PRÍKLADY APLIKÁCIE IZOTOPOVEJ GEOCHÉMIE V PROCESE POZNÁVANIA GENÉZY PRÍRODNÝCH VÔD SLOVENSKA

Juraj Michalko, Peter Malík

ABSTRACT

Paper provides basic information about stable isotopes of light elements behaviour in hydrosphere. As well few examples from isotope research of natural waters in Slovak territory are given.

10 years monitoring of oxygen isotope composition of precipitation shown usual pattern with increasing light isotope with rising altitude and during the winter. Sulphur in winter precipitation is terrestrial in origin with mean $\delta^{34}S$ = 4,7‰. Karstic springs in Veľká Fatra mountains show mixing of three main sources of sulphur: upper Triassic schists, Lower Triassic schists and background sulphate, very similar to precipitation one. Altitudinal effect on oxygen isotopes were used for estimating altitude of recharge areas in this mountain range as well. Long term monitoring of isotope composition of Danube and Morava river confirms different river water origin. Every year light "Alps snow water" peak presence in Danube water can serve as natural tracer of bank groundwater movement. $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio could be used for identification of aquifers as documented on geothermal waters in Popradská kotlina basin.

KEY WORDS

isotopic composition, sulphate, sulphur, oxygen, deuterium, strontium, groundwater, surface water, water precipitation

KĽÚČOVÉ SLOVÁ

izotopové zloženie, sulfát, síra, kyslík, deutérium, stroncium, podzemná voda, povrchová voda, zrážková voda

ÚVOD

Poznatky o zastúpení stabilných izotopov ľahkých prvkov patria medzi základné kvalitatívne a genetické charakteristiky prírodných vôd. Podobne ako chemické zloženie vody, i distribúcia izotopov v niektorých vo vode rozpustených zložkách (napr. sulfatická i sulfidická síra, anorganicky i organicky viazaný uhlík, sulfatický kyslík, stroncium, olovo...) charakterizuje najmä interakciu voda - hornina, prípadne antropogénne vplyvy. Naproti tomu, údaje o izotopovom zložení vodíka a kyslíka (podobne ako trícia) sú priamou charakteristikou základných stavebných zložiek vlastnej molekuly vody, a ako také sú vo výskume vôd nezastupiteľné. V príspevku uvádzame niekoľko príkladov použitia izotopovej geológie pri výskume rôznych genetických typov vôd.

ZÁKLADNÉ PRINCÍPY GEOCHÉMIE STABILNÝCH IZOTOPOV

Rozdelenie izotopov rôznych prvkov v prírode je v podstate dôsledkom dvoch procesov; **rádioaktívneho rozpadu** (vlastnosť jadier niektorých prvkov samovoľne sa rozpadať,

Juraj Michalko, Peter Malík
Geologická služba Slovenskej republiky, Mlynská dolina 1, 817 04 Bratislava

popísaná zákonom rádioaktívneho rozpadu) a procesu **frakcionácie stabilných izotopov**. Tento je zapríčinený rozdielmi v chemických a najmä fyzikálnych vlastnostiach izotopov toho ktorého prvku, pričom tieto rozdiely závisia na rozličnej hmotnosti jednotlivých nuklidov. Väzby v molekulách tvorených ľahšími izotopmi sú slabšie, a preto tieto molekuly reagujú rýchlejšie. Pre ľahké prvky (napr. H, C, N, O, S) sú relatívne hmotnostné rozdiely najväčšie, a táto skutočnosť spolu s faktom, že ide zároveň o najrozšírenejšie prvky na Zemi ich posúva do centra pozornosti izotopovej geochémie.

Frakcionáciou sa teda rozumie proces rozdeľovania izotopov medzi zlúčeniny (prípadne fázy) so zastúpením daného prvku v dôsledku ich rozličných fyzikálno-chemických vlastností. Prejavuje sa iba pri reakciách, ktoré neprebehli kvantitatívne. Ide hlavne o rovnovážne izotopové reakcie, kinetické procesy a tzv. skupinu fyzikálnych alebo fyzikálno-chemických procesov, kam sa zaraďujú procesy ako kondenzácia a vyparovanie, difúzia, adsorpcia a desorpcia, vplyv kryštálovej štruktúry a chemického zloženia.

Analytickou metódou používanou v izotopovej geochémii je hmotnostná spektrometria. Prístrojové vybavenie a náročné extrakčné a preparačné postupy pri príprave vzoriek sú špecifické podľa stanovovaného prvku a typu vzorky (Hoefs, 1987). Údaje o izotopovom zložení toho ktorého prvku sa δ uvádzajú ‰ voči medzinárodnému štandardu ako hodnota v , ktorá je definovaná nasledujúcim vzťahom:

$$\delta_{Vz} = \left(\frac{R_{Vz}}{R_{St}} - 1\right).10^3$$

kde: R_{Vz} = pomer ťažšieho a ľahšieho izotopu vo vzorke (napr. $^{18}O/^{16}O$, $^{34}S/^{32}S$, $^{13}C/^{12}C$, D $(^2H)/^1H$, ...)

R_{St} = pomer ťažšieho a ľahšieho izotopu v štandarde (napr. $^{18}O/^{16}O$, $^{34}S/^{32}S$, $^{13}C/^{12}C$, D $(^2H)/^1H$, ...)

Výsledky sa uvádzajú voči svetovým štandardom, a to: vodík a kyslík najmä voči SMOW (Standard Mean Oceanic Water), síra voči CDT (Canon Diablo Troilit) a uhlík voči PDB (Pee Dee Bellemnite).

Hlavný zdroj vody na Zemi je oceán, ktorého voda sa vyznačuje veľmi stálym zastúpením izotopov vodíka a kyslíka. Toto sa nachádza približne v strede svetového rozsahu škály izotopového zloženia známych vôd a bolo zvolené za štandard s δD a $\delta^{18}O$ hodnotou = 0 ‰ (Craigh, 1961b). Naproti tomu izotopové zloženie kyslíka a vodíka meteorických vôd sa pohybuje v širokom rozpätí δ hodnôt, a to kyslík približne od -50 do +10 a vodík asi od -400 po +50 (Hoefs 1987), pričom najviac záporné hodnoty sú typické pre oblasti pólov, kladné pre niektoré púštne zrážky. Všetky meteorické vody však systematicky sledujú v diagrame δD verzus $\delta^{18}O$ tzv. priamku meteorických vôd (Meteoric Water Line, MWL) charakterizovanú rovnicou $\delta D = 8\ \delta^{18}O + 10$, Craigh (1961a). Odchýlky od tejto priamky svedčia o vplyve naložených procesov, lokálne meteorické vody tvoria špecifické priamky. V súčasnosti najpoužívanejším modelom popisujúcim hydrologický cyklus na základe Raleighovej rovnice je model mnohonásobnej destilačnej kolóny (Epstein - Mayeda 1953, Craigh 1961a, Dansgaard 1964, Yurtsever - Gat 1981). Izotopové zloženie zrážok sleduje IAEA/WMA v súčasnosti na 386 pozorovacích staniciach (IAEA 1992, Rozanski et al. 1993).

Rozhodujúce množstvo vzdušnej vlhkosti vzniká odparovaním vôd oceánov v tropických a subtropických oblastiach. Pri tomto procese do pár prednostne vstupujú ľahké izotopy kyslíka a vodíka a tak para nadobúda záporné hodnoty. Počas pohybu pár smerom k pólom a dovnútra kontinentov pri kondenzácii do zrážok prednostne vstupujú ťažšie izotopy, pričom sa zostávajúca para obohacuje na izotopy ľahké, a tak je každá ďalšia zrážka postupne viac a viac o ne obohatená. Prirodzene, izotopové zloženie zrážok hlavne na kontinentoch ovplyvňujú konkrétne klimatické a geografické podmienky. Z globálneho monitorovania distribúcie izotopov v zrážkach boli empiricky odvodené niektoré faktory, ktoré ju kontrolujú. Sú to longitudálny a kontinentálny efekt, popísané vyššie. Ďalším je efekt nadmorskej výšky, ktorý popisuje skutočnosť, že v zrážkach

ktoré vypadli vo vyššej nadmorskej výške sú viac zastúpené ľahké izotopy. Izotopové zloženie zrážok ďalej závisí hlavne na teplote (Dansgaard 1964, Yurtsever 1975), množstve a izotopovom zložení vzdušnej vlhkosti (Rozanski et al. 1993).

Po infiltrácii do horninového prostredia voda s okolitými horninami reaguje, obohacuje sa o rozpustené látky a formuje svoje chemické i izotopové zloženie. Izotopové zloženie vodíka vodnej molekuly je v dôsledku nízkeho obsahu vodíka v horninovom prostredí pri interakcii voda - hornina určujúce. Pretože horniny (a hlavne karbonáty ako dominantné kolektory) obsahujú mnoho kyslíka obvykle s diametrálne odlišným zastúpením izotopov (v prospech ^{18}O) ako infiltrujúca voda, posúva sa izotopové zloženie kyslíka vody smerom ku kladnejším hodnotám. Veľkosť posunu závisí najmä od teploty, doby zdržania, vlastností a zloženia vody a horniny. Takto u väčšiny geotermálnych vôd meteorického pôvodu môžme pozorovať posun izotopového zloženia kyslíka smerom ku kladným hodnotám pri zachovaní pôvodného pomeru izotopov vodíka.

Izotopové zloženie síry i kyslíka oceánskeho **sulfátu** je veľmi homogénne v danom čase; v dôsledku rôzneho vplyvu hlavných zdrojov sulfátu v morskej vode sa však v geologickom čase výrazne mení - $\delta^{18}O$ cca od +10 do +18‰ a $\delta^{34}S$ cca od +4 do +34‰. Pri tvorbe evaporitov sa izotopové zloženie oboch zložiek takmer nemení, a tak tieto minerály (ak neboli podrobené neskorším zmenám) dobre reprezentujú morský sulfát príslušného veku (Claypool et al. 1980). Hlavné procesy, ktoré zapríčiňujú variácie izotopového zloženia síry sú výmenné izotopické reakcie medzi sulfidmi a sulfátmi a medzi sulfidmi samotnými a bakteriálna redukcia sprevádzaná kinetickým efektom.

Podobne je vo vode oceánu v danom čase veľmi stály i pomer izotopov $^{87}Sr/^{86}Sr$. Tento pomer vzniká v dôsledku vzájomného vplyvu troch hlavných zdrojov stroncia v morskej vode, a to bazaltov ($^{87}Sr/^{86}S \approx 0{,}702$ až $0{,}704$), hornín kôry ($^{87}Sr/^{86}S > 0{,}710$) a morských karbonátov ($^{87}Sr/^{86}S \approx 0{,}708 - 0{,}709$), pričom sa počas geologického vývoja v čase mení (Brass 1976, Burke et al. 1982).

PRÍKLADY APLIKÁCIE IZOTOPOVEJ GEOCHÉMIE PRI ŠTÚDIU GENÉZY PRÍRODNÝCH VÔD

V tejto časti chceme na niekoľkých príkladoch dokumentovať širokú škálu možností izotopovej geochémie pri poznávaní genézy prírodných vôd na Slovensku. Zvolili sme preto príklady jej aplikácie pri štúdiu rôznych genetických typov vôd a tiež také, ktoré dokladajú možnosti využitia pomerne širokej škály izotopov jednotlivých prvkov a ich vzájomnej kombinácie. V niektorých prípadoch ide o prvé údaje z nášho územia.

Základy izotopovej geochémie vôd na Slovensku položil J. Kantor. Po dobudovaní pristrojoveho a metiodického aparátu na oddelení izotopovej geológie GÚDŠ (teraz GS SR) začiatkom osemdesiatych rokov sa spolu s ďalšími zaoberal širokým diapazónom problémov spojených s riešením genézy vôd (Kantor et al. 1985, 1987, 1989).

ZRÁŽKOVÉ A POVRCHOVÉ VODY

IZOTOPY KYSLÍKA A VODÍKA V ZRÁŽKOVÝCH VODÁCH SLOVENSKA

Izotopové zloženie zrážok z hľadiska kyslíka sa na Slovensku sleduje systematicky v sieti ôsmich pozaďových zrážkomerných staníc SHMÚ od roku 1988 (Kantor et al. 1989, Michalko et al. 1993), takisto bolo sledované v špeciálnych prípadoch i v snehoch (Kantor et al. 1987). Z hľadiska izotopového zloženia kyslíka tak v súčasnosti existuje 10-ročný pozorovací rad pre 7 staníc. Distribúcia $\delta^{18}O$ dokumentuje pôsobenie efektu nadmorskej výšky i teploty - stanice s vyššou nadmorskou výškou majú i vyššie zastúpenie ľahkého izotopu kyslíka, resp. v zimných zrážkach je izotop ^{16}O taktiež viac zastúpený ako v letných. Pomery v roku 1994 dokumentuje Tab. 1. Údaje o izotopovom zložení vodíka v zrážkach sú v dôsledku nedostatku prostriedkov veľmi kusé a na konštrukciu priamky meteorických vôd pre Slovensko v súčasnosti nepostačujú, vzorky vôd sú však k dispozícii.

1994	*jan*	*feb*	*mar*	*apr*	*máj*	*jún*	*júl*	*aug*	*sep*	*okt*	*nov*	*dec*	*priemer*
Bratislava	-14,0	-11,4	-7,8	-9,2	-7,9	-6,9	-5,6	-7,3	-7,8	-11,3	-7,3	-10,6	-8,9
Chopok	-11,8	-11,9	-9,3	-14,4	-10,3	-8,4	-7,6	-9,2	-9,4	-12,4	-12,1	-9,4	-10,5
Liesek	-13,4	-13,7	-8,7	-12,8	-9,7	-7,7	-5,8	-8,6	-6,6	-13,1	-10,5	-10,0	-10,0
Milhostov	-12,7	-14,2	-7,5	-8,7	-8,2	-5,0	-2,1	-7,4	-5,6	-8,0	-10,1	-12,1	-8,5
Mochovce	-12,1	-9,7	-6,4	-10,1	-6,6	-5,7	-4,4	-8,3	-7,4	-10,9	-9,0	-10,6	-8,4
Stará Lesná	-14,0	-13,3	-8,9	-10,7	-9,1	-5,7	-4,9	-7,5	-6,5	-12,1	-8,6	-11,3	-9,4
Topoľníky	-11,0	-11,1	-7,9	-9,0	-7,9	-7,1	-3,4	-6,4	-5,5	-10,8	-10,2	-10.0	-8,4
Starina			-7,2	-8,7	-8,7	-7,7	-4,4	-7,9	-6,5	-9,2	-9.8	-8,9	-7,9
priemer	-12,7	-12,2	-8,0	-10,5	-8,5	-6,8	-4,8	-7,8	-6,9	-11,0	-9,7	-10,4	-9,1

Tab. 1: Izotopové zloženie kyslíka v priemerných mesačných zrážkach v 8 zrážkomerných staniciach siete SHMÚ v roku 1994
Tab. 1: Ispotopic composition of oxygen in average monthly cummulative samples collected in 8 rain gauging stations of SHMÚ network in 1994

DISTRIBÚCIA IZOTOPOV SÍRY V ZRÁŽKOVÝCH VODÁCH SR

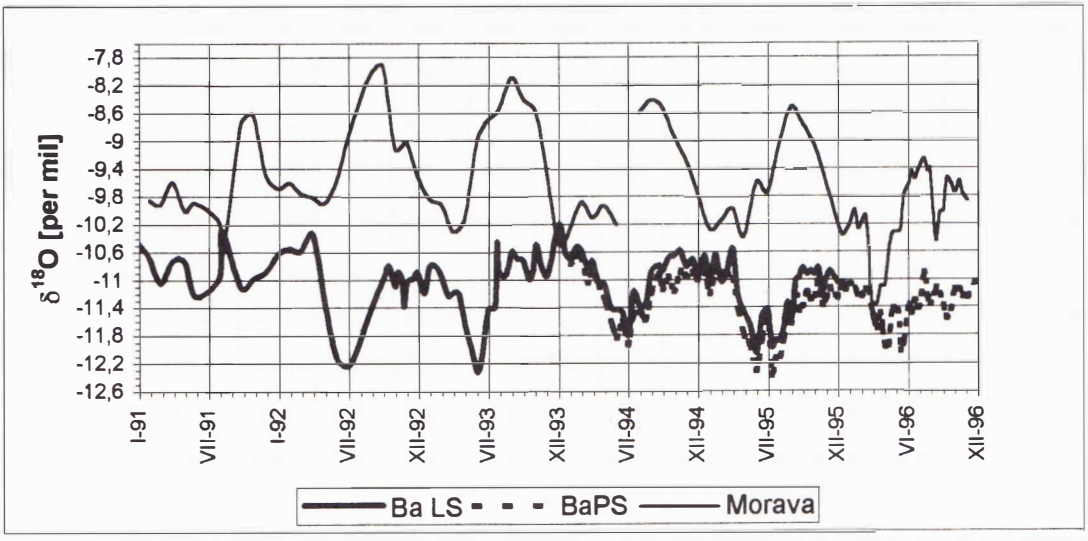
V roku 1996 (Malík et al. 1997) doložili takmer uniformnú distribúciu izotopového zloženia sulfatickej síry v snehovej pokrývke Slovenska, s priemernou hodnotou $\delta^{34}S$ = 4,7 ‰. Výnimku tvorili lokality v blízkosti priemyselných podnikov v Košiciach a Ružomberku, kde bolo zistené podstatne vyššie zastúpenie ľahkých izotopov. Celkove zrážky majú terestriálny pôvod (izotopové zloženie síry je pravdepodobne ovplyvnené činnosťou pôdnych baktérií), morská zložka dosahuje menej ako 10%. Hodnoty sú blízke hodnotám zisteným v zrážkach v Európe.

DISTRIBÚCIA IZOTOPOV KYSLÍKA A VODÍKA V POVRCHOVÝCH VODÁCH

Izotopové zloženie vôd riečnej siete je na Slovensku sledované pravidelne len v Dunaji (najmenej s krokom 1 mesiac) od roku 1982 a v Morave v rokoch 1982 - 1984 a od roku 1987 (Kantor et al. 1985, 1987 a 1989 a Michalko et al. 1993). V rokoch 1992 - 1997 bolo zahustené v dôsledku monitorovania vplyvu VD Gabčíkovo (Michalko et al. 1996). Distribúcia izotopov kyslíka vo vodách Dunaja odráža zložité prírodné (geografické, klimatické, hydrologické...) podmienky formovania vôd tejto európskej veľrieky. Výrazný je najmä vplyv vody z topiacich sa alpských snehov v skorom lete, ktorý sa prejavuje každoročne výrazným prírastkom ľahkého izotopu. Tento môže slúžiť ako prirodzený environmentálny marker prítomnosti a teda i postupu dunajských vôd v príbrežnej zóne. Rodák et al. (1995) dokumentovali prítomnosť dvoch takýchto miním v oblasti Kalinkova, postupne do vzdialenosti až 4 km od toku. Maximá prírastku ťažšieho izotopu na jeseň dokumentujú vplyv dažďov.

Morava drénuje územie veľmi odlišné od povodia Dunaja - jednak rozlohou a jednak homogenitou a charakterom prírodných podmienok. Ide zväčša o rovinatú oblasť s výnimkou malej časti Jeseníkov, kde nadmorské výšky dosahujú skoro 1500 m n. m. V porovnaní s Dunajom je zreteľný rozdiel v minimách spôsobených jarným topením snehu a vplyv letných a jesenných dažďov (obr. 1).

Zaujímavý je i malý, ale systematický rozdiel v zastúpení izotopov v pravo- a ľavobrežnej vode Dunaja. Vysvetľuje sa ešte nie dokonalým zmiešaním vôd Moravy a Dunaja a možno i vplyvom odparenia a rozdielneho prúdenia vody v ľavobrežných ramenách nad Bratislavou.



Obr. 1: Distribúcia stabilných izotopov kyslíka v Dunaji v Bratislave (pravá strana - BaPS, ľavá strana - BaLS) a v Morave v Devínskej Novej Vsi

Fig. 1: Oxygen stable isotopes distribution of river Danube in Bratislava (right ride - BaPS, left ride - BaLS) and of Morava river in Devínska Nová Ves

PODZEMNÉ VODY

$\delta^{18}O$ A δD V PODZEMNÝCH VODÁCH

V období december 1991 až júl 1993 bolo v prípade tridsiatich zdrojov viazaných na karbonátové hydrogeologické štruktúry stredného a vrchného triasu obalu a krížňanského príkrovu Veľkej Fatry približne v dvojmesačných intervaloch sledované izotopové zloženie kyslíka (Michalko et al. 1993 a Malík et al. 1993, 3 razy za uvedené obdobie chemické zloženie a 1-krát izotopové zloženie sulfatickej síry. U niekoľkých sérií bolo stanovené i izotopové zloženie vodíka (Mansell 1994). Do série bol pre porovnanie zaradený i prameň viazaný na karbonáty chočského príkrovu (Veľký tunel v Harmanci), potok (Veľký Kračkov), a taktiež zdroj minerálnych vôd v Turčianskych Tepliciach. Pri každom odbere bola sledovaná výdatnosť, teplota a vodivosť. Pretože vody s výnimkou menovaného zdroja minerálnych vôd sú chladné (do 13°C), možno oprávnene predpokladať, že izotopové zloženie kyslíka sa v dôsledku reakcie s karbonátmi kolektora nezmenilo. Malo by teda odrážať podmienky infiltrácie, podobne ako aj izotopové zloženie vodíka a teplota. V sledovanom súbore bolo i 6 prameňov s dobre definovanými infiltračnými oblasťami (plocha, nadmorská výška) pre ktoré nebolo problémom spočítať priemernú nadmorskú výšku infiltračných oblastí. Závislosť mediánu hodnôt ^{18}O z celkove 9 odberov na priemernej nadmorskej výške infiltračnej oblasti je vyjadrená rovnicou:

$$\delta^{18}O = -0{,}00097\ H - 9{,}975$$

kde H je nadmorská výška v metroch, čo odpovedá zmene $\delta^{18}O$ asi o 0,1‰ na sto metrov nadmorskej výšky. Na tomto základe bolo možné vylúčiť, prípadne potvrdiť niektoré predpokladané infiltračné oblasti pre určité využívané alebo významné zdroje (Ružomberok - Biely Potok - Jazierce a Bukovina, Ľubochňa - Nižné Krátko, Turčianska Štiavnička - Teplica, Podhradie - Hradská, Ľubochňa - Salatín 1, Ľubochňa - Salatín 4 a 5, Harmanec - Malé Cenovo, Belá-Dulice - prameň Havranovo-Lučečné, ...).

Séria pozorovaní izotopového zloženia povrchového toku Veľký Kračkov v Ľubochnianskej doline preukázala vysokú variabilitu hodnôt $\delta^{18}O$ a zvýšený obsah ťažšieho izotopu kyslíka. Bolo teda možné preukázať predchádzajúcu cirkuláciu vody v povrchových tokoch pre pramene Havranovo (Belá-Dulice) a Lazce (Necpaly), kde boli pozorované rovnaké značné amplitúdy hodnôt $\delta^{18}O$ a mediány z celej

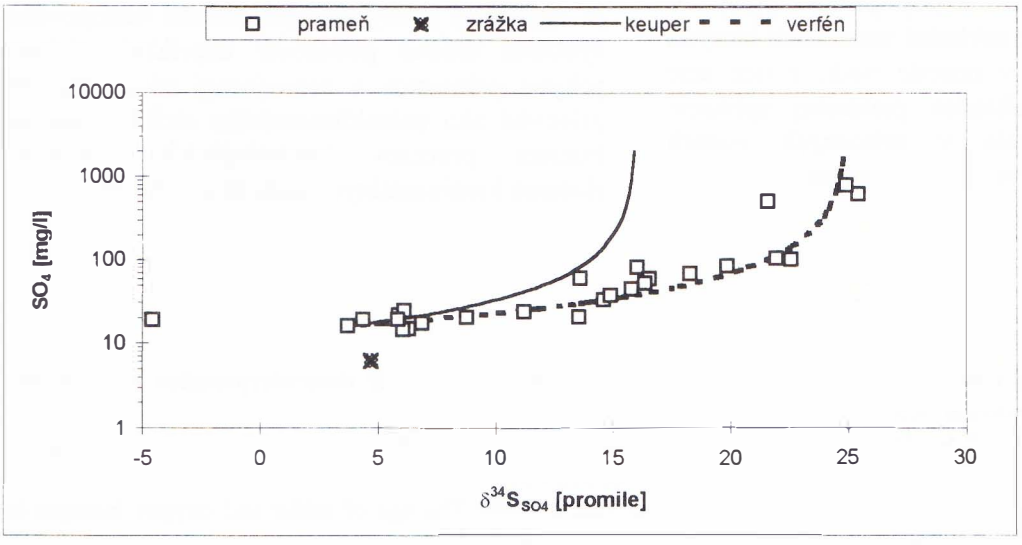
série odberov preukazovali "ťažšie" hodnoty izotopového zloženia než by mali prislúchať nadmorským výškam ich infiltračných oblastí.

$\delta^{34}S_{SO4}$ V PODZEMNÝCH VODÁCH

Vo vyššie uvedených prameňoch bolo stanovené i izotopové zloženie sulfatickej síry. V zdrojoch odvodňujúcich štruktúry bez výraznejšieho obsahu morských sulfátov (koncentrácie síranov vo vode týchto zdrojov kolísali okolo 20 mg/l) sa $\delta^{34}S$ pohybovalo okolo 4 - 7 ‰. Tieto hodnoty sú veľmi blízke hodnotám zisteným pre zimné zrážky (Malík et al. 1997). Ďalšie rozpúšťanie sulfátov z tradičných zdrojových hornín (v danej oblasti prichádza do úvahy perm s $\delta^{34}S$ okolo 5 ‰, verfén s $\delta^{34}S$ okolo 25 a keuper s $\delta^{34}S$ okolo 14 - 18 ‰) potom zvyšuje obsah sulfátov vo vode a pri zmiešavaní sa so sulfátom "pozadia" formuje výsledné koncentrácie a izotopové zloženie sulfátu. Mansell (1994) preukázal, že väčšina sledovaných zdrojov vzniká zmiešavaním síry pozadia s "ťažkou" sírou spodnotriasových bridlíc, aj keď na prvý pohľad vykazujú hodnoty síry typické pre keuper, pozri obr. 2.

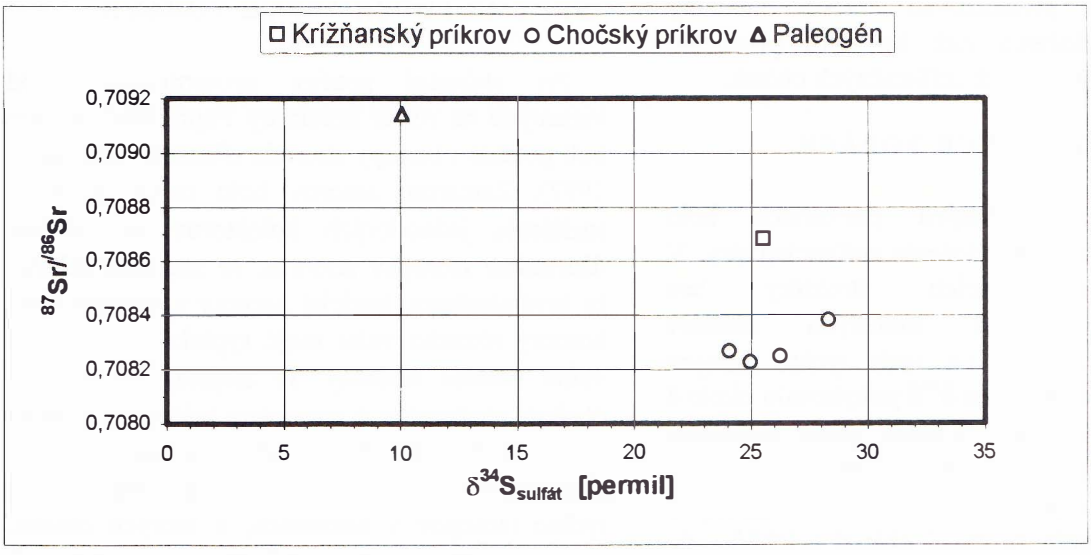
$^{87}SR/^{86}SR$ V PODZEMNÝCH VODÁCH

Pri skúmaní genézy geotermálnych vôd viazaných na rôzne kolektory Popradskej kotliny boli použité i izotopy stroncia (Fendek - Michalko 1997). Zámerom autorov bolo overiť možnosť rozlíšenia jednotlivých kolektorov na základe distribúcie izotopov stroncia. Je známym faktom že kryštalinikum, bázické horniny a sedimentárne horniny rôzneho veku majú typické a navzájom veľmi odlišné hodnoty. Je zrejmé, že voda sa obohatí prednostne o stroncium prítomné v ľahko rozpustných mineráloch, takže pomer izotopov stroncia vo vode nemusí presne odpovedať pomeru týchto izotopov v horninách, v ktorých obieha. Napriek tomu, vody obiehajúce v podobných podmienkach a v prakticky totožnom horninovom prostredí kolektora by mali mať pomer izotopov stroncia veľmi blízky a charakteristický. Z obr. 3 vidieť, že tri jednotlivé kolektory (karbonáty krížňanského príkrovu, chočského príkrovu a paleogénu - Fendek et al. 1992) sú zreteľne odlíšené.



Obr. 2: Zmiešavanie sulfatickej síry pôvodom zo spodnotriasových bridlíc ($\delta^{34}S$ ~ 25‰) a z bridlíc keupra ($\delta^{34}S$ ~ 14 až 18‰) so sírou pozadia

Fig. 2: Maxing of sulphatic sulphur of Lower Triassic origin ($\delta^{34}S$ ~ 25‰) and keuper slates origin ($\delta^{34}S$ ~ 14 až 18‰) with background sulphur



Obr. 3: Rozdelenie termálnych vôd Popradskej kotliny viazaných na jednotlivé kolektory na základe izotopov stroncia a síry
Fig. 3: Distributin of thermal waters of Popradská kotlina Basin, bound to different aquifers on the base of isotope composition of strontium and sulphur

ZÁVER

Výskum stabilných izotopov ľahkých prvkov predstavuje významné priblíženie sa k poznaniu genézy a pohybu prírodných vôd. Ako jedna z mála metód sa zaoberá vývojom a pohybom vlastnej vody (izotopová charakteristika kyslíka a vodíka), zároveň však charakterizuje i vo vode rozpustené zložky. Za vhodných okolností je možné identifikovať i antropogénne vplyvy. V príspevku sú zhmuté základné zákonitosti ktorými sa pohyb izotopov v prírode riadi, a tiež sme uviedli niekoľko príkladov praktickej aplikácie izotopovej geochémie v prírodných vodách Slovenska. Táto vedná disciplína poskytuje nezastupiteľné poznatky a spolu s hydrogeochémiou slúži hlavne pre poznávanie prirodzených režimov podzemných vôd v určitých oblastiach, určením hraničných podmienok umožňuje formulovať matematické modely, ohodnocuje dôsledky antropogénnych vplyvov, poskytuje podklady a odporúčania manažmentu pri využívani vodných zdrojov včítane geotermálnych a manažmentu životného prostredia. V súčasnosti za významné smery aplikácie metód izotopového výskumu možno považovať napríklad výskum pohybu polutantov v nenasýtenej zóne, štúdium paleovôd ako paleoklimatického archívu, ako aj štúdium procesov kontrolujúcich izotopové zloženie kontinentálnych indikátorov klímy.

LITERATÚRA

Brass,G.W. 1976: The variation of the marine $^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio during Phanerozoic time:interpretation using a flux model. Geochim. Cosmochim. Acta, Vol. 40, 721 - 730

Burke, W.H.R., Denison,R.E., Hetherington, E.A, Koeprick, R.B., Nelson, N.F., Otto, J.B. 1982: Variation of seawater $^{87}Sr/^{86}Sr$ through-out Phanerozoic time. Geology, 10, 516 - 519

Claypool, G.E., Holser, W.T., Kaplan, I.R., Sakai, H. and Zak, I. 1980: The age of sulfur and oxygen isotopes in marine sulphates and their mutual interpretation, Chem. Geol, v. 28, 199-260

Craigh, H. 1961a: Isotopic variations in meteoric waters. Science 1633,1702-1703

Craigh, H. 1961 b: Standard for reporting concentration of deuterium and oxygen-18 in natural waters. Science 133, pp. 1833 - 1834

Dansgaard, W. 1964: Stable isotopes in precipitation, Tellus 16, 436-468

Epstein, S.- Mayeda, T.K 1953: Variations of O^{18} content of waters from natural sources. Geochim. Cosmochim . Acta 4, 213-224

Fendek, M. - Michalko, J. 1997: Isotopes study of geothermal waters in Popradská kotlina basin, Slovak republic. Final report of IAEA Agency Research contract No. 8670/RB. IAEA Vienna, 18 s.
Fendek, M. - Hanzel, V. - Bodiš, D. - Nemčok, J. 1992: Hydrogeotermálne pomery Popradskej kotliny. Západné Karpaty, Sér. Hydrogeológia a inžinierska geológia, 10, GÚDŠ Bratislava, 99 - 129
Hoefs, J. 1987: Stable isotope geochemistry, Springer Verlag, 241 s.
IAEA 1992: Statistical treatment of Data on Environmental Isotopes in Precipitation, Technical Reports Series No. 331, IAEA, Vienna
Kantor, J., Rybár, M., Garaj, M., Rúčka, I., Richtarčík, J. 1985: Izotopová charakteristika vôd rôznych genetických typov, Manuskript, Geofond, Bratislava
Kantor, J., Ďurkovičová, J., Rúčka, I., Harčová, E., Eliáš, K., Garaj, J., Michalko, J., Richtarčík, J. 1987: Izotopový výskum hydrogenetických procesov I. časť, Manuskript, archív GÚDŠ Bratislava
Kantor, J., Ďurkovičová, J., Michalko, J. 1989: Izotopový výskum hydrogenetických procesov II. časť, Manuskript, archív GÚDŠ Bratislava
Malík, P., Michalko, J., Rapant, S. 1993: Štruktúrno - hydrogeologická analýza karbonátov krížňanského prikrovu Veľkej Fatry, Manuskript, archív GÚDŠ, Bratislava
Malík,P., Michalko, J, Rapant, S., Scherer. S. 1997: Sulphur isotopes in atmospheric precipitation on the territory of Slovak Republic, Final Report, Agency Research contract No. 8674/RB
Mansell, S.J. 1994: Stable isotope hydrogeochemistry of the Veľká Fatra mountains, Slovakia. A thesis of the degree of Master of Sciences, University of East Anglia, Norwich
Michalko, J., Ďurkovičová J., Ferenčíková, E., Kovárová, A., Rúčka, I., 1996: Správa o výsledkoch meraní izotopového zloženia kyslíka povrchových a podzemných vôd v oblasti Vodného diela Gabčíkovo a Žitného ostrova v roku 1995 a za roky 1991 - 1995, Manuskript, archív GÚDŠ Bratislava
Michalko, J., Ďurkovičová J., Rúčka, I., Kovárová, A., Malík, P., Sládková, M., Ferenčíková, E., Harčová, E. 1993: Izotopový výskum genézy podzemných vôd, Manuskript, archív GÚDŠ Bratislava
Rodák, D., Ďurkovičová, J., Michalko, J. 1995: The use of oxygen isotopes as a conservative tracer in the infiltrated Danube river water, Gabčíkovo part of the hydroelectric power project environmental impact review, Bratislava, 79 - 85
Rozanski, K., Araguás-Araguás, l., Gonfiantini, R. 1993: Isotopic Patterns in Modern Global Precipitation, Climate Change in continental Isotopic records, Geophisical Monograph, 78
Yurtsever, Y. a Gat, J.R.. 1981: Atmospheric waters. In Stable isotope Hydrology: deuterium and oxygen-18 in the water cycle. J.R. Gat and R. Gonfiantini, eds., Technical reports series N° 210, IAEA, Vienna, 103 - 141
Yurtsever, Y. 1975: Worldwide survey of stable isotopes in precipitation. Rep. Sect. Isotope Hydrol. IAEA, November 1975, 40 s.

ISOTOPE GEOCHEMISTRY APPLICATIONS IN THE PROCESS OF STUDY OF SLOVAK NATURAL WATERS GENESIS

RESUMÉ

Basic information about stable isotopes of light elements behaviour in hydrosphere are presented in a shortened way together with examples from isotope research of natural waters in Slovak territory.

The well-known scheme of deuterium and oxygen isotope depletion over the continent, together with altitudinal effects and latitude pattern are demonstrated on examples and experience on Slovakian territory. 10 years monitoring of oxygen isotope composition of precipitation showed usual pattern with increasing light isotope with rising altitude and during the winter. Also sulphatic sulphur isotopes had been analysed in snowmelt from sampling places all around the country.

According to these results, sulphur in winter precipitation seem to be terrestrial in origin, with mean δ S = 4,7 ‰ and mean sulphate content of 5,05 mg.l . Only the vicinity of intensive

industrial plants is influenced by lighter sulphur (δ S from -2,92 to 2,80 ‰) connected also with higher sulphate content in snowmelt.

River Danube was monitored for oxygen isotopes since 1982 with at least one month sampling step and its left tributary - river Morava - in the period 1982 - 1984 and since 1987 with the same step. Long term monitoring of isotope composition of Danube and Morava river confirms different river water origin. Danube water shows the typical high mountains behaviour with extreme light peaks from Alps snow melting. Every year light "Alps snow water" peak presence in Danube water can serve as natural tracer of bank groundwater movement, in the wells situated in neighbouring alluvial fan. Water in Morava river has more stable isotopic behaviour, and differences between snowmelt and autumn rain feeding can be distinguished.

Karstic springs in Veľká Fatra mountains show mixing of three main sources of sulphur: upper Triassic schists, Lower Triassic schists and background sulphate, very similar to precipitation one. Two other sulphur sources are geogenic, and produce a mixing line with the background sulphur if present in a concentration more than 20 $mg.l^{-1}$. This can be used for determining recharge areas of springs due to possible contacts with different geological units. Altitudinal effect on oxygen isotopes were used for estimating altitude of recharge areas in this mountain range as well. A difference of approximately 0,1 ‰ in $\delta\ ^{18}O$ with 100 m altitudinal difference had been obtained by systematic observations of 9 springs with well-known recharge areas in Veľká Fatra mountains.

$^{87}Sr/^{86}Sr$ ratio could be used for identification of three different aquifers as documented on geothermal waters in the Popradská kotlina Basin.