

# Zastoupení a izotopové složení jednotlivých forem síry ve vertikálním profilu hlavní uhelné sloje v severočeské hnědouhelné pánvi a jejich paleogeografický význam

Sulfur speciation and isotopic composition in a vertical profile of the main coal seam of the North Bohemian brown coal basin and their paleogeographic interpretation

KAREL MACH<sup>1</sup> - KAREL ŽÁK<sup>2</sup> - IVANA JAČKOVÁ<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Severočeské doly a.s., Doly Bílina, 418 29 Bílina

<sup>2</sup>Český geologický ústav, Klárov 3/131, 118 21 Praha 1

**Abstract.** In 49 samples of coal from the main seam of the Tertiary North Bohemian brown coal basin contents and isotopic compositions of the sulfidic, organically bound, sulfate, and total sulfur have been determined upon sequential separation. Isotopic composition of the dissolved sulfate originally present in this fresh-water sedimentary basin is best reflected by the  $\delta^{34}\text{S}$  values of organically bound sulfur, while the isotopic composition of syngenetic, diagenetic and epigenetic sulfides is more influenced by isotope fractionation during bacterial sulfate reduction.

The isotopic composition of organically bound sulfur exhibits a significant decrease of  $\delta^{34}\text{S}$  values with decreasing depth (i.e. decreasing age of the coal) within the main coal seam. This trend is interpreted as a result of paleogeographical changes during the formation of the main seam.

**Abstrakt.** Ve 49 vzorcích uhlí z hlavní sloje z několika lokalit v tertiérní severočeské hnědouhelné pánvi byly sekvenční separací stanoveny obsahy sulfidické, organicky vázané, sulfátové a celkové síry a izotopové složení těchto forem síry. Izotopové složení síry rozpuštěnho sulfátu v původní sedimentární pánvi je v uhlí nejlépe zaznamenáno v izotopovém složení organicky vázané síry, zatímco izotopové složení syngenetických, diagenetických a epigenetických sulfidů je výrazněji ovlivněno izotopovou frakcionací během bakteriální redukce sulfátu.

Izotopové složení organicky vázané síry v uhlí vykazuje na většině studovaných lokalit zřetelný trend k nižším hodnotám  $\delta^{34}\text{S}$  směrem do svrchních částí hlavní sloje. Tento trend je interpretován jako výsledek paleogeografických změn během tvorby hlavní sloje.

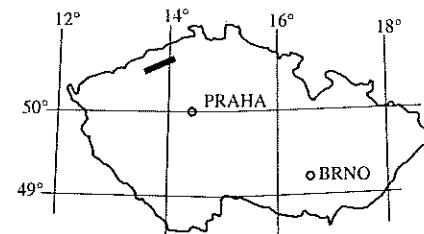
**Key words:** North Bohemian brown coal basin, S isotopes, S speciation in coal, paleogeography

## Úvod

Izotopové geochemii síry v uhlí a v jiných sedimentech bohatých organickou hmotou byla v posledních letech věnována značná pozornost. Rozvoj výzkumu izotopového složení síry v sedimentech byl podmíněn zejména vývojem nových laboratorních metodik, které umožňují separaci jednotlivých forem síry pro izotopová stanovení (Canfield et al. 1986, Hall et al. 1988, Duan 1995). Pomocí těchto postupů lze postupně separovat až šest různých forem síry z téhož vzorku a jednotlivé formy síry lze převést do podoby vhodné pro izotopová stanovení. Získaná data přinášejí jedinečnou informaci o možném původu síry v jednotlivých sedimentárních prostředích i o průběhu diagenetických a epigenetických procesů.

Dalším významným důvodem studia izotopového složení síry v uhlí je skutečnost, že oxidy síry, vznikající při spalovacích procesech, znečišťují životní prostředí (přehled problematiky geochemie síry ve fosilních palivech podávají Orr a White 1990). Četné environmentální studie z posledních let využívají izotop síry ke sledování možného původu a k poznání dalšího osudu atmosférické síry v půdě a rostlinách (např. Novák et al. 1996, 1997). Pro takové studie je výzkum izotopového složení síry možných emisních zdrojů nezbytným předpokladem.

Podrobné informace o zastoupení jednotlivých forem síry v uhlí severočeské hnědouhelné pánve a o jejich izo-



topovém složení doposud nebyly k dispozici. Dosavadní studia izotopového složení síry v uhlí byla zaměřena pouze na sulfidickou formu, a to nejčastěji na makroskopicky nápadné diagenetické nebo epigenetické typy sulfidů (Šmejkal et al. 1974, Šmejkal 1978, Hokr 1975, Dubanský - Gottstein 1990, Bouška - Pešek 1995, Bouška et al. 1996, 1997). Zastoupením organicky vázané síry se zabýval Hokr (1975). Provozní analýzy prováděné jednotlivými důlními společnostmi zpravidla uvádějí pouze obsah celkové síry.

Cílem předkládané práce bylo vytvořit větší soubor stanovení obsahů jednotlivých forem síry a jejich izotopového složení v uhlí severočeské hnědouhelné pánve, interpretovat tato data z hlediska možných zdrojů síry v sedimentární pánvi a vlivu diagenetických procesů a poskytnout základní vstupní data pro environmentální práce využívající izotopového složení síry ke sledování jejího dalšího osudu v životním prostředí.

## Geochemické přeměny síry během sedimentace a rané diageneze

Biologické procesy hrají klíčovou roli v přeměnách sedimentární síry, obzvláště během sedimentace a rané diageneze. Rozpuštěný sulfát je nejdůležitější výchozí formou síry pro většinu biogeochemických přeměn. Počátečním krokem přeměn síry je redukce sulfátu, která je téměř vždy zprostředkována živými organismy. Dvě hlavní reakční cesty této redukce jsou

- 1) asimilační redukce sulfátu autotrofními rostlinami, vedoucí k biosyntéze metabolických organických sloučenin obsahujících síru
- 2) disimilační redukce sulfátu zprostředkovaná anaerobními bakteriemi, které užívají sulfát jako akceptor elektronů při získávání energie, nikoliv však přímo pro biosyntézu.

Zatímco první proces je spojen s nevelkými izotopovými frakcionacemi (Vairavamurthy et al. 1995), bakteriální redukce sulfátu vede v důsledku kinetických izotopových efektů k nabohacení lehčího izotopu síry  $^{32}\text{S}$  v reakčních produktech ( $\text{H}_2\text{S}$ ), a tedy k velké izotopové frakcionaci. V případě, že je rezervoár sulfátu omezený, dochází současně k izotopovému nabohacení reziduálního sulfátu izotopem  $^{34}\text{S}$ . Velikost izotopové frakcionace přitom nepřímo koreluje s rychlosťí redukce sulfátu; velké frakcionace jsou zpravidla spojeny s nízkými rychlosťmi bakteriální redukce. Při redukci v diagenetickém prostředí s konečným (uzavřeným) rezervoárem sulfátu budou tedy rané typy sulfidů mít nejčastěji hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  nižší, později blízké zdrojovému sulfátu, zatímco pozdně diagenetické typy sulfidů, vzniklé redukcí zbytkového sulfátu půrových vod, by měly vykazovat hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  podstatně vyšší, než měl zdrojový sulfát (teorii frakcionace izotopů síry během bakteriální redukce uvádějí například Ohmoto a Rye 1979 nebo Ohmoto 1986).

Množství  $\text{H}_2\text{S}$  vytvořené bakteriální redukcí sulfátu a množství dostupného železa a organické hmoty jsou hlavními faktory určujícími vzájemné proporce tří souběžných reakčních cest důležitých při fixaci  $\text{H}_2\text{S}$  do sedimentů

- 1) tvorby sulfidů železa
- 2) oxidace  $\text{H}_2\text{S}$
- 3) tvorby organické formy síry.

Oxidace  $\text{H}_2\text{S}$  může probíhat chemickými a biologickými procesy a je významná na hranici mezi oxidickým a anoxic kým prostředím. Zde může být produkována řada oxidačních meziproduktů, jako jsou elementární síra, polysulfidy, sulfit ( $\text{M}_2\text{SO}_3$ ), thiosulfát ( $\text{M}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) a polythionan ( $\text{M}_2\text{S}_n\text{O}_6$ ) (Vairavamurthy et al. 1995). Tyto oxidační produkty vytvářejí spolu s  $\text{H}_2\text{S}$  rezervoár vysoce reaktivních forem síry v sedimentu a reagují buď s reaktivním železem nebo s organickými molekulami a jsou poté zahrnutы do sedimentu buď jako sulfidy železa nebo jako organicky vázaná síra v molekulárních strukturách, které mohou být, po příslušných alteracích, transformovány na kerogen nebo uhlí.

Jaký podíl z organicky vázané síry v kerogenu či v uhlí

pochází z těchto diagenetických reakcí a jaký je podíl „primární“ asimilované organické síry, není známo. Většina asimilované síry je obsažena v proteinech, z nichž pravděpodobně jen malý podíl přežije diagenezi (Vairavamurthy et al. 1995). Avšak obzvláště v mořských prostředích je organicky vázaná síra v sedimentech vždy nabohacena izotopem  $^{34}\text{S}$  (často o více než 10 %) vzhledem ke koexistujícímu pyritu, takže nemůže být odvozena pouze z reakce organických molekul s  $\text{H}_2\text{S}$  a její podstatná část nejspíše pochází i přímo z detritické organické hmoty nebo jiného zdroje. Vairavamurthy et al. (1995) předpokládají, že železo je schopno reagovat s redukovanými formami síry rychleji než organická hmota. Vazba reaktivních forem síry přítomných v rané diagenezi na organické molekuly je tedy významná zejména v prostředích bohatých organickou hmotou ale chudých železem.

Anderson a Pratt (1995) uvádějí, že v mořských sedimentech má organická a elementární síra v podstatě identické izotopové složení, obě tyto formy jsou však podstatně nabohaceny těžším izotopem síry oproti koexistujícímu pyritu. Přesto však Anderson a Pratt (1995) považují v mořských sedimentech bohatých organickou hmotou podíl složek síry odvozených z primární organické hmoty za poměrně malý, tvořící do 20 % nově vytvořených organických sloučenin se sírou. Za nevýznamný při vzniku organické sedimentární síry považují přímý vliv  $\text{H}_2\text{S}$  a za dominantní pro vznik síry v organické formě v sedimentu považují nejspíše vliv výše zmíněných oxidačních meziproduktů  $\text{H}_2\text{S}$ . O tom, jaká je reaktivita těchto oxidačních meziproduktů, o jejich skutečných koncentracích a izotopovém složení síry, však dosud není k dispozici dostatek dat.

Ve sladkovodních prostředích je dat o izotopovém složení sedimentárních sulfidů a síry v organické formě méně než v prostředí mořském. Dostupná data však naznačují (např. Fry et al. 1995), že izotopová frakcionace mezi sulfátem a redukovanými formami síry je ve sladkovodním prostředí často podstatně nižší než v prostředí mořském a rozdíl sulfid-sulfát je často nižší než 10 ‰.

Sedimentační prostředí severočeské hnědouhelné pánve bylo během tvorby hlavní sloje charakterizováno několika specifickými rysy:

- 1) Velmi rychlá akumulace obrovských množství téměř čisté organické hmoty a pravděpodobně velmi rychlá bakteriální redukce by měly vést v rané diagenezi ke spíše menší frakcionaci izotopů síry mezi sulfátem a produkováním  $\text{H}_2\text{S}$ . Vzhledem k mimořádné porozitě a obsahu vody v rašelinném sedimentu probíhala bakteriální redukce sulfátu pravděpodobně v poměrně velkém hloubkovém rozsahu pod hranicí mezi oxidačním a redukčním prostředím a oxidace  $\text{H}_2\text{S}$  mohla mít menší význam.
- 2) V porovnání s mořským prostředím relativně vysoká dostupnost reaktivního železa by měla vést k přednostní rychlé vazbě redukované formy síry na Fe.

Vzhledem k výše uvedeným skutečnostem předpokládáme, že většina síry v organické formě v uhlí severočes-

ké hnědouhelné pánve pochází přímo z primární organické hmoty a je oproti zdrojovému sulfátu v pánvi jen ne-příliš izotopově frakcionována. Pro to svědčí i data z recentních rašelin. Povrchová vrstva recentních českých rašelinišť má 0,1 až 0,3 % S v suché organické hmotě s poměrem C/S okolo 120, ale již v hloubce pod 20 cm je dosažen obsah 0,5 až 0,9 % S a poměry C/S okolo 60. To je v recentních rašeliništích doprovázeno nevelkými izotopovými posuny do 5 ‰ (úst. sděl. M. Novák). Tato data nejsou v rozporu s průměrným obsahem organické síry v uhlí severočeské pánve 0,89 % (viz níže) a poměry org. C/org. S mezi 50 a 90.

### Odběr vzorků

Strategie odběru vzorků vycházela z předpokladu, že původní rozpuštěný sulfát ve vodě sedimentární pánve měl během primární akumulace ložiska v planárním rašeliništi, jakým byla severočeská pánev v rámci plochy jednoho dolu, stabilní izotopové složení.

V roce 1995 bylo na dolech Bílina odebráno 38 vzorků uhlí a sulfidů z uhelné sloje. Většina vzorků byla odebrána ze stěny sloje. V této etapě vzorkování byl kladen důraz na vzorky uhlí se zvýšeným obsahem síry a na vzorky s makroskopicky patrnými sulfidy, protože především posouzení vzniku sulfidů v uhlí je v provozní praxi nejdůležitější.

V roce 1996 jsme po vyhodnocení první sady vzorků dospěli k názoru, že je třeba doplnit data z dosud neovzorkovaných částí sloje v prostoru dolu Bílina. Protože závěry výzkumu by mohly mít všeobecnou platnost v rámci celé pánve, podařilo se zajistit sadu srovnávacích vzorků z dalších lokalit Merkur, Libouš, Vršany a Barbora. Během této druhé fáze již nebyly vzorkovány makroskopické sulfidy ale pouze uhlí. Celý soubor byl tak doplněn o dalších 27 vzorků uhlí nebo zuhelnatělých kmenů nacházejících se izolovaně v nadloží sloje a o jeden vzorek fosilní pryskyřice. Pro celkové vyhodnocení jsme dále použili některá dříve publikovaná data izotopového složení síry makroskopických sulfidů (Bouška et al. 1997), u kterých je známa přesná stratigrafická pozice. Řada analýz izotopového složení sulfidů ze sloje a jejího okolí byla rovněž publikována Dubanským a Gottsteinem (1990), bohužel jejich stratigrafická pozice není přesně uvedena, takže do tohoto souboru nemohly být zařazeny. Výsledně je v celém posuzovaném souboru 74 vzorků uhlí nebo sulfidů s určenou stratigrafickou pozicí, z toho je 49 vzorků uhlí zpracovaných sekvenční separací jednotlivých forem síry.

### Metodika zpracování a analýz vzorků

Analyzované vzorky lze rozdělit do dvou skupin, u kterých se liší použité laboratorní metody.

#### *Vzorky uhlí*

Pro separaci jednotlivých forem síry, pro stanovení jejich zastoupení a jejich izotopového složení byla použita modifikovaná metodika podle Canfielda et al. (1986),

Hall et al. (1988) a Duana (1995). Ačkoliv síra může být přítomna v sedimentech bohatých na organickou hmotu v řadě forem, bylo v tomto případě stanoveno zastoupení a izotopové složení síry pouze u tří forem, které v uhlí převládají - celkové sulfidické síry, celkové organicky vázané síry a volné sulfátové síry. V případech, kdy některá z těchto forem měla zastoupení ve vzorku pod 0,05 %, nebylo její izotopové složení stanoveno. Laboratorní postup se skládal z následujících kroků:

- 1) Vzorky uhlí byly nejprve homogenizovány (sušení, drácení, mletí, kvartace, redukce na 50 g, sušení).
- 2) Z homogenního a suchého uhlí byl odebrán 1 g, ve kterém byl stanoven obsah celkové síry standardním postupem podle ČSN 44 1379 (sintrace s Eschkovou směsí, převedení celkové síry na BaSO<sub>4</sub>, filtrace, sušení a spálení filtrů a vážkové stanovení). Získaný BaSO<sub>4</sub> byl poté použit pro stanovení izotopového složení celkové síry.
- 3) Volná sulfátová síra, tedy vodou extrahovatelné sulfáty, byly vyluhovány z jiných 10 g homogenizovaného uhlí 50 ml převařené destilované vody po dobu 20 minut za varu. Homogenizované uhlí bylo třeba nejprve smočit destilovanou vodou v ultrazvukové lázni, aby se předešlo jeho flotaci. Výluh byl opakován třikrát, takže bylo získáno celkem 150 ml roztoku. Získaný roztok byl opakován filtrován na hustých filtrech. Poté byly jednotlivé roztoky okyseleny HCl a rozpuštěný sulfát srážen za varu přebytkem roztoku chloridu barnatého. Získaný BaSO<sub>4</sub> byl poté filtrován, propláchnut vodou, usušen, po spálení filtrů zvážen a použit pro stanovení izotopového složení síry volného sulfátu (viz bod 7).
- 4) Podíl volného sulfátu závisí zejména na době expozice uhlí oxidickým vodám (době setrvání uhlí na výchozu, nebo přímo v souvrství, kdy mohou být sulfidy oxidovány pronikajícími oxidickými podzemními vodami), určitý malý podíl sulfátu vzniká rozkladem sulfidů během sušení.
- Separace celkové sulfidické síry byla provedena Johnson-Nishitovou destilací (Johnson - Nishita 1952). Navážený vzorek homogenizovaného uhlí byl reagován v bezkyslíkatém prostředí za varu se zředěnou HCl a Cr<sup>2+</sup> po 75 minut. Veškerý obsah sulfidické síry byl převeden na H<sub>2</sub>S, který byl transportován nosným plynem N<sub>2</sub> přes vodní chladič a zachycen v roztoku octanu zinečnatého jako ZnS. Sirník zinečnatý byl poté převeden za varu přebytkem roztoku dusičnanu stříbrného na Ag<sub>2</sub>S. Sraženina Ag<sub>2</sub>S byla filtrována, propláchnuta opakováně horkou destilovanou vodou, NH<sub>4</sub>OH a opět destilovanou vodou, usušena a zvážena. Ag<sub>2</sub>S byl poté použit pro stanovení izotopového složení celkové sulfidické síry (viz bod 6). Tento postup separace sulfidické síry separuje také síru v monosulfidu S<sup>0</sup>, tj. eventuálně v nepatrné koncentraci zastoupenou ryzí síru.

Vzorek uhlí byl po separaci sulfidické síry zachycen na filtru, propláchnut opakováně destilovanou vodou, usušen a uschován pro stanovení obsahu organicky vázané síry.

- 5) Separace zbylé organicky vázané síry z těchto vzorků po ukončení kroku 4) byla opět provedena sintrací s Eschkovou směsí a převedením na  $\text{BaSO}_4$ . Připravený  $\text{BaSO}_4$  byl použit pro stanovení izotopového složení organicky vázané síry.
- Zjištěný obsah organicky vázané síry byl poté přepočten na obsah v původním vzorku před separací sulfátové a sulfidické síry.
- 6) Vzorky  $\text{Ag}_2\text{S}$  získané ze sulfidické síry byly převedeny na  $\text{SO}_2$  pro měření izotopového složení síry metodikou Griněnka (1962), která spočívá ve smíšení sulfidu s oxidačním činidlem ( $\text{CuO}$ ) a následné reakci při  $780^\circ\text{C}$  ve vakuu. Připravený  $\text{SO}_2$  byl jímán do transportní ampule vymrazováním kapalným dusíkem a jeho izotopové složení síry bylo měřeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251.
- 7) Stanovení izotopového složení síry ve vzorcích připraveného  $\text{BaSO}_4$  bylo provedeno rozkladem se směsí  $\text{V}_2\text{O}_5$  a  $\text{SiO}_2$  při  $1000^\circ\text{C}$  ve vakuu podle Haura et al. (1973) v modifikaci metody podle Yanagisawy a Sakae (1983). Získaný  $\text{SO}_2$  byl jímán do transportních ampulí a jeho izotopové složení síry měřeno také na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251.

Jak pro stanovení obsahů jednotlivých forem síry, tak pro stanovení jejich izotopového složení byla realizována dvojitá nezávislá kontrola (tj. stanovení obsahu volné sulfátové, celkové sulfidické a organicky vázané síry a nezávisle obsahu celkové síry a obdobně izotopové složení všech tří dominantních forem síry a nezávisle izotopové složení celkové síry). To umožnilo odhad celkových chyb stanovení jak obsahů, tak izotopového složení jednotlivých forem. Celková chyba v uvedených obsazích celkové síry se pohybuje, v závislosti na obsahu celkové síry, od  $\pm 0,05$  hmot. % do  $\pm 0,15$  hmot. % (srov. ČSN 44 1379). Pro obsahy volné sulfátové, celkové sulfidické a organicky vázané síry je celková chyba stanovení také závislá na zastoupení jednotlivých forem a pohybuje se v rozmezí od  $\pm 0,003$  do  $\pm 0,3$  hmot. %. Celková chyba stanovení izoto-

pového složení síry vyjádřeného pomocí běžně užívané hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  je  $\pm 0,15\text{ ‰}$ . Izotopové složení síry je vztaženo k mezinárodnímu standardu CDT.

Výše uvedený separační postup byl oproti publikovaným postupům částečně zjednodušen, takže pro získaná data platí určitá omezení. Volné, ve vodě rozpustné, sulfáty jistě nebyly extrahovány kvantitativně, protože určitý podíl i ve vodě rozpustných sulfátů pevně adsorbovaných na organiku nelze použitým způsobem, tj. varem v destilované vodě, uvolnit. Tento problém může být výraznější zejména u silně oxidovaných vzorků.

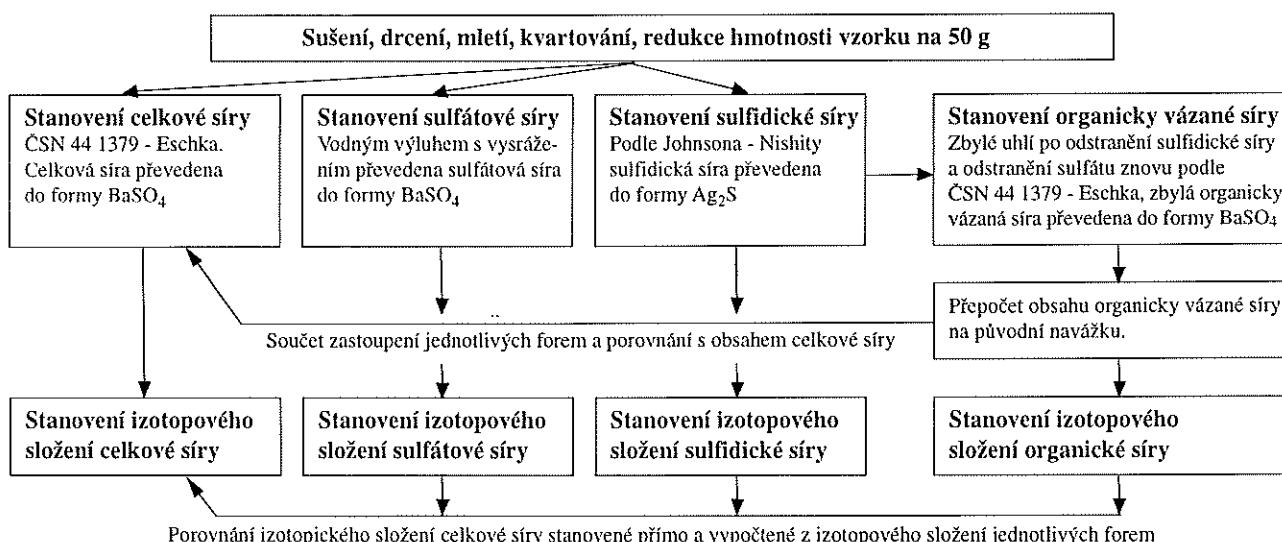
Sulfidická síra byla, vzhledem k převaze disulfidické formy, separována v jediném kroku. Postup oddělující monosulfidickou ( $\text{FeS}$ ) a disulfidickou ( $\text{FeS}_2$ ) síru nebyl užit.

Celková organicky vázaná síra byla extrahována v jediném kroku. Jako samostatná složka nebyl separován podíl organické síry a síry v mocenství  $\text{S}^0$  extrahovatelné organickými rozpouštědly (benzenem, methanolem či acetonom), protože předpokládáme, že většina organicky vázané síry je ve formě vázané na uhlík. Také nebyla samostatně oddělena tzv. ester-sulfátová síra, jejíž podíl je v uhlí zanedbatelný.

Schéma laboratorního postupu použitého pro vzorky uhlí je znázorněno v obr. 1.

#### Vzorky makroskopických sulfidů

Z makroskopických sulfidů byl odebrán preparační jehlou bodový vzorek o hmotnosti cca 100 mg, který byl homogenizován v achátové misce. Vzorky sulfidů byly následně převedeny na  $\text{SO}_2$  metodikou Griněnka (1962), která spočívá ve smíšení sulfidu s oxidačním činidlem ( $\text{CuO}$ ) a poté následuje reakce při  $780^\circ\text{C}$  ve vakuu. Připravený  $\text{SO}_2$  byl jímán do transportní ampule vymrazováním kapalným dusíkem a jeho izotopové složení síry bylo měřeno také na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251.



Obr. 1. Schéma separačního postupu jednotlivých forem síry z uhlí a následných izotopových stanovení.

## Výsledky analýz

Tabulka 1.

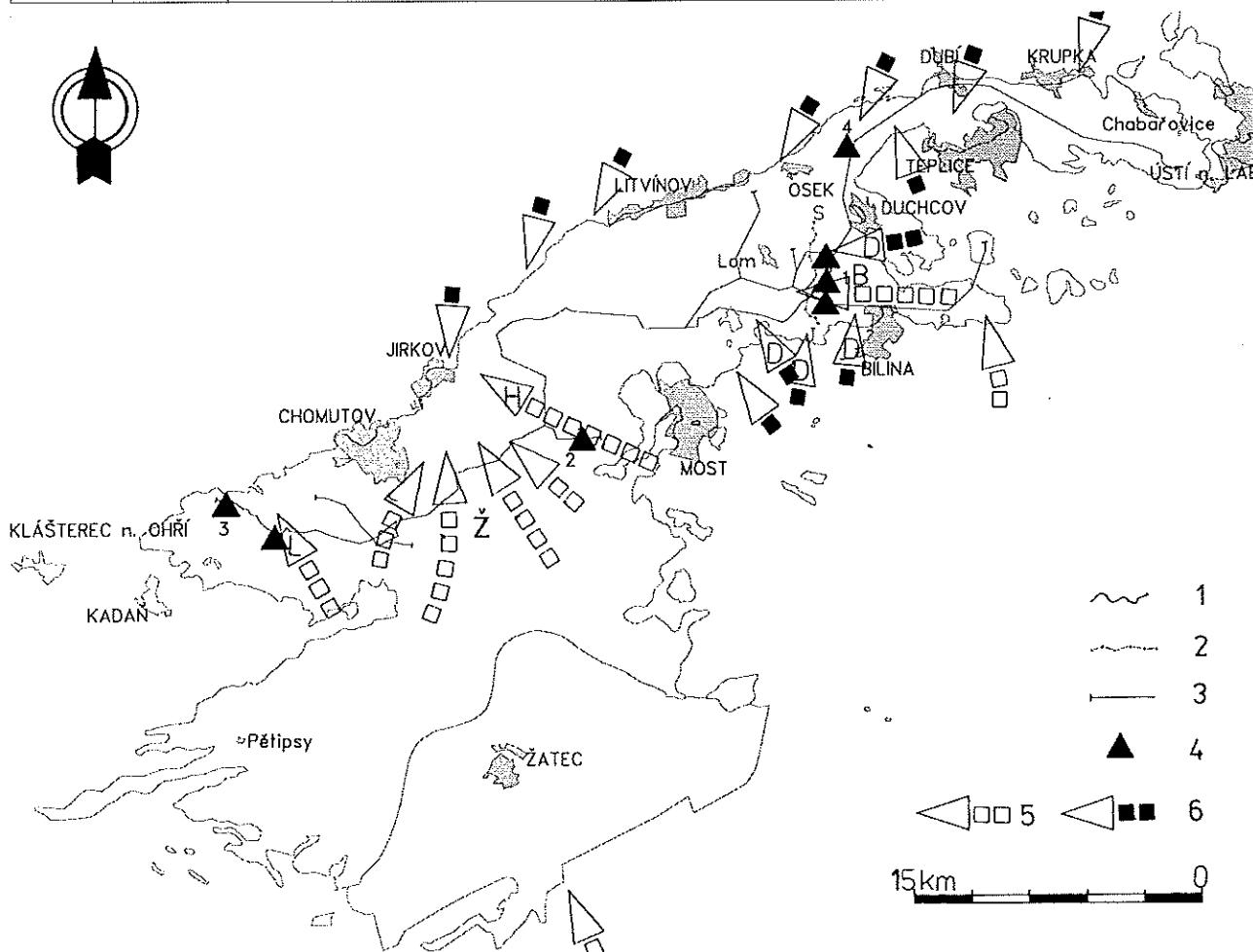
Zastoupení jednotlivých forem síry a izotopové složení síry ve studovaných vzorech uhlí zpracovaných sekvenční separací. Vzorek č. 51 (duxit - fosilní pryskyřice) nebyl zpracován sekvenční separací, bylo stanoveno pouze zastoupení celkové síry a její izotopové složení. Veškerá data jsou vztázena na suchou hmotnost. Lokalizace jednotlivých vzorků v rámci hlavní sloje je patrná z obr. 3.

Veškeré výsledky nových analýz a převzatá izotopová data z práce Boušky et al. (1997) jsou shrnuty v tab. 1 a 2.

Vzorek č.	Lokalizace	Popis	S celková (%) Eschka	S celková (%) součtem forem	S sulfátová (%)	S sulfidická (%)	S org. vazaná (%)	$\delta^{34}\text{S}$ sulfát (%)	$\delta^{34}\text{S}$ sulfid (%)	$\delta^{34}\text{S}$ org. vazaná S (%)	$\delta^{34}\text{S}$ celková S přímo Eschka (%)	$\delta^{34}\text{S}$ celková S výpočtem (%)
1	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	6,67	6,44	0,25	5,20	0,99	-0,28	2,27	7,97	3,11	2,94
2	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	9,96	9,54	0,47	8,32	0,75	3,28	3,25	6,40	3,51	3,35
3	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	4,05	4,00	0,09	2,84	1,07	12,71	8,90	9,37	8,77	9,00
4	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	2,59	2,62	0,10	1,68	0,84	18,38	16,13	10,46	14,27	14,56
5	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	4,22	3,99	0,23	2,75	1,01	4,48	0,11	6,44	1,93	1,86
6	Bilina	Uhlí xylit-detrítické, bez makroskopických sulfidů	0,79	0,79	0,003	0,013	0,77			8,89	8,94	
7	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	2,35	2,40	0,12	1,34	0,94	3,28	0,03	5,68	2,21	2,46
8	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	1,76	1,80	0,09	0,92	0,79	19,29	15,36	9,49	13,39	13,28
9	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	2,59	2,60	0,10	1,70	0,80	12,78	3,84	8,79	5,66	5,73
10	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	1,29	1,23	0,02	0,58	0,63	11,37	-0,30	9,58	4,60	4,68
11	Bilina	Fuzit, s framboidálním pyritem	14,60	14,31	0,40	13,48	0,43	3,35	0,60	3,95	1,07	0,76
16	Bilina	Fuzit, s framboidálním pyritem	11,43	11,36	0,77	9,98	0,61	-8,51	5,92	2,87	4,36	4,75
17	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	5,70	5,39	1,42	3,25	0,72	-9,22	-12,10	0,37	-9,24	-9,15
19	Bilina	Uhlí xylit-detrítické, bez makroskopických sulfidů	0,61	0,64	<0,005	<0,005	0,64			3,83	3,83	
23	Bilina	Uhlí xylit-detrítické, bez makroskopických sulfidů	0,50	0,51	0,003	0,006	0,50			5,57	5,56	
25	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	1,87	1,83	0,09	0,84	0,90	10,84	5,90	-2,23	2,02	2,10
26	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	4,80	4,52	0,62	2,89	1,01	-16,66	-20,50	-8,49	-16,40	-16,28
30	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	4,47	4,47	0,32	3,15	1,00	-8,39	-10,26	-2,35	-8,10	-8,36
33	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	3,45	3,40	0,09	2,26	1,05	-2,22	-15,26	-5,53	-11,53	-11,74
34	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	2,74	2,75	0,11	1,73	0,91	26,05	11,75	0,81	8,95	8,73
36	Bilina	Uhlí xylit-detrítické, bez makroskopických sulfidů	0,60	0,64	0,003	0,013	0,62			0,83	1,14	
36	Bilina	Uhlí xylit-detrítické, bez makroskopických sulfidů	0,37	0,38	0,002	<0,005	0,38			6,82	6,58	
37	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, s framboidálním pyritem	4,50	4,39	0,20	3,73	0,46	-9,60	-8,87	-6,10	-8,21	-8,40
45	Bilina	Detrítické uhlí jílovité, bez makroskopických sulfidů	0,72	0,75	0,01	<0,005	0,74			-2,91	-2,65	
46	Bilina	Xylit z jílovce, bez makroskopických sulfidů	0,44	0,46	0,01	0,03	0,42			-5,38	-4,25	
47	Bilina	Xylit z jílovce, bez makroskopických sulfidů	0,53	0,49	0,00	0,01	0,48			-4,08	-4,24	
48	Bilina	Xylit z jílovce, bez makroskopických sulfidů	0,50	0,50	0,01	0,02	0,47			-3,48	-1,51	
49	Bilina	Xylit z detritické uhlí jílovité, bez makroskopických sulfidů	0,57	0,65	0,01	0,01	0,63			-1,99	-2,20	
50	Bilina	Xylit z uhlí detritického jílovitého, bez makr. sulfidů	1,00	1,04	0,01	0,04	0,99			-0,04	-1,30	
51	Bilina	Duxit - fosilní pryskyřice, chemická separace (Eschka)	0,86								-7,89	
56	Bilina	Xylit s obsahem duxitu	1,15	1,30	0,03	<0,005	1,27			-4,89	-5,97	
60	Libouš	Uhlí detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	2,48	2,44	0,57	0,66	1,21	5,45	8,04	8,64	7,70	7,73
61	Libouš	Uhlí detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	3,11	3,16	0,81	0,99	1,36	11,39	11,58	11,59	11,29	11,54
62	Libouš	Uhlí detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	2,31	2,27	0,20	1,08	0,99	10,11	4,23	9,04	6,49	6,85
63	Libouš	Uhlí detritické jílovité, s framboidálním pyritem a sulfátem	10,98	11,11	2,69	7,36	1,06	-5,81	-7,40	3,79	-6,41	-5,95
64	Libouš	Uhlí xylit-detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	9,35	9,69	2,46	6,09	1,14	5,17	-0,43	4,85	1,44	1,61
65	Libouš	Uhlí xylit-detritické, bez makroskopických sulfidů	1,83	1,78	0,25	0,76	0,77	8,07	3,69	8,01	6,15	6,17
66	Merkur	Uhlí detriticko-xylitické, s framboidálním pyritem	3,84	4,04	0,72	1,45	1,87	14,12	13,86	16,88	15,23	15,30
67	Merkur	Uhlí detriticko-xylitické	3,27	3,54	0,36	1,29	1,89	10,74	11,65	15,15	12,23	13,43
68	Merkur	Uhlí detriticko-xylitické, bez makroskopických sulfidů	3,11	2,96	0,49	0,84	1,62	14,25	19,23	16,12	15,45	16,64
70	Vršany	Uhlí xylit-detritické, bez makroskopických sulfidů	1,17	1,33	0,04	0,05	1,24			8,27	8,67	
71	Vršany	Uhlí xylit-detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	1,20	1,27	0,13	0,17	0,97	-3,95	-10,47	6,03	3,03	2,80
72	Vršany	Uhlí xylit-detritické, bez makroskopických sulfidů	0,94	1,04	0,05	0,05	0,94	8,16		5,63	5,68	5,48
73	Vršany	Uhlí xylit-detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	1,28	1,34	0,09	0,11	1,14	-8,11	-13,16	3,25	0,34	1,14
74	Vršany	Uhlí xylit-detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	1,09	1,13	0,08	0,10	0,95	-5,62	-7,44	2,88	1,52	1,36
75	Vršany	Uhlí xylit-detritické jílovité, bez makroskopických sulfidů	1,59	1,56	0,12	0,42	1,02	-19,65	-22,65	-1,69	-9,69	-8,71
81	Barbora	Uhlí detritické jílovité, s framboidálním pyritem	1,68	1,62	0,18	0,70	0,74	9,28	3,81	3,38	4,33	4,22
82	Barbora	Uhlí detritické jílovité	0,85	0,85	0,06	0,24	0,55	-3,43	-16,39	2,29	-3,11	-3,39
83	Barbora	Uhlí xylit-detritické, bez makroskopických sulfidů	3,29	3,18	0,64	1,82	0,72	-16,59	-23,87	-2,17	-17,42	-17,49
84	Barbora	Uhlí xylit-detritické, bez makroskopických sulfidů	0,67	0,72	0,02	0,05	0,65			1,56	1,22	

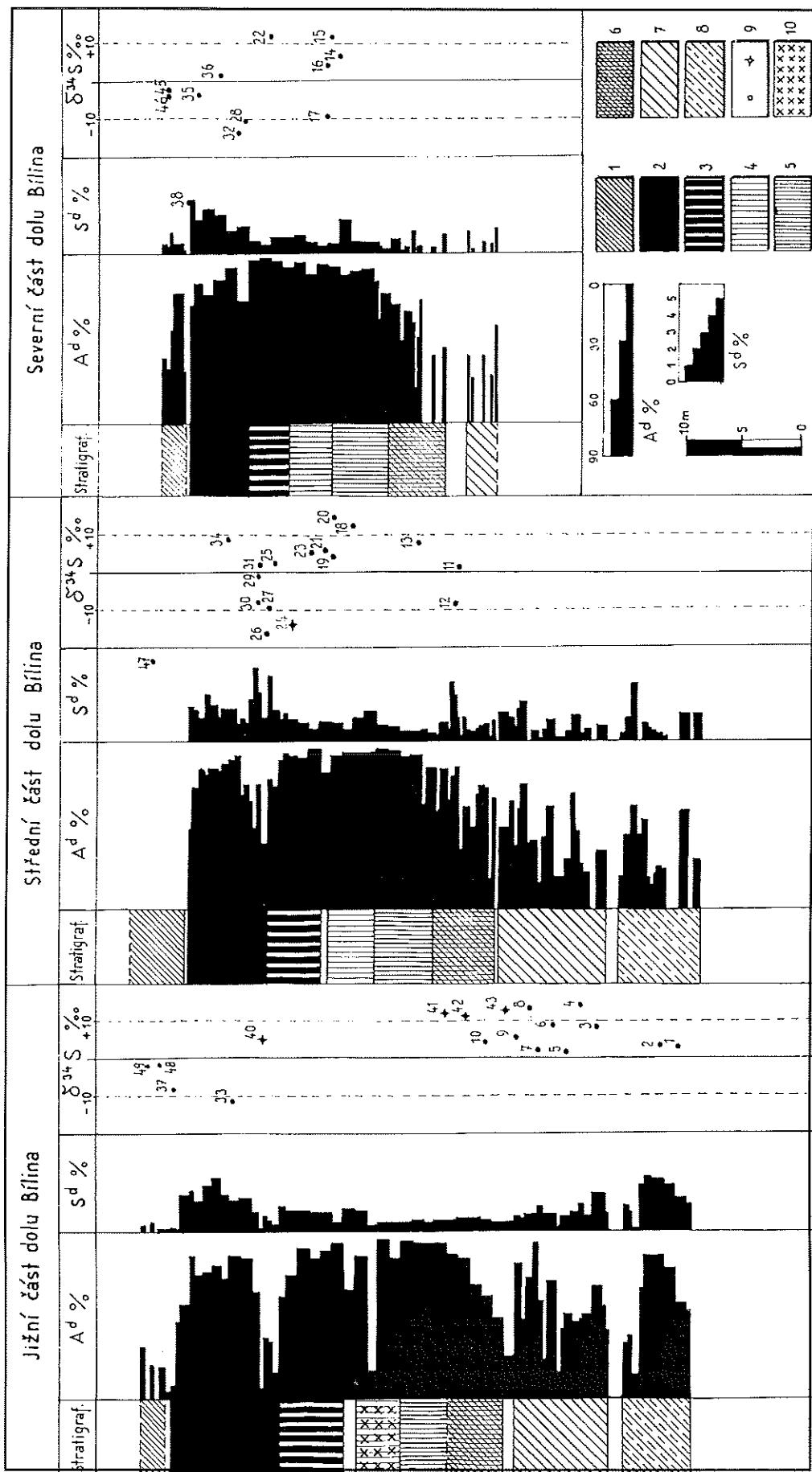
Tabuľka 2. - Výsledky analýz izotopového složení síry makroskopických sulfidů.

Vzorek č.	Lokalizace	Popis	$\delta^{34}\text{S}$ sulfid (%)
12	Bilina	Drobny žilník, disulfid, v uhlí xylit-detritickém	-8,64
13	Bilina	Terčikovitý, radiálně paprscitý disulfid na vertikální diagenetické puklině	7,80
15	Bilina	Masivní žilník, disulfid, v detritickém uhlí jílovitém	11,91
18	Bilina	Terčikovitý, radiálně paprscitý disulfid na vertikální diagenetické puklině	12,10
20	Bilina	Hrubě kryst. disulfid, žilník v uhlí detriticko-xylitickém až detriticko-jílovitém	14,90
21	Bilina	Masivnejší žilník, disulfid, v uhlí detritickém jílovitém	5,80
22	Bilina	Terčikovitý, radiálně paprscitý disulfid na vertikální diagenetické puklině	11,80
24	Bilina	Disulfidický tmel tektonické brekcie, konkrece	-13,13
27	Bilina	Drobny žilník, disulfid, v uhlí detriticko-xylitickém	-9,26
28	Bilina	Velká drúza krystalů markazitu, konkrece	-10,20
29	Bilina	Terčikovitý, radiálně paprscitý disulfid na vertikální diagenetické puklině	-1,00
31	Bilina	Terčikovitý, radiálně paprscitý disulfid na vertikální diagenetické puklině	1,87
32	Bilina	Velká drúza krystalů markazitu, konkrece	-13,80
35	Bilina	Masivní žilník, disulfid, v uhlí detriticko-xylitickém	-3,80
38	Bilina	Masivní žilník, disulfid, v detritickém uhlí jílovitém	-32,82
40	Bilina	Krystalovaný markazit, až 6 cm, v jílovci u tektonické poruchy (Bouška et al. 1997)	4,91
41	Bilina	Krystalovaný markazit z tektonické brekcie u Bilinského zlomu (Bouška et al. 1997)	12,04
42	Bilina	Radiálně paprscitý agregát epigenetického pyritu (Bouška et al. 1997)	11,50
43	Bilina	Krystaly markazitu na jemnozrném agregátu pyritu, při bázi uhlého sloje (Bouška et al. 1997)	12,59
52	Bilina	Raně diagenetický pyrit v jílovci při svrchní části uhlého sloje (Bouška et al. 1997)	-0,80
53	Bilina	Raně diagenetický pyrit v jílovci při svrchní části uhlého sloje (Bouška et al. 1997)	0,80
54	Bilina	Epigenetická vrstvíčka markazitu, sulfidický tmel prachovce (Bouška et al. 1997)	4,17
55	Bilina	Agregáty diagenetického pyritu, sulfidický tmel pískovce při bázi písčité čočky (Bouška et al. 1997)	0,52
59	Libouš	Epigenetická konkrece v jílovci, markazit, (Bouška et al. 1997)	5,80



Obr. 2. Mapa severočeské hnědouhelné pánve.

1 - hranice rozšíření hnědouhelného sloje nebo produktu jeho vyhovení; 2 - profilová linie S-J (obr. 6); 3 - linie karotážního korelačního schématu (Mach 1996); 4 - místa odběru vzorků (1 - Bilina sever, Bilina střed, Bilina jih, 2 - Vršany, 3 - Libouš, Merkur, 4 - Barbora); 5 - klastické jazyky ve střední a svrchní části sloje nebo nad hlavou sloje (L - liboušský jazyk, H - holešický jazyk, B - začátek vzniku břeclavské delty, Ž - skupina jazyků žatecké delty); 6 - klastické jazyky ve spodních částech a v podloží hnědouhelného sloje (D - psamitická část podloží hlavního hnědouhelného sloje).



Obr. 3. Rozmístění odberu vzorků na dole Bílina.  
 1 - svrchní lávka; 2 - střední část střední lávky; 3, 4, 5 - svrchní, střední a spodní část hlavní části střední lávky; 6 - svrchní část spodní lávky; 7 - spodní část spodní lávky; 8 - spodní část spodní lávky; 9 - lokalizace vzorku (⊕ - na poruše); 10 - porušený sjezd hlubinným rubáním;  $\delta^3\text{S}$  - obsah síry v sušině;  $A^d$  - obsah síry v susině.

## Prostorová distribuce izotopového složení síry

Lokalizace vzorků v severočeské hnědouhelné pánvi a na dole Bílina a technologické parametry sloje zjištěné v nejbližších od téžených vrtech na dole Bílina jsou shrnutý v obr. 2 a 3. Vzorky jsou rozdeleny do tří skupin podle typických profilů sloje v jižní, střední a severní části dolu Bílina. Sloupečky technologických parametrů jsou doplněny o sloupečky rozdelení sloje podle karotážního korelačního schématu (Mach 1996, 1997), čímž jsou napojeny na celopánevni stratigrafii sloje v jižní, střední a severní části dolu Bílina. Zvláštní značkou jsou vyčleněny vzorky sulfidů z tektonických poruch nebo jejich blízkosti. Ve sloupečku hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  je vynesena u vzorků uhlí hodnota izotopového složení celkové síry. Z obrázku 3 nejsou patrný výraznější rozdíly v izotopovém složení celkové síry mezi jižní, střední a severní částí dolu, zato je zřejmá výrazná změna hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  uvnitř sloje ve vertikálním směru. Tato vertikální změna hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  je ještě výraznější pro síru organicky vázanou.

Tento vertikální trend v izotopovém složení síry, s poklesem hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  směrem od spodních částí sloje k vrchním, obzvláště vynikne, spojíme-li všechny studované vzorky do jednoho grafu podle jejich stratigrafické polohy (obr. 4). Z prvního sloupce hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  celkové síry na dole Bílina je zjevný většinou nevelký rozptyl hodnot v laterálním směru. Tendence k poklesu hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  směrem do svrchních částí sloje je nejzřetelnější při zobrazení pouze izotopového složení organické síry v uhelných vzorcích (2. sloupeček v obr. 4).

Síra v makroskopických sulfidech (3. sloupeček v obr. 4) nabývá hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  podstatně extrémějších, a to jak výrazně nižších, tak výrazně vyšších, v závislosti na tom, zda vzorkované sulfidy představují rané „syngenetické“ typy nebo pozdní diagenetické sulfidy.

## Izotopové složení organicky vázané síry a jeho změny v rámci hlavní sloje

Zjištěná vertikální změna izotopového složení organicky vázané síry v uhlí v rámci hlavní sloje pravděpodobně odráží hlavně vývoj v izotopovém složení síry sulfátu v sedimentární pánvi během tvorby sloje (viz diskusi v úvodu). Organická síra v uhlí má ve srovnání se sírou sulfátovou nebo sulfidickou nejméně variabilní obsahy i izotopová složení. Vytvoření zjištěného trendu až po uložení celé hlavní sloje během prouhelňovacích procesů by vyžadovalo mimořádnou mobilitu organicky vázané síry, pro kterou zatím nejsou žádné doklady.

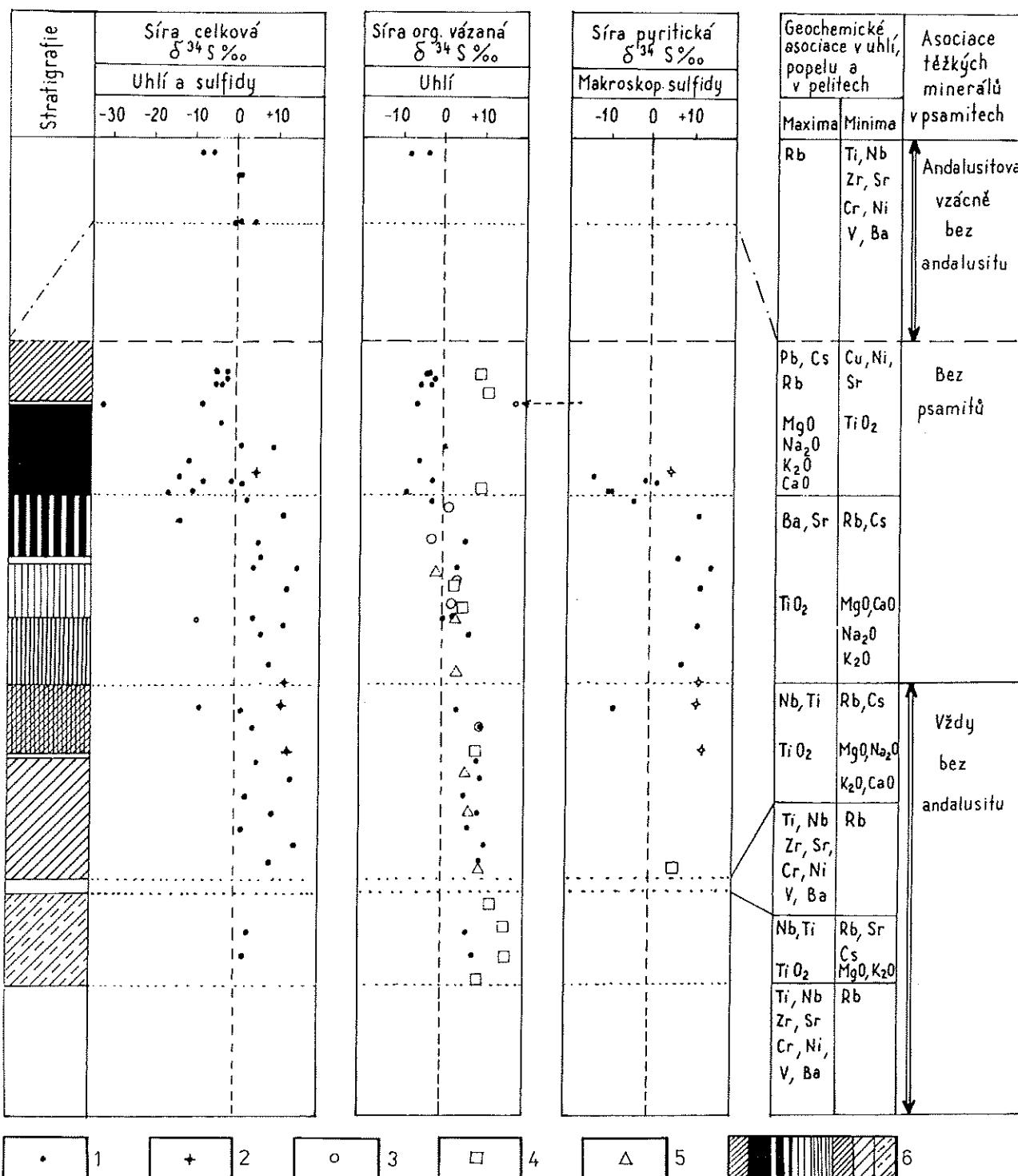
Genezí organicky vázané síry v uhlí severočeské hnědouhelné pánve se zabýval Hokr (1975). Na základě zjištění přímé závislosti obsahu hořlaviny a obsahu organicky vázané síry v uhlí stanovil celkové pozadí obsahu organicky vázané síry na úroveň 0,4-1,0 % s průměrem kolem 0,75 %. Organicky vázaná síra, jejíž obsah vykazuje přímou závislost na obsahu hořlaviny v uhlí, podle tohoto

autora představuje síru, která pochází z bílkovinných, pryskyřičných a jiných stavebních součástí organismů, převážně rostlinstva. S Hokrovými vývody je ve shodě i několik našich analýz xylitů uzavřených v jílech na dole Bílina. Tři vzorky xylitů uzavřených v jílech nebo uhelných jílech obsahují kolem 0,5 % síry v sušině, z 95 % organicky vázané. U vzorku fosilní pryskyřice separované námi z vnitku zuhelnatlého, částečně křemenem a sideritem mineralizovaného pařezu, uzavřeného v prachovitých jílech, byla zjištěna hodnota 0,86 %  $\text{S}^d$  (symbolem  $\text{S}^d$  označujeme v souladu s provozní praxí uhelných společností obsah síry vázaný na suchou hmotnost vzorku). Organická vazba této síry je tedy nejspíše z větší části původní, vzniklá před prouhelňovacími procesy, později pouze modifikovaná. Organicky vázaná síra v obsazích >1 % je z genetického hlediska považována za mladší - vzniklou reakcí mezi reaktivními formami síry a organickou hmotou v pozdějších prouhelňovacích procesech (srov. Hokr 1975).

Na základě předchozích závěrů byly do sloupce izotopového složení organicky vázané síry v obr. 4 vyneseny v odpovídajících stratigrafických polohách hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  organicky vázané síry také z lokalit Dolů Nástup Tušimice (Libouš + Merkur), z lokality Vršany a lokality Barbora. Z obrázku je zřejmá prakticky úplná shoda vzorků z Bíliny se vzorky z bývalého dolu Barbora a rovněž se vzorky z dolu Vršany. U obou posledně jmenovaných lokalit je naprostě jasná tendence postupného snižování hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  organicky vázané síry směrem k hlavě sloje. Bohužel u těchto lokalit se nepodařilo zajistit vzorky z celých profilů. Lokalita Barbora je vytěžena a na lokalitě Vršany není v současnosti nejspodnější část sloje těžena a tzv. první sloj je přeměněna na oxyhumolit, v němž je většina síry ve formě sulfátu. Úplnější sada z Dolů Nástup Tušimice (Libouš + Merkur) vykazuje sice značnou shodu se vzorky z Bíliny ze střední části sloje, ve svrchních a spodních částech sloje na lokalitách Libouš a Merkur však zjištujeme hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  vyšší. Vysvětlení je třeba hledat nejspíše v paleogeografických podmínkách vzniku jednotlivých vrstev uhelné sloje.

Podle Macha (1996, 1997) lze historii vzniku sloje v severočeské hnědouhelné pánvi rozdělit na etapy, kdy se na většině plochy dnešní pánve rozprostíral souvislý rašelinotvorný močál, který úspěšně vytačoval klastickou sedimentaci z přítoku za svoje hranice, a na etapy prakticky souvislého zatopení tohoto močálu mělkým jezerem, během kterých do pánve progradovaly přítoky a došlo ke vzniku jazyků klastik zasahujících hluboko do pánve. Jazyky písčitých a prachovito-jílovitých klastik vždy široce olemovaly tenké vrstvičky jílovitých usazenin - dnešní propláštka. Většina jazyků má složitou stavbu, řeka v nich měnila koryto a polohu deltovitých kuželů, a sváděla při nižším přítoku boj s nastupujícím močálem. Etapy více-méně souvislého rašelinotvorného močálu odpovídají zhruba 10-50 cm dnešního uhlí.

Rašelinotvorný močál představovalo tehdy vodní hladinou kontrolované rašelinistě s převažujícím porostem



Obr. 4. Schéma vztahu stratigrafické pozice vzorků a jejich hodnot.

1 - vzorky z lokality Bílina; 2 - vzorky z lokality Bílina na tektonické poruše; 3 - vzorky z lokality Barbora; 4 - vzorky z lokalit Libouš a Merkur; 5 - vzorky z lokality Vršany; 6 - dělení sloje podle obr. 3. První sloupec ukazuje data izotopového složení celkové síry uhlí a síry makroskopických sulfidů z Bíliny. Druhý sloupec obsahuje data izotopového složení síry organicky vázané ze všech studovaných lokalit. Třetí sloupec obsahuje data izotopového složení síry makroskopických sulfidů.

nižších rostlin, bylin a krovinného porostu (Malán 1986, 1988, 1990), pouze na místech s menší stlačitelností podloží též s hustějším stromovým porostem. Víceméně souvislá hladina vody způsobovala, že voda do rašelinště mohla v řádově decimetrově vrstvě postupovat neustále

nebo periodicky, ovšem pomaleji, tak jak to lze dnes pozorovat například ve vnitrozemské delte řeky Okavango nebo na Floridě v oblasti Grass River. Tam je rychlosť postupu sezónní záplavové vlny snížena rozlehlostí toku, malým spádem a rostlinstvem natolik, že opadnutí zvýše-

ného stavu trvá celé měsíce. Je zřejmé, že při takovém režimu se roztok při svém postupu rašelinštěm a postupné bakteriální redukci sulfátu ochuzuje o lehký izotop síry, který je bakteriemи zužitkován přednostně, a tedy oblasti vzdálenější od oblasti přínosu vykážou vyšší hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$ .

Této představě plně odpovídá obraz izotopového složení síry na lokalitách Libouš a Merkur i dolu Bílina. Úseky profilu s nižšími hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$  totiž odpovídají obdobím, po kterých následovala nebo jím předcházela progradace klastických jazyků v blízkém okolí. Na lokalitě Libouš je to tzv. liboušské koryto, v oblasti dolu Bílina je to jednak třetinový proplásteck - průvodce tzv. pohradického koryta - jednak těleso tzv. bílinské delty, která podle posledních výsledků dokumentace na dole Bílina je složitým klastickým jazykem v nejsvrchnější části sloje. Rovněž záporná hodnota  $\delta^{34}\text{S}$  nejsvrchnějšího vzorku na lokalitě Vršany signalizuje pozvolný nástup přítoku ve směru, ve kterém záhy progradoval mohutný jazyk holešický. Nejspodnější část sloje na lokalitě Merkur odpovídající stratigraficky pravděpodobně nejspodnější části sloje na dole Bílina (Mach 1996) byla v době svého vzniku mnohem dál od zdroje vody. V době vzniku téhoto slojí začínala progradace klastických jazyků po obvodu dolu Bílina, jejichž produkty jsou podložní sedimenty hlavní sloje na Bílinsku. Zvýšení hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  sulfátového roz toku v závěru uhlíklosné sedimentace na lokalitě Libouš je dáno přerušením činnosti liboušského jazyka a přesunem hlavních přítoků na Žatecko a Bílinsko. Polohu jmenovaných objektů znázorňuje mapka (obr. 2).

Podobné zvýšení hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  v podmírkách větší uzavřenosti sedimentární pánve bylo zaznamenáno i v sulfidech cyprisového souvrství Chebské pánve (Šmejkal 1978). Na rozdíl od lokalit Libouš a Merkur v severočeské pánvi, kde zvýšení hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  zdrojového sulfátu v části pánve vzdálené od přítoku se odráží ve zvýšení hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  organicky vázané síry od negativních k mírně pozitivním hodnotám, je v Chebské pánvi situace poněkud odlišná. V Chebské pánvi jsou všechny hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  kladné, neboť předpokládaný zdroj - krušnohorské krystalinikum - má v této oblasti hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  akcesorických sulfidů v horninách krystalinika zdrojových oblastí vyšší než 0 ‰.

Na všech zkoumaných lokalitách severočeské hnědouhelné pánve bylo tedy shodně zjištěno, že hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  organicky vázané síry ve střední části sloje pozvolna klesají směrem do svrchních částí profilu. Tento fakt může souviset s

- a) celkově větším příносom vody do pánve, což by ovšem bylo v rozporu s neustále narůstající plochou pánve (při stabilní rozloze povodí a relativně stabilním klimatu přitéká do pánve konstantní množství vody, což se při rozširování plochy pánve projeví spíše relativním úbytkem vody), nebo spíše
- b) se změnami ve zdrojových oblastech a změnách směru přítoku do pánve. Tento jev bude podrobně diskutován níže při analýze možného zdroje síry.

### Sulfidická síra a její geneze v uhelné sloji

Sulfidická síra byla ve vzorcích z dolu Bílina původně hlavním objektem zkoumání, neboť poměrně stabilní obsah síry organicky vázané a obyčejně nízký obsah síry sulfátové nejsou zdrojem problémů při uplatnění uhlí na trhu. Naopak makroskopicky zřetelné výskyty disulfidů železa a mineralizace vlastní hmoty uhlí mikroskopickým frambooidálním pyritem mohou výrazně ovlivnit kvalitu těženého uhlí. Obsah „pyritické“ síry na dole Bílina nevykazuje, na rozdíl od síry organicky vázané, závislost na obsahu popela. V oblasti lokalit Merkur a Libouš je v uhelných součástech sloje patrná přímá závislost obsahu popela na obsahu celkové síry, a tedy i na obsahu síry pyritické, která je většinovou složkou síry v uhlí téhoto lokality. Zvýšené obsahy síry jsou zde vázány na popelnatější druhy uhlí.

Z mineralogického hlediska nebyla sulfidická, přesněji disulfidická mineralizace v odebraných vzorcích systematicky sledována, takže charakter disulfidu je uváděn pouze tam, kde je to makroskopicky nebo mikroskopicky zřejmé podle habitu krystalů nebo agregátů, někde byl charakter disulfidu stanoven RTG difrakcí (Bouška - Pešek 1995).

Impregnace sloje frambooidálním pyritem je v uhelných vrstvičkách poměrně stabilní v ploše a zvýšené obsahy síry jsou velmi dobře stratifikovány, takže výsledky geologického vrtného průzkumu lze spolehlivě interpolovat. Navíc je tato forma síry přes svůj mikroskopický charakter dobře zřetelná i makroskopicky, jako šedozeLENavé povlaky vrstevních ploch uhlí. Zvýšená intenzita šedozeLENavé zabarvení přímo indikuje zvýšení celkového obsahu síry v uhlí. Ze jde v tomto případě o síru redukovanou ze sulfátového roz toku během sedimentace a rané diageneze, naznačuje nejen zřetelná stratifikace, ale také obdobné celkové tendenze v izotopovém složení organicky vázané a sulfidické frambooidální síry. U většiny vzorků tohoto typu byla zjištěna závislost  $\delta^{34}\text{S}_{\text{sulfidická}} < \delta^{34}\text{S}_{\text{organická}}$ , méně často byl zjištěn opačný vztah. Míra negativního posunu mezi izotopovým složením organicky vázané síry a sulfidické síry je různá podle lokalit. Maximální je na lokalitě Vršany, Barbora a ve svrchní části profilu dolu Bílina, minimální na lokalitách Libouš a Merkur, opačný posun (vyšší hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  sulfidické síry než organicky vázané) se objevuje především ve spodní části sloje dolu Bílina.

Odebírané makroskopické disulfidy, které obecně reprezentují pozdější diagenetická a epigenetická stadia, lze rozdělit na několik skupin:

- povlaky vertikálních i horizontálních diagenetických puklin,
- konkrece až jemné žilníky v uhlí,
- krystalické drúzy a konkrece v jílovitém proplástku na kontaktu s uhlím,
- výplně, cementy a krystalické povlaky na tektonických poruchách,

- žilníky a vrstvičky masivního disulfidu nahrazující nebo provázející horizonty fuzitů,
- cement pískovců a prachovců v nadloží sloje.

Izotopové studium sulfidů potvrdilo geologické předpoklady o genezi některých výskytů makroskopických disulfidů, u některých však otevřelo nové otázky.

Zjevně pozdně diagenetické výplně a povlaky vertikálních diagenetických puklin v uhlí, nebo na tektonických puklinách a brekcích, mají oproti sulfidické i organicky vázané síře z okolního uhlí hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  vyšší, což odpovídá jejich vzniku ze zbytkového sulfátového roztoru již ve vzniklé uhelné sloji.

Problematičtější je interpretace u vzorků makroskopických sulfidů s více či méně negativním posunem hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  oproti hodnotám  $\delta^{34}\text{S}$  organické síry v okolním uhlí. K typickým vlastnostem lokalizace těchto vzorků patří blízkost jílovitých propláštěk nebo přechody mezi vrstvičkami uhlí s různým obsahem jílu. Prostorový vztah k těmto litologickým přechodům dává výskytům disulfidů s nižšími hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$  nerovnoměrně stratifikovanou podobu. Nerovnoměrnost je dána spíše náhodným rozložením jednotlivých konkrecí ve vrstvě. Podobné horizonty nabohacené disulfidy v okolí propláštěk byly zachyceny na lomu VČSA (Hokr 1975). Těžko si lze u těchto sulfidů, vytvářejících často drúzy řádově centimetrových krystalů, představit synsedimentární původ, protože řada z nich je přímo vrostlá do jílovcových intraformačních brekcí, tedy materiálů někdy až několikrát sedimentovaných a opět přeplavených a také proto, že drúzy krystalů nesměřují do jílové hmoty pouze zdola nahoru, ale také z nadložní vrstvičky uhlí směrem dolů, i když směr zdola nahoru naprostě převažuje. Možné vysvětlení by mohly poskytnout nejnovější poznatky z dokumentace nadložní uhelné sloje, které ukazují, že sedimentace nadloží neprobíhala v celé ploše najednou a rovnoměrně, ale v podobě plošně omezených deltovitých kuželů, které doškovitě, v delším časovém intervalu zakrývaly plochu močálu. Nerovnoměrná sedimentace způsobovala plošně diferenciální kompakci rostlinné nekromasy a jílové propláštěky a jílovité nadloží fungovaly jako filtrační bariéra, podél které mohlo docházet k intenzivnějšímu horizontálnímu proudění vytlačované vody směrem do méně stlačovaných oblastí. Navíc mohlo docházet i k membránové filtrace na propláštích vedoucí k nabohacení roztoru pod propláštěm sulfátem. Bakteriální redukce pak mohla probíhat v situaci značného přebytku sulfátu a v proudovém režimu, což by napomáhalo posunu sulfidů k negativnějším hodnotám  $\delta^{34}\text{S}$  oproti matečnému roztoru.

Disulfidy, vytvářející souvislé polohy nebo konkrece (disulfidy v tmelu tenkých vrstviček křemenného prachu nebo píska) v nadloží uhelné sloje na dole Bílina, mají hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  cca o 5 ‰ vyšší než xylity z nadloží i podloží těchto vrstev a je tedy zřejmé, že vznikly až během diagenese bakteriální redukcí ze zbytkového sulfátového roztoru. Vrstvičky prachů nebo písků, které jsou takto ce-

mentovány, obsahují značné množství drobných zuhelnatělých úlomků rostlin a zpravidla se vyskytuje v prvních vrstvičkách písků nebo prachů nad uhelnou slojí. Sulfát tedy mohl do těchto vrstviček pronikat během diageneze a kompakce z podložní rostlinné nekromasy.

Výskyty disulfidů v souvislosti s vrstvičkami fuzitů se někdy chovají stejně jako framboidální pyrit v uhlí, mají tedy hodnoty mírně nižší než síra organicky vázaná, zejména je-li fuzit nahrazován nebo jeho pory vyplňovány framboidálním pyritem stejným jako v uhlí. Jednotlivé framboidy se často slévají v souvislé masy. Pokud se tyto shluky stanou krystalačními jádry pro pozdější generace disulfidů a začínají se vytvářet souvislé vrstvičky nebo žilníky, hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  jsou vyšší.

Otevřenou otázkou zůstává, zda se v prostředí uhelných slojí severočeské hnědouhelné pánve mohl uplatnit další z možných mechanismů redukce sulfátu, a to přímá termochemická redukce sulfátu prostřednictvím organických látek. Experimentálně byl tento typ redukce prokázán až za poměrně vysokých teplot (Seyfried - Janecky 1983, zhruba 175 °C; Goldhaber - Orr 1995, cca 200 °C). Někteří autoři však soudí, že se může uplatnit již od 80 °C (Powell - MacQueen 1984, Orr 1974). Redukčním činidlem je  $\text{H}_2$  uvolňovaný při rozkladu organické hmoty, složitější uhlovodíky nebo případně síran amonný. Tento typ redukce pravděpodobně nezpůsobuje výraznou frakcionaci izotopů síry (Ohmoto 1986).

#### Sulfátová síra v uhlí

Izotopové složení z převážné míry sekundární sulfátové síry v uhlí se liší od síry sulfidické a organicky vázané. Většina vzorků uhlí vykazuje hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  sulfátové síry v intervalu mezi hodnotami síry sulfidické a organicky vázané, ale značné množství vzorků vykazuje hodnoty i mimo tyto hranice, a to jak směrem k vyšším, tak směrem k nižším hodnotám. Vzhledem k možné migraci a novotvoření sulfátů oxidací sulfidů i organických látek však těžko můžeme z výsledků analýz sulfátů dělat jakékoli závěry.

#### Základní zdrojová oblast sulfátu přinášeného do severočeské hnědouhelné pánve

Zdrojové oblasti síry v pánvi diskutuje Hokr (1975). Za zdrojovou oblast pro většinu síry považuje oblast krušnohorskou, i když si je vědom neustálého přenosu vody z oblasti žatecké i bílinské delty, tedy z J. Hlavním argumentem je pro něho fakt, že většina síry se nachází při krušnohorském okraji pánve v oblasti od Albrechtic až po prunéřovský výběžek. Většina síry v této části pánve podle Hokra (1975) infiltrovala do uhelné sloje ze zvětralých hornin krušnohorského krystalinika. Otázka původu anomálně vysokých koncentrací síry v uhelné sloji v této části pánve je velmi diskutabilní, obzvláště když si

uvědomíme, že hranice severočeské hnědouhelné pánve byly místy v době zániku uhlíklosné sedimentace pravděpodobně až několik kilometrů s. (Hurník 1978). Jistě se zde nabízí i možnost původu této síry v postupně vyzdvihávané a erodované uhelné sloji na úpatí zdvihajících se Krušných hor a nelze vyloučit ani možnost zvýšení salinitu, tedy i koncentrace sulfátů v těchto oblastech. Zvýšenou salinitu v chomutovském laloku a při krušnohorském okraji pánve naznačuje výskyt poloh cyprisových jílů v blízkém nadloží sloje v oblasti dolů Nástup Tušimice, výskyt nerozložených zbytků fauny (obratlovci, plži) tamtéž a v oblasti velkoluomu Československé armády, a konečně přibližně dvojnásobné obsahy chlóru a fluoru v uhlí těchto lokalit ve srovnání např. s uhlím lomu Bílina. Nicméně je zřejmé, že přínos rozpuštěných látek do pánve musí především souviset s přínosem klastik, a zde je již známa řada faktů, která masovému přínosu od Krušných hor odpovídá.

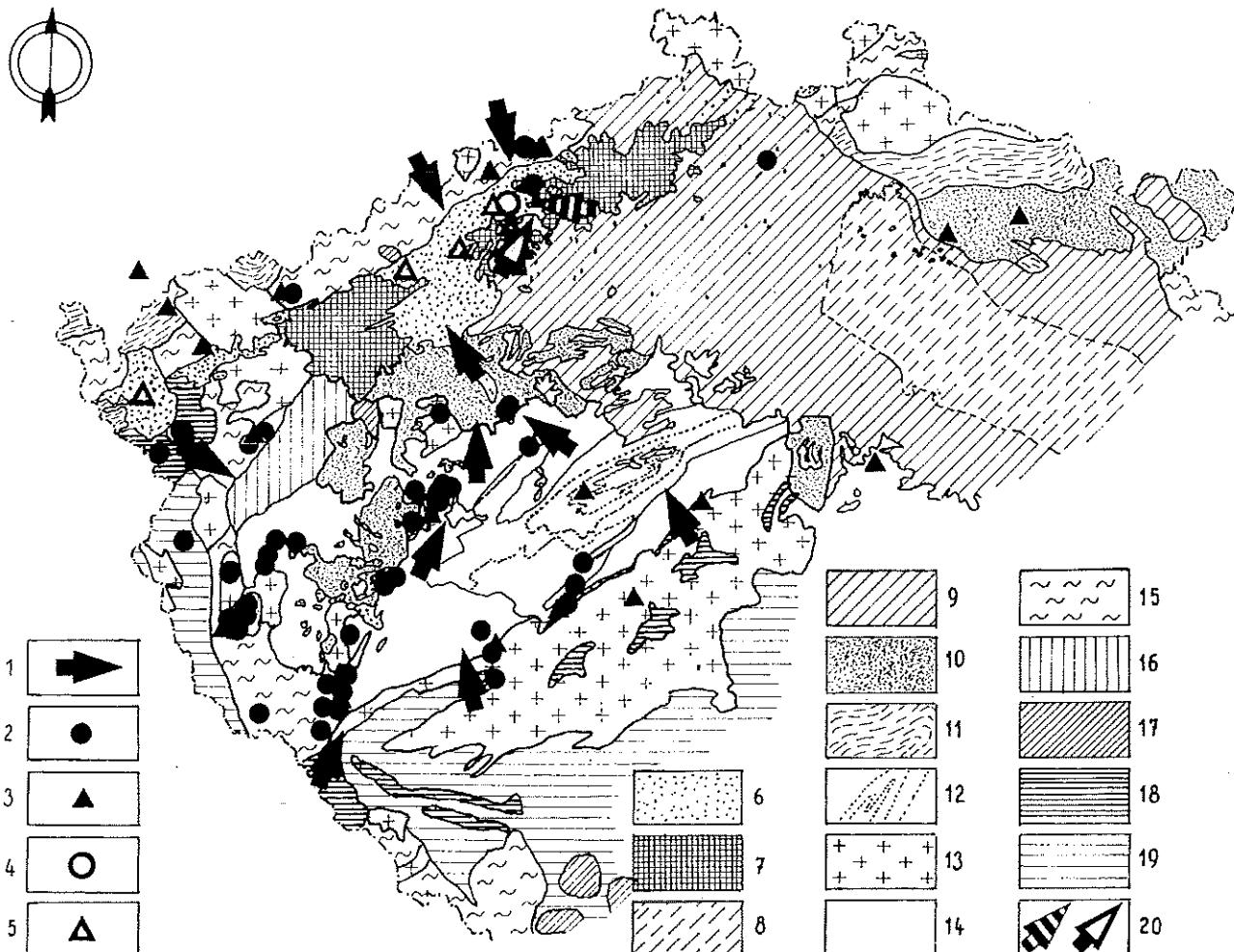
Mapka (obr. 5) ukazuje směry přínosu klastického materiálu do pánve s vyobrazením zdrojových oblastí jednotlivých těžkých minerálů (upraveno podle Čadka 1966). Tento autor vyděluje v pánvi dvě základní asociace těžkých minerálů v psamitech, a to asociaci s andalusitem a bez andalusitu. Asociace s andalusitem je rozšířena v celé žatecké části pánve v celém profilu uhlíklosných sedimentů. Asociace bez andalusitu, kterou Čadek (1966) dělí na další podskupiny, je typická pro krušnohorský okraj pánve a podloží hlavní hnědouhelné sloje na Bílinskou. Pro krušnohorský okraj je obzvláště typická přítomnost topazu. Průměrné hodnoty obsahu těžkých minerálů v psamitech miocénu severočeské hnědouhelné pánve rozdělené do typických podskupin, podle údajů Čadka (1966) a Bylové (1981, 1982) jsou uvedeny v tab. 3. Do přehledu nejsou zahrnuty výsledky analýz Bylové (1986) z podloží sloje lokality Libouš vzhledem ke zkreslení výsledků sideritem, přesto však se zdá, že většina z nich patří k asociaci andalusitové, protože andalusit, byť ve stopách, byl zde nalezen. Rekonstrukce směru přínosu a zdrojových oblastí podle Čadka (1966), obohacená o některé údaje z dolu Bílina, je v obr. 5 doplněna o publikovaná data izotopového složení síry sulfidů v oblasti Českého masivu. Skupiny vzorků jsou podle lokalit rozděleny do skupin s průměrně zápornými a průměrně kladnými hodnotami izotopového složení síry. V oblasti tepelsko-barrandienského proterozoika, které je jednou z významných zdrojových oblastí tzv. žatecké delty, převládají výrazně záporné hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  sulfidů v horninách. V rámci celého Českého masivu představují pyritické břidlice barrandienského proterozoika mimořádně významnou akumulaci sulfidické síry. Sulfáty vzniklé větráním v této oblasti měly rovněž převážně záporné hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  (Šmejkal et al. 1974). Zpoždění klastického materiálu za ekvivalentním rozpuštěným sulfátem během transportu vzhledem k časovým úsekům formování sloje můžeme pominout. Lze předpokládat, že stejně jako klastický materiál, tak sulfátový ion na pánve postupovaly téměř společně. Je však třeba mít na

paměti, že jak rozpuštěný, tak klastický materiál přinášený do pánve z téhož směru, nepochází po celou dobu její existence ze stejných hornin, ale paralelně s erozí dalších geologických útvarů postupně docházelo k jeho změnám. Bohužel, mezi publikovanými údaji o izotopovém složení síry v horninách Českého masivu například chybějí zcela údaje z permokarbonu středních a západních Čech. Zde lze vzhledem ke kontinentálnímu limnickému charakteru sedimentace očekávat i kladné hodnoty, jako je tomu v permokarbonu podkrkonošském (Skoček et al. 1977). Rovněž jižní okraj křídové pánve postrádá dostatek údajů. Většina analýz křídových sulfidů pochází z vrtů z oblasti za hraničemi pravděpodobné snosové oblasti. Hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  se tam pohybují v oblasti záporné nebo kolem 0 %. Rozsah barrandienského paleozoika mohl být v raných fázích sedimentace v severočeské pánvi rovněž větší a mohl celkovou hodnotu izotopového složení síry v přítoku do pánve ovlivnit směrem k těžším hodnotám (silurské sedimenty obsahují sulfidy převážně s kladnými hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$ ). Tyto předpoklady by mohly svědčit pro postupné snižování hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  sulfátu během zaplňování severočeské hnědouhelné pánve. Celkově záporná hodnota  $\delta^{34}\text{S}$  potenciální zdrojové oblasti odpovídá záporným hodnotám, které se objevují v horní polovině sloje vždy v souvislosti přiblížení zdroje vody a následným rozšířením klastického jazyka. Možnou příčinou celkového posunu  $\delta^{34}\text{S}$  k lehčím hodnotám v horní části uhelné sloje může být i postupné slabnutí přínosu z jiné zdrojové oblasti, než je oblast tepelsko-barrandienská se západočeským moldanubikem. Tomu by napovídaly i některé změny ve složení těžkých minerálů v psamitech poblíž krušnohorského okraje nebo na Bílinskou.

Tabulka 3.

Asociace těžkých minerálů severočeské hnědouhelné pánve.  
1 - asociace s topazem, krušnohorská provincie; 2 - bezandalusitová asociace; 3 - s andalusitem <disthenem; 4 - s andalusitem >disthenem; 5 - s leukoxenem; 6 - žatecká část pánve; 7 - psamity předpokládané oblasti snosu žatecké delty; \* - Čadek (1966); \*\* - Čadek (1966), Bylová (1981-1982), Poubová 1988; \*\*\* - Bylová (1981-1982), Poubová (1988).

vrt	1*	2**	3***	4**	5***	6*	7*
turmalín	46,6	59,5	62,9	63,8	37,8	47,7	31
disten	3,5	9,3	4,4	4,8	3,2	6	6
andalusit		0,1	3,3	11,3	3	22,8	17,3
staurolit	1,1	1,7	2,7	1,7	1,2	5,4	9,9
granát	0,1	4,5	1,6	1,8	1,3	3,3	1,1
zirkon	6,1	15,6	15,4	11,3	6,5	4,1	12,5
rutil	2,2	4,7	4	2,1	7,2	1,8	3,9
titanit		1,9	0,3	0,3	2,4	0,1	0,2
apatit		0,3	0,2	0,2	0,4		0,2
anatas	0,7	2	1	0,9	9,2	1	1
spinel	0,2	0,3	0,3	0,2	0,1	0,3	0,1
topaz	39,6		0,3	0,1		0,5	1,4
biotit			0,1	0,3			
amfibol		0,1	0,2	0,2	0,1	2	5,3
leukoxen			0,1		27,8		
silimanit			0,3	0,2		1	8
dolomit		0,1		0,7		0,8	
monazit						0,2	1,2
pyroxen						2,6	0,9
počet vzorků	8	18	43	77	55	43	40



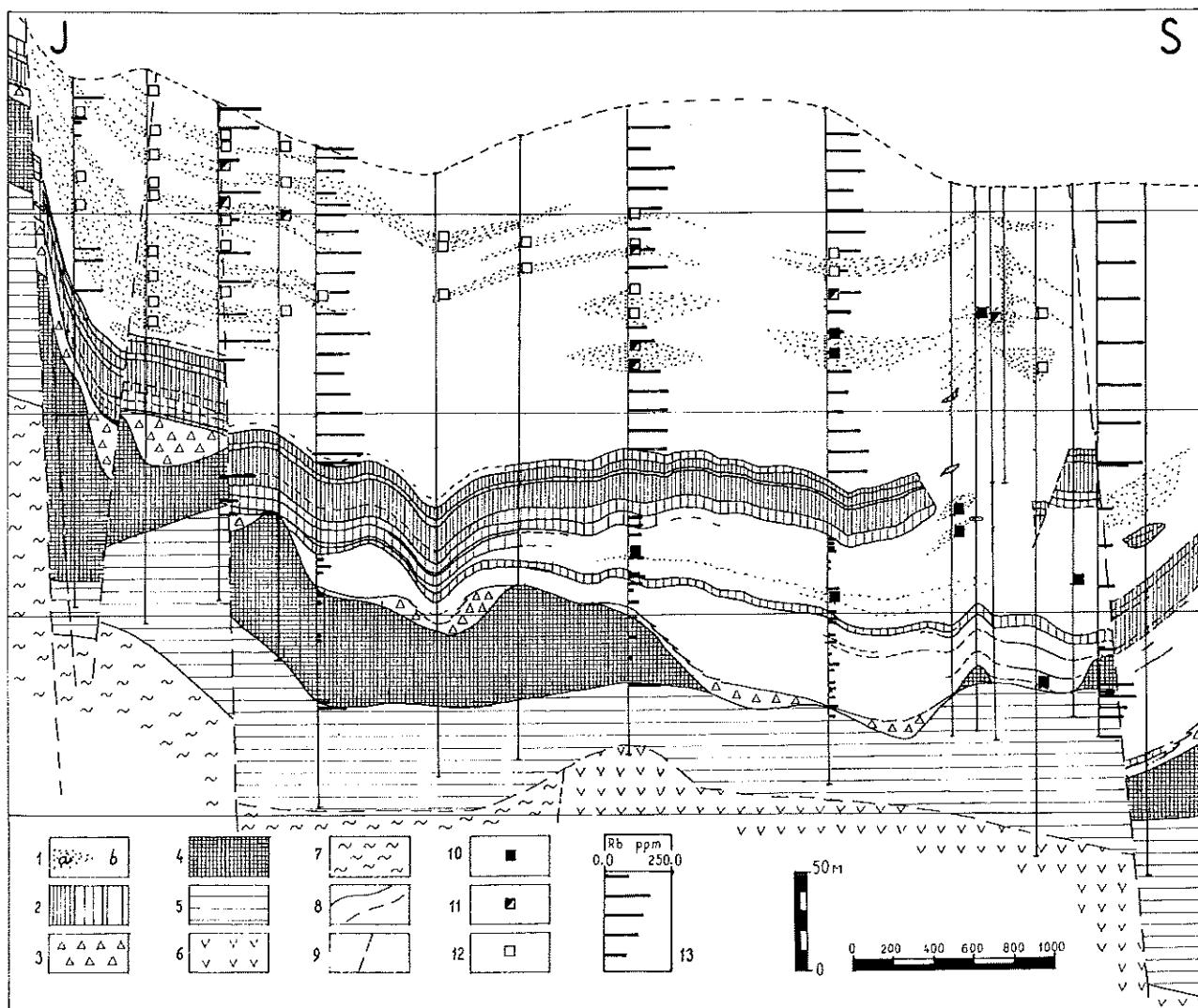
Obr. 5. Mapa zdrojových oblastí a směrů přenosu těžkých minerálů do severočeské hnědouhelné pánve (upraveno podle Čadka 1966), doplněná o údaje o izotopovém složení síry sulfidů a hornin z různých zdrojů (Šmejkal et al. 1974, Vavřín et al. 1975, Skoček et al. 1977, Šmejkal 1978, Hladíková et al. 1986, Mrázek et al. 1990, Novák et al. 1997).

1 - směr transportu klastik - plné šipky podle Čadka (1966), ostatní podle autorů; 2 - skupiny vzorků zdrojových oblastí s  $\delta^{34}\text{S} < 0$ ; 3 - skupiny vzorků zdrojových oblastí s  $\delta^{34}\text{S} > 0$ ; 4 - skupiny vzorků sedimentačních oblastí s  $\delta^{34}\text{S} < 0$ ; 5 - skupiny vzorků sedimentačních oblastí s  $\delta^{34}\text{S} > 0$ ; 6 - miocenní sedimenty; 7 - vulkanity a vulkanoklastika oligocénu - zdroj titanových minerálů; 8 - křída - písčitý vývoj - zdroj disthenu, zirkonu, turmalínu, rutilu; 9 - křída - slínovcový vývoj; 10 - sedimenty permokarbonu; 11 - metamorphy krušnohorského spodního paleozoika; 12 - sedimenty a metasedimenty spodního paleozoika oblasti barrandienské; 13 - granitoidy různého stáří - zdroje zirkonu a turmalínu v krušnohorské a karlovarské oblasti těž topazu aj.; 14 - metasedimenty proterozoika; 15 - metamorfika krušnohorského krystalinika; 16, 17, 18, 19 - metamorfika moldanubika - zdroje stabilních minerálů, 16 - staurolitu, 17 - disthenu, 18 - andalusitu, 19 - sillimanitu; 20 - nově diskutované směry přenosu do pánve.

#### Možnost existence jiného zdroje na Bílinsku

Jak bylo uvedeno výše, lze předpokládat, že pozvolné změny v úrovni eroze jedné zdrojové oblasti nebo vzájemné zatlačování přítoků z různých zdrojových oblastí mohly přinášet změny jak v izotopovém složení přinášeného rozpustěného sulfátu, tak i v charakteru klastik přinášených do oblasti pánve. Na Bílinsku se tento vztah rýsuje více než nápadně. Snadno lze vydělit dvě základní asociace těžkých minerálů, dvě základní asociace stopových prvků v uhelném popelu a v pelitech okolí sloje, dvě základní skupiny v izotopovém složení síry. Vznikají tak dva komplexy sedimentů popsáni Čadkem et al. (1986) a Elznicem et al. (1998) jako spodní a svrchní komplex. Rozhraní těchto komplexů probíhá podle těchto au-

torů většinou v okolí nebo uvnitř sloje, lze jej odhalit všude a je jimi mylně považováno za izochronní. Nehledě na nesprávný závěr o izochronnosti je existence tohoto rozhraní nebo místy zóny přechodu faktem. Pro oblast Bílinska jsou základní příznaky tohoto rozhraní zobrazeny na řezu S-J (obr. 6). Pro prezentaci geochemického rozhraní byly vybrány obsahy rubidia. Tři vzorky v poloze nad uhelnou slojí s bezandalusitovou asociací jsou pravděpodobně produktem rozplavení starých písčitých akumulací v. od řezu, i když vzhledem k tvaru a orientaci výnosových kuželů těchto písčitých akumulací je možno dedukovat i na přenosu materiálu od S, tedy na dočasnou změnu zdroje přenosu. Jak dokazují rozbory popela (Jířele 1989) v uhelné sloji rozhraní probíhá zhruba v horní třetině sloje, tedy tam kde hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  organicky vázané síry přecházejí z kladných do záporných (viz obr. 4).



Obr. 6. Geologický řez po linii S-J, důl Bílina.

1, 2 - miocén, 1a - písčité sedimenty, 1b - pelitické sedimenty; 2 - uhelné sedimenty - hustší šrafa odpovídá nižšímu obsahu popela; 3 - splachy z vulkanitů - oligocén-miocén; 4 - vulkanické horniny, oligocén; 5 - slínovce a pískovce, křída; 6 - paleoryolit, permokarbon, 7 - ortorula, proterozoikum?; 8 - izolované slojky uhlí a uhelných jílů, miocén; 9 - tektonická a jiná porušení; 10, 11, 12 - analýzy těžkých minerálů ve vrtech, 10 - bezandalusitová asociace, 11 - andalusitová asociace s převahou disthenu nad andalusitem, 12 - andalusitová asociace s převahou andalusitu nad disthenem; 13 - obsah Rb ve vzorcích pelitů ve vrtech.

Fakt, že hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  ve spodní polovině sloje na Bílinském území jsou kladné, ačkoliv zdroj přínosu byl relativně velice blízko a geochemická i mineralogická asociace v sedimentech je zde odlišná od téhož v nadloží sloje, naznačuje možnost existence zcela jiného zdroje v raných stadiích zaplňování pánve na Bílinském území. Jak složení těžkých minerálů v psamitech, tak geochemická asociace v pelitech systému psamiticko-pelitických sedimentů v podloží hlavní sloje neodpovídá ani krušnohorské provenienci ani sedimentům žatecké delty. V psamitech chybí krušnohorský topaz a pro žateckou deltu typický andalusit, geochemická asociace v pelitech má mnoho vysloveně vulkanických prvků. V současné době však zřejmě není dostatek údajů pro skutečně věrohodné závěry v tomto směru.

## Závěr

V 49 studovaných vzorcích uhlí ze severočeské hnědouhelné pánve s obsahem celkové síry v rozmezí od 0,38 do 10,98 %, bylo sekvenční separací jednotlivých forem síry zjištěno, že se obsah celkové organicky vázané síry pohybuje v rozmezí od 0,38 do 2,07 % (průměr 0,89 %), obsah sulfidické síry v rozmezí od <0,01 % do 8,32 % (průměr 1,86) a obsah volné sulfátové síry v rozmezí od <0,01 % do 2,69 % (průměr 0,32 %). Mezi izotopovým složením celkové síry a obsahem celkové síry není zřetelná závislost.

Izotopové složení celkové síry studovaných vzorků uhlí (hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  proti standardu CDT) se pohybuje v širokém rozmezí od + 15,45 ‰ do - 17,42 ‰ (průměr

+ 1,64 ‰), izotopové složení organicky vázané síry v uhlí v rozmezí od + 16,88 ‰ do - 8,49 ‰ (průměr + 3,76 ‰) a izotopové složení síry sulfidické a makroskopických sulfidů osciluje ve velmi širokém rozmezí od + 19,32 ‰ do - 32,82 ‰.

Obraz hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  sulfidů je složitý, ale je ve shodě obecně známými tendencemi bakteriální redukce sulfátu. Rané („synsedimentární“) typy frambooidálního pyritu mají hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  nižší než organicky vázaná síra a zdrojový sulfát, zatímco většina pozdně diagenetických a epigenetických typů sulfidů, vzniklých redukcí zbytkového izotopové „zlepšlého“ sulfátu má hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  obvykle vyšší.

Ze studovaných forem síry jsou izotopovému složení původního zdrojového sulfátu přítomného v páni během sedimentace nejblíže hodnoty  $\delta^{34}\text{S}$  organicky vázané síry. Ty vykazují v prostoru dolu Bílina a dolu Barbora a Vršany zřetelný vertikální trend s poklesem hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  síry organicky vázané směrem do svrchnějších částí sloje. Tento vertikální trend v izotopovém složení síry v rámci hlavní sloje lze vysvětlit zvětšováním přenosu vody do páni nebo spíše změnami ve zdrojové oblasti (nebo oblastech) síry či ve změnách směru přítoku do páni.

V některých částech páni (Doly Nástup Tušimice, lokality Libouš + Merkur) vzdálenějších od přítoků dochází v důsledku postupného odčerpávání lehčího izotopu síry do sulfidů během bakteriální redukce rozpuštěného sulfátu k posunu  $\delta^{34}\text{S}$  reziduálního sulfátu k vyšším hodnotám a obraz vertikálního vývoje izotopového složení organicky vázané síry je zde, zejména ve svrchní části sloje, odlišný a pokles hodnot  $\delta^{34}\text{S}$  nebyl zjištěn.

Na základě vyhodnocení známých dat o izotopovém složení síry sulfidů v horninách hypotetických zdrojových oblastí páni se jeví jako nejpravděpodobnější zdroj síry s negativními hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$  oblast tepelsko-barrandienského proterozoika, jejíž pyritické břidlice představují možná velkou akumulaci síry s nízkými hodnotami  $\delta^{34}\text{S}$ .

Odlišnost izotopového složení organicky vázané síry ve spodní a svrchní části sloje na Bílinském je ve shodě se změnou v asociacích těžkých minerálů, se dvěma základními asociacemi stopových prvků v uhlém popelu a v peilitech okolí sloje a podporuje tak v této oblasti vyčlenění dvou komplexů sedimentů popsaných Čadkem et al. (1986) a Elznicem et al. (1998) jako spodní a svrchní komplex.

**Poděkování.** Ing. J. Šiklovi děkujeme za pomoc při separaci celkové síry z uhlí. Za pomoc při překladu abstraktu a résumé jsme zavázáni dr. Martinu Novákovi. Za pečlivé pročtení rukopisu a četné poznámky, které přispěly k jeho zlepšení, děkujeme oběma recenzentům.

#### Literatura

- Anderson, T.F. - Pratt, L.M. (1995): Isotopic evidence for the origin of organic sulfur and elemental sulfur in marine sediments. - In: A.M. Vairavamurthy, M.A.A. Schoonen (eds.), Geochemical transformations of sedimentary sulfur, ACS symposium series 612, 378-396. American Chemical Society. Washington.
- Bouška, V. - Pešek, J. (1995): Mineralizace uhlenných slojí SHP. - MS PřFUK, Geofond. Praha.
- Bouška, V. - Pešek, J. - Žák, K. (1996): Values of  $\delta^{34}\text{S}$  in iron disulphides of the North Bohemian Basin (Czech Republic). - Abstracts European Coal Conference, Prague 1995, p. 8. Czech Geol. Surv. Publ. Praha.
- (1997): Values of  $\delta^{34}\text{S}$  in iron disulphides of the North Bohemian Lignite Basin, Czech Republic. - In: R. Gayer, J. Pešek (Eds.): European Coal Geology and Technology, Geological Society Special Publication, 125, pp. 261-267. London.
- Bylová, I. (1981-1982): Těžké minerály v písčitých sedimentech na lokalitě Velkolom Maxim Gorkij. - Dílčí zprávy, Geoindustria. - Geofond. Praha.
- (1986): Závěrečná zpráva Libouš - posudky specialistů. Rozbory těžkých minerálů. - Geoindustria. - Geofond. Praha.
- Canfield, D.E. - Raiswell, R. - Westrich, J.T. - Reaves, C.M. - Berner, R.A. (1986): The use of chromium reduction in the analysis of reduced inorganic sulphur in sediments and shales. - Chem. Geol., 54, 149-156. Amsterdam.
- Cadek, J. (1966): K paleogeografii chomutovsko-mostecko-teplické páni (na základě studia těžkých minerálů). - Sbor. geol. Věd, Geol., 11. Praha.
- Cadek, J. - Dušek, P. - Elznic, A. (1986): Nové poznatky o geologickém vývoji komplexu miocenních sedimentů severočeské páni. - Sbor. V. uhel. konf., 21-25. PřFUK. Praha.
- Duan, W.M. (1995): Determination of sulphur pool in modern sedimentary system. - MS, Postgraduate Research Institute for Sedimentology. Reading.
- Dubanský, A. - Gottstein, O. (1990): Izotopické složení síry Fe disulfidů z SHR. - Uhli, 37, 7, 301-305. Praha.
- Elznic, A. - Čadková, Z. - Dušek, P. (1998): Paleogeografie tertiérních sedimentů severočeské páni. - Sbor. geol. Věd, Geol., 48, 19-46. Praha.
- Fry, B. - Giblin, A. - Dornblaser, M. - Peterson, B. (1995): Stable sulfur isotopic composition of chromium-reducible sulfur in lake sediments. - In: A.M. Vairavamurthy, M.A.A. Schoonen (eds.): Geochemical transformations of sedimentary sulfur, ACS symposium series 612, 397-410. American Chemical Society. Washington.
- Goldhaber, M.B. - Orr, W.L. (1995): Kinetic controls on thermochemical sulfate reduction as a source of sedimentary  $\text{H}_2\text{S}$ . - In: A.M. Vairavamurthy, M.A.A. Schoonen (eds.): Geochemical transformations of sedimentary sulfur, ACS symposium series 612, 412-425. American Chemical Society. Washington.
- Griněnko, V.A. (1962): Prigotovljenije dvojkisi sery dlja izotopovo analiza. - Žurnal nerganičeskoj Chimiji, 7, 2478-2483. Moskva.
- Hall, G.E.M. - Pelchat, J.-C. - Loop, J. (1988): Separation and recovery of various sulphur species in sedimentary rocks for stable sulphur isotopic determination. - Chem. Geol., 67, 35-45. Amsterdam.
- Haur, A. - Hladíková, J. - Šmejkal, V. (1973): Proce dure of direct conversion of sulfates into  $\text{SO}_2$  for mass spectrometric analysis of sulfur. - Isotopenpraxis, 9, 329-331. Berlin.
- Hladíková, J. - Šmejkal, V. - Pařava, J. - Breiter, K. (1986): Izotopy síry uhlíku a kyslíku na vybraných lokalitách barrandienského proterozoika. - Věst. Ústř. geol., 61, 6, 339-348. Praha.
- Hokr, Z. (1975): Vznik a procesy hromadění síry v uhlí severočeské hnědouhelné páni. - Sbor. geol. Věd, ložisk. Geol., Mineral., 17, 95-120. Praha.
- Hurník, S. (1978): Rekonstrukce mocnosti nadložního souvrství v severočeské hnědouhelné páni (miocén). - Čas. Mineral. Geol., 23, 3. Praha.
- Jířele, P. (1989): Dílčí závěrečná zpráva k úkolu Velkolom Maxim Gorkij - koncepční průzkum. - Geochemie uhlenných slojí VMG - distribuce stopových prvků. Geoindustria. - Geofond. Praha.
- Johnson, C.M. - Nishita, H. (1952): Microestimation of sulfur in plant materials, soils and irrigation waters. - Anal. Chem., 24, 736-742. New York.
- Mach, K. (1996): Karotážní korelační schéma hlavní uhlenné sloje v severočeské hnědouhelné páni a důlně geologická praxe. - Zprav. VÚHU, 96, 1. Most.
- (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: R. Gayer, J. Pešek (eds.): European Coal Geology and Technology, Geological Society Special Publication No. 125, 309-320. London.
- Malán, O.* (1986): Závěrečná zpráva Libouš, posudky specialistů - uhlářská petrografie. - Geoindustria. - Geofond. Praha.
- (1988): Závěrečná zpráva Maxim Gorkij, mikropetrografické vyhodnocení uhlíkových slojí. - Geoindustria. - Geofond. Praha.
  - (1990): Závěrečná zpráva Kralupy-sever dilší zpráva, - uhlářská petrografický výzkum hlavní sloje ve vrchu MIS122. - Geoindustria. - Geofond. Praha.
- Mrázek, P. - Hladíková, J. - Žák, K.* (1990): Distribution of sulphur isotopes and tectonic development of the Barrandian Proterozoic (Bohemian Massif). - Čas. Mineral. Geol., 35, 2, 135-146. Praha.
- Novák, M. - Bottrell, S. H. - Fottová, D. - Bužek, F. - Grascheová, H. - Žák, K.* (1996): Sulfur isotope signals in forest soils of central Europe along an air pollution gradient. - Environmental Sci. Technol., 30, 12, 3473-3476. New York.
- Novák, M. - Kirchner, J. W. - Grascheová, H.* (1997): Sulfur isotope dynamics in two mountain forest catchments in the Black Triangle, Central Europe. - Journal of Conference Abstracts, Biogeomon, 2, 261. Cambridge.
- Ohmoto, H.* (1986): Stable isotope geochemistry of ore deposits. - In: J.W. Valley, H.P. Taylor, Jr., J.R. O'Neil (eds.): Stable isotopes in high-temperature geological processes, Reviews in Mineralogy, 16, 491-559. Mineralogical Society of America. Washington.
- Ohmoto, H. - Rye, R.O.* (1979): Isotopes of sulfur and carbon. - In: H.L. Barnes (ed.): Geochemistry of hydrothermal ore deposits, 2nd. ed., 509-567. J. Wiley and Sons. New York.
- Orr, W.L.* (1974): Changes in sulfur content and isotopic ratios of sulfur during petroleum maturation: Study of Big Horn basin Paleozoic oils. - Amer. Assoc. Petrol. Geol. Bull., 58, 2295-2318. Tulsa.
- Orr, W.L. - White, C.M.*, eds. (1990): Geochemistry of sulfur in fossil fuels. - ACS Symposium series 429. American Chemical Society. Washington.
- Poubová, E.* (1988): Dlší závěrečná zpráva k úkolu Velkolum Maxim Gorkij - koncepční průzkum. Vyhodnocení těžkých minerálů. - Geoindustria. - Geofond. Praha.
- Powell, T.G. - Macqueen X.* (1984): Precipitation of sulfide ores and organic matter: Sulfate reactions at Pine Point, Canada. - Science, 224, 63-66. Washington.
- Seyfried, W.E., Jr. - Janecky, D.R.* (1983): Experimental basalt-solution interaction: Implication for the origin of ridge crest hydrothermal fluids. - In: Proceedings 4th International Symp. on Water-Rock Interaction, 433-436. Misasa, Japan.
- Skoček, V. - Šmejkal, V. - Král, J. - Hladíková, J.* (1977): Isotopic composition of carbonates and sulphates from the Permo-Carboniferous of central Bohemia and the Krkonoše-piedmont Basin. - Věst. Ústř. geol., 52, 1, 1-9. Praha.
- Šmejkal, V.* (1978): Isotopic geochemistry of the Cypris Formation in the Cheb Basin, West Bohemia. - Věst. Ústř. geol., 53, 1, 3-18. Praha.
- Šmejkal, V. - Haur, A. - Hladíková, J. - Vavřín, I.* (1974): Isotopic composition of sulphur of some sedimentary and endogenous sulphides in the Bohemian Massif. - Čas. Mineral. Geol., 19, 3. Praha.
- Vairavamurthy, M.A. - Orr, W.L. - Manowitz, B.* (1995): Geochemical transformations of sedimentary sulfur: an introduction. - In: A.M. Vairavamurthy, M.A.A. Schoonen (eds.): Geochemical transformations of sedimentary sulfur, ACS symposium series 612, 1-14. American Chemical Society. Washington.
- Vavřín, I. - Hladíková, J. - Šmejkal, V.* (1975): Isotopic composition of sulphur in the sediments of the Lusatian region of the Bohemian Cretaceous Basin. - Věst. Ústř. geol., 50. Praha.
- Yanagisawa, F. - Sakai, H.* (1983): Preparation of SO<sub>2</sub> for sulphur isotope ratio measurement by thermal decomposition of BaSO<sub>4</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures. - Anal. Chem., 55, 985-987. New York.

## Résumé

The North Bohemian brown coal (lignite) basin (area of 1400 sq. km) is the most important coal-producing Tertiary sedimentary basin of the Czech Republic. Sedimentation in the basin started in Eocene, while productive series are of Lower Miocene age. The thickness of the main coal seam reaches 20 to 40 m in the central part of the basin and is overlain by sandy and pelitic sediments, which are locally more than 200 m thick. During all sedimentation periods the basin had freshwater environment, some shallow peripheral parts could have slightly increased salinity because of evaporation.

In 49 samples of coal of the main coal seam contents and isotopic composition of the sulfidic, organically bound, sulfate and total sulfur have been determined upon sequential separation. Independently, 25 samples of macroscopic, usually late-diagenetic, sulfides were hand-picked and analyzed for their  $\delta^{34}\text{S}$  values.

The sequential analyses of coal samples consisted of free sulfate leaching by distilled water, extraction of sulfidic sulfur by Johnson-Nishita distillation, and extraction of organically bound sulfur from the residual sample by fusion with Eschka's mixture. Independently, total sulfur was extracted from another subsample of homogenized coal also by Eschka's mixture fusion. Sulfur isotopic analyses were performed on separated sulfate, sulfidic, organically bound and total sulfur.

Contents of organically bound sulfur of the coal varied between 0.38 and 2.07 % (average 0.89 %), contents of sulfidic sulfur between <0.01 % and 8.32 % (average 1.86 %), contents of free sulfate sulfur between <0.01 % and 2.69 % (average 0.32 %). Total sulfur content of the coal varied between 0.37 % and 14.6 % S. Based on 14 993 technological analyses of total sulfur content Bouška et al. (1997) estimated average sulfur content of coals from North Bohemian brown coal basin at 2.008 wt. % S.

Sulfur isotopic composition of total sulfur of the coal ( $\delta^{34}\text{S}$  values vs. CDT) varied between +15.45 ‰ and -17.42 ‰, sulfur isotopic composition of organically bound sulfur varied between +16.88 ‰ and -8.49 ‰, and those of sulfur isotopic composition of sulfidic sulfur (including macroscopic hand-picked sulfides) varied between +19.32 ‰ and -32.82 ‰.

The pattern of  $\delta^{34}\text{S}$  values of sulfidic sulfur reflects typical isotope systematics of an environment influenced by bacterial sulfate reduction. Early synsedimentary frambooidal types of pyrite usually showed lower  $\delta^{34}\text{S}$  values when compared to organically bound sulfur in the same coal sample, while late-diagenetic and epigenetic coarse-grained sulfide accumulations, formed by bacterial reduction of residual sulfate, had typically higher  $\delta^{34}\text{S}$  values.

Because accumulation of organic matter in the basin was very fast and reactive Fe to bound the produced H<sub>2</sub>S was easily available, we suggest that a significant portion of the organically bound sulfur is original, not significantly influenced by diagenetic reactions, and derived thus directly from sulfur of the peat and wood. The sulfur isotopic composition of organically bound sulfur should therefore be similar to that of dissolved sulfate present in the sedimentary basin.

In most studied parts of the basin the sulfur isotopic composition of organically bound sulfur of coal shows a pronounced vertical trend, with significant decrease of  $\delta^{34}\text{S}$  values of organically bound sulfur upward, i.e. to the head of the main seam. This vertical trend in sulfur isotopic composition of organically bound sulfur is interpreted as a result of changes in the source areas of the basin. Isotopically light organically bound sulfur, dominating in the upper part of the main seam, was most probably derived from weathering of sulfide-rich Upper Proterozoic shales and graywackes of western part of Bohemia, which are extremely rich in pyrite with very low  $\delta^{34}\text{S}$  values. This interpretation is supported by studies of associations of heavy minerals in sandy sediments, and by data on trace element contents of pelitic sediments.