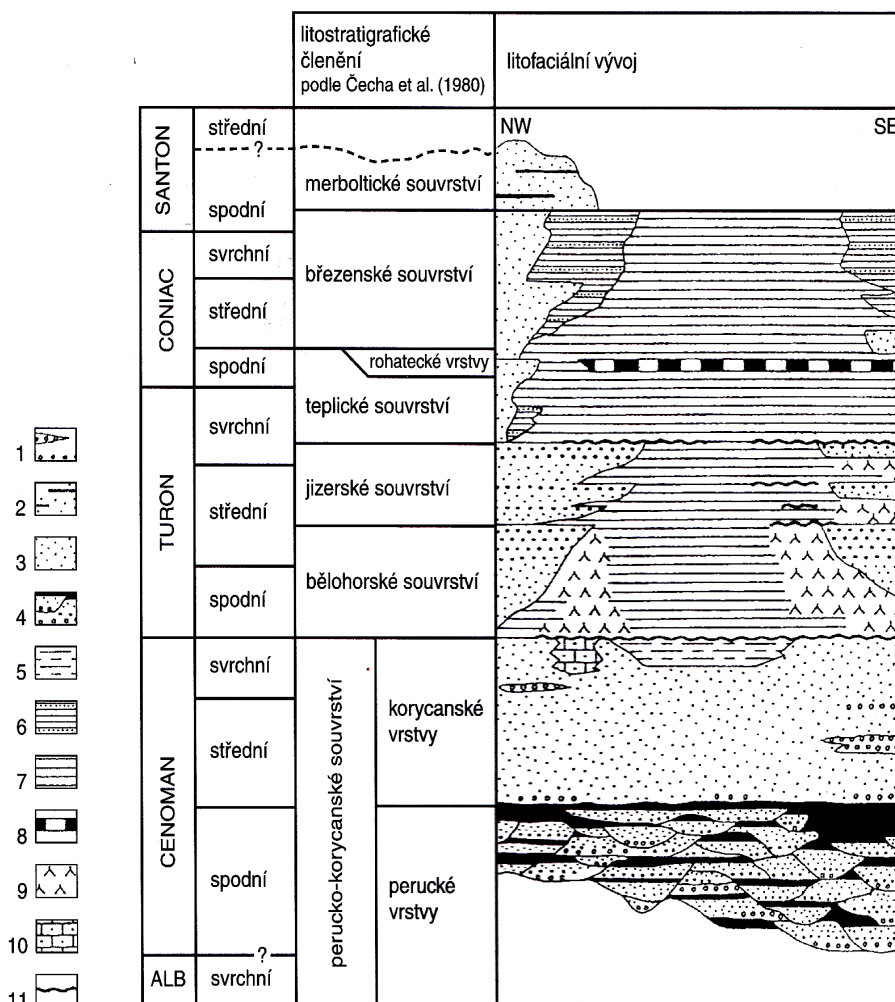
Obr. 3.3: Mapa reliéfu předkřídového povrchu (modifikováno z Chaloupský, 1974)

Na Obr. 3.3, zobrazujícím výškové členění předkřídového reliéfu, je dobře patrná deprese v oblasti Ústí nad Labem. Tvar této deprese v předkřídovém reliéfu může být jedním z faktorů, který se podílí na vzniku akumulace cenomanských termálních vod v této oblasti. Je možné, že vlivem této deprese dochází v nadložních cenomanských sedimentech jednak ke zpomalení proudění podzemní vody a jednak k jejich soustředění právě do oblasti Ústí nad Labem.

3.1.2 Křídové sedimenty

Prostor České křídové pánev (ČKP) vznikl během střední křídy na základě reaktivace zlomů variského podloží. Sedimenty se v ní akumulovaly od spodního cenomanu až do spodního santonu.

V benešovsko-ústeckém zvodněném systému, jehož součástí jsou ústecké ale i děčínské termální vody, se v jako jediné části ČKP zachoval celý sedimentární sled od perucko-korycanských vrstev po vrstvy merboltické (viz Obr. 3.4). Mocnost této sedimentární výplně se typicky pohybuje mezi 200 až 400 m, v centru benešovské synklinály ale sedimenty dosahují mocnosti větší než 1100 m.



Obr. 3.4: Stratigrafické schéma ČKP (J.Valečka, 1999 v Chlupáč, a další, 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 biomikritové vápence; 8 – rohatecké vrstvy; 9 – slínovce (opuky); 10 – bioklastické vápence; 11 – glaukonitické obzory na hiátových plochách

Spodní vrstva sedimentární výplně je tvořena sladkovodními kontinentálními sedimenty, ale větší část výplně je mořského mělkovodního původu. Sedimentární sekvence benešovsko-ústeckého zvodněného systému doznává výrazných změn ve směru od SV k JZ. Severovýchodní oblast je zdrojovou oblastí sedimentace a hlavní část stratigrafického sledu od cenomanu po coniac je tvořena psamitickým materiálem. Směrem k JZ ubývá psamitické složky ve prospěch složky pelitické.

Sedimentární výplň je tvořena těmito šesti litostratigrafickými jednotkami:

Nejstarší část výplně je tvořena cenomanskými perucko-korycanskými vrstvami. Perucké vrstvy jsou sladkovodního původu, tvořené několika sedimentačními cykly začínajícími slepenci, pískovci a přecházejícími v jílovce. Výskyt těchto vrstev je značně nerovnoměrný (mocnost 0 – 40 m), v oblasti Děčína a Ústí nad Labem dosahují mocnosti okolo 40 m. Nad peruckými vrstvami leží vrstvy korycanské, které se oproti peruckým vyskytují na celém území. Korycanské vrstvy jsou tvořeny výhradně psamitickými horninami. Maximálních mocností tyto vrstvy dosahují u lužické poruchy (okolo 110 m) a minimální západně od Ústí nad Labem, kde vyklíňují.

Ve spodním turonu sedimentace pokračuje ukládáním bělohorského souvrství. Spodní část tohoto souvrství je tvořena většinou slínovci, které směrem do nadloží přecházejí do křemenných pískovců až slepenců. U lužické poruchy a v oblasti mezi Ústím nad Labem a Teplicemi je celý sled v psamitickém vývoji. Mocnost bělohorského souvrství se pohybuje mezi 50 – 135 m.

Další souvrství v sedimentárním sledu je souvrství jizerské, jehož sedimenty se ukládaly zejména během středního turonu. Jizerské souvrství je tvořeno především pískovci a slepenci, směrem k JZ však roste význam jílovců a slínovců. V oblasti Ústí nad Labem je jizerské souvrství tvořeno pouze slínovci. Maximálních mocností toto souvrství dosahuje při lužické poruše až 420 m. Na Ústecku je jeho mocnost jen okolo 30 m.

Během svrchního turonu až spodního coniacu se ukládaly sedimenty teplického souvrství. Podobně jako u jizerského souvrství je teplické souvrství u lužické poruchy tvořeno pískovci, které ve směru k JZ přechází do jílovců až slínovců. V případě teplického souvrství je tato změna rychlejší. Mocnost souvrství kolísá mezi 35 – 60 m.

V období od středního do svrchního coniacu se ukládaly sedimenty březeňského souvrství. Charakter tohoto souvrství je velice podobný teplickému. Liší se od něj ale větší mocností, okolo 200 m.

Poslední v sedimentárním sledu je santonské merboltické souvrství, které se v rámci celé ČKP zachovalo pouze v zakleslé kře Českého středohoří a to v mocnosti okolo 200 m. Je tvořeno především lavicovitými pískovci s polohami prachovců.

3.1.3 Kenozoické vulkanity a sedimenty

V terciéru byly křídové sedimenty mezi Ústím nad Labem a Teplicemi překryty kontinentálními sladkovodními sedimenty mostecké pánve (oligocén-miocén) reprezentovanými převážně slabě zpevněnými nebo nezpevněnými písky, jíly a několik desítek metrů mocnou uhelnou slojí. Sloj sama osobě, a také její okolí, je velmi bohatá na FeS_2 . Tuto sladkovodní sedimentaci, která většinou probíhala v menších vodních nádržích, přerušila (v některých nádržích ukončila) vulkanická činnost související s riftogenezí oháreckého riftu.

K nejintenzivnější vulkanické aktivitě dochází v oblasti Ústí nad Labem, na průsečíku oháreckého riftu s labskou zónou, kde vulkanické horniny, nejčastěji nefelinitické bazanity a olivinické bazalty, penetrují podloží i výplň ČKP.

Terciérní alkalico-bazaltický vulkanismus trval relativně dlouhé časové období, předriftová fáze trvala od 95 do 51 Ma, významnější je ale následná fáze z období mezi 42 a 0,1 Ma (Ulrych, a další, 1999).

Alkalické vulkanity (pyroklastika a vyvěřeliny) mají, zvláště v relativně zapadlé části Českého středohoří, téměř spojitý výskyt.

3.1.3.1 Terciérní solanky

Utváření mělkých jezer a mokřin v oblasti intenzivní vulkanické aktivity lokálně vedlo k nárůstu mineralizace povrchových vod. To mohlo v konečném důsledku vést ke vzniku solanek, jejich výskyt je předpokládán v hlubokých zlomových strukturách.

Koncepční model vzniku terciérních solanek typu $\text{Na-SO}_4\text{-Cl}$ v hlubokých zónách oháreckého riftu byl popsán Pačesem a Šmejkalem (1964, 1992, 2004, 2007). Tento model byl navržen na základě studia geneze karlovarských minerálních vod, ale vystihuje i vznik minerálních vod ve Františkových Lázních a Mariánských Lázních. O minerálních vodách v těchto třech městech se hovoří jako o minerálních vodách karlovarského typu.

V první fázi model předpokládá, že se vulkanickou činností do terciérních jezer dostaly S a Cl. V další fázi voda jezer byla vystavena intenzivnímu vypařování, což mělo za následek výrazný nárůstu koncentrací iontů SO_4^{2-} a Cl. Tyto solanky vlivem jejich velmi vysoké koncentrace začaly, prostřednictvím zlomů, gravitačně migrovat do hlubokých zón, kde se

vysrážely v podobě solí Na_2SO_4 a NaCl . Potom, co se v oblasti vytvořila riftová propadlina, došlo k obrácení směru proudění a k postupnému vymývání těchto solí meteorickými vodami.

V západní části oháreckého riftu byla existence takovýchto salinních jezer prokázána (Šmejkal, 1984; Šmejkal, 1978). Nejvýznamější důkazem, kromě paleontologických nálezů v chebské pánvi, bylo navrtání solanky $\text{Na-SO}_4\text{-Cl}$ o celkové koncentraci 133 g/l vrtem HV-18c viz Kapitola 2.2.1.1. V východní části takové důkazy o jejich existenci chybí. Indicií o existenci těchto solanek i ve východní části oháreckého riftu by mohla být minerální voda v Bílině (vrt BJ-6), která má mineralizaci vyšší než karlovarské Vřídlo (viz Tab. 2.2), jehož vznik je ze solanek odvozován (Pačes, 1962; Šmejkal, a další, 1992; Pačes, a další, 2004). Také je určitá podobnost mezi karlovarskými a ústeckými termálními vodami v hodnotách $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$.

Terciérní solanky se liší od permokarbonských solanek v obsahu SO_4 . Zatímco permokarbonské solanky obsahují sírany jen místně (ve svrchních částech sedimentárního komplexu) a jsou zejména typu Na-Cl , terciérní solanky obsahují SO_4 ve větším množství než Cl , jsou tedy typu $\text{Na-SO}_4\text{-Cl}$ (Jetel, 1974; Pačes, a další, 1981; Pačes, a další, 2004).

Období čtvrtohor se vyznačuje zmlazováním terciérního reliéfu a akumulací sedimentů různých typů. Tyto pochody probíhaly většinou nárazově a byly vázány zvláště na chladná periglaciální období. Z těchto dob pocházejí především proluviální štěrkopísky v podhůří Krušných hor, o mocnosti 10 - 20 m a pleistocenní fluviální štěrkopísky z günského a würmského glaciálu, tvořící až několik stupňů teras (Labe, Ploučnice)

3.1.4 Tektonika

Sedimentární sled v této oblasti je značně ovlivněna saxonskou zlomovou tektonikou. Nejvýznamnější směry tektonických struktur jsou směr krušnohorský (ZJZ-VSV) a směr sudetský (SZ-JV). Rovněž významný je i směr V-Z. Nejvýznamnější strukturou oblasti je ohárecký rift, který je zde reprezentován krušnohorským zlomem, na němž jsou pozorovány největší vertikální posuny, okolo 800 - 1500 m.

Z hydrogeologického hlediska za významnou strukturní jednotku nedaleko Ústí nad

Labem byla dlouhá léta považována tzv. tašovská kra. Která byla definována v 80. letech 20. století v rámci regionální hydrogeologické syntézy ČKP (Herčík, a další, 2003) jako vyzdvižená trojúhelníková kra ohraničená zlomy úštěckým, žitenickým a malečovsko-okřešickým. Její původní pozice jihovýchodně od Ústí nad Labem je zobrazena v Obr. 3.5 v následující kapitole. Takto definována byla tato kra až do roku 2009, kdy J. Valečka publikoval článek, v němž popírá její existenci jako autonomní hrást'ové struktury a místo ní v oblasti definuje novou tektonickou strukturu, kterou nazývá proboštovské zlomové pole. (viz. Obr. 3.5). Tašovská kra byla založena na předpokladu, že zlomy žitenický a malečovsko-okřešický za jejich spojnicí úštěckým zlomem pokračují dále k severozápadu až k Ústí nad Labem, kde se spojují. J. Valečka (2009) ale tvrdí, že zlomy žitenický a malečovsko-okřešický jsou maximálně 8 km dlouhé a dále k severozápadu nemají ověřené pokračování. Kromě proboštovského zlomového pole má na režim proudění podzemních vod v oblasti Ústí na Labe vliv zlom zubrnický, rovněž vyznačený na Obr. 3.5.

Jednotlivé saxonské zlomy a poruchy byly založeny již v dřívějších dobách (zvláště ve variském období) a v období saxonské tektogeneze byly pouze oživeny. Zlomy krušnohorského směru jsou oživenými assynskými a starovariskými liniemi, zlomy sudetského směru zas kopírují směry strukturních linií mladokaledonských.

V prvních fázích saxonská tektogeneze docházelo spíše k duktilním než křehkým deformacím křídových sedimentů. Osy těchto vrásových struktur jsou protaženy nejčastěji ve směru Z-V. Ve zkoumané oblasti je to benešovská synklinála, jejíž osa prochází přímo Ústím nad Labem.

3.2 Hydrogeologické poměry

Kromě hydrogeologických podmínek v benešovsko-ústeckém zvodněném systému jsou v této kapitole popsány i hydrogeologické poměry teplického ryolitu (Kapitola 3.2.3.)

Hydrogeologické poměry v benešovsko-ústeckém zvodněném systému jsou dány jeho strukturálně geologickým vývojem. Významnou roli hraje zejména litofaciální vývoj svrchnokřídových sedimentů společně se zlomovou tektonikou. Jak bylo popsáno v Kapitole 3.1.2, sedimentární výplň této severozápadní části ČKP doznává v JZ směru od lužické poruchy výrazných faciálních změn. U lužické poruchy je výplň tvořena téměř pouze psamitický materiálem. Směrem k JZ však začínají přibývat pelitické polohy, které jsou na JZ již zcela dominantní. V okolí lužické poruchy se proto nachází jediný mocný kolektor (ABCD), který se k JZ rozděluje až na tři (A, BC, (D)). Zcela na JZ je kolektor opět jen jediný (AB) (Herčík, a další, 2003). Druhým významným faktorem ovlivňujícím proudové poměry v oblasti je zlomová tektonika. Vertikální posuny na některých zlomech dosahují velikosti až několika stovek metrů, což vede k tomu, že na některých místech mohou zlomy fungovat jako bariéry a na jiných naopak mohou propojovat různé kolektory.

Hlavní směr proudění podzemní vody v benešovsko-ústeckém zvodněném systému je od SV k JZ ve směru původní sedimentace v pánvi (Herčík, a další, 2003). Na hranicích s Německem v blízkosti lužického zlomu je hlavní infiltrační oblast. Na JZ je podzemní voda benešovsko-ústeckého systému drénována jednak řekou Labe a také čerpáním z vrtů v Děčíně a v Ústí nad Labem. Turonský kolektor je rovněž částečně drénován některými dalšími povrchovými toky, jako jsou Ploučnice a Svitavka.

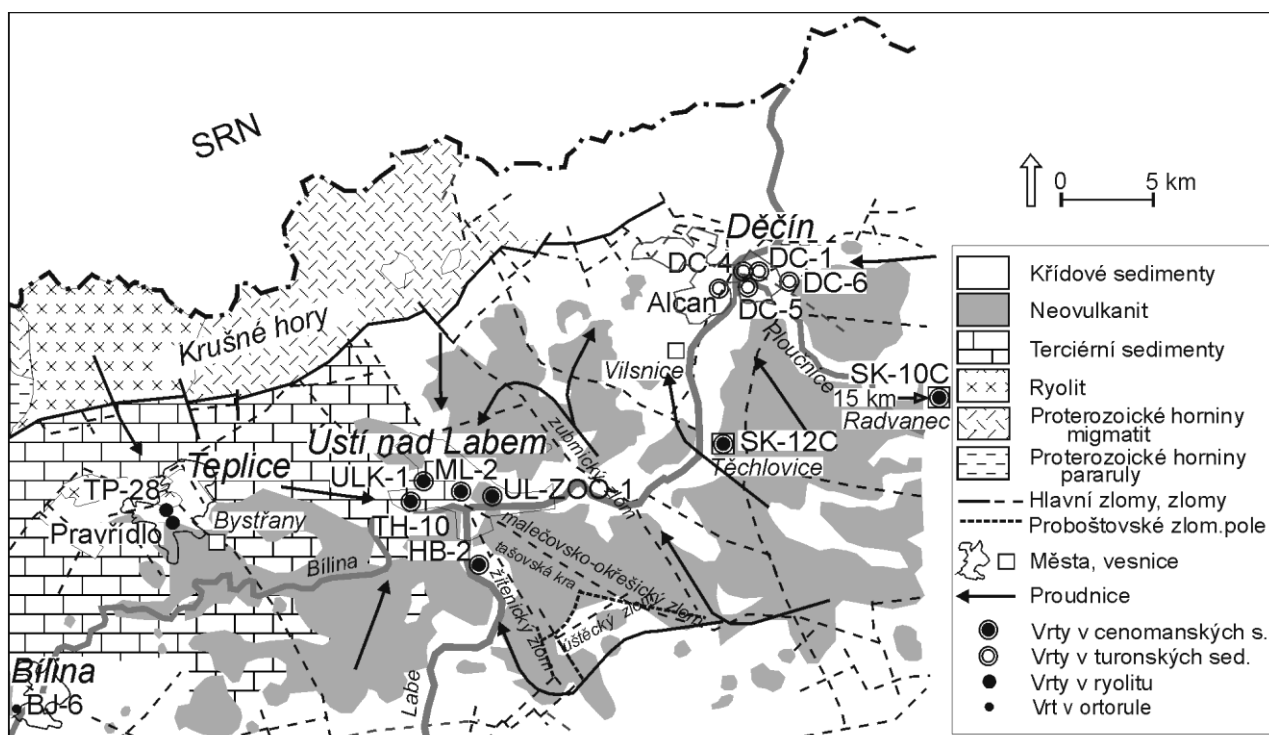
V rámci benešovsko-ústeckého zvodněného systému rozlišujeme tedy tři kolektory A (AB), BC a D.

Bazální kolektor (A, AB) v cenomanských perucko-korycanských vrstvách (A) případně i v bělohorských vrstvách (AB) je tvořen zejména pískovci, jílové vrstvy se v něm objevují jen výjimečně a jeho mocnost se pohybuje okolo 30 až 70 m. Bazální kolektor je přítomný v celém rozsahu benešovsko-ústeckého systému a v celém jeho rozsahu je napjatý. Kolektor AB je přítomný pouze v JZ části území, jen zde došlo ke spojení kolektoru A s nadložním kolektorem B. Od nadložních kolektorů je bazální kolektor většinou oddělen

bělohorským souvrstvím, výjimkou je již zmiňovaná JZ oblast, kde je celé bělohorské souvrství v psamitickém vývoji. Důležité je také zmínit, že na řadě míst se podzemní vody bazálního křídového kolektoru dostávají do kontaktu s podzemními vodami z kolektorů permokarbonských, jejich směr proudění je totožný s prouděním v bazálním kolektoru (Jetel, 1974).

Turonský kolektor BC je tvořen sedimenty jizerského a bělohorského souvrství (BC). V oblasti na pravém břehu Labe (u České Kamenice) je tento kolektor většinou tvořen prachovci a pískovci a dosahuje tu největších mocností okolo 400 m. Díky jeho velké mocnosti nejen v tomto území je z hlediska zásobování podzemní vodou nejvýznamnějším kolektorem ČKP. Mocnost turonského kolektoru se však od oblasti okolo České Kamenice významně snižuje v JZ směru až do oblasti Ústí nad Labem, kde zcela mizí. Turonský kolektor je na většině území benešovsko-ústeckého zvodněného systému překryt mocným izolátorem tvořeným teplickým a brežeňským souvrstvím.

Nejvyšší kolektor D (coniac – santon) je tvořen sedimenty brežeňského a merboltického souvrství. Výskyt tohoto kolektoru je značně nesouvislý a nemá proto z hlediska hydrogeologického velký význam.



Obr. 3.5: Mapa zájmového regionu a lokalizace vzorkovaných vrtů. Schéma předpokládaného proudění podzemních vod je založeno na modelu společnosti PROGEO (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

3.2.1 Děčínsko

V děčínské oblasti se vyskytují tři kolektory A, BC a D. Největší význam má turonských kolektor BC, z kterého jsou jímány termální vody. Celková mocnost turonského kolektoru v této oblasti je až 300 m.

Termální vody na Děčínsku mají i svoji přirozenou oblast drenáže, v údolí řeky Labe, díky čemuž jsou známy delší dobu než termy na Ústecku.

3.2.2 Ústecko

V oblasti Ústí nad Labem, která leží v JZ části benešovsko-ústeckého zvodněného systému, existuje jediný kolektor AB. Mocnost tohoto kolektoru kolísá v rozpětí 30 až 70 m. Západně od Ústí se však jeho mocnost snižuje až k teplickému ryolitu, kde dochází k jeho vyklínění. V kontrastu s děčínskými termálními voda jsou tedy místní termální vody vázány na bazální kolektor. Rozdílná je také oblast infiltrace, kromě shodného infiltračního území v oblasti lužické poruchy mají ústecké termy i pravděpodobnou infiltrační oblast na svazích Krušných hor. Zde infiltruující voda by se do cenomanského kolektoru mohla dostávat prostřednictvím hlubokých tektonických zón (Herčík, a další, 2003).

Z Obr. 3.5 je patrné, že velký vliv na proudění podzemních vod v této oblasti má zlomová tektonika. Podzemní voda od lužické poruchy neproudí k Ústí nad Labem přirozeně ze směru od SV, ale díky zlomům od J a SSV.

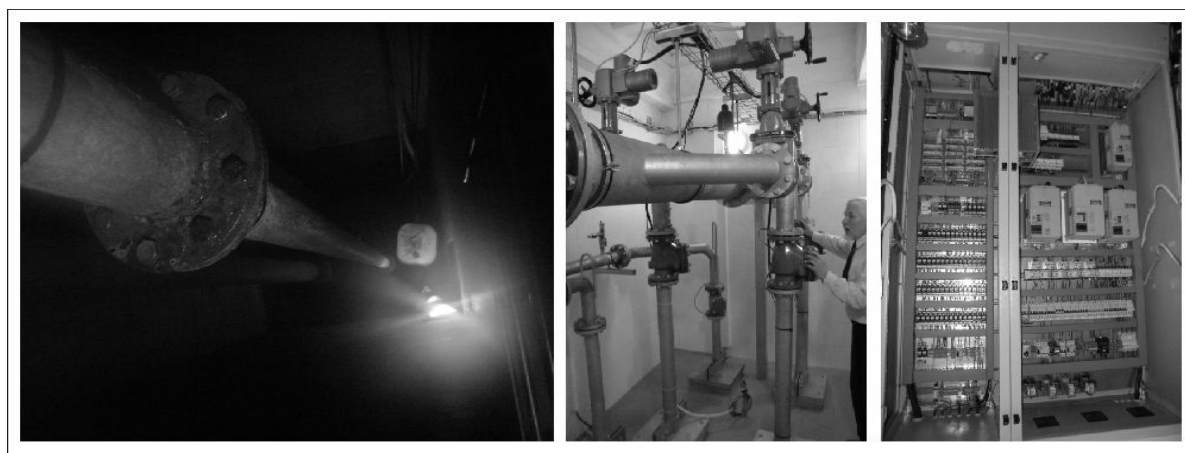
Je také možné, vzhledem k chemickému složení místních vod, že podzemní vody bazálního kolektoru jsou ovlivněny podzemními vodami z permokarbonských kolektorů, zejména vodami ze svrchního červeného souvrství. Permokarbonské sedimenty se sice přímo v oblasti Ústí nevyskytují, ale jelikož permokarbonská podzemní voda proudí ve stejném směru jako voda v křídových sedimentech, může se do oblasti Ústí dostávat od SV. Do bazálního kolektoru by se pak tato voda dostávala pomocí hluboce založených zlomů (Jetel, 1974).

3.2.3 Teplicko

Termální vody v Teplicích jsou vázány na silně rozpukané těleso teplického ryolitu, které je z větší části překryto terciárními sedimenty mostecké pánve, se kterými komunikuje. Mechanismus vzniku místních termálních vod je popsán níže.

Srážková voda dopadající na svahy Krušných hor infiltruje po zlomových strukturách do ryolitového tělesa, do hloubek okolo 1000 m, odkud následně v oblasti Teplic, kde těleso ryolitu není překryto terciárními sedimenty, vystupuje k povrchu zejména na kříženích hlavních zlomů S-J a Z-V směrů.

Na prvním obrázku níže je vidět současný způsob jímání a technické zázemí Pravřídla, které před průvalem na dole Döllinger vyvěralo na povrch a nyní je jímáno z 54 m hluboké šachty. Na druhém obrázku je pak vidět vrt TP-28, který měl původně Pravřídlo nahradit.



Obr. 3.6: Pravřídlo a jeho technické zázemí.



Obr. 3.7: Zázemí vrtu TP-28.

Kapitola 4

Metodika

Tato kapitola je rozdělena do čtyř podkapitol podle činností, které byly v rámci projektu výzkumu termálních zdrojů na Ústecku (a Děčínsku) provedeny. Řazení podkapitol odpovídá časovému postupu prací. Nejdříve byly na vzorcích podzemních vod provedeny chemické a izotopové analýzy. Následně bylo provedeno speciální modelování, jehož výsledky byly použity při inverzním geochemickém modelování.

4.1 Chemické analýzy

Vzorkování termálních vod pro základní chemický rozbor proběhlo v rámci první etapy projektu. Tato etapa probíhala od prosince 2007 do ledna 2008. Celkem během ní bylo ovzorkováno pět termálních vrtů v Děčíně a čtyři vrty s termální vodou v Ústí nad Labem. Konkrétně se jednalo v Děčíně o vrty DC-1 a DC-4 spravované společností Plavecký areál Děčín, DC-5 a DC-6 patřící společnosti Termo Děčín, a.s. a vrt Alcan v závodu Alcan Děčín Extrusions s.r.o. V Ústí nad Labem byly vzorkovány vrty ML-2, ULK-1, HB-2, které využívají Městské služby Ústí nad Labem a vrt UL-ZOO-1 v ZOO Ústí nad Labem.

Při odběru vzorků podzemní vody je obecně důležité, aby voda ve vrtu nestagnovala. Pokud se vrty pravidelně nevyužívají, musí být před samotným odběrem vzorku provedeno odčerpání stagnující vody. Jelikož termální voda v námi vybraných vrtech je pravidelně jímána, nebylo nutné odčerpávání stagnující vody provádět.

V lednu a červnu roku 2009 byly z několika vrtů odebrány vzorky podzemních vod znovu za účelem stanovení obsahu vybraných stopových prvků (As, Ba, Cr, Sr, Li a Ni) a SiO_2 . Jednalo se o tyto vrty: ULK-1, UL-ZOO-1, HB-2 a DC-4.

Analýzy stopových prvků u vrtů DC-1 a DC-6 byly přejaty ze starší zprávy společnosti Aquatest (Nakládal, 2000). Vzorky z těchto vrtů byly odebrány v první polovině roku 2000 a analyzovány u nich byly prvky: Ba, Cr, Ni a SiO_2 .

Pro základní chemický a fyzikální rozbor byly podzemní vody odebírány do dvou 1l polyethylenových (PE) lahví. Pro analýzu stopových prvků a SiO_2 byly vzorky podzemní vody odebírány do 100 ml PE s přidavkem NH_3 . Vzorky byly bezprostředně po odběru převezeny do akreditované laboratoře Monitorig s.r.o. k analýzám. Všechny analýzy byly provedeny dle standardních operačních postupů. Parametry jako teplota, pH a konduktivita byly měřeny přímo v terénu přístrojem WTW Multi 340i (pH elektroda Hamilton, vodivostní sonda TetraCon 325).

Chemické analýzy podzemní vody z vrtů patřících ČHMU (TH-10, SK-10C a SK-12C) a lázním Teplice (Pravídko, TP-28) nebyly s ohledem na jejich pravidelné vzorkování dělány, chemické rozborů byly přejaty z databází těchto institucí. Analýza vrtu BJ-6 v Bílině, která je v práci uváděna, byla provedena bezprostředně po jeho vyhloubení v roce 1985 (Ježerský, 1985). K novému analyzování tohoto zdroje jsme nedostali souhlas majitelů.

4.2 Izotopové analýzy

Odběry vzorků podzemních vod pro izotopové analýzy byly provedeny v prosinci roku 2008. Toto vzorkování bylo zaměřeno především na vrty v Ústí na Labem. Vzorky zde byly odebrány ze čtyř vrtů ML-2, ULK-1, UL-ZOO-1 a z vrtu ČHMU TH-10. Dále byly odebrány vzorky z vrtů SK-12C v Těchlovicích a z vrtu SK-10C v Radvanci, které rovněž patří do pozorovací sítě ČHMU. U vrtů UL-ZOO-1 a SK-12C byly analyzovány izotopy O, H (D i ^3H), S v $\text{SO}_4(\text{aq})$ a i O v $\text{SO}_4(\text{aq})$ a také izotopy C ($^{13}\text{C}(\text{DIC})$ i $^{14}\text{C}(\text{DIC})$) a Sr. U vrtů ULK-1 a TH-10 byly také analyzovány tyto izotopy až na izotopy stroncia. U vzorku z vrtu ML-2 bylo z analýz kromě izotopů Sr vynecháno i tritium. U posledního vzorkovaného vrtu SK-10C v Radvanci nemohly být analyzovány izotopy S a O v $\text{SO}_4(\text{aq})$, jelikož tento vrt

neobsahuje sírany, a rovněž tritium nebylo u tohoto vrtu měřeno.

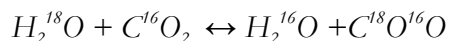
V lednu a červnu roku 2009 byly odebrány další vzorky na izotopové analýzy. Jednalo se o vzorky teplických termálních zdrojů, Pravřídla a TP-28 a rovněž o vzorky z ústeckého vrtu HB-2, jež nebylo možné v zimních měsících vzorkovat a o vzorky z jednoho děčínského vrtu DC-4. U Pravřídla byly provedeny všechny analýzy stejně jako u vrtů UL-ZOO-1 a SK-12C. U vrtu TP-28 nebyly provedena analýza izotopů Sr a měření ^3H také nebylo uděláno. U vrtů HB-2 a DC-4 byly analyzovány pouze izotopy O v H_2O a v $\text{SO}_4(\text{aq})$, D a S v $\text{SO}_4(\text{aq})$.

Termín vzorkování vrtů patřící do monitorovací sítě ČHMU (TH-10, SK-10C a SK-12C), které se pravidelně nevyužívají, byl zvolen tak, aby se kryl s termínem pravidelného monitorovacího vzorkování, jež se na nich provádí dvakrát ročně.

4.2.1 Izotopy kyslíku a vodíku

Na analýzu izotopů O a H je dostačující poměrně malé množství vzorku. V našem případě byly vzorky odebírány do plastových vzorkovnic o objemu 50 ml a následně odeslány do Štátního geologického ústavu Dionýza Štúra v Bratislavě k analýzám.

Stanovení poměru $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ve vodách bylo provedeno pomocí $\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ ekvilibrace, při níž dojde k ustanovení izotopové rovnováhy mezi CO_2 a vzorkem měřené vody. K izotopové rovnováze dojde po 4 až 8 hodinách ekvilibrace v přesně temperované vodní vibrační lázni. Mezi fázemi dojde k následující izotopové výměně:



Takto připravené vzorky byly analyzované na modernizovaném hmotnostním spektrometru Finnigan MAT-250. Přesnost této analýzy pro hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ byla lepší než $\pm 0,1\%$.

Poměr $^2\text{H}/^1\text{H}$ byl měřen na zařízení LWIA, DLT-100, (výrobce Los Gatos Inc., Kalifornie, USA). Měření poměru $^2\text{H}/^1\text{H}$ je založené na metodě OA-ICOS (Off-Axis

Integrated Cavity Output Spectroscopy). Jedná se laserovou spektroskopií, která využívá toho, že v části infračerveného spektra molekuly vody vykazují (v plynné formě, při pokojové teplotě a nízkém tlaku) rozdílné absorpční spektra, která jsou typická pro konkrétní izotopové složení.

K nadefinování kalibračních přímk byly použity standardní roztoky LGR-2, 3, 4, které pokrývaly rozpětí izotopového složení měřených vzorků vod.

Reprodukovatelnost analýz na úrovni 1 standardní odchylky (dokumentovaná vícenásobným opakovaným měřením standardu LGR-3 s hodnotou $\delta D/H = -79$), byla lepší než 1,5‰.

Izotopové složení je uvedeno v delta notaci (δ), která je vyjádřena jako rozdíl izotopového složení vodíku a kyslíku neznámého vzorku vůči standardu VSMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water, ($\delta = 0,00$ ‰ pro oba izotopy).

4.2.2 Izotopy síry a kyslíku v síranech

Vzorky vod pro měření izotopů síry byly odebrány do litrových skleněných vzorkovnic bezprostředně potom převezeny do laboratoří České geologické služby v Praze na Barrandově. Kde z nich za varu v kyselém prostředí (pH pod cca 4) 10% roztokem $BaCl_2$ byl vysrážen $BaSO_4$.

Stanovení izotopového složení S ve vzorcích připraveného $BaSO_4$ bylo provedeno rozkladem se směsí V_2O_5 a SiO_2 při $1000^\circ C$ ve vakuu podle Haur et al. (1973) v modifikaci metody podle Yanagisawa a Sakai (1983). Získaný plyn SO_2 byl jímán do transportních ampulí a jeho izotopové složení S bylo změřeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251. Celková chyba stanovení izotopového složení síry byla $\pm 0,15$ ‰. Izotopové složení S bylo vztaženo k mezinárodnímu standardu CDT - Canyon Diablo Troilite.

Izotopy O v síranech byly rovněž stanoveny z $BaSO_4$. $BaSO_4$ byl zredukován čistým uhlíkem ve vysokém vakuu na odporově ohřívané platinové pásce při teplotě $1050^\circ C$. Většina kyslíku původně obsaženého v síranu přitom přechází přímo na CO_2 , menší podíl na CO. Oxid uhelnatý se potom převádí na CO_2 ve vysokonapětovém výboji mezi platinovými elektrodami, takže nakonec je všechen kyslík původně obsažený v sulfátu převeden do formy

CO₂, která slouží pro měření izotopového poměru. Jedná se o metodiku zavedenou Longinellim a Craigem (1967) upravenou podle Sakai a Krouse (1971). Získaný plyn CO₂ byl jímán do transportních ampulí a jeho izotopové složení O bylo změřeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251. Celková chyba stanovení izotopového složení kyslíku $\delta^{18}\text{O}$ byla $\pm 0,3\%$. Izotopové složení O bylo vztaženo k mezinárodnímu standardu V-SMOW.

4.2.3 Izotopy stroncia

Vzorky byly v terénu odebrány do litrových skleněných vzorkovnic a stejně jako v případě vzorků na stanovení izotopů S byly převezeny do laboratoří České geologické služby na Barrandově.

Vzorky byly pro instrumentální analýzu připraveny chromatografickou separací. Před separací byl každý vzorek filtrován na filtru 0,45 μm , následně byl upraven přidavkem HNO₃ tak, aby výsledný roztok odpovídal koncentraci 2M kyseliny. Separace probíhala na iontové specifickém iontoměniči „Sr Resin“ firmy Eichrom, postupem popsáním v článku Míková a Denková (2007).

Získaný roztok Sr byl odpařen s H₃PO₄ a pro měření izotopového poměru nanesen na Re vlákno v roztoku Ta aktivátoru.

Samotné měření izotopového poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ probíhalo na hmotovém spektrometru s termální ionizací Finnigan MAT 262 v dynamickém módu. Vliv instrumentální frakcionace na výsledný izotopový poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ byl korigován přepočtem na hodnotu $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0.1194$. Dlouhodobá reprodukovatelnost výsledků byla ověřena opakovanou analýzou referenčního materiálu NBS 987 s průměrnou hodnotou za 10 měření $0,710244 \pm 0,000030$ (2 sigma).

4.2.4 Izotopy uhlíku a tritium

Pro analýzu izotopů ^{14}C a ^{13}C bylo nutné přímo v terénu vysrážet BaCO₃, protože by jinak v kontaktu se vzduchem mohlo dojít ke změně izotopového složení. K analýzám radiouhlíku a ^{13}C bylo zapotřebí cca 2 l této sraženiny.

Postup při srážení BaCO_3 byl následující: do nádoby o objemu 100 l byla natočena vzorkovaná voda, do ní se přidalo za stálého míchání 5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (pro zvětšení objemu sraženiny), následně bylo zvýšeno pH tohoto roztoku na hodnotu okolo 12 přidáním 50% roztoku NaOH (cca 50 ml). Cílem tohoto kroku bylo převést všechny ionty HCO_3^- na CO_3^{2-} . V předposledním kroku bylo přidáno 300 g BaCl_2 a na úplný závěr se přidalo koagulační činidlo Praestol. Všechny kroky byly prováděny za intenzivního míchání. Sraženina se usadila cca po 30 minutách na dno sudu, odkud byla vypuštěna do připravených litrových PE vzorkovnic.

Analýzy ^{14}C na těchto vzorcích byly pak provedeny na Přírodovědecké fakultě UK na přístroji Tri-Carb 3170TR/SL, metodou kapalinové scintilační spektrometrie (LSC – liquid scintillation counting). Měření bylo v tomto přístroji benzen, který byl získán z BaCO_3 následujícím způsobem: ke sraženině BaCO_3 byla přidána kyselina H_3PO_4 , čímž se uvolnil CO_2 a z něj pak byl získán benzen třemi na sebe navazujícími reakcemi, jejichž produkty jsou karbid lithný, acetylen a konečně benzen. Jako scintilační činidlo byla použita směs 3 mg MSB a 15 mg PBD. Každý vzorek se měřil 4x po dobu 1000 minut, dohromady tedy 4000 minut. Změřená aktivita radiouhlíku je vyjádřena v pmC (procentech moderního uhlíku).

Vzorky na měření izotopu ^3H byly odebrány do plastových vzorkovnic o objemu 1 l. Samotná měření byla rovněž provedena v laboratořích Přírodovědecké fakulty UK na přístroji Tri-Carb 3170TR/SL. Před analýzou vzorků bylo nutné zvýšit (koncentrovat) jejich obsah tritia, což bylo provedeno smíšením 250 ml vzorku s Na_2O_2 a následnou 9 denní elektrolýzou. Měřicí cykly na přístroji Tri-Carb 3170TR/SL jsou u měření ^3H 4 po 700 minutách. Scintilačním činidlem je speciální směs organických látek, určený k měření nízkých koncentrací tritia. Výsledky jsou vyjádřeny v tritiových jednotkách TU.

Izotopy uhlíku ^{13}C ve sraženině BaCO_3 byly měřeny v laboratořích České geologické služby. Sloučenina BaCO_3 byla rozložena ve vakuu v 100% kyselině H_3PO_4 při 25°C , podle McCrea (1950). Izotopové složení C v uvolněném CO_2 bylo změřeno hmotnostním spektrometrem Finnigan MAT 251. Celková chyba stanovení izotopového složení C $\delta^{13}\text{C}$ byla $\pm 0,1\%$. Izotopové složení uhlíku bylo vztaženo k mezinárodnímu standardu PDB - Pee Dee Belemnite.

4.3 Speciační modelování

Speciační modelování bylo provedeno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst, a další, 1999). K výpočtů byla použita databáze minteq4.dat. Tato databáze byla vyvinuta pro program US EPA MINTEQ (Allison, a další, 1991). Ve srovnání s databází phreeqc.dat obsahuje více fází.

4.4 Inverzní geochemické modelování

K inverznímu geochemickému modelování byl použit program NETPATH (Plummer, a další, 1994) v jeho revidované verzi NetpathXL, což je verze která funguje v operačním programu Windows a která umí pracovat s daty uloženými v excelové tabulce.

Obecně program NETPATH využívá inverzní geochemické modelovací techniky k výpočtu geochemických reakcí, které mohou vysvětlit změnu chemického složení podzemní vody v daném hydrogeologickém systému mezi jejím počátečním a koncovým vývojovým typem. Inverzní modely v tomto programu mohou rovněž zohledňovat změnu vývoj izotopového složení jednotlivých vývojových stupňů vod. V neposlední řadě pomocí tohoto programu může být u zkoumaných vod také odhadnuto radiouhlíkové stáří.

Kapitola 5

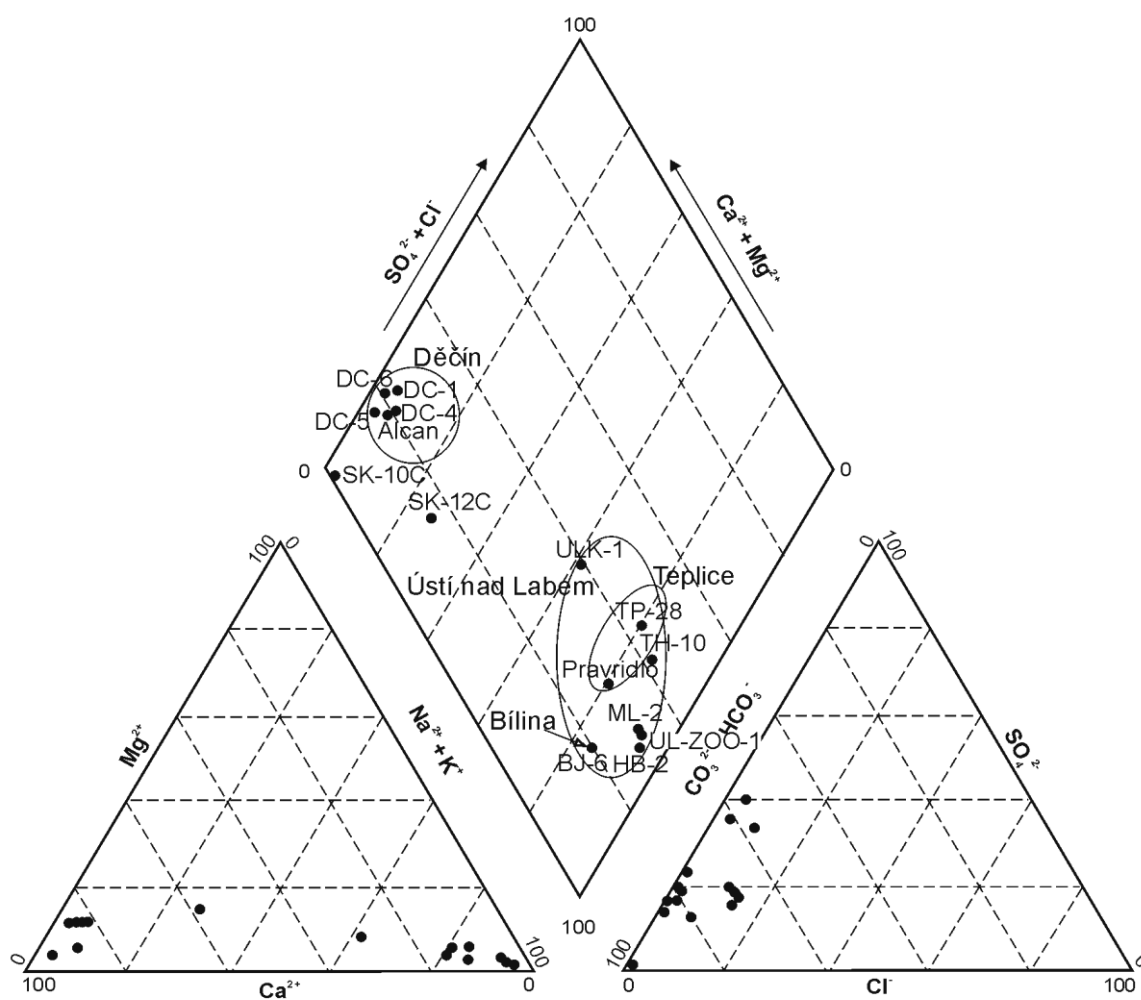
Výsledky chemických a izotopových analýz

5.1 Chemické složení zkoumaných vod

Chemické složení podzemní vody dává informace nejen o geochemických, ale také o hydrodynamických procesech, ke kterým v rámci zvodně/zvodní dochází. Tím je míněno, že chemické složení lze do určité míry použít jako stopovač proudění podzemní vody, tj. že lze na základě něho odhadnout, zda například nedochází k přetékání podzemní vody z jedné zvodně do druhé.

Tato kapitola je rozdělena do tří hlavních podkapitol na základě tří hlavních oblastí, kde se v zájmové území vyskytují termální vody (Děčín, Ústí nad Labem, Teplice). V podkapitolách je kromě popisu chemického složení věnován prostor i základnímu popisu procesů, které mohly k danému chemické složení vézt. Podkapitola o děčínských termálních vodách zahrnuje i vrty SK-10C a SK-12C vzhledem k jejich chemické příbuznosti. Vrt BJ-6 v Bílině je na druhou stranu zahrnut do podkapitoly věnované teplickým termám vzhledem k blízké geografické poloze vrtů.

Kompletní výsledky chemických analýz studovaných podzemních vod jsou uvedeny v Tab. 5.1. Pro názornou představu o vzájemných vztazích zkoumaných vod, byly vzorky vyneseny do Piperova grafu (Obr. 5.1). Pro větší přehlednost tohoto grafu byly do něj vyznačeny oblasti, do nichž dané termální vrty patří.



Obr. 5.1: Piperův graf chemismu zkoumaných podzemních vod (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

Tab. 5.1: Výsledky chemických analýz.

Parametr		DĚČÍN turonské pískovce					ÚSTÍ NAD LABEM cenomanské pískovce					TEPLICE ryolit		RADVANEČ cenoman.p.	TĚCHLOVICE cenoman.p.	BÍLINA rula
		Alcan	DC-1	DC-4	DC-5	DC-6	UL-ZOO-1	ML-2	HB-2	ULK-1	TH-10	Pravřídlo	TP-28	SK-10C	SK-12C	BJ-6
T (vzorku)	°C	21,3	27	30,8	24,9	30,2	30	28	26	30	24,2	40	41	10,2	26,6	16
pH (lab.)		7,7	7,9	7,5	7,6	7,5	7,4	7,5	7,3	7,3	6,84	7,14	7,26	7,24	7,64	7,00
pH in situ		7,19	7	6,7	7,1	6,65	7,27	7,06	6,92	6,96	6,8	-	-	7,2	7,4	-
Konduktivita	mS/m	28	27,7	26,8	27,2	27,1	235	222	235	95	96,8	116	156	19,7	31,2	642
KNK 4,5	mmol/L	2,5	2,5	2,4	2,5	2,5	20	18	20	6,5	5,18	-	-	1,95	2,61	75,3
Ca	mg/l	48	48	48	48	50	26	27	20	66	24	37,2	33,6	39	38	134,3
Mg	mg/l	4	4	2	4	4	8	9	5	11	6,3	5,77	5,76	0,89	5,7	76,6
Na	mg/l	3,7	2,7	3,9	1,9	1,8	620	560	600	150	160	229	335	1,4	16	1840
K	mg/l	1,4	1,5	1,3	1,1	0,91	14	18	17	13	20	10,6	11,3	1,1	7,6	83,1
Fe	mg/l	0,52	1,3	0,62	0,57	0,4	0,28	0,19	0,044	2,4	2,3	0,022	0,516	6,9	0,59	1,09
Mn	mg/l	0,016	0,031	0,02	0,025	0,018	<0,01	0,053	0,014	0,034	0,012	<0,013	0,016	0,18	0,012	0,07
NH ₄ ⁺	mg/l	0,13	0,22	<0,1	<0,1	<0,1	0,4	0,67	0,39	0,55	0,55	0,023	0,104	<0,05	0,991	3,1
SO ₄ ²⁻	mg/l	25	37	29	25	29	236	234	207	183	180	116	275	<1	21	598
Cl ⁻	mg/l	2	<2	<2	<2	2	142	121	135	14	14	49,8	56,6	1,1	1,2	237,6
HCO ₃ ⁻	mg/l	153	153	146	153	153	1210	1120	1190	397	320	528	600	120	160	4594,7
NO ₃ ⁻	mg/l	<1	1,3	<1	<1	<1	<1	1,4	<1	<1	<1	0,531	<0,05	<1	<1	0,2
F ⁻	mg/l	0,33	0,1	0,14	0,11	0,1	9,7	10	12	6,2	5,7	7,22	6,75	<0,05	1	4,8
CHSK-Mn	mg/l	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,7	0,5	0,63	<0,5	<0,5	-	-	<0,5	<0,5	1,5
SiO ₂	mg/l	-	12,7	14	-	13,6	12	-	14	13	12	40,86	45,66	3,8	13	43
As	mg/l	-	-	0,002	-	-	0,0043	-	<0,002	0,028	0,0089	<0,018	0,045	<0,002	0,005	0,14
Ba	mg/l	-	0,054	0,06	-	0,054	<0,05	-	<0,05	<0,05	0,095	0,0899	0,083	0,1	0,24	-
Cr	mg/l	-	<0,01	0,0034	-	<0,01	0,003	-	<0,001	<0,001	<0,002	<0,001	<0,001	<0,002	<0,002	<0,01
Sr	mg/l	-	-	0,083	-	-	0,84	-	0,74	0,82	0,48	0,285	0,319	0,061	0,45	-
Li	mg/l	-	-	<0,01	-	-	0,72	-	0,7	0,31	0,96	0,385	0,528	0,0009	0,032	3,98
Ni	mg/l	-	0,027	<0,003	-	0,008	0,0032	-	0,0032	0,063	<0,002	0,0016	0,0009	<0,002	<0,002	-
TDS	mg/l	162	174	159	158	165	1660	1540	1590	645	573	742	1041	118	181	7621

5.1.1 Chemické složení podzemních vod v Děčíně a v ČKP na pravém břehu Labe

Termální vody v Děčíně mají do značné míry podobný chemický charakter jako vrty SK-10C a SK-12C ležící proti směru proudění podzemní vody v benešovsko-ústecké synklinále. Vrt SK-10C, ležící nedaleko infiltrační oblasti, se v Obr. 5.1 jeví jako vývojový předstupeň děčínských termálních vod. Děčínské termy jsou sice jímány z jiného kolektoru (turonského) než vrt SK-10C v Radvanci (cenoman), ale je možné, že na některém ze zlomů mohou tyto zvodně přijít do vzájemného kontaktu. Jestli tedy budeme předpokládat, že děčínské vrty a vrt SK-10C leží na jedné vývojové linii, dochází ve směru proudění k Děčíně ke změně poměru mezi ionty HCO_3^- a SO_4^{2-} . Obsah SO_4^{2-} iontů se zvyšuje výrazněji než obsah iontů HCO_3^- . To by mohlo ukazovat na míšení děčínských termálních vod s vodami z mělčích zvodní, které jsou zde díky přítomnému kyslíku často typu Ca-SO_4 , nebo na rozpouštění síranových minerálů, a nebo na oxidaci sulfidických minerálů. K míšení termálních vod s podzemními vodami mělčího oběhu by mohlo docházet nedaleko Děčína, kde termy vystupují k povrchu. Síranové minerály jsou běžné v permokarbonských sedimentech, které se dochovaly na řadě míst v podloží ČKP a sulfidické minerály jsou běžně přítomny v křídových sedimentech. Vrt SK-12C v Těchlovicích se od vrtu SK-10C a vrtů v Děčíně odlišuje. Liší se zejména ve větším poměrném zastoupení iontů $\text{Na}+\text{K}$ na úkor iontů Ca .

Hodnoty pH (in situ) této skupiny vrtů se pohybují v intervalu od 6,65 (DC-6) do 7,4 (SK-12C). Rozpětí teplot je od 10,2°C (SK-10C) do 30,8°C (DC-4) a celková mineralizace se u těchto vrtů pohybuje v rozmezí hodnot 158 - 181 mg/l u DC-5 respektive SK-12C. Geochemické typy zde můžeme rozlišit tři: Ca-HCO_3 , $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$ a Ca-Na-HCO_3 . Největší počet vrtů je geochemického typu Ca-HCO_3 , kromě vrtu SK-10C v blízkosti infiltrační oblasti jsou tohoto typu i vrty s termální vodou Alcan, DC-5, DC-6 v Děčíně. Tento typ vod, běžný v celé ČKP, je dán pravděpodobně rozpouštěním kalcitového tmelu křídových sedimentárních hornin. Děčínské termy jsou také typu $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$, vrty DC-4 a DC-1. U těchto vrtů zřejmě ještě výrazněji než u ostatních děčínských vrtů dochází k procesům popsaným v předešlém odstavci (míšení s mělkými vodami/rozpouštění síranů/oxidace sulfidů). Geochemického typu Ca-Na-HCO_3 je jediný vrt ze zkoumané

skupiny, vrt SK-12C. Tento vrt má současně také nejvyšší celkovou mineralizaci 181 mg/l a také koncentrace F a K v tomto vrtu jsou nejvyšší, 1 mg/l respektive 7,6 mg/l. Vrty v Děčíně mají oproti tomu koncentrace F a K jen 0,1 mg/l respektive 1,3 mg/l. Všechny tyto znaky ukazují na intenzivnější vztah s okolní horninou, což může být dáno například horšími proudovými podmínkami v oblasti, které vedou k pomalejšímu proudění podzemní vody. Díky delší době zdržení má tedy tato voda větší možnost interakce s horninovým prostředím ve svém okolí.

5.1.2 Chemické složení podzemních vod v Ústí nad Labem

V Ústí nad Labem byla provedena chemická analýza u pěti vrtů jímajících termální vodu z cenomanského kolektoru. Z Piperova grafu (viz Obr. 5.1) je patrné, že tři z nich, vrty HB-2, UL-ZOO-1 a ML-2 tvoří jednu úzce provázanou skupinu. Vrty TH-10 a ULK-1 se od této skupiny poměrně významně odlišují. Liší se zejména větším poměrným zastoupením iontů SO_4^{2-} a Ca^{2+} . V poměrném zastoupení iontů Ca^{2+} se vrty TH-10 a ULK-1 liší i mezi sebou navzájem. Vrt ULK-1 má poměr (Na+K):Ca nižší nejen vzhledem k vrtům tvořícím v Piperově grafu provázanou skupinu, ale i vzhledem k vrtu TH-10. V poměrném zastoupení aniontů se vrty ULK-1 a TH-10 téměř shodují.

Hodnoty pH (in situ) termálních vod v Ústí nad Labem se pohybují v rozmezí od 6,8 (TH-10) do 7,27 (UL-ZOO-1). Teploty se pohybují od 24,2°C (TH-10) do 30°C (ULK-1, UL-ZOO-1). Výše celkové mineralizace těchto termálních vod je úzce provázána s jejich geochemickým typem. Skupina vrtů HB-2, UL-ZOO-1 a ML-2 je typu Na-HCO₃, s celkovou mineralizací pohybující se od 1540 mg/l (ML-2) po 1660 mg/l u vrtu UL-ZOO-1. Vrty ULK-1 a TH-10 na základě celkové mineralizace tvoří druhou skupinu. Celková mineralizace u nich dosahuje hodnot 645 respektive 573 mg/l. Z hlediska geochemického typu se však tyto vrty trochu odlišují, vrt ULK-1 je typu Na-Ca-HCO₃-SO₄, a vrt TH-10 je typu Na-HCO₃-SO₄, přesto však můžeme mluvit o jedné skupině, jelikož koncentrace ostatní složek jsou u těchto vrtů velice podobné.

Skupina vrtů s podzemní vodou typu Na-HCO₃ má také relativně vysoké koncentrace SO₄ (okolo 230 mg/l), Cl (mezi 120 - 140 mg/l) a F (okolo 10 mg/l). Ve srovnání s nimi,

mají vrty ULK-1 a TH-10 koncentrace SO_4 asi o 50 mg/l nižší, koncentrace Cl jsou až o řád nižší a obsahy F jsou u těchto vrtů zhruba poloviční.

Typ vod Na-HCO_3 odpovídá polouzavřené struktuře, kde vody do určité míry stagnují a mají tak větší prostor pro intenzivnější interakci s okolní horninou. Dominantním procesem v takovýchto strukturách bývá hydrolyza albitu zde pravděpodobně za účasti endogenního CO_2 . Je to dáno tím, že v těchto strukturách bývá zpravidla již vyčerpána většina zdrojů Ca (karbonáty), díky jejich větší reaktivitě, a naopak zde spíše dochází ke snižování jeho koncentrací vlivem kationtové výměny s Na. Jak bylo uvedeno výše, tento typ vod má i poměrně vysoké koncentrace Cl s hodnotami nad 100 mg/l. Pokud by tyto koncentrace byly nižší, okolo 50 mg/l dal by se jejich původ vysvětlit zvětráváním slíd nebo uvolňováním Cl z plynokapalných uzavření, ale takto vysoké koncentrace pravděpodobně pochází nějakého jiného zdroje, například z reliktních solanek. Předpokládá se, že v oblasti labského lineamentu se takovéto relikty solanek mohly zachovat (Paces, 1987).

Druhý typ termálních vod $\text{Na-(Ca)-HCO}_3\text{-SO}_4$ se vyvinul v místech, kde byly křídové sedimenty překryty terciérní hnědouhelnou pánví. Pravděpodobný vznik těchto vod je dán míšením vod typu Na-HCO_3 s mělce cirkulující podzemními vodami typu Ca-SO_4 , jež vznikají oxidací sulfidických minerálů.

Podrobněji bude způsob vzniku ústeckých termálních vod diskutován v Kapitole 8.

5.1.2.1 Původ F iontů v ústeckých termálních vodách a jejich souvislost fluoritovými ložisky

Teorií o původu vysokých koncentrací F v ústeckých termách se během let jejich zkoumání objevila řada. Jedna z teorií soudila, že fluór je juvenilního původu (Štemprok, a další, 1959; Losert, a další, 1962). Dle této teorie fluór pochází z exhalací souvisejících s terciérním vulkanismem v oblasti. Tato teorie byla zavržena na základě znalostí rychlého úbytku F v exhalacích v současné době aktivních vulkanických oblastech (Čadek, a další, 1969). Ve spojení se stářím termálních vod a časovou vzdáleností od terciérního vulkanismu by tento zdroj byl již dávno vyčerpán. Další teorií původu F v termách je, že F pochází z fosforitových konkrecí v křídových sedimentech (Vrba, 1959). Fosforitové konkrece jsou tvořeny minerály blízkými apatitu, které jsou v neutrální a alkalickém prostředí rozpustné pouze omezeně. Odpovídající koncentrace F ve vodě by byla 1-2 mg/l (Čadek, a další, 1969). Tudíž jejich příspěvek k celkové koncentraci F termách je omezený. Stejně nepravděpodobná

je i teorie předpokládající vyluhování F z fluorit-barytových ložisek (Strnad, 1962). Při současném odnosu F termálními vodami a současně při době jejich existence by tato ložiska musela být obrovských objemů, což je v oblasti málo reálné (Čadek, a další, 1969). Vztah mezi termálními vodami na Ústecku a fluorit-barytovou mineralizací je přesně opačný, než tvrdí tato teorie. Tyto minerály se sráží na puklinách přesně tam, kde se fluoridové termální vody dostávají k povrch do oxidační zóny a do kontaktu s kalcitem. Případně ještě dochází k jejich míšení s mělkými podzemními vodami, nejlépe typu Ca-SO₄. Vlivem zvýšení koncentrací Ca iontů v termách dojde k přesycení roztoku vzhledem k fluoritu a k jeho vysrážení.

Nejpravděpodobnějším zdrojem F dle Čadka et al. (1969) jsou běžné horninotvorné minerály zejména slídy (bitotit, cinvaldit). Vyluhování F ze slíd probíhá dle autorů pravděpodobně na principu aniontové výměny, kdy skupina OH⁻ nahradí ve slídách Cl a F. Autoři uvádí, že tento zdroj je svým rozsahem v podstatě neomezený, pokud tektonika dovoluje dostatečně hlubokou cirkulaci podzemních vod.

Pravděpodobnými zdrojem takovýchto F bohatých minerálů by mohla být karboňská granitová tělesa typu YIC, která vznikala během posledních fází vzniku altenberské kaldery. Tato granitová tělesa jsou bohatá na lehké prvky, jako jsou Li a F. Obsah F v těchto granitech je vysoký, pohybuje se mezi 0,5 až 1 váhovým % (Breiter, 1997, 2001, 2005).

5.1.3 Chemické složení vod v Teplicích a v Bílině

Pozice teplických termálních vod v Piperově grafu je přesně mezi výše a níže mineralizovanou skupinou termálních vod v Ústí nad Labem. Bílinský vrt BJ-6 se vyskytuje v blízkosti skupiny ústeckých vrtů s vyšší mineralizací. Vzhledem k ní má však nižší poměrné obsahy iontů SO₄²⁻ a o něco málo nižší poměrné zastoupení Na⁺ iontů.

Hodnota pH teplického Pravřídla měřená při 35,7°C byla 7,14. Druhý zdroj vrtu TP-28 měl hodnotu pH 7,26 při 34,6°C. pH hodnota bílinského vrtu BJ-6 byla o něco nižší 7,0. Zajímavé je srovnání teplot. Teploty podzemních vod v Teplicích jsou poměrně vysoké, pohybují se okolo 40°C, zatímco bílinský vrt BJ-6 jímá podzemní vodu o teplotě pouhých 16°C. Neméně zajímavé je i srovnání celkových mineralizací. Celková mineralizace Pravřídla je 743 mg/l, vrtu TP-28 1041 mg/l a vrtu BJ-6 7621 mg/l. Geochemické typy v obou

místech jsou podobné Pravřídlo a vrt BJ-6 jsou typu Na-HCO₃, vrt TP-28 je typu Na-HCO₃-SO₄. Koncentrace SO₄²⁻ iontů v Pravřídle jsou vzhledem k vrtu TP-28 poloviční, výrazněji nižší jsou u Pravřídla také koncentrace Na⁺. Vyšší koncentrace těchto prvků ve vrtu TP-28 jsou pravděpodobně dány rozpouštěním sádrovce, jelikož vzhledem k hloubce tohoto vrtu (972,5 m) se nedá usuzovat na oxidaci sulfidických minerálů. Geochemický typ Na-HCO₃ vzniká pravděpodobně hydrolyzou silikátů zejména albitu za přispění CO₂, jehož obsahy zejména ve vrtu BJ-6 jsou velmi vysoké (viz Tab. 2.2).

5.2 Izotopové složení zkoumaných vod

V této kapitole, kromě popisu naměřeného izotopového složení, jsou uvedeny i možné příčiny vzniku tohoto složení. Tab. 5.2 níže obsahuje všechna izotopová data, která byla v rámci této práce zjištěna.

Tab. 5.2: Izotopová data.

Vzorek	$\delta^{18}\text{O}$ (‰ vs. VSMOW) $\pm 0,1$	$\delta^2\text{H}$ (‰ vs. SMOW) $\pm 1,5$	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ (‰ vs. CDT) $\pm 0,15$	$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ (‰ vs. SMOW) $\pm 0,3$	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ \pm 0,00003	$\delta^{13}\text{C}$ (‰ vs. PDB) $\pm 0,1$	^{14}C (pmc)	^3H (TU)
SK-10C	-9,7	-67	-	-	0,70971	-13,78	52,6	-
SK-12C	-11,4	-82	-19,7	11,9	0,70880	-8	1,2	pdl
DC-4	-11,1	-79	-24,9	11,1	-	-	-	-
TP-28	-9,8	-69	1,39	10,5	-	-6,48	14,6	-
Pravřídlo	-9,8	-69	1,78	10,4	0,71860	-5,36	10,5	2,17 ± 0,28
UL-ZOO-1	-10,5	-73	10,2	8,1	0,71012	-3,68	0,3	pdl
HB-2	-10,6	-75	7,2	11,7	-	-	-	pdl
ML-2	-10,7	-75	3,5	7,1	-	-3,66	0,7	-
ULK-1	-10,6	-75	-17,7	4,5	-	-6,72	5,7	pdl
TH-10	-10,7	-75	-17,1	4,9	-	-6,39	4,1	0,22 ± 0,36

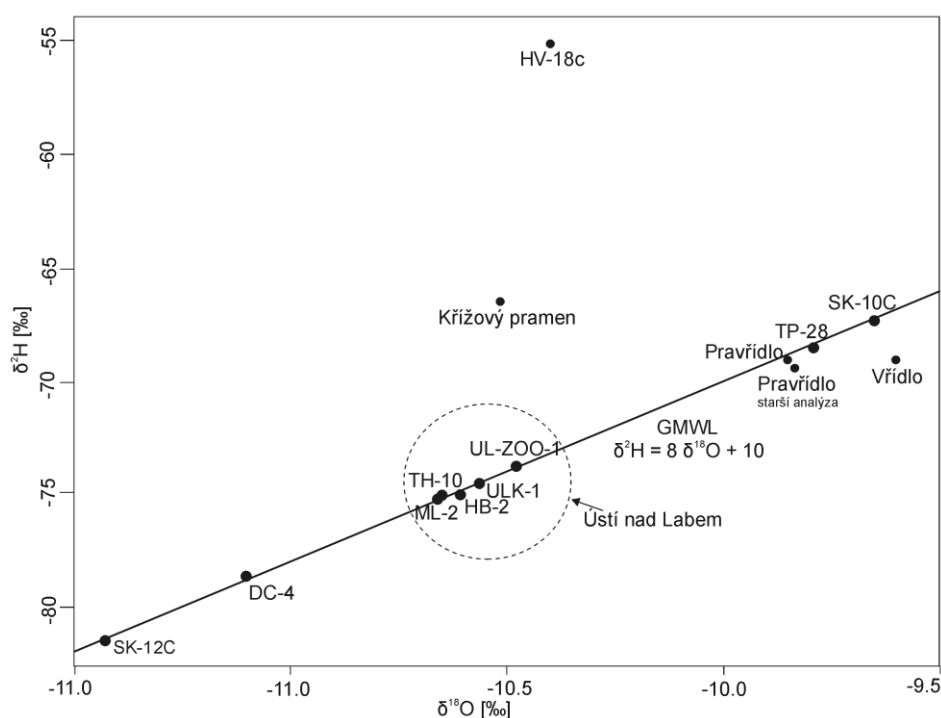
pdl - pod detekčním limitem

5.2.1 δD a $\delta^{18}\text{O}$

Stabilní izotopy vody napomáhají k identifikaci podzemních vod z hlediska jejich původu, zda se jedná o vody meteorického, nebo jiného původu. Také pomocí těchto izotopů lze do určité míry charakterizovat infiltrační oblast dané vody, zda se jedná spíše o oblast ležící v nižších, nebo vyšších nadmořských výškách, jaká je její vzdálenost od

mořského pobřeží a také za jakých klimatických podmínek daná voda pravděpodobně infiltrovala, s čím souvisí i možnost základního odhadu stáří těchto vod.

Hodnoty δD ve zkoumaných vzorcích vod se pohybují v rozmezí od $-67,9\text{‰}$ do $-81,5\text{‰}$. Hodnoty $\delta^{18}O$ jsou v rozmezí $-9,71\text{‰}$ až $-11,43\text{‰}$. Všechny námi změřené vzorky v grafu $\delta D / \delta^{18}O$ leží na globální světové meteorické linii (GMWL) (viz Obr. 5.2), což naznačuje, že jejich voda během infiltrace nebyla významněji ovlivněna evaporací a také že neprošla vyššími teplotami, kdy by docházelo k intenzivní interakci vody s okolní horninou. Jiná situace je u vzorků, které do tohoto obrázku byly přidány, pro získání ucelenější představy o vodách z oblasti oháreckého riftu. Jedná se o zdroje minerálních vod ze západní části oháreckého riftu: Křížový pramen z Mariánských Lázní, Vřídlo z Karlových Varů a solanka z vrtu HV-18c. Nejodlišnější pozici v obrázku oproti ostatním vzorkům má solanka z vrtu HV-18, kde izotopové složení vodíku bylo změněno interakcí s H_2S . Část H vody bylo vyměněno za H ze sirovodíku. Hodnoty $\delta^{18}O$ jsou na druhou stranu srovnatelné s vrtvy v Ústí nad Labem. Minerální voda Křížového pramene byla rovněž vystavena izotopové výměně H s H_2S , ale ne v takové míře jako ve vrtu HV-18c. Posledním vzorkem západočeských minerálních vod zobrazeným v Obr. 5.2 je karlovarské Vřídlo. Tento zdroj byl vystaven odlišnému procesu, který probíhá pouze za vysokých teplot. Jde o proces kdy je kyslík vody nahrazen kyslíkem z okolní horniny. Hodnoty δD jsou totožné s hodnotami teplejších termálních vod.



Obr. 5.2: Graf $\delta D / \delta^{18}O$ – nová data ve srovnání s minerálními vodami oháreckého riftu

Za zmínku stojí pozice vrtů v Ústí nad Labem na GMWL. Tyto vrty leží téměř uprostřed mezi vrty SK-12C ($\delta^2\text{H}$ -82‰ a $\delta^{18}\text{O}$ -11,4‰) a DC-4 v Děčíně ($\delta^2\text{H}$ -79‰ a $\delta^{18}\text{O}$ -11,1‰) a vrty Pravřídlo ($\delta^2\text{H}$ -69‰ a $\delta^{18}\text{O}$ -9,9‰) a TP-28 ($\delta^2\text{H}$ -69‰ a $\delta^{18}\text{O}$ -9,8‰) v Teplicích (V této kapitole, kromě popisu naměřeného izotopového složení, jsou uvedeny i možné příčiny vzniku tohoto složení. Tab. 5.2 níže obsahuje všechna izotopová data, která byla v rámci této práce zjištěna.

). Podzemní voda v Ústí nad Labem se na základě Obr. 5.2 zdá být směsí několika komponent: staré podzemní vody s negativními izotopovými hodnotami a složky izotopově nabohacenné moderní podzemní vody.

Důkazem, že podzemní voda s negativními izotopovými hodnotami reprezentovaná vrty SK-12C a DC-4 skutečně obsahuje určité množství staré pre-holocenní vody, která infiltrovala během svrchního pleistocénu za chladnějších klimatických podmínek, a že se nejedná o vodu moderní infiltruující za současného klimatu, ale ve vyšších nadmořských výškách, je vrt SK-10C. Vrt SK-10C leží v blízkosti infiltrační oblasti u lužické poruchy, která je totožná i pro podzemní vodu ve vrtech SK-12C a DC-4, tudíž hodnoty $\delta^2\text{H}$ a $\delta^{18}\text{O}$ vrtu SK-10C nejlépe vystihují moderní vodu infiltruující v této oblasti za současného klimatu a ta je tedy izotopově mnohem těžší než ve vrtech SK-12C a DC-4. Rozdíl mezi vrt SK-12C a DC-4 je nejpravděpodobněji způsoben rozdílnou intenzitou proudění podzemní vody v okolí těchto vrtů. Voda v okolí vrtu SK-12C proudí méně intenzivně, a proto se zde mohl zachovat větší podíl vody pre-holocenního stáří.

Izotopově nabohacenná moderní složka ústeckých termálních vod je reprezentována vrty Pravřídlo a TP-28. Měření srážek, které bylo na svazích Krušných hor provedeno v letech 1984 - 1986 Buzkem, a další (1991), byly na dně riftového údolí (240 m n. m.) zjištěny průměrné hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ -8,4‰ (SMOW), zatímco na hřebeni Krušných hor (700 – 800 m n. m.) byly naměřeny průměrné hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ ve srážkách -11,0‰ (SMOW). Nabohacené izotopové hodnoty v Pravřídle a TP-28 tedy indikují pravděpodobnou nadmořskou výšku infiltrace okolo 600 m n. m.

Studované termální vody v Ústí nad Labem se na základě měření izotopů D a ^{18}O jeví jako směs dvou složek. Jednou ze složek je křídová voda, která obsahuje určitý podíl staré pre-holocenní vody, a druhou složkou je moderní podzemní voda, která infiltrovala na svazích Krušných hor.

5.2.2 Izotopy uhlíku a tritium

Výsledky měření izotopů C naznačují (Tab. 5.2), že zkoumané podzemní vody prodělaly z hlediska izotopů C složitý vývoj a že byly vystaveny interakcím s různými zdroji C, které zásadně změnily jejich hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ a aktivity ^{14}C , které měly na počátku po infiltraci. Pro správnou interpretaci původu C ve studovaných vodách na základě izotopového složení C je proto nutné znát izotopové charakteristiky potenciální zdrojů C, aby mohla být odhadnuta míra jejich vlivu na zkoumanou podzemní vodu.

V této kapitole nebudou počítána radiouhlíková stáří (střední doby zdržení) jednotlivých vzorků vod vzhledem k již naznačené obtížnosti určení míry vlivu jednotlivých zdrojů C na snižování aktivity ^{14}C v těchto vzorcích. Střední doby zdržení u ústeckých termálních vod budou odhadnuty v Kapitole 8 v rámci inverzního geochemického modelování pomocí programu NETPATH, který je na základě chemického a izotopového složení schopen skombinovat několik modelů, sloužících ke korekci eliminaci účinků procesů, které vedou k nadhodnocení radiouhlíkového stáří zkoumaných vod.

5.2.2.1 Zdroje C ve studované oblasti

Jedním ze zdrojů C v oblasti jsou karbonáty v křídových sedimentech, zejména vápence a slínovce. Izotopové složení C těchto hornin studoval Uličný, a další. (1993), kteří zjistili hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí 0,5‰ až 3,4‰ (V-PDB). Voigt a Hilbrecht (1997) v karbonátech německé části ČKP zjistili hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ v cenomanu mezi 1,7‰ (spodní cenoman) a 4,6‰ (na hranici s turonem). Aktivity ^{14}C křídových sedimentů jsou nulové (Clark, a další, 1997). Pivec, a další (1998) studovali křídové slínovce v kontaktní metamorfni aureole terciérních magmatických hornin, u kterých zjistili hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ mezi 0‰ a 2‰, zatímco žíly v terciérních magmatických horninách lokálně bohaté karbonáty měly hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ mezi 0‰ a -5‰ (V-PDB) (Kopecký, a další, 1987).

Druhým zdrojem, který má nulovou radiouhlíkovou aktivitu a zvýšené hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ je CO_2 svrchnoplášťového původu. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ tohoto zdroje byly měřeny v západní části oháreckého riftu, pohybují se mezi -1,8 až -4,0‰, s hodnotou v emanačním centru okolo -2,7‰ (Weinlich, a další, 1998, 1999, 2003; Weise, a další, 2001; Geissler, a další, 2005).

Posledním zdrojem C, který se v kolektoru může vyskytnout, je fosilní organická hmota rovněž s nulovou aktivitou ^{14}C . Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ fosilní organické hmoty je obvykle mezi

-30 a -20‰ (Truesdell, a další, 1980; Weinlich, a další, 1999). Fosilní organická hmota ve spodním permu byla měřena Martínkem, a další. (2006) a jimi změřené hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ se pohybují v rozmezí -25 až -27‰.

Tyto zdroje mění izotopové složení C vody, které po infiltraci do horninového prostředí bylo původně dáno kombinací izotopového složení atmosferického CO_2 , půdního CO_2 a uhlíku pocházejícího z rostlin. Všechny tyto zdroje mají aktivitu ^{14}C zpravidla 100 pmc. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ moderního CO_2 je mezi -7,8 a -8,22‰ (Levin, a další, 1995), tyto hodnoty jsou nižší, než byly v době před průmyslovou revolucí (Clark, a další, 1997). V České republice se vyskytují zejména rostliny vegetačního typu C3, průměrná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ těchto rostlin je -27‰ (Vogel, 1993; Novák, a další, 2003). Výsledná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ podzemní vody po její infiltraci se pohybuje od -14‰ do -20‰(V-PDB) (Clark, a další, 1997). Tato hodnota je tedy dále modifikována zdroji popsanými v předešlých odstavcích.

5.2.2.2 Pravděpodobný vliv jednotlivých zdrojů C na zkoumané vzorky

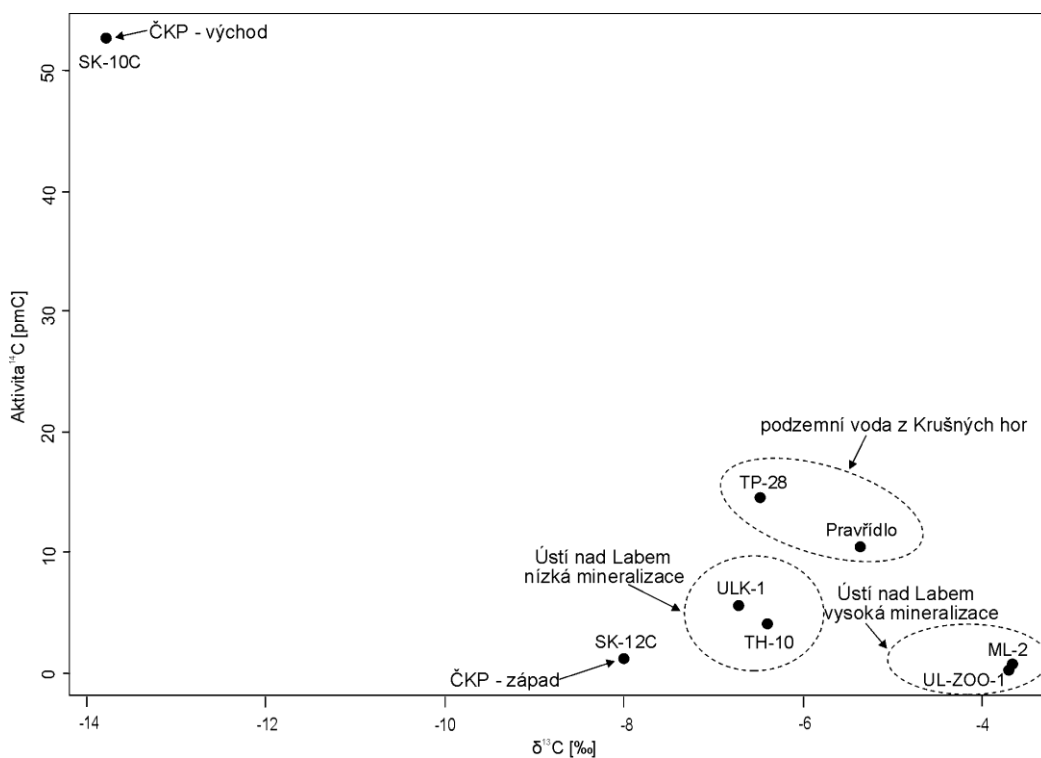
Aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ jsou ve zkoumaných vodách obecně nízké (<15 pmc), kromě vrtu SK-10C ležícího v blízkosti infiltrační zóny s hodnotou 52,6 pmc. Takto nízké hodnoty aktivit $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ jednoznačně naznačují, že v prostředí, ve kterém studované vody vznikají (kromě vrt SK-10C), musí docházet k procesům, které jeho aktivitu snižují, že takto nízké hodnoty $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ nemohou být dány jen prostým radioaktivním rozpadem. Vzorky s velmi nízkou aktivitou $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ mají zároveň silně nabohacené hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ (Tab. 5.2V této kapitole, kromě popisu naměřeného izotopového složení, jsou uvedeny i možné příčiny vzniku tohoto složení. Tab. 5.2 níže obsahuje všechna izotopová data, která byla v rámci této práce zjištěna.

, Obr. 5.3).

Hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ v námi vzorkovaných vrtech se pohybovaly od -3,6‰ do -8,0‰, což jsou velmi vysoké hodnoty vzhledem k těm, které mohou být odvozeny z půdního CO_2 . Takto vysoké hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ mohou být způsobeny buď rozpouštěním karbonátů, nebo vstupem endogenního CO_2 . Podzemní vody v severozápadních Čechách, o nichž je známo, že jsou ovlivněné endogenním CO_2 , mají hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ -4 ± 2 ‰(V-PDB) (Weinlich a další, 1999, Noseck a další, 2009). Všechny vzorky kromě SK-12C a SK-10C spadají do této skupiny. Voda ve vrtu SK-10C má hodnotu $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, která se blíží -14‰, což odpovídá

podzemní vodě, která se po infiltraci dostala do rovnováhy s půdním CO_2 a jejím dalším vývojem nebyla změněna. Hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ vody vrt SK-12C je na pomezí, do určité míry musela být pozměněna nějakým zdrojem C s vysokou hodnotou $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. V tomto případě, je vyšší hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ pravděpodobně dána rozpouštěním karbonátů, jelikož celková mineralizace vody v tomto vrtu je poměrně nízká.

Nejnižší aktivita $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ (méně než 1 pmc) byla zjištěna v podzemní vodě s nejvyšší mineralizací, ve vrtech UL-ZOO-1 a ML-2, které také mají nejvyšší hodnotu $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, okolo -3‰ (Obr. 5.3). Druhá skupina ústeckých termálních vod, s nízkou mineralizací, má hodnoty aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ vyšší, okolo 5 pmC a jejich hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ jsou okolo -6‰. Vrt SK-12C má také nízké hodnoty aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ podobně jako výše mineralizované ústecké termy, ale hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ je u něj relativně nízká. Tedy i přesto, že voda v tomto vrtu má pravděpodobně hodnotu aktivity radiouhlíku o něco nižší, než by odpovídalo přirozenému radioaktivnímu rozpadu, je podzemní voda ve vrtu SK-12C s velkou pravděpodobností ze zkoumaných vzorků vod nejstarší. Tomuto tvrzení nasvědčují i izotopy O a D.



Obr. 5.3: Graf $^{14}\text{C}(\text{DIC})/\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

Izotop ^3H s krátkým poločasem rozpadu lze velmi dobře použít jako stopovač moderní

podzemní vody, tedy vody, která infiltrovala po roce 1952, kdy započalo období termonukleárního testování (Clark, a další, 1997). V současnosti, kdy již uplynul značný čas od posledního termonukleárního testu, je množství tritia ve srážkách jen malé. Podle IAEA/WMO (2006) se hodnoty naměřené ve Vídni v moderních lokálních srážkách pohybují mezi 5 až 10 TU. Přítomnost tritia v hluboko uložených kolektorech poukazuje na jejich zranitelnost. Společně s moderní vodou, o níž přítomné tritium vypovídá, se mohou do kolektoru dostávat i složky, které mohou znamenat pro takovéto kolektory kvalitativní ohoržení.

Výsledky měření ^3H ukazují, že podzemní voda z většiny vrtů nepřichází do kontaktu s mladší vodou, výjimkou je pouze vzorek z vrtu TH-10 a Pravřídla, kde bylo zjištěno detekovatelné množství ^3H , $0,22 \pm 0,36$ respektive $2,17 \pm 0,28$ TU (Tab. 5.2).

Na základě studia izotopů uhlíku jsou ústecké termální vody ovlivněny zdrojem C, který má nulovou aktivitu radiouhlíku a jenž má vysoké hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Ve studované oblasti tím to zdrojem mohou být jednak karbonáty a jednak endogenní CO_2 .

5.2.3 $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$

Určení obou hodnot $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ je užitečné pro odhadnutí původu molekuly SO_4^{2-} (Seal II, 2003, Bottrel, 2007, Hubbard, 2009). Izotopové poměry O i S byly určeny ve vodě rozpuštěné molekule SO_4^{2-} v 10 vrtech. Změřené izotopové poměry mají vysoce variabilními hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ ($-24,9\text{‰}$ až $10,2\text{‰}(\text{CDT})$). Hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ jsou variabilní v menší míře ($4,5\text{‰}$ až $11,9\text{‰}(\text{SMOW})$; Tab. 5.2).

5.2.3.1 Zdroje S ve studované oblasti

Pravděpodobné zdroje S v okolních horninách mají vysoce variabilní a z části se překrývající hodnoty $\delta^{34}\text{S}$.

Sulfidické minerály v krystalických horninách a v rudních ložiscích krušnohorského krystalinika obvykle vykazují hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ v rozmezí mezi -5‰ a 5‰ (Šmejkal, a další, 1974).

Pro permokarbonské sedimenty existuje velice málo dat o izotopovém složení S v síranech. Izotopy S v sádrovci, jenž je poměrně běžný ve spodnopermských sedimentech,

analyzoval Skoček, a další (1977), ale pouze v 7 vzorcích. Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ jim v těchto sádrovcích vyšly v rozmezí od 6,2‰ do 10,2‰(CDT). Izotopy O měřeny nebyly. Izotopy S a O v podzemních vodách permokarbonských sedimentů měřil Šmejkal a Jetel (1990). U vzorků vod s koncentracemi SO_4^{2-} nad 1 g/l se hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ pohybovaly v rozmezí 3,7 až 10,8‰(CDT) a hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ v rozmezí 6,8 až 16,3‰(CDT). Nejbližší od Ústí nad Labem byly analyzovány vzorky v okolí Mělníka (Liběchov, Střemy) a u Slaného v Otrubech viz.Tab. 5.3. Obdobné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ byly zjištěny v $\text{SO}_4(\text{aq})$ v centrální Oklahomě v USA (Tuttle, a další, 2009), které vznikly rozpouštěním permských síranů (sádrovce). Jími změřené hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ se pohybují mezi 8 až 12‰(CDT) a jim odpovídající hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ vyšly shodně 10‰(CDT).

Tab. 5.3: Obsah síranů a izotopové složení síranového O a S ve vzorcích podzemních vod z permokarbonských sedimentů (Šmejkal, a další, 1990)

Lokalita, vrt	Vzrokovaná úroveň (m)	Datum odběru	SO_4^{2-} (mg/l)	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ (‰ vs. CDT)	$\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ (‰ vs. SMOW)
Střemy MB-7	552-697	11.6.1968	1400	9,3	8,7
Liběchov Lib-1	1130-1300	29.8.1984	1210	5,5	6,8
Liběchov Lib-1	1130-1301	3.9.1984	1130	3,7	6,8
Otruby OB-5	893-918	6.1988	147	13,4	10,1
Otruby OB-5	959-978	6.1988	124	13,3	10,1

Křídové sedimenty ČKP jsou lokálně bohaté na sulfidické minerály, jenž mají mimořádně proměnlivé hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ od -44,2‰ do 37,7‰ (Šmejkal, a další, 1974; Vavřín, a další, 1975). Bazální sladkovodní cenomanské sedimenty obsahují bakteriogenní pyrit s obecně negativními hodnotami $\delta^{34}\text{S}$ (průměr pro měřená data je -18,9‰), mořské cenomanské pyrity mají průměrnou hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ -12,2‰, ty ze spodnoturonských sedimentů mají průměrnou hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ -1,2‰. Tam, kde je v křídových sedimentech více organické hmoty, jsou hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidů nižší. Ve spodní části cenomanského kolektoru ČKP severovýchodně od studované lokality, byly sírany ve vodě kompletně zredukovány, díky vysokému obsahu organické hmoty v kolektoru (viz SK-10C).

Dalším důležitým zdrojem S mohou být sedimenty terciární mostecké pánve s na síru bohatými lignitovými polohami. Největší množství S je obsaženo v uhlí hlavní sloje, která je izotopově velice proměnlivá. Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ studovaných vzorků uhlí (pro všechny typy síry) se pohybují od -17,42‰ do 15,45‰ s průměrem 1,64‰ (Mach, a další, 1999). Hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidické síry a makroskopických sulfidů se pohybují v ještě větším rozsahu hodnot od -

32,82‰ do 19,32‰ (Mach, a další, 1999). Současně byl u obou typů síry vyzorován vertikální trend poklesu hodnot $\delta^{34}\text{S}$ směrem do svrchních částí pánve (Mach, a další, 1999).

5.2.3.2 Pravděpodobné zdroje S u studovaných vod

Naměřené hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ jsou u termálních vod v Děčíně, v Ústí nad Labem a v Teplicích tak rozdílné, že sírany v těchto vodách musí pocházet nejméně ze tří odlišných zdrojů síry. Dva zdroje síry mají s nejvyšší pravděpodobností i termální vody v Ústí nad Labem, jelikož naměřené hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ u termálních vod s nižší a vyšší celkovou mineralizací jsou rovněž velice odlišné.

Pokud podzemní voda vzniká oxidací sulfidů, nebo rozpouštěním síranů (evaporitů), jsou její hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ stejné jako v původním zdroji. Jelikož při těchto procesech nedochází k výrazné izotopové frakcionaci S. Hodnota $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ tedy odpovídá průměrné hodnotě rezervoáru S, ze kterého vzniká. Také oxidace H_2S zhruba zachovává původní hodnotu $\delta^{34}\text{S}$.

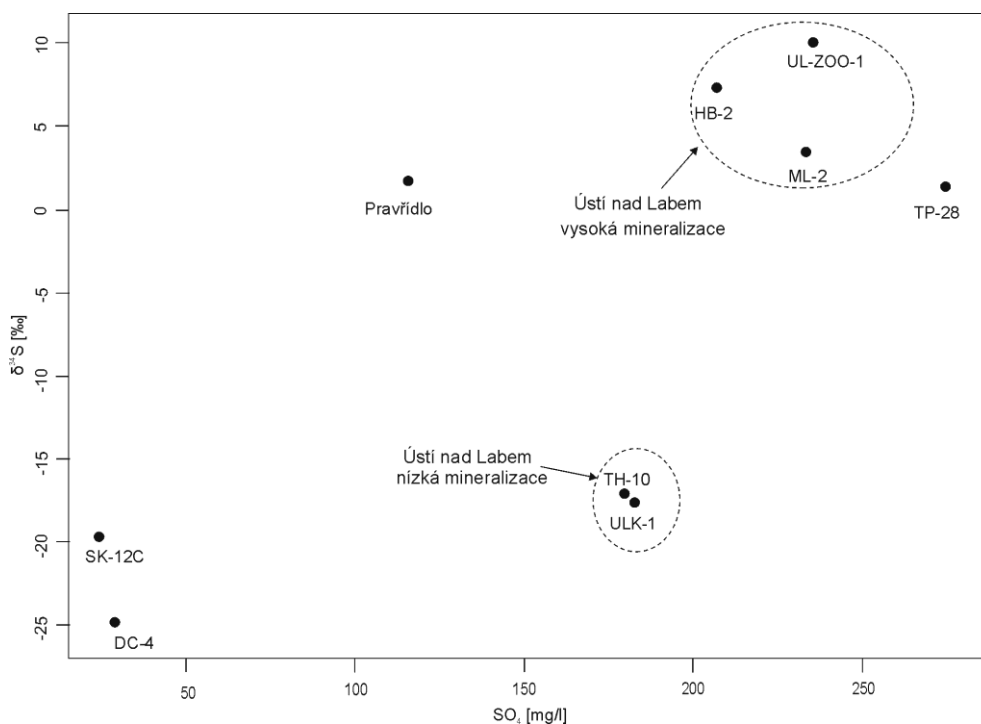
V případě izotopů O v SO_4^{2-} vzniklých oxidací sulfidů, je situace jiná. Síran, který vznikl oxidací sulfidů, obsahuje O ze dvou zdrojů. Jedním zdrojem kyslíku je izotopově těžký kyslík atmosférického původ, který je ve vodě rozpuštěn (průměrná hodnota $\delta^{18}\text{O}$ atmosférického kyslíku je cca 23,5 ‰(SMOW) (Faure, 1986) a druhým zdrojem je O samotné vody (průměrná hodnota $\delta^{18}\text{O}$ srážkových vod v ČR je v současnosti cca -9 až -10 ‰(SMOW)).

Výsledný poměr O v SO_4^{2-} z těchto dvou zdrojů není úplně jednoduché odhadnout. Z empirických měření vychází, že v mírném klimatickém pásmu mají sírany vzniklé oxidací sulfidů hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ nejčastěji v rozmezí od cca -6 ‰ do 5 ‰ (SMOW) nejčastěji s převahou kladných hodnot (Pačes, a další, 1989; Šmejkal, 1979). Sírany vzniklé oxidací sulfidů ve velmi kyselém prostředí (kyselé důlní vody) mají $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ negativní, mezi -2 a -6 ‰ (Šmejkal, 1979). Hodnota $\delta^{18}\text{O}$ síranů, které vznikly rozpouštěním evaporitů (sádrovce, anhydritu) je totožná jako hodnota zdroje. Při rozpouštění těchto fází tedy nedochází k frakcionaci izotopů O, což je totožné s chováním izotopů S.

Z nízkých teplot existuje jediný proces, který dokáže rychle pozměnit izotopové složení jak S tak i O v $\text{SO}_4(\text{aq})$, jedná se o bakteriální redukci síranů. Bakterie přednostně využívají síran lehčími izotopy O i S. Důsledkem bakteriální redukce síranů je jednak pokles

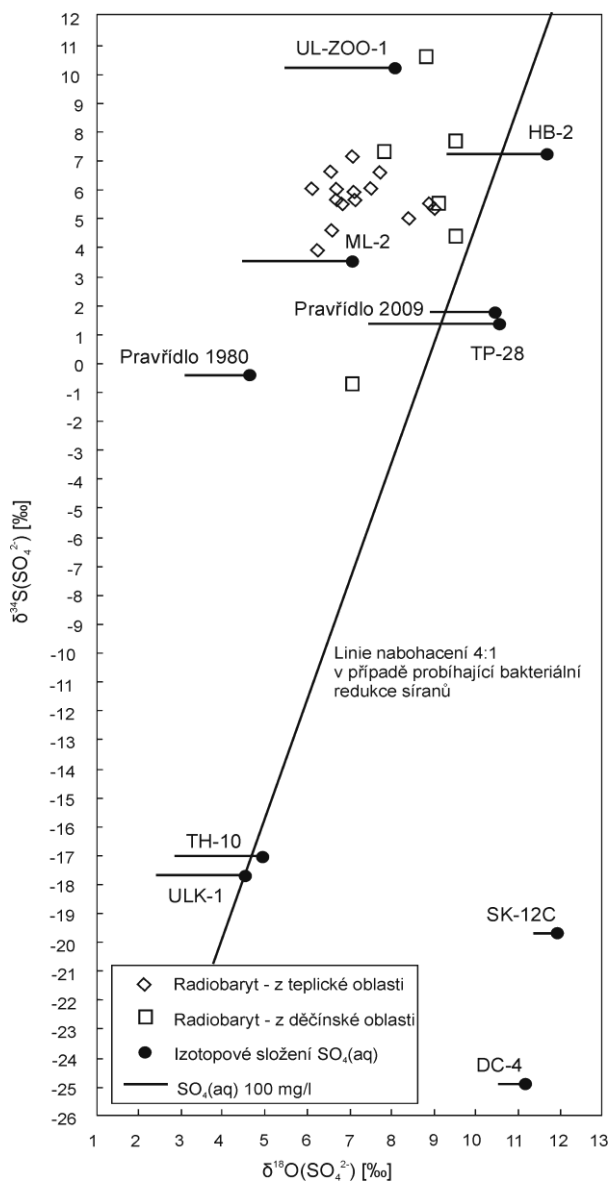
koncentrace síranů a současně zvyšování hodnot $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ zbylého, dosud nezredukovaného, síranu. K zvyšování hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ při tomto procesu dochází zhruba 4x rychleji než u izotopů O (Mizutani, a další, 1969). Pokud by studované vody obsahovaly sírany odvozené pouze z jednoho dominantního zdroje, který byl však pozměněn bakteriální redukcí, měly by vzorky s nejnižšími koncentracemi síranů současně nejvyšší hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$. Také by v grafu $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ ležely všechny vzorky vod na jedné linii se sklonem 4:1.

Kdybychom tedy podle předchozího odstavce uvažovali, že zdroj S ve výše mineralizovaných ústeckých termálních vodách je totožný se zdrojem S u níže mineralizovaných, a dochází zde pouze k redukci SO_4^{2-} , muselo by současně se zvyšováním hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ docházet ke snižování celkové koncentrace SO_4^{2-} . Koncentrace SO_4^{2-} jsou ale u obou typů ústeckých termálních vod do značné míry stejné dokonce u výše mineralizovaných vod s vyššími hodnotami $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ jsou mírně vyšší viz Obr. 5.4. Kromě toho by vzorky ústeckých termálních vod s vyšší a nižší mineralizací ležely v grafu $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ (Obr. 5.5) na vyznačené linii se sklonem 4:1. Na této linii však leží pouze vrty ze skupy vod s nižší celkovou mineralizací (vrt ULK-1 a TH-10). K bakteriální redukce tedy pravděpodobně dochází pouze v rámci skupiny termálních vod s nižší mineralizací ne v rámci celého Ústí. Platí tedy tvrzení z prvního odstavce této kapitoly, že v Ústí nad Labem jsou dva rozdílné zdroje S s různými izotopickým složením.



Obr. 5.4: Graf $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)/$ koncentrace SO_4 (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

V grafu $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})/\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ (Obr. 5.5) izotopová data zkoumaných vod spadají do tří odlišných oblastí. Vrtý TH-10 a ULK-1 jsou charakterizovány nízkými hodnotami $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ i $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ a střední koncentrací SO_4^{2-} . Zde rozpuštěné SO_4^{2-} je zřejmě výsledkem oxidace sulfidických minerálů v cenomanských nebo terciérních sedimentech za oxidačních podmínek. Toto je také podporováno faktem, že jeden z těchto vrtů obsahoval detekovatelné množství ^3H .



Obr. 5.5: Izotopy S a O v SO_4^{2-} . Úsečky zobrazují koncentrace SO_4^{2-} v daném vrtu. Historická data pro Právníklo jsou z Šmejkal (1979) a Šmejkal et al. (1981). Izotopová data pro baryt jsou z Ulrych et al. (2007). (obrázek modifikován z Dupalová, a další, 2012)

Vrtý SK-12 a DC-4 v Děčíně vykazují extrémně nízké hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$, ale vysoké hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$. Podzemní voda z obou vrtů má velice nízké koncentrace SO_4^{2-} . Zde

nejpravděpodobněji buď dochází k oxidaci H_2S (například pomocí Fe^{3+} , které je 18x až 170x rychlejší oxidační činidlo než O_2 (Nordstrom, a další, 1999), nebo zde dochází k dekompozici sulfidů v redukčním prostředí, následované izotopovou výměnou O mezi SO_3^{2-} a vodou (Hubbard, 2009).

Třetí skupina vod s nejvyššími koncentracemi SO_4^{2-} (ústecké vrty UL-ZOO-1, HB-2, ML-2 a také teplické Pravřídlo a TP-28) má relativně vysoké hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ (mezi 1,4‰ a 10,2‰) a i hodnoty $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ jsou relativně vysoké (mezi 7,1‰ a 11,7‰). Zdrojem S by mohla být buď podobně jako u minerálních vod karlovarského typu (v západní části Krušných hor) terciérní solanka, která by se mohla vyskytovat v hlubokých tektonických zónách oháreckého riftu, a nebo solanka pocházející z permokarbonských sedimentů vyskytujících se východně od studované oblasti v podloží ČKP. Na základě vyšších hodnot $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ u zkoumaných vod se jeví jako pravděpodobnější spíše druhá možnost (Šmejkal, a další, 1990).

Podzemní vody s hodnotami $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ v podobném rozpětí jsou zřejmě přítomny ve studované oblasti po velice dlouhé geologické období. Ulrych, a další (2007) studovali krystaly barytu, které se vysrážely z termální vody v puklinách hornin studované oblasti na Teplicku a Děčínku. Tyto barytové krystaly mají hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ a $\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ ve stejném rozpětí jako studované podzemní vody (Obr. 5.5). Doba trvání aktivity Pravřídla v Teplicích byla odhadnuta Čadkem a Malkovským (1982) na přinejmenším 0,5 Ma.

Z Obr. 5.5 je také dobře patrné, jaký vývoj z izotopového hlediska prodělala voda v Pravřídle mezi rokem 1980 a současností. Po katastrofálním průvalu podzemních vod na dole Döllinger v roce 1897 (viz Kapitola 2.2.5) se začal měnit chemismus Pravřídla a zejména vzrůstala koncentrace SO_4^{2-} . Tento nárůst síranových iontů byl způsoben míšením termálních vod s vodami mělkého oběhu z terciérních sedimentů, jenž jsou typu Ca- SO_4 . Úpravou jímání Pravřídla v roce 2001 se podařilo přítok mělce cirkulující vody eliminovat, což je z Obr. 5.5 patrné. V současnosti voda z Pravřídla leží vedle druhého teplického zdroje termální vody TP-28.

5.2.4 Izotopy stroncia

Izotopové složení Sr v podzemních vodách je dáno dotací Sr z chemického zvětrávání Sr-bohatých minerálů v matečné hornině (Franklyn, a další, 1991; Zuddas, a další, 1995; Brantley, a další, 1998). Množství rozpuštěného Sr ve vodách také závisí na rozpustnosti těchto Sr-bohatých minerálů a také na formování nových Sr-bohatých minerálů (Seimbille, a další, 1998). Mezi minerály, které nejběžněji obsahují významné množství Rb (izotop ^{87}Sr vzniká jeho beta rozpadem) anebo Sr, patří plagioklasy, apatit, muskovit, K-živce a biotit. Poměr Rb/Sr roste od plagioklasů k biotitu a s tím i v tomto směru vzrůstá poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (Négre, a další, 2001). Je to dáno tím, že Rb často zastupuje K. Navíc izotopový poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ těchto Sr-bohatých fází, které mají vysoký obsah Rb, v čase nadále roste, zatímco poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ u minerálů chudých Rb nikoliv.

Při interakci vody s horninou zahrnující granitoidy se předpokládá, že se významně rychleji začnou rozpouštět plagioklasy než K-živce či slídy (Lasaga, 1984). Proto v otevřeném systému, kdy je čas na reakci vody s horninou poměrně krátký, poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podzemní vody spíše reflektuje rozpouštění plagioklasů s nízkým poměrem $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ než rozpouštění horniny jako celku (Franklyn, a další, 1991; McNutt, a další, 1987, 1990; Smalley, a další, 1988). Nicméně, na řadě míst, kde dochází ke zvětrávání granitoidů, je patrné, že k uvolňování radiogenního Sr z biotitů nebo K-živců dochází (Zuddas, a další, 1995; Brantley, a další, 1998; Blum, a další, 1997). K-živce a biotit mají vysoký obsah Rb a tím pádem vysoký poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Proto podzemní vody, jejichž Sr je odvozeno z těchto zdrojů, mají poměr izotopů $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ rovněž vysoký. Rozpouštění těchto radiogenních fází může také změnit poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podzemní vody, který byl původně daný Ca-plagioklasy (Négre, a další, 2001).

Poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ je tedy vzhledem mineralogickému složení vyšší u hornin krystalických (granity, ruly, pegmatity) než u hornin sedimentárních.

Izotopový poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ podzemní vody ve vrtu UL-ZOO-1 v Ústí nad Labem je 0,710117. Tato hodnota spadá mezi hodnoty 0,708803 a 0,718598. První hodnota, 0,708803, byla naměřena ve vrtu SK-12C v Těchlovicích a druhá, 0,718598, byla zjištěna v teplickém Pravřídle. Jelikož vrt SK-12C reprezentuje podzemní vodu z křídových sedimentů, zatímco Pravřídlo podzemní vodu z krystalinika, o podzemní vodě ve vrtu UL-ZOO-1 je možné tvrdit, že je nejspíše kombinací těchto dvou složek. Hodnota poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ byla také

změřena ve vrtu SK-10C, který leží nedaleko infiltrační oblasti ČKP. Tato hodnota, 0,70912, je blízká výše uvedené hodnotě vody z vrtu SK-12C.

Zjištěné izotopové poměry $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ jsou v souladu s měřením izotopů Sr v barytech na Teplicku a Děčínsku (Žák, a další, 1990). V barytech v Jílovém byl zjištěn poměr Sr 0,71023, co dle autorů indikuje, že zdrojem Sr jsou zejména mořské křídové vápenité sedimenty, nebo že zdroj je směsný zahrnující Sr z třetihorních bazických vulkanitů Českého středohoří. V protikladu k tomu, baryt z teplického ryolitu měl poměr Sr 0,72186. To je dáno tím, že teplický ryolit je nabořen radioaktivními prvky.

Kapitola 6

Speciační modelování

Výsledky speciačního modelování jsou uvedeny v Tab. 6.1. Koncentrace C, vyjádřené jako celkové CO₂, jsou mnohem nižší v Děčíně (vrty od Alcanu po DC-6) než v Ústí nad Labem (vrty od UL-ZOO-1 po TH-10). Příslušné rozsahy jsou od 2,85 mmol/l po 3,6 mmol/l v Děčíně a od 6,9 mmol/l po 23,9 mmol/l v Ústí na Labem. V Ústí nad Labem podzemní vody s vysokou mineralizací (vrty UL-ZOO-1, ML-2 a HB-2) mají přibližně třikrát větší celkovou koncentraci CO₂ než podzemní vody s nízkou celkovou mineralizací z vrtů ULK-1 a TH-10 (Tab. 6.1). Podobně vypočtené hodnoty $\log P_{CO_2}$ v Děčíně jsou mnohem nižší než ty z Ústí nad Labem, s příslušnými rozsahy od -2,03 do -1,43 a od -1,35 do -0,88. Hodnoty pro termální vody z Teplic (vrty Pravřídlo a TP-28) spadají do rozpětí hodnot vrtů v Ústí nad Labem. Vrt SK-10C reprezentuje typickou podzemní vodu z křídové formace z blízkosti infiltrační oblasti u lužické poruchy a vrt SK-12C, který reprezentuje podzemní vodu z té samé formace, ale daleko od infiltrační oblasti, má hodnoty celkového CO₂ a $\log P_{CO_2}$ podobné vrtům z Děčína.

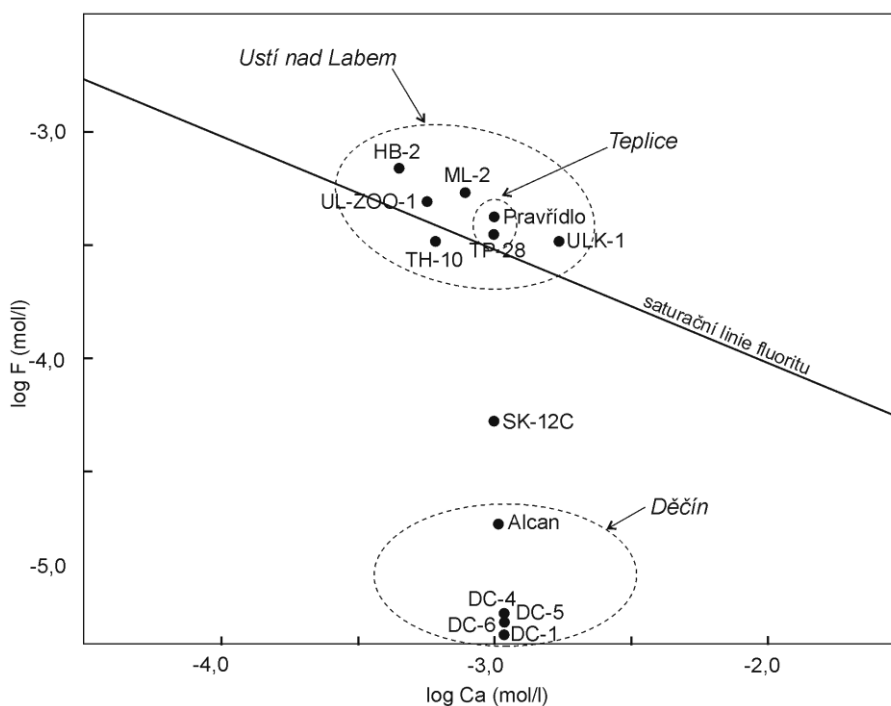
Většina vzorků je nenasyčena vzhledem ke kalcitu a dolomitu, kromě vzorků z vrtů Pravřídlo a TP-28 v Teplicích. Většina vrtů v Ústí nad Labem je v důsledku vysokých koncentrací F⁻ přesycena vzhledem k fluoritu. Výjimkou je vrt TH-10. Voda ve vrtu TH-10 je vůči fluoritu nenasyčená, protože zde došlo k jeho vysrážení. Je to možné tvrdit s určitostí, jelikož v okolí tohoto vrtu na puklinách pískovců byly pozorovány krystaly fluoritu (Čadek, a další, 1969). K vysrážení fluoritu napomohl kontakt termy s vodou mělkého oběhu, která je typu Ca-SO₄. Vápník přítomný v těchto mělkých vodách způsobil vychýlení rovnováhy směrem k vysrážení fluoritu. To, že k tomuto kontaktu došlo/dochází, nasvědčují i měřitelné hodnoty ³H. Zdroje teplických termálních vod se ve vztahu k fluoritu vzájemně liší. Vzorek z

vrty TP-28 z Teplic je k fluoritu nenasycený, zatímco Pravřídlo je vzhledem k fluoritu přesycené, ale ne v takové míře, jako je většina vzorků z Ústí nad Labem. Vztahy všech zkoumaných vzorků vod k fluoritu jsou dobře patrné z Obr. 6.1. Na druhou stranu, k sádrovci jsou všechny vzorky zkoumaných vod nenasycené, což naznačuje konzervativní chování SO_4 za předpokladu, že zde nedochází k redukci SO_4 . Všechny vrty jsou přesycené vzhledem ke křemenu a nenasycené vzhledem k amorfnímu SiO_2 .

Tab. 6.1: Vybrané výsledky speciačního modelování, celkový obsah CO_2 je v mmol/l.

Vrt/parametr	$(\text{CO}_2)_{\text{total}}$	$\log P_{\text{CO}_2}$	$\text{SI}_{\text{kalcit}}$	$\text{SI}_{\text{dolomit}}$	$\text{SI}_{\text{sádrovec}}$	$\text{SI}_{\text{fluorit}}$	$\text{SI}_{\text{křemen}}$	$\text{SI}_{\text{SiO}_2(\text{a})}$
Alcan	2,850	-2,03	-0,41	-1,59	-2,25	-2,02	-	-
DC-1	2,999	-1,80	-0,52	-1,75	-2,09	-3,14	0,24	-0,99
DC-4	3,317	-1,50	-0,79	-2,55	-2,18	-2,87	0,24	-0,97
DC-5	2,900	-1,90	-0,42	-1,55	-2,25	-3,04	-	-
DC-6	3,599	-1,43	-0,82	-2,32	-2,18	-3,15	0,23	-0,98
UL-ZOO-1	22,00	-1,26	0,00	-0,23	-1,91	0,36	0,35	-0,94
ML-2	21,27	-1,03	-0,10	-0,30	-1,90	0,30	-	-
HB-2	23,89	-0,88	-0,37	-0,98	-2,08	0,36	0,31	-0,92
ULK-1	7,814	-1,35	-0,12	-0,64	-1,47	0,38	0,03	-1,18
TH-10	6,917	-1,32	-0,87	-2,00	-1,85	-0,03	0,27	-0,98
Pravřídlo	9,720	-1,34	0,06	-0,22	-1,90	0,16	0,57	-0,57
TP-28	10,71	-1,41	0,13	-0,05	-1,66	-0,03	0,60	-0,53
SK-10C	2,290	-2,21	-0,74	-2,99	-3,66	-3,54	0,01	-1,36
SK-12C	2,816	-2,19	-0,21	-0,89	-2,43	-1,22	0,27	-0,97

tučně-přesycení



Obr. 6.1: Grafické znázornění saturace zkoumaných vod vzhledem k fluoritu.

Kapitola 7

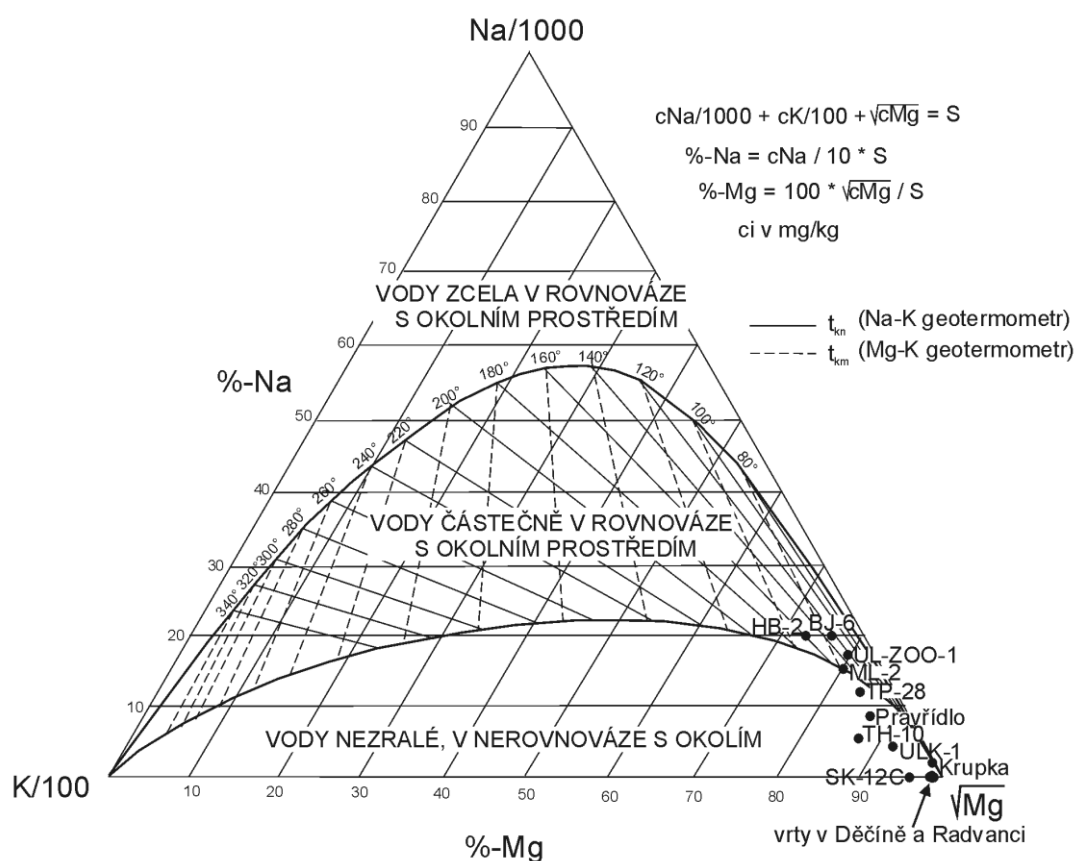
Geotermometrie

Geotermometrie je soubor metod, na základě nichž je možné odhadnout teplotní podmínky vzniku zkoumané podzemní vody. Vypočítaná hodnota vyjadřuje teplotu zdrojového rezervoáru. Pokud současně známe geotermální gradient v oblasti, můžeme odhadnout hloubku uložení tohoto rezervoáru a s tím i hloubku cirkulace zkoumané podzemní vody. Metody geotermometrie jsou založeny na studiu obsahů a distribuce konkrétních iontů (Na-K-Ca, Na-K, Mg-K, Mg-Li, Si) nebo izotopů ($\delta^{18}\text{O}(\text{SO}_4^{2-})$ - $\delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$) v dané vodě. Předpokladem pro použití geotermometrů je, že ionty nebo izotopy použité pro výpočet byly ve zdrojovém rezervoáru dané podzemní vody v rovnováze se svým okolím a tento stav se nezměnil ani po tom, co podzemní voda tento rezervoár opustila. Pro ustanovení většiny rovnováh je zapotřebí vyšších teplot, protože za nízkých teplot procesy mezi vodou horninou probíhají velmi omezeně.

Pro odhadnutí zda daná podzemní voda dosáhla, či nedosáhla rovnovážného stavu, lze použít Giggenbachův diagram (Giggenbach, 1988). Tento diagram vyjadřuje vztah zkoumaných vzorků vod vzhledem k iontům Na, K a Mg. Vzorky vod v tomto diagramu se zobrazí na základě obsahů Na, K a Mg (viz Obr. 7.1) v jedné ze tří oblastí. V první oblasti leží nezralé podzemní vody, které nedosáhly ani částečné rovnováhy s matečnou horninou, nebo o tuto rovnováhou vlivem re-ekvilibrace přišly. V druhé oblasti pak leží vody, které dosáhly částečné rovnováhy a stále v ní jsou a v třetí oblasti jsou vody zcela v rovnováze s horninovým prostředím. V případě, že podzemní voda je alespoň v částečné rovnováze, je z Giggenbachova diagramu možné odhadnout teplotu jejího zdrojového rezervoáru.

Pozice většiny zkoumaných vzorků v Giggenbachově diagramu se nachází v blízkosti jeho $\text{Mg}^{1/2}$ -rohu v poli nezralých vod, které nejsou v rovnováze s okolním horninovým prostředím. Použití Na-K, Mg-K geotermometrů u takových vod není možné. Pouze čtyři

vzorky zkoumaných vod dosáhly alespoň částečné rovnováhy a může být tak odhadnuta teplota jejich zdrojového rezervoáru. Mimo vrt BJ-6 v Bílině, je to skupina ústeckých vrtů s vyšší celkovou mineralizací, tj. vrty HB-2, UL-ZOO-1 a vrt ML-2. Teplota jejich zdrojového rezervoáru odhadnutá na základě Mg-K geotermometru se pohybuje mezi 80 – 90°C. Což by při průměrném geotermálním gradientu v ústecké oblasti 54°C/km (Jiráková, a další, 2011) znamenalo hloubku oběhu 1,481 – 1,667 km.



Obr. 7.1: Termální vody Ústecká a okolí vynesené do Giggenbachova diagramu (Giggenbach, 1988).

Kapitola 8

Inverzní geochemické modelování

Data zjištěná chemickými a izotopovými analýzami naznačují, že podzemní voda v Ústí nad Labem, jenž je odlišná od podzemní vody v Děčíně, by mohla vznikat mícháním staré podzemní vody z křídových sedimentů reprezentované vrtem SK-12C a podzemní vody z krušnohorského krystalinika za přispění dalších procesů jako je vstup endogenního CO₂.

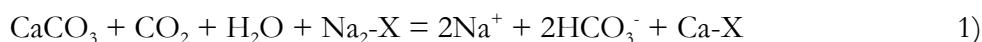
Mezi důkazy podporující tuto hypotézu vzniku ústeckých termálních vod patří: 1) pozice podzemních vod v Ústí nad Labem téměř uprostřed mezi vrty SK-12C a Pravřídlem na $\delta D/\delta^{18}O$ grafu (Obr. 5.2) vysoké koncentrace prvků typických pro podzemní vody z krystalinika jako jsou F a Li; 3) hodnoty poměru $^{87}Sr/^{86}Sr$, které jsou u ústeckých podzemních vod blízké typickým hodnotám pro Krušné hory (Tab. 5.2); 4) extrémně vysoké koncentrace celkového CO₂ a vysoké hodnoty $\log P_{CO_2}$ u skupiny ústeckých termálních vod s vysokou mineralizací (Tab. 6.1); 5) typický geochemický vývoj podzemní vody pánevních struktur od počátečního členu Ca-HCO₃ směrem ke zde koncovému členu Na-HCO₃ v Ústí nad Labem.

Nicméně, rozdíl mezi ústeckými vrty s vyšší a nižší celkovou mineralizací není možné vysvětlit jen prostým míšením. Oba typy podzemních vod mají komponenty podzemních vod z ČKP i Krušných hor, jak naznačují izotopy δD a $\delta^{18}O$ a koncentrace F a Li, ale jejich celkové mineralizace, jejich geochemické typy, koncentrace iontů HCO₃⁻ a hodnoty izotopů C a S jsou odlišné. Podzemní vody s vyšší mineralizací mají zvýšené hodnoty $\delta^{13}C$ (okolo -3‰) a aktivity ¹⁴C blízké 0 pmc. To je v souladu s hodnotami pro endogenní CO₂. Hodnoty $\delta^{13}C$ pro endogenní CO₂ jsou okolo -2,7‰ (Weinlich, a další, 1999) a aktivita ¹⁴C je nulová.

Naproti tomu, podzemní vody s nižší mineralizací mají hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ mnohem nižší (okolo -6‰) a aktivita ^{14}C je okolo 5 pmC (Tab. 5.2). Ještě daleko významnější rozdíl mezi těmito dvěma skupinami termálních vod je v izotopech S. Zatímco skupina vrtů s vyšší mineralizací má hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ kladné (okolo 7‰), druhá skupina má hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ silně záporné (okolo -17‰). Tyto rozdíly v hodnotách $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ jednoznačně poukazují na fakt, že tyto dva typy vod opravdu nemohly vzniknout prostým míšením podzemních vod křídového a krušnohorského původu jen v různém poměru. Minimálně zdroje S jsou naprosto odlišné.

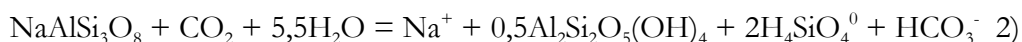
Dále zde podrobněji uvedeme mechanismy vzniku podzemní vody typu Na-HCO₃ z typu Ca-HCO₃. Existují dva základní procesy, které k této změně geochemického typu mohou vést (Toran, a další, 1999; Sracek a Hirata, 2002): 1) kationtová výměna spojená s rozpouštěním karbonátů jako je kalcit a 2) hydrolýza silikátů jako jsou plagioklasy.

Proces 1) může být vyjádřen následující rovnicí (Sracek a Hirata, 2002):



Tento proces vytváří podzemní vodu typu Na-HCO₃ a současně zvyšuje celkovou alkalinitu a koncentraci C.

Proces 2) se je možné vyjádřit takto:



Ve srovnání s procesem 1), za předpokladu uzavřeného systému, tímto procesem nedochází k produkci C. Pokud v tomto případě nebude existovat externí zdroj CO₂ celková koncentrace C zůstane nezměněna. Také hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ se změní pouze prvním procesem, procesem rozpouštění karbonátů, ale ne už procesem silikátové hydrolýzy. Oba procesy mohou probíhat současně ve stejném kolektoru. Například v systému kolektorů Guaraní v Brazílii rozpouštění silikátů probíhá v otevřených a mělkých uzavřených zónách a kationtová výměna s rozpouštěním kalcitu probíhá v hlubokých uzavřených zónách, kde zdroj kalcitu v pevné fázi nebyl vyčerpán (Gastmans, a další, 2010).

K otestování možných evolučních scénářů, bylo užito inverzní geochemické modelování. Snahou bylo zjistit možné scénáře vzniku obou skupin termálních vod v Ústí nad Labem. Za každou skupinu vrtů byl zvolen jeden jako charakteristický, vrt: UL-ZOO-1

za skupinu vrtů s vyšší celkovou mineralizací, vrt ULK-1 za skupinu vrtů s nižší celkovou mineralizací. Vrt UL-ZOO-1 byl vybrán na základě nejvyšší mineralizace a také dostupnosti všech izotopových dat. Vrt ULK-1 byl vybrán zejména na základě nepřítomnosti tritia v jeho vodě. U tohoto vrtu lze na rozdíl od vrtu TH-10 s vysokou pravděpodobností vyloučit příměs moderní podzemní vody.

První skupina modelů popisuje možné scénáře vzniku termálních vod s vyšší celkovou mineralizací. Inverzní geochemické modelování podzemní vody s vyšší celkovou mineralizací bylo provedeno pomocí podzemní vody z Pravřídla a vrtu SK-12C jako počáteční vrt č.1, respektive počáteční vrt č.2, jako finální vrt byl zvolen, jak již bylo popsáno výše, vrt UL-ZOO-1. U druhé skupiny modelů bylo základní nastavení obdobné, jen finálním vrtem v tomto případě byl vrt ULK-1.

Inverzní geochemické modelování je využíváno k odhadnutí geochemických reakcí mezi hydraulicky propojenými body, ale často takto zjištěných výsledků je několik a proto je nutné provést eliminaci nejméně pravděpodobných výsledků (Sracek, a další, 2004). Pro modelování byl použit program NETPATH (Plummer, a další, 1994), který je rovněž schopen počítat i izotopovou frakcionaci. Použito bylo toto počáteční izotopové složení: pro kalcit byla použita hodnota $\delta^{13}\text{C} = 0\text{‰}$ (Clark, a další, 1997), pro endogenních $\text{CO}_2(\text{g})$ hodnota $\delta^{13}\text{C} = -2,7\text{‰}$ (Weinlich, a další, 1999). O kalcitu i o endogenním $\text{CO}_2(\text{g})$ jsme předpokládali, že jsou bez radiouhlíku. Vstup C z organické hmoty nebyl v modelování uvažován, protože ve vrtu UL-ZOO-1 a v menší míře i ve vrtu ULK-1, bylo zjištěno nabožení hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ těžším izotopem (hodnoty $\delta^{13}\text{C} -3,68\text{‰}$ respektive $-6,72\text{‰}$), což ukazuje na zanedbatelný vstup C z organické hmoty s nízkými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ (okolo $-25,0\text{‰}$). Pro izotopy S byly použity dvě hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ s ohledem na rozdílné zdroje S v námi zkoumaných skupinách vrtů. Pro skupinu vrtů reprezentovanou vrtem UL-ZOO-1 byla použita hodnota $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) = +6,4\text{‰}$, zjištěná v thenarditu, Na_2SO_4 (Pačes a Šmejkal, 2004). Pro druhou skupinu vrtů zastoupenou vrtem ULK-1 byla použita hodnota $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4) -30\text{‰}$ podle databáze NETPATH, jelikož hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ sulfidů vyskytujících se v oblasti nabývají širokou škálu hodnot. Sulfidy obsažené v křídových sedimentech mají hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ od $-44,2\text{‰}$ do $37,7\text{‰}$ a sulfidy v terciálních sedimentech mají hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ od $-32,82\text{‰}$ do $19,32\text{‰}$.

8.1 Modely vzniku termální vody ve vrtu UL-ZOO-1

V této kapitole jsou uvedeny 4 modely vzniku skupiny ústeckých termálních vod s vyšší celkovou mineralizací zastoupenou nejcharakterističtějším vrtem UL-ZOO-1. První model je zaměřen na vznik zkoumané termální vody pomocí kationtové výměny a rozpouštění karbonátů, druhý počítá i s hydrolyzou silikátů, třetí model nezahrnuje rozpouštění karbonátů a čtvrtý se zaměřuje na izotopy S.

8.1.1 Model 1 UL-ZOO-1

Omezující prvky pro tento model byly: Na, Ca, C, S a Cl. Zvolenými fázemi byly: kalcit, sádrovec (rozpouštění), $\text{CO}_2(\text{g})$ (rozpouštění), halit (rozpouštění) a Ca/Na iontová výměna. Podzemní voda vrtu UL-ZOO-1 v tomto modelu byla vytvořena smíšením 54% podzemní vody z Pravřídla a 46% podzemní vodu z vrtu SK-12C (Tab. 8.1). Dále bylo nutné, s ohledem na vysoké koncentrace HCO_3^- ve vrtu, rozpouštění kalcitu v množství 7,03 mmol/l a endogenního plynu CO_2 7,86 mmol/l. Sodík byl získán jednak z Ca/Na kationtové výměny v množství 9,2 mmol/l a jednak z rozpouštěného NaCl 3,24 mmol/l. Vstup SO_4^{2-} z rozpouštění sádrovice byl 1,71 mmol/l. Vypočtená hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ v tomto modelu je v poměrně dobré shodě s pozorovanou (-2,7 oproti -3,68‰; Tab. 8.2). Vypočtená aktivita izotopu $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ je vyšší než naměřená, 2,66 oproti 0,3 pmc, což dává stáří podzemní vody 18,05 ka. Nicméně se jedná jen o zdánlivé stáří, které je výsledkem míšení velice staré křídové podzemní vody s mnohem mladší podzemní vodou z Krušných hor.

Tab. 8.1 Přesun fází v modelech UL-ZOO-1, převodní koeficienty jsou v mmol/l.

Model/f.	Poč..v. 1 (Pravídko)	Poč..v. 2 (SK-12C)	Kalcit	CO ₂ (g)	Ca/Na- výměna	Sádrovec	Halit	Albit	Kaolinit	Thenardit
Model 1	0.544	0.456	+7.034	+7.856	+9.025	+1.705	+3.234	-	-	-
Model 2	0.544	0.456	-1.993	+16.882	-	+1.705	+3.234	+18.052	-27.180	-
Model 3	0.544	0.456	-	+14.890	+1.993	+1.705	+3.234	+14.066	-21.202	-
Model 4	0.544	0.456	-	+14.665	+0.288	-	+3.234	+14.066	-21.200	1.705

+ pro rozpouštění, - pro srážení

Tab. 8.2: Porovnání izotopů u modelů UL-ZOO-1

Model/parametr	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ výpočet [‰]	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ pozorování [‰]	$^{14}\text{C}(\text{DIC})$ výpočet [pmc]	$^{14}\text{C}(\text{DIC})$ pozorování [pmc]	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ výpočet [‰]	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ pozorování [‰]	Zdánlivé stáří [roky]
Model 1	-2.77	-3.68	2.66	0.3	-	-	18.048
Model 2	-3.64	-3.68	2.70	0.3	-	-	16.730
Model 3	-3.66	-3.68	2.66	0.3	-	-	18.048
Model 4	-3.67	-3.68	2.68	0.3	4.11	10.2	18.137

8.1.2 Model 2 UL-ZOO-1

V tomto modelu byly omezující prvky nastaveny stejně jako v Modelu 1, jen navíc byl přidán Si a o Al se předpokládalo, že zůstane v pevné fázi. Fáze byly vzhledem k Modelu 1 doplněny o albit a kaolinit. Směšovací poměr iniciálních podzemních vod byl stejný jako v Modelu 1, stejně tak jako rozpouštěné množství halitu a sádrovce. Množství endogenního CO₂(g) bylo přibližně dvojnásobně, dosahující 16,88 mmol/l, protože v tomto případě nedocházelo k příspěvku C z kalcitu, jen se malé množství kalcitu vysráželo. Dále došlo k rozpouštění velkého množství albitu a současně se vysráželo velké množství kaolinitu, příslušné hodnoty 18,05 mmol/ a 27,18 mmol/l (Tab. 8.1). Nebylo zapotřebí kationtové výměny, protože všechno Na bylo zajištěno rozpouštěním albitu a částečně halitu. Tento model dosáhl výborné shody v hodnotách $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ (Tab. 8.2). Vypočtená aktivita $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ byla mírně vyšší než v Modelu 1, zjevné stáří zde vyšlo 16,73 ka.

8.1.3 Model 3 UL-ZOO-1

V tomto modelu, byly omezující prvky stejné jako v Modelu 2, ale z fází byl vynechán

kalcit. Přísun endogenního $\text{CO}_2(\text{g})$ byl v tomto případě mírně nižší než v Modelu 2, dosahoval hodnoty 14,89 mmol/l. Množství rozpuštěného albitu a vysráženého kaolinitu bylo vysoké, 14,07 mmol/l a 21,2 mmol/l, ale nižší než v Modelu 2 (Tab. 8.1). Jelikož část Na, 1,99 mmol/l, byla zajištěna z Ca/Na kationtové výměny. Množství rozpuštěného halitu a sádrovce bylo opět fixováno nutností dotace Cl^- a SO_4^{2-} iontů, které v míšených vrtech nejsou zastoupeny v dostatečném množství. Výsledky namodelované izotopové frakcionace C byly ve výborné shodě s naměřenými hodnotami (Tab. 8.2). Aktivita $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ byla jako v Modelu 1, zdánlivé stáří 18,05 ka.

8.1.4 Model 4 UL-ZOO-1

Omezující prvky i minerální fáze v tomto modelu byly nastaveny stejně jako v Modelu 3, pouze sádrovec byl nahrazen thenarditem, Na_2SO_4 , potenciálním zdrojem SO_4^{2-} (Pačes, a další, 2004). Výsledky byl podobné Modelu 3, tzn. téměř stejné bylo množství rozpuštěného albitu a vysráženého kaolinitu (Tab. 8.1). Množství rozpuštěného thenarditu je stejné jako množství rozpuštěného sádrovce, protože je pevně stanoveno na základě rozdílu v koncentraci SO_4^{2-} mezi požadovaným finálním vrtem a podzemní vodou danou smíšením podzemních vod počátečních vrtů. Totéž platí pro halit, protože je stanoven rozdílem v koncentraci Cl^- . Je třeba jen malé množství Ca/Na kationtové výměny. Opět je výborná shoda $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ a výsledné zdánlivé stáří podzemní vody je 18,14 ka. Frakcionace $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ byla modelována pouze v tomto případě a výsledek byl relativně uspokojivý (Tab. 8.2).

8.2 Modely vzniku termální vody ve vrtu ULK-1

Modely vzniku termální vody vrtu ULK-1 jsou do značné míry obdobně nastaveny jako modely UL-ZOO-1. V první modelu jsou stejně uvažovány procesy kationtové výměny a rozpouštění karbonátů, v druhém je zahrnuta i hydrolyza silikátů a ve třetím je shodně z fází vyloučen kalcit.

Největším rozdílem mezi těmito dvěma skupinami modelů je odlišný zdroj S. V případě modelů vzniku termální vody vrtu UL-ZOO-1 je zdrojem v prvních třech modelech sádrovec a ve čtvrtém thenardit. Zatímco u modelů ULK-1 je ve všech případech použit pyrit. Pyrit byl zvolen namísto sádrovce (thenarditu) s ohledem na hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ v této skupině níže mineralizovaných ústeckých term. Hodnoty $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ jsou u nich velice nízké, ukazující spíše na oxidaci sulfidů než na rozpouštění síranů. Konkrétní hodnotu $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ pro pyrit není jednoduché zvolit, jelikož jeho izotopové složení v křídových i terciálních sedimentech je velice variabilní. Hodnota proto byla stanovena jako -30‰.

Další podstatnější rozdíl mezi modely UL-ZOO-1 a ULK-1 je v omezujících podmínkách, kdy místo Cl byl použit F. Chlor byl z podmínek vynechán proto, jelikož jeho koncentrace v této skupině ústeckých termálních vod jsou poměrně nízké. Jako zdroj F v modelech byly použity dva minerály, F-biotit a fluorapatit. Každý z těchto minerálů byl použit samostatně, od každého typu modelu (Model 1 až 3) existují proto dvě varianty – **a** s fluorapatitem a **b** s F-biotitem. Cílem bylo zjistit, jak rozdílně se modely s těmito minerály budou chovat a také prokázat, že pravděpodobnějším zdrojem F ve vodách je F-biotit. To je uváděno v řadě prací (např. Čadek, a další, 1969; Chae, a další, 2007). Naopak fluorapatit je jako zdroj spíše odmítán z důvodu toho, že v alkalickém a neutrální prostředí je fluorapatit rozpustný pouze omezeně (rovnovážná koncentrace F ve vodách by byla cca 1 mg/l) a ve vodách by byly současně vysoké koncentrace fosforu (Čadek, a další, 1969). S ohledem na tuto druhou podmínku rozpouštění fluorapatitu mají modely **a** slabinu. Záměrem bylo, aby modely **a** i **b** byly nastaveny stejně kromě zdroje F a mezi omezujícími prvky modelu **a** proto chybí P. Modely **a** tedy mohou pouze ukázat, jak se fluorapatit chová vzhledem ke koncentracím F.

8.2.1 Model 1 ULK-1

Stejně tak jako u Modelu 1 UL-ZOO-1 do tohoto modelu nebyly zahrnuty silikáty. Jako omezující prvky byly vybrány: Na, Ca, C, F a S. Fáze byly také zvoleny podobně jako u Modelu 1 UL-ZOO-1, s ohledem na vybrané prvky byl vypuštěn halit a naopak přidán fluorapatit/F-biotit. Také byl místo sádrovce použit pyrit. Použity byly tedy tyto fáze: kalcit, pyrit, $\text{CO}_2(\text{g})$ (rozpouštění) a Ca/Na kationtová výměna a fluorapatit/F-biotit. Ve verzi **a** s fluorapatitem byla výsledná podzemní voda ve vrtu ULK-1 směsí z 54% podzemní vody z Pravřídla a z 46% podzemní vody z vrtu SK-12C (Tab. 8.3). Pro vznik podzemní vody ve vrtu ULK-1 v této variantě není nutný dodatečný zdroj CO_2 , jako v případě termální vody ve vrtu UL-ZOO-1. Sodík je získáván z Ca/Na kationtové výměny v množství 0,4 mmol/l. Pro pokrytí potřeby SO_4^{2-} je třeba oxidovat pyrit v množství 0,58 mmol/l. V tomto modelu je v poměrně dobré shodě vypočtená hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, jenž je mírně nižší než hodnota pozorovaná (-5,32 oproti -6,72‰; Tab. 8.4). Vypočtená aktivita izotopu $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ je mírně vyšší než naměřená, 7,72 oproti 5,7 pmc, zjevné stáří podzemní vody vychází 17,88 ka. Varianta **b** s F-biotitem má zcela odlišný poměr míšení, pouze cca 20% pochází z Pravřídla. Jelikož větší množství vody ve směsi pochází z vrtu SK-12C, zákonitě díky jeho nižší mineralizaci oproti Pravřídlu musí docházet k většímu rozpouštění kalcitu. Pyritu je také zapotřebí větší množství a stejně tak i Na z kationtové výměny. Jelikož se v této variantě rozpouští daleko více kalcitu, hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ a aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ jsou významně nižší než ve variantě **a** a jsou i nižší než skutečně naměřené hodnoty pro tyto izotopy. Vzhledem k naměřeným izotopovým datům lépe vychází varianta **a**. U aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ jsou sice odchylky obou variant stejné, ale daleko hůře je u varianty **b** spočítána hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ viz Tab. 8.4.

Tab. 8.3: Přesun fází v modelech ULK-1, převodní koeficienty jsou v mmol/l.

Model/f.	Poč.v.1 (Pravřídlo)	Poč.v. 2 (SK-12C)	Kalcit	CO ₂ (g)	Ca/Na- výměna	Pyrit	Albit	Kaolinit	F-biotit	Fluorapatit
Model 1a	0,537	0,463	+0,648	-	+0,428	+0,578	-	-	-	+0,098
Model 1b	0,192	0,808	+2,732	-	+2,029	+ 0,749	-	-	+0,106	-
Model 2a	0,592	0,408	+0,312	-	-	+0,550	+0,341	-0,648	-	+0,080
Model 2b	0,526	0,473	+0,710	-	-	+0,583	+0,952	-1,626	+0,051	-
Model 3a	0,404	0,596	-	+1,448	-	+0,644	+2,086	-3,222	-	+0,142
Model 3b	0,644	0,356	-	-	-0,712	+0,525	+1,286	-2,125	0,031	-

+ pro rozpouštění, - pro srážení

Tab. 8.4: Porovnání izotopů u modelů ULK-1

Model/parametr	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ výpočet [‰]	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ pozorování [‰]	$^{14}\text{C}(\text{DIC})$ výpočet [pmc]	$^{14}\text{C}(\text{DIC})$ pozorování [pmc]	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ výpočet [‰]	$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ pozorování [‰]	Zdánlivé stáří [roky]
Model 1a	-5,32	-6,72	7,72	5,7	-18,64	-17,7	17 880
Model 1b	-3,97	-6,72	3,07	5,7	-25,19	-17,7	14 113
Model 2a	-5,34	-6,72	8,47	5,7	-17,58	-17,7	18 354
Model 2b	-5,28	-6,72	7,58	5,7	-18,83	-17,7	17 790
Model 3a	-5,40	-6,72	5,93	5,7	-21,15	-17,7	16 628
Model 3b	-5,73	-6,72	9,16	5,7	-16,60	-17,7	18 771

8.2.2 Model 2 ULK-1

V tomto modelu byly zvoleny stejné omezující prvky jako v Modelu 1, a navíc byl přidán Si stejně jako v Modelu 2 UL-ZOO-1 a byly doplněny dvě nové fáze albitu a kaolinitu. Směšovací poměr počátečních podzemních vod byl u varianty **a** podobný jako v případě Modelu 1a, 0,59 z Pravřídla a 0,41 z vrtu SK-12C. Kalcitu bylo rozpuštěno poloviční množství oproti Modelu 1a. Množství potřebného albitu, je srovnatelné s množstvím kalcitu, 0,34 mmol/l respektive 0,31 mmol/l (Tab. 8.3). Kaolinit se vysrážel v množství 0,65 mmol/l. V tomto modelu nebylo zapotřebí kationtové výměny, veškeré potřebné množství Na bylo zajištěno rozpouštěním albitu. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ vyšly srovnatelně jako v Modelu 1a (Tab. 8.4). Vypočtená aktivita $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ byla vyšší než v Modelu 1a. V tomto modelu, s ohledem na směšovací poměr, vyšla varianta **b** srovnatelně s variantou **a**. Podzemní voda v ULK-1 je zde výsledkem mísení z 53% vody z Pravřídla a z 47% vody z SK-12C. Následkem toho oproti Modelu 1b nebylo nutné rozpouštění minerálních fází v takové množství. Ve srovnání s variantou **a** Modelu 2 došlo ve variantě **b** s F-biotitem k dvojnásobnému rozpouštění

kalci. Albitu se rozpustilo přibližně trojnásobně větší množství a s tím souvisí i větší množství vysráženého kaolinitu viz Tab. 8.3. Stejně jako u varianty **a** nebyla zapotřebí kationtová výměna. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ v Modelu 2b vyšly lépe než v Modelu 1b, přesto stále o něco hůře než ve variantě **a**. Lépe než ve variantě **a** však vyšly hodnoty aktivit $^{14}\text{C}(\text{DIC})$, vypočtená hodnota byla 7,6 pmc a zjevné stáří pro tuto hodnotu vyšlo 17,79 ka.

8.2.3 Model 3 ULK-1

V Modelu 3, byly omezení nastaveny stejně jako v Modelu 2, ale z fází byl vynechán kalcit. Ve srovnání s předchozími dvěma modely došlo u varianty **a** k převrácení poměru množství podzemní vody s Pravřídla a z vrtu SK-12C. Jelikož podzemní voda je z vrtu SK-12C, došlo k většímu rozpouštění minerálních fází. Dobře patrné je to na fluorapatitu, jehož se rozpustilo dvakrát větší množství než v předchozích modelech. Také se zde ve variantě **a** oproti předešlým modelům objevuje endogenní $\text{CO}_2(\text{g})$. Jeho množství je ve srovnání s modely UL-ZOO-1 řádově nižší, 1,45 mmol/l respektive 14,89 mmol/l. Veškeré Na pochází z rozpouštění albitu, protože kationtová výměna opět nebyla použita a jeho rozpuštěné množství je šestkrát vyšší než v Modelu 2a. Kaolinitu se ve srovnání s Modelem 2a vysráželo pětkrát větší množství (Tab. 8.3). Hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ byla obdobná jako v předchozích modelech, stále tedy o něco nižší oproti hodnotě naměřené (Tab. 8.4). Výrazněji nižší zde byla hodnota $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, ale je zde nutné znovu připomenout, že tyto hodnoty jsou silně závislé na hodnotě $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ u použitého pyritu. Modelu 3a vykazuje výbornou shodu s naměřenými hodnotami aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ a zdánlivé stáří pro tuto hodnotu vychází 16,628 ka (Tab. 8.4). V Modelu 3 se varianty **a** a **b** s ohledem na reagující minerální fáze velice liší. Také poměry míšení jsou jiné, opačné. Ve variantě **a** se mísí vody Pravřídla a SK-12C v poměru 0,4:0,6 a ve variantě **b** v poměru 0,64:0,36. Odlišnosti v reagujících fázích se týkají kationtové výměny a vstupu $\text{CO}_2(\text{g})$. Ve variantě **b** s F-biotitem není dotace $\text{CO}_2(\text{g})$, místo toho je zde zahrnuta kationtová výměna, která zde však probíhá v opačném směru než v předchozích modelech a je zde zdrojem Ca (Tab. 8.4). V této variantě poměrně dobře odpovídají skutečnosti hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, nejlépe ze všech variant modelů. Na druhou stranu nejhůře ze všech variant modelů zde vycházejí hodnoty aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ viz Tab. 8.4. Vzhledem ke skutečnému izotopovému složení je lepší varianta **a**.

8.3 Shrnutí a porovnání modelů pro UL-ZOO-1 a ULK-1

V této kapitole jsou první dvě podkapitoly věnovány shrnutí výsledků modelů UL-ZOO-1 a ULK-1 (samostatně) a následně jsou tyto dvě skupiny modelů porovnány mezi sebou navzájem.

8.3.1 Modely vzniku termální vody ve vrtu UL-ZOO-1 – souhrn výsledků

Oba typy modelů, tj. modely založené na kationtové výměně a rozpouštění karbonátů a modely založené na rozpouštění silikátů, jsou schopny popsat vývoj chemismu skupiny termálních vod s vyšší mineralizací podobně dobře. Všechny modely vyžadují přínos endogenního $\text{CO}_2(\text{g})$. To je v souladu s množstvím a izotopovým složením $\text{CO}_2(\text{g})$ a ostatních plynů v zóně oháreckého riftu (Weinlich, a další, 1999; Pačes, a další, 2004). Modely založené na rozpouštění silikátů o něco lépe než modely založené na rozpouštění karbonátů vycházejí z hlediska větší shody hodnot $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Fakt, že modely založené na odlišných geochemických reakcích jsou si ve výsledku podobné, může být způsoben podobnými hodnotami $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ a ^{14}C u endogenního $\text{CO}_2(\text{g})$ a karbonátů ($\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ okolo -2‰ a aktivita $^{14}\text{C} = 0$ pmC). Nesrovnalost mez změřenou a vypočtenou hodnotou $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ ve vrtu UL-ZOO-1 je pravděpodobně způsobena vícenásobným zdrojem SO_4^{2-} . Všechny modely vyžadují zdroj SO_4^{2-} a Cl, zde reprezentovaný sádrovcem/thenarditem a halitem, což je dáno vysokými koncentracemi těchto složek ve finálním vrtu v porovnání s vrty počátečními. Zdrojem Cl se zdá být relikv solanky Na- SO_4 -Cl uložené hluboko v riftové zóně, nebo solanky pocházející z permokarbonských vrstev pod ČKP. O existenci solanky v riftové zóně píše ve svých pracích Pačes (1962, 1974), Šmejkal (1978) Šmejkal a Pačes (1992) a Dvořák (1998). Důkazem o existenci takovéto solanky v oháreckém riftu může být vrt HV-18c nedaleko Františkových Lázní, viz podkapitola 2.2.1.1. Pačes a Šmejkal (2004) popisují pravděpodobný model vzniku této solanky v riftové zóně takto: solanka vznikla v miocéním jezeře (playa), z něhož infiltrovala puklinami do zóny v blízkosti magmatického

zdroje. Minerály jako Na_2SO_4 a NaCl se v puklinách vysrážely a v současné době dochází k jejich rozpouštění a tím k obohacování podzemních vod o ionty SO_4^{2-} a Cl^- . Přítomnost solanky tohoto typu v hlubokých partiích krystalického podloží v námi studovaném území, nejen v západních Krušných horách v oblasti karlovarských minerálních vod, je podpořena výskytem podzemní vody s vysokou mineralizací v Bílině (vrt BJ-6) jihozápadně od Ústí nad Labem (viz . podkapitola 2.2.4.)

8.3.2 Modely vzniku termální vody ve vrtu ULK-1 – souhrn výsledků

U variant **a** modelů ULK-1 vychází stejně jako u modelů UL-ZOO-1, že oba geochemické procesy, kationtová výměna s rozpouštěním karbonátů a hydrolyza silikátů, dokáží popsat vznik termální vody vrtu ULK-1 podobně dobře. Patrné je to zejména z Modelů 1a a 2a, ve kterých dochází k téměř identickému míšení podzemních vod počátečních vrtů. Podzemní voda z Pravřídla se mísí s podzemní vodou z SK-12C v téměř v poměru 1:1, mírně ve směsi převažuje podzemní voda z Pravřídla. Model 3a mísí podzemní vodu z Pravřídla a SK-12C v přesně opačném poměru. Jelikož v tomto případě je ve směsi více podzemní vody s nižší mineralizací (SK-12C), dochází v tomto modelu k rozpouštění většího množství minerálních fází než v Modelech 1a a 2a. V prvních dvou modelech není pro vznik podzemní vody vrtu ULK-1 nutná dotace endogenním $\text{CO}_2(\text{g})$. Model 3a dotaci endogenního $\text{CO}_2(\text{g})$ zahrnuje. Hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ u všech modelů vychází nižší než je hodnota naměřená. Je možné, že v případě vývoje podzemní vody vrtu ULK-1, dochází k působení ještě jiného zdroje C, jenž má výrazněji negativní hodnotu $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Může se jednat o nějakou formu organické hmoty. U Modelů 1a a 2a, které nejsou ovlivněny endogenním $\text{CO}_2(\text{g})$, je vypočtená hodnota aktivity ^{14}C vyšší než hodnota naměřená. Zde je patrný kontrast s Modelem 3a, jehož vypočtená hodnota aktivity ^{14}C výborně koreluje s pozorovanou hodnotou.

Varianty **b** modelů ULK-1 (s F-biotitem) se chovají odlišně. Lépe vycházejí z hlediska izotopových dat ty modely, které nezahrnují kationtovou výměnu. Nejlepší výsledky varianty **b** poskytuje Model 2, ve které dochází k hydrolyze albitu současně s rozpouštěním kalcitu. Zajímavé je, že v tomto jediném modelu se mísí vody Pravřídla a SK-12C u obou variant **a** i

b podobně. Ale i v tomto modelu varianty **b** vypočítané hodnoty aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ jsou horší (méně odpovídající realitě), než ty, které vypočetl Model 3a. To naznačuje, že i na vzniku níže mineralizovaných ústeckých termálních vod se podílí endogenní $\text{CO}_2(\text{g})$, ač pravděpodobně jen v malé míře.

Hodnota $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ nejlépe odpovídá skutečným hodnotám právě tehdy, když je podzemní voda ULK-1 směsí z 60% vody z Pravřídla a z 40% vody z vrtu SK-12C, ovšem za předpokladu, že hodnota $\delta^{34}\text{S}$ pyritu je rovna -30‰. Vzhledem k širokému rozpětí pozorovaných hodnot v okolních horninách, tato hodnota není jistotou. Vzhledem k Modelu 3a, který poskytuje nejlepší výsledky aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$, bude hodnota $\delta^{34}\text{S}$ zdroje S pravděpodobně vyšší, okolo -25‰.

Ze srovnání variant **a** a **b** modelů vychází, že vzhledem k izotopovému složení o něco lépe vychází modely varianty **a** s fluorapatitem. Je ale nutné připomenout, že varianta **a** nebere ohled na koncentrace P.

8.3.3 Porovnání modelů vzniku ústeckých termálních vod s vyšší (UL-ZOO-1) a nižší (ULK-1) celkovou mineralizací

Ve většině modelů obou skupin dochází k míšení křídové a krušnohorské podzemní vody v dosti podobném poměru, který se blíží téměř 1:1 (většinou o něco více je ve směsi vody z Pravřídla). Výjimkou je Model 1b ULK-1, kde se mísí iniciální vody Pravřídla a SK-12C v poměru 0,2 : 0,8. To, že se vody Pravřídla a SK-12C mísí u obou skupin modelů stejně a ještě v poměru téměř 1:1, výborně koreluje s postavením obou typu ústeckých podzemních vod v grafu $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ (Obr. 5.2). Všechny ústecké vrty v tomto grafu společně leží na globální meteorické linii téměř uprostřed mezi vrtem SK-12C a Pravřídlem. Vzhledem k variantě **a** modelů ULK-1, vznik obou typů ústeckých termálních vod může být podobně dobře popsán jak kationtovou výměnou s rozpouštěním karbonátů, tak hydrolyzou silikátů. U varianty **b** modelů ULK-1 (s F-biotitem) nejlépe vychází model bez kationtové výměny. Vypočtené stáří termálních vod vychází u obou hlavních skupin modelů také velice podobně, pohybuje se přibližně mezi 17 a 18 ka. Skutečnost, že tyto hodnoty v obou skupinách modelů

vychází podobně, znovu koresponduje se společným umístěním ústeckých termálních vod v grafu $\delta D/\delta^{18}O$. Z grafu $\delta D/\delta^{18}O$ je možné získat základní představu o relativním stáří vod, tj. na základě pozice vrtů na linii GMWL blíže nebo dále od počátku souřadnic, jsou podzemní vody mladší respektive starší.

Podstatných rozdíl mezi modely je v přítomnosti či nepřítomnosti endogenního $CO_2(g)$. Zatímco všechny modely pro vrt UL-ZOO-1 jeho přísun vyžadují, vznik podzemní vody ve vrtu ULK-1 jím není nezbytně podmíněn. Na druhou stranu, s ohledem na aktivitu ^{14}C , Model 3a ULK-1 s dotací endogenního $CO_2(g)$ se přiblížil nejlépe k naměřené hodnotě. Další významný rozdíl mezi modely pro UL-ZOO-1 a ULK-1 je v odlišných zdrojích S, což je patrné z naměřených hodnot $\delta^{34}S(SO_4)$, které se u skupiny vrtů s termální vodou s vysokou mineralizací pohybují v kladných hodnotách a u druhé skupiny vrtů v hodnotách výrazně záporných. V první skupině modelů byly proto použity minerály sádrovec a thenardit a v druhé skupině pyrit. V druhé skupině modelů, popisujících níže mineralizované termální vody, rovněž nebylo nutné mezi fáze zahrnout halit, jelikož koncentrace Cl^- v těchto vrtech nejsou vysoké.

Ústecké termální vody s vyšší tak i s nižší celkovou mineralizací vycházejí z modelů stejně jako směs vody křídové a vody pocházející z Krušných hor. Rovněž obdobně vyšlo také stáří těchto vod 17 až 18 ka. Jejich odlišnost je způsobena dvěma faktory, jednak rozdílným zdrojem S, ale zejména rozdílným množstvím vstupujícího endogenního $CO_2(g)$.

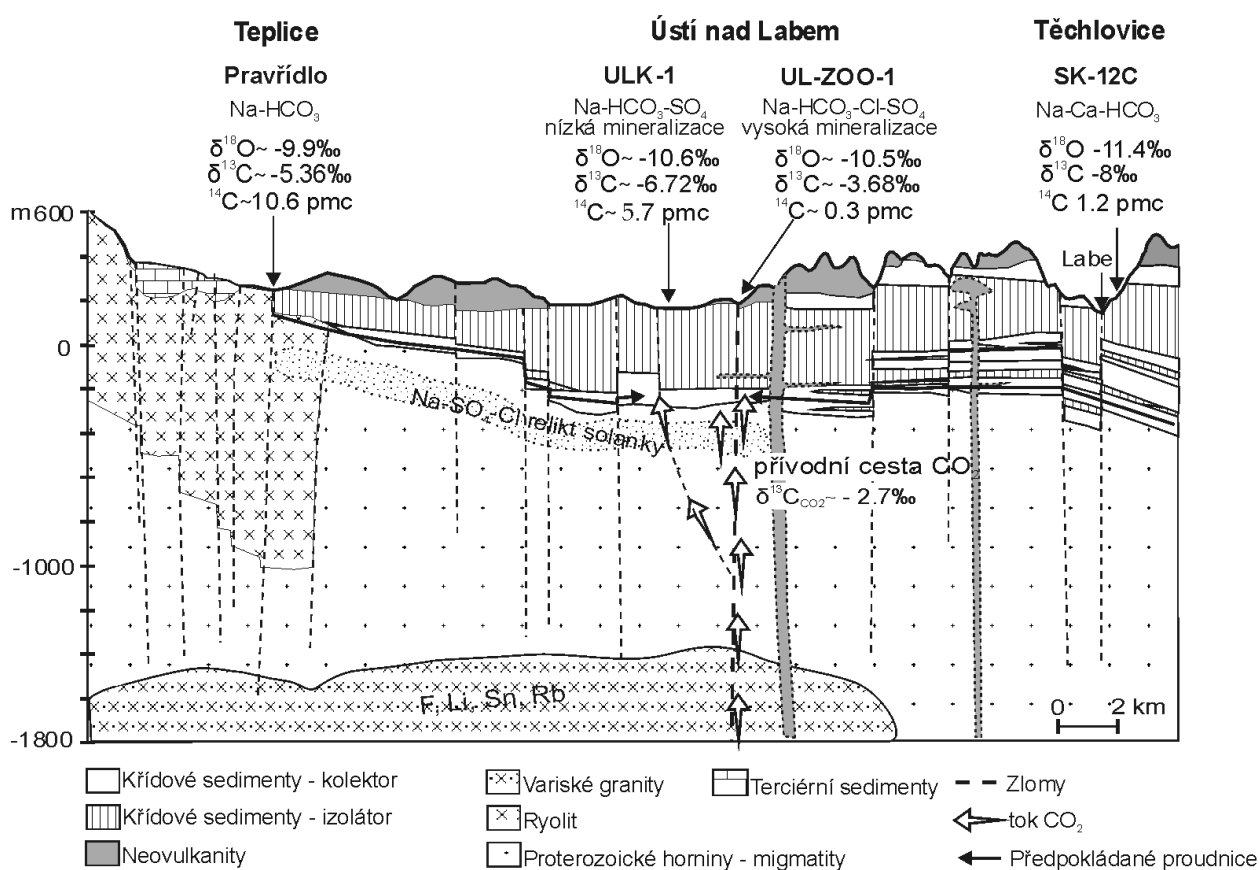
Kapitola 9

Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem

Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem je zobrazen v Obr. 9.1. Základní okolností vzniku termálních vod v oblasti Ústí nad Labem je míšení dvou typů podzemních vod. Od SV sem proudí stará křídová voda, reprezentovaná vrtem SK-12C, a od Z se sem dostává mladší podzemní voda z Krušných hor, reprezentovaná termální vodou v lázních Teplice. Následně je tato podzemní voda vystavena působení endogenního CO_2 , které vstupuje do kolektoru prostřednictvím lokalizovaných přírodních drah, např. hlubokozaložená zlomová struktura podél Labe. Množství vstupujícího CO_2 má zásadní dopad na finální mineralizaci ústeckých termálních vod, což je dobře patrné na rozdílném charakteru dvou skupin termálních vod v Ústí nad Labem. Skupina termálních vod s nižší celkovou mineralizací, reprezentovaná vrtem ULK-1, byla vystavena působení jen menšího množství endogenního CO_2 na rozdíl od druhé skupiny, reprezentované vrtem UL-ZOO-1. Důkazem jsou rozdílné hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ a ^{14}C u těchto dvou skupin vod. Množství CO_2 zásadně měrou ovlivňuje kinetiku řady geochemických procesů jako je rozpouštění karbonátů, hydrolyza silikátů a nepřímo i kationtová výměna. Pozice vrtů s výše mineralizovanou termální vodou v blízkosti hlubokozaložené zlomové struktury má vliv nejen na množství přinášeného CO_2 , ale také je podstatná s ohledem na dotaci ionty Cl^- a SO_4^{2-} . Ty pocházejí pravděpodobně buď z reliktu terciární solanky, který se mohl zachovat díky velké hloubce uložení a pomalé dynamice proudění podzemních vod v oblasti, a nebo se jedná o solanky permokarbonské, které se do oblasti Ústí nad Labem dostávají ze SV směru. Níže

mineralizované vody mají zdroj S odlišný. Síra v tomto typu vod je nejpravděpodobněji sulfidického původu.

Lokalizovaný charakter emanací CO₂, již dříve navrhol Hynie (1949) a je v souladu se zjištěními Weise a další, (2001), kteří předpokládají transport CO₂ prostřednictvím lokalizovaných kanálů (přivaděčů), umožňujících rychlý přesun CO₂. Pohyb CO₂ může být vyvolaný zemětřesnými roji v západní části oháreckého riftu (Weise, a další, 2001).



Obr. 9.1: Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

Kapitola 10

Shrnutí výsledků

Cílem této práce bylo pokusit se na základě chemických a izotopových dat určit geochemické procesy, které vedly ke genezi termálních vod v oblasti Ústí nad Labem. Oba typy termálních vod, které se v Ústí nad Labem vyskytují, typ Na-HCO₃, s vyšší celkovou mineralizací a typ Na-(Ca)-HCO₃-SO₄ s nižší celkovou mineralizací, jsou velmi odlišné od termálních vod v Děčíně, i přesto, že patří do stejné strukturní jednotky ČKP – benešovsko-ústeckého zvodněného systému.

Na základě hodnot δD a $\delta^{18}O$, poměru $^{87}Sr/^{86}Sr$ a vysokých koncentracích F a Li byla přijat hypotéza, že termální vody v Ústí nad Labem jsou směsí staré křídové podzemní vody, pro inverzní geochemické modelování reprezentovanou vrtem SK-12C a podzemní vody z Krušných hor s příspěvkem fosilní solanky. Vysoké koncentrace HCO₃⁻ iontů u skupiny ústeckých termálních vod s vyšší celkovou mineralizací ve srovnání s druhou skupinou ústeckých termálních vod nasvědčovaly tomu, že tyto termy byly vystaveny působení endogenního CO₂. Což analýzy izotopů uhlíku skutečně prokázaly. Ve výše mineralizovaných ústeckých termálních vodách byly naměřeny vysoké hodnoty $\delta^{13}C(DIC)$ a aktivity $^{14}C(DIC)$ blízké nule. V níže mineralizovaných podzemních vodách byla naměřená hodnota $\delta^{13}C(DIC)$ nižší a aktivita $^{14}C(DIC)$ naopak vyšší. Přesto i níže mineralizované ústecké termální vody byly na základě izotopových analýz rozpuštěného uhlíku ovlivněny endogenním CO₂, ale zdaleka ne v takové míře. Rozdíl mezi výše a níže mineralizovanými ústeckými termami je dán jejich umístěním vzhledem ke zlomům, po kterých CO₂ vystupuje. Velké množství CO₂ způsobuje rychlé rozpouštění minerálů a rovněž je zodpovědné za vysoké koncentrace rozpuštěného anorganického C.

Několik možných scénářů vzniku termálních vod v oblasti Ústí nad Labem poskytlo inverzní geochemické modelování. Ve všech modelech bylo zahrnuto míšení staré křídové

podzemní vody s podzemní vodou z Krušných hor a v případě vysoko mineralizovaného typu i přísun endogenního CO_2 . Dalšími procesy, které byly v inverzním geochemickém modelování uvažovány, byla kationtová výměna spojená s rozpouštěním karbonátů, a nebo hydrolyza silikátů jako je albit. Zdrojem SO_4^{2-} a Cl^- u výše mineralizovaných termálních vod je pravděpodobně solanka pocházející buď z kenozoického jezera, nebo z permokarbonských sedimentů. V případě níže mineralizovaných termálních vod SO_4^{2-} pravděpodobně pochází z oxidace sulfidických minerálů.

Všechny modely vypočtené pro vrt UL-ZOO-1 byly schopné reprodukovat chemismus ústeckých výše mineralizovaných termálních vod, ale model s hydrolyzou silikátů vykazoval oproti modelu s kationtovou výměnou a rozpouštěním karbonátů o něco lepší shodu u hodnot $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Tento model však vyžadoval vyšší vstup endogenního CO_2 . Modely ULK-1 popisující vznik níže mineralizovaných ústeckých termálních vod se od modelů UL-ZOO-1 liší zejména v dotaci CO_2 , která pro vznik vod tohoto typu není nutná, ale u modelu, který dotaci CO_2 zahrnoval, nejlépe odpovídaly vypočtené hodnoty aktivity ^{14}C naměřené.

Nemožnost s určitostí rozlišit mezi modely s hydrolyzou silikátů a kationtovou výměnou s rozpouštěním karbonátů je důsledkem podobnosti hodnot $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ a $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ u karbonátů a endogenního CO_2 (okolo -2‰, respektive 0 ‰). Výsledky inverzního geochemického modelování potvrdily počáteční hypotézu o vstupu endogenního CO_2 a jasně ukázaly na problémy spojené s modelováním geochemického vývoje ve složitých geologických podmínkách, kde existuje více zdrojů C.

Literatura

- Allison, J.D., Brown, D.S. a Novo-Gradac, K.J. 1991.** MINTEQA2, a geochemical assessment data base and test cases for environmental systems. *Report EPA/600/3-91/21*. 1991.
- Angelone, M., a další. 2004.** Fluid geochemistry of the Sardinian Rift-Campidano Graben (Sardinia, Italy): fault segmentation, seismic quiescence of geochemically “active” faults, and new constraints for selection of CO₂ storage sites. *Applied Geochemistry*. 2004, 20, stránky 317–340.
- Bhargava, D.S. a Killedar, D.J. 1992.** Fluoride adsorption on fishbone charcoal through a moving media adsorber. *Water Res.* 1992, 26(6), stránky 781–788.
- Birkle, P., a další. 2001.** The origin of reservoir fluids at the geothermal field of Los Azufres, México – isotopic and hydrological indications. *Applied Geochemistry*. 2001, 16, stránky 1595–1610.
- Blum, J.D. a Erel, Y. 1997.** Rb–Sr isotope systematics of a granitic soil chronosequence: the importance of biotite weathering. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1997, 61, stránky 3193–3204.
- Bottrel, S.H. 2007.** Stable isotopes in aqueous sulphate as tracer of natural and contaminant sulphate sources: a reconnaissance study of the Xingwen karst aquifer, Sichuan, China. [autor knihy] M., Gunn, J Parise. *Natural and Anthropogenic Hazards in Karst Areas: Recognition, Analysis and Mitigation*. místo neznámé : Geological Society London, Special Publication 279, 2007, stránky 123–135.
- Brannon, J.C., a další. 1991.** Strontium isotopic constraints on the origin of ore-forming fluids of the Viburnum Trend, southeast Missouri. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1991, 55, stránky 1407–1419.
- Brantley, S.L., Chesley, J.T. a Stillings, L.L. 1998.** Isotopic ratios and release rates of strontium measured from weathering feldspars. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1998, 62, stránky 1493–1500.
- Breiter. 2005.** *Vývoj fosforem bohatého peraluminického magmatu*. Brno : Masarykova univerzita, 2005.
- Breiter, K. 1997.** Teplice rhyolite (Krušné hory Mts., Czech Republic) Chemical evidence of a multiply exhausted stratified magma chamber. *Věstník Českého geologického ústavu*. 1997, 72, stránky 205–213.
- . 2005. *Vývoj fosforem bohatého peraluminického magmatu*. Brno : Masarykova univerzita, 2005.
- Breiter, K., Förster, H. a Seltmann, R. 1999.** Variscan silicic magmatism and related tungsten mineralization in the Erzgebirge-Slavkovský les metamorphic province. *Mineralium Deposita*. 1999, 34, stránky 505–521.
- Breiter, K., Novák, J. a Chlupáčová, M. 2001.** Chemical Evolution of Volcanic Rocks in the Altenberg-Teplice Caldera (Eastern Krušné Hory Mts., Czech Republic, Germany). *GeoLines*. 2001, 13, stránky 17–22.
- Breiter, K., Sokolová, M. a Sokol, A. 1991.** Geochemical specialization of the tin-bearing

granitoid massifs of NW Bohemia. *Mineralium Deposita*. 1991, 26, stránky 298-306.

Breiter, K., Škoda, R. a Uher, P. Nb–Ta–Ti–W–Sn-oxide minerals as indicators of a peraluminous P- and F-rich granitic system evolution: Podlesí, Czech Republic. *Mineralogy and Petrology*. 91, stránky 225–248.

Brownslow, A.H. 1996. *Geochemistry*. New Jersey : Prentice Hall, 1996. str. 580.

Brugger, J., a další. 2005. 2005.

—. 2005. An active amagmatic hydrothermal system: the Paralana hot springs, Northern Flinders Ranges, South Australia. *Chemical Geology*. 2005, 222, stránky 35–64.

Buzek, F., a další. 1991. Evaluation of the runoff components on the slope of an open-cast mine by means of environmental isotopes ^{18}O and T. *Journal of Hydrology*. 1991, 127, stránky 23–36.

Clark, I.D. a Fritz, P. 1997. *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton : Lewis Publishers, 1997.

Claypool, G.E., a další. 1980. The age curves of sulfur and oxygen isotopes in marine sulfate and their mutual interpretations. *Chem. Geol.* 1980, 28, stránky 199–260.

Čadek, J. a Malkovský, M. 1982. Entwicklung der radioaktiven Thermen in Teplice. *Sborník Severočeského Muzea. Ser. Natur*. 1982, 12, stránky 196–212.

Čadek, J., Kačura, G. a Malkovský, M. 1969. *Výskyt fluoritu na Teplicku a Ústecku a jejich geneze*. Praha : Úst. Úst. Geol., 1969.

Datel, J. a Krásný, J. 2004. *Ústecké termální vody, zhodnocení stavu využívání, průzkumu a ochrany k roku 2004*. Praha : MS PŘF UK, 2004.

Datel, J. 2008. *Limity využívání termálních vod na příkladu konceptuálního modelu benešovsko-ústeckého zvodněného systému české křídové pánve*. Praha : MS PŘF UK, 2008.

Datel, J., Krásný, J. a Pešičková, K. 2000. *Optimalizace využití a ochrany ústeckých termálních vod. 1. etapa*. místo neznámé : MS Archiv Magistrátu města Ústí nad Labem, 2000.

Datel, J.V. 2008. *Limity využívání termálních vod na příkladu konceptuálního modelu benešovsko-ústeckého zvodněného systému české křídové pánve, doktorská disertační práce*. Praha : Univerzita Karlova, 2008.

Die bei Alt Schreckenstein erbohrte Therme und ihr Verhältnis zu den Teplitzer Heilquellen. **Redlich, K.A.** 1930. Praha : MS Archiv min. zdravot., 1930.

Dieye, A., Mar, C. a Rumeau, M. 1994. Defluoridation of drinking water supplies. *Tribune de l'eau*. 1994, 47(568), stránky 27-34.

Dovořák, J. 1971. *Geneze zaječické hořké vody*. Praha : Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta, 1971.

Dunckley, G.C. a Malthus, R.S. 1961. Removal of fluoride from fluoridated water containing 1 ppm fluoride. *NZ J. Sci.* 1961, 4, stránky 594-596.

Dupalová, T., a další. 2012. The origin of thermal waters in the northeastern part of the Eger Rift, Czech Republic. *Applied Geochemistry*. 2012, 27, stránky 689-702.

Dvořák, J. 1998. Hydrogeology and the genesis of mineral waters of the Carlsbad type in

- western Bohemia. *Münchner Geol. Hefte*. 1998, B8, stránky 1147–1164.
- Elburg, M., a další. 2003.** A newly defined Late Ordovician magmatic-thermal event in the Mt. Painter Province, Northern Flinders Ranges, South Australia. *Australian Journal of Earth Sciences*. 2003, 50, stránky 611-631.
- Ellis, A.J. a Mahon, W.A.J. 1964.** Natural hydrothermal systems and experimental hot-water/rock interactions. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1964, 28, stránky 1323-1357.
- Ellis, A.J. 1979.** Explored geothermal systems. [autor knihy] H.L. Barnes. *Geochemistry of hydrothermal ore deposits 3rd edition*. New York : Holt, Rinehart and Winston,, 1979.
- Evans, H.T.Jr. 1995.** Ionic radii in crystals. *CRC handbook of chemistry and physics*. místo neznámé : CRC Press, 1995, stránky 1913–1995.
- Faure, G. 1986.** *Principles of Isotope Geology – 2nd Edition*. místo neznámé : John Wiley and Sons, 1986. str. 589.
- Förster, H.J., a další. 1999.** Late-collisional granites in the Variscan Erzgebirge, Germany. *Journal of Petrology*. 40, 1999, stránky 1613-1645.
- Franklyn, M.T., a další. 1991.** Groundwater $87\text{Sr}/86\text{Sr}$ values in the Eye–Dashwa Lakes pluton, Canada: evidence for plagioclase–water reaction. *Chem. Geol.* 1991, 86, stránky 111-122.
- Gastmans, D., Chang, H.K. a Hutcheon, I. 2010.** Groundwater geochemical evolution in the northern portion of the Guarani Aquifer System (Brazil) and its relationship to diagenetic features. *Applied Geochemistry*. 2010, 25, stránky 16–33.
- Geissler, W.H., a další. 2005.** Seismic structure and location of a CO₂ source in the upper mantle of the western Eger (Ohře) Rift, central Europe. *Tectonics*. 2005, 24.
- Giggenbach, W.F. 1988.** Geothermal solute equilibria. Derivation of Na–K–Mg–Ca geothermometers. *Geochim. Cosmochim. Acta*. 1988, 52, stránky 2749-2765.
- Gizaw, B. 1996.** The origin of high bicarbonate and fluoride concentrations in waters of the Main Ethiopian Rift Valley, East African Rift system. *Journal of African Earth Sciences*. 1996, Sv. 22, 4, stránky 39-42.
- González, E.P., Birkle, P. a Torres-Alvarado, I. 2000.** Evolution of the hydrothermal system at the geothermal field of Los Azufres, Mexico, based on fluid inclusion, isotopic and petrologic data. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2000, 104, stránky 277–296.
- Hauge, S., a další. 1994.** Defluoridation of drinking water with pottery: effect of firing temperature. *J. Dent. Res.* 1994, 102, stránky 329-333.
- Haur, A., Hladíková, J. a Šmejkal, V. 1973.** Procedure of direct conversion of sulfates into SO₂ for mass spectrometric analysis of sulfur. *Isotopenpraxis*. 1973, 9, stránky 329-331.
- Hazdrová, M. 1971.** *Strukturně hydrogeologické podmínky výskytu termálních vod v dolním Polabí*. Praha : MS Geofond, 1971.
- . 1968. *Závěrečná zpráva o vyhodnocení jímacího vrtu na termální vodu HB-1 Brná*. Praha : MS Geofond, 1968.
- Hazdrová, M., Kačura, G. a Krásný, J. 1964.** *Řešení ochranných pásem lázní Teplice, II. část: Hydrogeologie*. Praha : Ústřední ústav geologický, 1964.

- Hem, J.D. 1970.** *Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water.* místo neznámé : USGS Water Supply Paper 1473, 1970. str. 263.
- Herčík, Ferdinand, Herrmann, Zdeněk a Valečka, Jaroslav. 2003.** *Hydrogeology of the Bohemian Cretaceous Basin.* Prague : Czech Geological Survey Publications, 2003.
- Holub, V. a Tásler, R. 1974.** Mladší paleozoikum a spodní trias v podloží české křídové pánve. [autor knihy] M. a kol. Malkovský. *Geologie české křídové pánve a jejího podloží.* Praha : Ústř. ústav geologický, 1974.
- Holub, V. 2001.** Českokamenická pánev. [autor knihy] J. a kol. Pešek. *Geologie a ložiska svrchnopaleozoických limnických pánví České republiky.* Praha : Český geologický ústav, 2001.
- Hubbard, C.G., Black, S., Coleman, M.L. 2009.** Aqueous geochemistry and oxygen isotope compositions of acid mine drainage from the Río Tinto, SW Spain, highlight inconsistencies in current models. *Chemical Geology.* 2009, 265, stránky 321–334.
- Hübsch, J.E. 1908.** Über das Auftreten gespannten Wassers von höherer Temperatur innerhalb. *Jb. Geol. Reichsanst.* 1908, 58, stránky 305-310.
- . **1936.** Über die vulkanischen Gangspalten im Böhmischem Mittelgebirge. *Neues Jb. Mineral. Geol. Pal.* 1936, 70 A, stránky 571-577.
- . **1931.** Über Nachwirkung des tertiären Vulkanismus u. Artesische Brunnen in Nordböhmen. *Neues Jb. Mineral. Geol., Pal.* 1931, 64 A, stránky 759-774.
- . **1912.** Zum Auftreten gespannten Wassers in der Kreideformation Nord Böhmens. *Verh. Geol. Reichsanst.* 1912, 17, stránky 399-401.
- Huttrer, G.W. 2001.** The status of world geothermal power generation 1995–2000. *Journal of the Japan Geothermal Energy Association.* 2001, 38, stránky 27-45.
- Hynie, O. 1949.** Geology of mineral springs in Bohemia and Moravia. *Geotechnica.* 1949, 7.
- . **1963.** *Hydrogeologie ČSSR II. Minerální vody.* Praha : Nakladatelství Československé akademie věd, 1963.
- Chae, G.T., a další. 2007.** Fluorine geochemistry in bedrock groundwater of South Korea. *Science of the Total Environment.* 2007, 385, stránky 272-283.
- Chlupáč, I., a další. 2002.** *Geologická minulost České republiky.* Praha : Academia, 2002.
- IAEA/WMO. 2006.** *Global Network of Isotopes in Precipitation.* místo neznámé : <<http://isohis.iaea.org>>, 2006.
- Jelínek, J. 2002a.** Ústí nad Labem – lázně Brná, nábrada jímací studny termální vody v areálu lázní Brná v Ústí nad Labem, projekt pro hydrogeologický průzkumný vr. Praha : MS Aquatest, 2002a.
- . **2003.** Ústí nad Labem – lázně Brná, zpráva o hydrogeologickém průzkumu pro stavební povolení vodohospodářského díla. Praha : MS Aquatest, 2003.
- . **2004.** Ústí nad Labem – lázně Brná, zpráva o kvalitativním a kvantitativním vyhodnocení zkušebního provozu. Praha : MS Aquatest, 2004.
- . **2002b.** Ústí nad Labem Městské lázně, hloubení nové vrtané studny ML2, likvidace staré vrtané studny ML1. Praha : MS Aquatest, 2002b.

- Jetel, J. 1974.** Hydrogeologie podloží české křídové pánve. [autor knihy] M. a kol. Malkovský. *Geologie české křídové pánve a jejího podloží*. Praha : Ústř. ústav geologický, 1974.
- Jezerský, Z. 1985.** *Zpráva o vyhodnocení vrtu BJ-6, náhradního zdroje bilínské kyselky, v lázeňském místě Bílina, okres Teplice v Čechách*. Praha : MS Geofond, 1985.
- Jinadasa, K.B.P.N., Dissanayake, C.B. a Weerasooriya, S.V.R. 1991.** Use of serpentinite in the defluoridation of fluoride-rich drinking water. *Int. J. Environ. Stud.* 1991, 37, stránky 43-63.
- Jiráková, H., a další. 2010.** Carbon isotopes to constrain the origin and circulation pattern of groundwater in the north-western part of the Bohemian Cretaceous Basin (Czech Republic). *Applied Geochemistry*. 2010, 25, stránky 1265-1279.
- Jiráková, H., a další. 2011.** Geothermal assessment of the deep aquifers of the northwestern part of the Bohemian Cretaceous basin, Czech Republic. *Geothermics*. 2011, 40, stránky 112-124.
- Kačura, G. 1980.** *Minerální vody Severočeského kraje*. Praha : Ústřední ústav geologický, 1980.
- Killedar, D.J. a Bhargave, D.S. 1993.** Effects of stirring rate and temperature on fluoride removal by fishbone charcoal. *Indian J. Environ. Health*. 1993, 35(2), stránky 81-87.
- Kim, K. a Neony, G.Y. 2005.** Factors influencing natural occurrence of fluoride-rich groundwaters: a case study in the southeastern part of the Korean Peninsula. *Chemosphere*. 2005, 58, stránky 1399-1408.
- Koh, Y.K., a další. 2008.** Origin and evolution of two contrasting thermal groundwaters (CO₂-rich and alkaline) in the Jungwon area, South Korea: Hydrochemical and isotopic evidence. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*. 2008, 178, stránky 777-786.
- Kopecný, L., Šmejkal, V. a Hladíková, J. 1987.** Isotopic composition and origin of carbonates in alkaline-metasomatic and cognate rocks of the Bohemian Massif, Czechoslovakia. [autor knihy] L Kopecný. *Proc. Carbonatites and Alkaline Rocks*. místo neznámé : Geol. Survey, Prague, 1987, stránky 177-196.
- Lasaga, A.C. 1984.** Chemical kinetics of water-rock interaction. *J. Geophys. Res.* 1984, 89, stránky 4009-4025.
- Laube, G.C. 1888.** Notiz über den artesischen Brnen in Wisterachan. *Verh. Geol. Reichsanst.* 1888, 21, stránky 217-219.
- Levin, I., Graul, R. a Trivett, N.B.A. 1995.** Long-term observations of atmospheric CO₂ and carbon isotopes at continental sites in Germany. *Tellus*. 1995, 47B, stránky 23-43.
- Li, Z., a další. 2003.** Chemical characteristics of fluorine-bearing biotite of early Paleozoic plutonic rocks from the Sør Rondane Mountains, East Antarctica. *Geochem Journal*. 2003, 37, stránky 145-161.
- Lin, X., a další. 2007.** Use of a hydrogeochemical approach in determining hydraulic connection between porous heat reservoirs in Kaifeng area, Henan, China. *Applied Geochemistry*. 2007, 22, stránky 276-288.
- Loiselle, M.C. a Wones, D.R. 1979.** Characteristics and origin of anorogenic granites. 1979, 7, str. 468.
- Longinelli, A. a Craig, H. 1967.** Oxygen-18 variations in sulfate ions in sea water and saline lakes. *Science*. 1967, 146, stránky 56-59.

- Losert, J. a Chrt, J. 1962.** Neoidní platformní metalogenetická provincie v metalogenetické oblasti Českého masívu. *Věst. Ústř. úst. geol.* 1962, 37, stránky 201-204.
- Lueth, V.W. a Rye, R.O. Peters, L. 2005.** „Sour gas“ hydrothermal jarosite: ancient to modern acid-sulfate mineralization in the southern Rio Grande Rift. *Chemical Geology.* 2005, 215, stránky 339-360.
- Mahon, W.A. J. a Finlayson, J.B. 1982.** The chemistry of the Broadlands geothermal area, New Zealand. *American Journal Science.* 1982, 272, stránky 48-68.
- Mach, K., Žák, K. a Jačková, I. 1999.** Zastoupení a izotopové složení jednotlivých forem síry ve vertikálním profilu hlavní uhelné sloje v severočeské hnědouhelné pánvi a jejich paleogeografický význam. *Věstník Českého geologického ústavu.* 1999, 74, stránky 51-66.
- Macháček, V. a Šulcek, Z. 1964.** Řešení ochranných pásem lázní Karlovy Vary: Zpráva o hydrochemickém výzkumu. Praha : MS Geofond, 1964.
- Majumdar, N., Mukherjee, A.L. a Majumdar, R.K. 2009.** Mixing hydrology and chemical equilibria in Bakreswar geothermal area, Eastern India. *Journal of Volcanology and Geothermal Research.* 2009, 183, stránky 201-212.
- Malkovský, M., a další. 1974.** *Geologie české křídové pánve a jejího podloží.* Praha : Ústřední ústav geologický, 1974.
- Markovič, F. 1979.** *Contribution to the issue of U-deposit Vítkov water genesis. II-MS.* místo neznámé : Faculty of Science, Charles Univ., Prague, 1979.
- Martínek, K., a další. 2006.** Record of palaeoenvironmental changes in a Lower Permian organic-rich lacustrine succession: integrated sedimentological and geochemical study of the Rudník member, Krkonoše Piedmont Basin, Czech Republic. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 2006, 230, stránky 85-128.
- McCrea, J.M. 1950.** On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale. *Journal of Chemical Physics.* 1950, 18, stránky 849-857.
- McNutt, R.H., a další. 1990.** The $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values of Canadian Shield brines and fractures minerals with applications to groundwater mixing, fracture history, and geochronology. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1990, 54, stránky 205-215.
- McNutt, R.H., Gascoyne, M. a Kamineni, D.C. 1987.** $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ values in groundwaters of the East Bull Lake pluton, Superior Province, Ontario, Canada. *Appl. Geochem.* 1987, 2, stránky 93-101.
- Míková, J. a Denková, P.** Modified chromatographic separation scheme for Sr and Nd isotope analysis in geological silicate samples. *Journal of Geosciences.* 52, stránky 221-226.
- Mísař, Z., a další. 1983.** *Geologie ČSSR 1, Český masív.* Praha : Státní pedagogické nakladatelství Praha, 1983.
- Mizutani, Y. a Rafter, T.A. 1969.** Oxygen isotope composition of sulphates: 4. Bacteria fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphates and in the oxidation of sulphur. *New Zealand J. of Science.* 1969, 12, stránky 60-80.
- Müller, B. 1936.** Die geologischen Ergebnisse der neuen Tiefbohrung der Fa C. Wolfrum in Aussig a. Elbe. *Firgenwald.* 1936, 9, stránky 129-159.
- Nakládal, V. 2000.** *Děčín - terma - monitoring. Závěrečná zpráva.* místo neznámé : MS Aquatest,

2000.

—, 1998. *Ústí nad Labem – Klíše, hydrogeologický průzkum*. Praha : MS Aquatest, 1998.

—, 2001. *Vrtaná studna UL ZOO 1. Zoo – Ústí nad Labem. Závěrečná zpráva*. Praha : MS Aquatest, 2001.

Négrel, P., Casanova, J. a Aranyossy, J.F. 2001. Strontium isotope systematics used to decipher the origin of groundwaters sampled from granitoids: the Vienne Case (France). *Chem. Geol.* 2001, 177, stránky 287-308.

Nordstrom, D.K. a Alpers, C.N. 1999. Geochemistry of Acid Mine Waters. [autor knihy] G.D. Plumlee a M.J. Logsdon. *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits. Part A: Processes, Techniques, and Health Issues*. místo neznámé : Society of Economic Geologists, 1999.

Nordstrom, D.K. a Jenne, E.A. 1977. Fluorite equilibria in some selected geothermal waters. *Geochim. Cosmochim. Acta.* 1977, 41, stránky 175-188.

Nordstrom, D.K., a další. 1989. Groundwater chemistry and water–rock interactions at Stripa. *Geochim Cosmochim Acta.* 1989, 53, stránky 1727-1740.

Noseck, U., Rozanski, K., Dulinski, M., Havlová, V., Sracek, O., Brasser, T., Hercik, M., Buckau, G. 2009. Carbon chemistry and groundwater dynamics at natura analogue site Ruprechtov, Czech Republic: insights from environmental isotopes. *Applied Geochemistry.* 2009, 29, stránky 1765–1776.

Novák, M., a další. 2003. Similarity between C, N and S stable isotope profiles in European spruce forest soils: implications for the use of d34S as a tracer. *Appl. Geochem.* 2003, 18, stránky 765-779.

Paces, T. 1987. Hydrochemical evolution of saline waters from crystalline rocks of the Bohemian Massif (Czechoslovakia). [autor knihy] P. Fritz a S.K. (eds.) Frape. *Saline Water and Gases in Crystalline Rocks*. místo neznámé : Geol. Assoc. of Canada, Special Paper 33, 1987, stránky 145-156.

Pačes, T. a Šmejkal, V. 2004. Magmatic and fossil components of thermal and mineral waters in the Eger River continental rift (Bohemian massif, central Europe). [autor knihy] R.B. Wanty a R.R. (Eds.) Seal II. *Water-Rock Interaction: Proceedings of the Eleventh International Symposium on Water - Rock Interaction WRI-11*. London : Taylor & Francis Group, 2004, stránky 167-172.

Pačes, T. 1962. Příspěvek ke geochemickému studiu karlovarských vod. *Časopis pro mineralogii a geologii.* 1962, 7, stránky 418-427.

—, 1974. *Springs of Carbon-dioxide Water in Northwestern Bohemia*. Praha : Ústřední ústav geologický, 1974.

Pačes, T., a další. 1981. Ojedinělý typ solanky v podloží chebské pánve. *Geologický průzkum.* 1981, 23, stránky 196-198.

Pačes, T., a další. 2001. Sparkling mineral water at western rim of the Doupovské hory Mountains (Czech Republic): genesis by water-rock interaction and deep-seated CO₂. *Bul. of the Czech Geol. Sur.* 2001, Sv. 76, 4, stránky 189-202.

Pačes, T., a další. 2008. The Cenomanian and Turonian aquifers of the Bohemian Cretaceous Basin, Czech Republic. [autor knihy] W.M. Edmunds a P. (Eds.) Shand. *Natural Groundwater Quality*. místo neznámé : Blackwell Publ., 2008, stránky 372–390.

- Pačes, T., Ďurišová, J. a Šmejkal, V. 1989.** *Recentní fluida hlubinného původu v České masívu.* Praha : ÚUG, 1989.
- Padmasiri, J.P., Fonseka, W.C.S.A. a Liyanapatabendi, T. 1995.** Low-cost fluoride removal by an upward-flow household filter. *Water Supply.* 1995, 13, stránky 59-64.
- Parkhurst, D.L. a Appelo, C.A.J. 1999.** *User's Guide to PHREEQC: A Computer Program for Speciation, Reaction-path, 1-D Transport, and Inverse Geochemical Calculations.* místo neznámé : U.S. Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep., 1999. stránky 99-4259.
- Pertti, L. a Backman, B. 1995.** *The occurrence and geochemistry of fluorides with special reference to natural waters in Finland. Report of investigation.* místo neznámé : Geological Survey of Finland, 1995. str. 128.
- Pivec, E., a další. 1998.** Epithermal Tertiary Pb-Zn-Cu (Ag, Te) mineralization in the Roztoky Volcanic Centre, České Středohoří Mts., Czech Republic. *Geologica Carpathica.* 1998, 49 (2), stránky 139–146.
- Plummer, N.L., Prestemon, E.C. a Parkhurst, D.L. 1994.** *An Interactive Code (NETPATH) for Modeling Net Geochemical Reactions Along a Flow Path Version 2.0.* místo neznámé : U.S. Geol. Surv. Water Resour. Rep., 1994. stránky 94-4169.
- Qianjie, Z. a Hanwen, L. 1992.** Aluminium phosphate for the defluorination of potabel water. *Environ. Int.* 1992, 18(2), stránky 307-331.
- Rango, T., Bianchini, G., Beccaluva, L., Tassinari, R. 2010.** Geochemistry and water quality assessment of central Main Ethiopian Rift natural waters with emphasis on source and occurrence of fluoride and arsenic. *Journal of African Earth Sciences.* 2010, 57, stránky 479-491.
- Rankama, K. a Edgington, G. 1946.** Fluorine in soils. *Soil Science.* 1946, 61, stránky 341–353.
- Redlich, K.A. 1930.** *Die bei Alt Schreckenstein erbobrté Therme und ihr Verhältnis zu den Teplitzter Heilquellen.* Praha : MS Archiv min.zdravot., 1930.
- Reimann, C., a další. 2003.** Drinking water quality in the Ethiopian section of the East African Rift Valley I—data and health aspects. *The Science of the Total Environment.* 2003, 311, stránky 65-80.
- Röhlich, P. a Šťovíčková, N. 1968.** Die Tiefenstörungstektonik und deren Entwicklung im zentralen Teil der Böhmischen Masse. *Geologie.* 1968, 17, stránky 670-694.
- Sakai, H. a Krouse, H.R. 1971.** Elimination of memory effect in 18O/16O determinations in sulfates. *Earth Planet Sci. Lett.* 1971, 11, stránky 369-374.
- Saxena, V.K. a Ahmed, S. 2001.** Dissolution of fluoride in groundwater: a water–rock interaction study. *Environ. Geol.* 2001, 40.
- Seal II, R.R. 2003.** Stable isotope geochemistry of mine waters and related solids. [autor knihy] J.L., Blowes, D.W., Ritchie, A.I.M. Jambor. *Environmental Aspects of Mine.* místo neznámé : Mineralogical Association of Canada, 2003, stránky 303–334.
- Seemann, F. 1912.** *Die Aussiger Thermen.* Ústí nad Labem : autor neznámý, 1912.
- **1913.** Eine neue Therme in Aussig. *Lotos.* 1913, 61, stránky 72-78.
- Seimbille, F., Zuddas, P. a Michard, G. 1998.** Granite–hydrothermal interaction: a simultaneous estimation of the mineral dissolution rate based on the isotopic doping technique.

Earth Planet. Sci. Letters. 1998, 157, stránky 183-191.

Skoček, V., a další. 1977. Isotopic composition of carbonates and sulphates from the Permo-Carboniferous of central Bohemia and the Krkonoše-piedmont Basin. *Bulletin of the geological survey, Prague*. 1977, 52, stránky 1–11.

Smalley, P.C., Blomqvist, R. a Raheim, A. 1988. Sr isotopic evidence for discrete saline components in stratified groundwaters from crystalline bedrock, Outokumpu, Finland. *Geology*. 1988, 16, stránky 354-357.

Sracek, O. a Hirata, R. 2002. Geochemical and stable isotopic evolution of the Guarani Aquifer System in the state of São Paulo, Brazil. *Hydrogeology Journal*. 2002, 10, stránky 643–655.

Sracek, O., a další. 2004. Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments. *Applied Geochemistry*. 2004, 19, stránky 169–180.

Strnad, J. 1962. Příspěvek k problému regenerace fluoritů v severočeské křídě. *Čas. Mineral. Geol.* 1962, 7, stránky 96-97.

Suchý, K. 1957. Chemický rozbor a kalsifikace minerální vody z pramene Glauber IV ve Františkových Lázních. *Fyziatr. Věst.* 1957, 35, stránky 164-166.

Šilar, J. 2007. Floods and groundwater resources in emergency situations. [autor knihy] J. Vrba a A.R. (Eds.) Salamat. *Groundwater for Emergency Situations*. Tehran : Proc. Int. Workshop 29–31 October 2006, 2007, stránky 15-34.

— **1989.** Radiocarbon dating of ground water in Czechoslovakia and paleoclimatic problems of its origin in central Europe. *Zeszyty Naukowe Politechniki Slaskiej. Geochronometria 6. Ser. Mat.-Fiz.* 61, 1989.

— **1976.** Radiocarbon Ground-Water Dating in Czechoslovakia – First Results. *Věstník Ústředního ústavu geologického*. 1976, 51, stránky 209-220.

Šmejkal, V. a Jetel, J. 1990. Isotopic and geochemical indications of a drainless sulphate lake in the Permo-Carboniferous of the Krkonoše-piedmont Basin. *Věstník ÚUG*. 1990, 65, stránky 339-352.

Šmejkal, V. a Pačes, T. 1992. Vznik minerálních vod karlovarského typu. *Geologický průzkum, Praha*. 1992, 34, stránky 33-37.

Šmejkal, V. 1984. Isotopic composition of carbonates and differences in deposition environment during Miocene lacustrine sedimentation in the Krušné Hory graben. *ZfI Mitteilungen*. 1984, 85, stránky 372-379.

— **1978.** Isotopic geochemistry of the Cypris Formation in the Cheb Basin, West Bohemia. *Bulletin of Czech Geological Survey*. 1978, 53, stránky 3-18.

— **1979.** Oxygen Isotopic Composition of Sulphates from Some Mineral Waters and Mine Waters in Western Bohemia. *Isotope Hydrology 1978*. 1979, stránky 83-98.

Šmejkal, V., a další. 1974. Isotopic composition of sulphur of some sedimentary and endogeneous sulphides in the Bohemian Massif. *Časopis pro Mineral. Geol.* 1974, 19, stránky 225–237.

Šmejkal, V., a další. 1981. Schwefelisotopenuntersuchungen an Sulfaten der Mineralwässer im Westkarpaten-System der C' SSR und in Westböhmen. *Freiberger Forschungshefte. Reihe C*. 1981, 360, stránky 57-74.

- Štemprok, M. a Vejnar, Z. 1959.** Geneze fluoritových žil u Jílového v severních Čechách. *Sbor. Ústř. úst. geol.* 1959, 25, stránky 235-267.
- Štemprok, M., Holub, F.V. a Novák, J.K. 2003.** Multiple magmatic pulses of the Eastern Volcano-Plutonic Complex, Krušné hory/Erzgebirge batholith, and their phosphorus contents. *Bulletin of Geosciences.* 2003, Sv. 78, 3, stránky 277-296.
- The isotopic composition of sulfur compounds in the hydrosphere.* **Fritz, P. 1983.** Puschino : SCOPE working paper, 1983, stránky 1-21.
- Tischendorf, G. 1969.** Über kausalen Beziehungen zwischen Granitoiden und endogenen. *Zeitschrift für Angewandte Geologie.* 1969, 15, stránky 333-342.
- Toran, L.E. a Saunders, J.A. 1999.** Modeling alternative paths of chemical evolution of Na-HCO₃-type groundwater near Oak Ridge Tennessee, USA. *Hydrogeology Journal.* 1999, 7, stránky 355-364.
- Truesdell, A.H. a Hulston, J.R. 1980.** Isotopic evidence on environments of geothermal systems. [autor knihy] P. Fritz a J.C. Fontes. *Handbook of Environmental Isotope Geochemistry, The Terrestrial Environment.* místo neznámé : Elsevier, 1980, stránky 179-226.
- Tsusue, A., a další. 1981.** Jurassic and Cretaceous granitic rocks in South Korea. *Mining Geology.* 1981, 31, stránky 261-280.
- Tuttle, M.L.W., Breit, G.N. a Cozzarelli, I.M. 2009.** Processes affecting $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ values of dissolved sulfate in alluvium along the Canadian River, central Oklahoma, USA. *Chemical Geology.* 2009, 265, stránky 455-467.
- Uličný, D., Hladíková, J. a 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.* 1993, 14, stránky 211-234.
- Ulrych, J., a další. 1999.** Cenozoic intraplate volcanic rock series of the Bohemian Massif: a review. *Geolines.* 1999, 9, stránky 123-133.
- Ulrych, J., a další. 2007.** Cenozoic radiobarite occurrences in the Ohrře (Eger) Rift, Bohemian Massif: Mineralogical and geochemical revision. *Chemie der Erde – Geochemistry.* 2007, 67, stránky 301-312.
- Ulrych, J., a další. 2001.** Geochemistry of the stratified volcanosedimentary complex in the central part of the České středohoří Mt., North Bohemia. *Krystalinikum.* 2001, 27, stránky 27-49.
- UN. 1973.** *Investigation of geothermal resources for power development: geology, geochemistry and hydrology of hot springs of the East African Rift System within Ethiopia.* místo neznámé : UN Development Program Report DP/SF/UN/116, 1973. str. 275.
- Valečka, J. 2009.** Proboštovské zlomové pole, nově definovaná tektonická struktura ve východní části Českého středohoří. *Zpravy o geologických výzkumech v roce 2008.* 2009, stránky 40-44.
- Vavřín, I., Hladíková, J. a Šmejkal, V. 1975.** Isotopic composition of sulphur in the sediments of the Lusatian region of the Bohemian Cretaceous Basin. *Bulletin of the geological survey, Prague.* 1975, 50, stránky 131-139.
- Vogel, J.C. 1993.** Variability of carbon isotope fractionation during photosynthesis. [autor knihy] J.R. Ehleringer, A.E. Hall a G.D. Farquhar. *Stable Isotopes and Plant Carbon-Water Relations.* San Diego : Academic Press, 1993, stránky 29-38.

- Voigt, S. a Hilbrecht, H. 1997.** Late Cretaceous carbon isotope stratigraphy in Europe: correlation and relations with sea level and sediment stability. *Palaeogeogr. Palaeoclimatol. Palaeoecol.* 1997, 134, stránky 39–59.
- Vrba, J. 1959.** Geneze fluorových vod. *Věst. Ústř. úst. geol.* 1959, 34, stránky 365-367.
- Watznauer, A. 1954.** Die erzgebirgischen Granitintrusionen. *Geologie.* 1954, 3, stránky 688-706.
- Weinlich, F.H., a další. 1999.** An active subcontinental mantle volatile system in the western Eger rift, Central Europe: Gas flux, isotopic (He, C, and N) and compositional fingerprints. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 1999, 63, stránky 3653-3671.
- **2003.** Gas flux and tectonic structure in the western Eger Rift, Karlovy Vary – Oberpfalz and Oberfranken, Bavaria. *Geolines.* 2003, 15, stránky 181-187.
- Weinlich, F.H., a další. 1998.** Gas flux distribution in mineral springs and tectonic structure in the western Eger Rif. *J. Czech Geol. Soc.* 1998, 43, stránky 91-110.
- Weise, S.M., a další. 2001.** Transport of mantle volatiles through the crust traced by seismically released fluids: a natural experiment in the earthquake swarm area Vogtland/NW Bohemia, Central Europe. *Tectonophysics.* 2001, 336, stránky 137–150.
- WHO. 2006.** *Guidelines for drinking-water. 1st Addendum to vol.1. Recommendations.* 3.vydání. Geneva : World Health Organisation, 2006. str. 595.
- Yanagisawa, F. a Sakai, H. 1983.** Preparation of SO₂ for sulfur isotope ratio measurement by thermal decomposition of BaSO₄-V₂O₅-SiO₂ mixtures. *Anal. Chem.* 1983, 55, stránky 985-987.
- Zevenbergen, C., van Reeuwijk, L.P. a Frapporti, G., Louws, R.J. Schuiling, R. 1996.** A simple method for defluoridation of drinkingwater at village level by adsorption on Ando soil in Kenya. *Sci. Total. Environ.* 1996, 188, stránky 225-232.
- Zuddas, P., Seimbille, F. a Michard, G. 1995.** Granite–fluid interaction at near equilibrium conditions: experimental and theoretical constraints from Sr contents and isotopic ratios. *Chem. Geol.* 1995, 121, stránky 145-154.
- Žák, K., a další. 1990.** *Vein barite mineralization of the bohemian massif: sulfur, oxygen and strontium isotopes and fluid inclusion characteristics and their genetic implications.* místo neznámé : Proceedings of the Symposium on Barite and Barite Deposits, 1990. stránky 35-49.