

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užitá geofyziky

Charles University in Prague, Faculty of Science
Institute of Hydrogeology, Engineering Geology and Applied Geophysics

Doktorský studijní program: Aplikovaná geologie
Ph.D. study program: Applied Geology

Autoreferát disertační práce
Summary of the Ph.D. Thesis



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

*The genesis of groundwater composition in deep basin structures on the
example of the Bohemian Cretaceous Basin and the Eger Rift
relationship*

Mgr. Tereza Dupalová

Školitel/ Supervisor: RNDr. Zbyněk Vencelides, Ph.D.

Školitel-konzultant/ Supervisor-consultant: Doc. Ing. Ondřej Šráček, M.Sc., Ph.D.

Praha, 2012

Obsah/Content

Abstrakt	5
Abstract	7
1. Úvod	9
2. Cíle práce	9
3. Materiál a metody	9
3.1 Chemické analýzy	10
3.2 Izotopové analýzy.....	10
3.3 Speciační modelování	11
3.4 Inverzní geochemické modelování.....	11
4. Výsledky a diskuze	12
4.1 Chemické složení zkoumaných vod	12
4.2 Izotopové složení zkoumaných vod	13
4.3 Speciační modelování	15
4.4 Geotermometrie	16
4.5 Inverzní geochemické modelová	18
4.6 Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem	19
5. Závěry	20
6. Použitá literatura	22
1. Introduction	24
2. Aims of the study	24
3. Material and methods	24
3.1 Chemical analysis.....	25

3.2	Isotopic analysis.....	25
3.3	Speciation modeling.....	26
3.4	Inverse geochemical modeling.....	26
4.	Results and discussion	26
4.1	Chemical composition of the examined water	26
4.2	Isotopic composition of surveyed waters.....	28
4.3	Speciation modeling.....	30
4.4	Geothermometry.....	31
4.5	Inverse geochemical modeling.....	33
4.6	Conceptual model of the formation of thermal waters in Usti nad Labem.....	34
5.	Conclusions	35
6.	References	37
	Curriculum vitae.....	39

Seznam obrázku

Obr. 1: Situační mapa zájmové oblasti.	10
Obr. 2: Piperův graf chemismu zkoumaných podzemních vod (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).	12
Obr. 3: Graf $\delta D / \delta^{18}O$ – nová data ve srovnání s minerálními vodami oháreckého riftu.	14
Obr. 4: Graf $\delta^{34}S(SO_4)$ /koncentrace SO_4 (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).	15
Obr. 5: Termální vody Ústecká a okolí vynesené do Giggenbachova diagramu (Giggenbach, 1988).	17
Obr. 6:Koncepční model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).	20

Figure list

Fig. 1: Situation map of the interest area.	25
Fig. 2: Piper diagram of chemistry examined groundwater (modified from Dupalová et al., 2012).	27
Fig. 3: Figure $\delta D / \delta^{18}O$ - new data in comparison with the mineral water of Eiger Rift.	29
Fig. 4: Graph $\delta^{34}S(SO_4)$ /concentration SO_4 (modified from Dupalová et al., 2012).	30
Fig. 5: Thermal waters in Usti and in surrounding area plotted in Giggenbach diagram.	33
Fig. 6: Conceptual model of thermal waters in the Ústí nad Labem (modified from Dupalová et al., 2012).	35

Abstrakt

Předmětem zájmu předkládané disertační práce byly geochemické procesy, které vedou ke vzniku křídové termální vody v oblasti Ústí nad Labem. Tyto termální vody jsou vzhledem k ostatním křídovým vodám velice výjimečné. Jsou nejčastěji chemického typu Na-HCO₃ s vysokou celkovou mineralizací (nad 1 g/l) a také s neobvykle vysokými obsahy fluoridových iontů (okolo 10 mg/l). Dobře patrná je jejich výjimečnost ze srovnání s dalšími termálními vodami, které jsou rovněž součástí benešovsko-ústeckého zvodněného systému ČKP, v Děčíně. Křídové vody jsou zde typu Ca-HCO₃ s celkovou mineralizací až o celý řád nižší (okolo 160 mg/l) a téměř neobsahují F ionty. Další zajímavostí ústecký termálních vod je, že než zmiňovaným křídovým vodám se podobají termálním vodám, které se vyskytují v Teplicích v tělese teplického ryolitu.

Ústeckými termálními voda se zabývala v minulosti již řada autorů (zejména Hazdrová, 1971), ale nově byly při studiu jejich geneze ve větším měřítku použity izotopové analýzy a zejména inverzní geochemické modelování.

Na základě výsledků analyzovaných vzorků vod a také pak na základě výsledku geochemického modelování vznikají ústecké termální vody míšením podzemních vod z kolektorů ČKP s podzemními vodami z podložních krystalických hornin Krušných hor. Právě tělesa svrchnokarbonských granitů vyskytující se v krušnohorském krystaliniku jsou zdrojem vysokých koncentrací F iontů (Breiter, a další, 1999, Štemprok, a další, 2003).

V Ústí nad Labem se kromě termálních vod typu Na-HCO₃ s vysokou celkovou mineralizací vyskytuje ještě jeden typ termálních křídových vod. Tato druhá skupina termální vod je typu Na-(Ca)-HCO₃-SO₄ a má přibližně poloviční celkovou mineralizaci (okolo 600 mg/l). I tento typ vzniká míšením křídové podzemní vody s vodou z krušnohorského krystalinika. Rozdíl mezi těmito dvěma typy termálních vod je způsoben rozdílným množstvím endogenního CO₂, kterému jsou termy vystaveny.

Kromě přísunu endogenního CO₂ a míšení je vznik ústeckých termálních vod možné popsat dvěma způsoby. Buď rozpouštěním silikátů, nebo kationtovou výměnou spojenou s rozpouštěním karbonátů. To je zapříčiněno tím, že hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ a ^{14}C jsou u endogenního CO₂ a karbonátů podobné (oba zdroje mají hodnoty ^{14}C 0 pmC, hodnota $\delta^{13}\text{C}$ endogenního CO₂ jsou okolo -3‰, karbonáty mají hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ od -5‰ do +3‰ (V-PDB) (Clark, a další, 1997; Weinlich, a další, 1998, 1999, 2003; Weise, a další, 2001; Geissler, a další, 2005; Uličný, a další, 1993).

Zdrojem iontů Cl⁻ se zdají být buď relikty solanek vzniklých v třetihorním jezeře, které infiltrovaly hluboko do riftové zóny a teď jsou vymývány (Pačes, a další, 2004), nebo solanky pocházející z permokarbonských sedimentů ležících pod sedimenty ČKP východně od studované oblasti (Jetel, 1974).

Ústecké termální vody s vyšší a nižší celkovou mineralizací se také výrazně liší v hodnotách $\delta^{34}\text{S}$ a $\delta^{18}\text{O}$ rozpuštěného SO₄. Co značí, že zdroje síry u nich jsou odlišné. Zatímco síra u termálních vod s vyšší celkovou mineralizací pravděpodobně pochází ze solanek (Skoček, a další, 1977), u druhé skupiny termálních vod jsou pravděpodobným zdrojem S sulfidické minerály (Mach, a další, 1999).

Abstract

In presented thesis object of study was geochemical processes that lead to genesis of the Cretaceous thermal water in Usti nad Labem area. These thermal waters are compared with other Cretaceous waters very exceptional. Most often they are Na-HCO₃ chemical type, with high TDS (above 1 g/L) and with unusually high levels of fluoride ions (about 10 mg/L). Their uniqueness is well evident from comparison with other thermal waters, which are also part of the Benesov-Usti water bearing system, in Decin. Cretaceous waters here are Ca-HCO₃ type with TDS up a full order of magnitude lower (about 160 mg/L) and almost free from F ions. Another interesting feature of thermal waters in Usti area is that they are more similar to thermal waters in Teplice that occur in the body of Teplice rhyolite.

Many authors (especially Hazdrová, 1971) in the past studied origin of thermal waters in the Usti area, but newly in larger scale have been applied isotope analysis and above all inverse geochemical modeling.

Based on results of analyzed water samples and then also on geochemical modeling Usti thermal water originate by mixing of groundwater from aquifers of the BCB with groundwater derived from underlying crystalline rocks of the Erzgebirge Mountains. Just upper Carboniferous granites occurring in the Erzgebirge crystalline bedrock are source of high concentrations F ions (Breiter et al., 1999, Štemprok et al., 2003).

In Usti nad Labem, in addition to the thermal waters of Na-HCO₃ type with high TDS occur one more type of Cretaceous thermal waters. This second group of thermal waters is chemical type Na-(Ca)-HCO₃-SO₄ and has approximately half TDS value (about 600 mg/L). Also this group originates by mixing Cretaceous groundwater with groundwater from the Erzgebirge crystalline bedrock. The difference between these two types of thermal waters is caused by different amounts of endogenous CO₂, which are exposed.

In addition to the supply of endogenous CO₂ and mixing, the

origin of Usti thermal waters can be described in two ways. Either by dissolution of silicates or cation exchange associated with dissolution of carbonates. This is caused by the fact that $\delta^{13}\text{C}$ and ^{14}C values of endogenous CO_2 and carbonates are similar (both sources have values ^{14}C 0 pmC, $\delta^{13}\text{C}$ value of endogenous CO_2 is around -3 ‰, carbonates have $\delta^{13}\text{C}$ values from -5 ‰ to +3 ‰ (V -PDB) (Clark et al., 1997; Weinlich et al., 1998, 1999, 2003; Weise et al., 2001; Geissler et al., 2005; Uličný et al., 1993).

The source of Cl-ions seem to be either brines relics originating in a Tertiary lake that infiltrated deep into the rift zone and now they are washed (Pačes et al., 2004) or brine from Permian-Carboniferous sediments that lie under the BCB sediments east of the study area (Jetel, 1974).

Usti thermal waters with higher and lower TDS are significantly different in values of $\delta^{34}\text{S}$ and $\delta^{18}\text{O}$ of dissolved SO_4 . What is meant, that the source of sulfur in them, are different. While the sulfur in thermal waters with higher TDS probably comes from brines (Skoček et al., 1977) in the second group sulfide minerals are source (Mach et al., 1999).

1. Úvod

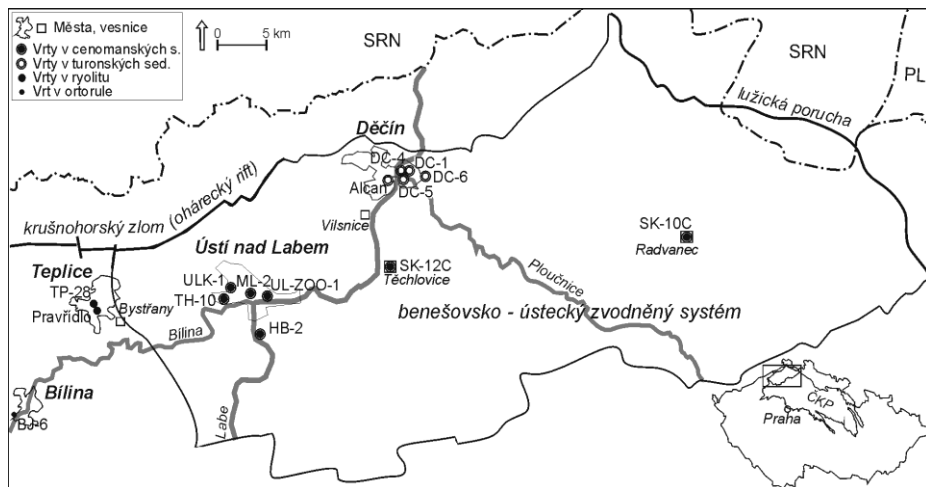
Otázka geneze ústeckých ale také nedalekých děčínských termálních vod byla znovu otevřena v souvislosti se vzrůstajícím zájmem o využívání geotermálních zdrojů a s tím úzce souvisejícími otázkami a obavami o udržitelnost limity jejich využívání. To bylo také hlavním tématem grantu GA č. 205/07/0691,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

2. Cíle práce

Cílem disertační práce bylo, pomocí zde dosud nepoužitých metod, popsání geochemických procesů, které vedou ke vzniku křídových termálních vod v oblasti Ústí nad Labem. Novým přístupem bylo zejména v širším měřítku využití izotopové hydrogeologie a inverzního geochemického modelování.

3. Materiál a metody

Ke studiu geneze termálních vod na Ústecku byly využity všechny termální vrty, které se vyskytují v oblasti benešovsko-ústeckého zvodněného systému a ze kterých je pravidelně jímána termální voda. Jednalo se tedy i o děčínské termální vrty. V Děčíně bylo vzorkováno pět vrtů (Alcan, DC-1, DC-4, DC-5 a DC-6). V Ústí nad Labem jich bylo vzorkováno také pět (ULK-1, TH-10, ML-2, UL-ZOO-1 a HB-2) viz . Dále byly vzorkovány dva vrty s prostou vodou, které se vyskytují proti směru proudění podzemní vody v benešovsko-ústeckém systému (SK-10C, SK-12C). A nakonec také byly vzorkovány dva zdroje termální vody v Teplicích (Pravřídlo, TP-28).



Obr. 1: Situační mapa zájmové oblasti.

3.1 Chemické analýzy

Odběr vzorků vod na chemické analýzy probíhal na přelomu roku 2007 a 2008. Celkem bylo ovzorkováno pět termálních vrtů v Děčíně a čtyři vrty s termální vodou v Ústí nad Labem. Vzorky byly bezprostředně po odběru převezeny do akreditované laboratoře Monitorig s.r.o.

Chemické analýzy podzemních vod z vrtů TH-10, SK-10C a SK-12C, které patří do pozorovací sítě ČHMU, byly přejaty z jejich databáze. Chemické analýzy Pravřídla a TP-28 byly převzaty z databáze lázní Teplice.

3.2 Izotopové analýzy

Odběry vzorků podzemních vod pro izotopové analýzy byly provedeny v prosinci roku 2008. Toto vzorkování bylo zaměřeno především na vrty v Ústí nad Labem. Vzorkovány zde byly vrty ML-2, ULK-1, UL-ZOO-1 a TH-10. Dále byly odebrány vzorky z vrtů SK-12C, SK-10C. 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 analyzovány stejné 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 nemohly být analyzovány izotopy S a O v $\text{SO}_4(\text{aq})$ kvůli absenci síranů, také tritium nebylo u tohoto vrtu měřeno.

V lednu a červnu roku 2009 byly odebrány další vzorky na izotopové analýzy. Jednalo se o vzorky teplejších termálních vod, Pravřídla a TP-28 a rovněž o vzorky z ústeckého vrtu HB-2, jenž nebylo možně 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 $\text{SO}_4(\text{aq})$.

3.3 Speciační modelování

Speciační modelování bylo provedeno pomocí programu PHREEQC (Parkhurst, a další, 1999). K výpočtům byla použita databáze minteq4.dat. Tato databáze byla vyvinuta pro program US EPA MINTEQN (Allison, a další, 1991).

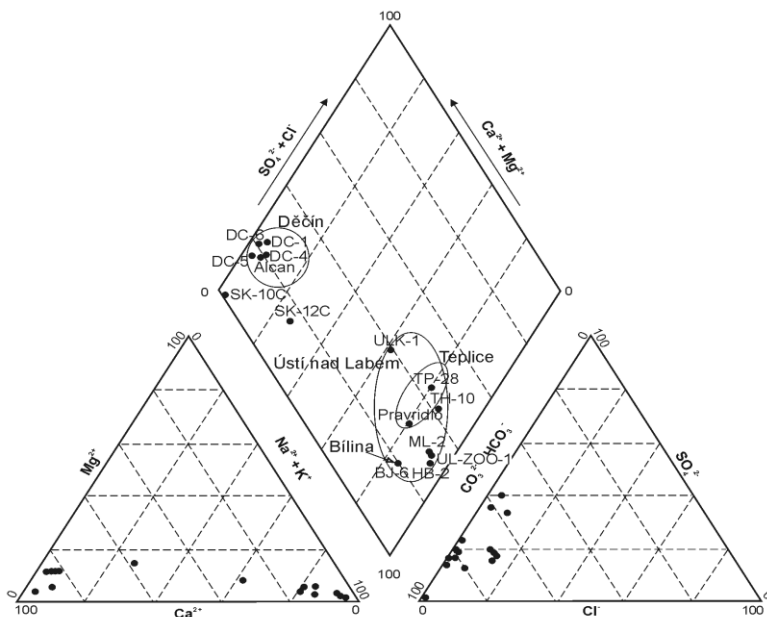
3.4 Inverzní geochemické modelování

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.

4. Výsledky a diskuze

4.1 Chemické složení zkoumaných vod

Chemický charakter zkoumaných vod je dobře patrný z Piperova grafu (Obr. 2).



Obr. 2: Piperův graf chemismu zkoumaných podzemních vod (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

Děčínské termální vody jsou nejčastěji typu Ca-HCO_3 , ale dva vrtvy DC-4 a DC-1 jsou i typu $\text{Ca-HCO}_3\text{-SO}_4$. Celková mineralizace se u těchto vrtvů pohybuje v rozmezí hodnot 158 - 174 mg/l. Hodnoty pH se pohybují okolo 7 a teplota okolo 27°C. Koncentrace F iontů se pohybují okolo 0,1 mg/l.

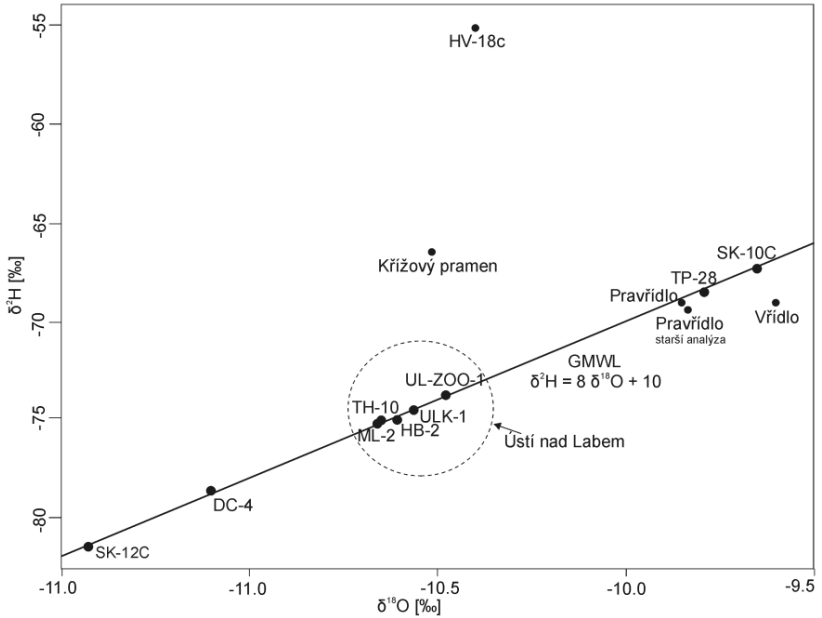
Ústecké termální vody je možné rozdělit do dvou skupin. Jednu skupinu tvoří vrtvy HB-2, UL-ZOO-1 a ML-2 a druhou skupinu vrtvy TH-10 a ULK-1, které se od se vzájemně odlišují v množství Ca. První skupina je typu Na-HCO_3 , druhá je typu $\text{Na-(Ca)-HCO}_3\text{-SO}_4$. Hodnoty

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 ústecký termálních vod je úzce provázána s jejich geochemickým typem. Skupina vrtů s vodou typu Na-HCO₃ má celkovou mineralizaci okolo 1600 mg/l. Druhá skupina má celkovou mineralizaci okolo 600 mg/l. 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 druhé skupiny koncentrace SO₄ asi o 50 mg/l nižší, koncentrace Cl jsou až o řád nižší a obsahy F jsou u těchto vrtů zhruba poloviční.

Teplícké termální vody jsou v Piperově grafu umístěni přesně mezi výše a níže mineralizovanou skupinou termálních vod v Ústí nad Labem. Místní termy jsou typu Na-HCO₃, pH mají okolo 7,2, teploty okolo 40°C. Celková mineralizace Pravřídla je 743 mg/l, vrtu TP-28 1041 mg/l. Koncentrace F iontů se pohybují okolo 7 mg/l.

4.2 Izotopové složení zkoumaných vod

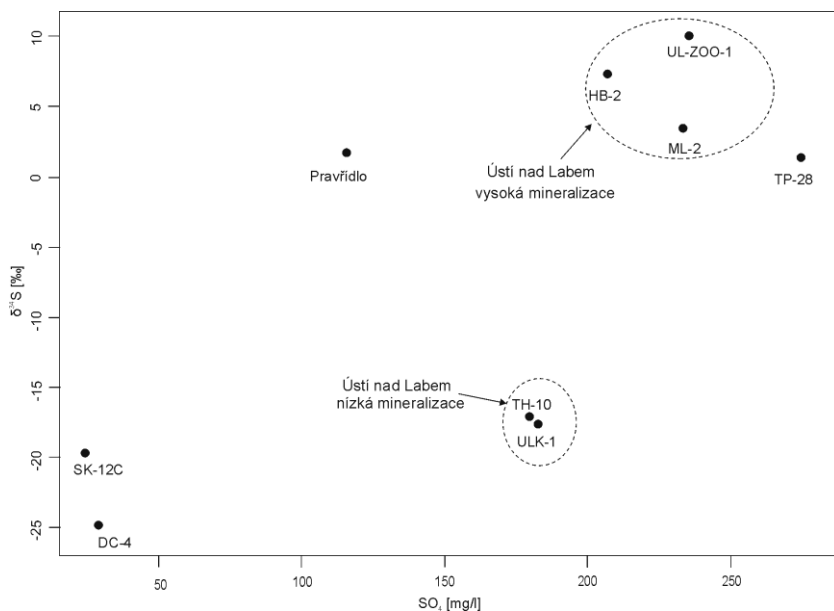
Všechny námi změřené vzorky v grafu $\delta D / \delta^{18}O$ leží na globální světové meteorické linii (GMWL) (viz Obr. 3), což naznačuje, že jejich voda během infiltrace nebyla významněji ovlivněna evaporací a také že neprošla vyššími teplotami, kdy by docházelo k intenzivní interakci vody s okolní horninou. Za zmínku stojí pozice vrtů v Ústí nad Labem. Ústecké vrty leží téměř uprostřed mezi vrty SK-12C a DC-4 v Děčíně a vrty Pravřídla a TP-28 v Teplícih. Podzemní vody v Ústí nad Labem se na základě Obr. 3 zdají smět několika komponent: staré podzemní vody s negativními izotopovými hodnotami a složky izotopově nabohacené moderní.



Obr. 3: Graf $\delta D/\delta^{18}O$ – nová data ve srovnání s minerálními vodami oháreckého riftu

Výsledky měření izotopů C naznačují, 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 $\delta^{13}C$ 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. Možné zdroje C v oblasti jsou karbonáty a endogenní CO_2 . Radiouhlíkové stáří bylo odhadnuto pomocí programu NETPATH v kapitole 4.5.

Hodnot $\delta^{34}S(SO_4^{2-})$ ukazují u ústeckých termálních vod minimálně dva zdroje S. Jeden zdroj u skupiny term s vyšší celkovou mineralizací ($\delta^{34}S$ okolo 7‰ (CDT)) a jeden u skupiny s nižší celkovou mineralizací ($\delta^{34}S$ okolo -17‰ (CDT)) (Obr. 4).



Obr. 4: Graf $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$ /koncentrace SO_4 (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

Zdrojem síry u výše mineralizovaných termálních vod může být třetihorní nebo permokarbonská solanka, u druhé skupiny ústeckých term síra pochází ze sulfidických minerálů.

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 v křídové vrtu SK-12C a druhá, 0,718598, byla zjištěna v teplickém Pravřídle. Podzemní voda ve vrtu UL-ZOO-1 je na základě toho nejspíše kombinací dvou složek.

4.3 Speciační modelování

Koncentrace C, vyjádřené jako celkové CO_2 , jsou mnohem nižší v Děčíně (vrty od Alcanu po DC-6) než v Ústí nad Labem (vrty od UL-ZOO-1 po TH-10). Příslušně 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. 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 Teplíc (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 nenasycena vzhledem ke kalcitu a dolomitu, kromě vzorků z vrtů Pravřídlo a TP-28 v Teplících. Většina vrtů v Ústí nad Labem je v důsledku vysokých koncentrací F-řesycena vzhledem k fluoritu. Výjimkou je vrt TH-10. Na druhou stranu k sádrovci jsou všechny vzorky zkoumaných vod nenasycené, což naznačuje konzervativní chování SO₄ za předpokladu, že zde nedochází k redukcí SO₄. Všechny vrty jsou řesycené vzhledem ke křemenu a nenasycené vzhledem k amorfñímu SiO₂.

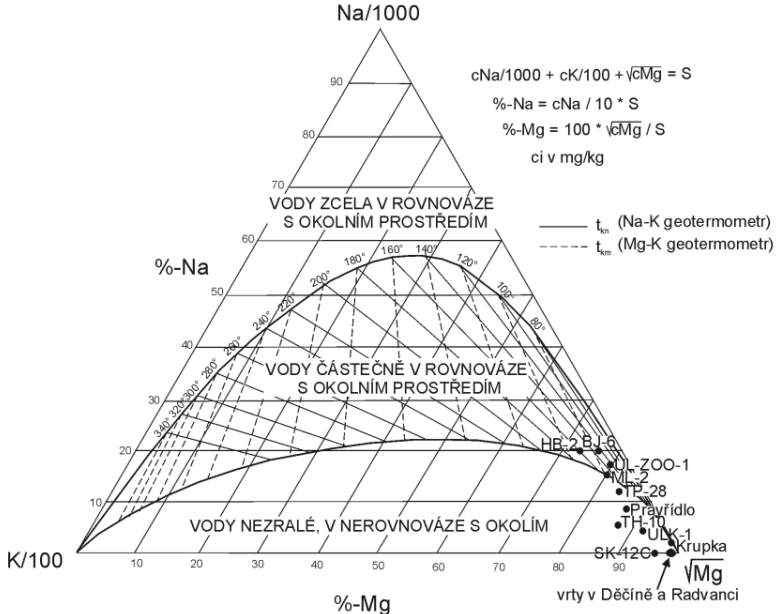
4.4 Geotermometrie

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 nebo izotopů 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. 5) 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 $Mg^{1/2}$ -rohu v poli nezralých vod. Použití Na-K, Mg-K geotermometrů u takových vod není možné. Pouze skupina ústeckých vod s vyšší celkovou mineralizací dosáhla určitě rovnováhy. 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. 5: Termální vody Ústecká a okolí vynesené do Giggenbachova diagramu (Giggenbach, 1988).

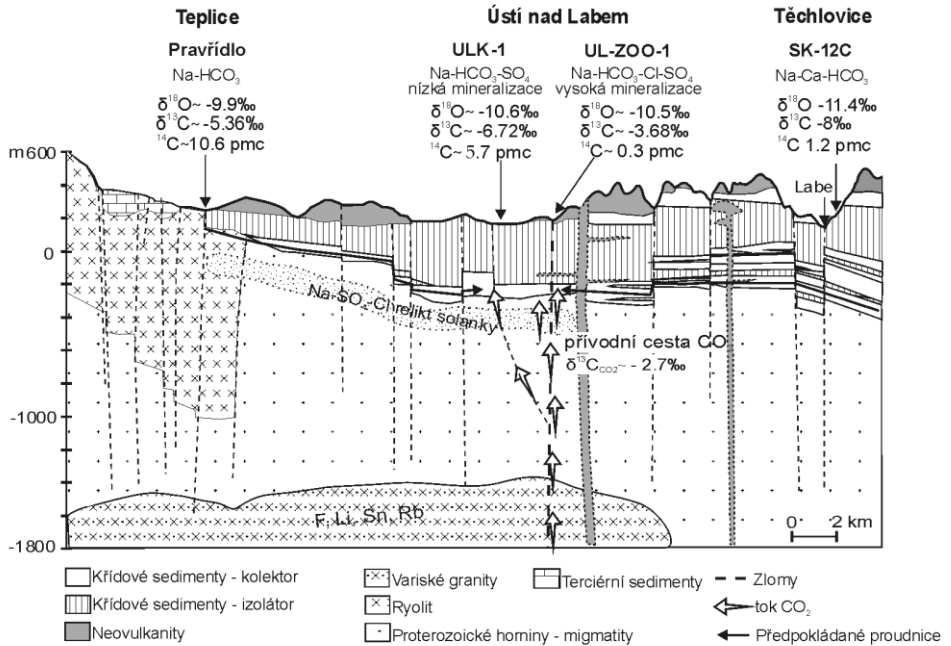
4.5 Inverzní geochemické modelová

Pomocí inverzního geochemického modelování bylo snahou zjistit možné scénáře vzniku obou skupin termálních vod v Ústí nad Labem. Za každou skupinu vrtů byl zvolen jeden charakteristický vrt: UL-ZOO-1 za skupinu vrtů s vyšší celkovou mineralizací, vrt ULK-1 za skupinu vrtů s nižší celkovou mineralizací. Inverzní geochemické modelování bylo provedeno pomocí podzemní vody z Pravřídla a vrtu SK-12C jako počáteční vrt č.1, respektive počáteční vrt č.2. Dále byly uvažovány dva mechanismy vzniku vod typu Na-HCO₃, kationtová výměna spojená s rozpouštěním karbonátů jako je kalcit a hydrolyza silikátů jako jsou plagioklasy.

Ve většině modelů obou skupin (UL-ZOO-1, ULK-1) dochází k míšení křídové a krušnohorské podzemní vody v dosti podobném poměru, který se blíží téměř 1:1. 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 $\delta D/\delta^{18}O$. Vznik obou typů ústeckých termálních vod může být podobně dobře popsán jak kationtovou výměnou s rozpouštěním karbonátů, tak hydrolyzou silikátů. Vypočtená doba zdržení termálních vod vychází u obou skupin modelů podobně, pohybuje se přibližně mezi 17 a 18 ka. Podstatných rozdílů mezi modely je v přítomnosti či nepřítomnosti endogenního CO₂(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 ¹⁴C, model s dotací endogenního CO₂(g) se přiblížil nejbližší 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.

4.6 Konceptní model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem

Konceptní model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem je zobrazen na Obr. 6. 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, hydrolýza 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 terciérní 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. Niže mineralizované vody mají zdroj S odlišný. Síra v tomto typu vod je nejpravděpodobněji sulfidického původu. Fluor ve vodách pochází z vysokofrakcionovaných granitových těles svrchnokarbonského stáří.



Obr. 6: Konceptní model vzniku termálních vod v Ústí nad Labem (modifikováno z Dupalová, a další, 2012).

5. Závěry

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 $\delta^{18}\text{O}$, poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a vysokých koncentrací F a Li byla přijata 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 HCO_3^- 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 CO_2 . Což analýzy izotopů uhlíku skutečně prokázaly. Ve výše mineralizovaných ústeckých termálních vodách byly naměřeny vysoké hodnoty $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ a aktivity $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ blízké nule. V níže mineralizovaných podzemních vodách byla naměřená hodnota $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ nižší a aktivita $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ naopak vyšší. Přesto i níže mineralizované ústecké termální vody byly na základě izotopových analýz rozpuštěného uhlíku ovlivněny endogenním CO_2 , ale zdaleka ne v takové míře. Rozdíl mezi výše a níže mineralizovanými ústeckými termami je dán jejich umístěním vzhledem ke zlomům, po kterých CO_2 vystupuje. Velké množství CO_2 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.

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 pmC). 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.

6. Použitá 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.

Breiter, K., Förster, H. a Seltmann, R. 1999. Variscan silicic magmatism and related tin-tungsten mineralization in the Erzgebirge-Slavkovský les metamorphic province. *Mineralium Deposita*. 1999, 34, stránky 505-521.

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

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.

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.

Hazdrová, M. 1971. *Strukturně hydrogeologické podmínky výskytu termálních vod v dolním Polabí*. Praha : MS Geofond, 1971.

Jetel, J. 1974. Hydrogeologie podloží české křídové pánve. [autor knihy] M. Malkovský. *Geologie české křídové pánve a jejího podloží*. Praha : Ústř. ústav geologický, 1974.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

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.

Uličný, D., Hladíková, J. a Hradecká, L. 1993. Record of sea-level changes, oxygen depletion and the d13C anomaly across the Cenomanian–Turonian boundary Bohemian Cretaceous Basin. *Cretaceous Research*. 1993, 14, stránky 211–234.

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.

1. Introduction

The question of origin thermal waters in Usti nad Labem area was re-opened in relation to growing interest in use of geothermal resources and with closely related questions and concerns about the sustainability limits their use. It was also the main theme of the grant No. GA 205/07/0691, under whose contribution was performed also this work.

2. Aims of the study

The aim of this work was, by means of unused methods, describe the geochemical processes that lead to genesis of Cretaceous thermal waters in Usti nad Labem area. A new approach was especially the wider use of isotope hydrogeology and inverse geochemical modeling.

3. Material and methods

To study the genesis of thermal waters in the Usti region were used all thermal wells, which occur in the Benesov-Usti water bearing system, and from which thermal water is stored regularly. Therefore also Decin thermal wells were included. In Decin were sampled five wells (Alcan, DC-1, DC-4, DC-5 and DC-6). In Usti nad Labem were also sampled five wells (ULK-1, TH-10, ML-2, UL-ZOO-1 and HB-2), see Fig 1. In addition, two wells with fresh water were sampled in the opposite direction of groundwater flow in Benesov-Usti water bearing system (SK-10C, SK-12C). And finally, two sources of thermal waters were sampled in Teplice (Pravridlo, TP-28).

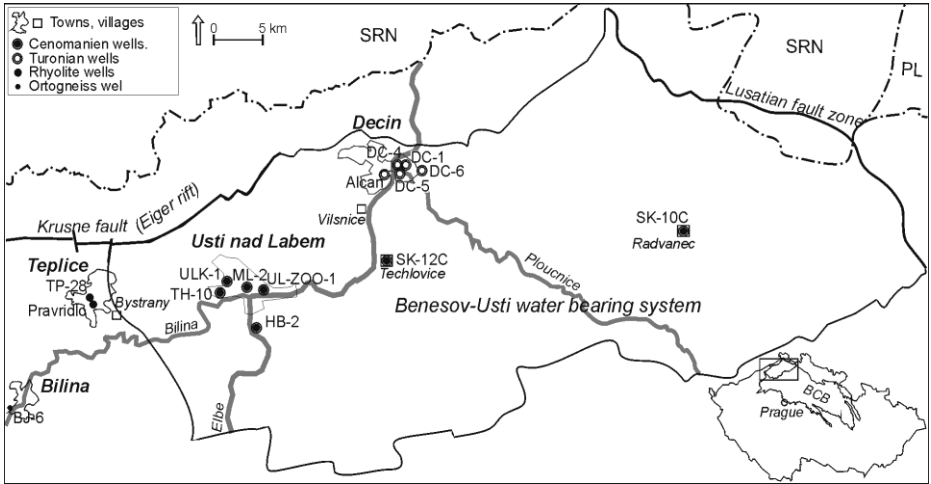


Fig. 1: Situation map of the interest area.

3.1 Chemical analysis

Collection of water samples for chemical analysis conducted between 2007 and 2008. In total, five thermal wells sampled in Decin and four wells with thermal water in Usti nad Labem. Samples were transported immediately after collection to accredited laboratory Monitorig Ltd.

Chemical analysis of groundwater from wells TH-10, SK-10C and SK-12C, which belong to the observation network CHMI, were taken from their databases. Chemical analyzes of Pravridlo and TP-28 were taken from the database spa Teplice.

3.2 Isotopic analysis

Sampling groundwater for isotope analyzes were carried out in December 2008. This sampling was focused primarily on wells in Usti nad Labem. There were sampled wells ML-2, ULK-1, UL-ZOO-1 and TH-10. Further samples were taken from boreholes SK-12C, SK-10C. In wells UL-ZOO-1 and SK-12C were analyzed isotopes O, H (D and ^3H), S in $\text{SO}_4(\text{aq})$ and O in $\text{SO}_4(\text{aq})$ and C isotopes ($^{13}\text{C}(\text{DIC})$ and $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ and Sr. In wells ULK-1 and TH-10 same isotopes were analyzed except strontium isotopes. In sample from ML-2 Sr isotopes

and tritium were not analyzed. At the last borehole SK-10C isotopes S and O in $\text{SO}_4(\text{aq})$ could not be analyzed due to absence of sulphate, also tritium was not measured at this well.

In January and June 2009, additional samples were taken for isotopic analysis, two samples in Teplice (Pravridlo, TP-28), one sample from borehole HB-2 in Usti nad Labem and one from well in Decin, DC-4. In sample from Pravridlo all analyzes were carried out as for wells UL-ZOO-1 and SK-12C. In sample from TP-28 were not analyzed Sr isotopes ^3H . In the wells HB-2 and DC-4 were analyzed only isotopes O in H_2O and $\text{SO}_4(\text{aq})$, D and S in $\text{SO}_4(\text{aq})$.

3.3 Speciation modeling

Speciation modeling was performed by program PHREEQC (Parkhurst et al., 1999). To calculation was used database minteq4.dat. This database was developed for the U.S. EPA program MINTEQN (Allison, a další, 1991).

3.4 Inverse geochemical modeling

To inverse geochemical modeling was used program NETPATH (Plummer et al., 1994) in its revised version NetpathXL, which is a version that works on Windows and that can work with data stored in excel table.

4. Results and discussion

4.1 Chemical composition of the examined water

Chemical nature of the examined water is evident from Piper diagram (Fig. 2).

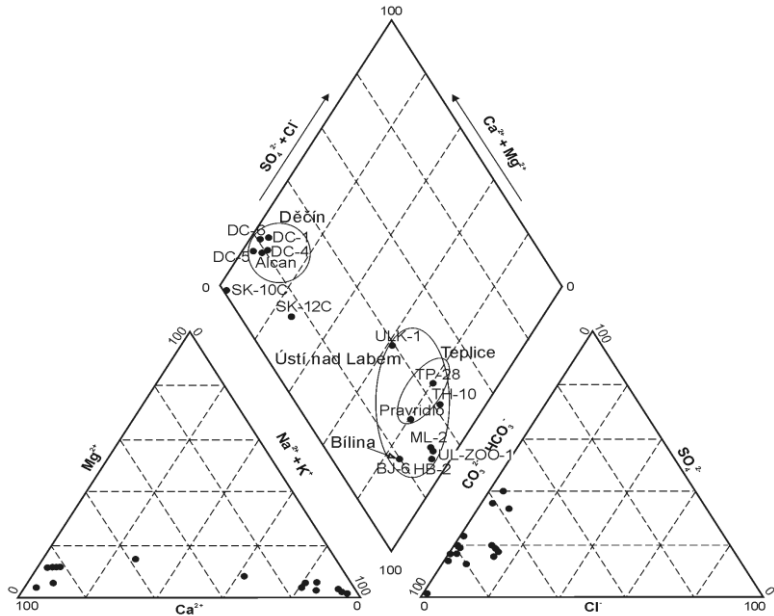


Fig. 2: Piper diagram of chemistry examined groundwater (modified from Dupalová et al., 2012).

Decin thermal waters are mostly Ca-HCO₃ type, but two wells DC-4 and DC-1 are type Ca-HCO₃-SO₄. Their TDS is in the range of values 158 - 174 mg/L, pH is around 7 and the temperature is about 27°C. Concentration of F ions is around 0.1 mg/L.

Usti thermal water can be divided into two groups. One group consists of wells HB-2, UL-ZOO-1 and ML-2 and the second group of wells TH-10 and ULK-1 which differ from each other in the amount of Ca. The first group is Na-HCO₃ type, the second is type Na-(Ca)-HCO₃-SO₄. Values of pH (in situ) range from 6.8 (TH-10) to 7.27 (UL-ZOO-1). Temperatures range from 24.2 °C (TH-10) to 30 °C (ULK-1, UL-ZOO-1). TDS of Usti thermal waters is closely linked to their geochemical type. Group of wells with water-type Na-HCO₃ has TDS about 1600 mg/L. The second group has TDS about 600 mg/L. Group of wells with groundwater Na-HCO₃ type also has relatively high concentration of SO₄ (about 230 mg/L), Cl (between 120 to 140 mg/L) and F (around 10 mg/L). In comparison with them, the second

group of wells has concentrations of SO_4 about 50 mg/L lower concentrations of Cl are an order of magnitude lower and the F content is about half in these wells.

Teplice thermal waters are in the Piper diagram placed exactly between Usti thermal waters with higher and lower TDS values. Local hot springs are Na- HCO_3 type, pH is about 7.2, temperature is around 40°C. TDS value of Pravridlo is 743 mg/L, well TP-28 has TDS 1041 mg/L. Concentrations of F ions are around 7 mg/L.

4.2 Isotopic composition of surveyed waters

All measured samples in the graph $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ lie on the Global Meteoric Water Line (GMWL) (see Fig. 3). Thus their waters during infiltration were not significantly affected by evaporation and also that did not go through higher temperatures, where there was intense water-rock interaction. It is worth noting the position of wells in Usti nad Labem. Usti wells located almost midway between wells SK-12C and DC-4 in Decin and wells Pravridlo and TP-28 in Teplice. Groundwaters in Usti nad Labem based on Fig. 3 seem to be a mixture of several components: old groundwater with negative isotopic values and isotopic enriched modern component.

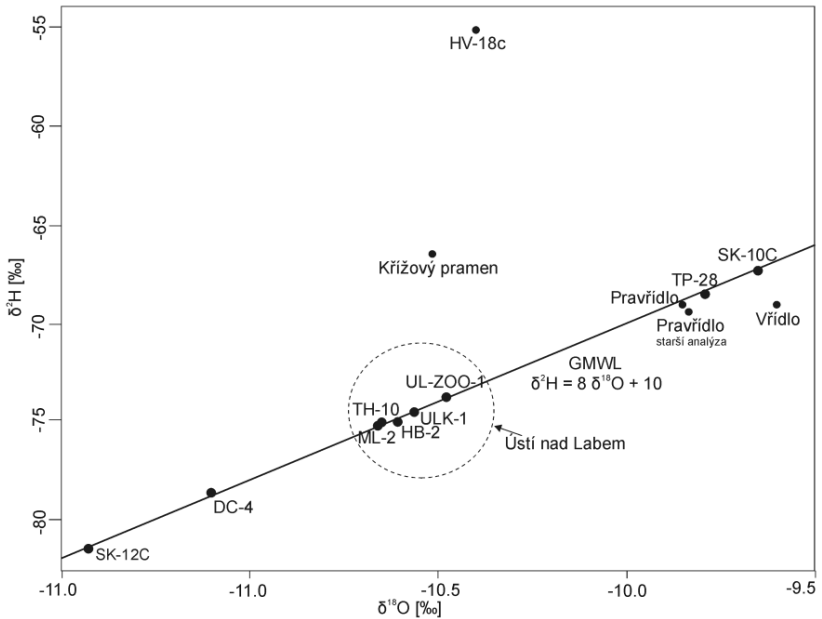


Fig. 3: Figure $\delta\text{D}/\delta^{18}\text{O}$ - new data in comparison with the mineral water of Eiger Rift

Results of C isotope measurement indicate that the studied groundwater have undergone a complex evolution and that were exposed to interactions with different sources of C, which fundamentally changed their values $\delta^{13}\text{C}$ and ^{14}C activities that were at the beginning after infiltration. For a correct interpretation of the C origin in the studied waters is necessary to know the isotopic characteristics of potential sources of C to estimate the degree of their influence on the investigated groundwater. Possible sources of C in the area are carbonates and endogenous CO_2 . Radiocarbon age was estimated using NETPATH in Chapter 4.5.

$\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4^{2-})$ values in Usti thermal waters show at least two sources of S. One source for the group with higher total TDS ($\delta^{34}\text{S}$ about 7‰ (CDT)) and one for the group with lower TDS ($\delta^{34}\text{S}$ around -17‰ (CDT)) (Fig. 4).

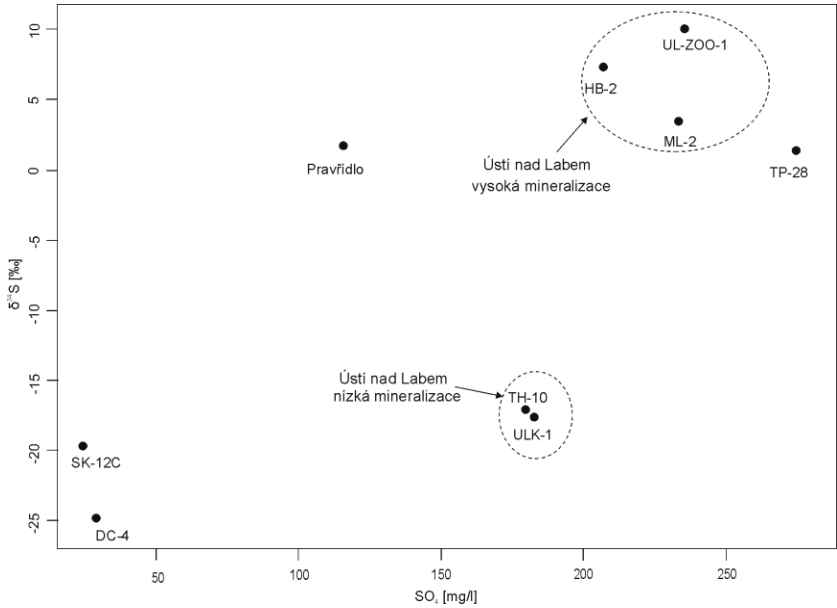


Fig. 4: Graph $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)/\text{concentration SO}_4$ (modified from Dupalová et al., 2012).

TDS could be Tertiary or Permian-Carboniferous brine in the second group of Ústí thermal waters sulfur probably comes from sulfide minerals.

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 v křídové vrtu SK-12C a druhá, 0,718598, byla zjištěna v teplickém Pravřídle. Podzemní voda ve vrtu UL-ZOO-1 je na základě toho nejspíše kombinací dvou složek.

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ isotope ratio of groundwater in UL-ZOO-1 in Ústí nad Labem is 0.710117. This value falls between the values 0.708803 and 0.718598. The first value, 0.708803, was measured in the Cretaceous well SK-12C and the second, 0.718598, was found in Teplíce Pravřídlo. Groundwater in UL-ZOO-1 is probably a combination of the two.

4.3 Speciation modeling

Concentrations of C, expressed as total CO_2 , are much lower in

Decin (wells from Alcan after DC-6) than in Usti nad Labem (wells from UL-ZOO-1 after TH-10). It ranges from 2.85 mmol/L to 3.6 mmol/L in Decin and from 6.9 mmol/L to 23.9 mmol/L in Usti nad Labem. In Usti nad Labem groundwater with higher TDS values (wells UL-ZOO-1, ML-2 and HB-2) have approximately three times greater total concentration of CO_2 than groundwater with lower TDS values (ULK-1 and TH-10). Similarly, calculated values of $\log P_{\text{CO}_2}$ in Decin are much lower than those in Usti nad Labem, with the range from -2.03 to -1.43 and from -1.35 to -0.88. Values for thermal water from Teplice (wells Pravridlo and TP-28) fall within the range of values of wells in Usti nad Labem. Well SK-10C represents a typical groundwater from the Cretaceous formation near recharge zone. Well SK-12C represents groundwater from the same formation, but far from recharge zone, the values of total CO_2 and $\log P_{\text{CO}_2}$ are similar to wells from Decin.

Most samples are undersaturated due to calcite and dolomite, except for samples from wells Pravridlo and TP-28 in Teplice. Most wells in Usti nad Labem is due to high concentrations of F supersaturated with respect to fluorite. The exception is the well TH-10. In contrast, groundwater samples from all wells are undersaturated with respect to gypsum, indicating conservative behavior of SO_4 under the assumption that SO_4 reduction does not take place. Almost all wells are supersaturated with respect to quartz and undersaturated with respect to amorphous silica.

4.4 Geothermometry

Geothermometry is a set of methods, based on which it is possible to estimate temperature conditions of the studied groundwater. The calculated value represents temperature of the source reservoir. If we currently know geothermal gradient in the area, we can estimate the depth of the reservoir and thus the depth of groundwater circulation. Geothermometry methods are based on study of content and distribution of specific ions or isotopes in groundwater. Precondition for use geothermometry is that ions or isotopes used for the calculation were in source reservoir of groundwater in equilibrium

with its surroundings, and this status has not changed even after groundwater left reservoir. For establishing of equilibrium is mostly needed higher temperatures, because at low temperature water-rock interactions to take place very rarely.

To estimate whether groundwater reached, or not reached an equilibrium state can be used Giggenbach diagram (Giggenbach, 1988). This diagram expresses relationship of Na, K and Mg. Water samples in this diagram is displayed based on the contents of Na, K and Mg (see Fig. 5) in one of three areas. The first area is immature groundwater. These waters did not reach even a partial equilibrium with host rock, or the equilibrium due to re-equilibration lost. In the second area are groundwaters, which reached partial equilibrium and are still in it, and in the third area are waters fully in equilibrium with host rock. If groundwater is in at least partial equilibrium is possible to estimate from Giggenbach diagram temperature of its source reservoir.

Positions of most samples in Giggenbach diagram are close to $Mg^{1/2}$ -corner in field of immature waters. Use Na-K, Mg-K geothermometers for such waters are not possible. Only group of Usti waters with higher TDS reached certain equilibrium. Temperature of their source reservoir, estimated on the basis of Mg-K geothermometer is between 80 to 90°C. Average geothermal gradient in Usti is 54°C/km (Jiráková et al., 2011). Which would mean depth of circulation 1.481-1.667 km.

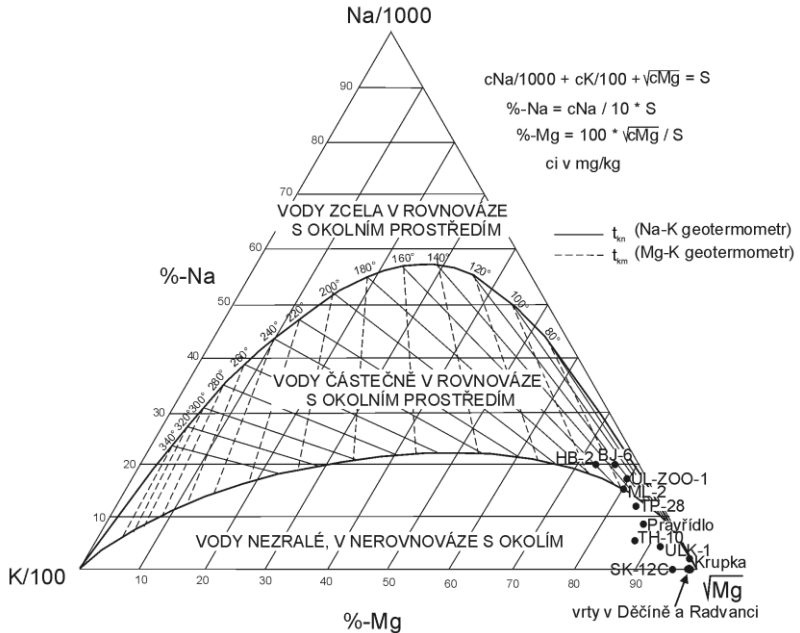


Fig. 5: Thermal waters in Usti and in surrounding area plotted in Giggenbach diagram.

4.5 Inverse geochemical modeling

Inverse geochemical modeling was used to figure out possible genesis scenarios of both groups of thermal waters in Usti nad Labem. For each group of wells was elected one characteristic well: UL-ZOO-1 for the group of wells with higher TDS and well ULK-1 for the group of wells with lower TDS. Inverse geochemical modeling was performed using groundwater from Pravridlo and SK-12C as initial well No.1 and No.2 Also were considered two mechanisms of origin water type Na-HCO₃, cation exchange associated with dissolution of carbonates such as calcite and hydrolysis of silicates such as plagioclase.

In most models of both groups (UL-ZOO-1, ULK-1) it occurs mixing Cretaceous and Erzgebirge groundwater in fairly similar proportions almost close to 1:1. The fact correlates well with position of both types of Usti groundwaters in $\delta D/\delta^{18}O$ chart. Origin of both types of Usti thermal waters can be described similarly well as cation

exchange with dissolution of carbonates as silicates hydrolysis. Calculated residence time of thermal waters come out in both groups of models similarly, ranging approximately between 17 and 18 ka. Essential difference between the models is in presence or absence of endogenous $\text{CO}_2(\text{g})$. While all models for UL-ZOO-1 require its supply, for groundwater in ULK-1 it is not necessarily conditional. On the other hand, with regard to activity of ^{14}C , model with subsidy of endogenous $\text{CO}_2(\text{g})$ approached close to measured value. Another significant difference between models for UL-ZOO-1 and ULK-1 is different sources of S, which is evident from measured values of $\delta^{34}\text{S}(\text{SO}_4)$, which is in group of wells with thermal water with higher TDS in range of positive values and the second group has these values significantly negative. In models of the first group were used minerals thenardit and gypsum and in the second group was used pyrite. In the second group of models describing lower mineralized thermal waters, also not to be necessary to include halite, as the concentration of Cl^- in these wells are not high.

4.6 Conceptual model of the formation of thermal waters in Usti nad Labem

Conceptual model of formation of thermal waters in the Usti nad Labem is shown in Fig. 6. Basic conditions of formation of thermal waters in Usti nad Labem is mixing of two types of groundwater. From NE flows here old Cretaceous water, represented by SK-12C, and from W comes younger groundwater from the Erzgebirge Mountains, represented by thermal water in Teplice. Subsequently, the groundwater is exposed to endogenous CO_2 that enters aquifer through localized supply pathways, eg deep fault structure along the Elbe. The amount of entering CO_2 has crucial impact on final mineralization of Usti thermal waters. Group of thermal waters with lower TDS represented by well ULK-1, was exposed to only a small amount of endogenous CO_2 in contrast to the second group, represented by well UL-ZOO-1. This is evidenced by the different values of $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ and ^{14}C . Amount of CO_2 has crucially affect on kinetics of many geochemical processes such as a dissolution of carbonates, hydrolysis of silicates and indirectly also cation exchange.

Position of higher TDS wells near deep fault structure has impact not only on the amount of CO_2 , but also is essential with regard to subsidy Cl and SO_4^{2-} ions. They probably originate either from relict Tertiary brine, which could preserve in large depth thanks slow flow of groundwater in the area, or Permian-Carboniferous brine that comes to Usti nad Labem from NE direction. Lower mineralized thermal waters have different source of sulfur. Sulfur in these waters is most likely sulfide origin. Fluorine in waters comes from high fractionated granitic bodies upper Carboniferous age.

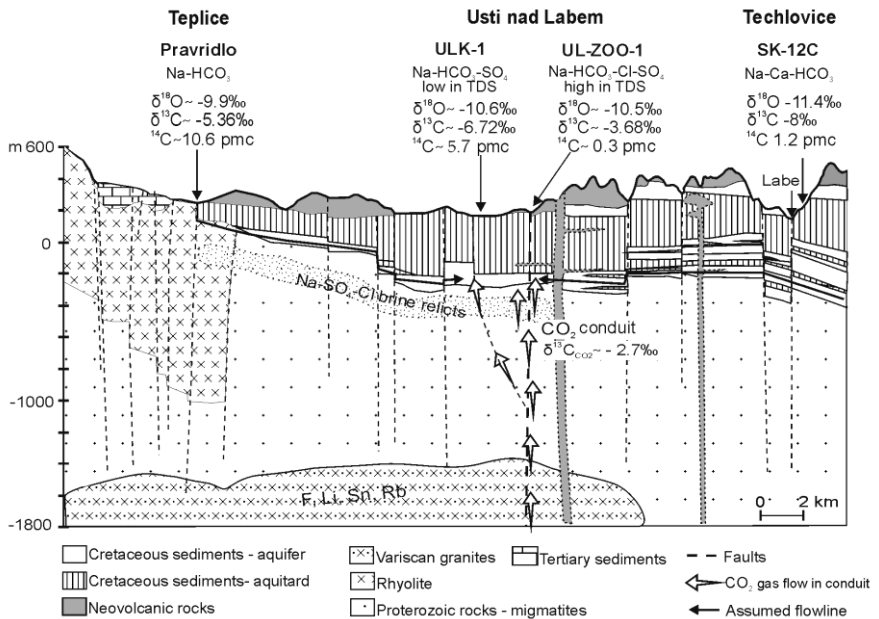


Fig. 6: Conceptual model of thermal waters in the Ústí nad Labem (modified from Dupalová et al., 2012).

5. Conclusions

The aim of this thesis was to try on basis of chemical and isotopic data to determine geochemical processes that led to genesis of thermal waters in Usti nad Labem. Both types of thermal waters, which

occur in Usti nad Labem, Na-HCO₃ type, with higher TDS values and type Na-(Ca)-HCO₃-SO₄ with lower TDS values are very different from thermal waters in Decin, even though they belong to the same structural units BCB – the Benesov-Usti water bearing system.

Based on δD and $\delta^{18}O$ values, $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio and high concentrations of F and Li was accepted hypothesis that the thermal waters in Usti nad Labem are a mixture of old Cretaceous groundwater for inverse geochemical modeling represented by well SK-12C and groundwater from the Erzgebirge Mountains with contribution of fossil brine. High concentrations of HCO₃⁻ ions in groups of Usti thermal waters with higher TDS compared with the second group of Usti thermal waters suggest that these thermal waters were exposed to endogenous CO₂. Which carbon isotope analysis really demonstrated. In higher mineralized Usti thermal waters were measured high values of $\delta^{13}C(DIC)$ and activities of $^{14}C(DIC)$ were near zero. In lower mineralized thermal waters were measured lower $\delta^{13}C(DIC)$ value and activity of $^{14}C(DIC)$ on the contrary higher.. Despite it also lower mineralized Usti thermal waters were affected by endogenous CO₂, but not as much. The difference between lower and upper mineralized Usti thermal waters is determined by their location with respect to faults after which CO₂ conducted. Large amount of CO₂ causes rapid dissolution of minerals and is also responsible for high concentration of dissolved inorganic C.

Several possible scenarios of formation of thermal waters in Usti nad Labem provide inverse geochemical modeling. All models included mixing old Cretaceous groundwater with groundwater from the Erzgebirge Mountains, and in case of higher mineralized type of Usti thermal waters also input of endogenous CO₂. Other processes that have been considered for inverse geochemical modeling were cationic exchange associated with dissolution of carbonates, or hydrolysis of silicates such as albite. The source of SO₄²⁻ and Cl⁻ in higher mineralized thermal waters is probably brine originating either from Cenozoic lake or from Permian-Carboniferous sediments. In case of lower mineralized thermal waters SO₄²⁻ probably comes from oxidation of sulfide minerals.

Inability to distinguish certainly between models with hydrolysis of silicates and cationic exchange with dissolution of carbonates is due to similar values of $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ and $^{14}\text{C}(\text{DIC})$ in carbonates and endogenous CO_2 (around -2‰, and 0 pmC). Results of inverse geochemical modeling confirmed the initial hypothesis of endogenous CO_2 input and clearly showed problems associated with modeling of geochemical evolution in complex geological conditions where there are multiple sources of C.

6. References

- 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.
- Breiter, K., Förster, H. a Seltmann, R. 1999.** Variscan silicic magmatism and related tin-tungsten mineralization in the Erzgebirge-Slavkovský les metamorphic province. *Mineralium Deposita*. 1999, 34, stránky 505-521.
- Clark, I.D. a Fritz, P. 1997.** *Environmental Isotopes in Hydrogeology*. Boca Raton : Lewis Publishers, 1997.
- 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.
- Geissler, W.H., a další. 2005.** Seismic structure and location of a CO_2 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.
- Hazdrová, M. 1971.** *Strukturálně hydrogeologické podmínky výskytu termálních vod v dolním Polabí*. Praha : MS Geofond, 1971.
- Jetel, J. 1974.** Hydrogeologie podloží české křídové pánve. [autor knihy] M. Malkovský. *Geologie české křídové pánve a jejího podloží*. Praha : Ústř. ústav geologický, 1974.
- 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.
- Mach, K., Žák, K. a Jačková, I. 1999.** Zastoupení a izotopové složení jednotlivých forem síry ve vertikálním profilu hlavní uhelné slaje v severočeské

hnědouhelné pánvi a jejich paleogeografický význam. *Věstník Českého geologického ústavu*. 1999, 74, stránky 51-66.

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.

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.

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.

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

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.

Uličný, D., Hladíková, J. a Hradecká, L. 1993. Record of sea-level changes, oxygen depletion and the d13C anomaly across the Cenomanian–Turonian boundary Bohemian Cretaceous Basin. *Cretaceous Research*. 1993, 14, stránky 211–234.

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.

Curriculum vitae

Mgr. Tereza Dupalová

Padovská 585/4

109 00 Praha 10

E-mail: dupalova@centrum.cz

Vzdělání

Česká zemědělská univerzita v Praze 2012 - dosud
Bakalářské kombinované studium, obor Provoz a ekonomika

Univerzita Karlova v Praze 2007 - dosud
Ph.D. studium, program Aplikovaná geologie – hydrogeologie

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

Školitel a konzultant: RNDr. Zbyněk Vencelides, Ph.D.; Doc. Ing. Ondřej Šrámek, M.Sc., Ph.D.

Univerzita Karlova v Praze 2001 - 2006
Magisterské studium, obor Hydrogeologie

Diplomová práce: Matematický model regionálního proudění podzemní vody v oblasti Melechovského masivu

Školitel: Doc. RNDr. Jiří Mls, CSc.

Gymnázium Opatov 1997 - 2001
Praha

Publikace

- Dupalová, T.; Sracek, O.; Vencelides, Z.; Žák, K., 2012. The origin of thermal waters in the northeastern part of the Eger Rift, Czech Republic. Applied Geochemistry. 27, 689 - 702.
 - Dupalová, T.; Vencelides, Z., 2009. Geneze složení termálních vod v oblasti Ústí nad Labem, Voda - strategická surovina pro 21. století, Ostrava, 263 - 266.
-

Praxe

- Vodní zdroje GLS Praha a.s.** 1/2007 – 12/2007
- spolupráce s firmou ENVIGEO s.r.o.
-

Počítačové znalosti

Windows, Microsoft Office, PHREEQC, NetpathXL, R, Microsoft Access, CorelDRAW

Jazykové znalosti

Angličtina – PET 12/2009