

**Geologický ústav Akademie věd České republiky, v.v.i
Rozvojová 269, 165 00 Praha 6**

**Souhrnné zpracování geochemických a mineralogických dat
z karbonátových konkrecí a
pevných karbonátových poloh
v lomu Bílina**

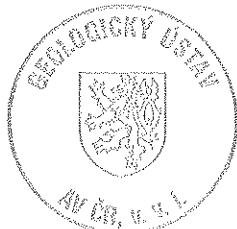
*Praha
říjen 2007*

Geologický ústav Akademie věd České republiky, v.v.i.
Rozvojová 269, 165 00 Praha-Lysolaje

Souhrnné zpracování geochemických a mineralogických dat z karbonátových konkrecí a pevných karbonátových poloh v lomu Bílina

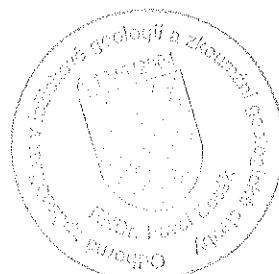
Václav Cílek

RNDr. Václav Cílek, CSc.
Ředitel GLÚ AV ČR



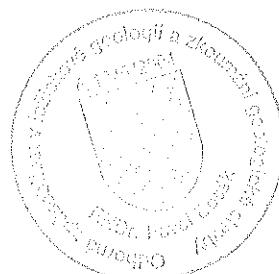
Karel Žák

RNDr Karel Žák, CSc.
Hlavní řešitel



Pavel Bosák

Prof. RNDr. Pavel Bosák, DrSc.



Pavel Bosák. Osvědčení o odborné způsobilosti č. 1845/2004 projektovat, provádět a vyhodnocovat geologické práce v oborech ložisková geologie a zkoumání geologické stavby podle zákona č. 62/1988 Sb. ve znění pozdějších předpisů a vyhlášky MŽP č. 206/2001Sb.

Geologický ústav Akademie věd České republiky, v.v.i.
Rozvojová 269
165 00 Praha 6-Lysolaje

Odběratel: **Severočeské doly a.s.**
Doly Bílina
ul. 5. května 213
418 29 Bílina

Souhrnné zpracování geochemických a mineralogických dat z karbonátových konkrecí a pevných karbonátových poloh v lomu Bílina

Zprávu připravil:
RNDr. Karel Žák, CSc.

Anotace:

Zpráva shrnuje data o geochemii a mineralogii výskytů karbonátů v miocenní sedimentární výplni mostecké pánve s hlavním zaměřením na prostor lomu Bílina. Těžištěm zprávy je nové posouzení jednotlivých typů karbonátů z hlediska prostředí a podmínek jejich vzniku. Tato interpretace je založena na morfologii a vnitřní struktuře akumulací karbonátů, jejich mineralogickém složení, prvkovém chemizmu a zejména na izotopovém složení uhlíku a kyslíku karbonátů. Jednotlivé typy akumulací karbonátů byly přiřazeny k sukcesi sedimentačních, diagenetických a epigenetických procesů. Poznání vzniku karbonátových konkrecí a poloh rozšiřuje základní znalosti o sedimentární výplni mostecké pánve. Protože velké konkrece a karbonátem zpevněné polohy v některých případech představují komplikaci v těžbě, má porozumění zákonitostem jejich vzniku i značný praktický význam.

Poděkování

Tato zpráva by nemohla vzniknout bez informací a významné technické podpory, kterou autorovi poskytli pracovníci Odboru měřictví a geologie Dolů Bílina (Severočeské doly, a.s.), zejména ing. Karel Mach, Ph.D. Prakticky veškerá terénní data uváděná ve zprávě, jako jsou lokalizace a terénní popisy vzorků, jejich poloha v prostoru, terénní fotodokumentace a podobně byly pro zpracování zprávy poskytnuty pracovníky Odboru měřictví a geologie. Autorství těchto dat je uvedeno u jednotlivých tabulek, fotografií a dalších příloh uvedených ve zprávě. Bez poskytnutí těchto dat by vznik zprávy nebyl možný. Souborné zpracování všech terénních i laboratorních dat, které je hlavním předmětem této zprávy, bylo částečně podpořeno výzkumným záměrem AV0Z30130516 Geologického ústavu AV ČR, v.v.i.

Seznam některých zkratek a symbolů použitých ve zprávě

- CB souhrnné označení pro všechny typy diagenetických karbonátových těles (Concretional Bodies)
- $\delta^{13}\text{C}$ izotopové složení uhlíku udané v ‰ (promile) vztažené k mezinárodnímu standardu PDB podle vztahu:

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{vzorku}} - {}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{PDB}}}{{}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{PDB}}} \times 1000$$

- $\delta^{18}\text{O}$ obdobným způsobem na základě poměrů izotopů ${}^{18}\text{O}$ a ${}^{16}\text{O}$ udané izotopové složení kyslíku vzorku vzhledem ke standardu PDB nebo SMOW oba standardy jsou vztaženy vztahem:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} = 1,03091 \times \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30,91$$

- DIC rozpustěné anorganické formy uhlíku v roztoku (Dissolved Inorganic Carbon), tedy $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$
- DNT Doly Nástup Tušimice
- ϕ porózita vzorku, vyjádřená jako podíl; $\phi = 0,8$ odpovídá objemu pórů 80 %
- OHMG Odbor hlavního měřiče a geologa Dolů Bílina
- OMG Odbor měřictví a geologie Dolů Bílina
- PDB izotopový standard (= mořský karbonát) pro udávání izotopového složení uhlíku a pro udávání izotopového složení kyslíku karbonátů
- SMOW izotopový standard (= mořská voda) užívaný pro udávání izotopového složení kyslíku a vodíku vody
- VČSA Velkolom Československé armády

Obsah	Strana
1. Úvod9
2. Obecný přehled procesů vzniku karbonátových konkrecí a diagenetických karbonátových tmelů v klastických sedimentech10
2.1. Sukcese diagenetických prostředí v klastických sedimentech bohatých organickou hmotou10
2.2. Fázové vztahy v nízkoteplotních systémech $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{FeO}-\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}$12
2.3. Morfologie konkrecí a karbonátových poloh15
2.3.1. Procesy samoorganizace při krystalizaci16
2.3.2. Vztahy vzniku konkrece ke kompakci sedimentu17
2.3.3. Struktury cone-in-cone21
2.3.4. Vznik septárií22
2.4. Využití geochemie stabilních izotopů uhlíku a kyslíku při studiu diagenetických karbonátů23
2.5. Geochemie stabilních izotopů v karbonátech bezodtokých jezer24
3. Výskyt karbonátů v miocenní výplni mostecké pánve26
3.1. Syngenетické karbonáty27
3.2. Diagenetické karbonáty28
3.3. Epigenetické karbonáty32
4. Dosavadní výzkum izotopové geochemie karbonátů v miocenní výplni mostecké pánve33
5. Strategie oděru vzorků35
6. Nová interpretace geochemických a mineralogických dat konkrecí a karbonátových poloh ve výplni mostecké pánve38
6.1. Poznámky k metodice analytických prací diskutovaných v této zprávě38
6.1.1. Analýzy chemismu karbonátů38
6.1.2. Přepočty chemismu karbonátů39
6.1.3. RTG určení minerálů40
6.1.4. Analýzy izotopového složení C a O karbonátů40
6.2. Interpretace chemismu karbonátů41
6.3. Interpretace izotopového složení C a O karbonátů43
6.3.1. Celkový obraz izotopových dat43
6.3.2. Vztah vzniku jednotlivých typů karbonátů k diagenetickým zónám44
6.3.3. Výpočet $\delta^{18}\text{O}$ vody jezera a odhad diagenetických teplot49
6.3.4. Sladkovodní vápence u Tuchořic a Korozluk a jejich porov- nání se syngenetickými karbonáty z mostecké pánve51
7. Stručný souhrn výsledků53
8. Přehled citované literatury55

Seznam příloh

P1. Přehledná tabulka vzorků karbonátů z výplně mostecké pánve analyzovaných na izotopové složení v letech 1999–200765
P2. Chemismy vzorků (nepřepočtené)76
P3. Chemismy karbonátové složky vzorků, přepočtené na 100 %78
P4. Výpočet teoretických původních porózit vzorků80

1. Úvod

V miocenní sedimentární výplni mostecké pánve se karbonáty mnoha genetických typů vyskytují ve velmi nerovnoměrném zastoupení v mnoha stratigrafických úrovních. Nejhojnější výskyt karbonátů je v blízkém nadloží i podloží hlavní uhelné sloje. Těmto výskytům karbonátů byla v minulosti věnována značná pozornost. Jejich výzkum může přispět k poznání paleoprostředí v době sedimentace a podstatně může objasnit procesy diagenetické. Kromě výzkumných otázek má poznání zákonitostí vzniku a výskytu karbonátů i značný praktický význam. Velké konkrece, karbonátem tmelené písčité sedimenty a další typy karbonátem zpevněných hornin mohou představovat výraznou komplikaci při těžbě. Poznání příčinných souvislostí jejich prostorové distribuce v pánevní výplni lze proto využít při exploataci ložiska.

Názory na procesy vzniku a podmínky vzniku jednotlivých typů karbonátů v mostecké pánvi nejsou dosud jednotné. V pánvi dosud nebyla provedena detailní studie, která by integrovala terénní pozorování s detailním petrografickým, mineralogickým a geochemickým výzkumem těchto karbonátů. První důležitou úlohou je odlišení karbonátů primárních, syngenetických, vznikajících již během sedimentace a z hlediska zastoupení naprosto převažujících karbonátů diagenetických, vznikajících až po uložení sedimentu během jeho postupných diagenetických změn. Pro diagenetické typy karbonátů je podstatné porozumět vztahům mezi diagenetickými transformacemi organické hmoty (prouhelňováním) a vznikem karbonátů z oxidovaných uhlíkatých složek uvolňovaných během těchto procesů. Přímá terénní pozorování mohou spolu s petrografickým studiem vyjasnit vztah jednotlivých typů karbonátů v pelitických sedimentech ke kompakci okolních hornin a tím přispět k posouzení diagenetického stadia, ve kterém karbonáty vznikaly. Mineralogie a prvková geochemie karbonátů spojeně s izotopovou geochemií uhlíku a kyslíku v karbonátech jsou základními metodami pro vyčlenění genetických typů karbonátů.

Od roku 1999 byly pracovníky OHMG (dnes OMG) Dolů Bílina postupně zadány poměrně rozsáhlé analytické práce, zaměřené právě na přesnější vyčlenění genetických typů karbonátů a poznání procesů jejich vzniku. Většina těchto analytických prací byla provedena v Laboratořích České geologické služby v Praze na Barrandově. Další podrobná terénní pozorování a měření a laboratorní studia provedli sami pracovníci Dolů Bílina. Dílčí výsledky těchto rozsáhlých prací byly zatím uvedeny jen v nepublikovaných zprávách, jejichž hlavním účelem bylo předat výsledky stanovení (např. Žák a Jačková 2000). Zveřejněno bylo jen dílčí shrnutí některých výsledků ve formě anglicky psaného konferenčního abstraktu (Mach et al. 2001) a stručný česky psaný souhrn (Mach 2003).

Cílem této zprávy je shrnout na jednom místě geochemická data karbonátů v miocenní výplni pánve (s hlavním zaměřením na prostor lomu Bílina) a interpretovat je s využitím současných poznatků geochemie a mineralogie. Výzkumná zpráva, která není nucena ke stručnosti vyjadřování a která není omezena rozsahem jako je tomu u publikovaných článků, je základním informačním médiem, ve kterém lze uvést okolnosti odběru a zpracování vzorků v úplnosti a možné genetické procesy a interpretační alternativy diskutovat v potřebné podrobnosti. Cílem autora bylo, aby zpráva byla srozumitelná i pro pracovníky, jejichž specializací není izotopová a prvková geochemie a mineralogie. Zpráva proto obsahuje i úvodní kapitoly, které některé principy použitých metod stručně vysvětlují. Pro úplnost zpracování jsou do interpretace zahrnuta i všechna další dostupná mineralogická a geochemická data o karbonátových konkrecích a pevných karbonátových polohách ve výplni mostecké pánve i z prostoru mimo lom Bílina.

2. Obecný přehled procesů vzniku karbonátových konkrecí a diagenetických karbonátových tmelů v klastických sedimentech

Pokud jsou klastické sedimenty chudé organickou hmotou i karbonátem, diagenetické procesy jsou v počátečních stadiích procesu charakterizovány zejména kompakcí, snižováním porózity a obsahu póravého roztoru a až při větším ponorzení začnou transformace jílových minerálů a další procesy, které mohou postupně vést až ke vzniku zpevněné horniny. Naopak v prostředích klastických sedimentů bohatých organickou hmotou jsou diagenetické změny (spojené zejména s transformacemi organické hmoty) velmi časné a začínají obvykle již několik milimetrů pod povrchem sedimentu. V důsledku značných změn v redox podmínkách se v takových sedimentech obvykle vyvíjí při jejich pohřívání do hloubky zákonitá sukcese diagenetických zón, charakterizovaných výraznými změnami ve složení póravého roztoru. Tato diagenetické zonalita je dána zejména sukcesí bakteriálních a hlouběji abiotických procesů. V další kapitole je tato sukcese detailněji diskutována. Největší pozornost je v této diskusi věnována tomu, jaké je izotopové složení uhlíku CO_2 produkovaného v jednotlivých diagenetických zónách.

2.1. Sukcese diagenetických prostředí v klastických sedimentech bohatých organickou hmotou

Problematika sukcese biogenních procesů při diagenezi byla vícekrát souborně zpracována. Níže uvedené shrnutí se opírá zejména o klasickou práci Irwina et al. (1977) a přehled, který publikoval Longstaffe (1987).

Důležitým faktorem pro počáteční stadia procesů probíhajících v čerstvě uložených klastických sedimentech bohatých organickou hmotou je poloha rozhraní mezi oxidační oblastí, kde se vyskytuje volný rozpustěný kyslík ve vodě, a oblastí redukční. Tato redox hranice může být u stratifikovaných jezer nebo moří v rámci vodního sloupce nad povrchem sedimentu, v mělkovodních prostředích je často blízko povrchu sedimentu a v některých případech může být i uvnitř sedimentu v určité hloubce pod jeho povrchem.

Oxidační oblast uvnitř sedimentu, kde je přítomný volný kyslík rozpustěný ve vodě, je obvykle málo mocná a u jemnozrnných jílovitých nebo prachových sedimentů může představovat jen několik milimetrů nebo první centimetry pod povrchem dna, v závislosti na porózitě. Dominantním procesem v této zóně je bakteriální oxidace organické hmoty, která vede ke vzniku CO_2 s izotopovým složením uhlíku poměrně blízkým zdrojové organické hmotě. Pokud je organická hmota založena hlavně na rostlinách s tzv. Calvinovým fotosyntetickým cyklem C3 (resp. živočišnou složkou, která se rostlinami typu C3 živí) bývá hodnota $\delta^{13}\text{C}$ CO_2 produkovaného v zóně bakteriální oxidace organické hmoty mezi -20 až -30 ‰ PDB (k základům izotopové geochemie lehkých prvků a užívané terminologii a symbolice viz v česky psané literatuře například skripta Hladíkové 1988). V konkrétních podmínkách mostecké pánve je průměrná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ uhlí -26,0 ‰ PDB (průměr ze 113 stanovení ze dvou profilů hlavní slojí, celkem 117 vzorků, analyzováno pro Doly Bílina v České geologické službě v roce 1999).

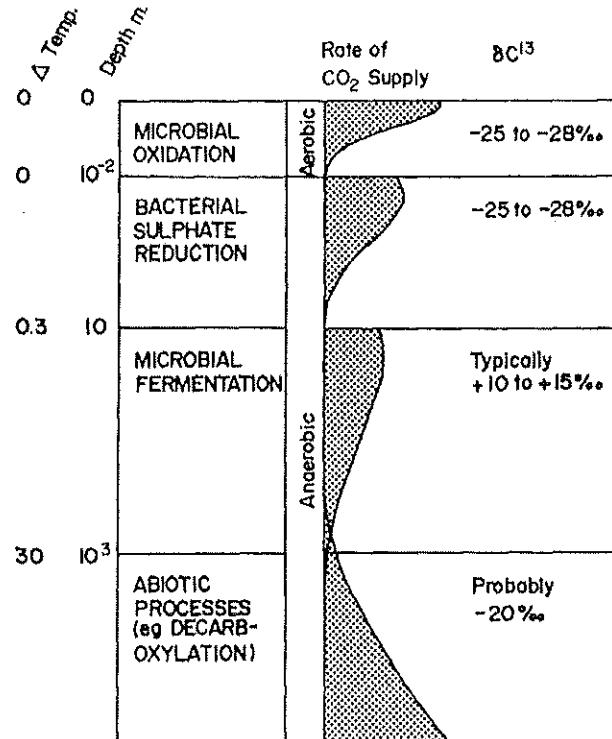
Pod málo mocnou (případně absentující) zónou bakteriální oxidace organické hmoty nastupuje směrem dále do hloubky zóna bakteriální redukce rozpustěného sulfátu póravých vod. V této zóně již není volný kyslík a sulfát-redukující bakterie získávají kyslík na oxidaci organické hmoty ze sulfátového iontu, který redukuje na sulfidickou síru. Redukovaná síra může být při dostupnosti železa uložena ve formě pev-

ných sulfidů. Mocnost zóny bakteriální redukce sulfátu může být značně proměnlivá, od několika centimetrů až do 10 metrů (někdy i hlouběji), v závislosti na porozitě sedimentu, obsahu sulfátu v půrových vodách a otevřenosti nebo uzavřenosti celého systému pro doplňování sulfátu z nadloží difusí.

Ve větší hloubce než je zóna bakteriální redukce sulfátu se nachází zóna bakteriální methanogeneze nazývaná také někdy zónou bakteriální fermentace (nebo jen zóna fermentace). Základní biochemické předpoklady pro rozvoj bakteriální methanogeneze jsou přítomnost rozpustěného CO_2 a absence jak rozpustěného sulfátu tak i volného kyslíku (Claypool a Kaplan 1974). Pokud se má v této zóně srážet siderit, je navíc zapotřebí dostatečně vysoké pH a tedy dostatečná aktivita bikarbonátových iontů (HCO_3^-) a současně musí být koncentrace rozpustěné redukované (sulfidické) síry extrémně nízká, jinak by docházelo přednostně ke vzniku sulfidů železa. Sideritové konkrece se tedy často začnou tvořit právě v okamžiku, kdy už je koncentrace sulfátu dostatečně nízká a započne methanogeneze. Při činnosti methanogenních bakterií dochází k výběc největší známé izotopové frakcionaci v celém cyklu uhlíku (Rosenfeld a Silverman 1959). Rozdíl v hodnotě $\delta^{13}\text{C}$ methanu a CO_2 se může blížit až ke 100 ‰. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ karbonátů vytvářených v zóně bakteriální methanogeneze mohou dosahovat až k +25 ‰ PDB. Hloubkově může zóna methanogeneze začínat již několik centimetrů pod povrchem sedimentu a může zasahovat (podle teplotního toku) až do hloubky zhruba jednoho kilometru. Bakterie sice přežívají, ale postupně přestávají efektivně pracovat, pokud se teplota začne zvyšovat nad 50 °C.

Ve větších hloubkách a za vyšších teplot nastupuje již abiogenní zóna termální dekarboxylace, tedy termálního štěpení organické hmoty. Izotopové složení CO_2 produkovaného v této zóně je obvykle okolo hodnoty -20 ‰ (pokud je zdrojem běžná organická hmota z cyklu C3).

Schématicky jsou tyto diagenetické zóny znázorněny na obrázku 1.



Obr. 1. Zdroje a izotopové složení diagenetického CO_2 v jednotlivých hloubkově závislých diagenetických zónách. Podle Irwina et al. (1977).

2.2. Fázové vztahy v nízkoteplotních systémech CaO-MgO-FeO-CO₂-H₂O

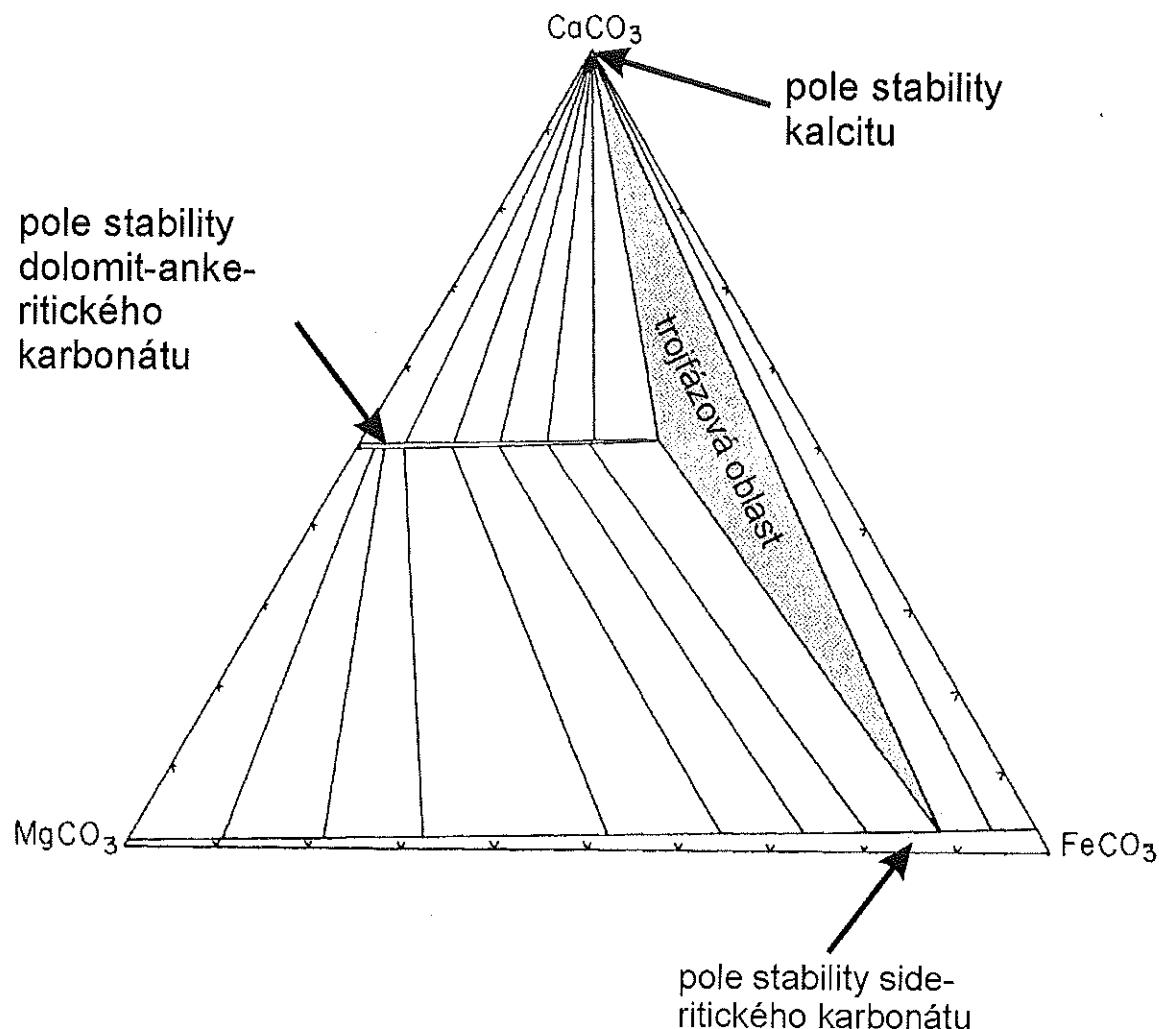
V této zprávě jsou pro jednoznačnost textu termíny ankerit – CaFe(CO₃)₂, dolomit – CaMg(CO₃)₂, siderit – FeCO₃ a magnezit – MgCO₃ užívány k označení čistých železnatých a hořečnatých koncových členů dolomit-ankeritových a magnezit-sideritových pevných roztoků. Pro dolomit-ankeritové pevné roztoky je užíváno označení dolomit-ankeritický karbonát, pro magnezit-sideritové pevné roztoky označení magnezit-sideritický karbonát, nebo pro členy této řady svým složením blízké koncovému členu sideritu označení sideritický karbonát. Současně je třeba poznamenat, že železnatý koncový člen dolomit-ankeritového pevného roztoku, tedy čistý ankerit se složením CaFe(CO₃)₂ dosud nebyl v přírodě nalezen ani nebyl syntetizován v laboratoři (Reeder 1983). Poměrně časté užívání vzorce CaFe(CO₃)₂ pro přírodní ankerit je tedy chybné, fakticky se ve všech případech jedná o železem (a manganem) do různé míry obohacený karbonát dolomitové skupiny a mělo by se pro něj užívat vzorce Ca(Fe,Mg,Mn)(CO₃)₂. Hypotetický čistý ankerit CaFe(CO₃)₂ je ale užitečný koncový člen pro termodynamické modelování a vyjádření v diagramech. Strukturní důvody pro tuto omezenou rozpustnost železa v dolomit-ankeritovém pevném roztoku nebyly přesně zjištěny (Reeder a Dollase 1989). Chai a Navrotsky (1996) neexistenci uspořádaného CaFe(CO₃)₂ přičítají rozdílům v entalpii tvorby jednotlivých karbonátů. V běžné mineralogické a provozní praxi se členy dolomit-ankeritových pevných roztoků obvykle označují jako dolomit pokud mají složení blízké CaMg(CO₃)₂, jako Fe-dolomit pokud je v nich Fe podstatně zastoupeno ale současně je Mg více než Fe, a jako ankerit pokud je Fe více než Mg.

V diagenetických prostředích je výskyt Ca-Mg-Fe karbonátů běžný. Bohužel dat o fázových vztazích v nízkoteplotních (pod 250 °C) ternárních soustavách CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃ je málo. Většina termodynamických modelů byla vytvořena buď pro binární systémy, nebo byly experimenty realizovány při teplotách nad 250 °C a při tlacích vyšších, než je běžné v připovrchových podmínkách. Nejvíce experimentální práce bylo provedeno na systémech CaCO₃-MgCO₃, MgCO₃-FeCO₃, CaCO₃-FeCO₃, CaCO₃-MnCO₃ a CaCO₃-SrCO₃ (viz přehled v práci Woodse a Garrelse 1992).

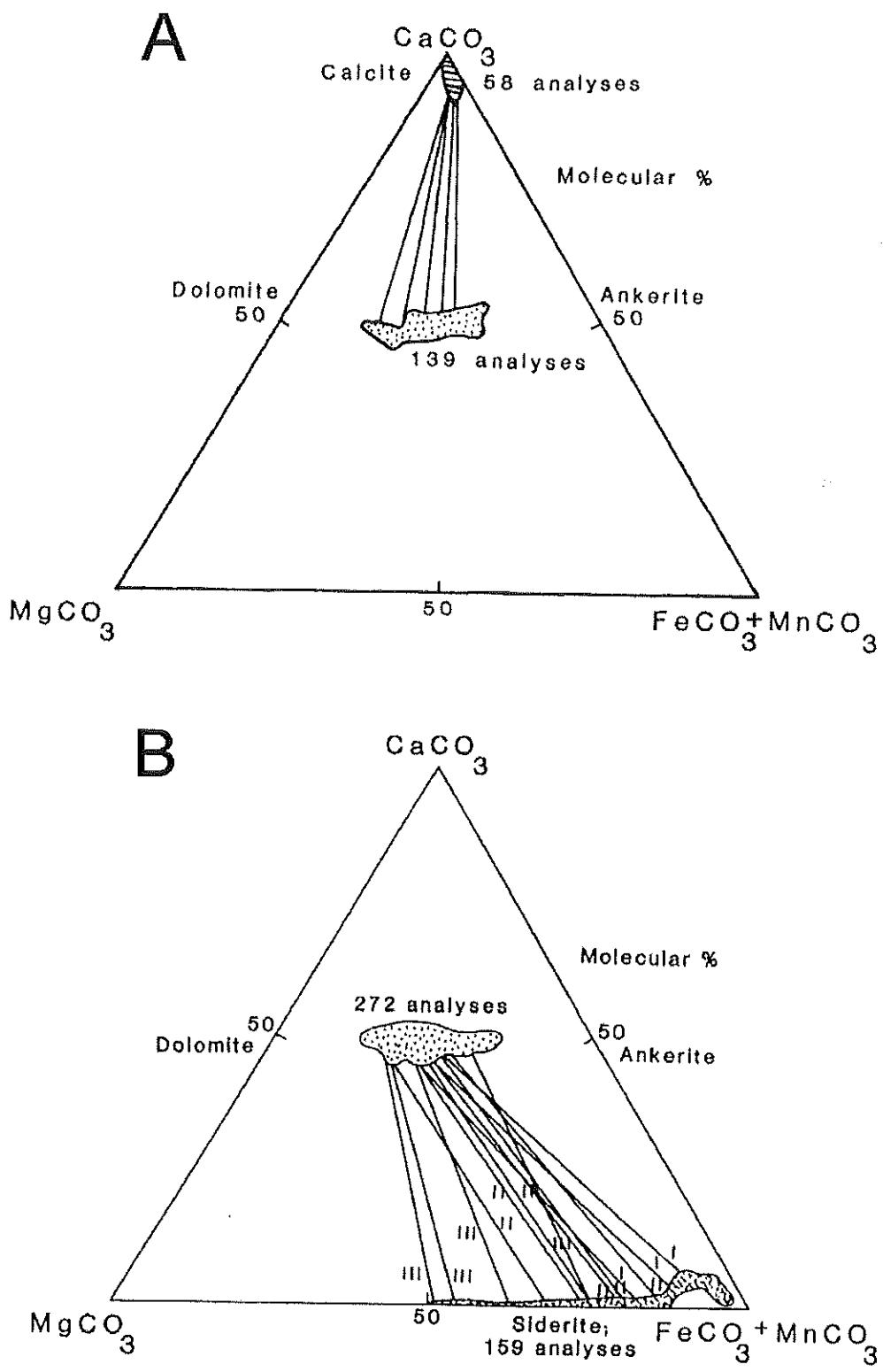
Pokud mají být přehledně uvedeny některé důležité práce zachycují vývoj názorů na tuto problematiku, tak data pro vysokoteplotní oblast lze nalézt v pracích Harkera a Turtleho (1955), Grafa a Goldsmitha (1955), Goldsmitha a Grafa (1957, 1958), Goldsmitha a Hearda (1961), Goldsmitha et al. (1962), Rosenberga (1963), Decapitanioho a Peterse (1981), Goldsmitha (1983), Fanelliho et al. (1986), Capobianca a Navrotskyho (1987) a Anovitze a Esseneho (1987). Z těchto prací v oblasti vysokoteplotní oblasti je významná právě přehledná práce Anovitze a Esseneho (1987), která zhodnotila všechna dřívější experimentální data a chemismy přirodně se vyskytujících karbonátů. Na základě těchto dat Anovitz a Essene (1987) odvodili nejpravděpodobnější ternární diagramy pro systém CaCO₃-MgCO₃-FeCO₃ pro teploty 250, 400, 550 a 700 °C. Ternární diagram pro teplotu 250 °C z této práce je uveden na obrázku 2.

V oblasti nízkých teplot publikovali studie pevných roztoků pro Ca-Mg karbonátu například Busenberg a Plummer (1989), Mucci (1986, 1987), Bischoff et al. (1987), Howson et al. (1987) a Rosenberg (1987). Pro Ca-Mn karbonáty lze uvést studie Fubiniho a Stonea (1983), Middleburga et al. (1987), Pingatoreho et al. (1988), Mucciho (1988) a Jakobsena a Postmy (1989). Experimentálních dat v nízkoteplotní oblasti je však málo (např. Ricketts 1980). Kompilaci dat o složení karbonátů systému Ca-Fe-Mg-Mn z přirodních prostředí publikoval Essene (1983). Detailní studii vztahů mezi složením roztoků a složením výsledných pevných karbonátů pro nízkoteplotní oblast

publikovali Woods a Garrels (1992). Typický příklady koexistujících minerálních fází kalcitu + dolomit-ankeritického karbonátu a dolomit-ankeritického + sideritického karbonátu v relativně nízkoteplotní oblasti z práce Kleina a Goleho (1981) jsou uvedeny na obrázku 3.



Obr. 2. Termodynamicky vypočtený fázový diagram (v molárních procentech) pro systém $\text{CaCO}_3\text{--MgCO}_3\text{--FeCO}_3$ a teplotu $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ podle Anovitze a Esseneho (1987). Oblast stability kalcitu je velmi malá a nachází se v tomto grafu jen velmi těsně u vrcholu CaCO_3 . Rovnovážné pevné roztoky dolomitu a ankeritu leží v úzké oblasti grafu na úrovni obsahu 50 % kalcitové složky. Tato úzká oblast stability dolomit-ankeritových pevných roztoků zasahuje jen po necelých 70 % ankeritové složky. Oblast podél spodní hrany trojúhelníka odpovídá úplné mísitelnosti mezi magnezitem a sideritem, přitom rozpustnost CaCO_3 směrem k sideritovému vrcholu mírně stoupá a dosahuje prvních procent. Přímé čáry spojující pole stability jednotlivých minerálů spojují dvě fáze v rovnováze. Oblast grafu odpovídající existenci tří fází je tečkaná.



Obr.

Obr. 3. Složení karbonátů ze dvou částí nemetamorfovaného proterozoického souvrství Marra Mamba z Austrálie podle Kleina a Goleho (1981) v molárních procentech. Část A: svrchní část souvrství, kde se nacházejí páry dolomit-ankeritického karbonátu a kalcitu. Odpovídající si fáze z jednoho vzorku jsou spojeny přímkami. Část B: spodní část souvrství, kde se vyskytují páry dolomit-ankeritického karbonátu a sideritického karbonátu. Spojovací linie, které spojují analyzované páry, jsou podle sklonu rozděleny do tří skupin označených I, II, a III.

Jak experimentální data a termodynamické výpočty tak i data o složení karbonátů z přírodních prostředí ukazují, že v nízkoteplotní oblasti dochází k úplnému míšení mezi $MgCO_3$ a $FeCO_3$ i mezi $MnCO_3$ a $FeCO_3$ v celém rozsahu složení. Naopak bylo zjištěno, že pevný roztok mezi dolomitem $CaMg(CO_3)_2$ a ankeritem $CaFe(CO_3)_2$ ne-pokrývá celý rozsah složení a že železem velmi bohaté (= hořčíkem chudé) členy se v přírodě nevyskytují, stejně jako schází samotný koncový člen, čistý uspořádaný ankerit. Woods a Garrels (1992) uvádějí, že míšení mezi dolomitem a ankeritem je v nízkoteplotní oblasti úplné až asi do 70 % složky $CaFe(CO_3)_2$.

Je však třeba poznamenat, že v oblasti nízkých teplot se běžně mohou vyskytovat karbonátové fáze, které jsou metastabilní, tedy jejich složení padá mimo pole stability vyznačená na obrázku 2 (viz např. Rosenberg 1987).

V diagenetických prostředích je časté, že složení póravých vod a mineralogické složení jak jílových tak i vznikajících karbonátových minerálů je vzájemně ovlivňováno. Výměna kationtů během interakce pevných fází a póravého roztoku tak ovlivňuje jak složení pevných fází tak i aktivitu jednotlivých kationtů v roztoku. Jako příklad, kdy je složení roztoku (poměr aktivit Ca^{2+} a Mg^{2+}) kontrolované rovnováhou s párem kalcit-neuspořádaný dolomit, lze uvést studii Heyonga a Capuana (2001) z prostředí miocenních až oligocenních klastik v Mexickém zálivu.

2.3. Morfologie konkrecí a karbonátových poloh

Karbonátové konkrece a další typy akumulace karbonátů, vzniklé v klastických sedimentech po uložení sedimentu během diagenetických procesů, představují velmi zvláštní typ geologických objektů. Geochemici často využívají data z těchto objektů pro interpretaci vývoje diagenetických prostředí, přitom ale samotné procesy vzniku těchto objektů, tedy porozumění tomu, proč mají tyto sekundární akumulace karbonátů v daném prostředí určitý tvar a určitou vnitřní stavbu, je dosud nedokonalé. Práce zabývající se touto tématikou jsou časté ale zřídka dospějí k jednoznačným závěrům. Velkým problémem je časté míchání klasifikací popisných, založených na morfologii těchto těles, s klasifikacemi genetickými, které se snaží vznik těchto akumulací karbonátů přičlenit k určité diagenetické zóně a hloubce vzniku. Klasifikace genetické mohou mít velmi výrazný subjektivní prvek a mnohé termíny (např. termíny syngenetický-diagenetický-epigenetický nebo anglické termíny coplaccive-replacive-displacive) jsou chápány různými pracovníky částečně odlišně, což vede k narůstání chaosu v těchto klasifikacích. Níže uvedený rozbor morfologie těchto těles vychází převážnou měrou ze dvou přehledných prací, monografického zpracování Sellése-Martíneze (1996) a novější práce Seilachera (2001), doplněný o další citacní odkazy a některá přímá pozorování a názory autora zprávy. Ve shodě se Sellésem-Martínezem (1996) je ve zprávě někdy k souhrnnému označení všech typů sekundárních karbonátů vzniklých po uložení v klastických sedimentech užito označení konkrecionální tělesa (Concretionary Bodies – CB).

Hlavní obtíže při studiu těchto objektů jsou dvojího druhu. Jednak naprostá většina CB má velmi dlouhodobý vývoj, který může začínat nehluboko pod povrchem čerstvého sedimentu a který může končit krystalizací minerálů v septáriových dutinách v pohřbení do stovek nebo tisíců metrů. Pro poznání procesů vzniku jediné konkrece je proto obvykle nezbytné vynaložit značný objem analytických prací. Druhým problémem je fakt, že v klastických sekvencích prodélávajících kompakci běžně dochází ke vzniku těsnících horizontů, které zabraňují normálnímu úniku vod vytačovaných při kompakci. Vznikají tak určité oblasti, které jsou charakterizovány tlakem roztoků vyšším, než je tlak hydrostatický v dané hloubce. V těchto místech může být kompakce výrazně retardována (overpressured/undercompacted zones). Přetlak poro-

vých roztoků, pokud unikají z hlubších částí sekvence a hromadí se pod těsnícím horizontem může být dokonce vyšší než je tlak litostatický v dané hloubce. Potom může docházet k tomu, že tlak těchto roztoků nadzdvihne nadloží a vytváří tak prostor pro růst některých typů karbonátových těles. U řady konkrecí a dalších typů karbonátových těles tedy bohužel v některých případech nejde použít jejich objemového poměru klastická složka/karbonátová složka k odhadu hloubky jejich vzniku. Nadále tedy alespoň částečně zůstává v platnosti dáný výrok Cliftona (1957), že vznik řady konkrecí je geologickou hádankou.

2.3.1. Procesy samoorganizace při krystalizaci

Při krystalizaci sekundárních minerálů v pôrech uloženého klastického sedimentu velmi často (u sekundárních minerálů železa, mangantu nebo u karbonátů dokonce téměř vždycky) dojde k tomu, že vznikající precipitát není rozložen v pôrech sedimentu rovnomořně a že dochází k určité samovolné organizaci krystalizující složky. Tyto jevy mohou někdy upomínat na biologické struktury, jejich původ je však s největší pravděpodobností ryze anorganický a je dán fyzikálně-chemickými gradienty, osmotickými jevy, zákonitostmi krystalizačních procesů a zřejmě i řadou dalších, málo poznaných vlivů. Důležité je, že tyto procesy probíhají mimořádně pomalu, mnohdy až v řádu stovek tisíc nebo milionů let.

Jako dva nejlépe známé příklady samoorganizace při krystalizaci lze uvést dendrity (dendritické struktury, často upomínající na biologické tvary mechurostů; dendrity jsou časté na vrstevních plochách a puklinách) a Liesegangovy kruhy (obvykle pravidelně uspořádané koncentrické zóny v sedimentu obohacené krystalizujícím minerálem, obvykle nápadné a barevně odlišné, viz obrázek 4).

Zatímco dendrity se vytváří obvykle jen na diskrétních plochách, Liesegangovy kruhy prostupují objemem sedimentu trojrozměrně. Pravděpodobnou příčinou vzniku dendritů je ochuzení oblasti mezi jednotlivými výběžky o určitý iont. Vrchol roste preferenčně do nového prostoru, který je tímto iontem dosud bohatý. Podle Seilachera (2001) tedy ochuzení o ionty kolem výběžků může fungovat na podobném obecném principu jako zpětná eroze při vývoji říční sítě: vývoj výběžků se zastaví, když se zdrojové oblasti mezi nimi stanou příliš malými. Liesegangovy kruhy jsou na rozdíl od toho obvykle uspořádány koncentricky v podobných vzdálenostech od sebe. Jednotlivé kruhy se tvarom podobají na fouknutém balónku. Seilacher (2001) považuje za klíčový morfogenetický element Liesegangových kruhů jakousi elastickou zónu s rozdílem aktivit daného iontu na její jedné a druhé straně, související s osmotickým tlakem. Jednotlivé zóny Liesegangových kruhů by potom měly odpovídat dřívější poloze zóny („membrány“) mezi dvěma roztoky při rytmickém srážení.

Liesegangovy kruhy mohou posloužit k pochopení vzniku konkrecí a dalších diagenetických těles konkrecionálního typu, které jsou v naprosté převaze koncentrické nebo ploše diskovité stavby (Coleman a Raiswell 1995). Fakticky jsou konkrece také příkladem samoorganizace při krystalizaci, kdy se v sedimentu (obvykle s vysokou porózitou) zóna krystalizace obvykle postupně rozšiřuje z centra.

Dalšími z příkladů samoorganizace při krystalizaci je vznik uspořádaných struktur krystalů karbonátu nazývaných struktury „cone-in-cone“ a s nimi související struktury paralelně uspořádaných silně protažených (až vláknitých) krystalů, označované jako „beef calcite“. Tyto termíny dosud nemají ustálené české ekvivalenty, proto nejsou v textu zprávy překládány.



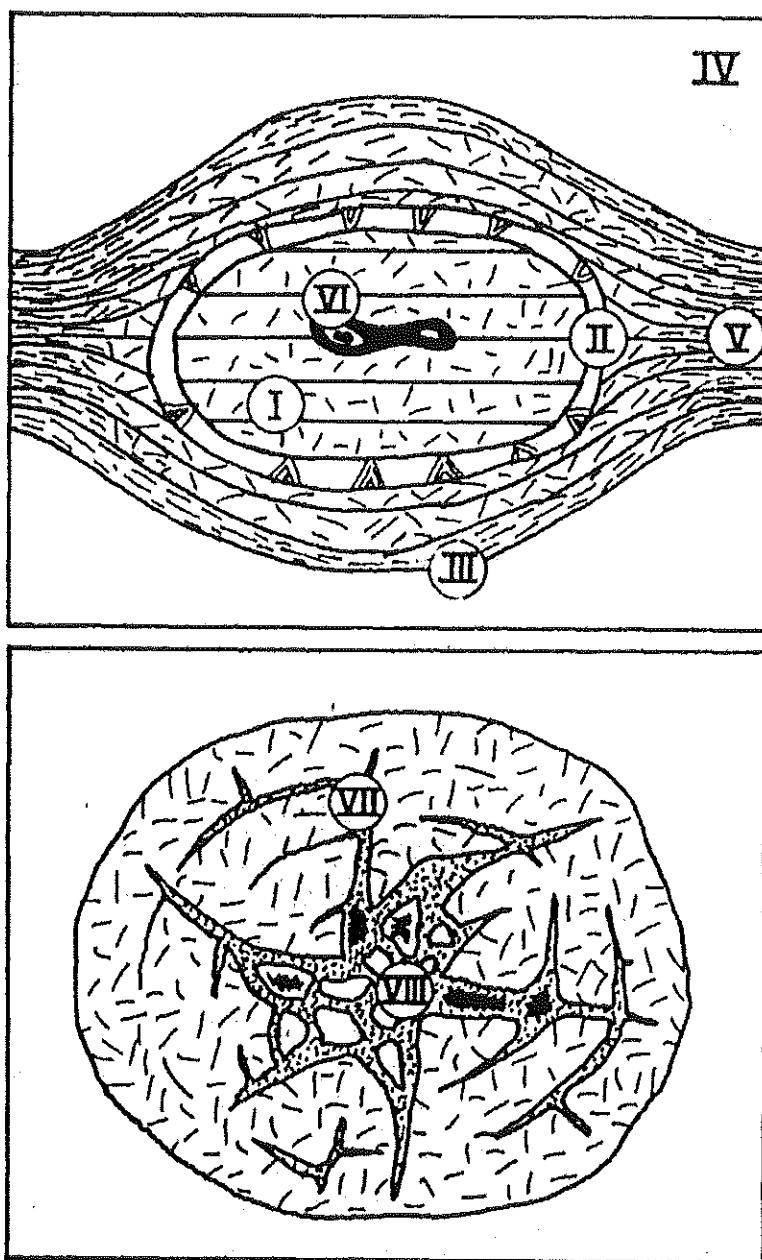
Obr. 4. Liesegangovy kruhy v terciérním písku na lokalitě Újezd nad Zbečnem (bývalý okres Rakovník). Foto O. Jäger.

2.3.2. Vztahy vzniku konkrece ke kompakci sedimentu

Zmenšování objemu čerstvých sedimentů bývá obecně označováno jako kompakce (Petránek 1963). Kromě zmenšení objemu a tedy i mocnosti sedimentů se projevuje také poklesem porózity a poklesem obsahu vody v sedimentu. Pokud má být tato obecná problematika diskutována na základě česky psané literatury a v konkrétních podmínkách mostecké pánve, lze uvést například práci Hurníka (1972). Podle tohoto autora je mírou kompakce koeficient sednutí a ten je kromě specifických diagenetických fyzikálně-chemických procesů zejména funkcí hmotnosti nadloží a času, po které zatížení působí. Význam má samozřejmě i teplota, která urychluje diagenetické přeměny jak organické hmoty tak i rekrytizace minerálů, a která snižuje viskozitu vody.

Konkrece (nebo jednotlivé jejich zóny) a karbonátem zpevněné polohy (souhrnně CB) je možno třídit podle mnoha popisných nebo genetických kritérií. Základní třídění podle tvaru umožňuje vyčlenit tvary nepravidelné, hroznovité, sférické (kulovité), elipsovité, čočkovité, tabulární (deskovité) a podobně. Podle vztahu k hostitelskému sedimentu je možné CB třídit na parasedimentární (CB vzniklo mimo sediment a dostalo se do něj již "hotové"), synsedimentární (CB vzniká na povrchu sedimentu), prekompakční (CB vzniká před zřetelnou kompakcí sedimentu), synkompakční nebo postkompakční. Tělesa spíše izometrická, tedy kulovitých čočkovitých, hroznovitých nebo nepravidelných tvarů je možno dále třídit na nodule a konkrece. Rozdíl mezi těmito dvěma kategoriemi spočívá v obsahu hostitelského sedimentu. Zatímco nodu-

le je zcela bez hostitelského sedimentu (tedy u nodulí v klastických horninách bez klastické složky) konkrece při svém vzniku pravidelně určitý podíl z hostitelské horniny zahrne a v klastických sedimentech tedy vždy obsahuje klastickou složku. Na obrázku 5. jsou znázorněny běžné morfologické charakteristiky typických konkrecí.



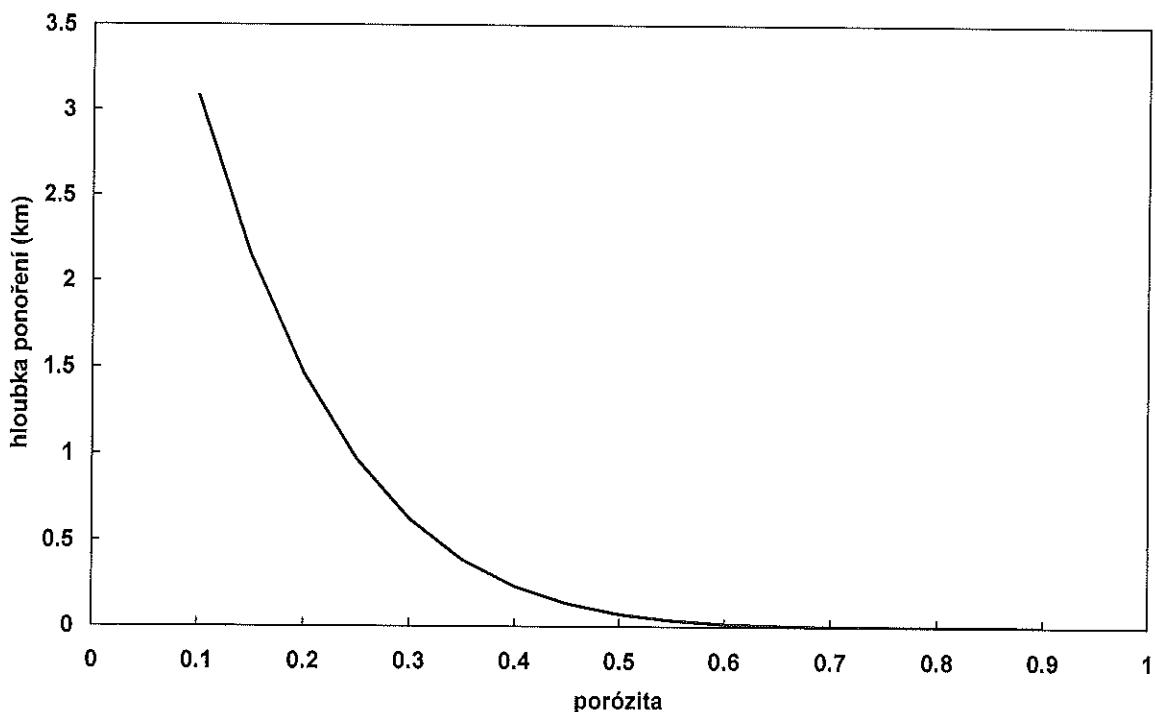
Obr. 5. Typické konkrece se znázorněním většiny jejich běžných morfologických prvků. Podle Sellése-Martíneze (1996), upraveno.

I – hlavní tělo konkrece s reliktem původní předkompakční vrstevnatosti; II – krystallický lem se strukturou cone-in-cone; III – vnější lem, který zaznamenal kompakční vrstevnatost; IV – oblast kolem konkrece s paralelní vrstevnatostí (neznázorněno); V – "mandlovitě" uspořádaná vrstevnatost; VI – fosílie bez kompakce; VII – septáriové trhliny s pozdní minerální výplní; VIII – prázdné prostory uvnitř septáriových trhlin s drúzovými minerály.

Pokud CB nevznikají v zónách charakterizovaných přetlakem pórového roztoku a retardovanou kompakcí (overpressured-undercompacted zones), objemový poměr klastické složky a karbonátu v nich by mělo být možné použít k odhadu hloubky jejich vzniku. Proporce karbonátu ku klastické složce může být až 9:1, což indikuje koncrece vznikající prakticky současně se vznikem sedimentu. Naopak hlouběji vznikající konkrece (nebo jejich zóny) mají poměr karbonátu a klastické složky nižší. Baldwin a Butler (1985) v přehledné práci odvodili pro jílovité sedimenty vztah

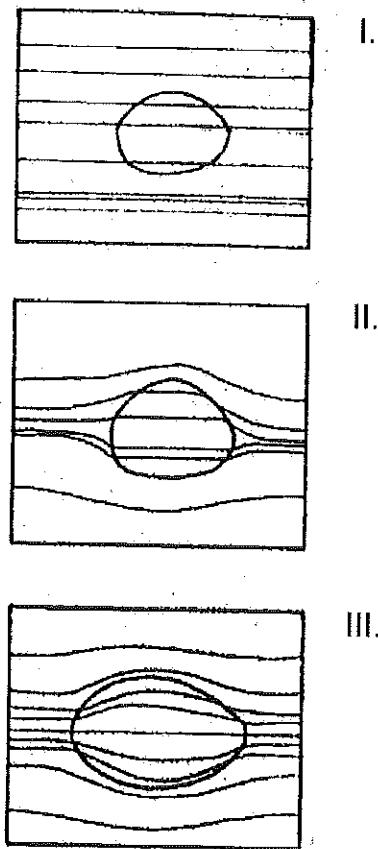
$$\text{hloubka pohřbení (v km)} = 6,02 * (1-\phi)^{6,35}$$

kde ϕ je porózita (vyjádřená jako podíl). Hodnoty porózity vyšší než 0,8 (tedy 80 %) běžné v raných centrech sideritových konkrecí dávají podle tohoto vzorce hloubku ponoření méně než jeden metr. Tento vzorec ovšem nebude v úvahu možnost existence oblastí s přetlakem pórového roztoku a zpozděnou kompakcí. Četné další možnosti, proč může být zachována porózita vyšší, než by odpovídalo dané hloubce pohřbení uvádí přehled Raiswella a Fishera (2000). Grafické znázornění tradičního vzorce Baldwina a Butlera (1985) je na obrázku 6.



Obr. 6. Závislost kompakce jílových sedimentů na hloubce pohřbení. Podle vzorce Baldwina a Butlera (1985).

Velmi užitečným nástrojem, tradičně užívaným v publikacích, je vztah vrstevnatosti uvnitř konkrece a vně od ní. Nejčastější případy jsou těchto vztahů jsou tři a jsou znázorněny v obrázku 7.



Obr. 7. Geometrie vrstevnatosti vně a uvnitř konkrece, upraveno podle Sellés-Martínez (1996). I – primární vrstevnatost prostupuje konkrecí a není nijak deformována, po vzniku konkrece již nedošlo k žádné kompakci okolního sedimentu, takto vypadají pozdní konkrece; II – uvnitř konkrece je rovnoběžná vrstevnatost, vrstevnatost okolního sedimentu konkreci obaluje, ke kompakci došlo po vzniku konkrece, takto vypadají velmi ranné konkrece; III – "mandlovitě" uspořádaná vrstevnatost uvnitř konkrece a vrstevnatost okolního sedimentu konkreci částečně obaluje, konkrece se postupně vyvíjela během kompakce, toto je zřejmě nejčastější případ.

Kromě kompakce může geometrie konkrecí odrážet dřívější propustnost sedimentu v době jejich vzniku. V izotropních sedimentech jako je třeba čerstvý nestlačený prachovitý jíl s vysokou porózitou konkrece narůstají sféricky. Jak postupně dochází ke kompakci sedimentu je propustnost redukována nejprve zejména ve vertikálním směru a konkrece rostou do podoby plochých elipsoidů. V případě velmi pomalé sedimentace se mohou vyvinout tvary podoby bochníku chleba, tedy konkrece s plohou spodní stranou a více vypuklé směrem do nadloží. jak již bylo uvedeno výše, pokud konkrece roste během výrazné kompakce, vzniká čočkovité těleso, ve kterém se původně paralelní laminace sbližuje k okrajům konkrece uvnitř karbonatizované části.

Některé práce (například Fisher et al. 1998) upozornily na to, že některé typy raných konkrecí mohou růst v celém objemu současně a že tedy nemusejí mít typickou koncentricky narůstající stavbu.

V konkrétních podmínkách mostecké pánve je prací, které se zabývaly kompakcí sedimentů, případně diferenční kompakcí a růstem syngenetických kompakčních zlomů celá řada. Hurník (1972) se pokusil odhadnout celkovou kompakci nadložních jílů v okolí zbytků kmenů zachovaných v nadloží sloje v poloze *in situ*. Pomocí některé

rých grafických metod odhadl koeficient sednutí jílů na hodnotu okolo 3, koeficient sednutí uhelné sloje odhaduje na hodnotu kolem 6. Hurník (1978) se snažil podle úbytku porózity jílovitých sedimentů s hloubkou uložení rekonstruovat předdenudační mocnost nadložního souvrství. Největší původní mocnost odhaduje na 550 m, denu-dace odstranila na různých místech od 70 až po více než 300 m výplně. Diferenční kompakcí (odlišnou kompakcí rašelinného substrátu – dnešní sloje, jílovitých sedimentů a písčitých sedimentů) se na velmi vysoké úrovni zabývala řada prací z posledních let, například Mach (2002) nebo Rajchl a Uličný (2005). Bohužel detailní procesy kompakce v okolí konkrecí zatím nebyly podrobně studovány.

2.3.3. Struktury cone-in-cone

Jako struktury cone-in-cone jsou označovány zvláštní diagenetické struktury, skládající se z skupin krystalových kuželů, vložených nepravidelně navzájem do sebe a uspořádaných nejčastěji vertikálně, s vrcholem orientovaným směrem dolů. Obvykle tvoří průběžné nebo přerušované vrstvy často značného plošného rozsahu (v permu Kansasu se struktury cone-in-cone vyskytují na ploše 64x40 km, Kolokoltsev 2002) a o mocnosti obvykle od 1 cm do 50 cm. Ve světě jsou mnohem méně časté struktury cone-in-cone tvořící obaly (kúry) konkrecí. U tohoto případu jsou potom vrcholy krystalových kuželů orientovány směrem k pevnému tělesu, tedy ke konkreci. Zatímco obecně je tento případ méně častý, ve výplni mostecké pánve naopak struktury cone-in-cone kolem konkrecí představují převažující typ. Vrcholový úhel struktur cone-in-cone osciluje v širokém rozmezí mezi 15 a 120° (Kolokoltsev 2002). Osové zóny jednotlivých kuželů a hranice mezi nimi jsou často tvořeny jílovou nebo písčitou nekarbonátovou hmotou, která je mineralogicky ekvivalentní hostitelské hornině (Melichar a Skhovira 2001). Osy jednotlivých kuželů nemusí být v jedné linii, velmi časté je, že uvnitř jednoho většího kónu vznikne skupina menších. Mnoho prací poukázalo na podobnost a pravděpodobně i genetickou blízkost struktur cone-in-cone a tzv. beef kalcitu, které do sebe v některých případech přecházejí.

Literatura k problematice cone-in-cone je poměrně široká. Kolokoltsev (2002) uvádí používání termínu od roku 1793, nezmiňuje však jeho původce. Zhruba sto let poté uvádí Harnly (1896) termín jako již zcela zavedený, jeho autora ale také nezná. Pokud mají být uvedeny některé novější práce, tak podrobné informace lze nalézt ve studiích Sellése-Martíneze (1996), Seilbachera (2001), Kolokoltseva (2002), McBrideho et al. (2003) a Cobbolda a Rodriguese (2007).

O genezi struktur cone-in-cone byla vyslovena řada hypotéz. Panuje vcelku obecná shoda, podpořená řadou pozorování a analytických dat, že struktury cone-in-cone vznikají spíše v pozdním stadium diageneze nebo dokonce až po ní, tedy ve stadiu, kdy kompakce sedimentu je tak již velká, že neumožňuje růst krystalů v pórech nebo nahrazením předchozí hmoty (replacive growth) a naopak doje k růstu krystalů odtlačením hmoty, která byla před tím na jejich místě (displacive growth; bohužel termíny replacive a displacive jsou chápány různými autory poněkud odlišně). Úplná jednota nepanuje v názoru na mechanismus, který prostor pro vzniky krystalů struktur cone-in-cone otevírá. Před několika desetiletími převažoval názor, že samy rostoucí krystaly otevírají nový prostor a odtlačují nadloží. V posledních letech spíše převažuje názor, že se jedná o přetlak pórových roztoků, pravděpodobně vystupujících z hlubší, více stlačené části pánve, kde jsou vody pod litostatickým tlakem. Tyto roztoky potom v nehomogenitách, představovaných vrstevními plochami nebo okraji konkrecí, vytvářejí za současného růstu krystalů v podstatě volný prostor. Pokud je okolní hornina již částečně litifikována, dojde spíše k vzniku struktur na jedné nehomogenitě, obvykle anomální vrstevní ploše. Pokud se jedná o ranně diagenetické konkrece ulože-

né v dosud plastickém jílu, mohou vzniknout lemy cone-in-cone podél celého povrchu konkrece. Struktury cone-in-cone tedy fakticky představují zóny pohybu pórového roz toku, tedy drůza krystalů je obalena filmem pohybující se roz toku, takže krystaly narů stají z nových porcí roz toku, který se průběžně danou oblastí pohybuje.

Několik prací se věnovalo problematice orientace tlaku během vzniku struktur cone-in-cone. Melichar a Shkovira (2001) poukázali na to, že vrcholový úhel kuželů se mění během vývoje struktury od otevřeného k ostřejšímu a že fakticky počáteční stadium vývoje cone-in-cone je představováno krystalky paralelními s vrstevní plochou. Současně indikátory pohybu na jílových filmech mezi kóny indikují posouvání centrálních kuželů ven. Během růstu krystalů není tlak orientován jednotně (zřejmě je dán vše směrným přetlakem roz toku nad pevnou podložkou) a struktury cone-in-cone tedy nelze užít k určení směru tektonického tlaku.

V posledních desetiletích byla na studium karbonátu struktur cone-in-cone použita i geochemie stabilních izotopů uhlíku a kyslíku. V naprosté většině případů bylo zjištěno (např. McBride et al. 2003, Phillips et al. 2005), že karbonát cone-in-cone má nižší hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ než raně diagenetické typy karbonátu. Tento fakt byl interpretován různě, podle názoru autora této zprávy mnohdy chybně jako průnik nebo vyšší podíl vod meteorického původu s nižší hodnotou $\delta^{18}\text{O}$ (viz také Coniglio et al. 2000). Správné vysvětlení by mělo spíše předpokládat vznik karbonátu cone-in-cone z pórového roz toku s podobnou hodnotou jaká byla v dřívějších stadiích diageneze, ale za podstatně vyšších teplot při hlubším ponoření. Nižší hodnota $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu je potom dána menší velikostí frakcionace karbonát-voda při vyšší teplotě.

Struktury cone-in-cone jsou obvykle tvořeny kalcitem nebo dolomit-ankeritickým karbonátem.

2.3.4. Vznik septárií

Jako septárie označujeme konkrece nebo plochá konkrecionální tělesa, ve kterých byla původní morfologie sekundárně pozměněna kontrakčními trhlinami, bez ohledu na to, jestli za vznik těchto trhlin může ztráta vody nebo přetlak roz toku v pórech. Termín není úplně jednoznačně vymezen, takže zatímco někteří autoři pod termínem septárie myslí celé konkrece s těmito trhlinami jiní za septárie považují jen trhliny s jejich výplní. Zřejmě nejsprávnější je pro jednoznačnost hovořit o septáriových konkrecích, septáriových trhlinách a výplni septáriových trhlin.

Nejčastější vysvětlení je pomocí tzv. synereze (samovolné vytékání kapaliny z gelu, k němuž dochází v důsledku smršťování struktury při stárnutí gelu, tedy předpokládá se, že sediment se choval jako koloidní gel, viz např. in Pettijohn 1949). Nelze však vyloučit, že přetlak roz toku byl klíčovým faktorem vedoucím ke vzniku septárií (Seilacher 2001). Ve většině případů trhliny začínají v centru směrem k okrajům postupně vyklijují. Wenzel (1992) ukázal, že obsah karbonátu směrem do centra stoupá i v septáriových konkrecích, navzdory redukci objemu trhlinami v jejich centru. Podle Seilachera (2001) všechna tato pozorování naznačují, že původní konkrecionální těleso nebylo tuhé ale zůstávalo plastické a schopné kompakce, alespoň v centrální části, která byla vytvořena záhy, za nízké kompakce sedimentu. Publikovaná jsou ale i další často z pohledu autora této zprávy značně nepravděpodobná vysvětlení. Například Pratt (2001) spojuje vznik septáriových trhlin se synsedimentárními zemětřeseními a považuje výskyt septáriových trhlin za doklad seismicity bazénu během cementační historie.

Vnitřní prostor septáriových konkrecí je obecně dobře dostupný pro vodné roz toky, tedy běžně dochází ke krystalizaci dalších minerálů v septáriových trhlinách. V konkrétním případě lomu Bílina se Bouškovi et al. (1998) podařilo ukázat, že voda

přítomná dnes v dutých septáriových konkrecích není původní roztok z doby pozdní diageneze z terciéru, ale že podle izotopů kyslíku ve této vodě odpovídá vodě kvarterní, s nízkými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$, typickými pro chladnější období kvartéru.

V podloží hlavní sloje v prostoru lomu Bílina se často vyskytují velké septáriové konkrece (viz obrázek 12 níže), jejichž centrální části jsou totálně fragmentovány na ostrohranné úlomky. V těchto případech se může jednat i o prudké hydraulické štěpení, tyto septáriové výplně nesou některé typické znaky tohoto procesu. Při náhlé ztrátě tlaku půrového roztoku (třeba souvisejícím se vznikem hydraulických trhlin, a dalších textur úniku vod) může být částečně zpevněná vysoce porézní centrální část konkrece fragmentována vnitřním přetlakem roztoků v pórech. O tom, že horizont pod hlavní uhelnou slojí představoval v určitém stadiu vývoje horizont s přetlakem roztoků a zaostávající kompakcí (overpressured-undercompacted horizon) netřeba pochybovat. V mostecké pánvi byly řadou autorů dokumentovány textury, které dokládají únik fluid z hlubší části sekvence (přehledně k této problematice, s přehledem starší literatury, Rajchl a Uličný 2000).

2.4. Využití geochemie stabilních izotopů uhlíku a kyslíku karbonátů při studiu diagenetických karbonátů

Výzkum geochemie stabilních izotopů uhlíku v karbonátech konkrecí se provádí již více než 40 let a za tu dobu byla publikována dlouhá řada prací, jejichž kompletní výčet přesahuje potřeby této zprávy. Pokud mají být citovány alespoň některé práce, tak touto problematikou se zabývali například Hyde a Landy (1966), Raiswell (1971), Hudson (1978), Coleman a Raiswell (1981), Marshall (1982), Gautier (1982), Gautier a Claypool (1986), Coleman (1993), Dix a Mullins (1987, 1993), Boles et al. (1985), Curtis et al. (1986), Siegel et al. (1987), Hesselbo a Palmer (1992), Desroches a Al-Aasm (1993), McKay et al. (1995), Raiswell et al. (2002), McBride et al. (2003), Phillips et al. (2005) a mnozí další autoři.

Souhrnně lze konstatovat, že izotopové složení uhlíku karbonátu CB je dominantně určováno izotopovým složením rozpuštěného anorganického uhlíku (dissolved inorganic carbon, DIC = $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) půrových vod v sedimentu a teplotou. Vliv teploty však není příliš významný, protože v oblasti nízkých teplot (pod 100 °C) činí frakcionace uhlíku mezi HCO_3^- a karbonáty jen první ‰ a ani frakcionace mezi CO_2 a HCO_3^- není příliš veliká (7,87 ‰ při 25 °C a 3,40 ‰ při 100 °C; podle Deinse et al. 1974). Mnohem větší vliv má tedy hodnota $\delta^{13}\text{C}$ zdrojového CO_2 , který podle typu probíhajících biogenních nebo abiogenních transformací organické hmoty (viz výše) může teoreticky oscilovat v rozmezí od -30 do +25 ‰ (PDB).

V případě izotopů kyslíku v karbonátech CB jsou určující dva vlivy. Jednak je to izotopové složení kyslíku půrových vod a potom teplota krystalizace karbonátu. Důležité je, že Zhang et al. (2001) experimentálně ověřili, že siderit vznikající za účasti biogenních procesů má stejnou frakcionaci izotopů kyslíku mezi vodou a sideritem jako siderit vznikající abiogenním srážením. V obou případech tedy lze užít stejné frakcionační rovnice, třeba podle Carotherse et al. (1988) nebo Zhenga (1999).

Izotopové složení kyslíku vody se během diagenetického vývoje obvykle mírně zvyšuje. Mnohem větší vliv na hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu má ale narůstající teplota. Zatímco frakcionace izotopů kyslíku mezi sideritem a vodou je při 25 °C 31,71 ‰, frakcionace při 100 °C činí 18,98 ‰ (podle rovnice Carothers et al. 1988). Pokud tedy během diageneze naroste teplota z 25° na 100 °C a izotopové složení kyslíku vo-

dy zůstane stálé, bude rozdíl mezi hodnotou $\delta^{18}\text{O}$ sideritu vznikajícím při 25 °C a při 100 °C rovný přibližně

$$31,71 - 18,98 = 12,73 \text{ ‰}$$

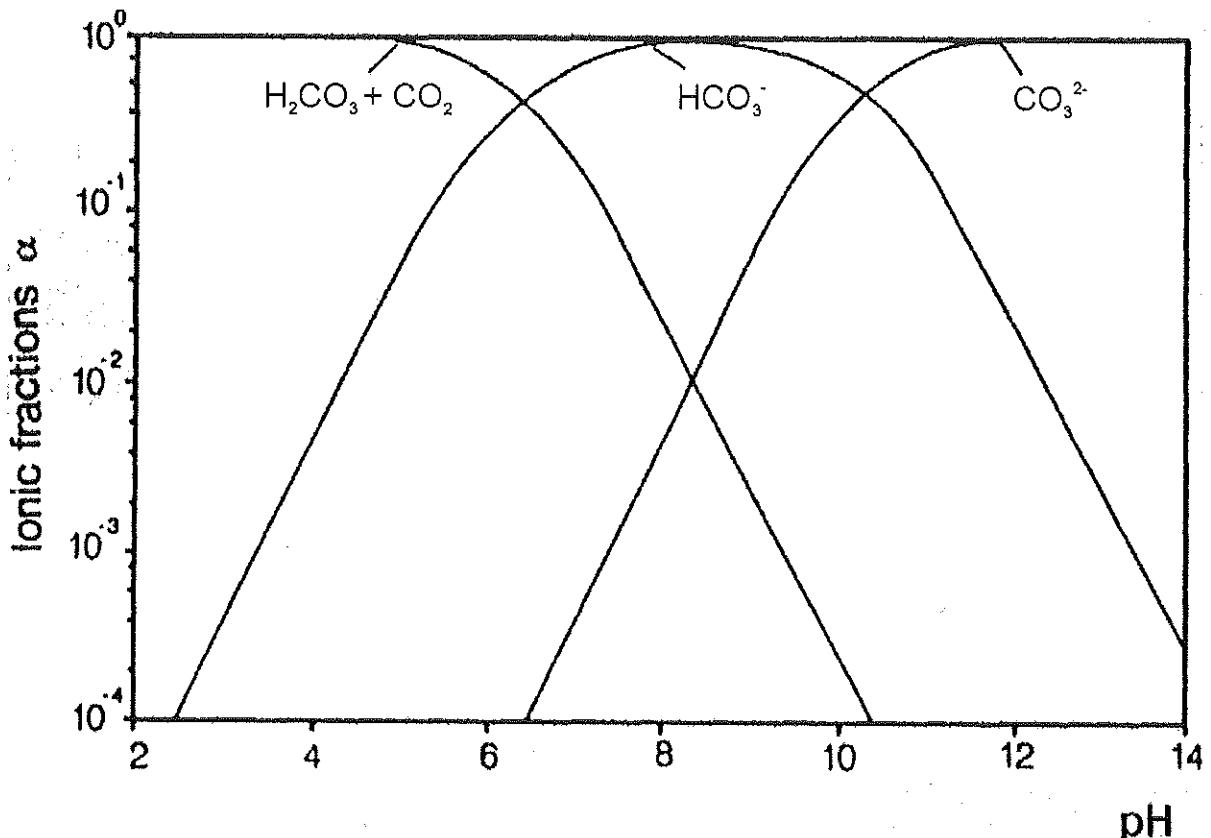
Přitom samozřejmě siderit vzniklý při 100 °C bude mít hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ nižší a siderit vzniklý při 25 °C vyšší. Izotopová data uhlíku a kyslíku z CB je tedy třeba interpretovat odděleně, protože izotopové složení každého prvku je určováno zcela odlišnými procesy.

Většina studií citovaných v úvodu této kapitoly dospěla k názoru, že sideritové konkrece začínají vznikat obvykle velmi mělkou pod povrchem sedimentu, řádově centimetry až první metry, jakmile poklesne v důsledku bakteriální redukce sulfátu obsah sulfátu v póravé vodě natolik, že se stane dostupným dvojmocné železo. Tato zóna odpovídá současně nástupu methanogeneze, během které dochází ke vzniku CO₂ s vysokými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$. Centra konkrecí tedy typicky vykazují vysoké hodnoty $\delta^{13}\text{C}$, vysoký obsah karbonátu (protože sediment byl dosud nestlačený), nízký obsah klastické (obvykle jílové nebo prachové) složky a nízký stupeň uspořádání jílových častic. Z hlediska chemismu jsou tato centra charakterizována vysokým obsahem mangani, který se velmi snadno a rychle redukuje v zóně methanogeneze, a nízkým obsahem hořčíku v karbonátu. Pokud se potom konkrece postupně vyvíjí během narůstajícího hloubky v důsledku pokračující sedimentace, všechny tyto parametry se postupně mění. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ postupně klesá jak se začínají uplatňovat termální procesy transformace organické hmoty, porózita a obsah karbonátu klesají, uspořádání jílových častic uvnitř konkrece roste, obsah Mn v karbonátu klesá a obsah Mg roste.

2.5. Geochemie stabilních izotopů v karbonátech bezodtokých jezer

Pro úplnou diskusi možných procesů, které mohou mít vliv na hodnoty izotopového složení uhlíku a kyslíku v karbonátech mostecké pánve a zejména pro diskusi rozdílů mezi pární mosteckou a párnemi chebskou a sokolovskou, je ještě nezbytné ale spoň stručně diskutovat problematiku vzniku a izotopové geochemie karbonátů bezodtokých jezer.

Již poměrně záhy (Oana a Deevay 1960) bylo zjištěno, že v bezodtokých alkalicích kontinentálních jezerech dochází často k tomu, že při zvýšené evaporaci se jak hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ tak i $\delta^{18}\text{O}$ vznikajících karbonátů zvyšují a naopak při zvýšeném přítoku snižují. Tento jev byl literatuře často nazýván kovariancí hodnot $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$. Zjištěné případy kovariance byly potom někdy interpretovány jako indikace zvýšeného odparu (v mostecké pánvi např. Šmejkalem 1976). Situace je ale mnohem složitější. Vztah mezi $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ v jezera uzavřených pární jsou kromě hydrologických změn ovlivněny i biologickou produktivitou jezera, pH jezerní vody a dalšími faktory. Podle Li a Ku (1997) ke kovarianci dochází jen tehdy, když je jezero hydrologicky uzavřené po dlouhou dobu a když není hyperalkalické (za hyperalkalická lze považovat jezera v oblasti pH, kde se v rámci DIC začnou velmi významně uplatňovat ionty CO₃²⁻, tedy zhruba od pH 8,5; od pH cca 10,3 tyto ionty již dominují; viz obrázek 8; některá hyperalkalická jezera mají pH nad 10). U hyperalkalických jezer hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ srážených karbonátů neodrážejí dominantně hydrologické změny (přítok vs. odpar) v objemu jezera, závisí hlavně na dostupnosti vápníku. Detailní studie na hyperalkalickém jezeře Mono Lake v Kalifornii (Li a Ku 1997) ukázala, že situace je kontrolovaná více faktory, než jen změnami v přítoku a odparu vody. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ jezerních karbonátů přitom za celou holocenní historii Mono Lake nikdy nepřekročily +0,5 ‰ PDB.



Obr. 8. Závislost aktivity složek diagram H_2CO_3 resp. CO_2 , HCO_3^- a CO_3^{2-} na pH v nízkoteplotní oblasti.

Izotopové složení rozpuštěného anorganického uhlíku ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) v šesti jezerech srážejících karbonát studovali Myrbo a Shapley (2006). Zjistili, že dynamika chování hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ v jednotlivých jezerech se značně liší. Některá jezera hodnotu izotopové složení uhlíku DIC snižovala s nárůstem koncentrace DIC, některá zvyšovala a některá se chovala nepravidelně. Hodnoty $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ však dosahovaly maximálně asi k $+2\text{ ‰}$. Velmi rozsáhlou studii prezentovali Bade et al. (2004), kteří shromázdili data z celkem 72 jezer. Zjistili, že celkový rozsah hodnot $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ v těchto jezerech byl od $-31,0$ do $+2,6\text{ ‰}$. Některé vzácné příklady jezer s vysokými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ jsou z prostředí hypersalinních (Searles Lake, hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ karbonátů mezi 0 a $+10\text{ ‰}$, Stuiver 1964).

Velmi vzácně byla nalezena jezera, kde se izotopově extrémně "těžký" CO_2 ze zóny methanogeneze dostává přímo do jezerní vody a vede k extrémně vysokým hodnotám $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ přímo v jezerní vodě. Příkladem takového jezera může být hypereutrofní velmi mělké jezero Apopka na Floridě, kde $\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$ dosahuje až $+26,4\text{ ‰}$ a voda obsahuje i rozpuštěný methan (Gu et al. 2004).

Karbonáty s extrémně vysokými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ jsou známy i z některých bezodtokých jezer v Antarktidě (Nakai et al. 1975, tato citace byla někdy uváděna V. Šmejkalem na podporu přímého synsedimentárního vzniku i u karbonátů s velmi vysokou hodnotou $\delta^{13}\text{C}$). V případě těchto zamrzajících jezer v Antarktidě je ale mechanismus vzniku vysokých hodnot $\delta^{13}\text{C}$ pravděpodobně odlišný a nejspíše souvisí s krystalizací karbonátů kryogenním mechanismem (při současném opakováném mrznutí vody v

ročních klimatických cyklech). Problematika vzniku vysokých hodnot $\delta^{13}\text{C}$ karbonátů vzniklých kryogenním procesem při rychlém mrznutí vody byla v nedávné době podrobň diskutována Žákem et al. (2004) a Žákem et al. (v tisku). Vzhledem ke klimatickým podmínkám v miocénu lze však vliv tohoto mechanismu v rámci mostecké pánve zcela vyloučit.

3. Výskyt karbonátů v miocenní výplni mostecké pánve

Dnešní relikt původně rozsáhlého sedimentačního prostoru mezi vulkanickými centry Dourovských hor a Českého středohoří byl postupně nazýván různými jmény (chomutovsko-mostecko-teplická pánev, severočeská hnědouhelná pánev, severočeská pánev). Od poloviny 90. let považuje autor zprávy za závazný termín doporučený Českou stratigrafickou komisí, tedy **mostecká pánev** (podle Shrbeného in sine 1992, 1994). Různé starší názvy se však objevovaly v publikacích i po roce 1994 a k definitivní převaze označení "mostecká pánev" došlo až kolem roku 2000.

Karbonáty řady genetických typů a velmi různorodého složení a vzhledu jsou rozšířeny v řadě stratigrafických úrovní ve výplni pánve. Z hlediska litologického se karbonáty dají nalézt ve většině typů hornin zastoupených v pánevní výplni, tedy v jilech (resp. jílových), písčitých sedimentech (resp. pískovcích) i ve vlastní uhelné sloji. Problematicce výskytu a chemismu karbonátů v miocenní výplni pánve se věnovali četní autoři, například Fišera (1960a, b), Fejfar et al. (1963), Elznic a Zelenka (1979), Zelenka (1979), Sloupská et al. (1984), Čadek et al. (1985), Hokr (1985), Šrámek (1985), Berka et al. (1989), Šmejkal a Václ (1989), Šrámek (1989), Bouška a Dvořák (1997) a Mach (2003).

Pro diskusi rozšíření karbonátů v pánevní výplni je v této zprávě užito základní rozdělení do tří genetických skupin, na základě časového vztahu vzniku karbonátů k sedimentaci:

- **karbonáty syngenetické**, které jednoznačně vznikly již během sedimentace, k nim jsou řazeny pouze karbonátové schránky organizmů a některé jednoznačné sladkovodní vápence a vápnité jíly, vznik této skupiny karbonátů odpovídá povrchu dna nebo prvním centimetrům pod dnem;
- **karbonáty diagenetické**, které jsou hlavním předmětem této zprávy, a které vznikly v různých fázích diageneze, řádově mezi několika centimetry pod dnem sedimentu až stovkami metrů pode dnem, a
- **karbonáty epigenetické**, představované zejména žilnými výplněmi a akumulačemi karbonátů podél zlomů; jejich odlišení je v zásadě umělé a do této kategorie jsou obvykle řazeny akumulace, které odpovídají již zcela litifikovanému prostředí, pohybu roztoků po žilných strukturách a podobně.

Karbonáty epigenetické nebyly v rámci této studie zpracovány. Je k nim velmi málo analytických dat a jejich časové přiřazení k určitému stadiu ve vývoji pánve je mimořádně obtížné. Částečně se jejich vznik může časově překrývat se vznikem karbonátů diagenetických nebo může být pozdější. Problematické je řazení některých karbonátů z výplní septáriových dutin v konkrecích, u kterých nelze jednoduše rozhodnout, zda by měly být řazeny k diagenetickým nebo epigenetickým karbonátům.

Pro zdaleka nejhojněji zastoupenou skupinu karbonátů diagenetických je jejich výskyt diskutován podle dalších hledisek. Jedním z nich je hledisko stratigrafické, tedy zejména charakter výskytu diagenetických karbonátů vzhledem k poloze hlavní uhelné sloje. Předmětem studia zprávy je zejména mostecké souvrství (viz Domácí 1977, Shrbený et al. 1994). Pro další dělení mosteckého souvrství je ve zprávě použito již jen velmi jednoduché neformální členění podle vztahu k uhelné sloji (podloží sloje,

hlavní uhelná sloj, nadloží sloje) a obvykle je při popisech uvedena stratigrafická vzdálenost od hlavy nebo paty sloje.

Někteří autoři se snažili dále rozdělit mostecké souvrství na dílčí litostratigraficky definované členy. Členění Domácího (1977), který dále dělí mostecké souvrství na duchcovské vrstvy, holešické vrstvy, libkovické vrstvy a lomské vrstvy, je někdy užíváno v terénní praxi. Jeho užití se ale příliš nevzalo v publikovaných zdrojích a není použito ani v monografii Malkovského et al. (1985), ani v Chlupáčově přehledné "Geologické minulosti České republiky" (Chlupáč et al. 2002), ani ve specializovaných sedimentologických pracích (např. Rajchl a Uličný 2005). Poslední dvě citované práce odkazují na stratigrafické členění Shrbeného et al. (1994), které mostecké souvrství dále na vrstevní členy nižší kategorie nedělí. Naopak paleobotanická studie Teodoridise a Kvačka (2006) dělení Domácího (1977) užívá.

Další možný způsobem třídění akumulací karbonátů je morfologický, podle charakteristického vzhledu a morfologie těchto akumulací.

3.1. Syngenetické karbonáty

Syngenetické karbonáty v miocenních sedimentech mostecké pánve lze rozdělit na chemogenní a biogenní. K chemogenním karbonátům jsou řazeny nehojně výskyty sladkovodních vápenců a vápnitých jílů. Mezi biogenní karbonáty lze zařadit zejména kalcitové nebo aragonitové schránky měkkýšů.

Poloxy sladkovodních vápenců (ojediněle s faunou, např. v širším okolí Mostu, Elznic 1970) a vápnitých jílů se v malém plošném rozsahu nalézají v podložních vrstvách, často v blízkém vztahu se zvětrávacím povrchem vápnitých křidových sedimentů nebo oligocenních vulkanitů. Výskyty vápnitých jílů jsou lokalizovány obyčejně při okrajích pánve v oblasti Mostu, Hořan a Slatinic (Váně 1962, Duroň 1964, Elznic 1970). Dosahují mocnosti až 3 m a místy obsahují polohy a čočky vápenců, které například na vrchu Mo-203 v Mostu tvořily polohu o mocnosti 0,5 m (Čadek et al. in Malkovský et al. 1985).

Velký stratigrafický význam měl nález vápnitých jílů a jílovců s bohatou malakofaunou stáří eggenburg (podle dělení v Paratethydě, tedy spodní burdigal v mezinárodní stratigrafické tabulce) v bezprostředním podloží uhelné sloje ve dně velkolomu Čs. armády v prostoru bývalých obcí Kundratice a Dřínov (Čtyřoký a Elznic 1977). Stejného stáří je i malakofauna a nálezy drobných savců zjištěné ve obdobné pozici v okolí Pruněřova, Ahníkova a Kralup u Chomutova (Hokr in Malkovský et al. 1985). Schránky měkkýšů lze omezeně nacházet v několika výjimečných oblastech, kde byly během jejich ukládání a diageneze vhodné podmínky pro zachování těchto snadno rozložitelných karbonátů, tedy dostatek vápníku ve vodě a alespoň slabě alkalická reakce. Jednou z možných příčin je lokální dotace těchto částí pánve vodou z CO₂-bohatých pramenů.

Do nedávné doby byla přístupná pouze jedna lokalita těchto schránek měkkýšů a to v lomu Merkur, v oblasti bývalé obce Ahníkova. Ve spodní třetině uhelné sloje, a to jak v uhlí tak i v jílových propláštích tvořených pravděpodobně fosilními půdami, jsou zde schránky sladkovodních i suchozemských měkkýšů zachovány často ve velkých množstvích, někdy dokonce i s původní kresbou na povrchu schránek. Tomu odpovídá vysoký obsah vápníku a alkalických kovů v uhelném popelu (katalog uhelné produkce Severočeských dolů, a.s., pro rok 2000), vysoký stupeň gelifikace uhelné hmoty ve spodní části uhelné sloje (Malán 1990), i údaje o izotopovém složení a obsahu síry v uhlí (Mach et al. 1999). Nedaleko od tohoto výskytu popsali v podloží sloje Zelenka a Macůrek (1985) litologicky pestrý vývoj s jílovcí, vápnitými jílovcí, uhelnými vápenci a dalšími typy hornin, z nichž nejpozoruhodnějšími byly poměrně

hojně zastoupené silicity. Faunisticky považovali tito autoři podle ulit měkkýšů lokalitu za ekvivalentní materiálu popsanému Čtyřkým a Elznicem (1977).

Dalším typem časově sblížených výskytů sladkovodních vápenců jsou akumulace vápenců vznikající pravděpodobně hlavně v místech vývěrů CO₂-bohatých pramenů podél j. okraje pánevního. K tomuto typu patří často studované výskyty vápenců a vápnito-jílovitých sedimentů v okolí obcí Tuchořice, Lipno a Mradice, nacházející se jv. a v. od Žatce, a pravděpodobně i dnes velmi špatně přístupný výskyt vápenců u Korozluk zhruba 6 km jv. od Mostu. Další výskyt vápenců již zcela mimo pánev je znám u Kostomlat u Bíliny, s. od obce, po z. straně cesty do Lhenic. Jiný výskyt je na z. okraji Mrtvého vrchu jz. od Kostomlat (Váně 1999).

Vápence u Tuchořic (nověji např. Váně 1962, Fejfar 1974, přehledně Váně 1999, str. 376–402) se pravděpodobně usazovaly v izolovaných pánvičkách syceným vodami z CO₂-bohatých vývěrů. Přímo v centru obce Tuchořice je dokonce zachována pramenná kupa tvořená místy i strukturálními travertiny. Vyskytuje se zde tedy různé facie pramenných uloženin, proximální a distální, odpovídající stejnemu časovému období. Faunisticky jsou tuchořické vápence řazeny do eggenburgu, tedy časově odpovídají přibližně vzniku hlavního sloje. Co se týče chemismu tuchořických karbonátů, tak kromě převažujících kalcitických vápenců byly místně mírně zvýšené příměsi dolomitu a sideritu uváděny Váněm (1962), ve větší vzdálenosti od míst vývěru se nacházejí světlé sedimenty charakteru jezerní křídy.

Vápence u Korozluk jsou mnohem méně poznány. Původní lokalita (Klika 1892) byla pojmenována těžbou a kvartérním vývojem. Vápence zde tvořily vrstvy a čočky nad horninami vulkanického komplexu, v podloží hnědouhelné sloje převážně vyhorelé zemním požárem (Váně 1999). Zřejmě se ale také jedná o výskyt v blízkosti vývěru vod bohatých CO₂, jako v případě Tuchořic. Malkovský (1979) z vrtu GM-20 u Korozluk uvádí polohu vápence mocnou 2,20 m. Podle Kafky (1908) je měkkýší fauna z Korozluk ekvivalentní lokalitě Tuchořice.

Chemogenní vápnité sedimenty tohoto typu a schránky měkkýšů mají pro hodnocení geochemických dat diagenetických karbonátů mimořádný význam. Protože naprostá většina měkkýšů vytváří schránky v izotopové rovnováze s vodou daného prostředí (Wefer a Berger 1991) a protože i sladkovodní vápence vznikají obvykle v izotopové rovnováze s vodou, umožňují data z těchto karbonátů odhadnout, jaké by byly původní, diagenezí neovlivněné hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu vytvářeného přímo v pánvi. Tato data tak vytvářejí určitou limitu, kterou lze použít na hodnocení dat diagenetických karbonátů. V zprávě proto byla využita všechna starší dostupná izotopová data ze schránek měkkýšů a z lokalit Tuchořice a Korozluky, z ulit z lokality Ahníkov a z vápnitých hornin se silicity popsaných Zelenkou a Macůrkem (1985). V případě Tuchořic a Korozluk byla sada dat v rámci této zprávy dokonce podstatně doplněna.

Všechny ostatní karbonáty v mostecké pánvi interpretuje autor této zprávy jako diagenetické nebo ojediněle epigenetické. Sedimentační bazén byl s největší po většinu vývoje nadložní sloje velmi mělký, takže vody obsahovaly volný rozpuštěný kyslík až po povrchu dna (k sedimentačním podmínkám viz též Mach 2002). V takovém prostředí není vznik sideritu přímo na povrchu dna možný, protože v oxidických podmínkách není dostatečná koncentrace Fe²⁺ iontů. Siderit je přitom nejhojnější karbonát mostecké pánve.

3.2. Diagenetické karbonáty

Tyto karbonáty představují zdaleka nejrozšířenější skupinou karbonátů. Vznikaly ve všech typech klastických a organických sedimentů a odrážejí různá stadia diagene-

ze. Obsah karbonátu (nejčastěji sideritu) v jílech v prostoru lomu Bílina i v dalších oblastech mostecké pánve se běžně pohybuje v intervalu 0,4 % až 10,0 % (Sloupská et al. 1984). V sedimentární výplni mostecké pánve lze podle Sloupské et al. (1984) pozorovat určité tendenze jak v plošné distribuci karbonátu rozptýleného v jílech tak i ve vertikálním směru, ve zvýšení četnosti pelokarbonátových proplástků v některých stratigrafických úrovních. Směrem od uhelných slojí do nadloží a směrem od bílinské delty četnost proplástků karbonátů postupně klesá.

Z hlediska petrografického zařazení (viz např. Kukal 1985) jsou jíly, prachovité jíly a jílovité prachy s vyšším obsahem karbonátu (10 – 50 %) řazeny ke karbonatickým (nebo sideritickým) jílovcům (prachovcům). Při vyšších obsazích karbonátů železa jsou nazývány sideritovými ferolity. Obecně je v terénní praxi v mostecké pánvi používán pojem pelokarbonát nebo pelosiderit. Bývá uplatňován při popisech vrtů nebo těžebních řezů na širokou škálu částečně karbonátem zpevněných sedimentů a zcela zpevněných hornin, od karbonatických jílů až po ferolity. Rozhodujícím faktorem pro takový popis se v terénu stávají mechanické vlastnosti. Sediment vykazující vlastnosti pevné horniny je nazván pelokarbonátem (pelosideritem), sediment s vlastnostmi zeminy jílem nebo při přechodném obtížně popsatelném stavu jílovcem. Mezi běžně popisované horniny s obsahem karbonátu patří rovněž pískovce a prachovce s karbonátovým tmelem.

Mineralogicky je karbonát v terénní praxi, obvykle jen na základě makroskopického určení, popisován v naprosté většině případů jako siderit. Makroskopické určení karbonátu jako sideritu jen podle jeho rezavé barvy, patrné již při slabém navětrání vzorku, může být v některých případech zavádějící, protože rezavě mohou navětrávat i některé železem bohatší typy dolomit-ankeritických karbonátů, které jsou v pánvi poměrně běžné.

Karbonáty dolomit-ankeritové řady jsou po stránce chemismu druhým nejrozšířenějším typem karbonátu. V literatuře jsou zpravidla uváděny jako dolomit nebo jako ankerit, ve smyslu terminologie užívané v této zprávě hovoříme vždy o dolomit-ankeritickém karbonátu, protože čistý ankerit, $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$, dosud nebyl v přírodě nalezen ani se ho nepodařilo synteticky připravit. Jako první pravděpodobně uvedli nález krystalovaného železnatého člena dolomit-ankeritové řady Dykast a Hedáková (1963). Ojediněle byly v literatuře uváděny i vzácně zastoupené karbonáty specifického chemismu, například zpráva Sloupské et al. (1984) uvádí manganokalcit. Místěnosť v řadě dolomit-ankeritických karbonátů je diskutována výš v kapitole 2.2.

Jak vyplývá z diagramů a diskuse uvedené v kapitole 2.2., existují v trojúhelníkovém diagramu $\text{CaCO}_3-\text{MgCO}_3-\text{FeCO}_3$ četné oblasti nemísetelnosti a při určitých poměrech kationtů v roztocích proto vzniknou současně dvě fáze, v určité oblasti celkového složení dokonce tři karbonátové fáze. Také v miocenních sedimentech mostecké pánve často nalézáme ve vzorcích více karbonátových minerálů ve směsích. Obtížné je rozlišení, zda se jedná o dva karbonáty vzniklé současně v důsledku těchto oblastí nemísetelnosti v karbonátových systémech, nebo zda se jedná o dva karbonáty vzniklé postupně, v různých stadiích diageneze. K rozlišení těchto případů mohou napomoci analýzy izotopového složení jednotlivých karbonátových fází.

Vztahy mezi karbonáty a mineralogickým složením jílových sedimentů se pokusila posoudit Sloupská et al. (1984). V sedimentární výplni mostecké pánve vyděluje tři skupiny jílových sedimentů podle obsahu a poměru jílových minerálů (kaolinitu, illitu a montmorillonitu) a pozoruje určitou závislost výskytu proplástků diagenetických karbonátů na výskytu těchto skupin jílů. V sedimentech petrografického typu kaolinit-illit, které převažují v blízkosti hnědouhelné sloje a v jejím bližším nadloží, je podle této

práce četnost karbonátů ve jak ve formě proplástků tak i rozptýleného karbonátu nejvyšší, zatímco v sedimentech ve vyšší části nadloží, charakterizovaných přítomností kaolinitu, illitu a montmorillonitu jsou karbonáty přítomné jen jako rozptýlená složka a proplástky se nevyskytují nebo vyskytují v omezené míře. Z hlediska chemismu karbonátů uvádí zpráva Sloupské et al. (1984) naprostou převahu sideritu. Kromě sideritu se v sedimentech s kaolitem a illitem objevují karbonáty ankeritového typu (=dolomit-ankeritového v terminologii užité v této zprávě), které jsou pravidelně vázány na sedimenty, které mají zvýšený obsah křemene, zejména jsou přítomny v jílovitých pískovcích. Kalcitové proplástky zpráva Sloupské et al. (1984) uvádí z oblasti dolů Nástup Tušimice a předpolí, z oblasti lomu Chabařovice ze sedimentů s kaolitem, illitem a montmorillonitem.

V souvislosti s výskytem karbonátů je důležitá otázka, zda zvyšování obsahu montmorillonitu směrem do vzdálenějšího nadloží sloje je výsledkem primárních změn zvětrávacího prostředí v okolí pánve a sedimentačních podmínek (tedy například narůstajícího množství alkálí v jezerním prostředí a narůstáním významu odparu, jak bylo interpretováno například Šmejkalem (1984), nebo změn ve směrech přenosu do pánve), nebo zda se jedná o druhotnou změnu, kdy v části nadložní sekvence bližší ke sloji mohlo dojít k transformaci montmorillonitu a uvolnění hořčíku, který mohl být inkorporován do karbonátů dolomit-ankeritové řady. Prostorové vztahy sedimentů bez montmorillonitu a ve vyšší části nadloží sloje s ním jsou dobře patrné v řezech tzv. IV. průzkumné linie uvažovaného lomu Kohinoor (sine 1991). K problematice vývoje směrů přenosu do pánve v posledních letech viz například Elznic et al. (1998), Mach et al. (1999) nebo Suhr (2003).

Z hlediska morfologického mají výskyty diagenetických karbonátů formu rozptýlených výplní pórů, tmelů celých vrstev obyčejně mocnosti do 40 cm a konkrecí (podle klasifikace Sillés-Martíneze 1996; viz výše v kapitole 2.3.). Konkrece mají různou velikost (od zlomků mm do několika m). Rovněž je známa forma pseudomorfóz a částečných mineralizací organické hmoty (sideritizované části rostlin). Některé pozdně diagenetické karbonáty krystalizovaly v podobě drůž na puklinách septáriových konkrecí. Jak u konkrecí, tak tmelů v jílech, jílovcích a prachovcích je zřejmá vazba karbonátu na určité vrstvy a plocha rozšíření souvislých vrstev s konkrecemi nebo karbonátovým tmelem činí až desítky km². Naopak úseky výskytu pískovců s karbonátovým tmelem jsou plošně omezeny na plochy maximálně tisíce m², mineralizace není striktně vázána na jednotlivé vrstvy, často přechází z jedné vrstvy do druhé ve vertikálním směru, a v rámci jedné vrstvy může vymizet během několika m.

Mikroskopicky rozlišují terénní pracovníci Dolů Bílina (K. Mach, osobní sdělení) u diagenetických karbonátů několik forem:

1. Jemnozrnný karbonát v pórech jílů a prachů v podobě zrnek s rozměry <0,01mm často se shlukující do smouh, čoček nebo souvislých mas.
2. Lištovité krystaly nebo jejich radiálně paprsčité agregáty o průměru od 0,1 do 10 mm. Často ve společném výskytu s typem prvním. Radiálně paprsčité agregáty se často slévají do shluků nebo souvislých mas společně s chaoticky rozptýlenými lištovitými krystaly stejně velikosti jako jsou krystaly tvořící agregáty.
3. Kůry a vrstvy vláknitých krystalů struktury cone-in-cone. Tloušťka krystalů dosahuje 0,05 mm i více.
4. Tmely psamitu – podle podílu tmelu od drůž drobných krystalů povlékajících stěny mezizrnových prostorů po krystaly přesahující svými objemy objem pórů psamitu. Šrámek (1989) také uvádí v tmelu pískovců karbonát dolomitového složení s mikroskopickými dutinkami vyplněnými kostrovitými, zonálními nebo dutými krystaly dolomitu.

5. Typ porézní pelokarbonát (Fediuk a Plzák 1965) z okolí Domaslavic, tvořený agrezátem prázdných oválných a kulovitých pórů (50 % objemu) s cementem krystalků sideritu velikosti 0,01-0,07mm a úlomky křemene od 0,05 do 0,7mm.
6. Drúzy různě velkých krystalů povlékající spolu s některými organickými minerály (whewellit, hartit) nebo disulfidy železa pukliny v septáriových konkrecích.

Z pohledu stratigrafického je pro **podloží sloje**, tedy sedimenty z počátku vývoje pánevní sedimentace, výskyt karbonátů charakterizován jednak zastoupením výše uvedených syngenetických karbonátů biogenních i chemogenních vápnitých jílů. Vápnité jíly se vyskytují nejčastěji podél jižního okraje pánve j. a jz. od Mostu, nejdále na S byly zastiženy vrtem Kp-32 u Kopist (Hokr in Malkovský et al. 1985). Co se týče diagenetických karbonátů, uvádí tentýž autor a také Šrámek (in Malkovský et al. 1985) v podložním souvrství ve všech litologických typech hornin od jílovitých až po písčité výskyt sideritových sférolitů (mikrokonkrecí). Vyskytuje se buď ve shlučích nebo jednotlivě rozptýleny a jejich velikost se pohybuje v rozmezí od několika setin milimetrů až do několika milimetrů. Z hlediska objemového tvoří od desetin procenta až do 12 i více objemových procent. V spodní části nebo těsném podloží hlavní sloje v prostoru lomu Bílina se kromě toho běžně vyskytují velké, válcovité nebo diskovité, často septáriové pelosideritové konkrece s největším rozměrem běžně přes jeden metr. Bouška a Dvořák (1997) uvádějí velikost okolo 3 m, maximálně 5 m. Sideritové konkrece z tohoto prostoru lomu Bílina jsou navíc zajímavé tím, že bývají uvnitř zaplněny vodou. Chemismem a možným původem kapalného obsahu konkrecí se zabývali Bouška et al. (1989). Při patě uhelné sloje na lomu Bílina v prostoru bývalé obce Liptice se vyskytly mohutné kmeny o průměrech až 1 m zcela sideritzované (Bouška a Dvořák 1997).

Ve vlastní **hlavní sloji** je zastoupení karbonátů nižší než v jejím bezprostředním podloží a nadloží. Výskyty syngenetických karbonátů zhruba ve spodní třetině sloje v lomu Merkur v prostoru bývalé obce Ahníkov byly již diskutovány výše. Pokud se ve sloji vyskytují diagenetické karbonáty, jsou pravidelně vázány na jílové proplástky ve sloji. Určitý obsah karbonátu většinou sideritového chemismu se však vyskytuje v některých oblastech i přímo v uhlí a to typicky v polohách, kde je vyšší obsah jílové složky a tedy i vyšší obsah popela v uhlí. Tyto polohy s karbonáty jsou typické jednak pro spodní třetinu sloje a potom pro její nejsvrchnější část.

V nadloží sloje je bohatství typů diagenetických karbonátů zdaleka největší, a i odkrytí nadloží sloje pro výzkum a studium je mnohem lepší než u jejího podloží. V době rozvoje jezerní sedimentace, když byl uhlotvorný močál postupně, ale poměrně rychle zatopen jezerem, se syngenetické karbonáty prakticky netvořily a naprostou převahu tvoří karbonáty diagenetické. V této souvislosti je třeba poznamenat, že některé interpretace (například četné práce V. Šmejkala, viz seznam literatury) využívaly izotopová geochemická data z převážně sideritických karbonátů nadložního souvrství k interpretacím vývoje prostředí jezerní sedimentace z hlediska uzavřenosti nebo otevřenosti jezera pro odtok a tedy z hlediska významu evaporace vody. Protože karbonáty nadložního souvrství jsou prakticky všechny diagenetické, a protože záznam podmínek jejich vzniku odpovídá prostředí diagenetickému (a různým jeho diagenetickým fázím) a nikoliv sedimentačnímu, lze z pohledu dnešních znalostí považovat tyto interpretace za překonané a musí být revidovány a zpřesněny. Tyto interpretace je třeba opřít o karbonáty vznikající syngeneticky nebo v nejrannější fázi diageneze.

Z hlediska litologického v nadloží sloje převažují jílovité prachy až prachové jíly, v prostředí bílinské delty jsou hojně jemnozrnné písky, vytvářející tělesa zasahující

hluboko do pánve. V jílových sedimentech se diagenetické karbonáty vyskytují častěji v polohách s větším podílem prachové složky, která zvyšovala propustnost pro póravé vody. Většina konkrecí a diagenetických karbonátů v těchto typech sedimentů ale vznikala v poměrně ranném stadiu diageneze nepříliš hluboko pode dnem, kdy kompakce sedimentu ještě nebyla velká a jeho porózita a tedy prostupnost pro póravé vody byla poměrně vysoká. Přednostní vazbu karbonátů na polohy s vyšším podílem prachové složky uvádí i Zelenka (1979). Karbonáty se nejčastěji vyskytují ve spodních 10 až 100 m mocnosti nadloží nad hlavní slojí (Zelenka 1979, Sloupská et al. 1984). Zelenka (1979) dokonce vyčlenil na základě výskytu karbonátů v rámci nadloží spodnější písčito-jílovito-karbonátový, resp. jílovito-karbonátový horizont a svrchnější horizont nadložních jílů s.s.

Původní mocnost nadložního souvrství ve většině plochy centrální části pánve pravděpodobně byla v rozmezí 300 až 550 m (Hurník 1978), dnes zachovaná největší mocnost v oblasti Mariánských Radčic je přes 350 m. V nejvyšší části výplně pánve se na omezené ploše zachovaly sedimenty obsahující tzv. lomskou sloj, i v této části sekvence, označovaném někdy jako lomské vrstvy, se nalézají ranně diagenetické karbonáty ve formě propláštěk pelosideritů.

Výše zmíněný porézní pelosiderit Fediuka a Plzáka (1965), vytvářející polohu o mocnosti 0,20 až 1,00 m, se nachází také v nadloží, asi 50 až 70 m nad stropem hlavní sloje a bylo ho možné sledovat na vzdálenost 7 km od Domaslavic k Bílině. Výše uvedení autoři spekulovali o třech možnostech vzniku této texturně neobvyklé horniny: vznik hydroxidické bahenní rudy před diagenezí silně proplyněné CO_2 , vznik dutinek sesýcháním původně silně vodnaté sideritové hmoty, nebo vznik primárních kalcitových ooidů obalených sideritem s pozdějším rozpuštěním kalcitu. Z pohledu zpracovatele této zprávy není ani jedna z těchto možností pravděpodobná, nová interpretace, která je ve shodě s představou Macha (2003) je uvedena v části 6.

V souvislosti s diagenetickými karbonáty je třeba mít na paměti, že většina uhlíku těchto karbonátů pochází z transformací organického uhlíku uhelné hmoty a příčinná prostorová vazba na hlavní sloj je tedy zřejmá. Současně je třeba mít na paměti, že obsah vody a porózita uhelných sedimentů byla krátce po jejich uložení velmi vysoká, a že postupně byl během kompakce a prouhelnování z těchto souvrství vytlačen objem póravé vody, který několikanásobně překračuje dnešní objem hlavní sloje. V pozdějších stadiích diageneze se objemový tok těchto póravých vod vytlačovaných ze sedimentů při jejich narůstajícím zatěžováním nadložím koncentruje do písčitých poloh, které si udržují vysokou porózitu. Proto karbonatizace v těchto písčitých polohách často přechází z vrstvy do vrstvy a nedrží se prostorově v jedné stratigrafické úrovni.

Dolomitizaci pískovců se podrobněji věnoval Šrámek (1989). Tmel uvádí jako povlakový, dotykový nebo výplňový. Zjistil, že chemismus karbonátu dolomitového chemismu je značně proměnlivý. Nejprve vznikaly v mezizrnových prostorech písků Mg-kalcity nebo neuspořádané dolomity s nadbytkem Ca, mladší zóny krystalů jsou tvořeny stechiometrickým dolitem. Neuspořádané typy Ca-Mg karbonáty byly v pozdějším vývoji často korodovány.

3.3. Epigenetické karbonáty

Tyto karbonáty byly vysráženy především z nízkoteplotních hydrotermálních roztoků. Lze je nalézt místy na tektonických poruchách (např. na Bílinském zlomu). Po těchto strukturách jednak mohl probíhat pokračující výstup póravých vod vytlačovaných z hlubší části pánve, nebo na nich mohly být oběh roztoků podmíněn gradienty v tlaku nebo teplotě. Karbonáty tohoto typu nebyly předmětem této práce.

4. Dosavadní výzkum izotopové geochemie karbonátů v miocenní výplni mostecké pánve

Klíčovými osobnostmi v dřívějších výzkumech izotopové geochemie karbonátů v miocenní výplni mostecké pánve byli zhruba až do roku 1990 V. Šmejkal a J. Václ. První z těchto autorů provedl všechna izotopová stanovení a byl odpovědný za jejich interpretaci, druhý z nich přispěl zejména strategii odběru vzorků a znalostí místních geologických poměrů. Studie částečně vycházely i ze vzorků odebraných J. Šrámkem.

Po stránce metodické je třeba uvést, že všechny starší analýzy izotopového složení karbonátu V. Šmejkala ze 70. a 80. let, nejen z mostecké ale i z chebské a sokolovské pánve, byly provedeny stejnou metodikou ve stejné laboratoři jako nové sady stanovení, na kterých je založena tato zpráva (Laboratoř geochemie stabilních izotopů České geologické služby, dříve Českého geologického ústavu, resp. Ústředního ústavu geologického). Tyto analýzy jsou přesnosti srovnatelné s novými daty. Protože i používané korekce (viz kapitole 6.1.3.) jsou metodicky ve shodě, lze tato data bez obav porovnávat jak mezi jednotlivými pánvemi tak i mezi staršími a novějšími sadami stanovení. Co však u těchto starších sad vzorků dnes mnohdy není k dispozici, je přesný terénní popis a jejich mineralogicko-petrografická charakteristika. Využití těchto starších dat v interpretaci je tedy dnes obtížné.

V. Šmejkal svými pracemi v mostecké pánvi navázal na studie prováděné poněkud dříve v pánvích chebské a sokolovské (viz Šmejkal 1974, 1976, 1977, 1978, 1984, Šmejkal in Malkovský et al. 1985, Šmejkal a Václ 1989). Všechny tyto práce byly vedeny hlavně snahou poznat původní sedimentační podmínky v pánvích a upozornit na rozdíly v míře evaporace vody v nich. Tento myšlenkový přístup byl založen na několika faktech (viz také výše kapitola 2.5.):

- při odparu vodu z jezera bez odtoku nebo s omezeným odtokem dochází k obohacení lehčího izotopu ^{16}O v odparu, což vede k tomu, že zbytková voda v jezeře je obohacena těžším izotopem ^{18}O a její hodnota $\delta^{18}\text{O}$ se tedy postupně zvyšuje;
- protože $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů je (kromě teploty) určováno i hodnotou $\delta^{18}\text{O}$ vody, zvýší se i hodnota $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů vzniklých v těchto jezerech s vyšší mírou evaporace;
- v bezodtokých jezerech kromě toho dochází v uzavřeném rezervoáru mnohdy i ke zvyšování hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ karbonátů (kovariance $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$, viz výše v části 2.5.);
- fakt zvýšené evaporace a salinných podmínek v jezeře v prostoru dnešních chebské a sokolovské pánve lze doložit i řadou dalších dat, např. obsahy a izotopovým složením síry kyslíku sulfátových minerálů v sedimentech (Šmejkal 1978), paleontologické doklady (výskyt fosilních halofyt, nález plodů rostliny *Limnocarpus*, jejichž příbuzný recentní rod *Ruppia* roste je v silně mineralizovaných vodách, Bůžek a Holý 1981), a náhlé hromadné úhyby rybek a larev hmyzu, svědčící snad o náhlých změnách chemického složení vody, Kvaček et al. in Pačes et al. 1981).

Interpretace izotopových dat karbonátů v pracích V. Šmejkala vycházely z toho, že studované karbonáty vznikaly převážně buď během sedimentace syngenетicky, nebo během velmi ranné diageneze, kdy se teplota a izotopové složení půrového roztoru ještě podstatně nelišilo od podmínek panujících v jezeře na povrchu sedimentu. Toto hodnocení bylo však značným zjednodušením reálné situace. V sadách vzorků analyzovaných a diskutovaných Šmejkalem (1974, 1976, 1977, 1984), Šmejkalem in Malkovský et al. (1985) a Šmejkalem a Václlem (1989) nepochybně představovaly vždy největší podíl vzorky vzniklé během diageneze. V případě vzorků z mostecké pánve představovaly diagenetické vzorky podle názoru autora této zprávy naprostou

většinu. To mimo jiné dokládají i široká rozmezí hodnot $\delta^{13}\text{C}$ i $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů v těchto sadách vzorků, která jsou v mostecké pánvi širší než v chebské a sokolovské pánvi. Pokud by se například v mostecké pánvi výrazně neuplatňoval odpar a pokud by všechny analyzované karbonáty byly syngenetické a velmi ranně diagenetické, musel by být jejich rozptyl hodnot $\delta^{18}\text{O}$ minimální, nejvýše 1 až 3 ‰. Skutečný rozsah dat $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů z mostecké pánve je však větší než 10 ‰.

Po stránce jednoznačnosti interpretace a její shody s názory autora této zprávy stojí z publikací V. Šmejkala nejvýše práce z roku 1984 (Šmejkal 1984). V ní se uvádí (str. 376, volně přeloženo z anglického textu): "Karbonáty mostecké pánve vykazují mnohem širší rozptyl hodnot $\delta^{13}\text{C}$ než karbonáty chebské pánve. Skutečnost, že všechny siderity s velmi vysokými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ z mostecké pánve pocházejí z těsné blízkosti uhelné sloje naznačuje, že jejich vznik je spojen s fermentačním i procesy. Dolomity cyprisového souvrství (chebské pánve) se vytvořily v počátečním stadium evaportické sedimentace. Intenzivní evaporaci naznačuje také přítomnost sádrovce a thenarditu. Původ dolomitu v hypersalinných solankách byla doložena Friedmanem (1980). Zatímco evaportické dolomity (cyprisového souvrství chebské pánve) jsou synsedimentární nebo ranně diagenetického původu, siderity (mostecké pánve) se vytvořily hlavně během pozdní diageneze."

Práce V. Šmejkala byly tedy cenné zejména v tom, že poukázaly na systematické rozdíly v izotopové geochemii karbonátů v chebské pánvi oproti pánvi mostecké a základní závěr těchto prací, že v jezeře v prostoru dnešních pánví chebské a sokolovské byl značný odpar, mnohem větší než v jezeře v prostoru mostecké pánve, je správný.

Do úvah a výpočtů izotopového složení kyslíku vody v pánvích však byla V. Šmejkalem zahrnuta data ze všech vzorků, nejen ze synsedimentárních nebo ranně diagenetických a v těchto úvahách se operovalo s průměrnými hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ za všechny analyzované karbonáty (průměrná hodnota $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů z cyprisového souvrství chebské pánve byla +0,9 ‰ PDB, zatímco průměrná hodnota pro karbonáty v nadloží sloje v mostecké pánvi činila -5,3 ‰ PDB; Šmejkal in Malkovský et al. 1985). Správnější postup by byl na základě dat jiných metod (terénní pozorování, petrografie a prvková geochemie karbonátů) vybrat vzorky, které skutečně reprezentují syngenetické nebo velmi ranně diagenetické stadium, v nich analyzovat izotopové složení, a o ně potom příslušné závěry opřít. Tyto vzorky se v rámci vzorků z mostecké pánve budou (v rámci zjištěné variability) nacházet v oblasti vyšších hodnot $\delta^{18}\text{O}$. Práce V. Šmejkala se nesnažily podrobněji poznat vývoj jak teploty (a $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů, což přímo souvisí) tak i izotopového složení DIC póravých vod během diageneze, i když s představou existence zóny methanogeneze se v nich pro vysvělení některých velmi vysokých hodnot $\delta^{13}\text{C}$ karbonátů z mostecké pánve operovalo. Autor sám cítil nedostatky v petrografickém a mineralogickém studiu vzorků, když v práci z roku 1985 (Šmejkal in Malkovský et al. 1985) píše: "Definitivní vyjasnění podílu primárních a druhotných vlivů při krystalizaci karbonátů v severočeské pánvi vyžaduje rozhodně další izotopické, geochemické a petrograficko-mineralogické studium."

Kromě hodnocení datových souborů jako celku se V. Šmejkal v některých pracích (např. Šmejkal 1976, Šmejkal in Malkovský et al. 1985) pokusil sledovat změny izotopového složení karbonátů ve vertikálních profilech v rámci nadloží sloje v mostecké pánvi. Zjistil v karbonátech z profilu mosteckým souvrstvím ve větrné jámě dolu Kohinoor v Mariánských Radčicích dva cykly postupného zvyšování hodnot $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů směrem do nadloží, což bylo také interpretováno jako důsledek postupného nárůstu vlivu odpařování vody při omezeném průtoku pánví. Stejným směrem narůstal obsah montmorillonitu, což je závislost v mostecké pánvi dobře známá (Sloup-

ská et al. 1984). Opět ovšem nebyly v této velmi malé sadě vzorků hodnoceny otázky hloubky vzniku karbonátu pod dnem pánve a tedy diagenetických vlivů. Pozdější analýzy (z materiálu J. Šrámka a J. Václav) potvrdily tento trend jen částečně (vrt OS 9 V. průzkumné linie Kohinoor). Opět nebylo hodnoceno, zda jsou analyzované vzorky synsedimentární nebo ranně diagenetické nebo zda vznikly až později. Stejně trendy totiž mohou vzniknout několika různými procesy i v diagenetickém prostředí, jednak v důsledku vertikálních trendů v teplotě uvnitř pánevní výplně, v důsledku nesoučasného vzniku jednotlivých analyzovaných diagenetických karbonátů, v důsledku izotopových frakcionací během postupu vytlačovaných pórůvodních vod atd. Protože vzorky z těchto studií nejsou autorovi této zprávy k dispozici a jejich petrografické hodnocení a přiřazení k diagenetickým stadiím je nemožné, nejsou vertikální trendy v této zprávě dále hodnoceny.

V poslední zprávě (Šmejkal a Václav 1989) se objevují i některé velmi nepravděpodobné interpretace, například že výrazně pozitivní hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ vznikly nejspíše částečným rozpouštěním již vykrytalovaných karbonátů, únikem izotopově lehčího CO_2 a opětovnou krystalizací. Pro takové bizarní interpretace nebyly doloženy žádné terénní ani petrografické důkazy.

Co se počtu analyzovaných vzorků týče, tak původní studie Šmejkala (1984) a Šmejkala in Malkovský et al. (1985) vycházela ze 66 stanovení, v pozdějším období obsahuje zpráva Šmejkala a Václava (1989) 99 stanovení izotopového složení karbonátů.

Stručné práce z posledního desetiletí (Mach et al. 2001, Mach 2003), vycházející ze stejné sady nových analýz jako tato zpráva a z podobných myšlenkových a interpretačních přístupů, nejsou v této kapitole podrobněji diskutovány. Plná diskuse a interpretace těchto dat uvedená v kapitole 6 této zprávy je věcně s výše uvedenými předběžnými sděleními ve shodě.

5. Strategie odběru vzorků

Odběry nových vzorků pracovníky OHMG (později OMG) Dolů Bílina byly od roku 1999 zaměřeny právě na doplnění poznatků v oblastech, které byly ve dřívějších studiích zahrnuty zcela nedostatečně. Cílem nových prací bylo přiřadit vznik jednotlivých typů karbonátů přítomných v pánvi k zákonitému vývoji sedimentačních a diagenetických procesů. Všechny nové studie byly navíc vedeny snahou o co nejvyšší propojenosť řady analytických metod, aby kromě izotopových dat byla pro vzorky k dispozici i data o obsazích karbonátu a tedy původní porózity v době jejich vzniku, o chemismu karbonátů a jejich mineralogii a plná terénní data o pozici vzorků a jejich vztahu k okolnímu sedimentu, včetně fotodokumentace. U hlavní sady vzorků byly pořízeny i petrografické výbrusy, které umožňují sledovat vztahy karbonátů a klastické složky v mikroskopickém měřítku.

Jednou ze základních vzorkovacích strategií byly odběry vzorků z jednotlivých těles karbonátu (CB) v profilech, které umožňují posouzení vývoje procesů v čase. Tedy vzorkovány byly profily z center k okrajům konkrecí včetně lemů cone-in-cone a výplní septáriových trhlin, profily polohami karbonátem cementovaných pískovců a podobně. Některé ze typických CB včetně vzorkovaných objektů jsou na fotografiích v obrázcích 9 až 12.



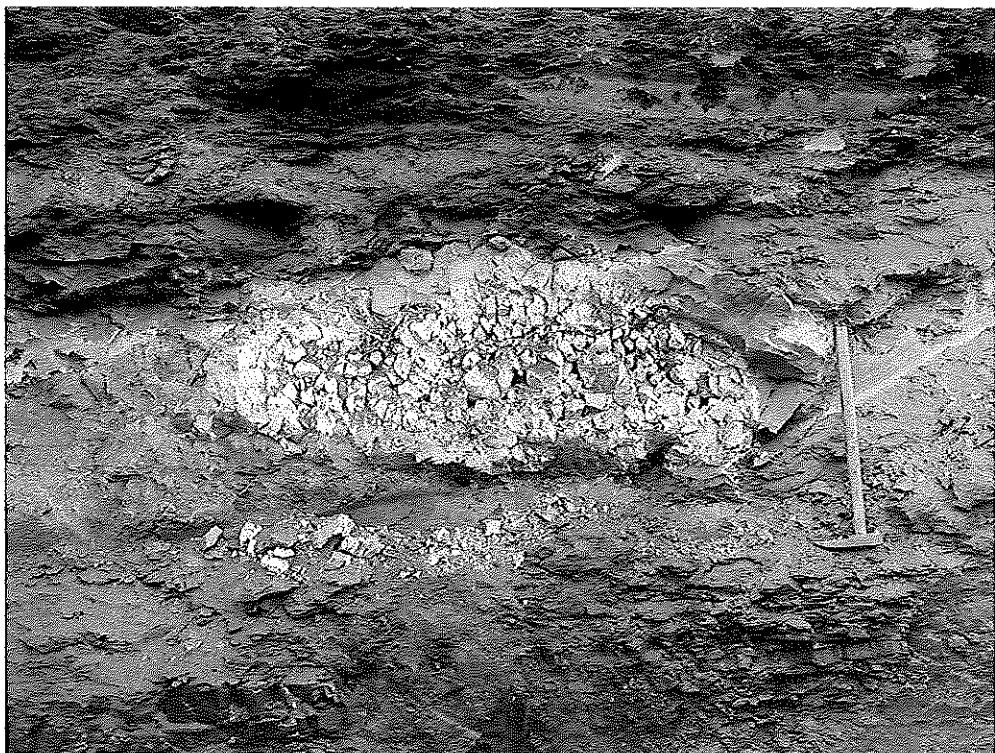
Obr. 9. Lom Bílina. Vzorkovaná konkrece s lemem cone-in-cone (konkrece **b** v příloze P1), lom Bílina, 4. řez u rypadla K65. Výška konkrece je přibližně 40 cm, šířka mírně přes 1 m. Foto K. Mach, 13.5. 1999.



Obr. 10. Lom Bílina. Poloha pískovců s dolomitovým tmelem (vzorky **p** v příloze P1), u rypadla K101. Foto K. Mach, 5.10. 1999.



Obr. 11. Lom Bílina. Pelosideritová septáriová konkrece s whewellitem v podloží hlavní sloje. Severní část lomu. Negativ 1997, OHMG Dolů Bílina.



Obr. 12. Lom Bílina. Pelosideritové septáriové konkrece v těsném podloží sloje. Foto K. Mach, 19.10.2001.

Protože bylo na základě chemických analýz a znalostí o polích nemísetelnosti v karbonátových systémech zřejmé, že některé vzorky obsahují více než jeden karbonátový minerál, byla izotopová data u těchto vzorků získána pro dvě různé karbonátové složky.

Nedílnou součástí studie byly i odběry vzorků jednoznačně syngenetických, představovaných některými typy sladkovodních vápenců a ulitami mlžů. Tato data lze s výhodou využít při interpretaci dat diagenetických karbonátů.

Celkem tato shrnující zpráva vychází z nových analýz 44 vzorků s kompletní sadou stanovení (včetně chemismu, mineralogie atd.), z toho v některých případech bylo jak je uvedeno výše izotopové složení stanoveno odděleně ve dvou různých karbonátových fázích přítomných ve vzorcích. Včetně doplňujících vzorků analyzovaných jen na stabilní izotopy je ve zprávě hodnoceno 131 nových dat $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů.

6. Nová interpretace geochemických a mineralogických dat konkrecí a karbonátových poloh ve výplni mostecké pánve

6.1. Poznámky k metodice diskutovaných analytických prací

6.1.1. Analýzy chemismu karbonátů

Všechny chemické analýzy diskutované v této zprávě byly provedeny v laboratořích České geologické služby v Praze na Barrandově a jejich výsledky byly Dolům Bílina předány ve formě zprávy (Žák a Jačková 2000). V této kapitole jsou uvedeny některé poznámky k metodice těchto stanovení a jsou vysvětleny postupy některých následných přepočtů použitých v této zprávě a uvedených v přílohách P3 a P4.

Chemické analýzy vzorků s obsahem karbonátů (příloha P2) byly provedeny jednak na celém vzorku a potom v kyselém výluhu. Na celém vzorku byly provedeny tyto analýzy:

H_2O^-	ztráta hmotnosti při zahřívání vzorku při 110 °C (gravimetricky)
H_2O^+ (z.z.)	ztráta žíháním (při 1 100 °C do konstantní hmotnosti, gravimetricky)
n.z.	nerozpustný zbytek po vyluhování v HCl za varu (gravimetricky)
CO_2	karbonátový uhlík (coulometricky, přístroj Coulomat 7012)
C_{nek}	nekarbonátový uhlík (C/S analyzátor Eltra CS 500 a výpočet)
S_{tot}	celková síra (C/S analyzátor Eltra CS 500)

Ostatní chemické analýzy byly provedeny v kyselém výluhu v HCl za varu. Metodika výluhu byla upravena podle dostupné literatury snížením koncentrace HCl a prodloužením doby varu, aby se potlačil vliv výměny kationtů s jílovými minerály.

Ve výluhu potom bylo stanoveno Al_2O_3 , CaO , FeO a MgO titrací, pomocí FAAS bylo stanoveno MnO a SrO a pomocí PMT koncentrace P_2O_5 . Koncentrace těchto složek jsou v základní příloze P2 s výsledky stanovení udávány v hmotnostních procentech celého vzorku, ale fakticky odpovídají jen jeho v kyselině vyluhovatelné části. Tedy v těchto složkách není započten obsah Al_2O_3 , CaO , FeO , MgO , MnO , SrO a P_2O_5 který zůstal v části vzorku nerozpustný v kyselině. Tento postup byl volen proto, že cílem bylo zjistit chemismus karbonátu a nikoliv chemismus vzorku jako celku, tedy včetně jílových minerálů, křemene a dalších složek.

6.1.2. Přepočty chemismu karbonátů

Pro interpretace bylo zapotřebí přepočít naměřená data na idealizované složení karbonátové fáze v jednotlivých vzorcích. Při kyselém výluhu vzorku se kromě karbonátů rozpustí také fosfáty a za nízkého pH a za varu (ten je nezbytný, jinak by se nerozložil karbonát sideritického chemismu) dojde k částečné výměně kationtů mezi roztokem a jílovými minerály. K omezení vlivu těchto rušivých vlivů byl nejprve od výsledků analýz odečten vliv vápníku, který se dostal do roztoku z rozpuštěných fosfátů. Mírou obsahu rozpuštěných fosfátů je analyzovaný obsah P_2O_5 . Pro tento přepočet bylo pro jednoduchost uvažováno, že hlavním nositelem fosforu ve vzorcích je jen jeden minerál a to hydroxylapatit. Při daných nízkých obsazích fosforu má při přepočtech to, který z fosfátových minerálů se zvolí, vcelku malý vliv. Opravy obsahu složky CaO vyplývající z tohoto přepočtu se pohybovaly obvykle v desetinách procenta, výjimečně v prvních procentech (největší oprava u jednoho vzorku představovala odečtení 2,5 % od obsahu CaO , viz příloha P3).

V dalším kroku byly přepočteny obsahy CaO a obsahy FeO , MgO , MnO a SrO udané laboratoří přepočteny na karbonáty, a v dalším kroku byly karbonáty přepočteny na hmotnostní procenta obsahu $CaCO_3$, $FeCO_3$, $MgCO_3$, $MnCO_3$ a $SrCO_3$ v karbonátovém podílu vzorku tak, aby součet těchto karbonátů činil 100 %. Současně byl vypočten teoretický obsah CO_2 , který by těmto vypočteným obsahům karbonátů odpovídal a byl porovnán se skutečně přímo analyzovaným obsahem CO_2 ve vzorcích. V posledním kroku bylo složení karbonátového podílu vzorku přepočteno z hmotnostních na molární procenta. Všechny výsledky těchto přepočtů jsou uvedeny v příloze P3.

Rozdíl mezi měřeným a vypočteným obsahem CO_2 byl obvykle v desetinách procenta, oscilloval od nuly jak do kladných tak i do záporných hodnot v celkovém rozmezí $-0,82$ až $+2,12$ % s průměrem $+0,5$ %. Z toho je vidět, že vliv Ca , Fe , Mg , Mn a Sr uvolněných z jiných než karbonátových fází, nebo naopak pohlcených fázemi nerozpustné části vzorku, nebyl příliš podstatný. Zjištěné odchylinky jsou ve stejném řádu velikosti, jaký při těchto typech analýz polyminerálních vzorků běžný (viz podobné přepočty a výsledky v práci Pearsona 1975 nebo Curtise et al. 1986). Mírou těchto výměn je také obsah Al_2O_3 ve výluhu, který byl vesměs malý. Žádná oprava na tyto výměny s jílovými minerály proto nebyla zavedena.

Pokud by karbonáty vznikaly v sedimentu tvořeném jílovými částicemi a pokud by v prostředí nebyly zóny s přetlakem pórových roztoků, lze využít poměru karbonát/klastická složka vzorku k odhadu hloubky vzniku konkrece pode dnem. Takový výpočet má sice velmi malou relevanci, protože jednak kompakce závisí nejen na hloubce pode dnem ale i na rychlosti sedimentace (tedy na hloubce=tlaku a době jeho působení) a i na dalších faktorech. Existence zón s přetlakem je v mostecké pánvi navíc více než zřejmá. Přesto byl pro úplnost zpracování dat tento přepočet proveden. Data z chemických analýz a výše uvedených přepočtů byla dále přepočtena na objemová procenta karbonátu ve vzorku, za předpokladu, že jílová a křemenná složka vzorku má objemovou hmotnost $2,65 \text{ g.cm}^{-3}$. Pro karbonátové minerály byly použity jejich běžné tabelární mineralogické objemové hmotnosti. Objemový podíl karbonátové složky byl potom považován za původní porózita v době vzniku karbonátu a byl podle vzorce Baldwina a Butlera (1985) přepočten na hloubku pohřbení v době vzniku karbonátu. Výsledky této teoretické početní úlohy (která má samozřejmě poměrně málo společného s reálnými hloubkami vzniku karbonátů) jsou uvedeny v příloze P4. Data jsou uvedena i pro sedimenty s převahou písčité složky, kde nedochází ke významné kompakci (karbonát roste v „nestlačitelných“ pórech) a kde tedy výsledek výpočtu dává zcela zmátečná data (nereálně velké hloubky). Naopak

vypočtené hloubky pohřbení pro vzorky s obsahem karbonátové složky nad 80 % udávají nereálně nízké hloubky pohřbení (mnohem méně než 1 m) a jsou tak dalším dokladem zón s přetlakem pórového roztoku.

6.1.3. RTG určení minerálů

Celkem u 10 vzorků byla kromě chemických a izotopových analýz provedena i RTG identifikace minerálů, aby bylo zřejmé, jaké další minerály jsou v podstatném množství přítomny ve vzorcích a mohou tedy mít vliv na analytické výsledky. Přitom je třeba mít na paměti, že odlišení karbonátů v rámci pevného roztoku dolomit-ankerit není možné a ve výsledcích RTG analýz ve zprávě Žáka a Jačkové (2000) jsou proto uvedeny jak Fe-dolomit tak i Mg-ankerit, i když se jedná o jedený minerál. RTG analýzou lze určit minerální složky, které jsou ve vzorku přítomny v množství zhruba nad 2 %. Důležité bylo zjištění, že ve všech vzorcích (i v lemech konkrecí cone-in-cone) byl zjištěn v různé koncentraci siderit. Současně v žádném ze vzorků nebyl zjištěn kalcit. To bylo zohledněno v interpretaci chemismu karbonátů v části 6.2.

6.1.4. Analýzy izotopového složení C a O karbonátů

Analýzy izotopového složení karbonátů jsou vcelku rutinní záležitostí a problematické otázky, které si zaslouží podrobnější rozbor, jsou v podstatě jen dvě:

- problematika stanovení izotopového složení kyslíku karbonátů jiného než kalcitového chemismu, a
- problematika analýz více karbonátových minerálů ve směsích.

Běžným postupem při analýzách izotopového složení uhlíku a kyslíku karbonátu je reakce karbonátu se 100 % H_3PO_4 ve vakuu a následné měření izotopového složení uhlíku a kyslíku připraveného oxidu uhličitého. Jak vyplývá ze stechiometrie této přípravné reakce, dostává se do připraveného CO_2 všechn uhlík původně přítomný ve vzorku karbonátu, ale jen dvě třetiny kyslíku. Zbytek kyslíku původně obsaženého v karbonátu končí v reakční vodě, která se rozpouští ve vysoce koncentrované kyselině fosforečné. Přitom izotopové složení kyslíku v reakčních produktech, tedy vodě a oxidu uhličitému, se liší jak od sebe navzájem, tak i do původního karbonátu a roli zřejmě hraje ještě i výměna izotopů mezi kyslíkem připraveného CO_2 a kyslíkem samotné kyseliny fosforečné. Vlastní měření potom probíhá porovnáváním izotopového složení plynu CO_2 připraveného ze vzorku a plynu CO_2 připraveného z kalcitového standardu souběžně, tedy zcela stejným způsobem. Pokud je tedy vzorek také kalcit, frakcionace v izotopovém složení kyslíku způsobené při přípravě se samy eliminují. Pokud je vzorek jiného než kalcitového chemismu, je zapotřebí korekce měřené hodnoty $\delta^{18}O$, která upraví odlišnou frakcionaci při přípravě oxidu uhličitého. U řady karbonátů, zejména sideritového nebo magnezitového chemismu, je navíc zapotřebí zvýšit reakční teplotu, aby rozklad karbonátu proběhl v rozumném čase. Frakcionace izotopů kyslíku při přípravě CO_2 je závislá jak na chemismu tak i na reakční teplotě, tedy je zapotřebí korigovat hodnotu $\delta^{18}O$ i podle reakční teploty. Této problematice je věnována objemná literatura a podrobný rozbor korekcí izotopového složení kyslíku při analýzách $\delta^{18}O$ karbonátů přesahuje potřeby této zprávy. Všechna data $\delta^{18}O$ pro karbonáty sideritového chemismu, zpracované za teploty 100 °C, byla korigována podle Rosenbauma et al. (1986) přičtením hodnoty 1,44 ‰ k měřené hodnotě $\delta^{18}O$. Data $\delta^{18}O$ pro karbonáty dolomit-ankeritového chemismu byla korigována odečtením 0,84 ‰ podle (Becker a Clayton 1976, Friedman a O'Neil 1977), bez ohledu na to, zda tyto karbonáty měly blíže k dolomitu nebo ankeritu. Analýzy karbonátů chemismu $CaCO_3$ jsou bez korekcí hodnoty $\delta^{18}O$.

Poměrně složitou otázkou jsou analýzy izotopového složení několika karbonátových minerálů ve směsích v případech, kdy jednotlivé karbonátové fáze nelze pro analýzu mechanicky oddělit. Pokud mají jednotlivé karbonátové minerály ve směsi dostatečně odlišné reakční rychlosti s kyselinou fosforečnou, lze po určité době reakce první část uvolněného plynu oddělit a v další (delší nebo výše temperované) reakční etapě získat plyn převážně od druhého karbonátového minerálu. Toto oddělení však nikdy nemůže být stoprocentní, protože (různě velká) část reakce druhé složky vždy proběhne již během první reakční etapy. Nejsnazší je případ, kdy je ve směsi sideritický karbonát a kalcit. Siderit při teplotě 25 °C prakticky nereaguje (dosažení podstatné části rozkladu sideritu kyselinou fosforečnou při 25 °C trvá několik měsíců), zatímco reakce kalcitu je ukončena během několika hodin. V tomto případě tedy lze vzorek nechat reagovat po nějakou dobu při teplotě 25 °C, oddělit získaný plyn, co nejrychleji zvýšit teplotu na 100 °C a po další reakční etapě získat plyn ze sideritu. Pokud jsou ve směsích karbonáty dolomit-ankeritického chemismu s kalcitem nebo se sideritem, je oddělení mnohem méně precizní. Pokud jsou dokonce přítomny tři složky, oddělit je tímto postupem nelze.

Přes tyto metodické problémy mají uvedené postupy značný význam. Umožňují totiž posoudit, zda dané karbonátové minerály ve směsi vznikly současně, v důsledku existence oblastí nemísetelnosti v karbonátových systémech, nebo zda se jedná o případ, kdy v daném prostředí vznikl napřed jeden karbonátový minerál, a později ve stejném prostoru rostl již za odlišných podmínek a z jiného půrového roztku další karbonátový minerál. Proto byly tyto sekvenční analýzy aplikovány ve všech případech, kdy byly chemickou analýzou indikována přítomnost více než jedné karbonátové fáze.

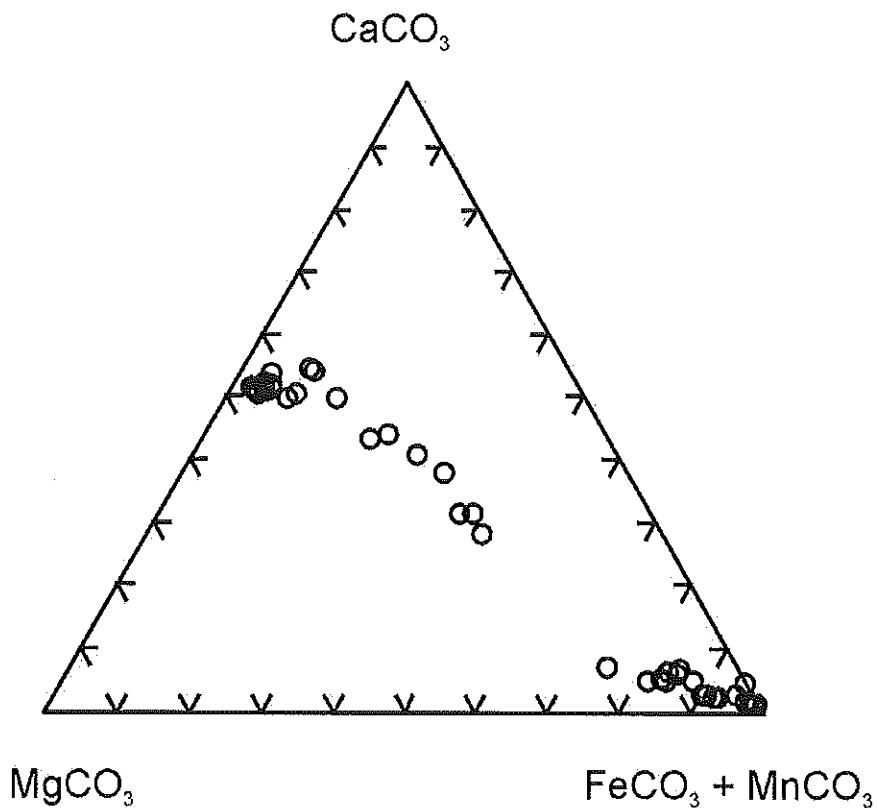
Prakticky všechny analyzované směsi byly směsi dolomit-ankeritického karbonátu a sideritu. Zde je oddělení obtížné, protože plná reakce dolomit-ankeritického karbonátu při teplotě 25 °C trvá několik dní a za tuto dobu se i při nízké teplotě již rozloží část sideritu. Proto bylo v těchto případech někdy přistoupeno k tomu, že první reakční část byla oddělena po 24 hodinách reakce při 25 °C a potom byla teplota zvýšena rychle na 100 °C a z reagován zbytek. Tomu nahrávalo i to, že část dolomit-ankeritických karbonátů reagovala s kyselinou velmi ochotně (zřejmě se jednalo o neuspořádané dolomity nebo dokonce vzorky s nadbytkem kalcitové složky nebo dokonce s dílčí přítomností kalcitu, což použité metodiky neumožnily rozlišit). V tomto případě reakcí při 25 °C po dobu 24 hodiny nebyla žádná korekce hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ aplikována.

6.2. Interpretace chemismu a mineralogie karbonátů

V trojúhelníkovém diagramu na obrázku 13 jsou v molárních procentech zobrazeny celkové analýzy karbonátové složky studovaných vzorků přepočtené tak, aby součet $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3 + \text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3 + \text{SrCO}_3$ činil 100 % (k metodice přepočtu viz část 6.1.2.; přepočtená data jsou v příloze P3). Obsahy SrCO_3 , které ve studovaných vzorcích činily nejvýše 0,04 molárních % karbonátové složky, lze prakticky zanedbat (jsou přičteny k vrcholu $\text{FeCO}_3 + \text{MnCO}_3$).

V porovnání s poli stability karbonátových minerálů (viz část 2.2.) vyplývá, že ve studované sadě vzorků převažují karbonáty sideritického chemismu, blízké svým složením sideritovému vrcholu diagramu, s poměrně nízkými obsahy MgCO_3 nejvýše do 18 mol. % a obsahy CaCO_3 v prvních procentech. V těchto vzorcích je tedy s největší pravděpodobností přítomná jen jedna karbonátová fáze. Z hlediska makroskopických typů se v rámci studovaného souboru vzorků jedná hlavně o sideritický karbonát septáriových konkrecí a pelokarbonátových propláštíků a jílovců s karbonátem.

Dalším skupinu vzorků pravděpodobně jen s jednou karbonátovou fází tvoří zřetelné nakupení dat v blízkosti dolomitového koncového člena dolomit-ankeritických pevných roztoků. Některé z těchto vzorků jsou mírně posunuty směrem ke kalcitovému vrcholu a buď se jedná o směs dvou fází s malým podílem kalcitu nebo o nedokonale uspořádaný dolomitický karbonát s mírně vyšším obsahem CaCO_3 komponenty. Nejblíže složení čistého dolomitu jsou tmely pískovců. U nich byly také aplikovány dvě reakční etapy při stanovení izotopového složení uhlíku a kyslíku karbonátu. Protože jsou však izotopová data z obou etap shodná, jednalo se zřejmě jen o jedinou karbonátovou fází dolomit-ankeritického chemismu.



Obr. 13. Zobrazení chemismu karbonátové složky ve studovaných vzorcích z mostecké pánve. V molárních procentech, přepočteno z celkových chemických analýz. Podrobnosti k přepočtu viz text.

Třetím skupinu tvoří vzorky nacházející se zhruba ve středu diagramu, zřetelně pod oblastí stability rovnovážných dolomit-ankeritických pevných roztoků. Celkové chemismy karbonátové složky těchto vzorků nelze vysvětlit existencí jedné karbonátové fáze, je zřejmé, že tyto vzorky obsahují karbonát dolomit-ankeritického chemismu a karbonát sideritického chemismu současně. Pro detailní poznání chemismů jednotlivých členů těchto směsí by bylo zapotřebí mikrosondových analýz, celková chemická analýza neumožňuje složení jednotlivých členů posoudit. Je však zřejmé, že se v této směsi bude jednat o dolomit-ankeritický karbonát s výrazně vyšším obsahem ankeritové komponenty ("ankerit" v běžném mineralogickém názvosloví). K této skupině patří zejména cone-in-cone lemy konkrecí a poloh. Protože izotopové složení sideritické složky a dolomit-ankeritické složky těchto směsí se výrazně liší (viz část 6.3), je zřejmé, že se s největší pravděpodobností nejedná o dvě karbonátové fáze vznikající současně v rovnováze, ale spíše o případ, kdy cone-in-cone lemy prorůstaly prostředím, kde již karbonát sideritického chemismu v určitém obsahu existoval z dřívější

fáze diageneze. Nelze dokonce ani vyloučit případ, že jsou tam přítomny fáze tří, tedy starší siderit z rané diageneze a potom rovnovážná asociace dolomit-ankeritický karbonát + kalcit z doby vzniku cone-in-cone lemu. Také vyjasnění této problematiky by vyžadovalo mikrosondové analýzy chemismu karbonátů.

Obsahy manganu v karbonátech dosahují nejvíše 2,40 mol. % složky $MnCO_3$ a vyšší obsahy jsou vesměs vázány na karbonáty sideritického chemismus. Během posledních několika desetiletí bylo jednoznačně prokázáno, že v sedimentu s deficitem kyslíku mohou být oxidy a hydroxidy čtyřmocného manganu snadno redukovány na dvojmocný mangan, který potom velmi snadno vstupuje do krystalové mřížky karbonátů (např. Curtis et al. 1986, Middleburg et al. 1987). Nejvyšší obsahy složky $MnCO_3$ byly zjištěny v ranném centru septáriové konkrece pod patou sloje, tedy v prostředí, které mělo redukční podmínky velmi záhy po překrytí prvními vrstvami rašeliny. Poměrně vysoký obsah Mn je i v sideritickém karbonátu z blízkého nadloží sloje, kde byl přechod k redukčním podmínkám po překrytí akumulace rašelinného sedimentu také velmi rychlý. Vysoký obsah $MnCO_3$ má i bublinatý pelosiderit, což také naznačuje jeho relativně ranně diagenetický vznik.

Obsah složky $SrCO_3$ je ve všech vzorcích velmi malý, jak lze v nemořském prostředí očekávat. V sideritických karbonátech je obsah této složky mírně vyšší než v karbonátech dolomit-ankeritického chemismu.

6.3. Interpretace izotopového složení uhlíku a kyslíku karbonátů

6.3.1. Celkový obraz izotopových dat

Tato zpráva vychází celkem ze 132 stanovení izotopového složení uhlíku a kyslíku karbonátů pořízených z prostoru mostecké pánve v letech 1999 až 2007. Všechna tato data jsou shrnuta v příloze P1. Kromě toho byla při zpracování zprávy využita izotopová data z 99 vzorků karbonátů obsažených s polohovými údaji a stručnými popisy vzorků ve zprávě Šmejkala a Václa (1989). Data jsou graficky znázorněna v grafech $\delta^{13}C$ proti $\delta^{18}O$ na obrázcích 14 (nová data s rozdelením na skupiny), 15 (nová data se stejným rozdelením na skupiny a s grafickým znázorněním typických oblastí, trendů a procesů) a 16 (data ze zprávy Šmejkala a Václa 1989, rozdělená podle polohy vůči sloji). Primární rozdelení do skupin vychází u obou sad analýz z pozic odběru vzorků a z terénních pozorování a provedl je ing. K. Mach. Částečně bylo potom toto rozdelení modifikováno autorem zprávy podle genetických skupin, tak jak vyplývaly z dat samotných.

Souhrnně je možno konstatovat, že celkový obraz obou skupin dat, tedy nových analýz provedených po roce 1999 a analýz Šmejkala a Václa (1989) je identické (srovnej obrázky 14 a 16). Data pokrývají v grafu $\delta^{13}C$ proti $\delta^{18}O$ velmi rozsáhlou oblast v rozmezí hodnot $\delta^{13}C$ od téměř +20 ‰ po zhruba -11 ‰ (PDB) s mírně užším rozsahem variability v rámci hodnot $\delta^{18}O$ (zhruba od 0 do -13 ‰ PDB). Obě sady dat jako celek vytvářejí v grafech na obrázcích 14 a 16 v podstatě identická pole.

Obě sady dat také ukazují, že data nelze nijak jednoduše třídit podle stratigrafické pozice, resp. podle polohy vzorků vůči hlavní sloji. Jak vzorky z podloží sloje tak i vzorky z nadloží sloje pokrývají prakticky celý rozsah zjištěné variability izotopového složení. Vertikální trendy popisované v nadložných sedimentech Šmejkalem (1984, 1985) se v sadě vzorků Šmejkala a Václa (1989) potvrdily jen velmi omezeně (spíše je možné konstatovat, že se nepotvrdily) a nové vzorkování nebylo k poznání těchto vertikálních trendů orientováno. Nové vzorky odebírané od roku 1999 byly naopak cíleny na poznání vývoje diagenetických procesů v čase.

Díky těmto novým datům se podařilo prokázat, že jakákoli analýza paleogeografického vývoje a míry odparu jezera z izotopových dat je velmi obtížná. Karbonáty a jejich izotopová data totiž odrážejí hlavně diagenetické podmínky. Velmi dobře to lze ukázat na sideritové konkrece **d** (vzorky d1 až d6 v příloze P1), vzorkované v blízkém podloží sloje v lomu Bílina. Profil v izotopovém složení v rámci této jediné konkrece, který zachycuje postupný vývoj izotopového složení pórového roz toku během diagenetických procesů, totiž pokrývá prakticky celý známý rozsah izotopového složení karbonátů z celé mostecké pánve.

Konkrece **d** byla proto podrobena i detailní chemické analytice. Hlavní výsledky jejího studia jsou znázorněny na obrázku 17. Je velmi zřetelně vidět, jak od nejrannějšího centra konkrece (nejvyšší hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$), charakterizovaného izotopovým složením uhlíku odpovídajícím zóně bakteriální methanogeneze, postupně data $\delta^{18}\text{O}$ během narůstání konkrece klesají (jako důsledek růstu teploty) a data $\delta^{13}\text{C}$ také klesají (jako důsledek postupného přechodu od methanogeneze k termálnímu štěpení organické hmoty). Tomu odpovídá pokles objemu zaujímaného karbonátem (jako důsledek kompakce), pokles dostupnosti Mn^{2+} a nárůst Mg^{2+} směrem do vnějších zón konkrece.

Pokud by karbonát konkrece **d** odpovídal původnímu objemu pórů a pokud bychom předpokládali, že objem pórů odpovídá hloubce pohřbení v době vzniku konkrece, měla by prakticky celá vznikat ve velmi malé hloubce, méně než 1 m pod povrchem sedimentu. To však nejspíše nebude pravda, protože v prostoru pod hlavní slojí se vyvinuly zóny s přetlakem pórového roz toku (viz výše v teoretické části zprávy). Vzorek odebraný těsně nad konkrecí odpovídá již izotopovým složením převaze termální procesů štěpení organické hmoty, zřetelně vyšší teplotě a porózita (pokud není ovlivněna přetlakem roz toku) by odpovídala hloubce vzniku této zóny zhruba 100 m pod povrchem sedimentu.

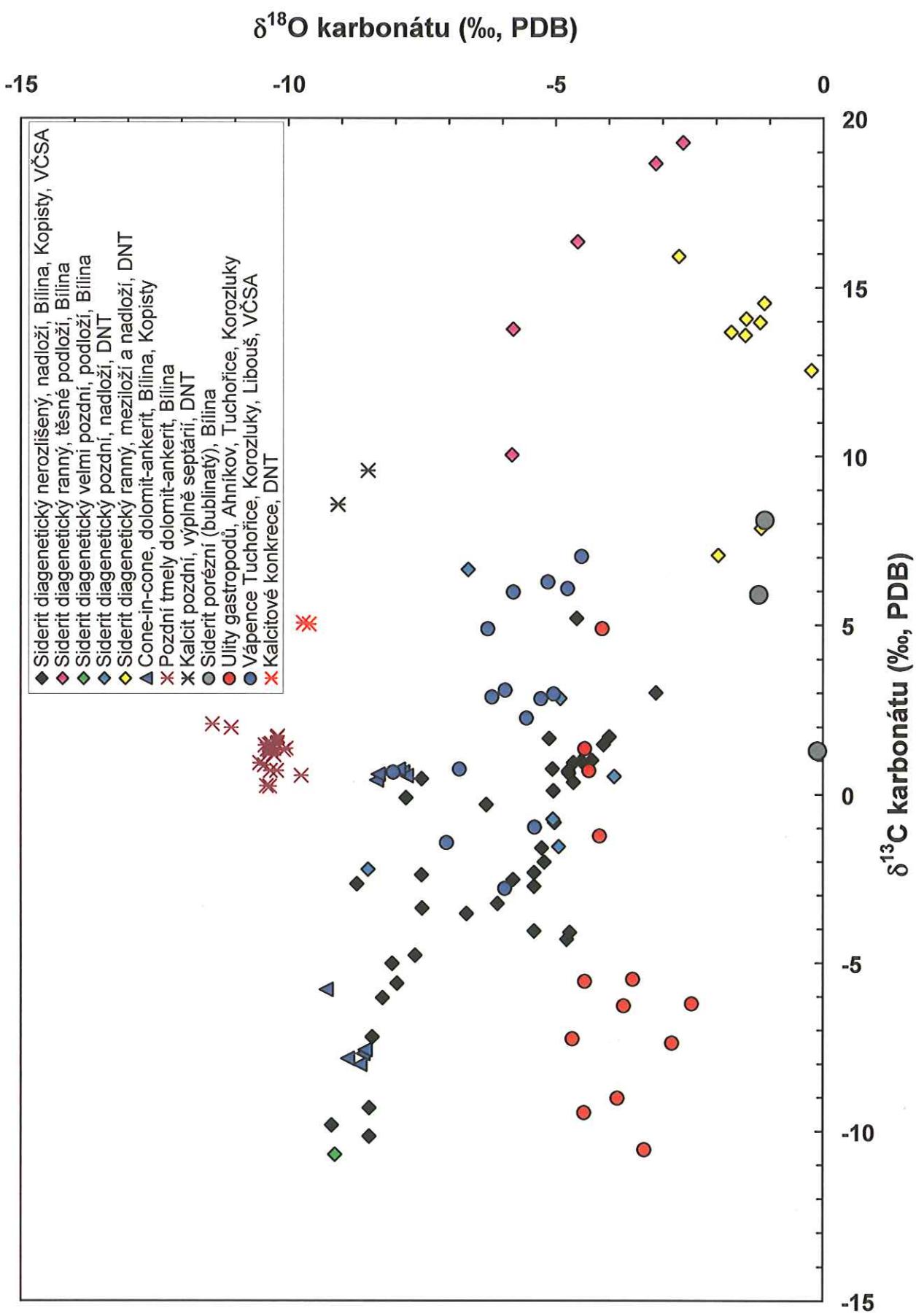
Konkrece **d** tedy velmi přesně odráží obecně známé procesy vývoje diagenetického prostředí v organickými látkami bohatých klastických sedimentech, tak jak byly diskutovány v části 2 této zprávy.

6.3.2. Vztah vzniku jednotlivých typů karbonátu k diagenetickým zónám

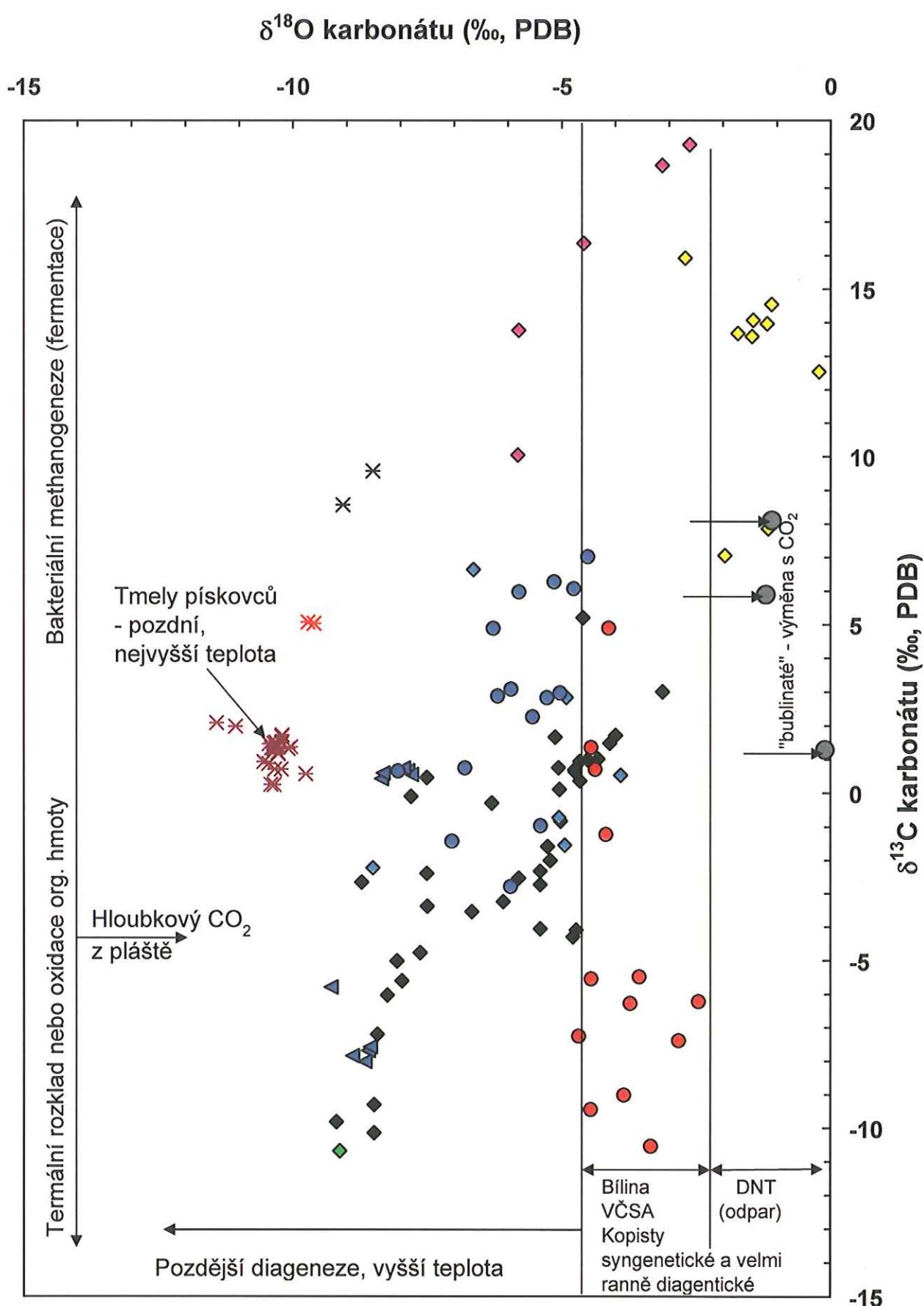
Zejména nová data, odebíraná přednostně z řezů lomu Bílina, kde je oproti vrtům možné lépe posoudit vztahy CB k okolnímu sedimentu, umožnila rozdělit analyzované karbonáty do genetických skupin a přičlenit je k jednotlivým diagenetickým zónám.

Třídit dále pelosiderity je ale přesto nadále velmi obtížné, protože i jediná konkrece může pokrývat celý rozsah zjištěné variability složení (viz konkrece **d** diskutovaná výše) a vznikat postupně v řadě diagenetických zón. Obecně lze v případě pelosideritů (ať již diskrétních konkrecí nebo celých souvislých poloh) konstatovat, že s postupující diagenezí hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů klesají v důsledku růstu teploty. Tedy co je na obrázku 14 více vlevo odpovídá pozdější diagenezi a vyšší teplotě. Naopak nejrannější diageneze je charakterizována v rámci zjištěného rozmezí nejvyššími hodnotami $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů. Autor zprávy nepředpokládá, že by během diageneze do pánevní výplně docházelo k infiltraci velkých objemů srážkových vod s odlišným izotopovým složením kyslíku. Jedná se navíc o prostředí nemořské, kde by se hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ srážkové vody a vody rašelinistě/jezera nemusely příliš lišit.

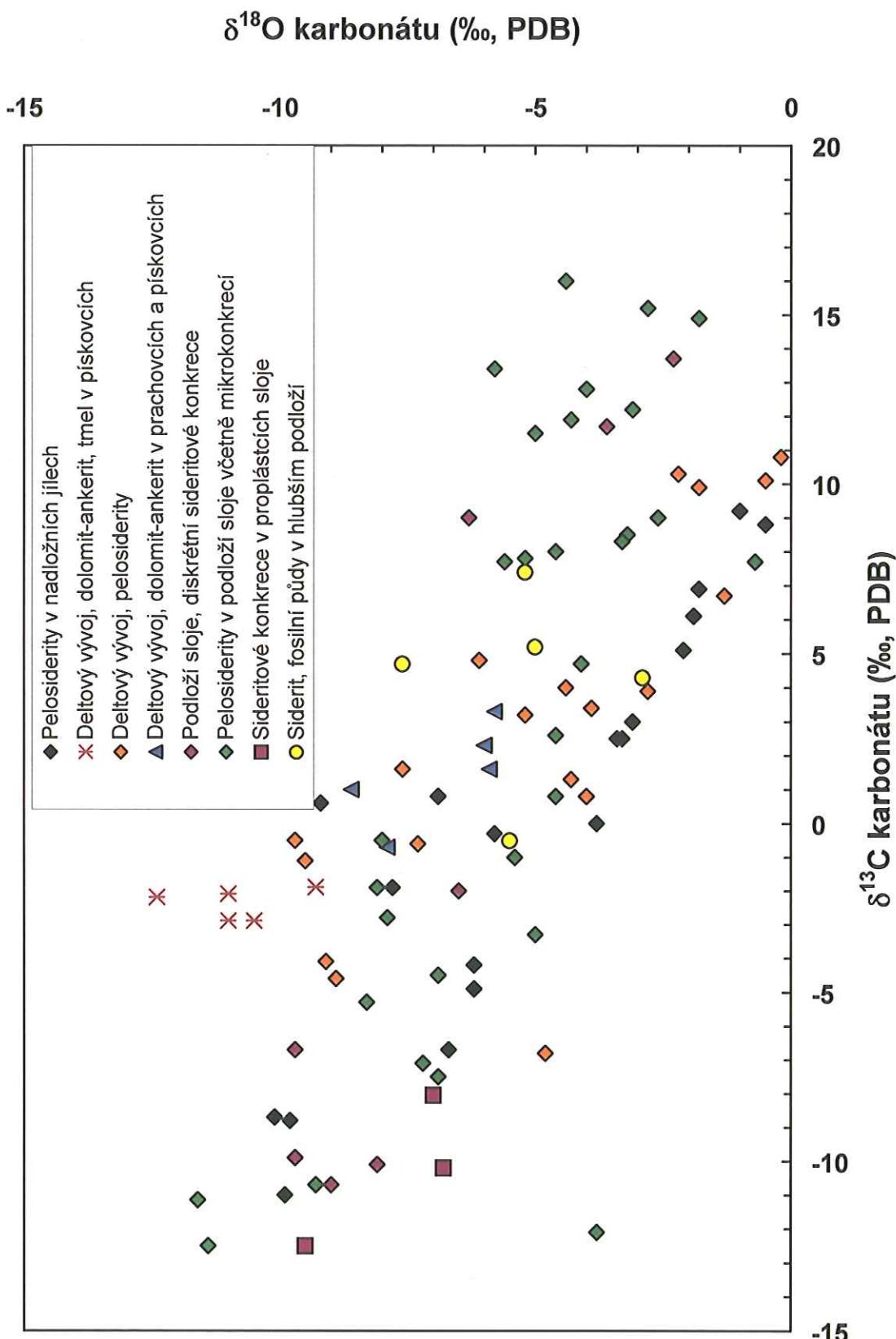
Od nejběžnějších karbonátů sideritického chemismus se ale zřetelně vyčlenily čtyři skupiny vzorků: karbonáty cone-in-cone, dolomitické tmely pískovců, porézní pelosiderity (typu Fediuk a Plzák 1965) a pozdní typy kalcitu ve výplních septáriových trhlin, resp. kalcitové konkrece.



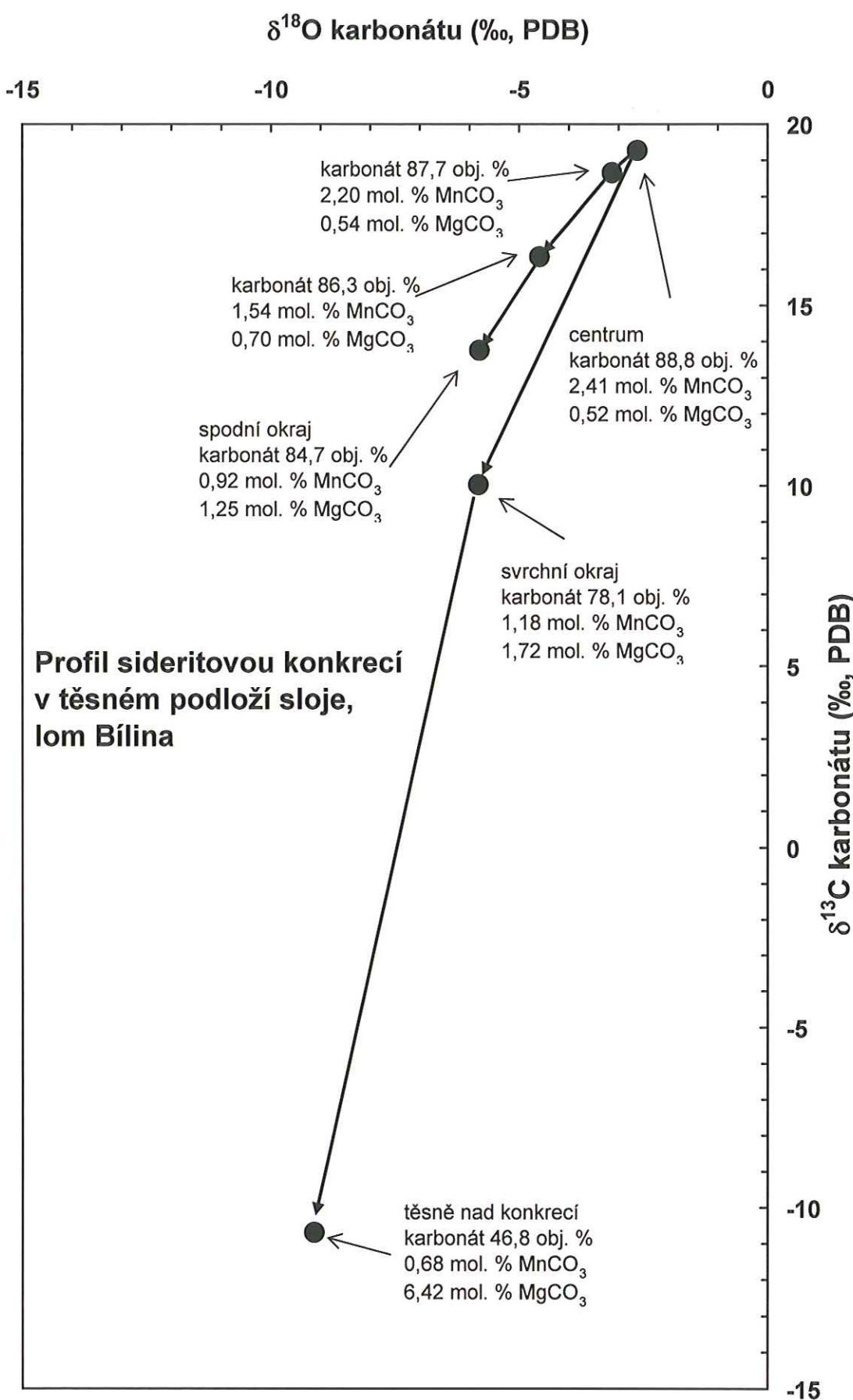
Obr. 14. Data izotopového složení karbonátů analyzovaných v letech 1999 až 2007, s rozdělením na skupiny.



Obr. 15. Tatáž data jako v obrázku 14, s grafickým znázorněním typických oblastí, trendů a procesů.



Obr. 16. Izotopová data ze zprávy Šmejkala a Václa (1989), s rozdelením vzorků na skupiny. (Podle popisů a polohy vzorků ve vrtech rozdělil K. Mach, OMG, Doly Bílina).



Obr. 17. Profil sideritovou konkrecí d, lom Bílina, těsné podloží sloje.

Pórovité („bublinaté“) pelosiderity odpovídají podle izotopových dat jednoznačně poměrně velmi rannému stadiu diageneze. Ani jedno z vysvětlení uvedených v práci Fediuka a Plzáka (1965) nepovažuje autor zprávy za pravděpodobné. Pravděpodobnější se jeví, že tento neobvyklý texturní typ vznikal v zóně, kde došlo k separaci bublin plynu (zřejmě CO_2 + methanu) z pórového roztoku, a kde tedy existovala polyfázová soustava: klastická minerální zrna – pórový roztok – bubliny plynné fáze. Právě písčité polohy mohly být místem, kde přetlak pórového roztoku mohl vést k nadzvednutí nadloží, poklesu tlaku a separaci bublin plynu z roztoků. Prostory kolem bublin byly v tomto modelu vzniku potom cementovány sideritem. Hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ sideritu těchto porézních pelosideritů patří k nejvyšším v celém analyzovaném souboru a mírně vybočují z dat neporézních typů směrem k vyšším hodnotám $\delta^{18}\text{O}$. Autor zprávy spekuluje, že příčinou je výměna izotopů kyslíku mezi kyslíkem izotopově těžkého CO_2 a kyslíkem vody, při separaci bublin. Pro definitivní závěr by však bylo třeba znát hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ CO_2 vznikajícího v zóně methanogeneze, které nejsou k dispozici.

Data karbonátů cone-in-cone se řadí jak podle terénní pozice (obrůstají často konkrece) podle hodnot $\delta^{18}\text{O}$ jejich dolomit-ankeritové složky k pozdějšímu diagenetickému vývoji. Na obrázku 14 jsou znázorněny modrými trojúhelníky.

Z hlediska vývoje jsou ale ještě pozdější dolomitické tmely pískovců, které zřejmě odpovídají zónám, kudy probíhal únik diagenetických pórových roztoků z hlubší části pánve ve stadiu, když už byla porózita jílovitých sedimentů tak nízká, že tvořily těsnící horizonty. Naopak písčité partie v rámci prostředí bílinské delty si zachovávaly porózitu po dlouhou dobu.

Zhruba stejněmu pozdnímu stadiu vývoje by odpovídaly i některé minerály z výplní septáriových trhlin v konkrecích. Podle nízkých hodnot $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu by měly poměrně pozdnímu diagenetickému stadiu odpovídat také kalcitové konkrece ze vzdálenějšího nadloží sloje v sedimentech s montmorillonitem z prostoru DNT.

Pokud se učiní předpoklad, že se $\delta^{18}\text{O}$ pórových vod během diageneze příliš neměnila, lze se pro jednotlivé skupiny vzorků pokusit o odhad teplot jejich vzniku.

6.3.3. Výpočet $\delta^{18}\text{O}$ vody jezera a odhad diagenetických teplot

Pokud vyjdeme z dat $\delta^{18}\text{O}$ schránek měkkýšů, syngenетických vápenců a sideritů nejrannější diageneze, lze přibližně vypočítat hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ vody jezerního prostředí. Na rozdíl od prací V. Šmejkala (viz přehled v části 4. této zprávy), který při těchto odhadech vycházel z průměrné hodnoty vypočtené ze všech analyzovaných karbonátů (včetně diagenetických), vychází výpočet v této zprávě jen z karbonátů syngenetických, nebo velmi ranně diagenetických, kde jejich časný vztah k postsedimentačnímu vývoji lze dobře doložit.

Pro přepočet z izotopových dat syngenetických karbonátů (resp. ulit měkkýšů) na izotopové složení jezerních (a potažmo srážkových) vod v miocénu musíme použít nějaký nezávislý odhad teplot. Většina odhadů průměrné roční teploty v Evropě době sedimentace miocenních souvrství mostecké pánve se pohybuje v rozmezí mezi 10 a 20 °C, tedy zhruba o 2 až 12 °C výše než je současná průměrná roční teplota v této oblasti. Data k teplotním podmírkám v miocénu lze nalézt například v pracích Rotheho et al. (1974), další odhad přímo pro mosteckou pánev nedávno publikovali Teodoridis a Kvaček (2006). Pro výpočet v rámci této zprávy je **zvolena** hodnota průměrné roční teploty 18 °C. Při použití této teploty a střední hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ -4 ‰ (PDB) pro schrány měkkýšů, vychází hodnota $\delta^{18}\text{O}$ vody v sedimentačním bazénu zhruba -6,2 ‰ (SMOW). Pokud potom použijeme tuto hodnotu a učiníme předpoklad, že během diageneze se hodnota $\delta^{18}\text{O}$ vody pórového prostředí podstatně neměnila

(to by mělo platit alespoň v počátečních stadiích diageneze, kdy je poměr voda/hornina ještě vysoký) tak lze s použitím sady rovnic Zhenga (1999) odhadnout teploty, za kterých vznikaly jednotlivé typy karbonátů. Sada rovnic Zhenga (1999) byla užita proto, že je vnitřně konzistentní, i když některé frakcionace této sady rovnic (kalcit–voda a aragonit–voda) jsou značně odlišné od dříve publikovaných frakcionací. Použití několika různých rovnic od různých autorů by však vedlo k větším nejistotám, než užití jedné konsistentní sady rovnic pro všechny typy karbonátů. Příklad této kalkulace uvádí tabulka 1.

Tabulka 1. Výsledky výpočtu izotopového složení kyslíku vod a výpočtu a odhadu pravděpodobných teplot vzniku.

Typ karbonátu	Typická hodnota karbonátu $\delta^{18}\text{O}$, standard PDB ‰	Přepočet hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu na standard SMOW ‰	Hodnota $\delta^{18}\text{O}$ vody, standard SMOW ‰	Rozdíl karbonát–voda ‰	Teplota vzniku karbonátu °C
Ulity měkkýšů	-4	26.79	-6.22	33.01	18
Ranný siderit	-3	27.82	-6.22	34.04	24
Cone-in-cone	-8	22.66	-6.22	28.88	37
Tmel pískovců	-10.5	20.09	-6.22	26.31	49
Dolomit cypris. souv.	+3	34.00	+0.37	33.63	18

Tato kalkulace je ovšem založena na několika předpokladech, které nemusel být splněny. Předně se mohlo $\delta^{18}\text{O}$ pórové vody během diageneze měnit. Pokud by tato hodnota během diageneze rostla, byly by skutečné teploty ještě vyšší, než teploty vypočtené ve výše uvedené tabulce.

Výpočet naznačuje nejvyšší teploty pro dolomitový tmel pískovců. Podobné teploty vzniku jako pro tmel pískovců by (za platnosti výše uvedených předpokladů) odpovídaly také analyzovaným pozdním typům kalcitu ve výplni septáriových trhlin a kalcitovým konkrecím ze sedimentů s montmorillonitem z prostoru DNT. Tato kalkulace je však založen na předpokladu malé proměnlivosti hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ pórových vod během diageneze, který nemusel být splněn.

Odhadnutá hodnota $\delta^{18}\text{O}$ vody jezera (cca -6 ‰ SMOW) odpovídá poměrům v jeho hlavní, mostecké části. Jak naznačují data uvedená v příloze P1 a v obrázích 14 a 15, hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ vody jezera pro z. lalok pánve (dnešní oblast DNT, prunéřovský výběžek pánve), který byl zřejmě vzdálený od přítoku a měl tedy relativně vyšší vliv odparu vody, byly zhruba o 2 až 3 ‰ vyšší. Několik vyšších hodnot je ale v sadě dat Šmejkala a Václa (1989) v rámci nadložního souvrství i v bílinské části pánve.

Pro porovnání byly nově přepočteny podle současných rovnic i data pro chebskou pánev, dolomity cyprisového souvrství a zvolenou shodnou teplotu vody jezera 18 °C. Tato data jsou také obsažena v tabulce 1. Pokud jsou tyto předpoklady správné, mělo by jezero v prostoru dnešní chebské pánve v době sedimentace cyprisového souvrství hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ vody jezera zhruba +0,4 ‰ SMOW, tedy velmi významný vliv odparu, jak bylo již dříve předpokládáno.

6.3.4. Sladkovodní vápence u Tuchořic a Korozluk a jejich porovnání se syntetickými karbonáty z mostecké pánve

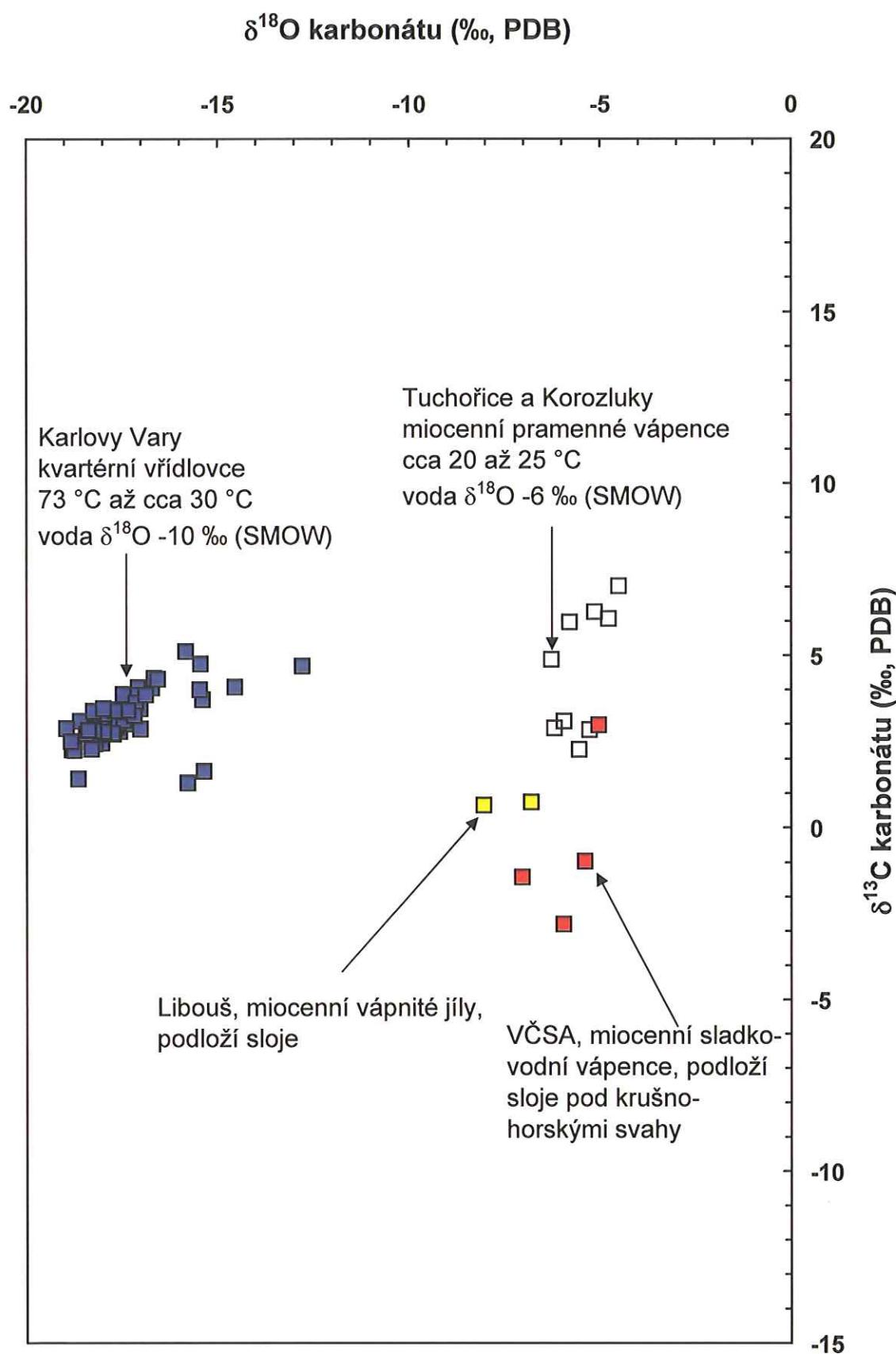
Izotopová data z těchto typů vápenců a z ulit měkkýšů byla získána hlavně proto, aby se získala opora pro interpretaci dat izotopového složení diagenetických karbonátů ve vlastní pánvi. Kromě výše uvedeného použití pro vyhodnocení diagenetických karbonátů lze izotopová data z těchto sladkovodních vápenců a z ulit měkkýšů využít i pro získání nových informací o těchto vápencích samotných.

Získaná data pro vápence z Tuchořic, Korozluk a z vápnitých hornin v podloží hlavní sloje v mostecké pánvi jsou znázorněna na obrázku 18. Pro porovnání jsou v tomto obrázku znázorněna také izotopová data pro kvartérní vřídlovce z Karlových Varů (ze zprávy Vylity et al. 2005). Karlovarské vřídlovce vznikaly během posledních zhruba 230 tisíc let (Vylita et al. 2007). Data pro miocenní vápence z Tuchořic, Korozluk a z podloží sloje z VČSA a z Libouše jsou v poměrně úzkém rozmezí hodnot $\delta^{18}\text{O}$ od -4,51 do -8,04 ‰ s průměrem -5,84 ‰ (PDB). Uility měkkýšů (Ahníkov, Tuchořice, Korozluky) mají hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ mírně vyšší, obě pole dat (pro utility měkkýšů a miocenní vápence) se však okrajem dotýkají (viz obrázek 14).

Stejně jako u jiných karbonátů, vyplývá hodnota $\delta^{18}\text{O}$ těchto vápenců z teploty krystalizace karbonátu a hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ vody daného prostředí. Kvartérní vřídlovce z Karlových Var a vápence miocenních lokalit se v hodnotě $\delta^{18}\text{O}$ karbonátů velmi liší (viz obrázek 18), průměrný rozdíl je více než 10 ‰. Tento rozdíl v izotopovém složení kyslíku karbonátů se skládá ze dvou vlivů. První z nich je odlišná hodnota $\delta^{18}\text{O}$ vody a druhým odlišná teplota krystalizace. Dnešní Karlovy Vary mají hodnotu $\delta^{18}\text{O}$ vody okolo -10 ‰ SMOW (Paces a Smejkal 2004) a teploty srážení karbonátu pokrývají v Karlových Varech široký rozsah teplot od 73° do cca 30 °C. Pro lokality Tuchořice a Korozluky lze předpokládat, vzhledem k mnohem teplejšímu klimatu v miocénu, srážkové vody izotopově těžší. Výše uvedená modelová kalkulace, založená na hodnotě schránek měkkýšů a zvoleném odhadu průměrné roční teploty 18 °C, naznačuje hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ vody pro tyto miocenní lokality zhruba -6 ‰ (SMOW). Tato kalkulace má nejistotu hlavně v odhadu průměrné roční teploty.

Jak bylo již uvedeno výše, hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ karbonátu ulit miocenních terestrických i vodních měkkýšů a hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ miocenních vápenců se od sebe navzájem liší jen málo. Lze považovat za jisté, že analyzované vzorky sladkovodních vápenců vznikaly při teplotě jen o zhruba 2 až 15 °C vyšší, než v jaké žili měkkýši. Pokud tedy vyjdeme z odhadu průměrné roční teploty 18 °C, vznikaly by analyzované vápence zhruba v rozmezí teplot 20 až 33 °C. Přitom by vzorky vápenců lokalizované v obrázku 18 více vlevo (Libouš, částečně VČSA) odpovídaly v rámci tohoto rozmezí teplotám mírně vyším a vápence z Tuchořic a Korozluk teplotám mírně nižším.

Samozřejmě je možné, že nejvíše temperované facie vápenců nejbližší místu vývěru pramenů nebyly vzorkováním v Tuchořících a Korozlukách zachyceny. Jistě se však nejednalo o prameny podobné teploty, jakou má dnešní Vřídlo v Karlových Varech. Stejně tak dobře je možné, že hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ vápenců na lokalitách Libouš a VČSA byly mírně ovlivněny během diageneze a překrytí mocnými sedimentárními sekvencemi sloje a nadložních vrstev. O sezónní klimatické proměnlivosti v miocénu a jejím vlivu na hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ vápenců a ulit měkkýšů víme zatím příliš málo, takže tyto vlivy nelze vyhodnotit.



Obr. 18. Data izotopového složení vápenců z Tichořic, Korozluk a z podloží sloje (Libouš, VČSA) v porovnání s daty pro kvartérní vřídlovce z Karlových Var.

Zbývá ještě diskutovat hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ miocenních sladkovodních vápenců. Data pro Tuchořice a Korozluky se s daty pro Karlovy Vary shodují v hodnotě $\delta^{13}\text{C}$, což je s největší pravděpodobností dáno tím, že se v obou případech jedná o stejný zdroj CO_2 a podobné procesy vzniku.

Nejpravděpodobnějším zdrojem CO_2 je v tomto případě zdroj hloubkový, související s vulkanismem a odplyněním hlubokých, případně až plášťových zón Země. Pro Karlovy Vary má tento zdroj CO_2 dnešní hodnotu $\delta^{13}\text{C}$ -3,8 ‰ PDB (průměr z nepublikovaných opakování měření autora, CO_2 samovolně separovaný v separačních věžích Vřídla; vzorkováno v r. 2006, ze směšovače z jednotlivých vrtů, s oddělením vodní páry ze vzorků vymražením na místě, viz též Vylita et al. 2005). V podloží mostecké pánve byly v nedávné minulosti pracovníky OHMG Dolů Bílina vzorkovány současné, z hloubky unikající plyny s dominancí CO_2 a s různou příměsí methanu a dusíku. Jejich izotopové složení uhlíku CO_2 bylo mezi -5,8 a -6,0 ‰ (PDB) (analýzy F. Buzka, ústní sdělení K. Mach).

Pro miocenní lokality Tuchořice a Korozluky lze předpokládat zdroj CO_2 s podobným "hloubkovým" izotopovým složením. Během vývěru pramenných vod na povrch, úniku CO_2 do atmosféry a srážení karbonátů však dochází ke značným frakcionacím uhlíku, proto mají samotné karbonáty hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ mnohem vyšší než zdrojový oxid uhličitý.

Lokality v podloží sloje (Libouš a VČSA) mají hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ vápenců mírně nižší než lokality Tuchořice a Korozluky. Zda se jedná o primárně izotopově odlišný zdroj CO_2 nebo zda byly tyto horniny poznamenány rekristalizací a změnami během během diageneze nelze v tomto stadiu výzkumu rozhodnout.

7. Stručný souhrn výsledků

Provedené terénní a analytické práce a jejich interpretace shrnutá v této zprávě prokázaly, že v rámci miocenní sedimentární výplně mostecké pánve naprosto převažují karbonáty vzniklé během diagenetických procesů. Primární syngenетické karbonáty jsou vzácné a jsou k nim v této zprávě řazeny jen výskyty karbonátových schránek organizmů a některé jednoznačné sladkovodní vápence a vápnité jíly, zejména v podloží sloje.

V rámci diagenetických karbonátů jsou časově nejbližší sedimentaci sideritové konkrece v blízkosti (zejména v těsném podloží) sloje, které vznikly převážně v diagenetické zóně bakteriální methanogeneze (fermentace) a které jsou charakterizovány velmi vysokými hodnotami $\delta^{13}\text{C}$ až k +20 ‰ PDB, zvýšenými obsahy Mn a nízkými obsahy Mg. Jejich poměry karbonát/klastická složka jsou tak vysoké, že dokládají existenci zón s přetlakem póravého roztoku a zpozděnou kompakcí v podloží sloje. Lze předpokládat, že vznikaly ještě v době akumulace rašelin. Vznik septáriových trhlin souvisejí buď se stárnutím hmoty, která měla původně charakter gelu, nebo se skokovými poklesy tlaku póravého roztoku.

V rámci této zprávy byl uveden nový model vzniku porézních "bublinatých" pelosideritů, v zónách, kde došlo k separaci bublin plynné fáze z diagenetických roztoků v ranně diagenetické fázi, s CO_2 pocházejícím z bakteriální methanogeneze.

Izotopová data karbonátů se podstatněji neliší v podloží a nadloží sloje a vertikální trendy v izotopovém složení karbonátů v rámci nadložních sedimentů, zjištěné v dřívějších pracích, nelze na základě větších počtů vzorků jednoznačně potvrdit. Pro potvrzení těchto trendů by bylo třeba vybrat vertikálně vzorkované sady vzorků, u kte-

rých by mohl být doložen jejich ranně diagenetický vznik, což zatím nebylo provedeno.

Bыло зjištěno, že i jediná konkrece může zaznamenávat dlouhý diagenetický vývoj a variabilitu dat $\delta^{13}\text{C}$ a $\delta^{18}\text{O}$ může mít stejnou, jako je variabilita těchto dat v rámci všech karbonátů celé mostecké pánve. Použití izotopových dat sideritových konkrecí a poloh k odhadu paleogeografických podmínek a odparu vody z jezera je tedy problematické. Pro tyto úvahy se je třeba opírt o syngeneticke a ranně diagenetické karbonáty, charakterizované v rámci analyzovaného souboru nejvyššími hodnotami $\delta^{18}\text{O}$.

Provedené kalkulace, založené na syngenetickech a ranně diagenetickech karbonátech, naznačují, že odpar vody v mostecké pánvi nebyl významný a částečně se uplatnil hlavně v jejím západním výběžku v prostoru dnešních Dolů Nástup Tušimice. Rašeliniště/jezero mostecké pánve lze tedy považovat ve shodě s dřívějšími názory za průtočné. Potvrdit však lze již dříve známý fakt velkého odparu vody a tedy pravděpodobně bezodtokosti jezera v prostoru dnešních chebské a sokolovské pánve.

Karbonáty struktur cone-in-cone a karbonátové tmely pískovců mají dolomit-ankeritické složení. Tmely pískovců jsou blíže složení čistého dolomitu zatímco karbonát cone-in-cone má více ankeritové složky. Kalcitovou složku ve formě samostatného minerálu se v cone-in-cone nepodařilo prokázat. Izotopová data naznačují vznik struktur cone-in-cone v pozdější diagenezi, pravděpodobně v oblastech s přetlakem pórového roztoku.

Nejpozdějšímu vzniku a pravděpodobně nejvyšším teplotám odpovídají dolomitické tmely pískovců, které vznikají v zónách, kudy unikaly pórové vody z hlubší části pánve ve stadiu, kdy už byla porózita jílovitých sedimentů tak vysoká, že měly těsnící charakter. Kalkulace založená na předpokladu stálé hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ pórového roztoku během diageneze naznačuje, že se teplota vzniku těchto tmelů mohla pohybovat okolo 50 °C. V podobném pozdním diagenetickém stadiu vývoje pravděpodobně vznikaly také kalcitové výplně septáriových trhlin v konkrecích a některé kalcitové konkrece ve vzdálenějším nadloží sloje.

Výzkum přinesl i nové poznatky o výskytech miocenních sladkovodních vápenců vázaných na prameny v jižním a jihozápadním okolí mostecké pánve na lokalitách Tuchořice a Korozluky a o sladkovodních vápencích vyskytujících se v podloží sloje v oblasti lomu VČSA a Libouše. Protože se hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ ulit měkkýšů a vlastních vápenců z těchto lokalit se od sebe liší jen málo, lze předpokládat, že studované vzorky sladkovodních vápenců vznikaly za teplot jen o 2 až 15 °C vyšších, než za jakých žili analyzovaní měkkýši. I když data $\delta^{13}\text{C}$ ukazují na zdroj CO₂ spjatý s vulkanismem a riftogenezí, stejně jako v dnešních Karlových Varech, teploty vyvěrajících vod v Tuchořicích a Korozlukách byly oproti dnešnímu Karlovarskému Vřidlu mnohem nižší.

8. Přehled citované literatury

- Anovitz L.M., Essene E.J. (1987): Phase equilibria in the system CaCO₃ – MgCO₃ – FeCO₃. – *Journal of Petrology*, 28 (2): 389–414.
- Bade D.L., Carpenter S.R., Cole J.J., Hanson P.C., Hesslein R.H. (2004): Controls on delta C-13-DIC in lakes: Geochemistry, lake metabolism, and morphometry. – *Limnology and Oceanography*, 49 (4): 1160–1172.
- Baldwin B., Butler C.O. (1985): Compaction curves. – *American Association of Petroleum Geologists Bulletin*, 69: 622–626.
- Becker R.H., Clayton R.N. (1976): Oxygen isotope study of a Precambrian banded iron-formation, Hamersley Range, Western Australia. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 40 (10): 1153–1165.
- Berka V., Bílek P., Česnek J., Franke M., Horáková A., Mág M., Malán O., Popeliš J., Snížek J., Václ J., Václavek V., Zeman V. (1989): Závěrečná zpráva úkolu Velkolom Maxim Gorkij - koncepční průzkum, výpočet zásob dobývacího prostoru Bílina. Surovina: hnědé uhlí, etapa průzkumu: podrobná, stav ke dni 1.1.1988. 144 stran, 2174 příloh. Geoindustria, závod Dubí. Geofond Praha GF FZ006428.
- Bischoff W.D., Mackenzie F.T., Bishop F.C. (1987): Stabilities of synthetic magnesian calcites in aqueous solutions: Comparison with biogenic minerals. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 51: 1413–1423.
- Boles J.R., Landis C., Dales P. (1985): The Moeraky boulders. Anatomy of some septarian concretions. – *Journal of Sedimentary Petrology*, 55 (3): 398–406.
- Bouška V., Dvořák Z. (1997): Nerosty severočeské hnědouhelné pánve. – 160 str. Nakladatelství Dick, Praha, pro Severočeské doly, a.s. Chomutov.
- Bouška V., Buzek F., Dvořák Z., Žák K. (1998): Původ vody v konkrecích z podloží hlavní sloje v severočeské hnědouhelné pánvi. – *Zprávy o geologických výzkumech* v roce 1997: 39-40, Praha.
- Busenberg E., Plummer L.N. (1989): Thermodynamics of magnesian calcite solid-solutions at 25°C and 1 atm total pressure. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53: 1189–1208.
- Bůžek Č., Holý F. (1981): Fruits of halophilous water plants (*Limnocarpus c.* Reid, *Potamogetanocerae*, Dumortier) in the Cypris Formation of the Cheb and Sokolov Basins. – *Sborník geologických věd, Paleontologie*, 24: 163–177.
- Capobianco C., Navrotsky A. (1987): Solid-solution thermodynamics in CaCO₃–MnCO₃. – *American Mineralogist*, 72: 312–318.
- Carothers W.W., Adami L.H., Rosenbauer R.J. (1988): Experimental oxygen isotope fractionation between siderite-water and phosphoric acid liberated CO₂-siderite. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 52: 2445–2450.
- Claypool G.E., Kaplan I.R. (1974): The origin and distribution of methane in marine sediments. – In: *Natural gases in marine sediments*, Kaplan I.R. (ed.), pp. 99–139. Plenum Press, New York.
- Clifton H.E. (1957): The carbonate concretions of the Ohio shale. – *Ohio Journal of Sciences*, 57 (2): 114–124.
- Cobbold P.R., Rodrigues N. (2007): Seepage forces, important factors in the formation of horizontal hydraulic fractures and bedding-parallel fibrous veins (beef and cone-in-cone). – *Geofluids*, 7 (3): 313–322.

- Coleman M.L. (1993): Microbial processes - controls on the shape and composition of carbonate concretions. – *Marine Geology*, 113 (1-2): 127–140.
- Coleman M.L., Raiswell R. (1981): Carbon, oxygen and sulphur isotope variations in concretions from the Upper Lias of N.E. England. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 45 (3): 329–340.
- Coleman M.L., Raiswell R. (1995): Source of carbonate and origin of zonation in pyritiferous carbonate concretions: Evaluation of a dynamic model. – *American Journal of Science*, 295: 282–308.
- Coniglio M., Myrow P., White T. (2000): Stable carbon and oxygen isotope evidence of Cretaceous sea-level fluctuations recorded in septarian concretions from Pueblo, Colorado, USA. – *Journal of Sedimentary Research*, 70 (3): 700–714.
- Curtis C.D., Coleman M.L., Love L.G. (1986): Pore water evolution during sediment burial from isotopic and mineral chemistry of calcite, dolomite and siderite concretions. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 50: 2321–2334.
- Čadek J., Elznic A., Rákosová M. (1985): Mineralogicko-petrografický charakter miocenních sedimentů. – In: Małkovský M. et al. (1985): Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí, pp. 184–201. Ústřední ústav geologický v Academii, nakladatelství Československé akademie věd. Praha.
- Čtyřoký P., Elznic A. (1977): Nový nález měkkýšů v podložním hnědouhelném souvrství (spodní miocén) na Chomutovsku. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 22 (2): 193–198. Praha.
- Decapitani C., Peters T. (1981): The solvus in the system MnCO₃–CaCO₃. – *Contributions to Mineralogy and Petrology*, 76: 394–400.
- Deines P., Langmuir D., Harmon R.S. (1974): Stable carbon isotope ratios and the existence of a gas phase in the evolution of carbonate groundwaters. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 38: 1147–1164.
- Desroches A., Al-Aasm I. (1993): The formation of septarian concretions in Queen Charlotte Is., B.C., evidence for microbially and hydrothermally mediated reactions at shallow burial depth. – *Journal of Sedimentary Petrology*, 63 (2): 282–294.
- Dix G.R., Mullins H.T. (1987): Shallow subsurface growth and burial alteration of Middle Devonian calcite concretions. – *Journal of Sedimentary Petrology*, 57 (1): 140–152.
- Dix G.R., Mullins H.T. (1993): Oxygen and carbon isotopic composition of marine carbonate concretions: An overview. Discussion. – *Journal of Sedimentary Petrology*, 63 (5): 1007.
- Domácí L. (1977): Litostratigrafie třetihorních sedimentů v hnědouhelné severočeské pánvi. – *Acta Universitatis Carolinae - Geologica*, 1975 (1), 75–80. Praha.
- Duroň F. (1964): Některé nové geologické poznatky o dobývacím prostoru dolu Jan Šverma.- Sborník Geologický výzkum v SHR, 31-35. Most.
- Dvořák Z., Mach K. (1999): Deltaic deposits in the North Bohemian Brown Coal Basin and their documentation in the Bílina opencast mine. – *Acta Universitatis Carolinae – Geologica*, 43 (4): 633–641. Praha.
- Dykast J., Hedáková D. (1963): Nález železnatého dolomitu na dole Maxim Gorkij II v Bílině. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 8 (4), 374–377. Praha.

- Elznic A. (1970): Litofaciální vývoj a paleogeografie terciéru na Mostecku, Teplicku a Ústecku. – Zprávy a studie Oblastního vlastivědného muzea, svazek 6, přírodní vědy, str. 3-19. Oblastní vlastivědné muzeum. Teplice.
- Elznic A., Čadková Z., Dušek P. (1998): Paleogeografie terciérních sedimentů severočeské pánve. – Sborník geologických věd, Geologie, 48, 19–46.
- Elznic A., Zelenka O. (1979): Geologické a mineralogické vycházky I. část. – Monografická studie Krajského muzea v Teplicích, svazek 16, 111 stran. Teplice.
- Fanelli M.R., Cava N., Wyllie P.J. (1986): Calcite and dolomite without portlandite at a new eutectic in CaO-MgO-CO₂-H₂O with applications to carbonatites. – Proceedings of 13th International Mineralogical Association General Meeting (1982), Bulgarian Academy of Sciences, Sofia. Morphology and phase equilibria of minerals: 313–322.
- Fediuk F., Plzák V. (1965) : Pórovitý siderit z terciéru chomutovsko-ústecké pánve. – Časopis pro mineralogii a geologii, 10 (4): 425–430. Praha.
- Fejfar O. (1974): Die Eomyiden und Cricetiden (Rodentia, Mammalia) des Miozäns der Tschechoslowakei. – Palaeontographica, Abt. A, 146: 100–180. Stuttgart.
- Fejfar O. et al. (1963): Vysvětlivky k přehledné geologické mapě ČSSR 1 : 200 000 list Teplice–Chabařovice. Ústřední ústav geologický. Praha.
- Fisher Q.J., Raiswell R., Marshall J.D. (1998): Siderite concretions from nonmarine shales (Westphalian A) of the Pennines, England: Controls on their growth and composition. – Journal of Sedimentary Research, 68 (5): 1034–1045.
- Fišera E. (1960a): Petrografie hornin severočeského terciéru. – Sborník I. geologické konference o chomutovsko-mostecké pánvi a blíže přilehlých oblastech, 216–234. Severočeské hnědouhelné doly. Most.
- Fišera E. (1960b): Možnosti využití sideritu v severočeské hnědouhelné pánvi. – Geologický Průzkum, 168–169. Praha.
- Friedmann I., O'Neil J.R. (1977): Compilation of stable isotope fractionation factors of geochemical interest. – In: M. Fleischer (ed.), Data of Geochemistry, U.S. Geological Survey Professional Paper 440-KK.
- Fubini B., Stone F.S. (1983): Physico-chemical properties of MnCO₃–CaCO₃ and MnO–CaO solid solutions. – Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions I., 79: 1215–1227.
- Gautier D.L. (1982): Siderite concretions: indicators of early diagenesis in the Gammon shale (Cretaceous). – Journal of Sedimentary Petrology, 52 (3): 859–871.
- Gautier D.L., Claypool G.E. (1982): Interpretation of methanic diagenesis in ancient sediments by analogy with processes in modern diagenetic environments. – Studies in Diagenesis, U.S. Geological Survey Bulletin, 1578: 111–123.
- Goldsmith J.R. (1983): Phase relations of rhombohedral carbonates. – In: Carbonates: Mineralogy and chemistry (R.J. Reeder, ed.), Reviews in Mineralogy, 11: 49–76.
- Goldsmith J.R., Graf D.L. (1957): The system CaO–MnO–CO₂: Solid solution and decomposition relations. – Geochimica Cosmochimica Acta, 11: 310–334.
- Goldsmith J.R., Graf D.L. (1958): Structural and compositional variations in some natural dolomites. – Journal of Geology, 66: 678–693.

- Goldsmith J.R., Heard H.C. (1961): Subsolidus phase relations in the system CaCO_3 - MgCO_3 . *Journal of Geology*, 69: 45–74.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J., Northrop D.A. (1962): Studies in the system CaCO_3 - MgCO_3 - FeCO_3 : 1. Phase relations; 2. A method for major-element spectrochemical analysis; 3. Composition of some ferroan dolomites. – *Journal of Geology*, 70: 659–688.
- Graf D.L., Goldsmith J.R. (1955): Dolomite-magnesian calcite relations at elevated temperatures and CO_2 pressures. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 7: 109–128.
- Gu B.H., Schelske C.L., Hodell D.A. (2004): Extreme C-13 enrichments in a shallow hypereutrophic lake: Implications for carbon cycling. – *Limnology and Oceanography*, 49 (4): 1152–1159.
- Harnley H.J. (1896): "Cone-in-cone" (An impure calcite). – Read before the Academy January 3, 1896. *Transactions of the Annual Meetings of the Kansas Academy of Science*, 15: 22. McPherson. Kansas.
- Harker R.I., Tuttle O.F. (1955): Studies in the system CaO - MgO - CO_2 , II. Limits of solid solutions along the binary join CaCO_3 - MgCO_3 . – *American Journal of Science*, 253: 274–282.
- Hasselbo S.P., Palmer T.J. (1992): Reworked early diagenetic concretions and the bioerosional origin of a regional discontinuity within British Jurassic marine mudstones. – *Sedimentology*, 39 (6): 1045–1065.
- Hay R.L., Sheppard R.A. (2001): Occurrence of zeolites in sedimentary rocks: An overview. – In: *Natural Zeolites: Occurrence, properties, applications, Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 45: 217–234.
- Hladíková J. (1988): Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků. – Skripta, Univerzita Jana Evangelisty Purkyně, Brno. 96 str.
- Hokr Z. (1985): Mostecké souvrství. – In: Malkovský M. et al. (1985): Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí, pp. 147–169. Ústřední ústav geologický v Academii, nakladatelství Československé akademie věd. Praha.
- Howson M.R., Pethybridge A.D., House W.A. (1987): Synthesis and distribution coefficients of low-magnesium calcites. – *Chemical Geology*, 64: 79–87.
- Hudson J.D. (1978): Concretions, isotopes and diagenetic history of the Oxford Clay. – *Sedimentology*, 25: 339–370.
- Hurník S. (1972): Koeficient sednutí některých sedimentů v Severočeské hnědouhelné pánvi. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 17 (4): 365–372.
- Hurník S. (1978): Rekonstrukce mocnosti nadložního souvrství v severočeské hnědouhelné pánvi (miocén). – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 23 (3): 265–276. Praha.
- Hyde C., Landy R.A. (1966): Whewellite from septarian concretions near Milan, Ohio. – *American Mineralogist*, 51: 228–229.
- Hyeong K., Capuano R.M. (2001): Ca/Mg of brines in Miocene/Oligocene clastic sediments of the Texas Gulf Coast: Buffering by calcite/disordered dolomite equilibria. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 65 (18), 3065–3080.
- Chai L., Navrotsky A. (1996): Synthesis, characterization, and energetics of solid solution along the dolomite-ankerite join, and implications for the stability of ordered $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$. – *American Mineralogist*, 81 (9-10): 1141–147.

- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z. (2002): Geologická minulost České republiky. – 437 str. Academia. Praha.
- Irwin H., Curtis C., Coleman M. (1977): Isotopic evidence for source of diagenetic carbonates formed during burial of organic-rich sediments. – *Nature*, 269, 209–213.
- Jakobsen R., Postma D. (1989): Formation and solid solution behavior of Ca-rodochrosites in marine muds of the Baltic deeps. – *Geochimica Cosmochimica Acta*, 53: 2639–2648.
- Kafka J. (1908): Studie v oboru třetihorního útvaru v Čechách. Několik profilů z hnědouhelných pánví severočeských. – *Archiv pro přírodověd. prozkoumání Čech*, 14 (4). Praha.
- Klein C., Gole M.J. (1981): Mineralogy and petrology of parts of the Marra Mamba iron formation, Hamersley Basin, Western Australia. – *American Mineralogist*, 66: 507–525.
- Klika B. (1892): Měkkýši třetihorních usazenin sladkovodních v severozápadních Čechách. – *Archiv pro přírodověd. prozkoumání Čech*, 7 (4). Praha.
- Kolokoltsev V.G. (2002): The cone-in-cone structure and its origin. – *Lithology and Mineral Resources*, 37 (6): 523–535. Translated from *Litologiya i poleznye iskopaemye* 6 (2002): 612–627.
- Krs M., Novák F., Krsová M., Pruner P., Kouklíková L., Jansa J. (1992): Magnetic properties and metastability of greigite-smythite mineralization in brown coal basins of the Krušné Hory piedmont, Bohemia. – *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 70 (3–4): 273–287.
- Kukal Z. (1985) : Návod k pojmenování a klasifikaci sedimentů. – ÚÚG, Praha.
- Li H.-C., Ku T.-L. (1997): d₁₃C–d₁₈O covariance as a paleohydrologic indicator for closed-basin lakes. – *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology*, 133: 69–80.
- Longstaffe F.J. (1987): Stable isotope studies of diagenetic processes. – In: *Stable isotope geochemistry of low temperature fluids* (T.K. Kyser, ed.), pp. 187–257. Mineralogical Association of Canada, Saskatoon, May 1987, vol. 13.
- Mach K. (1997): A logging correlation scheme for the Main coal seam of the North Bohemian brown coal basin, and the implications for the palaeogeographical development of the basin. – In: Gayer R., Pešek J. (eds.), *European Coal Geology and Technology*, Geological Society Special Publication No. 125, pp. 309–320. Geological Society of London.
- Mach K. (2002a): Genesis of large scale syndepositional deformations of main coal seam – Miocene Bílina delta, Most basin, Czech Republic. – In: *Programme and abstracts of the 5th European Coal Conference*, Mons-Frameries, Belgium, p. 90.
- Mach K. (2002b): Anomální stavba hlavní hnědouhelné sloje v prostoru miocenní bílinské delty a její geneze. – Doktorská práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy. Praha.
- Mach K. (2003): Geologické aspekty výskytu pevných poloh na povrchovém lomu Bílina. – *Zpravodaj Hnědé uhlí*, 3/2003: 55–63.
- Mach K., Žák K., Jačková I., (1999) : Zastoupení a izotopové složení jednotlivých forem síry ve vertikálním profilu hlavní uhelné sloje v severočeské hnědouhelné

- pánvi a jejich paleogeografický význam. – Věstník Českého geologického ústavu, 74 (1): 51–66. Praha.
- Mach K., Žák K., Jačková I. (2001): Stable isotope study of diagenetic carbonates in Miocene sediments of the North Bohemian Brown Coal Basin ("Most Basin"), Czech Republic. – Abstracts of 9th Coal Geology Conference, Faculty of Science, Charles University, Prague, p. 23.
- Malán O. (1990): Závěrečná zpráva Kralupy-sever dílčí zpráva, - uhelně petrografický výzkum hlavní sloje ve vrtu MIS122., Geoindustria Praha - Geofond, Praha.
- Malkovský M. (1979): Tektogeneze platformního pokryvu Českého masívu. – 176 str. Knihovna Ústředního ústavu geologického, sv. 53. Praha.
- Malkovský M. a kolektiv (1985): Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí. – 424 str. Ústřední ústav geologický v Academii, nakladatelství Československé akademie věd. Praha.
- Marshall J.D. (1982): Isotopic composition of displacive calcite fibrous veins. – Journal of Sedimentary Petrology, 52 (2): 615–630.
- McBride E.F., Picard M.D., Milliken K.L. (2003): Calcite-cemented concretions in Cretaceous sandstone, Wyoming and Utah, USA. – Journal of Sedimentary Research, 73 (3): 462–483.
- McKay J.L., Longstaffe F.J., Flint A.G. (1995): Early diagenesis and its relationship to depositional environments and relative sea-level fluctuations. – Sedimentology, 42: 161–190.
- Melichar R., Shkovira Y.D. (2001): Case study of the cone-in-cone structure based on Czech and Crimean samples. – Geolines, 13: 92. Praha.
- Middleburg J.J., De Lange G.J., van der Weiden C.H. (1987): Manganese solubility control in marine pore waters. – Geochimica Cosmochimica Acta, 51: 759–763.
- Mucci A. (1986): Growth kinetics and composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater: Quantitative influence of orthophosphate ions. – Geochimica Cosmochimica Acta, 50: 2255–2265.
- Mucci A. (1987): Influence of temperature on the composition of magnesian calcite overgrowths precipitated from seawater. – Geochimica Cosmochimica Acta, 51: 1977–1984.
- Mucci A. (1988): Manganese uptake during calcite precipitation from seawater: Conditions leading to the formation of pseudokutnahorite. – Geochimica Cosmochimica Acta, 52: 1859–1868.
- Myrbo A., Shapley M.D. (2006): Seasonal water-column dynamics of dissolved inorganic carbon stable isotopic composition ($\delta^{13}\text{C}_{\text{DIC}}$) in small hardwater lakes in Minnesota and Montana. – Geochimica Cosmochimica Acta, 70: 2699–2714.
- Nakai N., Wada H., Kiyosu Y., Takimoto M. (1975): Stable isotope studies on the origin and geological history of water and salts in the lake Vanda area, Antarctica. – Geochemical Journal, 9 (1): 7–24. Tokyo.
- Oana S., Deevey E.S. (1960): Carbon 13 in lake waters and its possible bearing on paleolimnology. – American Journal of Science, 258 A: 253–272.
- Paces T., Smejkal V. (2004): Magmatic and fossil components of thermal and mineral waters in the Eger River continental rift (Bohemian massif, central Europe). – In: Wanty R.B., Seal II. R.M. (eds.), Proceedings of the Eleventh International

- Symposium on Water-Rock Interaction, pp. 167–172. A.A. Balkema, Taylor & Francis Group, London.
- Pačes T., Šmejkal V., Pazdera A., Kobrová M., Barnes I. (1981): Ojedinělý typ solanky v podloží chebské pánve. – Geologický průzkum, 7/1981: 196–198.
- Pearson M.J. (1974): Sideritic concretions from the Westphalian of Yorkshire: a chemical investigation of the carbonate phase. – Mineralogical Magazine, 39: 696–699.
- Pettijohn F.J. (1949): Sedimentary rocks. – 526 pp. Harper and Bros., New York.
- Petránek J. (1963): Usazené horniny. – 720 stran. Nakladatelství ČSAV. Praha.
- Phillips P.L., White T.S., Witzke B.J., Ludvigson G.A., Brenner R.L., Gonzalez L.A., Pope J.P. (2005): Significance of cone-in-cone structures in marine mudstones. – Geological Society of America Abstracts with Program, 37 (2): 37.
- Pingatore N.E., Eastman M.P., Sandidge M., Oden K., Freiba B. (1988): The coprecipitation of manganese (II) with calcite: An experimental study. – Marine Chemistry, 25: 107–120.
- Pratt B.R. (2001): Septarian concretions: internal cracking caused by synsedimentary earthquakes. – Sedimentology, 48(1): 189–213.
- Raiswell R. (1971): The growth of Cambrian and Liassic concretions. – Sedimentology, 17 (3/4): 147–171.
- Raiswell R., Bottrel S.H., Dean S.P., Marshall J.D., Carr A., Hatfield D. (2002): Isotopic constraints on growth conditions of multiphase calcite-pyrite-barite concretions in Carboniferous mudstones. – Sedimentology, 49: 237–254.
- Raiswell R., Fisher Q.J. (2000): Mudrock-hosted carbonate concretions: a review of growth mechanisms and their influence on chemical and isotopic composition. – Journal of the Geological Society, 157: 239–251.
- Rajchl M., Uličný D. (2000): Drobné synsedimentární deformační struktury v klastických sedimentech bílinské delty (miocén, mostecká pánev). – Zpravodaj Hnědé uhlí, 3/2000: 28–41.
- Rajchl M., Uličný D. (2005): Depositional record of an avulsive fluvial system controlled by peat compaction (Neogene, Most Basin, Czech Republic). – Sedimentology, 52: 601–625.
- Ricketts B.D. (1980): Experimental investigation of carbonate precipitation in hydrated gels. – Journal of Sedimentary Petrology, 50: 963–970.
- Reeder R.J. (1983): Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates. – In: Carbonates: Mineralogy and Chemistry (ed. R.J. Reeder), Reviews in Mineralogy, 11: 1–47.
- Reeder R.J., Dollase W.A. (1989): Structural variations in the dolomite-ankerite solid-solution series: An Mossbauer, and TEM study. – American Mineralogist, 74: 1159–1167.
- Rosenberg P.E. (1963): Subsolidus reactions in the system CaCO_3 – FeCO_3 . – Americal Journal of Science, 261: 683–690.
- Rosenberg P.E. (1987): Synthesis of metastable Ca-Mg carbonates. – American Mineralogist, 72: 1239–1240.

- Rosenfeld W.D., Silverman S.R. (1959): Carbon isotope fractionation in bacterial production of methane. – *Science*, 130: 1658–1659.
- Rothe P., Hoefs J., Sonne V. (1974): The isotopic composition of Tertiary carbonates from the Mainz Basin: an example of isotopic fractionation in "closed basins". – *Sedimentology*, 21 (3): 373–395.
- Seilacher A. (2001): Concretion morphologies reflecting diagenetic and epigenetic pathways. – *Sedimentary Geology*, 143: 41–57.
- Sellés-Martínez S. (1996): Concretion morphology, classification and genesis. – *Earth-Science Reviews*, 41: 177–210.
- Šrbený O., Bůžek Č., Čtyřoký P., Fejfar O., Konzalová M., Kvaček Z., Malecha A., Šantrůček P., Václ J. (1994): Terciér Českého masívu. – In: *Geologický atlas České republiky - stratigrafie* (Ed. J. Klomínský). Český geologický ústav. Praha.
- Siegel D.I., Chamberlain S.C., Dossert W.P. (1987): The isotopic and chemical evolution of mineralization in septarian concretions. Evidence for episodic paleohydrogeologic methanogenesis. – *Geological Society of America Bulletin*, 99: 385–394.
- Sloupská M. et al. (1984): Nerostné složení tertierních sedimentů SHR jako podklad pro zhodnocení technologických vlastností skrývky. – Nepublikovaná závěrečná zpráva R-10-125-301-05. Výzkumný ústav pro hnědé uhlí. Most.
- Stuiver M. (1964): Carbon isotopic distribution and correlated chronology of Searles Lake sediments. – *American Journal of Science*, 262 (3): 377.
- Suhr P. (2003): The Bohemian Massif as a catchment area of the NW European Tertiary Basin. – *Geolines*, 15: 147–159. Praha.
- Šmejkal V. (1974): Sulphur, carbon and oxygen isotopes and the sulphate salinity during the deposition of the Cypris Formation (Miocene of the Cheb and Sokolov basins in west Bohemia). – International Symposium Water–Rock Interaction, Abstracts, 12. Prague.
- Šmejkal V. (1976): Izotopická geochemie síry, uhlíku a kyslíku v cyprisovém souvrství chebské a sokolovské pánve. – Nepublikovaná zpráva, Ústřední ústav geologický, Praha. Archiv České geologické služby. Praha.
- Šmejkal V. (1977): Stabilní izotopy kyslíku, uhlíku a síry a problém sulfátové salinity při sedimentaci cyprisového souvrství v chebské pánvi. – *Sborník 8. Paleontologické konference v Sokolově*, 27–30. Sokolov.
- Šmejkal V. (1978): Isotopic geochemistry of the Cypris Formation in the Cheb basin, west Bohemia. I. Sulphur isotopes in sulphates and pyrites. – *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 53 (1): 3–18.
- Šmejkal V. (1984): Isotopic composition of carbonates and differences in deposition environment during the Miocene lacustrine sedimentation in the Krušné Hory graben. – *ZFI - Mitteilungen* 84 (1984), 372–379. Akademie der Wissenschaften der DDR, Zentralinstitut für Isotopen- und Strahlenforschung. Leipzig.
- Šmejkal V. (1985): Izotopické analýzy karbonátů. – In: Malkovský M. a kolektiv, *Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí*. – str. 213–218. Ústřední ústav geologický v Academii, nakladatelství Československé akademie věd. Praha.
- Šmejkal V., Václ J. (1989): Izotopický výzkum pevných poloh. – In: Berka V., Bílek P., Česnek J., Franke M., Horáková A., Mág M., Malán O., Popeliš J., Snižek J., Václ

- J., Václavek V., Zeman V., Závěrečná zpráva úkolu Velkolom Maxim Gorkij - konceptní průzkum, výpočet zásob dobývacího prostoru Bílina. Surovina: hnědé uhlí, etapa průzkumu: podrobná, stav ke dni 1.1.1988, str. 1–6. Geoindustria, závod Dubí. Geofond Praha GF FZ006428.
- Šrámek J. (1985): Pelosiderity a ostatní karbonátové horniny. – In: Malkovský M. et al. (1985): Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí, pp. 196–197. Ústřední ústav geologický v Academii, nakladatelství Československé akademie věd. Praha.
- Šrámek J. (1989): Dolomitové pískovce a pelosiderity Bílinské delty. – Nepublikovaná zpráva. Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, Katedra petrologie 550/85. Praha.
- Teodoridis V., Kvaček Z. (2006): Paleobotanical research of the Early Miocene deposits overlying the main coal seam (Libkovice and Lom Members) in the Most Basin (Czech Republic). – Bulletin of Geosciences, 81 (2): 93–113.
- Uličný D., Rajchl M., Mach K., Dvořák Z. (2000): Sedimentation and synsedimentary deformation in a rift-margin, lacustrine delta system: the Bílina Delta (Miocene), Most Basin. – Geolines, 10: 84–95. Praha.
- Váně M. (1962): Jílovité vápence Tuchořice. – Nepublikovaná zpráva, Geofond. P 15449. Praha.
- Váně M. (1999): Geologie Lounská pro třetí tisíciletí. – 471 str. Rukopisná kniha, vydáno nákladem vlastním v počtu cca 50 výtisků bez ISBN. Chomutov.
- Vylita T., Cílek V., Krčmář B. et al. (2005): Zřídelní sedimentace karlovarské termální struktury a její vztah k preventivní ochraně přírodních léčivých zdrojů. – Nepublikovaná zpráva. Ministerstvo životního prostředí, Praha; Geofond Praha 2857/2004.
- Vylita T., Žák K., Cílek V., Hercman H., Mikšíková L. (2007): Evolution of hot-spring travertine accumulation in Karlovy Vary/Carlsbad (Czech Republic) and its significance for the evolution of Teplá valley and Ohře/Eger rift. – Zeitschrift für Geomorphologie, v tisku.
- Wefer G., Berger W.H. (1991): Isotope paleontology: Growth and composition of extant calcareous species. – Marine Geology, 100, 207–248.
- Wenzel A. (1992): An apparent concretionary paradox. – Zentralblatt für Geologie und Paläontologie, (Teil 1) 1991: 2823–2830.
- Woods T.L., Garrels R.M. (1992): Calculated aqueous-solution–solid-solution relations in the low-temperature system CaO-MgO-FeO-CO₂-H₂O. – Geochimica Cosmochimica Acta, 56, 3031–3043.
- Zelenka O. (1979): Studie technologických vlastností nadložních hornin v SHR. – Nepublikovaná zpráva, archiv Báňské projekty Teplice.
- Zelenka O., Macůrek V. (1985): Silicity v podloží uhelné sloje na velkolomu Čs. armády v SHR. – Geologický průzkum, 10/1985: 279–280. Praha.
- Zhang C.L., Horita J., Cole D.R., Zhou J., Lovley D.R., Phelps T.J. (2001): Temperature-dependent oxygen and carbon isotope fractionation of biogenic siderite. – Geochimica Cosmochimica Acta, 65 (14): 2257–2271.
- Zheng Y.-F. (1999): Oxygen isotope fractionations in carbonate and sulfate minerals. – Geochemical Journal, 33 (2): 109–126. Tokyo.

- Žák K., Jačková I. (2000): Karbonáty v tercierních sedimentech dolu Bílina. Výsledky chemických, izotopových a rtg. analýz provedených v akreditovaných laboratořích Českého geologického ústavu v říjnu 1999 až lednu 2000. – Nepublikovaná zpráva pro Doly Bílina. Český geologický ústav. Praha. 46 str.
- Žák K., Urban J., Cílek V., Hercman H. (2004): Cryogenic cave calcite from several Central European caves: Age, carbon and oxygen isotopes and a genetic model. – *Chemical Geology*, 206, 1–2, p. 119–136.
- Žák K., Onac B.P., Persou A. (v tisku): Cryogenic carbonates in cave environments: A review. – *Quaternary International*. V tisku.
- sine (1991): Závěrečná zpráva úkolu KOHINOOR – IV. linie, č. 29 88 1257, Surovina: hnědé uhlí. – Nepublikovaná výzkumná zpráva Geoindustria Praha, oblast Proboštov.
- sine (1992): Regionální geologické členění Českého masívu na území České republiky, Zpráva pracovní skupiny pro regionální geologickou klasifikaci Českého masívu při Československé stratigrafické komisi. – *Časopis pro mineralogii a geologii*, 37 (4): 257–275.
- sine (1994): Regional geological subdivision of the Bohemian Massif on the territory of the Czech Republic, Report of the Working Group for Regional Geological Classification of the Bohemian Massif at the former Czechoslovak Stratigraphic Commission. – *Journal of the Czech Geological Society*, 39 (1): 127–144.

Příloha 1. Přehledná tabulka vzorků karbonátů z výplně mostecké pánve analyzovaných v letech 1999-2007

Ozn. vzoru	Lokalizace nebo poloha bodového vzorku v profilu	Popis vzorku nebo laboratorního postupu pro stanovení izotopů	Karbonát (dle RTG, chemismu)	$\delta^{13}\text{C}$ (‰, PDB)	$\delta^{18}\text{O}$ (‰, PDB)	Výbrus číslo	Lab. Protokol isotopy	Souřad. (S-JTSK) Y	Souřad. (S-JTSK) X	Nadm. výška (Bpv)
1/ Lom Kopisty, 3. skrytkový řez, pelokarbonátový horizont z oblastí konkrecí s whewellitem, holešické vrstvy, konec biliňské dély										
a1/1a	Vzorek a1, bázé cone-in-cone vrstvy	Cone-in-cone vrstva, reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	-8.02	-8.66	34423	9910-241	790390	984480	60-70
a1/1b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-4.06	-5.40		9910-241			
a1/2a	Vzorek a1, 2 cm nad bází cone-in-cone vrstvy	Cone-in-cone vrstva, reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	-7.70	-8.60	34424	9910-241			
a1/2b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-4.10	-4.73		9910-241			
a1/3a	Vzorek a1, 4 cm nad bází cone-in-cone vrstvy	Cone-in-cone vrstva, reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	-7.59	-8.56	34433	9910-241			
a1/3b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-4.30	-4.79		9910-241			
a1/4a	Vzorek a1, 6 cm nad bází cone-in-cone vrstvy	Cone-in-cone vrstva, reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	-7.85	-8.89	34425	9910-241			
a1/4b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-4.78	-7.63		9910-241			
a2a	Spodní vrstvička z horizontu konkrecí s whewellitem, na bázi vrstvičky	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	-5.80	-9.29	34426	9910-241			
a2b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-5.02	-8.06		9910-241			

a3/1	Konkrece se septáriovými dutinami s výplní dolomitem, kalcitu a whewellitu	Siderit, základní hmota konkrece, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit (tento vzorek je analýza v Příloze 2)	3.01	-3.12	34434	9910-241	
a3/2	Ditto	Dolomit z výplně septárií, reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát (nezahrnuto do analýzy v Příloze 2)	0.56	-9.76		9910-241	
a3/3	Ditto	Kalcit bílý z výplně septárií, reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit (nezahrnuto do analýzy v Příloze 2)	8.56	-9.07		9910-241	
a3/4	Ditto	Kalcit zelený z výplně septárií, reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit (nezahrnuto do analýzy v Příloze 2)	9.57	-8.51		9910-241	
2/ Lom Bílina, 4. řez u ryptadla K-65, konkrece délky 80 cm s kalcitovým cone-in-cone lemem								
b1a	Spodní cone-in-cone vrstva, metráž 0,00-0,07 m	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	0.42	-8.35	34435	9910-241	784800
b1b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-0.10	-7.80		9910-241	
b2a	Tatáž konkrece, spodní část pelokarbonátu v metráži 0,07-0,15 m	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	0.66	-7.86	34416	9910-241	
b2b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.75	-5.06		9910-241	
b3a	Tatáž konkrece, střední část pelokarbonátu v metráži 0,15-0,20 m	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	0.55	-7.79	34417	9910-241	
b3b	Ditto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.63	-4.75		9910-241	
b4a	Tatáž konkrece, nad jejím středem v metráži 0,25-0,30 m	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	0.74	-7.94	34418	9910-241	

b4b	Dtto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.94	-4.66	9910-241	
b5a	Tatáž konkrece, vrchní cone-in-cone vrstva v metráži 0,30-0,37 m	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Převážně dolomit-ankeritický karbonát	0.59	-8.32	34419	9910-241
b5b	Dtto	Ditto, reakce zbylého karbonátu 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.46	-7.51	9910-241	
3/ Lom Bílina, jímka na dně lomu pod bilanční patou sloje, velká septáriová konkrece, holešické vrstvy							
d1	Septáriová konkrece, přejí jejm spodním okrajem, metráž 0,00-0,05 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	13.77	-5.80	34453	9910-241
d2	Stejná konkrece, metráž 0,05-0,10 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	16.36	-4.59	34455	9910-241
d3	Stejná konkrece, metráž 0,10-0,23 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	18.67	-3.13	34456	9910-241
d4	Stejná konkrece, metráž 0,25-0,30 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	19.28	-2.62	34454	9910-241
d5	Stejná konkrece, metráž 0,30-0,35 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	10.04	-5.82	34436	9910-241
d6	Stejná konkrece, již těsně nad ní, karbonatizovaný jíl, metráž 0,40-0,45 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-10.69	-9.13	34439	9910-241
4/ Lom Bílina, u K-61, vrstva s ichnostenopami, báze libkovických vrstev							
61-1	Jilovec s karbonáty s očky	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	1.66	-5.12	34427	9910-241
61-2	Jilovec s karbonáty s očky	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.36	-4.66	34429	9910-241
61-3	Jilovec s karbonáty s očky	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	1.01	-4.32	34430	9910-241
61-4	Jilovec s karbonáty s očky	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	1.71	-3.99	34420	9910-241
61-5	Jilovec s karbonáty s očky	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	1.48	-4.10	34421	9910-241

61-6	Jílovec s karbonátem s očky h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	0.69	-4.76	34422	9910-241	
61-7	Jílovec s karbonátem s očky h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	0.11	-5.04	34428	9910-241	
5/ Lom Bílina, konkrece u K-68 (K. Mach) profil konkrecí v "pařezovém horizontu" nad hlavou uhelné sloje - holešické vrstvy							
k1	Jílovec s karbonátem a s útlžky uhléně hmoty h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	-0.83	-5.02	34445	9910-241	784250
k2	Jílovec s karbonátem a s útlžky uhléně hmoty h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	-2.74	-5.40	34444	9910-241	
k3	Jílovec s karbonátem a s útlžky uhléně hmoty h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	-1.59	-5.26	34457	9910-241	
k4	Jílovec s karbonátem a s útlžky uhléně hmoty h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	-2.33	-5.40	34458	9910-241	
k5	Jílovec s karbonátem a s útlžky uhléně hmoty h	Reakce 100 °C po dobu 12 Siderit	-2.01	-5.21	34459	9910-241	
6/ Lom Bílina, písokovec tmelený karbonátem u K-101, profil 1 (p1-p6) a profil 2 (p11-p18) v synsedimentárně zapaďlém deltovém tělese							
p1a	Písokovec tmelený karbonátem, profil 1	Reakce 25 °C po dobu 24 h Dolomit-ankeritický karbonát	1.46	-10.44	34452	9910-241	784480
p1b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní Dolomit-ankeritický karbonát	1.50	-10.32		9910-241	
p2a	Písokovec tmelený karbonátem, profil 1	Reakce 25 °C po dobu 24 h Dolomit-ankeritický karbonát	1.16	-10.27	34431	9910-241	
p2b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní Dolomit-ankeritický karbonát	1.19	-10.28		9910-241	
p3a	Písokovec tmelený karbonátem, profil 1	Reakce 25 °C po dobu 24 h Dolomit-ankeritický karbonát	0.25	-10.41	34451	9910-241	
p3b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní Dolomit-ankeritický karbonát	0.24	-10.35		9910-241	
p4a	Písokovec tmelený karbonátem, profil 1	Reakce 25 °C po dobu 24 h Dolomit-ankeritický karbonát	1.47	-10.21	34432	9910-241	
p4b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní Dolomit-ankeritický karbonát	1.49	-10.21		9910-241	
p5a	Písokovec tmelený karbonátem, profil 1	Reakce 25 °C po dobu 24 h Dolomit-ankeritický karbonát	1.32	-10.36	34449	9910-241	
p6b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní Dolomit-ankeritický karbonát	1.36	-10.37		9910-241	

Příloha P1

p11a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	0.87	-10.45	34442	9910-241	
p11b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	0.93	-10.54		9910-241	
p12a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	1.37	-10.31	34448	9910-241	
p12b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	1.45	-10.32		9910-241	
p13a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	0.70	-10.22	34446	9910-241	
p13b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	0.70	-10.34		9910-241	
p14a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	1.31	-10.09	34450	9910-241	
p14b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	1.36	-10.04		9910-241	
p15a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	1.68	-10.21	34438	9910-241	
p15b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	1.72	-10.20		9910-241	
p16a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	1.45	-10.30	34447	9910-241	
p16b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	1.47	-10.36		9910-241	
p17a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	1.28	-10.34	34438	9910-241	
p17b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	1.33	-10.40		9910-241	
p18a	Pískovec tmelený karbonátem, profil 2	Reakce 25 °C po dobu 24 h	Dolomit-ankeritický karbonát	1.98	-11.07	34440	9910-241	
p18b	Ditto	Reakce 25 °C po dobu 5dní	Dolomit-ankeritický karbonát	2.08	-11.42		9910-241	
7/ Lom Bílina, doplňkové vzorky								
por1	porézní	archivní vzorek ?1996	Siderit	5.90	-1.20			
tm1	pelokarbonát nad tma vým jilem 3. Skr. řez		Siderit	5.20	-4.60			

jn1	Lom Blílina, u K-61	Sideritický jílovec, 3 cm cm nad spodním crandallitovým propláštěkem, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.99	-4.52	34443	9910-241	784470	980800	194
e1	Řez K-65, starý řez, vrstva nad třemi uhlenými jíly	Porezní "bublinatý" pelosiderit, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	8.11	-1.09	34441	9910-241	784960	982980	190
8/ Utility gastropodů, vše lokality "Merkur" (též Ahníkov - DNT), vysbíráno z fěsného podloží sloje nebo spodní lávky sloje										
u1	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Utility <i>Nystia rudeschii</i> , reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-5.54	-4.45			9910-241	815980	993170
u2	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Utility, neurčeno, reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-9.44	-4.46			9910-241		355
u3	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Utility, <i>Gyraulus</i> , reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-5.48	-3.55			9910-241		
u4	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Utility, <i>Cepaea</i> , reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-9.01	-3.84			9910-241		
u5	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Utility, <i>Planorbarius</i> , reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-7.25	-4.68			9910-241		
u6	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Vička z ulit, <i>Milax</i> , reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-10.54	-3.34			9910-241		
u7	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Utility, <i>Lymnaea</i> , reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-6.27	-3.72			9910-241		
u8	Lokalita "Merkur" (též Ahníkov)	Druhotně kalcifikovaný krokodýlí koprolit, reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit/aragonit	-1.22	-4.17			9910-241		
9/ Vzorky DNT (Droužkovice), nadloží a mezioloží uhelné sloje										
dn1	Mezioloží uhelné sloje, báze nivy - koryta	Střed konkrece, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-2.23	-8.51			2000 10- /274/230	812600	995630
										216.5

Příloha P1

dn2	Meziloží uhlíkové sloje, zhruba 1 m nad vzorkem dn1	Souvislý pelokarbonátový proplásteck močnosti 7 cm, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	6.64	-6.64	2000 10- /274/230	812600	995630	216
dn3	Vrstva "uhlíných lupků", pelokarbonátové proplástky a karb. jílovce	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	14.54	-1.10	2000 10- /274/230	814340	994810	232,5- 234,0
dn4	Dto dn3, vzorky dn3 až dn8 odebrány postupně od hlavy sloje směrem nahoru v úseku močném 3 m	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	14.07	-1.44	2000 10- /274/230			
dn5	Pokračování profilu, viz výše	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	13.59	-1.46	2000 10- /274/230			
dn6	Pokračování profilu, viz výše	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	13.68	-1.72	2000 10- /274/230			
dn7	Pokračování profilu, viz výše	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	13.97	-1.18	2000 10- /274/230			
dn8	Pokračování profilu, viz výše	Reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	12.54	-0.22	2000 10- /274/230			
dn10	Zhruba 10 m nad hlavou sloje	20 cm močný karbonatizovaný proplásteck v nadložních jilech, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	2.84	-4.91	2000 10- /274/230	814320	994810	247
dn11	Zhruba 20 m nad slojí, nadložní jíly	Šedý karbonatický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-1.55	-4.94	2000 10- /274/230			
dn12	Zhruba 50 m nad slojí, nadložní jíly	Šedý karbonatický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	7.06	-1.96	2000 10- /274/230			
dn13	Zhruba 20 m nad slojí, nadložní jíly	Šedý karbonatický jílovec s hojnou flórou, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	7.86	-1.16	2000 10- /274/230	813630	994700	265
dn14	20 cm nad crandallitovým proplástekem, nadložní jíly	Šedý karbonatický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	0.53	-3.90	2000 10- /274/230	813600	994580	286

dn15	Západní část 3. řezu	Pořada konkrecí v nadložních jílech, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-0.73	-5.05	2000 10-/274/230	
dn16a	Skrývkový řez, západní okraj, nadložní jíly	Kalcitová konkrece, světlá karbonátem bohatá část, reakce 25 °C po dobu 24 h	Kalcit	5.06	-9.72	2000 10-/274/230	811650 994930 268
dn16b	Ditto jako dn16a	Ditto, ale tmavší, karbonátem chudší část	Kalcit	5.02	-9.61	2000 10-/274/230	
dn17	Uhelná sloj, horizont se silicity 5 m pod hlavou sloje	Lehká rezavá hornina z horizontu se silicity	Siderit	15.92	-2.70	2000 10-/274/230	814340 994810 232
10/ Srovnávací vzorky, Vekolom Československé armády							
va1	Jižní svahy, 3. řez, nadložní jílovce, 2 m nad vzorkem 2	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-0.30	-6.30	2000 11-/362/230	
va2	Jižní svahy, 3. řez, nadložní jílovce, 2 m nad vzorkem 3	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-7.21	-8.43	2000 11-/362/230	
va3	Jižní svahy, 3. řez, nadložní jílovce, 3 m nad vzorkem 4	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-5.61	-7.97	2000 11-/362/230	
va4	Jižní svahy, 3. řez, nadložní jílovce, 1 m nad vzorkem 5	Pelokarbonát, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-9.31	-8.49	2000 11-/362/230	
va5	Jižní svahy, 3. řez, nadložní jílovce, 1 m nad vzorkem 6	Pelokarbonát, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-2.40	-7.51	2000 11-/362/230	
va6	Jižní svahy, 3. řez, nadložní jílovce, 2 m od paty	Sideritický jílovec až pelokarbonát, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-6.04	-8.24	2000 11-/362/230	
va7	K-90, 2. Skrývkový řez, nadložní jílovce 1,5 m nad vzorkem vag	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-10.15	-8.49	2000 11-/362/230	
va8	K-90, 2. Skrývkový řez, nadložní jílovce 1 m nad vzorkem vag	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-2.67	-8.72	2000 11-/362/230	

Příloha P1

va9	K-90, 2. Skýrkový řez, nadložní jílovce, 3 m od paty	Pelokarbonát 3 cm mocný, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-9.82	-9.19	2000 11- 362/230
va10	Řez RK nad závaly ve středu lomu, nadložní jílovce 3 m nad slojí	Pelokarbonát, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-2.54	-5.80	2000 11- 362/230
va11	Řez RK nad závaly ve středu lomu, nadložní jílovce 2 m nad slojí	Pelokarbonát, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-3.39	-7.50	2000 11- 362/230
va12	2. řez nad slojí střed lomu, nadložní jílovce 12 m nad slojí	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-3.55	-6.67	2000 11- 362/230
va13	2. řez nad slojí střed lomu, nadložní jílovce 10 m nad slojí	Sideritický jílovec, reakce 100 °C po dobu 12 h	Siderit	-3.25	-6.09	2000 11- 362/230
11/ Doplňkové vzorky						
pohk200	vrt HK200	porézní pelokarbonát	Siderit	1.30	-0.10	784839.7 980794.5 185.30
dn18a	Lom Libouš -podloží,dren. Příkop 54	sladkovodní vápnitý jíl, místy ulity Cepaea	Kalcit	0.75	-6.80	815600 993980 219.5
dn18b	Lom Libouš -podloží, dren. Příkop 54	sladkovodní vápnitý jíl, místy ulity Cepaea	Kalcit	0.66	-8.04	815600 993980 219.5
va27	VČSA podloží uhlelné sloje pod krušnohorskými svahy kolem r. 1988	sladkovodní vápenec, bělošedý	Kalcit	-1.42	-7.04	
va28	VČSA podloží uhlelné sloje pod krušnohorskými svahy kolem r. 1988	sladkovodní vápenec, pórovitý, travertinového typu	Kalcit	2.98	-5.03	
va32	VČSA podloží uhlelné sloje pod krušnohorskými svahy kolem r. 1988	sladkovodní vápenec, šedý, se zbytky zuhelnatělých kořinků	Kalcit	-0.96	-5.39	
va31	VČSA podloží uhlelné sloje pod krušnohorskými svahy kolem r. 1988	sladkovodní vápenec, šedý, se zbytky zuhelnatělých kořinků, náznaky brekciiovité textury	Kalcit	-2.79	-5.95	

js1	Jom Blílina, jižní svahy	Drobné sideritové mikrokonkrece v podložních jílech, vzorkováno 2007	Siderit	-0.79	-3.33				784730	984770	172
12/ Sladkovodní, částečně pramenné vápence, mimo vlastní pánev											
tuch1	Tuchörice-lom, vápenec bez ulit		Kalcit	2.27	-5.54						
tuch2	Tuchörice, kupa, záp. bok, pevný pěnovec s medově zbarvenými krystaly v dutinách		Kalcit	6.28	-5.14						
tuch3	Stejná vzorek jak tuch2, medově zbarvené krystaly		Kalcit	4.89	-6.27						
tuch4	Tuchörice, kupa, záp. bok, 3 m severně od tuch2, 3, rozpadavý pěnovec		Kalcit	7.03	-4.51						
tuch5	Tuchörice, kupa, záp. bok, 3 m severně od tuch2, 3, 20 cm nad tuch4, pevný strukturální pěnovec		Kalcit	6.08	-4.77						
tuch6	Tuchörice-lom, střed stěny 2 m nad zemí, ulita, čeleď Clausiliidae		Kalcit/aragonit	-7.38	-2.82						
tuch7	Tuchörice-lom, vápenec okolo tuch6		Kalcit	3.09	-5.94						
tuch8	Tuchörice-lom, ulita, <i>Hygrornia</i> sp.		Kalcit/aragonit	-6.21	-2.45						
tuch9	Tuchörice-lom, pevná vápencová poloha 0,5 m pod vzorky ulit		Kalcit	2.84	-5.27						
koro1	Korozluky, vápenec bez ulit		Kalcit	2.89	-6.19						
koro2	Korozluky, ulita <i>Cepaea</i> cf. <i>bohemica</i>		Kalcit/aragonit	4.90	-4.12						

Příloha P1

koro3	Korozluky, ulita Planorbis sp.		Kalcit/aragonit	0.71	-4.37			
koro4	Korozluky, ulita piovatka, cf. <i>Steguico/a</i>		Kalcit/aragonit	1.36	-4.45			
koro5	Korozluky, vápenec bez ulit		Kalcit	5.98	-5.79			

Stanovenov v celém vzorku							Stanovenov ve výluhu						
Prvek	Nerozp.zb.	H ₂ O-z. žih.	CO ₂	C _{nekarb.}	S _{tot}	CaO	FeO	MnO	SrO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅		
Metoda	GRAV	Coulom.	IR-(Eltra)	IR-(Eltra)	Titr	Titr	FAAS	FAAS	Titr	Titr	PMT		
Jednotky	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %	hmot. %		
Přív. ozn.	Pořad. č.												
A1/1	1	28.40	0.62	31.43	28.77	0.422	0.006	16.61	12.27	8.24	0.078	0.002	0.28
A1/2	2	26.96	0.65	30.21	28.38	0.173	<0.005	11.79	20.05	7.13	0.120	0.004	0.28
A1/3	3	25.60	0.67	30.08	28.64	0.331	<0.005	10.63	22.35	6.72	0.139	0.005	0.33
A1/4	4	27.60	0.49	32.61	29.59	<0.005	<0.005	19.47	7.76	9.67	0.047	0.002	0.35
A2	5	41.80	0.74	26.16	22.92	0.354	<0.005	13.12	9.03	7.21	0.065	0.004	0.06
A3	6	9.52	0.39	29.60	32.34	0.206	<0.005	1.31	50.28	0.73	0.205	0.021	0.33
B1	7	14.56	0.52	38.59	37.26	<0.005	<0.005	26.01	5.68	12.37	0.062	0.004	0.33
B2	8	28.24	0.66	28.92	27.03	0.268	<0.005	15.63	14.60	7.38	0.109	0.005	0.47
B3	9	25.42	0.77	28.81	27.37	2.148	<0.005	15.10	17.47	6.96	0.125	0.005	0.44
B4	10	23.44	0.52	30.84	30.30	0.239	<0.005	12.95	22.64	7.15	0.144	0.005	0.34
B5	11	17.38	0.36	37.39	34.66	0.196	<0.005	24.97	5.90	11.74	0.071	0.004	0.39
D1	12	9.76	0.32	29.73	32.22	0.148	0.073	0.70	50.76	0.37	0.482	0.009	0.10
D2	13	8.80	0.32	29.68	32.33	0.022	0.020	0.54	51.72	0.21	0.811	0.006	0.38
D3	14	7.54	0.36	29.86	32.50	0.017	0.049	0.53	51.10	0.16	1.151	0.006	0.34
D4	15	6.90	0.41	29.97	32.51	0.116	0.023	0.60	52.24	0.16	1.296	0.006	0.38
D5	16	14.52	0.46	28.56	30.72	<0.005	0.040	0.69	47.62	0.48	0.584	0.012	0.41
D6	17	39.50	0.96	22.87	19.74	0.340	0.012	0.76	29.56	1.18	0.219	0.018	0.08
D1-1	18	62.28	1.93	15.69	11.01	0.493	0.020	1.05	13.48	1.85	0.270	0.005	0.45
D1-2	19	40.60	1.24	21.70	18.33	0.860	0.027	1.55	27.72	2.18	0.342	0.005	0.38
D1-3	20	27.68	0.79	24.91	24.81	0.230	0.037	2.26	35.04	2.11	0.367	0.008	0.40
D1-4	21	22.76	0.60	26.44	26.97	0.310	0.044	1.98	39.54	1.84	0.402	0.008	0.42
D1-5	22	25.88	0.79	25.09	25.24	0.244	0.031	2.69	36.26	1.95	0.399	0.008	0.33
D1-6	23	35.24	0.95	23.06	21.87	0.412	0.033	2.09	30.92	2.10	0.348	0.007	0.35
D1-7	24	47.84	1.15	20.17	17.61	0.377	0.018	1.20	23.32	2.22	0.315	0.005	0.25
K-1	25	25.92	0.79	26.67	25.68	1.504	0.019	0.78	38.18	1.23	0.538	0.007	0.33
K-2	26	31.36	0.98	25.72	23.23	1.926	0.032	0.87	33.20	1.50	0.456	0.007	0.34
K-3	27	26.94	1.00	26.76	24.75	1.931	0.029	0.82	36.96	1.32	0.507	0.008	0.37
K-4	28	30.30	1.14	26.20	23.24	1.841	0.035	0.81	33.96	1.43	0.465	0.007	0.36
K-5	29	32.28	0.98	24.95	22.83	1.527	0.023	0.84	33.36	1.45	0.464	0.011	0.38
P-1	30	66.86	0.09	15.05	14.72	0.010	<0.005	9.72	2.11	5.85	0.076	0.002	0.12
P-2	31	58.98	0.08	18.56	17.87	0.044	<0.005	12.21	2.84	6.95	0.090	0.002	0.13
P-3	32	65.32	0.08	16.14	15.43	<0.005	0.005	10.74	0.83	6.84	0.016	0.006	0.12
P-4	33	65.80	0.06	16.06	15.22	<0.005	0.005	10.68	0.70	6.80	0.014	0.005	0.13

Příloha P2

Analytická data chemismu vzorků

	P-5	34	78.84	0.09	9.93	9.27	0.031	<0.005	6.65	0.68	3.70	0.011	0.002	0.13	<0.01
P-11	35	63.10	0.16	17.34	16.19	0.127	<0.005	11.15	1.45	6.58	0.033	0.002	0.19	0.01	0.01
P-12	36	67.12	0.10	15.33	14.63	<0.005	<0.005	10.26	1.04	6.29	0.032	0.008	0.16	0.02	0.02
P-13	37	61.16	0.09	18.14	17.45	0.009	<0.005	12.04	1.18	7.21	0.035	0.009	0.18	0.03	0.03
P-14	38	63.94	0.09	16.80	16.43	<0.005	<0.005	11.13	1.03	6.99	0.035	0.007	0.15	0.03	0.03
P-15	39	63.00	0.09	17.19	16.62	<0.005	<0.005	11.47	1.17	7.37	0.034	0.006	0.14	0.02	0.02
P-16	40	59.80	0.11	18.61	18.23	<0.005	<0.005	12.34	1.50	7.73	0.055	0.006	0.14	0.02	0.02
P-17	41	63.48	0.13	17.00	16.43	0.009	0.007	11.19	1.40	6.63	0.049	0.007	0.15	0.02	0.02
P-18	42	72.32	0.13	13.00	12.15	0.223	<0.005	8.40	1.19	5.07	0.037	0.007	0.16	0.02	0.02
JN1	43	55.32	6.03	17.05	10.95	1.562	0.189	0.81	16.24	1.20	0.304	0.001	0.45	0.11	0.11
E1	44	40.76	0.30	20.61	20.26	0.366	0.735	1.25	31.67	0.05	0.697	0.002	0.20	0.20	0.19

	Oprava	CaO na fosfát	CaCO ₃	FeCO ₃	MgCO ₃	MnCO ₃	SrCO ₃	Suma karbo-nátů	Vypočte-ný CO ₂	Měřený – vypočte-ný CO ₂	CaCO ₃	FeCO ₃	MgCO ₃	MnCO ₃	SrCO ₃
Pův. ozn.	Pořad. č.	jednotky: hmot. %	jednotky: hmot. %	jednotky: molární %	jednotky: molární %	jednotky: molární %	jednotky: molární %	jednotky: molární %							
A1/1	1	16.60	29.63	19.79	17.23	0.13	0.0034	66.78	29.59	-0.82	44.03	25.40	30.40	0.16	0.0034
A1/2	2	11.66	20.81	32.33	14.91	0.19	0.0051	68.25	29.29	0.91	31.25	41.93	26.56	0.25	0.0051
A1/3	3	10.48	18.70	36.04	14.06	0.23	0.0067	69.04	29.34	0.70	28.03	46.66	25.02	0.29	0.0068
A1/4	4	19.39	34.61	12.51	20.22	0.08	0.0034	67.42	30.56	0.97	49.80	15.56	34.54	0.10	0.0033
A2	5	13.07	23.33	14.56	15.08	0.11	0.0051	53.08	23.70	0.78	43.29	23.34	33.20	0.17	0.0064
A3	6	0.90	1.61	81.08	1.53	0.33	0.0303	84.58	32.44	0.10	2.18	94.94	2.46	0.39	0.0279
B1	7	25.97	46.35	9.16	25.87	0.10	0.0051	81.49	37.40	0.14	54.49	9.30	36.11	0.10	0.0040
B2	8	13.80	24.63	23.54	15.45	0.18	0.0067	63.80	27.90	0.87	38.81	32.05	28.90	0.24	0.0072
B3	9	12.63	22.55	28.17	14.56	0.20	0.0067	65.49	28.30	0.93	35.04	37.82	26.86	0.27	0.0071
B4	10	11.89	21.22	36.51	14.96	0.23	0.0067	72.93	31.10	0.80	30.00	44.59	25.11	0.29	0.0065
B5	11	24.92	44.49	9.51	24.56	0.12	0.0051	78.68	36.04	1.38	54.28	10.03	35.57	0.12	0.0042
D1	12	0.56	1.00	81.85	0.77	0.78	0.0135	84.43	32.24	0.02	1.37	96.44	1.25	0.93	0.0125
D2	13	0.44	0.78	83.40	0.44	1.31	0.0084	85.94	32.76	0.43	1.04	96.71	0.70	1.54	0.0077
D3	14	0.38	0.68	82.40	0.33	1.87	0.0084	85.29	32.49	-0.01	0.92	96.34	0.54	2.20	0.0077
D4	15	0.44	0.78	84.24	0.33	2.10	0.0084	87.46	33.32	0.81	1.03	96.03	0.52	2.41	0.0075
D5	16	0.56	1.00	76.79	1.00	0.95	0.0168	79.76	30.50	-0.22	1.44	95.64	1.72	1.19	0.0165
D6	17	0.67	1.19	47.67	2.47	0.35	0.0253	51.71	20.06	0.32	2.61	90.25	6.42	0.68	0.0376
61-1	18	0.98	1.75	21.74	3.87	0.44	0.0067	27.81	11.22	0.21	6.88	73.61	18.01	1.49	0.0179
61-2	19	1.11	1.98	44.70	4.56	0.55	0.0067	51.81	20.45	2.12	4.27	83.04	11.64	1.04	0.0098
61-3	20	1.22	2.18	56.50	4.41	0.59	0.0118	63.71	24.96	0.15	3.85	85.99	9.23	0.91	0.0141
61-4	21	1.03	1.84	63.76	3.85	0.65	0.0118	70.12	27.29	0.32	2.97	88.74	7.36	0.91	0.0129
61-5	22	1.39	2.49	58.47	4.08	0.65	0.0118	65.70	25.69	0.45	4.26	86.48	8.29	0.96	0.0137
61-6	23	1.18	2.10	49.86	4.39	0.56	0.0101	56.93	22.38	0.51	4.14	84.64	10.25	0.96	0.0135
61-7	24	1.02	1.81	37.60	4.64	0.51	0.0067	44.58	17.70	0.09	4.51	80.69	13.69	1.10	0.0113
K-1	25	0.64	1.15	61.57	2.57	0.87	0.0101	66.17	25.57	-0.11	1.97	91.46	5.25	1.31	0.0118
K-2	26	0.75	1.34	53.54	3.14	0.74	0.0101	58.76	22.85	-0.38	2.58	89.00	7.17	1.24	0.0132
K-3	27	0.70	1.25	59.60	2.76	0.82	0.0118	64.45	24.95	0.20	2.21	90.74	5.78	1.26	0.0141
K-4	28	0.70	1.25	54.76	2.99	0.75	0.0101	59.77	23.20	-0.04	2.37	89.65	6.73	1.24	0.0130
K-5	29	0.71	1.28	53.79	3.03	0.75	0.0152	58.87	22.87	0.04	2.45	89.35	6.92	1.26	0.0198

Přeypočtená data chemismu vzorků

	P-1	30	9.71	17.33	3.40	12.24	0.12	0.0034	33.10	15.35	0.63	49.64	8.42	41.62	0.31	0.0065
P-2	31	12.20	21.78	4.58	14.54	0.15	0.0034	41.05	18.96	1.09	50.50	9.17	40.03	0.29	0.0053	
P-3	32	10.72	19.13	1.34	14.31	0.03	0.0084	34.82	16.40	0.97	51.28	3.10	45.55	0.06	0.0153	
P-4	33	10.67	19.05	1.13	14.23	0.02	0.0067	34.44	16.24	1.02	51.56	2.64	45.73	0.05	0.0124	
P-5	34	6.64	11.85	1.10	7.74	0.02	0.0034	20.71	9.67	0.40	53.85	4.31	41.76	0.07	0.0104	
P-11	35	11.14	19.88	2.34	13.77	0.05	0.0034	36.04	16.84	0.65	51.92	5.28	42.68	0.12	0.0060	
P-12	36	10.23	18.26	1.68	13.16	0.05	0.0118	33.16	15.56	0.93	51.61	4.09	44.14	0.13	0.0226	
P-13	37	12.00	21.43	1.90	15.09	0.06	0.0135	38.49	18.05	0.60	52.20	4.00	43.65	0.12	0.0223	
P-14	38	11.10	19.80	1.66	14.63	0.06	0.0101	36.16	17.00	0.57	51.23	3.71	44.92	0.13	0.0177	
P-15	39	11.44	20.41	1.89	15.41	0.06	0.0084	37.77	17.76	1.14	50.54	4.04	45.29	0.12	0.0141	
P-16	40	12.31	21.98	2.42	16.16	0.09	0.0084	40.66	19.06	0.83	50.71	4.82	44.28	0.18	0.0132	
P-17	41	11.16	19.92	2.26	13.87	0.08	0.0101	36.14	16.89	0.46	51.85	5.08	42.87	0.18	0.0178	
P-18	42	8.37	14.94	1.92	10.60	0.06	0.0101	27.53	12.86	0.71	51.09	5.67	43.04	0.18	0.0234	
JN1	43	0.67	1.19	26.19	2.51	0.49	0.0017	30.38	11.97	1.02	4.37	83.11	10.95	1.58	0.0042	
E1	44	1.00	1.78	51.07	0.10	1.13	0.0034	54.08	20.67	0.41	3.78	93.86	0.26	2.09	0.0049	

Tento výpočet vychází z předpokladu, že celá původní pórositost byla vyplňena karbonátem, obsah karbonátů je přeypočten na jejich objem ve vzorku podle jejich objemové hmotnosti, tento objem potom odpovídá původní pórositosti vyplněné karbonátem

		Nerozpustný zbytek	Suma objemových % karbonátů	Hloubka pohřbení Baldwin-Butler (1985)
Pův. č.	Poř. č.	hm. %	obj. %	m
A1/1	1	28.4	66.55	5.8
A1/2	2	26.96	66.60	5.7
A1/3	3	25.6	67.57	4.7
A1/4	4	27.6	68.02	4.3
A2	5	41.8	51.88	57.9
A3	6	9.52	84.37	0.0
B1	7	14.56	83.31	0.1
B2	8	28.24	61.92	13.1
B3	9	25.42	63.08	10.8
B4	10	23.44	69.00	3.5
B5	11	17.38	80.12	0.2
D1	12	9.76	84.74	0.0
D2	13	8.8	86.28	0.0
D3	14	7.54	87.74	0.0
D4	15	6.9	88.83	0.0
D5	16	14.52	78.13	0.4
D6	17	39.5	46.75	110.1
61-1	18	62.28	23.93	1059.7
61-2	19	40.6	46.14	118.4
61-3	20	27.68	59.14	20.5
61-4	21	22.76	65.58	6.9
61-5	22	25.88	60.85	15.6
61-6	23	35.24	51.10	64.0
61-7	24	47.84	39.00	261.0
K-1	25	25.92	62.85	11.2
K-2	26	31.36	55.66	34.4
K-3	27	26.94	61.43	14.2
K-4	28	30.3	56.88	28.8
K-5	29	32.28	54.96	38.0
P-1	30	66.86	30.70	586.4
P-2	31	58.98	38.35	279.1
P-3	32	65.32	32.69	487.5
P-4	33	65.8	32.34	503.9
P-5	34	78.84	19.30	1542.8
P-11	35	63.1	34.10	426.0
P-12	36	67.12	30.97	572.1
P-13	37	61.16	36.38	340.7
P-14	38	63.94	33.95	432.5
P-15	39	63	35.24	381.5
P-16	40	59.8	38.10	286.2
P-17	41	63.48	34.02	429.5
P-18	42	72.32	25.59	921.8
JN1	43	55.32	27.28	796.5
E1	44	40.76	46.63	111.6