

**Stabilní isotopy vodíku, kyslíku, dusíku, síry a stroncia
a jejich příspěvek k objasnění genese endogenních vod
uranového ložiska Vítkov II.**

1.Úvod

Hydrotermálně – metasomatické uranové ložisko Vítkov II – otevřené v roce 1966 - v okrese Tachov je - ve srovnání s ostatními uranovými ložisky v Českém masivu specifické m.j. i tím, že naprosté množství uranové mineralizace je koncentrováno v žulách Borského masivu.

Na tomto dole byly - v druhé polovině roku 1971 - poprvé zaznamenány – na úrovni tehdy otvíraném 15.patře – přítoky silně mineralizovaných, slaných, intenzivně proplyněných vod.Naprostá většina těchto přítoků do důlních děl na 15.patře pocházela ze subhorizontálních vrtů diamec.Významným zdrojem solanky byl i úklonný vrt ZIF, odvrtný na chodbě Z - XV.

Nejenom proplyněnost, ale hlavně vysoká celková mineralizace - zjištěná později u vzorku z XXI. patra a která zde dosáhla maximálních 27g/l a rovněž nejvyšší zjištěná teplota + 39 °C byly významným podnětem pro jejich další studium.Jako zcela zásadní se tehdy jevila otázka, zda se jedná o zasáklou - „mořskou“- (nebo jezerní) - vodu a nebo o reliktní zbytek hydrotermy, teda vody, která způsobila nejenom alterace hornin ale zapříčinila i vznik vlastního ložiska.

Výskyt tohoto typu vod byl počínaje rokem 1971 pozorován ve směru od 15.patra s postupujícími důlními pracemi směrem do hloubky ale následně v průběhu průzkumných prací v dalších letech na vyšších patrech dolu – konkrétně na úrovni 9.patra - byl prokazatelně zjištěn i na výtoku ze subhorizontálního vrtu GP - 945 vedeného přes tektonickou strukturu 0 – 30 a odvrtného z překopu PŠ -30 - 90. S velkou pravděpodobností lze usuzovat, že k výtokům tohoto typu vod docházelo i v průběhu ražeb vyšších pater, ale jakákoliv písemná dokumentace o záchytu tohoto typu vod před rokem 1971 chybí.

Počínaje druhou polovinou roku 1971 byly prováděny na všech nově zjištěných přítocích klasické chemické analýzy a následně – poprvé v roce 1974 – byla provedena i první isotopová analýza síry a to na sulfátu solanky 15.patra.

Zcela první isotopovou analýzu síry ze sulfátů solanek na dole Vítkov II provedl Ing. Šmejkal Václav na pracovišti laboratoře stabilních isotopů v tehdejší ÚÚG v Praze, Hradební ulici 9 na Praze 1 někdy kolem roku 1974..

Největšího rozvoje v tomto směru doznala spolupráce UD v západních Čechách s touto laboratoří v letech 1977 – 1980 kdy – tehdy hlavně díky Ing. Šmejkalovi Václavovi - ale následně i celé rozsáhlé řadě desítek dalších spolupracovníků - došlo ke změření a interpretaci isotopických dat zjištěných nejenom na vodách, plynech -

(např. stanovení izotopů dusíku, uhlíku a helia), ale i v biotitu a horninách – hydralteritech.

I přes celou řadu dodnes zjištěných faktů týkajících se tohoto typu vod s vysokými obsahy Na, Ca, Mg, Sr, Cl a vytékajících ze žuly Borského masivu zůstává mnoho otázek doposud otevřených či do dnešního dne zcela nezodpovězených.

2. Chemismus endogenních solanek ložiska Vítkov II

Chemismus slaných endogenních vod z ložiska Vítkov II byl vícekrát popsán celou řadou autorů, a celou řadu výsledků analýz z let 1971 – 1990 lze dohledat i dnes v archivu

DIAMO a.s. v Příbrami.

Pro ilustraci – pro účely této zprávy – uvádím na tomto místě výsledek chemické analýzy provedené na zcela posledním známém archivním vzorku odebraném na ústí vrtu ZIF číslo

Z – 177 v roce 2006. Vzorek byl odebrán počátkem července 1990 a analyzován v roce 2006.

Analýzu tritia provedl Dr. Bruthans Jiří z UK Praha rovněž v roce 2006.

Číslo vrtu	Z – 177
Patro	15.
Index chodby	Z – XV/2
U (mg/l)	0,21
Ra (mBq/l)	900
RL (mg/)	16 641
NL (mg/l)	79,6
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	412,8
pH	7,21
Fe (mg/l)	0,7
Cl ⁻ (mg/l)	10 650
Tvrdost (°N)	195,7
Tritium (T.U.)	4,4 + - 3,3

Porovnáním starších - komplexnějších výsledků analýz starších solanek je patrné, že nejvyšší obsahy takových prvků jako je Na, C a Mg, Sr v těchto solankách korespondují s největším „pohybem“ stejných prvků v průběhu alteračních procesů u magmatických hornin.

3. Stabilní isotopy síry delta ^{34}S (CDT) v sulfátech solanek a sulfidech ložiska Vítkov II

Síra – respektive její sloučeniny v přírodních materiálech – byla zcela prvním objektem, na němž byla isotopická měření na dole Vítkov započata.

Již v úvodu tohoto příspěvku bylo konstatováno, že s hmotovou spektrometrií stabilních isotopů na tomto uranovém ložisku – započal Ing. Šmejkal Václav ve spolupráci s pracovníky UD - ZČ v Zadním Chodově kolem roku 1974 a to právě měření isotopů síry.

Započatá měření byla provedena na sulfátech solanek - a teprve následně i na dalších dvou typech vod z tohoto dolu. Důvodem započatí měření právě na solankách byla jejich neobvyklá výskyt nejenom v podmínkách dolu ale i v celém okolí.

U síry – a to jak sulfátové tak i sulfidické bylo stanovení delta ^{34}S (SO_4) nebo hodnoty delta ^{34}S (S) prováděno srovnáním s isotopickou sírou meteorického troilitu (CDT) a výsledek poměru isotopů ^{32}S a ^{34}S je uváděn v promile.

Z provedených měření uskutečněných na desítkách vzorků z Vítkova II vyplynula 2 fakta
a to :

- sulfátová síra v solankách je isotopicky „těžká“ a první takto analyzované vzorky dosáhly hodnoty až + 28 % (CDT). Následně v průběhu dalších let naprostá většina vykázala hodnoty pohybující se kolem + 17 % (CDT)
- sulfidická síra – ve srovnání se sulfátovou – je isotopicky „lehká“.
Zcela isotopicky „nejlehčí“ síra pochází odebraná přímo z rudních úseků.

Z rudního úseku analyzovaný pyrit vykázal hodnotu delta ^{34}S blízko – 15 ‰ (CDT)
Výsledky isotopického složení síry na sulfátech i sulfidech z dolu Vítkov II jsou vloženy do :

„Graf variace hodnot delta ^{34}S v síranu mořské vody během fanerozoika (podle H. Nielsena 1965)“ uvedeného ve Šmejkal (7).

4. Stabilní isotopy kyslíku – delta ^{18}O (SMOW) a vodíku – delta D (SMOW) v solankách ložiska Vítkov II

Zatímco výsledky isotopických analýz srážkových vod na celé Zemi lze popsat známou rovnicí H. Craig 1961 :

$$\text{delta D} = 8 \text{ delta } ^{18}\text{O} + 10$$

pro slané, silně mineralizované vody dolu Vítkov II činí její použití sloužící k jejich zařazení jisté obtíže. Je nutné zdůraznit, že pouze na základě zjištěných hodnot deuteria kyslíku ve vodě solanek nelze – bez další znalosti stabilních isotopů u hornin a plynů

z tohoto ložiska a dalších údajů – si učinit o původu solanek jednoznačný a definitivní závěr.

A to i přesto, že první společné měření deuteria a kyslíku ve vodě solanek- (H.Moser 1982, následně i další) přispělo k upřesnění náhledu na tento typ vody a tím i na genesi této vody.

V dalším období, kdy byla převážně prováděna isotopická měření pouze na kyslících „ostatních“ t.j. neslaných vod nejenom vyšších horizontů na tomto ložisku ale i povrchových vodách, tak ta ukázala podobné hodnoty jako u slaných vod.

K doplnění je třeba rovněž na tomto místě ještě uvést, že v průběhu let – převážně po roce 1980 - byla získána nejenom isotopická data týkající se složení kyslíků vod, ale i taková, která popisují isotopicky kyslíky sulfátů solanek.

5.Stabilní isotopy stroncia ^{87/86}Sr solanek ložiska Vítkov II.

Stroncium – prvek obsažený společně s rubidiem ve velkém množství magmatických, metamorfovaných horninách - ale i jiných - a jeho přítomnost je známa i z mimozemských těles.

K uvedení do problematiky stroncia a jeho spojitosti s endogenními vodami uranového ložiska Vítkov II je třeba uvést, že pro řešení otázek spojených s touto otázkou geologie, geochemie a hydrochemie a dalších jsou využívány znalosti o poměru 2 nejčtenějších - (ze celkového počtu 4) - stabilních isotopů stroncia a to ⁸⁷Sr a ⁸⁶Sr.V přírodě – v horninách ale i vodách – je často stroncium pro svoji chemickou podobnost často měřeno společně s vápníkem.

Všechny solanky dolu Vítkov II mají – měly v době provozu dolu do roku 1990 – v odparcích cca 2000 ppm stroncia a 250 ppm rubidia.Trvalá přítomnost těchto prvků ve vítkovských solankách vedla k požadavku na jejich isotopické stanovení ^{87/86}Sr.

První stanovení provedl G.Faure z OSU v roce 1978 na stronciu obsaženém ve vodě vytékající z vrtu diamec D - 98.

Po roce 2000 byla na pracovišti ČGS v Praze provedena Dr.Vojtěchem Erbanem další stanovení, která potvrdila starší isotopické analýzy.

Závěrem k této části lze říci, že všechny výsledky analýz tohoto prvku v solankách poukazují na jeho „horninový“ původ a jeho isotopické hodnoty jsou zcela odlišné od isotopů „mořského“ stroncia.

6.Stabilní isotopy kyslíku – delta ¹⁸O (SMOW) a vodíku – delta D (SMOW) v biotitu a monominerálním chlorititu (hydralteritu) ložiska Vítkov II

Zcela první analýzu celkem čtyř vzorků hydralteritu – a to u třech na zónovém argilizitu („šedém tektonickém jílu“) - a monominerálním chlorititu z dobývky O – 20 - 702 a jediného vzorku monominerálního chlorititu z chodby PŠ – 20 – 150 provedli pracovníci VNIICHT v Moskvě (SSSR) v roce 1982.

Na tomto místě lze konstatovat, že výsledky tohoto stanovení isotopického složení kyslíků

v hydralteritech jsou plně v souladu s údaji zjištěnými následně s odstupem mnoha let a to konkrétně v průběhu roku 2012, kdy tyto výsledky byly doplněny i o hodnotu deuteria.

Isotopické hodnoty delta ^{18}O (SMOW) na vzorcích analyzovaných v SSSR se pohybovaly v rozmezí od + 3,6 do + 5,2 promile.

Současné isotopické složení kyslíku i deuteria bylo provedeno až v roce 2012 laboratoří Actlabs v Kanadě a jejich stanovení bylo provedeno na vzorcích :

1. hrubě porfyrické žuly „borského typu“ – a z ní vyseparovaném, zcela „čerstvém“, nealterovaném biotitu
2. monominerálního chlorititu, odebraného z výplně tektonické struktury 0 – 9 na úrovni 21.patra dolu.

Hodnoty delta D (SMOW) stanovené v této laboratoři se pohybovaly v rozmezí mezi minus 45 promile u monominerálního chlorititu - (úroveň 17.patra chodba PŠ – 9 -171) do minus 60 promile u vyseparovaného biotitu ze žuly z úrovně 9.patra.

Poznámka : z totožného vzorku hrubě porfyrické žuly - z níž byl vyseparován biotit - byla

provedena - vyjma výše uvedených isotopických analýz ještě :

: rtg.fluorescenční analýza vzorku hrubě porfyrické žuly (horniny)

: rtg.fluorescenční analýza biotitu – ta ukázala mimo „vysokých“ obsahů

titanu

i významný obsah manganu

7.Isotopy dusíku delta ^{15}N (‰) v plynném doprovodu endogenních solanek dolu Vítkov II.

Slané, endogenní vody spodních horizontů charakterizovala – vždy – přítomnost - makroskopicky viditelných bublinek plynů.V plynném doprovodu tohoto typu vod převažoval dusík, - dalšími významnými plyny, které slané vody doprovázely byl metan – max. zjištěná hodnota tohoto plynu dosáhla 17 obj.% , dále pak helium a argon.Tyto plyny byly vždy - jako doprovod slaných vod zjištěny a to v množstvích u helia do 3 obj.% , u argonu se vždy jeho obsah pohyboval pod hodnotou 1 obj.%.Zajímavým faktem je i skutečnost téměř naprosté nepřítomnosti kyslíčnicku uhličitého.

Pro ilustraci je na tomto místě uvedena analýza ze vzorku Z-177.

Výsledek analýzy plynu unikajícího ze solanky vrtu ZIF číslo Z - 177 na dole Vítkov II v okrese Tachov.

Analýzovala ÚÚG Brno, Leitnerova 22 ., paní Doubravová

datum	Z – 177
24.3.1980	obj.%
Helium	1,776
Vodík	nestanoven pro velké množství He
Argon	0,361

Kyslík	0,129
Dusík	92,48
Kysličník uhličitý	méně 0,001
Kysličník uhelnatý	-
Metan	3,415
Etan	0,047
Propan	0,0076
I – butan	0
N – butan	0
I – pentan	0
N – pentan	0
Hexan	0

Pozn.- Předpoklad obs. ^3He méně než 5%

- Na vrtech diamec z úrovně 15.patru bylo v období počínaje březnem 1980 do konce

srpna 1980 prováděno kontinuální měření množství unikajících plynů ze solanek vrtů

subhorizontálního D - 341 (index chodby RS - XV/2 - 10) a úklonného Dv - 338 (index chodby RS - XV/2 -10)

V době provozu dolu bylo – na několika vybraných vzorcích - provedeno na pracovišti ÚÚG Praha - (Dr.Bůzek František) - v srpnu 1981 isotopické porovnání atmosférického dusíku s dusíkem solanek s tímto výsledkem :

Číslo vrtu	delta ^{15}N ‰
Dv - 383	- 0,5
Z - 77	+ 0,2
D - 98	- 0,3
Dv – 338	+ 0,4
D - 35	- 0,6

Na základě faktů zjištěných hmotovou spektrometrií bylo tehdy konstatováno, že dusík plynného doprovodu solanek nebyl isotopicky výrazně odlišný od dusíku vzdušného. Dále je na tomto místě - pro úplnost – nutné ještě uvést, že existuje – pouze jediná isotopická analýza helia – a nejsou známa vůbec žádná isotopická měření „uhlíků“ provedená na metanu solanek.

Pozn.Tento druh stanovení isotopického složení uhlíku byl proveden na metanu až po zatopení ložiska Vítkov II – (ale i ložiska Zadní Chodov) to na plynech, unikajících z důlních vod - (ne endogenních solanek) - až po roce 1990.

8.Závěr

Závěrem lze ve stručnosti konstatovat, že nejenom poznatky stabilních izotopů u slaných, endogenních vod z ložiska Vítkov II pomohly rozšířit náhled nejenom na různé typy vod ale i na vznik plynů doprovázejících solanky a také na vznik samotného ložiska.

Při hledání odpovědi na vznik endogenních solanek je možné říci, že stanovením obsahu izotopického složení deuteria a kyslíku lze získat poměrně představu o tom, jak voda podílejší se na vzniku minerálů – např.již u výše zmíněného biotitu nebo monominerálního chlorititu vypadala.Samozřejmě takovou představu je možné získat i u celé řady dalších minerálů majících ve své mřížce vodu jako je např. lepidolith ale i jiných.

Na základě i dalších provedených analýz je snad dnes i možné předpokládat, že k akumulaci uranu, ale i titanu – a dalších prvků - došlo na tomto ložisku jejich uvolnění účinkem horkých vod z biotitu a jejich následném uložení v alterovaných magmatitech.Obdobný mechanismus mohl probíhat i na celé radě uranových ložisek, majících ve svém okolí magmatity.

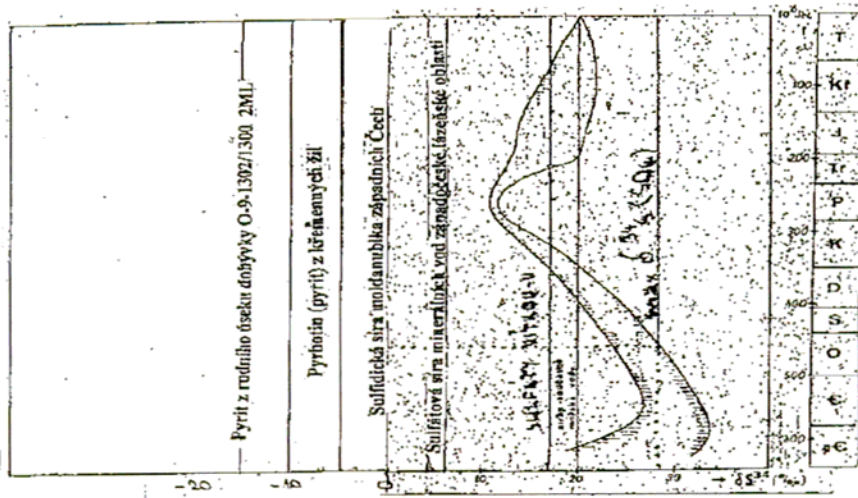
A zcela na úplný závěr ještě několik vět, týkajících se obsahu tritia v endogenních solankách.Původní předpoklad týkající se obsahu tritia v endogenních vodách - (reliktních s vysokými obsahy U.Ra) byl takový, že veškeré tritium v nich bude „vymřelé“.Tehdejší měření - provedené v roce 1979 Ing.Hanzlíkem Josefem ale ukázaly přítomnost vysokých obsahů tritia – přesahující i 200 T.U.

Pozdější bodové měření na archivním vzorku solanky z vrtu ZIF číslo Z -177 (odebraném v 1990) a analyzovaném v roce 2006 Dr. Bruthansem Jiřím z UK Praha vysoký obsah tritia v solance ale nepotvrdilo.Jím provedená další měření na vodách - (ne solanek) - vytékajících na povrch ze zatopených uranových dolů v Zadním Chodově i Vítkov II pak vykazala nízké hodnoty tritia - (pohybující se kolem 10 T.U.)

Snad díky jednoznačné interpretaci izotopů stroncia v solankách a srovnáním obsahu stejných prvků obsažených ve vodě s těmi prvky, u kterých došlo ve „vítkovských“ magmatitech k „pohybu“, lze téměř s určitostí hovořit o účasti solanek při hydrotermálních procesech i na jejich podílu - při vzniku akumulace uranu - na tomto ložisku.

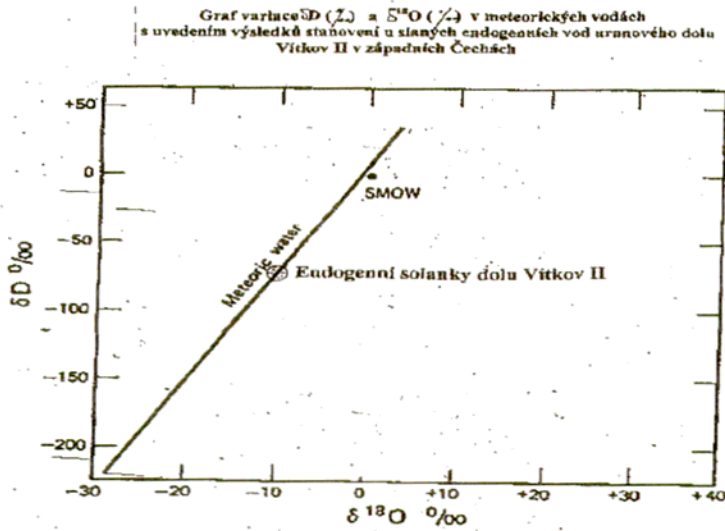
Přehled použité literatury

- (1) Faure Gunter : Strontium Isotope Geology
Powel J.L. Springer Verlag Berlin – Heidelberg – N.Y.
1972
- (2) Faure Gunter : Principles of isotope geology
John Wiley and Sons
N.Y./Chichester/Brisbane/Toronto/Singapore
1986
- (3) Fiala Viktor : Hydrotermální alterace hornin ložiska Vítkov II
UD - ZČ Zadní Chodov
1980
- (4) Fiala Viktor : Korelace vertikální hydrochemické zonality s vertikální stavbou ložisek
UDZČ k.p.
27.ročník symposia Hornická Příbram ve vědě a technice 1988.,
sekce G
- (5) Krajča Jaromil : Plyny v podzemních vodách – (Jejich vlastnosti, průzkum a využití)
SNTL Praha 1977
- (6) Markovič Fedor : Stabilní isotopy stroncia v endogenních vodách uranového
ložiska Vítkov II
47.ročník symposia Hornická Příbram ve vědě a technice 2008.,
sekce S
- (7) Markovič Fedor : Plyny v podzemních vodách uranových ložisek Vítkov II
a Zadní Chodov 1978 - 2008
52.ročník symposia Hornická Příbram ve vědě a technice 2013,
sekce V
- (8) Stejskal Michal : Výskyt ropných indicií v Čechách - uhlovodíky v uranových dolech
Aprochem 2005
- (9) Šmejkal Václav : Izotopnyj sostav i proischoždenije sery i nischodjaščich i voschodjaščich
istočnikov na rudnom mestoroždeniji Jachimov i v gornych vyrabotkach
bliz Tachova (zapadnaja Čechija)
Předneseno na : V.Vsesojuznyj symposium po geologii stablynych
izotopov., Tězisi dokladov, str.119.,
AN. SSSR, Moskva, 1974
- (10) Šmejkal Václav : Význam studia stabilních izotopů vodíku, kyslíku, uhlíku a síry pro
řešení geneze přírodních vod a plynů



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

Obr.1 Isotopy síry v sulfátech a sulfidech ložiska Vítkov II

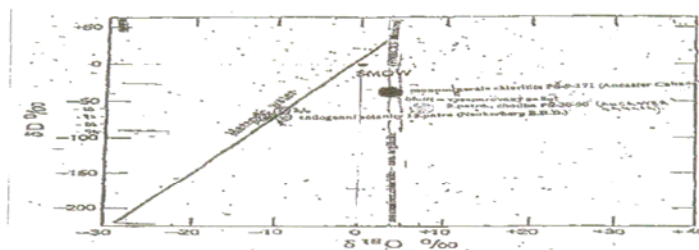


Obr.2 Isotopy deuteria a kyslíku v endogenních solankách ložiska Vítkov II.

Graf variace poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ v několika karbonátech v příloze Bostonska
 (Dunn G. 1961: Principles of Isotope Geology, Second edition, John Wiley and Sons, N.Y., 543 pp.)
 a směrnicí vzhledit karpátských variské srážce stánek, vytvářející se jako Vítkov II
 srážkově-metamorfické vna dleme 0-30 a odhaduje vna 300-177 a jedná isotopické
 porovnání se srovná Abisko a Lázně Lichobílova a srovná láze - „U spravedlivé“
 v Litvack



Obr.3 Isotopy stroncia v odparcích endogenních solanek ložiska Vítkov II.



Obr.4 Isotopy deuteria a kyslíku v biotitu a monominerálním chlorititu ložiska Vítkov II