Vlastnosti minerálních vod lesních a neudržovaných pramenů v okolí Mariánských Lázní

Adam Drmota, Dominika Adamcová

Praha, 2013

Gymnázium Přírodní škola, o.p.s.

ABSTRAKT

Předložená práce se zabývá geochemií vod zanikajících lesních minerálních pramenů v okolí Mariánských Lázní. Dvě vzorkovací kampaně v letech 2009 a 2011 ukázaly, že studované vody jsou s velkou pravděpodobností hlubinného původu, protože fyzikálně-chemické parametry u většiny pramenů jsou v dlouhodobém měřítku velmi stabilní. Z hlediska obsahu hlavních kationtů a aniontů se jedná o železnaté, uhličitanové a uhličitano-vápenaté minerálky (obsahy železa vyšší něž 10 $mg.l^{-1}$, obsahy rozpuštěného CO_2 byly ve všech vodách kromě tří stanoveny vyšší než $1g.l^{-1}$, obsahy vápníku v některých pramenech jsou téměř shodné s obsahem sodíku, tj. v řádech X00 $mg.l^{-1}$).

Bylo prokázáno, že téměř každý pramen je jedinečný z hlediska obsahu stopových prvků. Zásadní vliv na složení studovaných vod má charakter podloží v okolí vývěru, což bylo velmi dobře dokladováno například obsahy niklu a hořčíku v pramenech nad serpentinitovými polohami.

Řada studovaných vod by mohla být vzhledem k unikátnímu obsahu prvků využívána např. k léčebným kúrám. Naproti tomu u některých pramenů byly stanoveny extrémně vysoké obsahy kadmia a olova. Pokud by opakovaná analýza (s přísným odběrovým a analytickým protokolem) potvrdila tyto výsledky, bylo by vhodné tuto informaci předat dotčeným úřadům a prameny detailněji studovat.

Součástí práce bylo i porovnání dvou odběrových protokolů pro stanovení kationtů a stopových prvků – okyselené a neokyselené vzorkování. Ukázalo se, že ne všechny kovy jsou mobilnější v okyseleném vzorku. Například sloučeniny Cr^{VI+} by v acidifikovaných vzorcích mohly vytvářet pevné fáze a ovlivňovat tak stanovení. Pro většinu kationtů a kovů však platí, že je vhodné vzorky okyselovat.

Součástí práce bylo také studium dnových sedimentů. V pevné fázi dominuje ferrihydrit, který v některých pramenech doprovází příměs křemene a kalcitu. Obsahy stopových prvků v pevné fázi dobře korelují s obsahy ve vodách a na některých kovech lze pozorovat různou intenzitu vstupu některých prvků do pevné fáze.

Poděkování

Úvodem bychom rádi poděkovali několika lidem, kteří nám při realizaci této práce pomohli, nebo se nějakým způsobem podíleli na tom, že se nám práci nakonec podařilo dokončit.

Děkujeme Marku Maturovi za odborné vedení a poskytnuté konzultace. Lukáši Kekrtovi a Elišce Tiché děkujeme za pomoc v terénu. Dále také děkujeme Petru Martiškovi za cenné rady a pomoc s organizací práce. Miloslavu Vovsovi děkujeme, protože bez jeho každodenní přítomnosti by se naše expediční skupina neobešla. Chtěli bychom poděkovat paní Marii Fayadové, která nám pomohla se zpracováním a přípravou vzorků v laboratoři Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy. Tento ústav poskytl zázemí a prostředky pro realizaci laboratorních prací a proto bychom rádi poděkovali i této instituci. Poděkování patří samozřejmě i dalším pracovníkům tohoto ústavu - Ondřeji Šebkovi, Martinu Mihaljevičovi, Vojtěchu Ettlerovi, Petru Drahotovi a Lence Jílkové za cenné odborné rady, za pomoc s provedením chemických analýz a za to, že nám umožnili, abychom si "na vlastní kůži" vyzkoušeli moderní analytické postupy a metody. Následně jsme pochopili, že je to velmi důležité pro další zpracování dat, kterých tyto metody dokáží vyprodukovat značné množství. V neposlední řadě chceme také poděkovat Karlu Kudláčkovi za poskytnutí srovnávacích dat z roku 2009 a za jeho rady při zpracovávání dat. Na závěr bychom rádi poděkovali Premonstrátům z kláštera Teplá za ubytování v terénu.

Obsah

1 Úvod 1

2 Minerální vody 2

2.1 Dělení minerálních vod 2

2.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti vod 5

2.3 Kovy a polokovy ve vodách 6

2.4 Změny vlastností minerálních vod při vývěru 7

3 Materiál a metodika 8

3.1 Lokalita 8

3.2 Odběry a zpracování vzorků vod 10

3.2.1 Odběry vzorků pro měření fyzikálně-chemických parametrů 10

3.2.2 Odběry vzorků pro chemickou analýzu aniontů, kationtů a stopových prvků 10

3.2.3 Odběry vzorků pro měření CO_2 10

3.2.4 Odběry vzorků sedimentů 10

3.3 Měření fyzikálně-chemických parametrů 11

3.4 Laboratorní chemická analýza kationů a anionů a stopových prvků 12

3.5 Měření obsahu CO_2 13

3.6 Zpracování a analýza dnových sedimentů 14

4 Chemické a fyzikální vlastnosti vod 15

4.1 Teplota 15

4.2 Vodivost 16

4.3 pH ..... **Chyba! Záložka není definována.**

4.4 Eh 18

4.5 Radiace 19

4.6 Obsah CO_2 ve studovaných vodách 20

4.7 Hlavní kationty 21

4.8 Stopové prvky 24

4.9 Anionty 30

4.10 Celková mineralizace 32

5 Vlastnosti dnových sedimentů 33

5.1 Složení sedimentů 33

5.1.1 Hlavní kationty dnových sedimentů 33

5.1.2 Stopové prvky dnových sedimentů: 34

5.2 RTG analýzy pevné fáze dnových sedimentů 35

6 Závěr 36

7 Použité zdroje 39

PŘÍLOHY

Příloha I – Seznam pramenů s přiřazenými kódy

Příloha II - Výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů vody za roky 2009 a 2011

Příloha III – Obsahy hlavních kationtů ve vodách za roky 2009 a 2011

Příloha IV – Obsahy stopových prvků ve vodách za roky 2009 a 2011

Příloha V – Obsahy hlavních aniontů ve vodách za roky 2009 a 2011

1 Úvod

V některých částech světa sužovaných suchem je kritický nedostatek pitné vody. Přitom celosvětově se stále navyšuje její denní spotřeba[11] a řada autorů vnímá, že zdroje pitné vody je potřeba chránit a starat se o ně [1] a mezinárodní společenství na tuto problematiku pravidelně upozorňuje. Rok 2013 byl OSN vyhlášen rokem vodní spolupráce [19]. Obyvatel České republiky se tento problém zatím přímo nedotýká a možná právě proto je v ČR řada míst, kde sice pitná voda vyvěrá na povrch, ale skoro nikdo se o její osud nestará.

Příkladem může být oblast okolo Mariánských lázní. Místní prameny, které jsou dobře přístupné, a tedy turisticky navštěvované, jsou často udržované, s kvalitním zachycením vývěru, vybavené ochrannou stříškou a někdy dokonce informační cedulí. Ale o mnoho pramenů, které se nacházejí uprostřed lesů, na zarostlých loukách a ke kterým je přístup značně komplikovaný, se ale již řadu let nikdo nestará a některým hrozí úplný zánik v důsledku rozpadu vystrojení a rozvolnění pramene do prameniště a jeho postupného zanesení. K tomuto scénáři přispívá to, že tyto dříve udržované prameny mizí z povědomí místních obyvatel spolu s cestami, které k nim vedou. Je tedy dobře, že v poslední době začínají o tato místa někteří nadšenci znovu projevovat zájem. Vzniklo pár průvodců, které bohužel nepřinášejí příliš informací o chemických vlastnostech těchto vod. Nás zajímalo, jak se vody těchto pramenů vzájemně liší, v čem jsou si blízké a zda nejsou podobné některým pramenům lázeňsky využívaným. Vznikl tak záměr dohledat neudržované prameny, zaznamenat pečlivě jejich polohu a stav a ve spolupráci s Přírodovědeckou Fakultou Univerzity Karlovy provést základní chemickou a fyzikální analýzu jejich vod.

Zanedbané prameny v okolí Mariánských Lázní vyhledávali a studovali studenti Přírodní školy již v rámci Expedice v roce 2009[10]. U vybraných pramenů prováděli základní fyzikálně-chemická měření a snažili se probudit zájem o zanikající prameny pomocí hry geocaching a přípravou tematických cyklotras.

Na tuto práci jsme se rozhodli navázat a zároveň rozšířit její záběr. Předsevzali jsme si provést srovnávací měření fyzikálně-chemických parametrů (pH, Eh, vodivost, teplota, radiace) a srovnávací analýzu kationtů, aniontů a stopových prvků, neboť opakované měření v určitém časovém odstupu může mít mnohem větší výpovědní hodnotu, nežli měření izolované. Rozbor vod studovaných pramenů jsme rozšířili také o analýzu obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého, protože se jedná o významné kritérium při posuzování kvality minerálních vod. V neposlední řadě jsme se rozhodli provést u vybraných pramenů analýzu složení sedimentů, nebo lépe minerálních povlaků, protože jejich studiem se zatím žádná, nám dostupná, práce ještě nezabývala.

Práce se pokouší odpovědět na následující otázky:

- Jaké jsou fyzikálně-chemické parametry (pH, Eh, vodivost, teplota, radiace) vod?
- Budou se tyto parametry v něčem lišit od měření v roce 2009, nebo budou v průběhu dvou let spíše stabilní?
- Jaké jsou obsahy rozpuštěného CO_2 ve zkoumaných pramenech?
- Jaké jsou ve studovaných vodách obsahy aniontů, kationtů a stopových prvků?
- Jaké je chemické složení dnových sedimentů (minerálních povlaků) ve vybraných pramenech a které pevné fáze jsou v nich zastoupeny?
- Lze všechny zkoumané prameny opravdu označit za minerální?

2 Minerální vody

V následující kapitole je stručný souhrn důležitých informací o minerálních vodách obecně. Je zde uvedeno dělení minerálních pramenů podle české legislativy a podle jejich vlastností při vývěru. Dalšími tématy jsou fyzikálně-chemické parametry vod a nejčastější kovy a stopové prvky ve vodách.

2.1 Dělení minerálních vod

Minerální vody jsou klasifikovány několika způsoby v závislosti na tom, jaké údaje u vod hodnotíme a jaké vlastnosti jsou pro danou práci klíčové. Většina publikací pracuje s normou ČSN 86 8000 o minerálních vodách, která již ale byla nahrazena normou novější. V souvislosti se vstupem ČR do Evropské unie vstoupila v platnost vyhláška 423/2001 Sb. ministerstva zdravotnictví o zdrojích a lázních, která ovšem nepopisuje některá dřívější a pro popis vod také důležitá kritéria, jako například obsah železa nebo arsenu.

Pro přehlednost je níže uveden výčet kriterií pro dělení minerálních vod, která jsou z nějakého hlediska významná pro tuto práci.

Dělení podle vyhlášky 423/2001 Sb. o zdrojích a lázních [4]

Vyhláška 423/2001 Sb. k dělení přírodní minerální vod uvádí devět hlavních kritérií, která jsou:

a) podle celkové mineralizace jako minerální vody:
1. velmi slabě mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek do 50 $mg.l^{-1}$,
2. slabě mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek 50 až 500 $mg.l^{-1}$,
3. středně mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek 500 $mg.l^{-1}$ až 1500 $mg.l^{-1}$,
4. silně mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek 1500 $mg.l^{-1}$ až $5.l^{-1}$,
5. velmi silně mineralizované s obsahem rozpuštěných pevných látek vyšším než $5.l^{-1}$;

b) podle obsahu rozpuštěných plynů a obsahu významných složek jako vody:
1. uhličité – obsah oxidu uhličitého je vyšší než 1 $g.l^{-1}$ roztoku/vody,
2. sirné – obsah titrovatelné síry (sulfan disociovaný v různém stupni a thiosírany) je vyšší než 2 $mg.l^{-1}$ vody,
3. jodové – obsah jodidů je vyšší než 5 $mg.l^{-1}$ vody,
4. ostatní, např. se zvýšeným obsahem kyseliny křemičité (nad 70 $mg.l^{-1}$ vody) nebo fluoridů (nad 2 $mg.l^{-1}$ vody);

c) podle aktuální reakce vyjádřené hodnotou pH se vody rozdělují jen tehdy, jde-li o vody:
1. silně kyselé - s hodnotou pH pod 3,5,
2. silně alkalické - s hodnotou pH nad 8,5;

d) podle radioaktivity jako vody radonové s radioaktivitou vody nad 1,5 $kBq.l^{-1}$ způsobenou radonem 222Rn;

e) podle přirozené teploty u vývěru jako vody:
1. studené s teplotou do 20 °C,
2. termální, a to
   - do 35 °C vody vlažné,
   - do 42 °C vody teplé,
   - nad 42 °C vody horké;

f) podle osmotického tlaku:

1. hypotonické s osmotickým tlakem menším než 710 kPa (280 mOsm),
2. isotonické s osmotickým tlakem 710 - 760 kPa (280 - 300 mOsm),
3. hypertonické s osmotickým tlakem nad 760 kPa (300 mOsm);

g) podle hlavních složek (tj. složek, které jsou v součtu součinů látkové koncentrace a nábojového čísla všech aniontů zastoupeny nejméně 20 %, rovněž tak pro kationty). Typ vody se charakterizuje v pořadí od nejvíce zastoupených složek, a to nejprve pro anionty, potom pro kationty;

h) podle využitelnosti jako léčivé, pokud jich lze na základě odborného posudku využít k léčbě;

i) podle vlastností jako stabilní, pokud jejich teplota, celková mineralizace a obsah volného CO_2 kolísá pouze v rámci přirozených výkyvů (zpravidla ne více než +/- 20 %) a typ vody stanovený podle písmene g) se nemění. U vod, jejichž léčivost se opírá o určitou složku chemizmu (např. J, obsah titrovatelné síry) nebo o radioaktivitu, nadřazuje se hodnocení stability této složce s kolísáním ne více než +/- 30 %. Minimální hodnoty nesmí klesat pod kriterijní hodnoty.“

Další kriteria pro klasifikaci minerálních vod

V literatuře se ale lze i v současnosti běžně setkat také se starším dělením, které vycházelo z normy ČSN 86 8000. Například Pitter, 1999[17] a Šilar 1992[18] uvádí, že za minerální vodu lze považovat každou podzemní vodu, která při vývěru splňuje alespoň jedno z těchto kritérií:

- 1,0 $g.l^{-1}$ volného CO_2,
- teplota překračuje 25°C,
- obsahují více než: 1,0 $mg.l^{-1}$ S, 10 $mg.l^{-1}$ Fe, 5,0 $mg.l^{-1}$ I^-, 0,7 $mg.l^{-1}$ As,
- radioaktivita je vyšší než 1370 $Bq.l^{-1}$.[17][18]

Následně dělí autoři tyto minerální vody do tří základních skupin a dalších podskupin.

- *Přírodní minerální vody* musí obsahovat minimálně 1 $g.l^{-1}$ tuhých rozpuštěných látek, nebo více než 1$g.l^{-1}$ rozpuštěného CO_2.
- *Přírodní léčivé vody* musí mít vědecky dokázané léčivé účinky vzhledem ke svému chemickému složení.
- *Přírodní minerální vody stolní* musí obsahovat minimálně 1 $g.l^{-1}$ CO_2. Zároveň nesmí obsahovat více než 6 $g.l^{-1}$ rozpuštěných tuhých látek. Jsou vhodné jako osvěžující nápoj, ale nevyznačují se léčivými účinky [17], [18].

Nadále se také lze setkat s následujícími kriterii pro dělení minerálních vod:

- Podle koncentrace rozpuštěných plynů na uhličité vody/kyselky pokud obsahují min. 1000 $mg.l^{-1}$ CO_2 a sulfidové/sulfanové při obsahu min. 1 mg/l sulfidické síry.
- Podle celkové mineralizace se vody rozlišují d tři skupiny:
    - vody slabě mineralizované min 1 $g.l^{-1}$ – 5$g.l^{-1}$ rozpuštěných pevných látek,
    - středně mineralizované min 5 $g.l^{-1}$ – 15 $g.l^{-1}$ rozpuštěných pevných látek,
    - silně mineralizované více než 15 $g.l^{-1}$ rozpuštěných pevných látek.

Minerální vody se podle hlavních iontových složek zařazují do tříd podle převažujícího aniontu a do skupin podle převažujícího kationtu. Na prvním místě se uvádí název aniontu a na druhém kationtu [17].

Rozlišují se třídy:

- vody hydrogenuhličitanové
- vody síranové
- vody chloridové
- vody s jiným převládajícím aniontem

Rozlišují se skupiny:

- vody sodné
- vody hořečnaté
- vody vápenaté
- vody s jiným převládajícím kationtem

Dále lze nazývat minerální vody podle zvýšených obsahů některých prvků:

- jodidové musí mít min. 5 $mg.l^{-1}$ jodidů
- železnaté min. 10 $mg.l^{-1}$ Fe
- arsenové min. 0,7 $mg.l^{-1}$ As.
- vody se zvýšeným obsahem příslušné látky (např. F, Cu, Mo, Co, Li, Sr, B, Si)

Prostá termální voda (akratoterma) je voda, která má charakter minerální vody pouze díky své zvýšené teplotě nad 25°C.[17]
Jako radonová byla označována voda s radioaktivitou minimálně 1370 $Bq.l^{-1}$ způsobenou radonem [17], [18].

Pro potřeby této práce jsou nejvýznamnějšími kritérii fyzikálně-chemické parametry, zejména pak teplota, pH a obsah rozpuštěného CO_2, které budou klasifikovány podle stávající vyhlášky 423/2001 Sb. Práce dále využívá starších kritérií, uváděných v literatuře zejména pro názvosloví tříd a skupin.

2.2 Fyzikálně-chemické vlastnosti vod

Měření fyzikálně-chemických vlastností roztoku přináší poznatky o prostředí v něm. Hodnoty těchto parametrů umožňují předpovídat formu výskytu prvků a sloučenin, jejich reaktivnost a v neposlední řade se často také jedná o kritéria uznání vod jako minerálních. Výhodou měření fyzikálně-chemických parametrů je možnost měřit vzorek přímo v místě odběru.

T Teplota je veličina, která popisuje, jak je látka zahřátá (jak rychle kmitají částice v látce). Jednotkou teploty jsou stupně Celsia. Teploty vod s hlubinným zdrojem by se během roku neměly příliš měnit. Naopak povrchové zdroje, závislé na vsaku atmosférických vod, se vyznačují kolísáním teplot v závislosti na teplotě vsakujících srážek a na teplotě vzduchu.

pH pH, nebo také vodíkový exponent, umožňuje zjistit nakolik je roztok kyselý (koncentrace H^+ je vyšší než 10^{-7} mol.l^{-1}) nebo zásaditý (koncentrace H^+ je nižší než 10^{-7} mol.l^{-1}). Vyjadřuje se jako hodnota záporného dekadického logaritmu koncentrace H^+ v roztoku, platí tedy:

$$pH=-log_{10}[H^+] \qquad (1)$$

Vzhledem k tomu, že iontový součin vody

$$K_{H2O}=[H^+].[OH^-]= 1.10^{-14} \qquad (2)$$

má hodnotu 10^{-14} mol.l^{-1} [6] má také stupnice pH rozsah od jedné do čtrnácti. Neutrální látka vykazuje pH sedm. Koncentrace vodíkových iontů má vliv na množství rozpuštěných látek a také na procesy adsorpce/desorpce na povrchy obsažených pevných fází. Například v silněji alkalickém prostředí jsou na hydratované oxidy adsorbovány převážně kationty, zatímco v kyselém prostředí převažuje adsorpce aniontů [17].

Eh Oxidačně-redukční potenciál popisuje, jak velkou část látek ve vzorku je možné oxidovat a kolik je ve vzorku látek, které jsou oxidačními činidly. Jednotkou oxidačně-redukčního potenciálu jsou milivolty (mV). Kladné hodnoty Eh ukazují na oxidační (aerobní) prostředí (převažují oxidační činidla a naopak je nedostatek látek, které by bylo možné oxidovat). Záporné hodnoty Eh ukazují na redukční (anaerobní) prostředí, kde převažují látky oxidovatelné, například organický uhlík, a kde je nedostatek oxidačních činidel (například kyslík). V přírodních a užitkových vodách je rozsah Eh obvykle od -500 mV do 500 mV [17].

K Vodivost (konduktivita) je jednou ze základních vlastností elektrolytů. Jedná se o veličinu, která popisuje míru koncentrace ionizovatelných anorganických i organických součástí vody. Hodnota vodivosti je převrácenou hodnotou odporu roztoku v Ω, obsaženého mezi dvěma elektrodami o ploše 1m^2. Zjednodušeně tedy lze říci, že míra vodivosti je přímo úměrná obsahu rozpuštěných látek v roztoku. Jednotkou vodivosti je mS.m^{-1} [7][17].

Radioaktivita Původ radioaktivity vod může být přírodní nebo antropogenní. Radioaktivitu minerálních vod způsobují zejména radionuklidy ^{222}Rn [17]. Do vody radon přechází zejména z hornin obsahujících uran a radium[28]. V prostých podzemních vodách dosahuje v ČR

objemová aktivita ^{222}Rn 10 Bq.l^{-1} až 100 Bq.l^{-1}. Dalším zdrojem radioaktivity ve vodách je radionuklid ^{40}K, který doprovází přírodní draslík v koncentraci asi 0.012 hmot. % [17].

CO_2 Jedno z kritérií pro uznání vody minerální vodou je minimální obsah CO_2 1000 mg.l^{-1}. CO_2 se do obyčejné vody dostává z atmosféry a udržuje se tak rovnováha mezi obsahem CO_2 ve vodě a v atmosféře. Koncentrace CO_2 ve vodě v rovnováze se vzduchem je za teploty 25°C cca 0,44 mg.l^{-1}. Pokud je tedy obsah CO_2 ve vodě vyšší než cca 0,5 mg.l^{-1} znamená to, že musí mít voda kromě atmosféry ještě jiný zdroj CO2. Tím může být např. termický rozklad uhličitanových minerálů v podloží, rozpouštění minerálů kyselými vodami, biochemický rozklad biogenních látek jak ve vodě, tak v půdě, kterou se vsakuje a z hlubinného magmatu [17].

2.3 Kovy a polokovy ve vodách

Ve vodách lze prokázat většinu přirozeně se vyskytujících kovů a polokovů [17]. K obohacení vody o kovy dochází zejména jejím stykem s horninami a půdou [7]. Podle vlivu na organismy se rozlišují kovy toxické (Hg, Pb, Cd, Cu, Ba, V) a esenciální (Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Mo, Ni, W, Se), které mají důležité biologické funkce a jsou součástí biomasy organismů, byť mohou být ve vyšších koncentracích toxické[17]. Kovy a polokovy se ve vodách vyskytují v rozpuštěné i nerozpuštěné formě. Rozpuštěné kovy lze ve vodě nalézt v podobě, jednak jednoduchých neasociovaných iontů, nebo častěji jako součást komplexů s anorganickými nebo organickými ligandy. Kovy v nerozpustné formě se ve vodách vyskytují jako ionty adsorbované na nerozpustných látkách, dále jako málo rozpustné sloučeniny a také jako součást biomasy organismů [17]. Platí tedy bilance celkové koncentrace kovů [17]:

$$c(M_{celk}) = c(M_{rozp}) + c(M_{nerozp}) = c(M_{rozp}) + c(M_{ads}) + c(M_{sráž}) + c(M_{biomas}) \qquad (3)$$

kde symbol M_{rozp} znamená rozpuštěné formy kovu, M_{nerozp} nerozpuštěné formy kovu, M_{ads} kov adsorbovaný na tuhých fázích nebo zabudovaný do struktury tuhé fáze spolusrážením a $M_{sráž}$ kov přítomný v nerozpuštěné formě jako málo rozpustné sloučeniny.

Nejčastější faktor ovlivňující koncentrace kovů ve vodě je jejich adsorpce, tedy hromadění rozpuštěné látky na povrchu jiné látky [27]. Velký vliv má také hodnota pH (vyšší alkalita vody má za následek srážení kovů jako hydratovaných oxidů, uhličitanů nebo sulfidů, naopak fosforečnany se srážejí spíše ve slabě kyselém prostředí), nebo oxidace (vyšší oxidační stupně kovů se snáze hydrolyzují a vylučují méně rozpustné sloučeniny i ve slabě kyselém prostředí; např. hydratovaný oxid železnatý se vylučuje teprve až v alkalickém prostředí, na rozdíl od hydratovaného oxidu železitého) [17]. Jedná se o tzv. imobilizační procesy.

Koncentrace, v jakých se nejčastěji vyskytují kovy v minerálních vodách, jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1. Zastoupení některých kovů v minerálních vodách v $\mu g.l^{-1}$ [17]

Prvek	$\mu g.l^{-1}$
Ni	0,3-116
Cu	0,1-4,7
Zn	0,7-145
As	0-746
Ba	2- 10 400
Cd	0,01-0,13
Pb	0,1-7,4
Cr	0,1-3,4
Mn	50-1000
Co	0,1-22

2.4 Změny vlastností minerálních vod při vývěru

Při vývěru dochází v minerálních vodách ke změnám v chemickém složení a může docházet i k změnám fyzikálně-chemických parametrů. Změny, které mohou při vývěru nastat, jsou jednak přírodní nebo vyvolané zásahem člověka. Pokud je pramen zachycen do umělé skruže nebo zastřešen, nebude se tolik mísit s povrchovou vodou a tím budou některé změny vlastnosti vody při vývěru jako například teplota a chemické složení menší. Ke změně chemického složení dochází také únikem některých plynů, především CO_2. Porušuje se tak vápenato-uhličitanová rovnováha, a dochází ke srážení pevných fází $CaCO_3$. V minerálních vodách s hlubším oběhem zpravidla také chybí kyslík, proto se některé látky v minerální vodě při vývěru oxidují. Důsledkem těchto změn včetně snížení teploty je vylučování zřídelních sedimentů – sintrování. To probíhá především v termálních uhličitých vodách. $CaCO_3$ se z uhličitých vod vylučuje jako travertin a z termálních jako aragonit. Časté jsou také sedimenty s vysokým obsahem železa. Zřídelní sedimenty mají také schopnost kumulovat některé stopové prvky, včetně radioaktivních [17].

3 Materiál a metodika

3.1 Lokalita

Zájmová oblast se nachází v západních Čechách, cca 40 km od města Plzeň, mezi obcemi, Mariánské lázně, Lázně Kynžvart, Teplá, Prameny a Mnichov (Obr. 1).

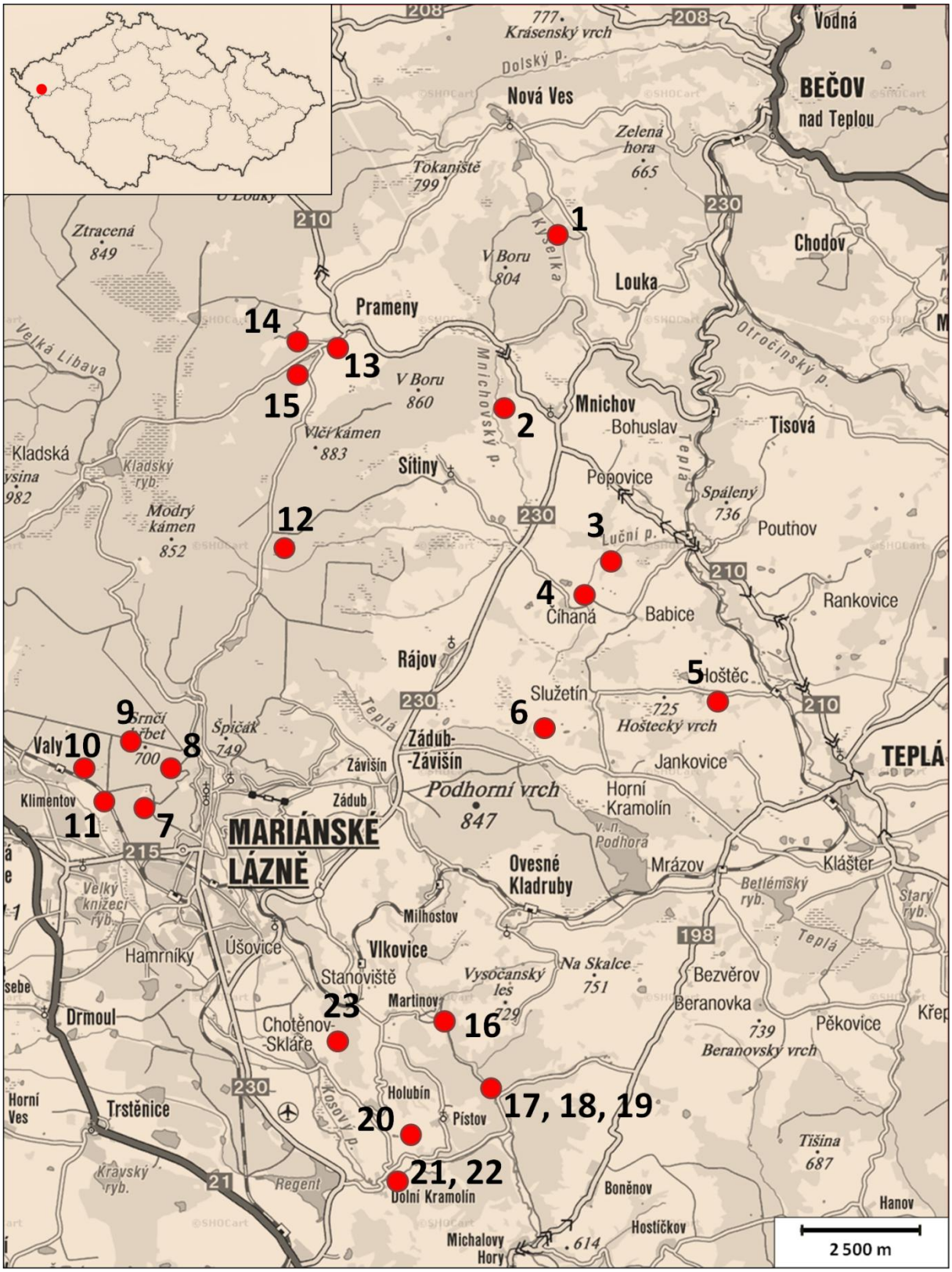
Do území z hlediska geomorfologie zasahuje část Slavkovského lesa (jižní polovina Hornoslavkovské vrchoviny), Tepelská vrchovina, západní část Bezdružické vrchoviny a Toužimská plošina. Nejvyšším bodem je Vlčí kámen (883m n. m.), který se nachází cca 6 km severně od Mariánských Lázní [23].

Území je budováno dvěma geologickými jednotkami, které zhruba odpovídají geografickému členění. Na východě je to Tepelské krystalinikum, respektive jeho severozápadní část - mariánskolázeňský metabazitový komplex. Jsou zde zastoupeny dvojslídné biotitické ruly, migmatity svrchního proterozoika, tělesa hercynských granitoidů a třetihorní bazické vulkanity. Západní část zkoumané oblasti tvoří horniny Slavkovského krystalinika, zejména regionálně metamorfované granity svrchního proterozoika (slavkovské ortoruly) a amfibolity. Jižní část krystalinika je prorážena hercynskými granitoidy [15] [13].

Jihozápadní část obou geologických jednotek, která se na území nachází, je ohraničena mariánskolázeňským zlomem, který je hlavní tektonickou poruchou regionu. Vznikl pravděpodobně někdy během alpinského horotvorného cyklu a hercynská kra Slavkovského lesa, byla vyzdvižena o cca 200 m. Dnes je to dobře poznat na strmých svazích. V okolí je několik dalších zlomů, které jsou víceméně kolmé na mariánskolázeňský zlom a jeho strukturu a kříží ho. Také vývěry minerálních vod jsou vázané na systém zlomů a odrážejí někdejší vulkanickou činnost [10].

Pestrá geologická stavba oblasti vytváří podmínky pro velmi variabilní složení zdejších minerálních vod. Voda infiltrující do puklinových systémů hornin s dosahem do hloubky cca 100 až 150 m zde získává specifické chemické složení a je sycena CO_2 hlubinného původu [9].

V oblasti zájmu se vyskytuje 20 zkoumaných pramenišť. Vzorkováno bylo celkem 23 vývěrů, které jsou v mapě a v textu označeny čísly 1 až 23 a jejichž názvy jsou uvedeny v popisu k Obr. 1 a také v příloze I.



Obr. 1 - Oblast zájmu s vyznačením pramenů [23]: **1** Grünská kyselka; **2** Siardův pramen; **3** Číhanské prameniště; **4** Obecní pramen Číhaná; **5** Pramen Hoštěc; **6** Podhorní mlýn; **7** Medvědí pramen; **8** Balbínův pramen; **9** Srnčí pramen; **10** Myší pramen; **11** Vlčí pramen; **12** Farská kyselka; **13** Obecní pramen Prameny; **14** Vincentův pramen; **15** Giselin pramen; **16** Horka; **17** U Pístovského mlýna; **18** U Pístovského mlýna 2; **19** Studánka; **20** Pístovská Kyselka; **21** Il-sano; **22** Il-sano 2; **23** Koňský pramen

3.2 Odběry a zpracování vzorků vod

V době terénní práce v červnu 2011 byly provedeny celkem dvě odběrné kampaně, při kterých byly odebrány vzorky za účelem měření fyzikálně-chemických parametrů, analýzy aniontů, kationtů, stopových prvků a analýzy dnových sedimentů.

3.2.1 Odběry vzorků pro měření fyzikálně-chemických parametrů

Vzorky byly odebírány do pečlivě vymytých plastových (PE) 100ml lahviček co nejblíže vývěru podzemní vody. Před samotným odběrem byla každá lahev ještě důkladně vypláchnuta vodou z místa odběru. Odběr byl proveden pokud možno pod hladinou jímací nádržky (pokud se nejednalo o vyústění pomocí hadice). Měření probíhalo na místě ihned po odebrání vzorku.

3.2.2 Odběry vzorků pro chemickou analýzu aniontů, kationtů a stopových prvků

Na základě analýzy z roku 2009 bylo vybráno 7 pramenů k porovnání obsahů kationtů, aniontů a stopových prvků. K tomu byly vybrány další tři prameny: 22 (Il-sano), 11 (Vlčí pramen) a 2 (Siardův pramen). Tyto prameny byly vybrány, protože jsou ve velmi špatném stavu a hrozí jejich zánik. Celkem bylo tedy vzorkováno 10 pramenů pro chemickou analýzu kationtů a aniontů. Odběry pro analýzu byly prováděny v jeden den. U každého pramene byly odebrány vzorky do dvou 100 ml PE lahviček. Jeden ze vzorků z každého pramene byl zakonzervován 1 ml 38% kyseliny HCl pro stanovení pouze kationtů a stopových prvků. Druhý vzorek nebyl ničím konzervován.

3.2.3 Odběry vzorků pro měření CO_2

Vzorky pro stanovení obsahu rozpuštěného CO_2 byly odebírány do skleněných 100 ml lahviček co nejblíže vývěru pramene (některé prameny jsou zachyceny do dřevěných skruží jiné zase svedeny do vývodové trubky), protože CO_2 z vody rychle vyprchává. Každá lahvička byla naplněna až po okraj, aby uvnitř po jejím uzavření zbyla co nejmenší vzduchová bublina a CO_2 nemělo kam unikat. Poté byl vzorek uložen do chladu a ihned po příjezdu na základnu analyzován.

3.2.4 Odběry vzorků sedimentů

Sediment byl odebírán ze dna nebo stěn pramene do igelitového sáčku. Za účelem odběru bylo vyhledáno klidné místo umožňující sedimentaci materiálu s vyšším podílem jemnozrnné frakce. Velké kameny či klacky byly ze vzorku odděleny, aby nedošlo k protržení sáčku při přepravě. Sáček se vzorkem byl neprodyšně uzavřen a označen číselným kódem pramene.

3.3 Měření fyzikálně-chemických parametrů

Měření probíhalo ve dvou kampaních s týdenním rozestupem. Oba naměřené údaje byly vždy porovnávány s měřením v roce 2009. Veškeré měřené údaje a také aktuální klimatické podmínky, vzhled, charakter blízkého okolí pramene a šířka odtoku byly zaznamenávány do terénního deníku. U všech vzorků byly měřeny následující parametry:

pH - měření bylo prováděno pomocí přenosného přístroje Greisinger GMH3530 vybaveného pH elektrodou Greisinger GE014

Eh - měření bylo prováděno pomocí přístroje Greisinger GMH3530 za použití elektrody GE105

K - konduktivita byla měřena pomocí stroje Greisinger 3410 s vestavěnou elektrodou.

T - u každého vzorku byla měřena teplota. Teplota byla měřena pomocí kovové elektrody připevněné k přístroji Greisinger GMH3530, tedy souběžně s měřením Eh nebo pH. Při měření teploty bylo nutné držet lahvičku za hrdlo.

Na všech lokalitách byla pomocí stroje GAMMA SCOUT kontinuálně měřena úhrnná radioaktivita γ+β+α. Přístroj pracuje na principu Geiger-Müllerovy trubice, která je při měření celkové úhrnné radioaktivity zcela nezakrytá. Měření radioaktivity probíhalo na dvou místech: V blízkosti zachyceného pramene (nebo prameniště) a cca 50 m libovolným směrem od pramene. Každé měření trvalo celkem pět minut, přičemž na konci každé minuty byla zaznamenána aktuální hodnota na displeji přístroje. Všechny hodnoty byly na konci měření zprůměrňovány. Do terénního deníku byla z takto získaných údajů pro daný bod vypočtena a zapsána průměrná hodnota. Nutno podotknout, že používaný přístroj měřil úhrnnou radioaktivitu v $\mu Sv.h^{-1}$, nikoli objemovou radioaktivitu v $Bq.l^{-1}$. Výsledky měření tedy nemají přesnou výpovědní hodnotu pro zařazování minerálních vod podle radioaktivity, nicméně naměřené hodnoty umožňují vzájemné srovnání pramenů z hlediska úhrnné radioaktivity.

3.4 Laboratorní chemická analýza kationů a anionů a stopových prvků

Příprava vzorku pro analytická měření: Protože použité metody analýzy vod (AAS, ICP – MS, HPLC) jsou schopny detekovat koncentrace měřených prvků pouze v určitém rozsahu hodnot, bylo nutné u každého vzorku připravit kromě neředěného vzorku také vzorky ředěné 10x, 100x a 1000x. Ředění bylo prováděno deionizovanou vodou (H_2O_{DEION}). Vzorky byly až do analýzy skladovány v chladicím boxu. Takto připravené vzorky byly analyzovány pomocí následujících metod:

AAS (atomová absorpční spektrofotometrie)
Koncentrace hlavních kationtů (Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, Si) byla určena pomocí AAS. Metoda využívá měření absorpce (pohlcení) elektromagnetického záření ve volných atomech prvků. Ze zdroje primárního záření (nejčastěji výbojka s dutou katodou, zhotovená ze sledovaného prvku) vystupuje záření jednotlivých emisních čar prvku, které prochází absorpčním prostředím, kde volné atomy prvku absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření. V detekčním systému je detekováno zeslabení toku původního záření. Míru tohoto zeslabení lze na základě kalibrace převést na koncentraci atomů daného prvku v měřeném roztoku. [16] [25]

ICP - MS (hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) pro stanovení stopových kationů (Li, Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Ag, Cd, Ba, Pb, U). Ideou ICP – MS tj. spojení ionizace pomocí indukčně vázaného argonového plazmatu s hmotnostním spektrometrem. Využívá se budícího zdroje - indukčně vázané plazmy – jako zdroje iontů pro hmotnostní spektrometr, který pak separuje různé ionty podle jejich náboje a hmotnosti. Detekční zařízení je poté schopno měřit obsahy jednotlivých prvků.[16]

HPLC (kapalinová chromatografie) pro určení anionů (F^-, Cl^-, Br^-, SO_4^-, PO_4^- a NO_3^-)
Základním principem metody je rozdělování složek směsi vzorku mezi dvě fáze, a to fázi nepohyblivou (stacionární fázi) a pohyblivou (mobilní fázi). Tyto dvě fáze se od sebe odlišují některou základní fyzikálně-chemickou vlastností, např. polaritou. Spolu s pohybující se mobilní fází je soustavou unášen také vzorek. Dělené složky vzorku (analyty) interagují v různé míře se stacionární a mobilní fází. Analyty, které se poutají více ke stacionární fázi, se pohybují pomaleji a jsou zadržovány déle, než analyty, které se ke stacionární fázi poutají méně. Na základě tohoto principu dochází k rozdělení složek směsi.

3.5 Měření obsahu CO_2

Titrace

Do 50ml kádinky bylo odměřeno 20 ml 0,1M NaOH. Poté bylo ihned po otevření z lahvičky se vzorkem odebráno pomocí pipety 10 ml vzorku. Špička pipety byla ponořena pod hladinu roztoku hydroxidu sodného v kádince, aby uniklo co nejméně CO_2 a vzorek byl pomalu vypuštěn. Kádinka se postavila na stojan a okamžitě bylo zapnuto magnetické míchání, aby CO_2 zreagovalo s NaOH a nemohlo vyprchat. Nad kádinku se poté upevnila bireta naplněná 0,1 M HCl. Do kádinky byl upevněn pH metr a zapsáno počáteční pH roztoku vzorku s NaOH. Poté byla postupně připouštěna 0,1 M HCl až do pH 8,3 dle normy[5] a zapíše se objem spotřebované HCl. Hodnota pH 8,3 je totiž mezní hodnotou pro výskyt volného oxidu uhličitého [17].

Výpočet pro zjištění obsahu CO_2

Do vzorku bylo přidáno standardní množství 0,1M roztoku NaOH (20ml), který reaguje s CO_2 v molárním poměru 1:1 za vzniku $NaHCO_3$ *(4)*. Je nutné, aby množství NaOH bylo v nadbytku oproti předpokládané koncentraci CO_2. Lze tedy zjistit kolik NaOH se spotřebovalo reakcí, a sice tak, že z birety do roztoku dokapáváme HCl (která reaguje s hydroxidem také v poměru 1:1) až do bodu, kdy roztok dosáhne pH 8,3. Jestli jsme schopni změřit objem spotřebované kyseliny, víme také, s kolika moly hydroxidu kyselina reagovala. Lze tedy jednoduše dopočítat kolik NaOH reagovalo dříve s CO_2 [24]. Přitom platí následující rovnice:

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3 \qquad (4)$$

$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O \qquad (5)$$

Pro výpočet obsahu CO_2 se použije rovnice:

$$CO_2\ [mg.l^{-1}] = (c\ NaOH - (c\ HCl*X))*100*M_r\ CO_2*1000 \qquad (6)$$

kde *c NaOH* je molární množství NaOH ve 20ml 0,1M roztoku, *c HCl* je molární množství HCl v 1ml zásobního roztoku a *X* je počet přidaných ml HCl během titrace.

Po dosazení poté v praxi dostaneme rovnici:

$$CO_2\ [mg.l^{-1}] = (0{,}002 - (0{,}0001*X))*100*44{,}05*1000 \qquad (7)$$

(počet molů NaOH ve 20ml 0,1M roztoku **-** **(**počet molů spotřebované HCl v 1ml * objem odtitrované HCl v ml**))** * 100 * molární hmotnost CO_2 * 1000 **= počet mg CO_2 v 1l analyzovaného roztoku.**

Nutno podotknout, že zvolená titrační metoda neposkytuje pro minerální vody zcela přesné výsledky. Výsledné hodnoty může zkreslit několik rušivých vlivů. Jedná se zejména o volné kyseliny, kyselé soli, křemičitany, fosforečnany a jiné anionty slabých kyselin. Dále rušivě působí amonné soli, koncentrace železa nad 1 $mg.l^{-1}$ (!), hliník, těžké kovy, vysoký obsah vápníku a hořčíku a extrémně vysoký obsah rozpuštěných látek [7].

3.6 Zpracování a analýza dnových sedimentů

Laboratorní zpracování

Odebraný sediment byl za vlhka prosítován na nylonovém sítě o velikosti ok 0,063 mm (tzv. analytická jemnost). Poté byl pomalu usušen v sušárně při teplotě 40°C. Dále byl usušený vzorek natřen a zhomogenizován v achátové třecí misce a zabalen do papírového psaníčka. Navážka 1g vzorku byla z hliníkové lodičky kvantitativně převedena přímo do 50 ml odměrné baňky. Dále bylo přidáno 10ml směsi kyselin HCl a HNO3, obsah byl povařen 5 až7 min. Po povaření za občasného promíchání byla baňka odstraněna do vychladnutí, poté byla doplněna deionizovanou vodou do 50 ml a obsah byl promíchán. Po dokonalém usazení nerozpuštěného zbytku a vyčeření byl roztok převeden do PE lahvičky. Poté byl již vzorek připraven pro další zpracování pomocí analytických metod AAS, ICP - MS a HPLC uvedených v kapitole 1.6.6. Jelikož zmíněné metody zprostředkovávají výsledky v jednotách $\mu g.l^{-1}$ nebo $mg.l^{-1}$ bylo nutné nutno data přepočítat do jednotek ppm ($mg.kg^{-1}$). Usušený a namletý vzorek byl též podroben analýze pomocí RTG.

Analýza RTG - rentgenová krystalografie

Rentgenová krystalografie je metoda zabývající se strukturou krystalů. Tato struktura se určuje pomocí difrakce krátkovlnného záření, nejčastěji rentgenového, na krystalové mřížce. Difrakce je speciální interferenční jev, kdy se záření rozptýlené na jednotlivých atomech zesiluje pouze v několika málo směrech v důsledku konstruktivního skládání amplitud rozptýlených vln. Pravidelné opakování poloh atomu a z něho vyplývající symetrie krystalových struktur umožňuje, aby se na dopadové ploše objevily pravidelné difrakční obrazy. Rozborem těchto obrazů a jejich porovnáním s databází pak lze určit strukturu zkoumaného objektu [20].

4 Chemické a fyzikální vlastnosti vod

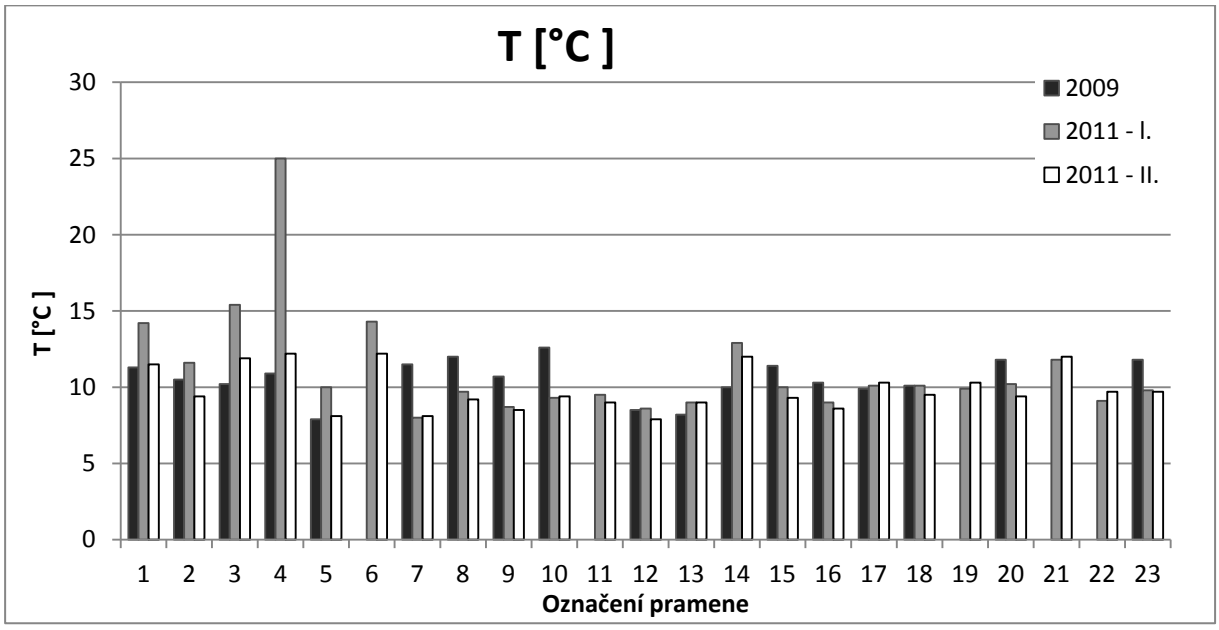
Aby bylo možné veškeré výstupy přehledně členit, byly jednotlivým pramenům přiděleny číselné kódy (1 až 23) odpovídající číslům uvedeným v mapě (Obr. 1) a v grafech. Přehled jednotlivých označení lze nalézt také v příloze I.

4.1 Teplota

Teplota pramenů s hlubinným zdrojem by měla být konstantní během celého roku [17]. Vyvěrající voda těchto pramenů ale může být kontaminována prosakujícími srážkovými vodami. Podle míry kontaminace pak dochází k více či méně výrazným výkyvům teploty vod pramenů v závislosti na atmosférických podmínkách a samozřejmě ke změně chemického složení.

Teploty vod většiny zkoumaných pramenů se v prvním i druhém měření téměř nelišily (viz graf 1.). To by mohlo znamenat, že jsou hlubinného původu. Hodnoty naměřené roku 2009 a data získaná při měření v roce 2011 se také příliš neliší a to i přesto, že v roce 2009 byla celková teplota ovzduší podstatně nižší [26]. Výjimkou byly prameny Číhanské prameniště (3), Vincentův pramen (11), Myší pramen (10), Balbínův pramen (8) a Medvědí pramen (7). V případě Číhanského prameniště mohl být rozdíl teplot způsoben nezachycením pramene do umělé skruže. Pramen se volně rozlévá do okolního terénu a tak se může lépe mísit s povrchovými vodami, které ovlivňují jeho teplotu, proto rozdíl teplot nemusí nutně znamenat, že pramen nemá hlubinný zdroj. Je pravděpodobné, že v některých případech došlo evidentně k chybě měření (např. Obecní pramen Číhaná (4), 2011 - viz graf 1). Teplota u žádného pramene neklesla pod 6°C (Medvědí pramen 7,7°C) a zároveň nepřesáhla teplotu 15,4°C (Číhanské prameniště (3)). Z měření ostatních fyzikálně-chemických parametrů (kapitoly 4.2 až 4.6) nám vyplývá, že všechny měřené prameny mají hlubinný zdroj. Jako teplotně stabilní se jeví prameny: Srnčí pramen (9), Farská kyselka (12), Obecní pramen Prameny (13), Giselin pramen (15), Horka (16), U Pístovského mlýna (17), U Pístovského mlýna 2 (18), Pístovská Kyselka (20), Koňský pramen (23) u kterých byla naměřena na všech třech měřeních takřka shodná teplota. Ostatní prameny jsou pravděpodobně více kontaminovány povrchovou vodou.

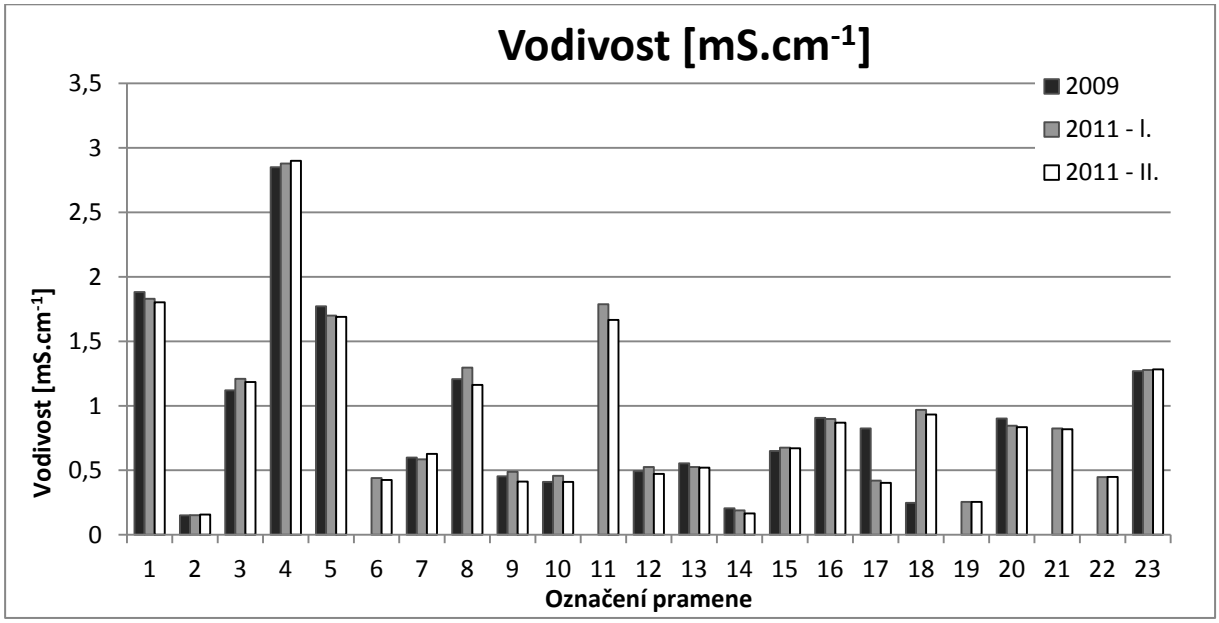
Pro definitivní potvrzení hlubinného původu studovaných minerálních vod by bylo vhodné provést celoroční měření teploty vybraných vod.



Graf 1 – Teplota vod studovaných pramenů v letech 2009 a 2011.

4.2 Vodivost

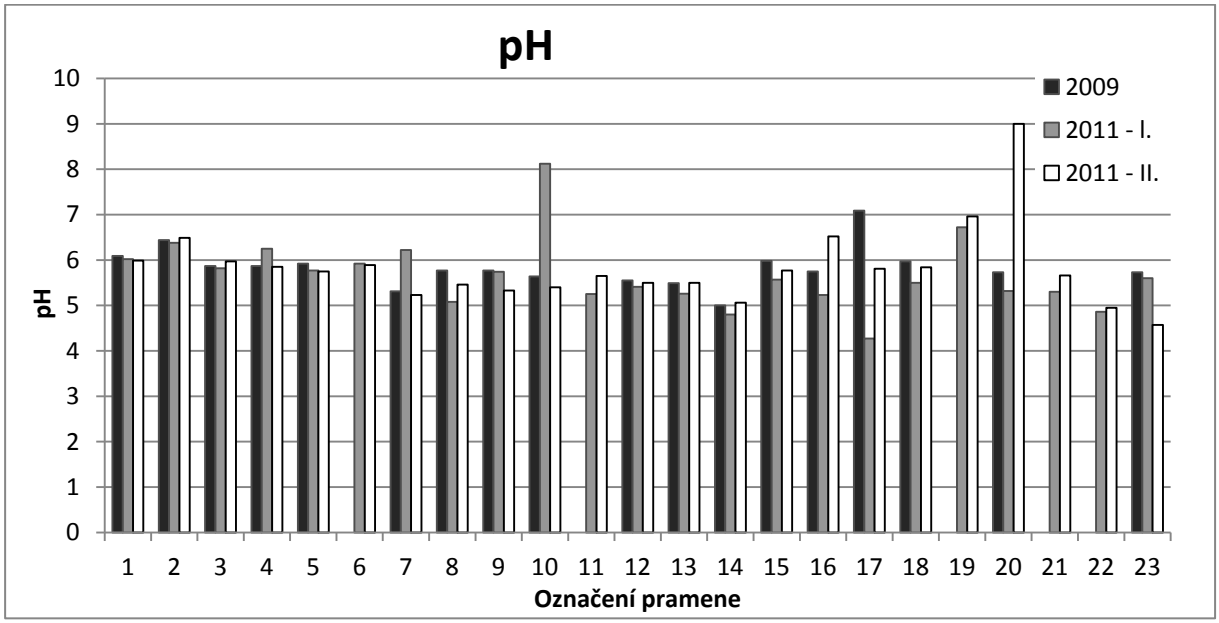
Z Grafu 4 je patrné že hodnoty vodivosti se v průběhu dvou let skoro nezměnily. Z toho můžeme opět usuzovat, že prameny jsou hlubinného původu. Hodnoty se pohybují v rozmezí od 151 $\mu S.cm^{-1}$ (Siardův pramen, 2) do 2900 $\mu S.cm^{-1}$. Hodnota 2900 $\mu S.cm^{-1}$ byla naměřena na Obecním prameni Číhaná (4), který se nachází uprostřed pastvin a tak je volně přístupný dobytku. Atmosférické srážky (viz kap. 4.1), tedy mohou vymývat organické látky z pastviny. Vodivost zde tedy může být ovlivněna chovem zvířat a související lidskou činností. Tuto hypotézu podporuje i to, že na nejbližším pramenu, tedy Číhanském prameništi (3), vzdáleném cca 400m, je vodivost méně než poloviční (cca 1200 $\mu S.cm^{-1}$). Na druhou stranu se hodnoty konduktivity v Obecním prameni Číhaná v průběhu dvou let téměř nezměnily (rozdíl činí cca 1%). Tak nevýrazný rozdíl při tak vysokých hodnotách konduktivity by ukazoval spíše na hlubinný zdroj vyšší mineralizace. Skoro u všech pramenů byla vodivost mezi jednotlivými měřeními stabilní. Jedinou výjimkou bylo prameniště U Pístovského mlýna 2 (18), kde bylo v roce 2009 naměřeno 247 $\mu S.cm^{-1}$, v roce 2011 zde byly naměřeny hodnoty 968 a 932 $\mu S.cm^{-1}$.



Graf 2 – Vodivost studovaných vod v letech 2009 a 2011.

4.3 pH

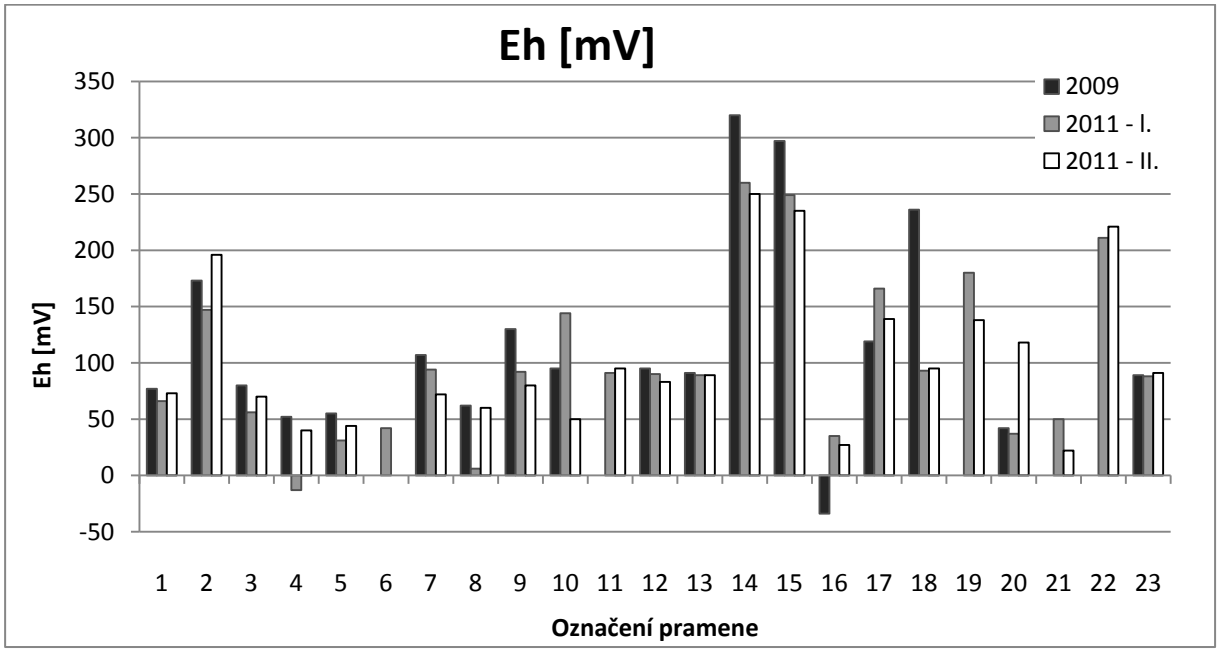
Hodnoty pH se u sledovaných minerálních vod pohybovaly v rozmezí od 4,27 (pramen U Pístovkého mlýna, 17) až 9,00 (pramen Pístovská kyselka, 20). Většina minerálních vod (18 z 23) však nemá pH vyšší než 6. Příčinnou může být vysoký obsah CO_2 ve vodách (viz kapitola 4.6), protože v přírodních vodách (povrchových, prostých a podzemních) je hodnota pH v rozmezí asi od 4,5 do 9,5 dána obvykle uhličitanovou rovnováhou [17]. Vysoké hodnoty pH u Myšího pramene (10, pH 8,12) a u Pístovské kyselky (20, pH 9,00) byly naměřeny pouze v jednom ze dvou měření v roce 2011. Druhé měření v roce 2011 a měření v roce 2009 ukazovalo hodnoty podobné okolním pramenům. Uvedené extrémní hodnoty proto byly brány jako chybné. U pramenů (10) a (20) by proto bylo dobré pH znovu přeměřit. Z hlediska pH můžeme většinu studovaných vod zařadit mezi slabě až středně kyselé. Vody žádného ze studovaných pramenů nelze označit v souladu s vyhláškou jako silně kyselé.



Graf 3 – pH studovaných vod v letech 2009 a 2011.

4.4 Eh

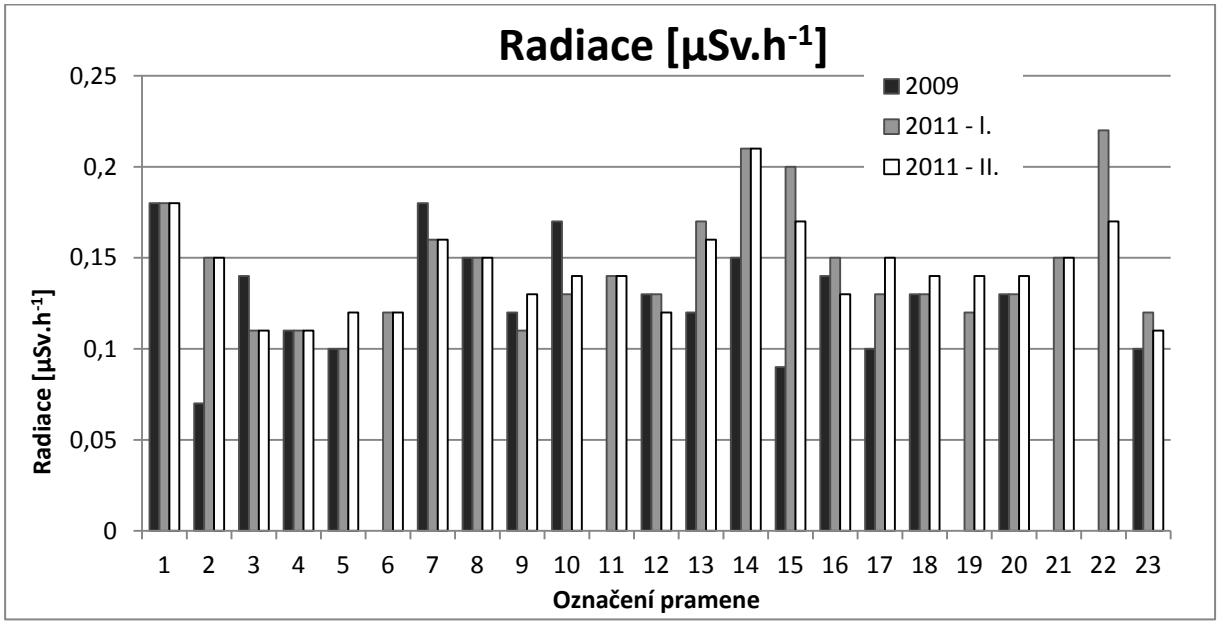
Vody studovaných pramenů měly převážně slabě oxidační vlastnosti. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny ve vodách Vincentova (14) a Giselina pramene (15). Oba prameny mají hodnoty Eh okolo 250 mV. Takto vysoké Eh by mohlo být způsobeno zvýšeným obsahem NO_3 ve vodě těchto pramenů. Značná část aerobních mikroorganismů může využívat pro oxidaci kyslík vázaný v dusitanech a dusičnanech [17]. Tuto domněnku ovšem vyvrací stanovený obsah NO_3^- na Vincentově prameni (viz kapitola 4.9). Naopak neutrální a slabě redukční hodnoty byly naměřeny u Balbínova pramene (8) a u Obecního pramene Číhaná (4), kde bylo naměřeno vůbec nejnižší Eh (-13mV). Nízké hodnoty můžou být způsobeny vyšším obsahem organických látek, jejichž zdrojem může být například dobytčí trus (pramen v pastvině). K nízkému Eh může přispívat také vyšší koncentrace H_2S, X(OH) a organický uhlík obsažený například v rašelině.



Graf 4 – oxidačně-redukční potenciál studovaných vod v letech 2009 a 2011

4.5 Radiace

Naměřené hodnoty radiace se pohybovaly od 0,10 $\mu Sv.h^{-1}$ (pramen v Hošťci (5)) do 0,22 $\mu Sv.h^{-1}$ (pramen Il-sano 2 (22)), (viz Graf 5). V celé oblasti nebyly naměřeny jakkoliv zvýšené hodnoty radioaktivity. Za zmínku ale stojí relativně vyšší hodnoty u pramenů 15 (Giselin), 14 (Vincentův) a 13 (Obecní pramen v obci Prameny). Všechny tři vývěry se nacházejí v jedné obci a u všech v průběhu dvou let radioaktivita mírně vzrostla. Relativně vyšší radiace by mohla ukazovat na existenci výraznější poruchy v podloží, na kterou jsou vývěry vázány.

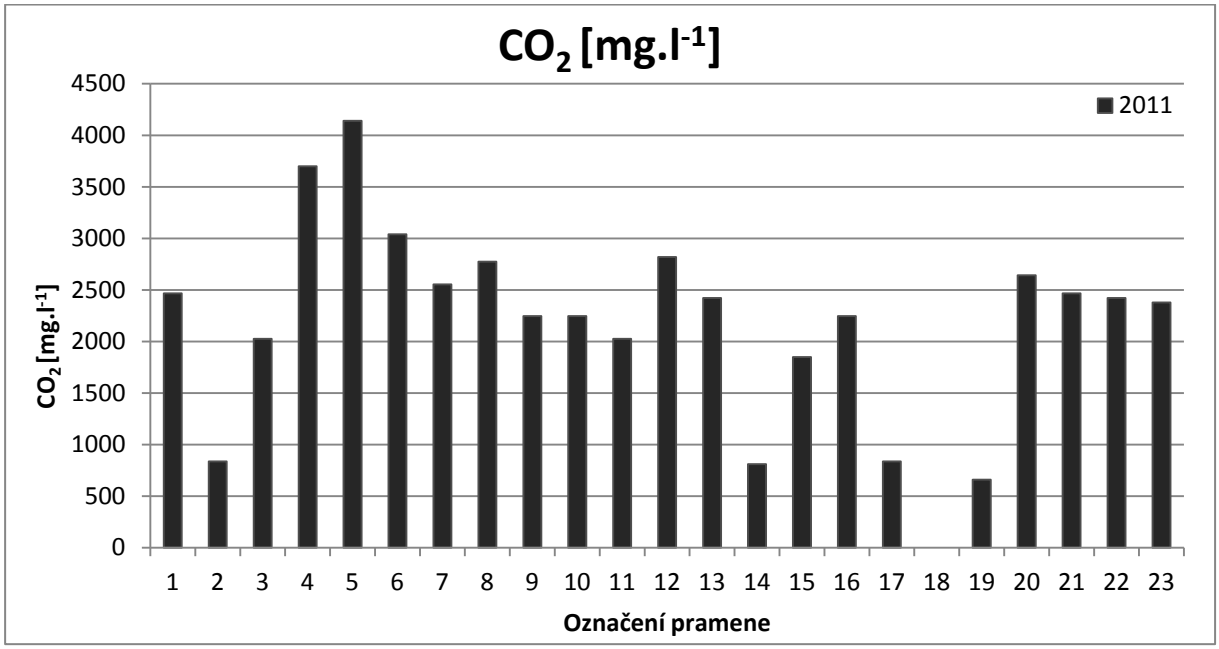


Graf 5 – Radiace

4.6 Obsah CO_2 ve studovaných vodách

Jedno z kritérií pro uznání vody minerální vodou je minimální obsah CO_2 1000 $mg.l^{-1}$ (viz kap. 3). Tuto hranici překročily téměř všechny měřené prameny, až na čtyři, konkrétně Siardův pramen (2) s obsahem CO_2 836,19 $mg.l^{-1}$, Vincentův pramen (14) s 809,784 $mg.l^{-1}$, Studánka (19) s 660,75 $mg.l^{-1}$ a U Pístovského mlýna (17) s 836,19 $mg.l^{-1}$. Krom výše zmíněných lze tedy všechny prameny řadit z hlediska obsahu rozpuštěného oxidu uhličitého mezi minerální, protože obsahují více jak 1000 $mg.l^{-1}$ CO_2 (viz graf 6).

I přes nedostatky titrační metody zmíněné v kapitole 1.1.7 se naměřené obsahy CO_2 velmi přibližují hodnotám, které lze u některých pramenů najít na internetu [21], nebo na přilehlých infotabulích (viz tabulka 2).



Graf 6 - Obsah CO_2

Tabulka 2. Porovnání obsahů CO_2 u vybraných pramenů v $mg.l^{-1}$

Pramen	Obsah CO_2 stanovený titrační metodou	Obsah CO_2 udávaný v jiných zdrojích
Vlčí pramen	2026	2200
Koňský pramen	2379	2197
Il-sano	2467	2586

4.7 Hlavní kationty

Sodík, Draslík:

Nejvyšší obsah Na (276 $mg.l^{-1}$) a K (7 $mg.l^{-1}$) byly naměřeny na Obecním prameni Číhaná (4). Vysoké hodnoty korespondují s výsledky měření konduktivity (2900 $\mu S.cm^{-1}$) a také s měřeními obsahu těchto prvků v roce 2009. Nutno podotknout, že vývěr se nachází uprostřed pastvin pro chov skotu (určitý podíl sodíku a draslíku ve vodách těchto pramenů může pocházet z živočišných výkalů a hnojení [17]). Významnější koncentrace sodíku (přes 100 $mg.l^{-1}$) se vyskytují také na Vlčím prameni (11) a Čihanském prameništi (3). Obsahy draslíku jsou ve studovaných vodách relativně nízké. Koncentrace draslíku v žádném ze studovaných vzorků nepřekročila 10 $mg.l^{-1}$. Hmotnostní poměr Na : K se ve studovaných vodách pohybuje orientačně okolo čísla 30, což odpovídá hmotnostnímu poměru udávanému pro minerální vody západočeského regionu [17].

Rozdíly v obsazích hlavních kationtů mezi nekonzervovanými vzorky a vzorky konzervovanými kyselinou se jeví jako zanedbatelné s výjimkou obsahů sodíku u Vlčího pramene (rozdíl 49 $mg.l^{-1}$, cca. 30%).

Vápník, Hořčík:

Obsahy vápníku se v analyzovaných pramenech pohybují od 21 do 247 $mg.l^{-1}$, přičemž největší obsah má obecní pramen v Hošťci (5), další vysoká hodnota okolo 180 $mg.l^{-1}$ byla naměřena na obecním prameni v Číhané (4). Oba tyto prameny mají rovněž nejvyšší obsahy CO_2 (Obecní pramen Číhaná přes 3500 $mg.l^{-1}$ a vývěr v Hošťci má dokonce přes 4500 $mg.l^{-1}$). Právě vysoký obsah CO_2 zvyšuje rozpustnost sloučenin $CaCO_3$ a $CaSO_4$ [17].

Hořčík je ve vodách obvykle zastoupen méně než vápník. To potvrzují naměřené hodnoty viditelné na obr. 2 obsahu Mg. Výjimkou je Grünská kyselka (1), kde bylo zjištěno množství hořčíku přes 200 $mg.l^{-1}$ (což je v minerálních vodách poměrně řídký jev[17]). Obsah hořčíku je zde tedy několikanásobné větší ve srovnání s vápníkem. Příčinou takto vysokého obsahu může být hadcové podloží v této lokalitě [22], které je bohaté na hořčík (Obr. 3).

Železo:

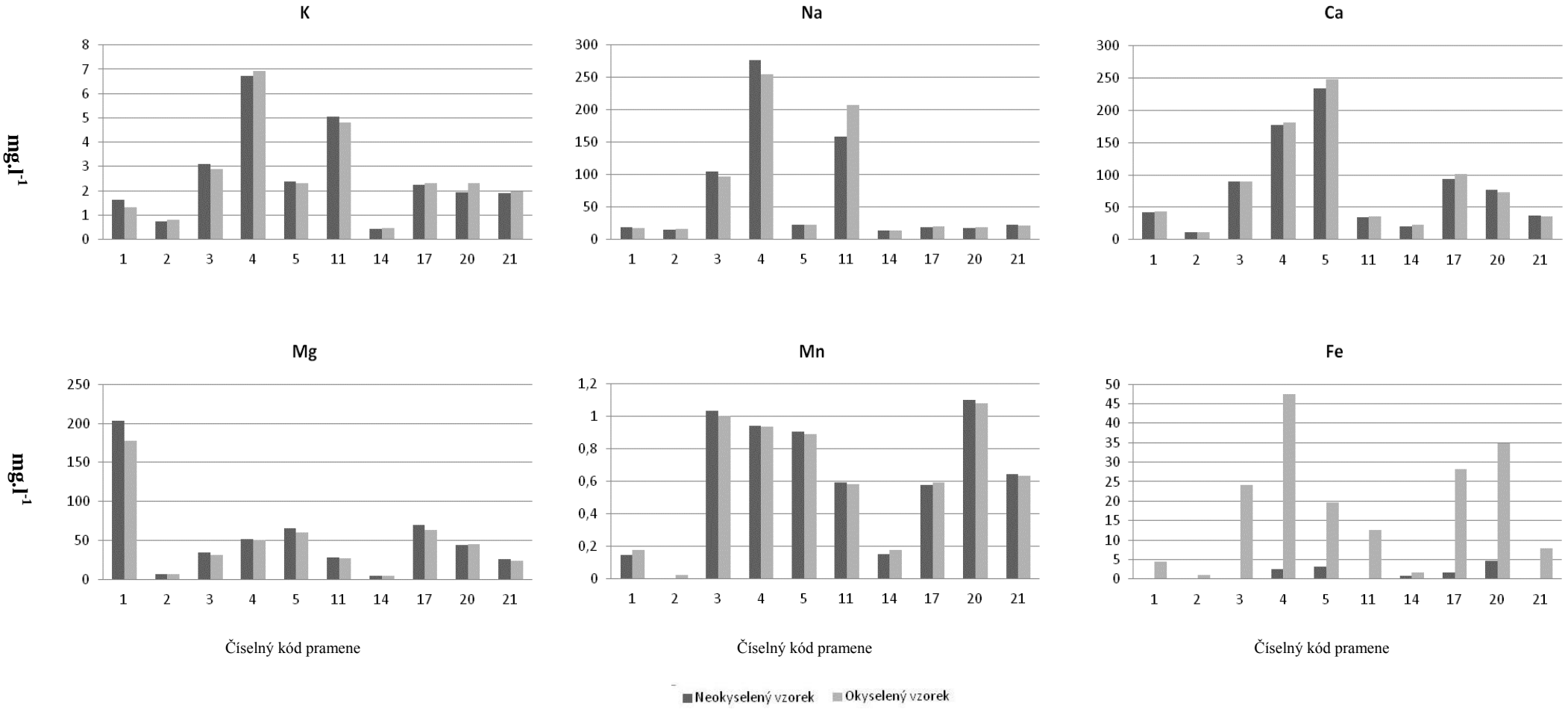
Minerální vody s koncentrací železa nad 10 $mg.l^{-1}$ se nazývají železnaté [17]. Tuto hranici překročila koncentrace Fe u celkem 6 pramenů, a to i při opakovaném měření (viz obrázek 2 a příloha III). Je důležité zdůraznit, že vyšší obsahy železa se podařilo naměřit pouze u okyselených vzorků. U neokyselených vzorků nepřekročil obsah Fe i 5 $mg.l^{-1}$. Zde se ukazuje nutnost vzorky pro stanovení Fe okyselovat. Vysoké obsahy železa byly naměřeny také při analýze vzorků sedimentů (kap. 5.1.1).

Mangan:

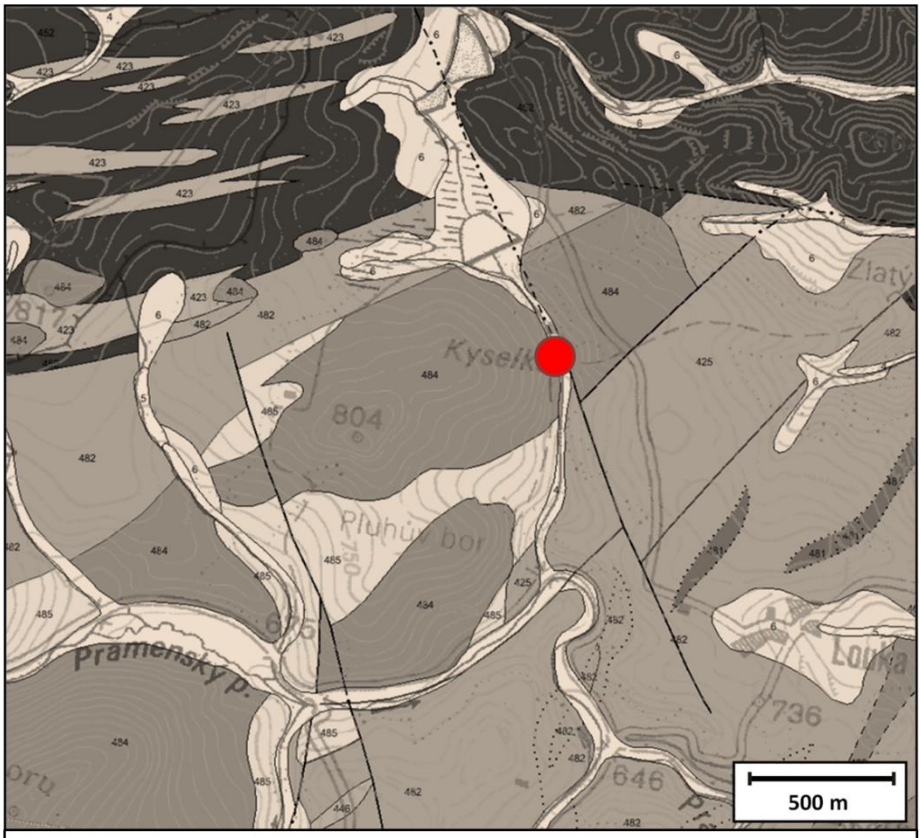
V chemii přírodních a užitkových vod hrají mimořnádnou roli oxidačně-redukční procesy týkající se forem manganu [17]. Nejvyšší hodnoty přes 1 $mg.l^{-1}$ byly naměřeny na Pístovské kyselce (20) a Číhanském prameništi (3). Oba tyto prameny mají poměrně nízké Eh (do 80 mV). Mangan by se v nich tedy měl nacházet ve formě dvoumocných kationtů Mn^{II} [17]. U obou zmíněných pramenů byly naměřeny vyšší koncentrace Mn i u pevné fáze (viz kapitola 12). Naopak nejnižší obsahy manganu byly zjištěny v Sairdově (2) a Vincentově (11) prameni. Je možné, že nízký obsah manganu přispívá k oxidačnímu charakteru vod těchto pramenů, které vykazovaly hodnoty Eh výrazně přes 170 mV v letech 2009 i 2011).

Křemík:

Obsahy křemíku se pohybují v rozmezí od 6,75 $mg.l^{-1}$ (Siardův pramen, 2) do 39,02 $mg.l^{-1}$ (Obecní pramen Číhaná, 4). Hodnoty v okyselených a nekyselených vzorcích jsou takřka totožné. Výsledky měření z roku 2009 se liší pouze v řádech jednotek, viz příloha III.



Obr. 2 – Obsahy hlavních kationtů (Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe) ve studovaných vodách (2011), měřeno pomocí AAS. Výrazný je rozdíl v obsazích Fe zjištěných v okyselených a neokyselených vzorcích.



Legenda:

4: nivní sedimenty, **452:** granit (žula), granodiorit,
5: splachové sedimenty, **480:** pararula, **6:** svahové sedimenty,
481: eklogit, **423:** amfibolit, **482:** amfibolit, **425:** migmatit,
484: serpentinit (hadec), **446:** pararula, **485:** aktinolitická břidlice

Obr. 3 - Geologická mapa okolí Grünské kyselky (červeně označen vývěr pramene)[22]

4.8 Stopové prvky

Lithium, rubidium:

Je známo, že tyto prvky doprovázejí v malých koncentracích sodík a draslík.[17] , což se potvrzuje i na vodách studovaných pramenů (viz obr. 4). Nejvíce lithia se vyskytuje v Obecním pramenu Číhaná (4) a to v okyseleném i neokyseleném vzorku přes 650 $\mu g.l^{-1}$ a ve Vlčím pramenu (11), kde bylo naměřeno v obou vzorcích přes 690 $\mu g.l^{-1}$. Pro srovnání: v pitné vodě se obsahy lithia pohybují nejčastěji v rozmezí od 0,4 $\mu g.l^{-1}$ do 233 $\mu g.l^{-1}$[17].

Nejvyšší koncentraci Rb vykazovaly v roce 2011 vody Vlčího pramenu (11) a to 40 $\mu g.l^{-1}$. V roce 2009 bylo nejvíce rubidia naměřeno na Balbínově prameni (8), konkrétně 54,37 $\mu g.l^{-1}$[25]. Oba prameny leží ve stejné oblasti a jsou od sebe vzdáleny cca. 750m vzdušnou čarou. Výskyt rubidia v ostatních pramenech se pohybuje do 15 $\mu g.l^{-1}$.

Obecně ale lze říci, že obsahy Li a Rb byly v roce 2011 i v roce 2009 téměř totožné.

Hliník:

V minerálních vodách se vzhledem k jejich složení nacházejí koncentrace hliníku jen v setinách nebo desetinách $mg.l^{-1}$[17]. Obsahy hliníku naměřené ve studovaných vodách jsou zcela v souladu s tímto tvrzením. Obsahy Al se pohybují od 7,80 $\mu g.l^{-1}$ (U pístovského mlýna, 17) až po 418 $\mu g.l^{-1}$ (Il-sano, 21). Hodnoty nad 100 $\mu g.l^{-1}$ byly naměřeny na převážně okyselených vzorcích. Obsahy Al v pěti neokyselených vzorcích dokonce nebyly vůbec měřitelné. Analýza v okyselených vzorcích je tedy v případě hliníku nezbytná. V roce 2009 byla nejvyšší hodnota naměřena na Číhanském prameništi (přes 300 $\mu g.l^{-1}$).

Chrom:

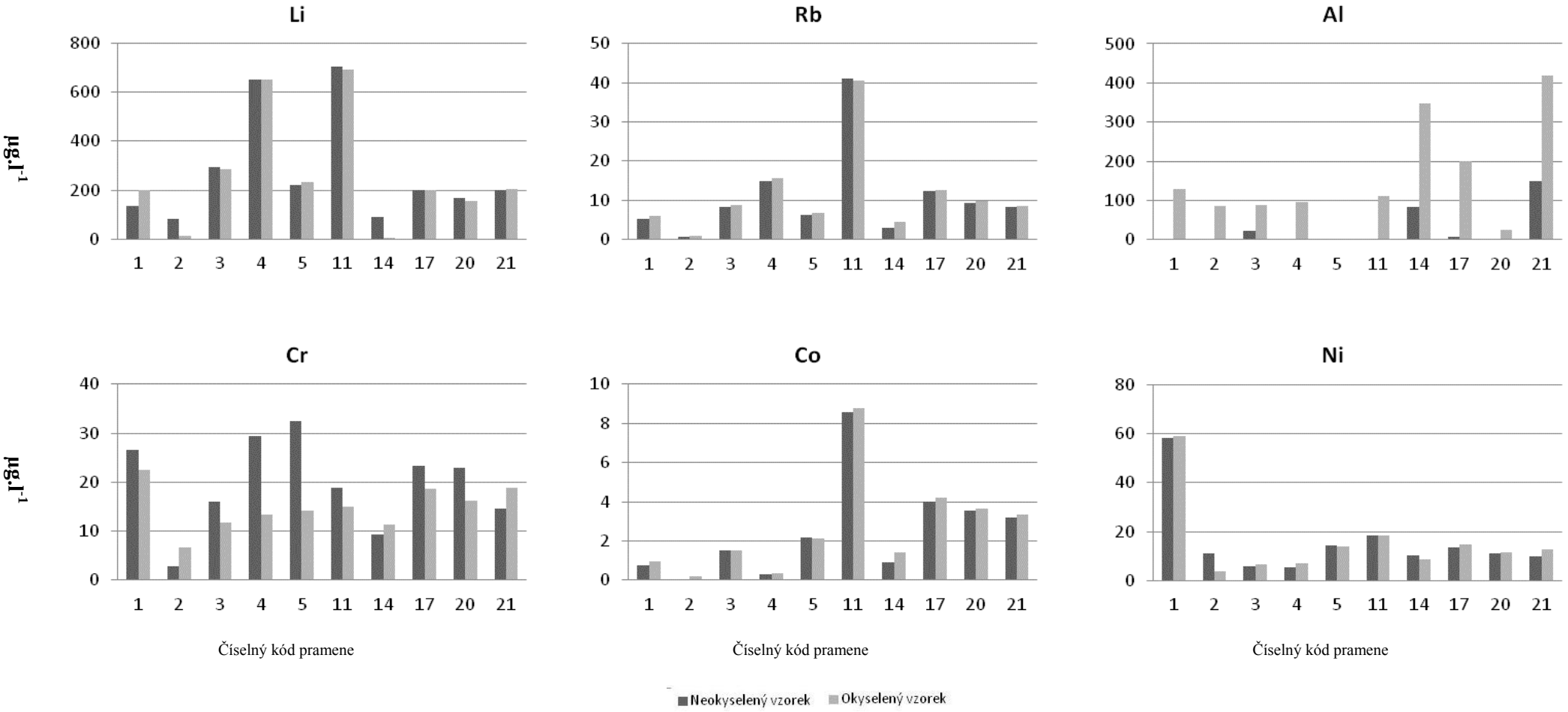
Koncentrace chromu byla nejvyšší u pramene v Hošťci (5), konkrétně 32,46 $\mu g.l^{-1}$, avšak jedná se o neokyselený vzorek (okyselený vzorek 14,27 $\mu g.l^{-1}$)! Nejvyšší obsah u okyseleného vzorku byl 22,5 $\mu g.l^{-1}$ (Grünská kyselka, 1). U všech pramenů se obsahy chromu mezi okyselenými a neokyselenými vzorky liší v řádech jednotek až skoro dvou desítek $\mu g.l^{-1}$, přičemž vyšší koncentrace na rozdíl od Fe a Al, vykazují neokyselené vzorky Vlivem snížení pH patrně dochází ke srážení nějaké pevné fáze chromu (Cr^{VI+}), která posléze nepřechází do analytu, pravděpodobně se zachycuje na stěnách vzorkovacích lahví. Tento úbytek chromu by tedy mohl ukazovat na přítomnost iontů Cr^{VI+}, neboť v kyselém prostředí by se sloučeniny trojmocného chromu nevysrážely [17]. Tímto způsobem by bylo možné vysvětlit snížení obsahu v okyselených vzorcích ve srovnání s neokyselenými.

Kobalt:

Nejvyšší koncentrace kobaltu 8,79 $\mu g.l^{-1}$ byla naměřena u Vlčího pramene (11) což je více než dvojnásobek koncentrací u dalších pramenů. Podobná koncentrace byla naměřena v roce 2009 na Balbínově prameni (8) [10]. Oba prameny leží nedaleko od sebe a je tedy možné, že jejich vody mají společný zdroj. Nejnižší koncentrace kobaltu byly naměřeny ve vodách Siardova Pramene (2), (max. 0,2 $\mu g.l^{-1}$). Výsledky měření obsahu kobaltu z roku 2011 jsou velice podobné jako v roce 2009. Odchylka výsledků obou kampaní pro Co činí max. 1 $\mu g.l^{-1}$ (viz příloha IV).

Nikl:

Obsahy niklu se pohybovaly od několika jednotek do 20 $\mu g.l^{-1}$. Výjimkou je Grünská kyselka (1), kde bylo naměřeno u obou vzorků okolo 58 $\mu g.l^{-1}$. V plněných minerálních vodách ČR se nacházejí koncentrace Ni od 0,03 do 10 $\mu g.l^{-1}$. Výjimku činí minerální voda Magnesia, obsahující niklu přes 100 $\mu g.l^{-1}$ [17]. Pramen Grünské kyselky se zvýšeným obsahem niklu se nachází poměrně blízko obce Mnichov, kde se stáčí minerální voda Magnesia. Zvýšený obsah Ni v těchto vodách velmi dobře koreluje s výskytem hadců (serpentinitů) v podloží (viz obr. 2). Niklová zrudnění jsou totiž často vázána na zvětrávání hadcových těles [14], podobně jako zvýšené obsahy Mg a Ca (viz kap. 4.7).



Obr. 4 – Koncentrace stopových prvků (Li, Rb, Al, Cr, Co, Ni) ve studovaných vodách (2011), měřeno pomocí ICP-MS

Měď:
V okyselených vzorcích se obsahy mědi pohybovaly od několika jednotek do 22,1 $\mu g.l^{-1}$ (Obecní pramen Číhaná, 4). U všech sedmi pramenů, které byly měřeny v roce 2009, byl v roce 2011 zaznamenán vzrůst naměřených obsahů o jednotky $\mu g.l^{-1}$. Velmi výrazné jsou obsahy Cu v některých neokyselených vzorcích, například obsah Cu v: Grünské kyselce (1) je 197 $\mu g.l^{-1}$, ve vodách Vlčího Pramene (11) 154 $\mu g.l^{-1}$ a v Pístovké kyselce (20) 133 $\mu g.l^{-1}$.

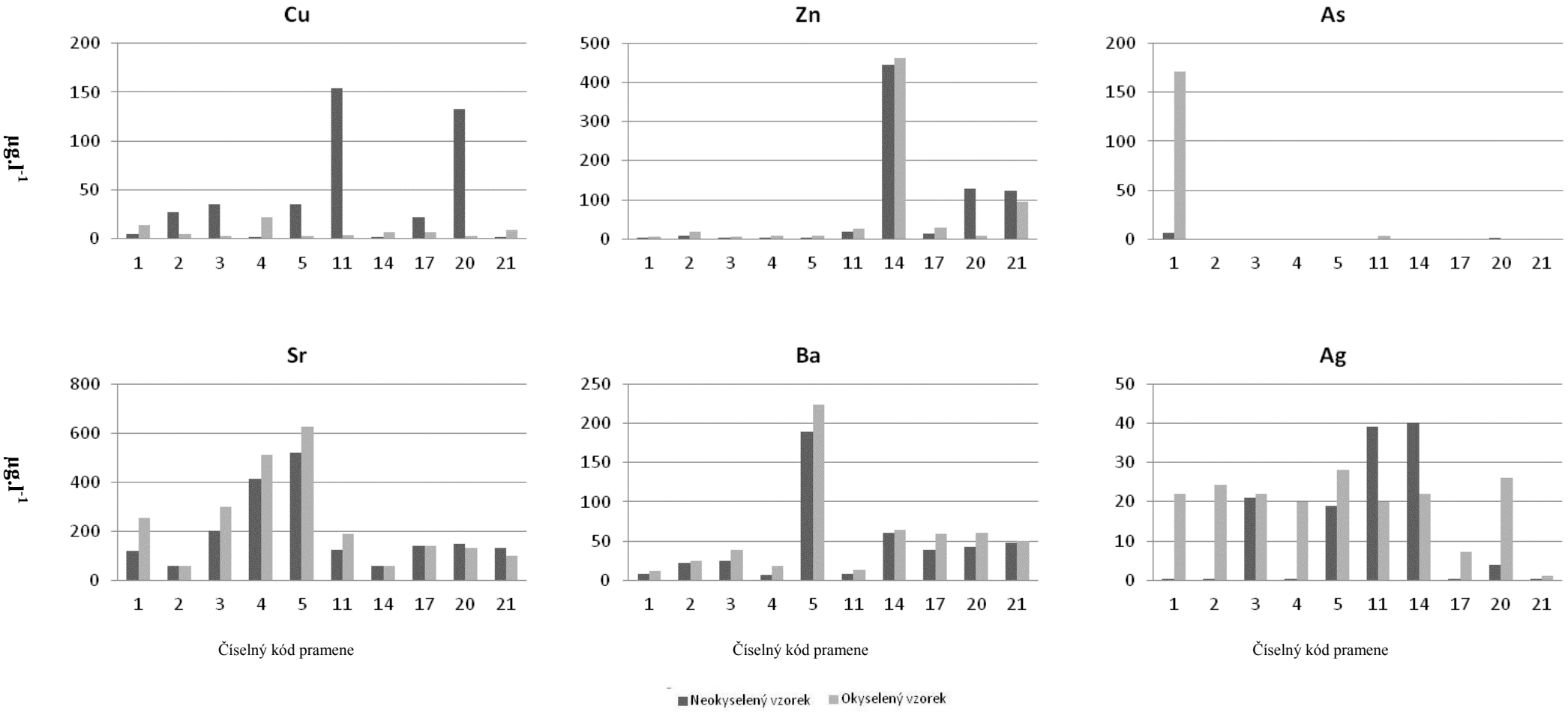
Zinek:
Za průměrné přirozené pozadí zinku v podzemních vodách lze považovat koncentrace asi do 150 $\mu g.l^{-1}$ [17]. Vyšší obsahy vykazoval pouze Vincentův pramen (14) a to jak okyselený tak neokyselený vzorek (oba okolo 450 $\mu g.l^{-1}$). Vše (viz Příloha II).

Arsen:
Většina vzorků jak okyselených, tak neokyselených nevykazovala obsah As vyšší, než je mez detekce pro metodu ICP - MS. Vzácně naměřené hodnoty navíc velkou směrodatnou odchylku. Jedinou výjimkou byl okyselený vzorek Grünské kyselky (1) s obsahem arsenu 171 $\mu g.l^{-1}$. Nutno podotknout, že vysoké hodnoty As byly stanoveny na všech ředěních tohoto vzorku. Neokyselený vzorek z Grünské kyselky vykazoval obsah As 6,408 $\mu g.l^{-1}$.

Stroncium:
Obsah stroncia se v minerálních vodách západočeského regionu pohybuje v koncentracích od 30 $\mu g.l^{-1}$ do 3200 $\mu g.l^{-1}$ [8]. Nejvyšší hodnoty byly naměřený v prameni Hoštěc (5) a sice 625 $\mu g.l^{-1}$ (okyselený vzorek). Na grafu 23 lze vidět, že obsahy Sr se u čtyř nejvyšších hodnot liší mezi okyselenými a neokyselenými vzorky cca o 100 $\mu g.l^{-1}$.

Baryum:
Obsahy barya se v minerálních vodách západočeského regionu pohybují v rozmezí 5 $\mu g.l^{-1}$ až 295 $\mu g.l^{-1}$. [8]. Obsahy naměřené ve vodách minerálních pramenů v rámci této práce spadají do tohoto rozmezí. Nejnižší obsah Ba (6,52 $\mu g.l^{-1}$) byl naměřen na Obecním prameni v Číhané (4) a nejvyšší (223,2 $\mu g.l^{-1}$) na prameni v Hošťci (5).

Stříbro:
Stříbro patří mezi toxické kovy. Proto je jeho koncentrace v pitné vodě omezena na maximálně 0,05 $\mu g.l^{-1}$ [17]. Stříbro má ale také oligodynamické účinky, což znamená, že může působit baktericidně již ve stopových koncentracích v řádu desítek $\mu g.l^{-1}$ [17]. Na grafu stříbra dominují zejména hodnoty naměřené v okyselených vzorcích Vlčího (11) a Vincentova pramene (14). V roce 2009 byly koncentrace stříbra v řádech desítek $\mu g.l^{-1}$ naměřeny na Grünské a Pístovské kyselce. Obě kyselky tedy vykazují stabilní obsahy Ag i v dlouhodobém měřítku.



Obr. 5 - Koncentrace stopových prvků (Cu, Zn, As, Sr, Ba, Ag) ve studovaných vodách (2011), měřeno pomocí ICP-MS

Kadmium:

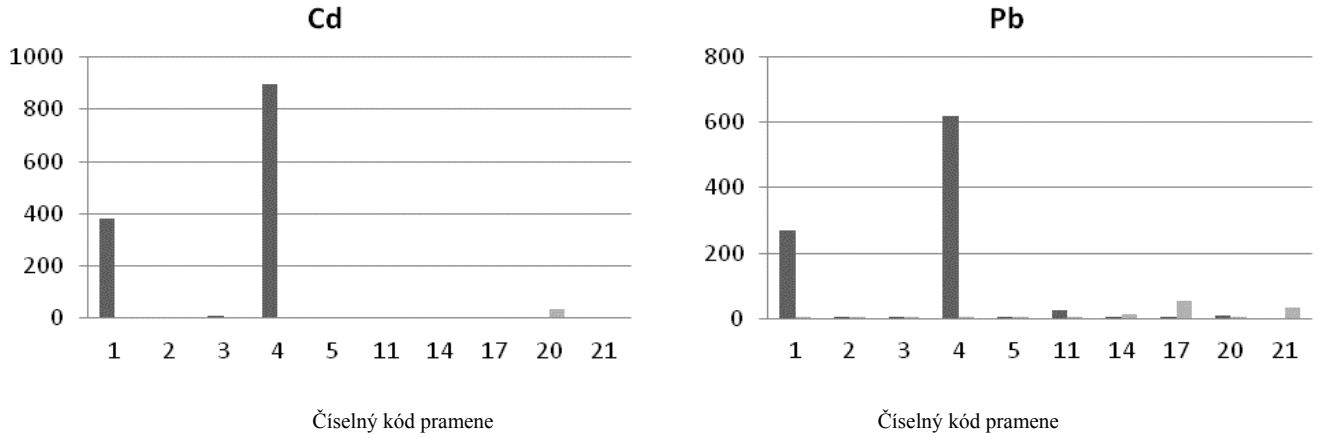
Kadmium patří mezi velmi nebezpečné jedy. Pokud se týká kovů, pak v řadě klesající toxicity se nachází na druhém místě hned za rtutí [17]. Vyhláška ministerstva zdravotnictví [3] v požadavcích pro pitnou vodu uvádí nejvyšší přípustnou hodnotu obsahu kadmia jako 5 $\mu g.l^{-1}$.

Tuto normu překročily celkem 3 vzorky, a sice okyselený vzorek Pístovské kyselky (20) s 36 $\mu g.l^{-1}$ kadmia a neokyselené vzorky Grünské kyselky (1) s 380 $\mu g.l^{-1}$ a obecního pramene Číhaná (4) s dokonce 894 $\mu g.l^{-1}$ Cd. Pokud by další stanovení ukázalo, že obsahy Cd byly v těchto vodách skutečně takto vysoké, znamenalo by to, že jejich požívání je zdravotně závadné. Přitom např. Grünská kyselka je poměrně hojně navštěvovávaný vývěr. Nutno podotknout, že druhé (okyselené) vzorky u obou pramenů zdaleka nedosahují takové koncentrace a že takto velké hodnoty jsou ověřeny pouze podle jednoho ředění vzorku (u ostatních byla zjištěna příliš velká odchylka měření). Každopádně by bylo vhodné obsahy kadmia v citovaných pramenech stanovit znovu.

Olovo:

Stejně jako u kadmia, vykazují vysoké obsahy Pb neokyselené vzorky pramenů 1 (Grünská kyselka - 268 $\mu g.l^{-1}$ a 4 (Obecní pramen Číhaná - 618 $\mu g.l^{-1}$). Vzhledem k tomu, že se tento trend projevil u obsahů Cd i Pb u stejných vzorků vod, nemuselo by se jednat o chybu měření. Obě hodnoty pochází ze stejných ředění odběrů jako v případě kadmia (viz graf 27). Tyto hodnoty opět několikanásobně převyšují normu pro obsah Pb v pitné vodě uvedenou v příloze vyhlášky ministerstva zdravotnictví[3]. Kadmium i olovo by mohlo pocházet z podložních hornin, nebo by se mohlo jednat o kontaminaci z materiálu, kterým jsou prameny zachycovány. Podle literatury lze ve vodě stagnující v olověném potrubí dokázat i stovky $\mu g.l^{-1}$ Pb. Zdrojem olova mohou být i pájené spoje měděného potrubí [17]. Každopádně by bylo vhodné provést analýzu těchto vod na obsahy Cd a Pb znovu s velikou pečlivostí a s ohledem na možné chyby při odběru a zpracování vzorků.

Další méně zvýšené obsahy byly naměřeny na okyselených vzorcích vývěrů U Pístovského mlýna (17) a Il-sano (21). Ostatní obsahy olova jsou poměrně nízké, nepřekračují limit vyhlášky a skoro se neliší od hodnot z roku 2009 [10].



Obr. 6 Obsahy stopových prvků (Cd, Pb) v $\mu g.l^{-1}$ ve studovaných vodách 2011, měřeno metodou ICP-MS

4.9 Anionty

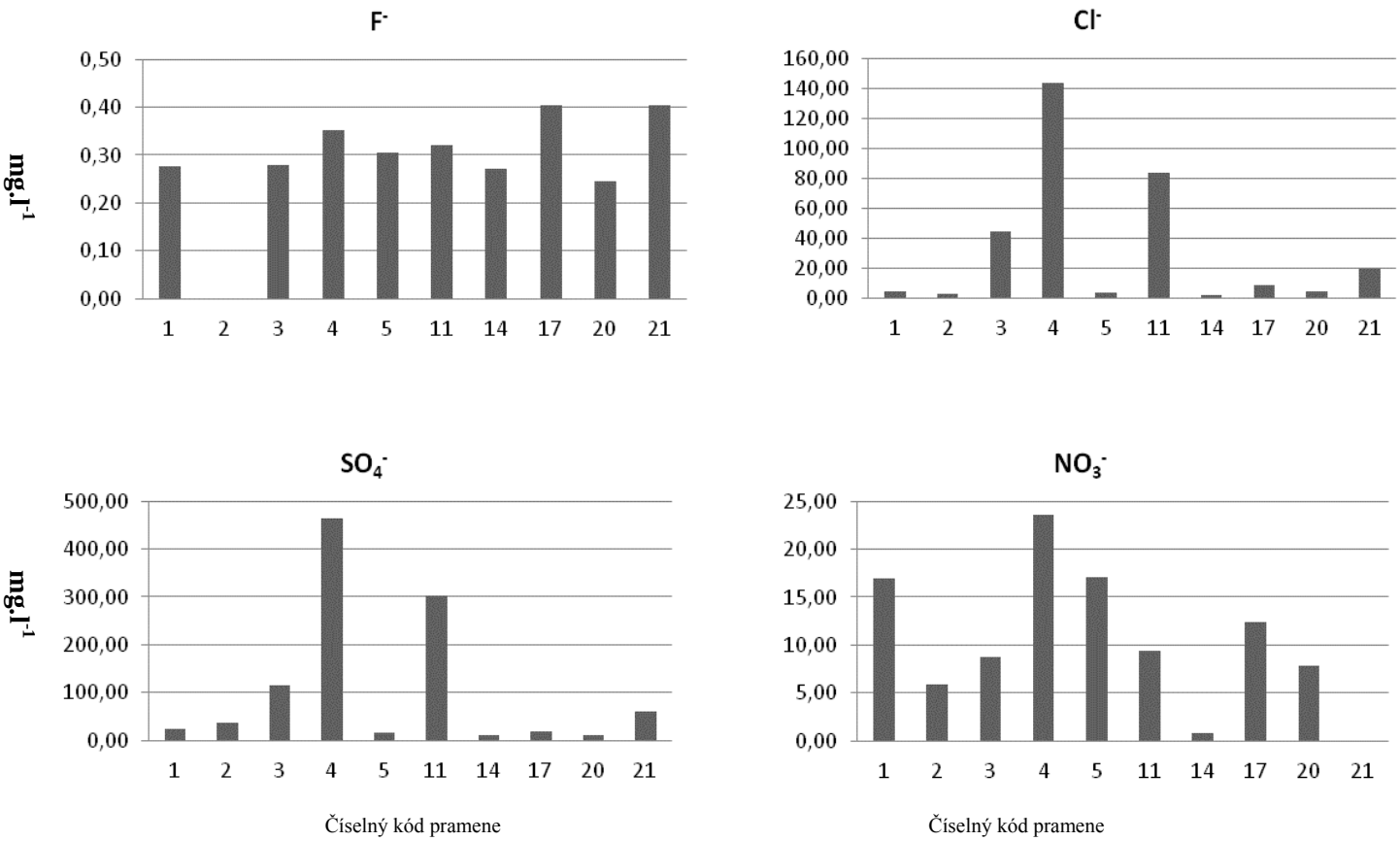
Měřeny byly obsahy F^-, Cl^-, Br^-, SO_4^-, PO_4^- a NO_3^- (viz Obr. X). Obsahy bromidů a fosforečnanů ovšem nepřekročily mez detekce (viz odd. 4.2.2.) a proto se s nimi nebudeme dále zabývat.

Fluoridy:
Minerální vody v oblasti Mariánských lázní jsou na fluoridy poměrně chudé. Jejich koncentrace obvykle nepřevyšují 0,5 $mg.l^{-1}$ [8]. Námi stanovené obsahy fluoridů tomu také odpovídají. Nejvyšší obsahy F^- (viz graf 30) byly stanoveny ve vodách pramene 17 (U Pístovského mlýna - 0,40 $mg.l^{-1}$). Naopak nejnižší obsahy vykazoval pramen 2 (Siardův), kde nebyla překročena mez detekce (0,02$mg.l^{-1}$).

Chloridy:
Z hlediska obsah chloridů (obr. 7), jsou zajímavé především obsahy zjištěné u Vlčího pramene (11), Číhanského Prameniště (3) a Obecního pramene Číhaná (4), kde bylo naměřeno přes 140 $mg.l^{-1}$. Bylo by zajímavé při opakovaném měření se na Číhanské prameny zaměřit a ověřit, zda nějak souvisí vysoké obsahy toxických kovů a vysoké obsahy chloridů, které pro většinu místních pramenů nejsou typické. Obsahy chloridů v ostatních studovaných vodách nepřekročily 10 $mg.l^{-1}$výjma pramene Il-sano (21), na kterém bylo naměřeno 20 $mg.l^{-1}$.

Sírany:
Většina studovaných vod patří vzhledem k vysokým obsahům síranů (a uhličitanů – viz kapitola 4.6) mezi uhličito-síranové minerální vody (obr. 7). Vysokými obsahy síranů jsou typické vývěry Obecního pramene Číhaná (4) a Vlčího pramene (11). U obou byla překročena mezní hodnota síranů pro pitnou vodu (tj. 250 $mg.l^{-1}$). U obecního pramene Číhaná (4) bylo naměřeno 464,32 $mg.l^{-1}$ což koresponduje s měřením z roku 2009, kdy zde bylo naměřeno 469,39 $mg.l^{-1}$ [25].

Dusičnany:
Minerální vody jsou na dusičnany obecně chudé. Většinou vykazují buď stopové koncentrace dusičnanů nebo koncentrace nejvýše v jednotkách $mg.l^{-1}$. Vyšší hodnoty dusičnanů většinou poukazují na míšení s povrchovými vodami nebo na blízkou zemědělskou činnost [17], Nejvyšší obsah dusičnanů byl zjištěn v Obecním prameni v Číhané (4) a to sice 24 $mg.l^{-1}$, což lze vysvětlit právě intenzivní zemědělskou činností v blízkém okolí pramene (pastva skotu, polní hospodářství na okolních svazích). Další tři vývěry překročily hranici 10 mg.l-1 a sice Grünská kyselka (1), Hoštěcký pramen (5) a U pístovského mlýna (17). Naopak ve vodách pramene Il-sano (21) nebyla u obsahu dusičnanů překročena mez detekce.



Obr. 7 - Koncentrace hlavních aniontů (F-,Cl-, SO4-, NO3-) ve studovaných vodách (2011), měřeno pomocí HPLC

4.10 Celková mineralizace

Celková mineralizace je dána součtem hmotnostních koncentrací všech základních aniontů a kationtů včetně hmotnostních koncentrací anorganických neiontově rozpuštěných látek (především křemíku a u minerálních vod také boru) [7].

Tabulka 3 - Celková mineralizace v $mg.l^{-1}$

Pramen	**2009**	**2011**
Obecní pramen Číhaná	1407	1185
Grünská kyselka	403,5	335,1
Pramen Hoštěc	515,9	401,6
Číhanské prameniště	398,7	434,4
Vlčí pramen		647,5
Vincentův pramen		65,16
Siardův pramen	80,68	85,99
Pístovská kyselka	277,9	204,2
U Pístovského mlýna	259,3	260,3
Il-sano		203,1

V tabulce 3 můžeme vidět hodnoty součtů obsahů aniontů a kationtů za rok 2011 a porovnání s rokem 2009. Největší změnu a zároveň i v obou letech nejvyšší hodnoty můžeme vidět u obecního pramene v Číhané, který jako jediný překročil hranici 1,0 $g.l^{-1}$, a lze jej tedy hodnotit jako středně mineralizovaný pramen (viz kap. 2.1). Do skupiny středně mineralizovaných pramenů patří také Vlčí pramen (647,5 $g.l^{-1}$). Všechny ostatní analyzované vody pramenů se podle vyhlášky 423/2001 Sb. řadí mezi slabě mineralizované.

5 Vlastnosti dnových sedimentů

Z deseti pramenů, u kterých proběhla detailní analýza vod, bylo vybráno celkem šest, u kterých byla provedena také analýza sedimentu. Jedná se o prameny: obecní pramen Hoštěc, Číhanské prameniště, Vlčí pramen, Pístovská Kyselka, U pístovského mlýna a pramen Il-sano. Tyto prameny byly vybrány především proto, že z jejich vývěru bylo možné odebrat dostačující množství sedimentu.

5.1 Složení sedimentů

U výluhů ze vzorků sedimentů byla prováděna analýza složení pomocí metod AAS pro zjištění hlavních kationtů a ICP-MS pro zjištění stopových prvků. Anionty nebyly měřeny, protože kyseliny použité k výluhu vzorku zcela zkreslují výsledek.

5.1.1 Hlavní kationty dnových sedimentů

Přehled obsahů jednotlivých kationtů jsou vypsány v tabulce 4. Největší zastoupení v sedimentech má železo. Koncentrace Fe byly naměřeny v řádech stovek gramů na kilogram, přičemž nejvyšší obsah je na Pístovské kyselce (452600 ppm). Taktéž voda Pístovské kyselky patřila mezi nejbohatší na železo (viz kapitola 4.6).

Druhým nejpočetněji nejvýznamněji zastoupeným prvkem je vápník, jehož obsah se pohybuje v řádech desítek gramů na kilogram. Nejvíce Ca obsahuje pramen v Hošťci (40600 ppm). Při srovnání obsahů vápníku v sedimentu a ve vodě jsou hodnoty u měřených pramenů přímo úměrné

Dalším poměrně hojným prvkem je křemík. Během RTG analýzy byl také v některých sedimentech potvrzen nehojný výskyt křemene (SiO_2 - viz kap. 5.2).

Naopak nejmenší zastoupení v sedimentech má mangan.

Tabulka 4 – Koncentrace (ppm) hlavních kationtů v dnových sedimentech (2011)

Pramen	K	Na	Ca	Mg	Mn	Fe	Si
Číhanské prameniště	2625	6550	18500	2890	200	357800	3410
Obecní pramen Hoštěc	2345	6025	40600	2015	105	376750	15900
Vlčí pramen	3110	7675	12750	1760	85	386600	13410
U Pístovského mlýna	1955	6010	19250	1770	85	419150	1940
Pístovská kyselka	2355	6645	19500	1675	120	452600	15735
Il-sano	2100	6015	10700	1305	135	404750	800

5.1.2 Stopové prvky dnových sedimentů:

Ze stopových prvků v sedimentech je nejvíce zastoupen hliník (Tabulka 5), což není příliš překvapivé. Hliník je třetí nejrozšířenější prvek v zemské kůře [12].

Další výrazný údaj je obsah kobaltu u vlčího pramene (9,35 ppm). Tímto způsobem se dá potvrdit výpovědní hodnota výsledku měření kobaltu ve vodě Vlčího pramene, kde jeho hodnota převyšuje ostatní prameny.

Nejvíce mědi (26,6 ppm) a také niklu (23,765 ppm) se nachází také ve Vlčím prameni, což opět koreluje s obsahy zjištěnými ve vodách. Ten samý vývěr má i ze všech pramenů nejvyšší obsah arsenu a to přes 151,95 ppm. Bylo by ale zajímavé analyzovat obsah Ni.

Velice zajímavé jsou také obsahy barya a stroncia. Ve vodách byly obsahy stroncia vyšší, než obsahy barya, u sedimentů je tomu přesně naopak. Je tedy možné, že baryum snáze vytváří pevné fáze, nebo je sorbováno na povrch pevných fází více, než stroncium. Nejvyšší obsahy obou prvků vykazuje sediment obecního pramene v Hošťci a sice 171,8 ppm stroncia a 1359 ppm barya.

Tabulka 5 – Koncentrace stopových prvků v dnových sedimentech, koncentrace uvedené v ppm

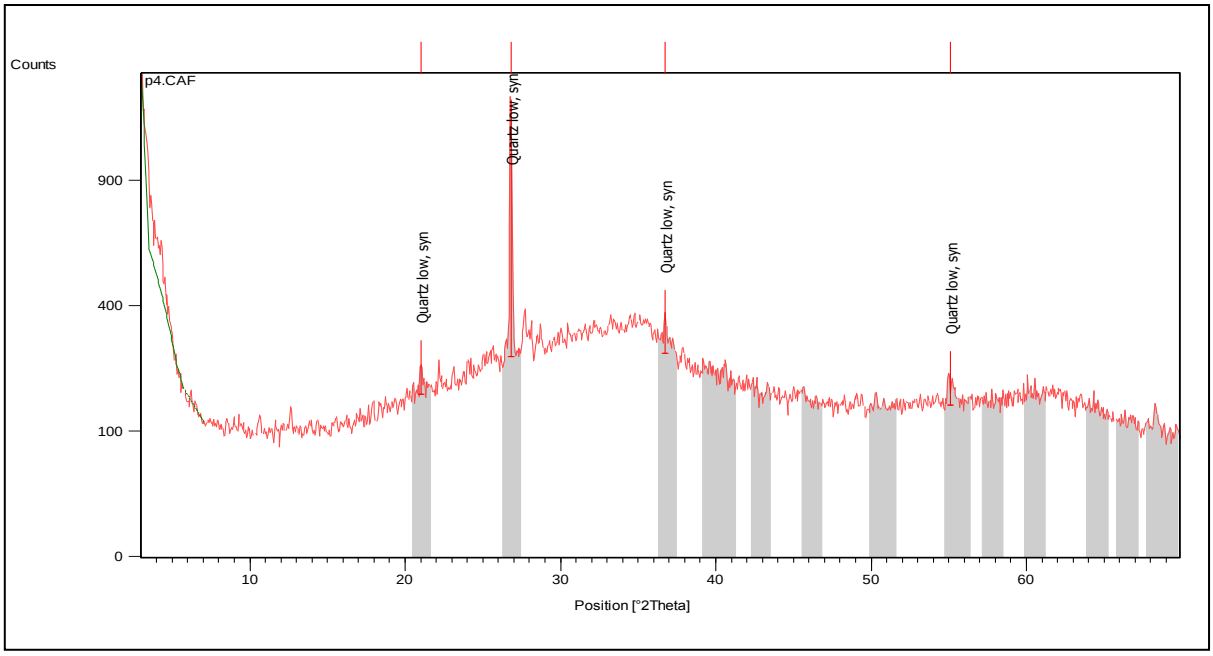
Pramen	**Li**	**Al**	**Cr**	**Zn**	**Co**	**Ni**	**Cu**
Číhanské prameniště	8,705	4305	72,00	27,17	2,64	9,93	14,55
Obecní pramen Hoštěc	3,130	1816	64,15	24,57	1,54	6,295	8,205
Vlčí pramen	8,600	2299	68,2	271,15	9,35	23,77	24,60
U Pístovského mlýna	4,850	782,5	81,55	20,295	<DL	7,330	14,61
Pístovská kyselka	0,660	81,50	59,20	5,645	0,715	3,500	2,705
Il-sano	2,517	3367	34,99	433,4	1,759	4,965	20,36

Tabulka 6 – Koncentrace stopových prvků v dnových sedimentech, koncentrace uvedené v ppm

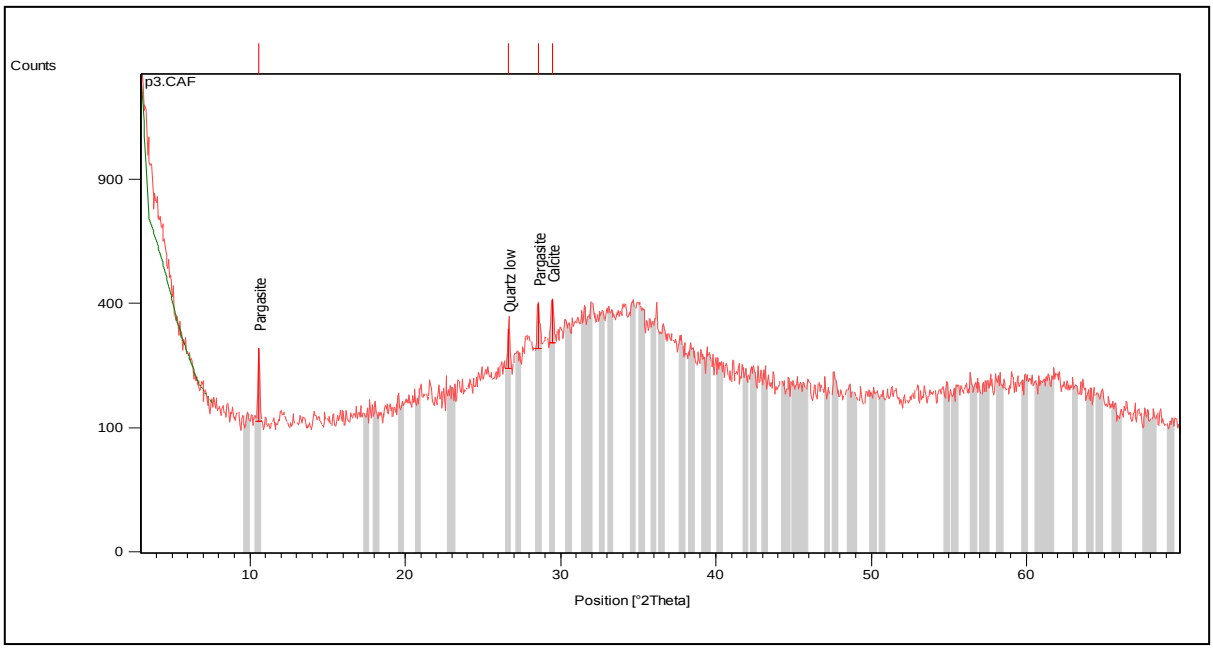
Pramen	**As**	**Rb**	**Sr**	**Ag**	**Ba**	**Pb**	**U**
Číhanské prameniště	<DL	7,275	50,05	<DL	162,5	5,300	0,590
Obecní pramen Hoštěc	3,395	2,910	171,8	0,335	1359	3,200	0,230
Vlčí pramen	152,0	8,000	56,00	<DL	182,9	7,900	<DL
U Pístovského mlýna	7,050	1,105	31,645	<DL	253,7	2,400	0,305
Pístovská kyselka	<DL	<DL	53,75	<DL	<DL	0,300	<DL
Il-sano	94,25	3,811	22,47	11,35	116,2	32,00	1,072

5.2 RTG analýzy pevné fáze dnových sedimentů

Natřené vzorky sedimentů prošly rentgenovou analýzou. U všech analyzovaných vzorků se ukázalo, že v pevné fázi převažuje ferrihydrit[2] (hydratovaný oxid železitý, FeOOH; obr. 8 a 9), na který poukazuje křivka difrakčního záznamu. U některých vzorků byly navíc nalezeny příměsi - nejčastěji křemen (též viz obr. 8). Pouze u obecního pramen v Hošťci byl identifikován také kalcit ($CaCO_3$, obr. 9). U tohoto pramene byl v sedimentu naměřen více jak dvojnásobně větší obsah vápníku oproti jiným pramenům.(viz tabulka 4).



Obr. 8 – Difrakční záznam vzorku Číhanského prameniště (ferihydrit s příměsí křemene)



Obr. 9 - Difrakční záznam vzorku Obecního pramene v Hošťci (ferrihydrit s příměsí kalcitu a pargasitu)

6 Závěr

V okolí Mariánských lázní bylo v roce 2011 studováno celkem 23 vzorků vod minerálních pramenů. Celkem u 19 pramenů byly srovnány naměřené hodnoty s výsledky z předešlé práce z roku 2009. U deseti pramenů byla navíc provedena i detailní analýza obsahu aniontů, kationtů a stopových prvků ve vodách. U vytipovaných šesti pramenů z těchto deseti byla provedena také detailní analýza výluhu dnového sedimentu a RTG analýza pevné fáze.

Fyzikálně-chemické parametry většiny pramenů jsou v krátkodobém (dny) i v dlouhodobém horizontu (roky) poměrně stabilní. Výjimkou je např. pramen U Pístovkého mlýna (17). Z toho lze usuzovat, že primární zdroj těchto minerálních vod leží relativně hluboko a že tyto vody jsou jen nevýznamně ovlivněny prosakujícími srážkovými vodami. Pro definitivní potvrzení tohoto závěru by bylo vhodné provést sekvenci měření v průběhu celého roku.

Teplota u žádného z vývěrů nepřesahuje 25ºC a jedná se tedy o prameny studené a teplotně stabilní. Vysoká vodivost řady studovaných vod dobře koreluje s celkovými mineralizacemi, které byly zjištěny pomocí chemické analýzy. Nejvíce mineralizovaný vývěr je Obecní pramen v Číhané (4), což koresponduje s výsledky součtu celkové mineralizace. Vody Obecního pramene v Číhané, Vlčího pramene (11) a pramen v Hošťci (5) lze označit za středně mineralizované, ostatní studované vody se řadí mezi slabě mineralizované prameny (podle vyhlášky o zdrojích a lázních[4]). Prameny jsou mírně kyselé, protože u většiny z nich se pH pohybuje v rozmezí 4,8 - 6,0 (výjimkou jsou Siardův pramen (2) a Studánka (19), kde se pH blíží 7,0). Nízké pH u většiny studovaných vod je patrně zapříčiněno vysokými obsahy rozpuštěného oxidu uhličitého. Z měření obsahu rozpuštěného CO_2 vyplynulo, že 20 z 23 pramenů obsahuje více jak 1g.l^{-1} CO_2 a je tedy možné z tohoto hlediska posuzovat studované vody jako minerální.

Mezi hlavní kationty vod patří kromě sodíku, vápníku a hořčíku také železo. Podle výsledků chemické analýzy lze zařadit šest vzorků vod mezi železité minerálky, protože obsahují více než 10 mg.l^{-1} železa (jedná se o Obecní pramen Číhaná (4), Číhanské prameniště (3), Obecní pramen Hoštěc (5), Vlčí pramen (11), Pístovskou kyselku (20) a U pístovského mlýna (17)). Některé studované vody vykazují také vysoké obsahy vápníku - 247 mg.l^{-1} v Obecním prameni Hošťci (5) a okolo 180 mg.l^{-1} Obecním prameni v Číhané (4), (obr. 4). Vysoké obsahy vápníku ve vodách mohou být zapříčiněné vysokými obsahy CO_2 (obecní pramen Číhaná přes 3500 mg.l^{-1} a vývěr v Hošťci má dokonce přes 4500 mg.l^{-1}). Právě vysoký obsah CO_2 zvyšuje rozpustnost sloučenin $CaCO_3$ a $CaSO_4$ [17].

Analýza obsahu stopových prvků prokázala, že každý pramen je jejich obsahem výjimečný. Například voda Vlčího pramene (11) ve srovnání s ostatními vykazuje 3-8× vyšší obsahy Li, Rb a Co. Vysokým obsahem zinku, téměř 0,5 mg.l^{-1}, což je 20-40× více než u ostatních studovaných vod, se vyznačuje Vincentův pramen (14) a 6× vyšší obsah Ni (téměř 60 µg.l^{-1}) než ostatní studované vody vykazuje Grünská kyselka (1).

V neokyselených vzorcích vod z Grünské kyselky (1) a Obecního pramene v Číhané (4) byly navíc naměřeny velmi vysoké koncentrace toxických prvků - olova a kadmia. Vyšší obsahy u obou prvků vykazují vody Obecního pramene Číhaná (4). Obsah kadmia v obecním prameni Číhaná je 894 µg.l^{-1} (mezní hodnota pro pitnou vodu je podle vyhlášky 5,0 µg.l^{-1} [4]). Obsah olova je pak více než 600 µg.l^{-1}, přičemž limit pro pitné vody je 10 µg.l^{-1} [4]. Vzhledem k možným důsledkům konzumace této vody (zvířaty z pastviny, případně náhodnými návštěvníky) by bylo vhodné provést revizi našeho měření a ověřit, zda údaje odpovídají skutečnosti, nebo zda se jedná o chybu. V případě, že by výsledky byly potvrzeny, měly by být prameny vybaveny varováním a zároveň by bylo zajímavé pokusit se určit, zda jde o kontaminaci a co je jejím zdrojem, nebo zda se jedná o přirozený obsah těchto kovů ve vodách pramenů.

Koncentrace hlavních kationtů, stopových prvků a aniontů zjištěné ve vodách v rámci této práce (tedy v roce 2011) byly porovnány s údaji získanými v roce 2009. Odchylky obou kampaní jsou

relativně malé. Tento fakt podporuje hypotézu o hlubinném původu studovaných vod. Zároveň je to dobrá zpráva z hlediska případného využití vod pramenů (například pro léčebné kůry).

Analýzy hlavních a stopových prvků (kationtů) byly prováděny na dvou typech vzorků – okyselených pomocí 38% HCl a neokyselených (viz kap. 3.2.2.). Porovnání ukázalo, že ne všechny kationty jsou snížením pH udržovány v roztoku. Tento předpoklad byl potvrzen například pro Fe, Se, Al. Naopak prvky Cr, Cu, Cd a Pb vykazují v okyselených vzorcích nižší koncentrace, než ve vzorcích bez přídavku kyseliny. Je možné, že snížení pH patrně může podporovat srážení vybraných pevných fází chromu (patrně Cr^{VI+}), které posléze nepřechází do analytu. Nově pevné fáze Cr, vzniklé po okyselení vzorku, se mohou zachycovat na stěnách vzorkovacích lahví. Je tedy potřeba s tímto mechanismem počítat při přípravě vzorkovací kampaně a pro jistotu odebírat vzorky okyselené i neokyselené.

Většina studovaných vod vykazuje vysoké obsahy rozpuštěného CO_2. I když metoda použitá v této práci může být ovlivněna zejména vysokými obsahy železa, bylo srovnáním s daty dostupnými v literatuře zjištěno, že výsledky z této práce jsou s nimi v dobré shodě. Až na výjimky lze většinu pramenů z hlediska obsahu oxidu uhličitého řadit mezi minerální vody.

RTG analýza dnových sedimentů ukázala, že dominantním minerálem je ferrihydrit s příměsí křemene a v některých pramenech také kalcitu. Obsahy stopových prvků v dnových sedimentech relativně dobře korelují s obsahy ve vodách. Na příkladu Sr a Ba se ukázalo, že prvky mohou do sedimentů vstupovat s různou intenzitou.

Prameny, které byly v rámci této práce studovány, jsou tedy každý unikátní z hlediska obsahu stopových prvků a liší se i v obsahu hlavních iontů. Kromě toho se jedná ve většině případů o zdroj pitné vody a je tedy škoda, že řada z nich je ohrožena naprostým nezájmem. Pokud to bude možné, budou data získaná během této práce poskytnuta místním úřadům a občanským sdružením, která by mohla k záchraně pramenů přispět.

7 Použité zdroje

Literatura:

[1] A WORLD OF SIENCE, Paris: Natural Sciences Sector of the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization (UNESCO), 2013, roč. 11, č. 1. ISSN 1815 9583.

[2] CORNELL, R a Udo SCHWERTMANN. *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence, and uses*. 3. oprav.vyd. New York: VCH, 1996, xxxi, 573 p. ISBN 35-272-8576-8.

[3] Česko. Vyhláška č. 252/2004 Sb. ze dne 22. Dubna 2004, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou vodu a rozsah a četnost její kontroly In Sbírka zákonů České republiky. 2004, částka 82, Dostupná také z www.portal.gov.cz

[4] Česko. Vyhláška č. 423/2001 Sb. ze dne 20. listopadu 2001, o zdrojích a lázních In Sbírka zákonů České republiky. 2001, částka 159, Dostupná také z www.portal.gov.cz

[5] ČSN 75 7372. Jakost vod - Stanovení zásadové (neutralizační) kapacity (ZNK). Praha: Český normalizační institut, 2011.

[6] HOLZBECHCER, Záviš. et al.: Analytická chemie. 1. vyd. Praha: SNTL, 1968.

[7] HORÁKOVÁ, M., P.LISCHKE a A.GRüNWALD, Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL Praha, 1986

[8] KOLÁŘOVÁ M., MYSLIL V.: Minerální vody Západočeského kraje. ÚÚG, Praha 1979.

[9] KRÁSNÝ, Jiří. Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod. Vyd. 1. Praha: Česká geologická služba, 2012, 1143 s. ISBN 978-807-0757-970.

[10] KUDLÁČEK, Karel, ŠERKSOVÁ Veronika a DRMOTA Adam. Fyzikálně – chemický srovnávací výzkum minerálních pramenů v okolí Mariánských Lázní. Praha, 2009.

[11] Managing Water Under Uncertainty and Risk. United Nations Educational. ISBN 978-923-1042-355.

[12] MAREČEK, Aleš a Jaroslav HONZA. Chemie pro čtyřletá gymnázia: 1. díl. 3. oprav.vyd. Olomouc: Nakladatelství Olomouc, 1998, 240 s. ISBN 80-718-2055-5.

[13] MERGL, Michal. Vycházky za geologickými zajímavostmi Plzně a okolí: Geopark Spořilov. 2. přeprac. vyd. Ilustrace Ondřej Vohradský. Mariánské Lázně: Koura, c2000, 270 s. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-902-5271-0.

[14] MINISTERSTVO HOSPODÁŘSTVÍ ČESKÉ REPUBLIKY. Surovinové zdroje České republiky: stav 1993. Praha: Geofond, 1994.

[15] MÍSAŘ, Zdeněk, a kol. Geologie ČSSR I. Český masív; SPN, Praha 1983

[16] NĚMCOVÁ, Irena. Spektrometrické analytické metody I. 2. vyd. Praha: Karolinum, 2004, 166 s. ISBN 80-246-0776-X.

[17] PITTER, Pavel. Hydrochemie: celost. vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemickotechnologických oborů. 2., přeprac. a rozš. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 568 s. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-03-00525-6.

[18] ŠILAR, Jan. Všeobecná hydrogeologie: celost. vysokošk. učebnice pro stud. vys. škol chemickotechnologických oborů. 2. přeprac. vyd. Praha: Univerzita Karlova, 1992, 191 s. Ochrana životního prostředí. ISBN 80-706-6469-X

[19] UNITED NATIONS, General Assembly, International Year of Water Cooperation, 2013, A/RES/65/154, 20. 12. 2010.

[20] VALVODA, Václav a Udo SCHWERTMANN. Krystalografie: atomová struktura látek a její určování. 2., upr. vyd. Praha: Matfyzpress, 2006, 33 s. ISBN 80-867-3294-0.

Elektronické zdroje:

[21] http://cestovani.krkarlovarsky.cz/cz/pronavstevniky/Lazenstvi/Mineralniprameny/Stranky/Dalsiprameny.aspx

[22] http://geology.cz/aplikace/encyklopedie

[23] http://geoportal.gov.cz

[24] http://fce.vutbr.cz/che/doc/CC52-navody2010.pdf

[25] http://fch.upol.cz/skripta/seznam/Výukové materiály oboru "základy fyzikálně chemických metod"

[26] http://in-pocasi.cz/archiv/#archiv

[27] http://slovnik-cizich-slov.abz.cz/web.php/slovo/adsorpce

[28] http://suro.cz

[29] http://web.natur.cuni.cz/~pcoufal/hplc.html

Přílohy

Legenda:

- X = neměřeno
- O = okyselený vzorek
- N = neokyselený vzorek
- <DL = pod mezí detekčního limitu

Příloha I – Seznam pramenů s přidanými kódy

Pramen	Označení
Grünská kyselka	1
Siardův pramen	2
Číhanské prameniště	3
Obecní pramen Číhaná	4
Pramen Hoštěc	5
Podhorní mlýn	6
Medvědí pramen	7
Balbínův pramen	8
Srnčí pramen	9
Myší pramen	10
Vlčí pramen	11
Farská kyselka	12
Obecní pramen Prameny	13
Vincentův pramen	14
Giselin pramen	15
Horka	16
U Pístovského mlýna	17
U Pístovského mlýna 2	18
Studánka	19
Pístovská Kyselka	20
Il-sano	21
Il-sano 2	22
Koňský pramen	23

Příloha II- Tabulka s výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů vody za roky 2009 a 2011, *X*= neměřeno

		Vodivost [µS.cm^{-1}]			pH			Eh [mV]			Teplota [°C]			Radiace [µSv.h^{-1}]			CO_2 [mg.l^{-1}]
Pramen	**Označení**	2009	2011 I.	2011 II.	2009	2011 I.	2011 II.	2009	2011 I.	2011 II.	2009	2011 I.	2011 II.	2009	2011 I.	2011 II.	2011
Grünská kyselka	**1**	1882	1830	1802	6,09	6,02	5,99	77	66	73	11,3	14,2	11,5	0,18	0,18	0,18	2466,8
Siardův pramen	**2**	151	152	157	6,44	6,38	6,49	173	147	196	10,5	11,6	9,4	0,07	0,15	0,15	836,95
Číhanské prameniště	**3**	1120	1209	1185	5,87	5,82	5,97	80	56	70	10,2	15,4	11,9	0,14	0,11	0,11	2026,3
Obecní pramen Číhaná	**4**	2850	2879	2900	5,87	6,25	5,85	52	-13	40	10,9	25	12,2	0,11	0,11	0,11	3700,2
Pramen Hoštěc	**5**	1772	1699	1690	5,92	5,77	5,75	55	31	44	7,9	10	8,1	0,1	0,1	0,12	4140,7
Podhorní mlýn	**6**	x	440	425	x	5,92	5,89	x	42	0	x	14,3	12,2	x	0,12	0,12	3039,45
Medvědí pramen	**7**	599	585	627	5,31	6,22	5,23	107	94	72	11,5	8	8,1	0,18	0,16	0,16	2554,9
Balbínův pramen	**8**	1207	1296	1162	5,77	5,08	5,46	62	6	60	12	9,7	9,2	0,15	0,15	0,15	2775,15
Srnčí pramen	**9**	454	488	412	5,77	5,74	5,33	130	92	80	10,7	8,7	8,5	0,12	0,11	0,13	2246,55
Myší pramen	**10**	410	457	410	5,64	8,12	5,4	95	144	50	12,6	9,3	9,4	0,17	0,13	0,14	2246,55
Vlčí pramen	**11**	x	1788	1666	x	5,25	5,65	x	91	95	x	9,5	9	x	0,14	0,14	2026,3
Farská kyselka	**12**	493	525	472	5,55	5,41	5,5	95	90	83	8,5	8,6	7,9	0,13	0,13	0,12	2819,2
Obecní pramen Prameny	**13**	554	525	520	5,49	5,26	5,5	91	89	89	8,2	9	9	0,12	0,17	0,16	2422,75
Vincentův pramen	**14**	205	189	166	5	4,8	5,06	320	260	250	10	12,9	12	0,15	0,21	0,21	810,52
Giselin pramen	**15**	650	675	671	5,98	5,57	5,77	297	249	235	11,4	10	9,3	0,09	0,2	0,17	1850,1
Horka	**16**	906	898	869	5,75	5,23	6,52	-34	35	27	10,3	9	8,6	0,14	0,15	0,13	2246,55
U Pístovského mlýna	**17**	825	420	402	7,09	4,27	5,81	119	166	139	9,9	10,1	10,3	0,1	0,13	0,15	836,95
U Pístovského mlýna 2	**18**	247	968	932	5,97	5,5	5,84	236	93	95	10,1	10,1	9,5	0,13	0,13	0,14	x
Studánka	**19**	x	255	255	x	6,72	6,96	x	180	138	x	9,9	10,3	x	0,12	0,14	660,75
Pístovská Kyselka	**20**	901	845	835	5,73	5,32	9	42	37	118	11,8	10,2	9,4	0,13	0,13	0,14	2643
Il-sano	**21**	x	824	818	x	5,3	5,66	x	50	22	x	11,8	12	x	0,15	0,15	2466,8
Il-sano 2	**22**	x	447	449	x	4,86	4,95	x	211	221	x	9,1	9,7	x	0,22	0,17	2422,75
Koňský pramen	**23**	1269	1277	1283	5,73	5,6	4,57	89	88	91	11,8	9,8	9,7	0,1	0,12	0,11	2378,7

Příloha III – Tabulka s obsahy hlavních kationtů ve vodách za roky 2009 a 2011 měřených pomocí AAS, obsahy v $mg.l^{-1}$

		K			Na			Ca			Mg		
Pramen	**Označení**	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N
Grünská kyselka	**1**	1,664	1,3345	1,6167	9,59	16,86	18,32	51,3	43,49	41,82	271,57	178,15	202,91
Siardův pramen	**2**	0,872	0,793	0,7388	10,4	15,54	14,69	9,5	10,82	11,23	6,43	6,65	6,71
Číhanské prameniště	**3**	3,357	2,8813	3,0883	83,99	96,78	104,24	87,7	89,44	89,35	32,36	31,56	34,25
Obecní pramen Číhaná	**4**	9,334	6,9171	6,7411	408,65	254,3	276,2	219	180,37	177,33	67,3	50,4	51,6
Pramen Hoštěc	**5**	3,037	2,3087	2,3916	21,96	22,19	23,1	323,2	247,78	234,12	74,71	60,26	64,98
Vlčí pramen	**11**	x	4,8203	5,0395	x	207	158,6	x	35,47	35	x	26,58	27,71
Vincentův pramen	**14**	x	0,4737	0,4304	x	13,63	13,31	x	22,41	21	x	4,41	4,74
U Pístovského mlýna	**17**	3,0479	2,3173	2,2365	12,17	19,41	18,95	91,7	101,01	93,83	63,79	63,38	69,4
Pístovská Kyselka	**20**	3,5315	2,2937	1,9468	43,07	18,81	17,25	82	72,96	76,43	54,78	44,81	43,54
Il-sano	**21**	x	1,9735	1,8977	x	20,67	22,84	x	35,59	37,48	x	23,49	25,52

		Mn			Fe			Si		
Pramen	**Označení**	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N
Grünská kyselka	**1**	0,1324	0,178	0,144	3,4042	4,488	0,13	27,562	23,681	24,728
Siardův pramen	**2**	0,0106	0,021	0,002	0,1425	1,122	0,023	7,696	7,057	6,748
Číhanské prameniště	**3**	0,8525	1,004	1,032	29,412	24,11	0,169	34,735	33,957	34,202
Obecní pramen Číhaná	**4**	0,8805	0,937	0,94	26,588	47,37	2,535	41,903	39,02	38,166
Pramen Hoštěc	**5**	0,8496	0,889	0,906	18,225	19,64	3,109	37,829	34,655	34,347
Vlčí pramen	**11**	x	0,585	0,592	x	12,637	0,09	x	25,073	25,484
Vincentův pramen	**14**	x	0,175	0,149	x	1,657	0,76	x	10,977	10,76
U Pístovského mlýna	**17**	0,4714	0,592	0,575	9,2115	28,11	1,581	33,21	34,773	33,169
Pístovská Kyselka	**20**	1,0702	1,08	1,102	33,847	34,83	4,734	38,284	35,258	34,372
Il-sano	**21**	x	0,635	0,646	x	7,796	0,107	x	34,655	34,888

Příloha IV – Tabulka s obsahy stopových prvků ve vodách v $\mu g.l^{-1}$ za roky 2009 a 2011, měřeno pomocí ICP-MS

		Li			Al			Cr			Co		
Pramen	**Označení**	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N
Grünská kyselka	1	70,16	202	136	15,37	128,9	<DL	0,811	22,5	26,52	0,525	0,97	0,76
Siardův pramen	2	2,147	14,3	82	16,57	84,95	<DL	0,301	6,76	2,78	0,058	0,195	0,047
Číhanské prameniště	3	172,5	286	295	80,28	88,36	21,5	12,31	11,7	16,11	0,8	1,52	1,53
Obecní pramen Číhaná	4	611,2	652	651	5,466	95,23	<DL	3,656	13,36	29,33	0,222	0,37	0,28
Pramen Hoštěc	5	166,4	233	222	1,527	<DL	<DL	7,138	14,27	32,46	1,997	2,12	2,18
Vlčí pramen	11	x	691	704	x	111,1	0,19	x	15	18,86	x	8,79	8,56
Vincentův pramen	14	x	6,68	89	x	347,1	84,36	x	11,36	9,4	x	1,41	0,93
U Pístovského mlýna	17	69,76	199	199	3,714	199,5	7,8	5,958	18,72	23,37	3,406	4,23	4
Pístovská Kyselka	20	96,7	156	168	32,62	24,8	<DL	2,484	16,18	22,84	3,295	3,66	3,56
Il-sano	21	x	203	200	x	418,5	148,6	x	18,83	14,69	x	3,362	3,18

		Ni			Cu			Se			Zn		
Pramen	**Označení**	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N
Grünská kyselka	1	53,34	58,89	58,04	3,058	13,8	4,5	x	0,201	0,004	5,502	5,95	0,655
Siardův pramen	2	2,191	3,78	11	2,71	5,35	27,1	x	0,178	0,123	19,58	19,65	7,53
Číhanské prameniště	3	4,817	6,79	5,85	2,458	3,05	35,3	x	3,893	0,606	14,6	6	2,357
Obecní pramen Číhaná	4	3,236	6,93	5,43	3,544	22,1	1,594	x	3,363	1,791	2,96	7,42	1,83
Pramen Hoštěc	5	10,35	14,01	14,37	0,505	3,38	34,9	x	3,189	<DL	6,748	9,458	3,704
Vlčí pramen	11	x	18,48	18,56	x	3,6	154	x	0,873	0,834	x	26,7	17,7
Vincentův pramen	14	x	8,71	10,24	x	7,43	2,24	x	0,086	0,076	x	461,1	443,4
U Pístovského mlýna	17	9,587	14,74	13,34	0,399	7,02	22	x	2,872	<DL	5,868	27,69	12,52
Pístovská Kyselka	20	9,698	11,57	11,04	0,639	3,34	133	x	2,776	<DL	13,31	9,01	128
Il-sano	21	x	12,66	9,86	x	8,89	1,96	x	0,602	0,011	x	94,41	122,8

		As			Sr			Ba			Rb		
Pramen	**Označení**	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N
Grünská kyselka	1	x	171	6,408	x	254	120	x	11,82	8,2	5,591	6	5,2
Siardův pramen	2	x	<DL	<DL	x	57,2	60,1	x	24,26	21,83	0,681	1,05	0,73
Číhanské prameniště	3	x	<DL	<DL	x	298	199,2	x	38,7	24,89	6,895	8,9	8,3
Obecní pramen Číhaná	4	x	<DL	<DL	x	509	413	x	18,59	6,52	15,58	15,7	14,9
Pramen Hoštěc	5	x	<DL	<DL	x	625	518	x	223,2	189	6,889	6,9	6,2
Vlčí pramen	11	x	2,998	<DL	x	188	123	x	12,69	7,61	x	40,6	41
Vincentův pramen	14	x	<DL	<DL	x	57,6	59,8	x	64,6	60,95	x	4,4	3
U Pístovského mlýna	17	x	<DL	<DL	x	140	141	x	58,73	38,93	9,681	12,6	12,3
Pístovská Kyselka	20	x	<DL	0,772	x	132	148	x	60,78	42,32	11,53	9,7	9,2
Il-sano	21	x	<DL	<DL	x	100	130	x	50,66	47,75	x	8,5	8,4

		Ag			Cd			Pb			U		
Pramen	**Označení**	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N	2009 - O	2011 - O	2011 - N
Grünská kyselka	1	0,278	22	0,03	x	0,018	380	0,502	3,7	268	0,131	0,05	0,03
Siardův pramen	2	<DL	24,3	0,1	x	0,26	3	0,523	4,6	1,6	0,112	0,13	<DL
Číhanské prameniště	3	<DL	21,9	21	x	0,024	7	1,234	3,8	1,4	0,22	0,156	0,125
Obecní pramen Číhaná	4	<DL	20	0,02	x	0,03	894	0,098	3,9	618	0,103	0,01	0,001
Pramen Hoštěc	5	<DL	28	19	x	0,02	0,004	2,074	3,4	0,9	0,12	0,016	0,013
Vlčí pramen	11	x	20	39	x	0,022	<DL	x	4,3	25	x	0,018	0,005
Vincentův pramen	14	x	22	40	x	0,568	0,57	x	13,9	6	x	0,173	0,056
U Pístovského mlýna	17	<DL	7,3	0,03	x	0,041	0,01	0,294	56	3	0,104	0,081	0,047
Pístovská Kyselka	20	<DL	26	4	x	36	4	0,238	4,4	10	0,163	0,025	0,002
Il-sano	21	x	1,16	0,05	x	0,208	0,211	x	35	<DL	x	0,122	0,017

Příloha V Tabulka s obsahy hlavních aniontů ve vodách za roky 2009 a 2011, měřeno pomocí HPLC, obsahy v $mg.l^{-1}$

		F^-		Cl^-		Br^-		SO_4^-		NO_3^-		PO_4^-	
Pramen	**Označení**	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011	2009	2011
Grünská kyselka	1	1,088	0,28	2,812	4,59	<DL	<DL	18,638	23,69	15,33	16,90	<DL	<DL
Siardův pramen	2	1,009	<0,2	3,605	2,65	<DL	<DL	34,396	37,27	6,524	5,93	<DL	<DL
Číhanské prameniště	3	1,173	0,28	35,849	44,73	<DL	<DL	81,655	114,28	6,15	8,79	<DL	<DL
Obecní pramen Číhaná	4	1,328	0,35	143,526	143,26	<DL	<DL	469,392	464,32	17,744	23,56	<DL	<DL
Pramen Hoštěc	5	1,206	0,30	3,369	3,72	<DL	<DL	15,851	17,51	14,4	17,08	<DL	<DL
Vlčí pramen	11	x	0,32	x	83,58	x	<DL	x	301,75	x	9,37	x	<DL
Vincentův pramen	14	x	0,27	x	1,54	x	<DL	x	11,38	x	0,82	x	<DL
U Pístovského mlýna	17	1,887	0,41	8,009	8,96	<DL	<DL	27,037	18,83	7,945	12,36	<DL	<DL
Pístovská Kyselka	20	1,032	0,24	2,747	4,65	<DL	<DL	10,1	12,14	6,141	7,80	<DL	<DL
Il-sano	21	x	0,40	x	19,47	x	<DL	x	59,83	x	<DL	x	<DL