

- SOMASEKAR, B. I. (1971): Boron in the Main seam of the Kladno Coalfield, Czechoslovakia. – Sbor. věd. Prací Vys. Šk. báň., Ř. horn.-geol. 17, 9–14.
- SPEARS, D. A. – ZHENG, Y. (1999): Geochemistry and origin of elements in some UK coals. – Int. J. Coal Geol. 38, 161–179.
- SPUDIL, J. – KOKEŠ, J. – LUDVÍK, J. – HORNYCH, V. – OPEKAR, L. – KOROŠ, I. – FRANKE, M. – VANĚK, V. – VÁCHA, V. – JAČEK, M. – HRZINA, P. (1996): Závěrečná zpráva o ložisku VUD Důl Jan Šverma. – MS Čes. geol. služba – Geofond, Praha.
- STŘEDA, J. – BOUDA, A. – ŠUSTR, Z. – FRANKE, M. – ŠOUTA, M. – LUDVÍK, J. – HÁJEK, O. – BUREŠ, V. – PAZDERA, A. – ŽÁKOVÁ, B. – VALTEROVÁ, P. – TURKYNOVÁ, E. – RIEGER, Z. – GAŽDA, Z. (1979): Závěrečná zpráva úkolu Šverma-Lampertice (Kotlina). – MS Čes. geol. služba – Geofond, Praha.
- STŘEDA, J. et al. (1958): Závěrečná zpráva o průzkumu zbytků antracitového ložiska v Brandově v Krušných horách. – MS Čes. geol. služba – Geofond, Praha.
- STŘEDA, J. et al. (1981): Syřenov. – MS MS Čes. geol. služba – Geofond, Praha.
- SWAINE, D. J. (1990): Trace elements in coal. – 278 pp. Butterworths.
- SWAINE, D. J. – GOODARZI, F. Eds (1995): Environmental aspects of trace elements in coal. – 312 pp. Kluwer Acad. Publ.
- TOMAŇA, M. (1957): Příspěvek k poznání geochemie uranu v kladenském uhlí. – Sbor. Vys. Šk. chem.-technol., Odd. Fak. anorg. org. Technol. 1, 191–197.
- TYROLEROVÁ, P. (1959): Geochemie germania v radnické pánvi. – Sbor. Vys. Šk. Chem.-Technol., Odd. Fak. anorg. org. Technol. 3, 353–363.
- TYROLEROVÁ-SKYBOVÁ, P. (1958): Rozdělení germania mezi petrografické složky uhlí. – Sbor. Vys. Šk. chem.-technol., Odd. Fak. anorg. org. Technol., 289–292.
- VALKOVIČ, V. (1983): Trace elements in coal. – Vol. 1 210 pp., Vol. 2 281 pp. Boca Raton, Fla. Chem. Rubber Co. Press.
- VLÁŠEK, Z. (1958): Geologické poměry jihočeských sedimentů. – MS Čes. geol. služba – Geofond, Praha.
- VOTAVOVÁ, Z., Král, R. (1959): Distribuce germania v kladenské pánvi. – Sbor. Vys. Šk. chem.-technol., Odd. Fak. anorg. org. Technol. 3, 337–352.
- YUDOVICH, YA. F. – KETRIS, M. P. – MERTS, A. V. (1985): Trace elements in fossil coals. – 239 pp. Nauka. Leningrad.
- ZAHRADNÍK, L. – FORMÁNEK, Z. – ŠTOVÍK, M. – TYROLER, J. – VONDRÁKOVÁ, Z. (1962): Příspěvek k objasnění vazby germania a galia v uhlí z vejprnického důlního pole. – Sbor. Úst. nerost. Sur. 185–197.

Databáze výsledků chemicko-technologických analýz, stanovení síry a stopových prvků v uhlí svrchnopaleozoických černouhelných pánví České republiky

V této práci předkládáme výsledky databáze chemicko-technologických analýz a obsahů prvků v popelech uhlí všech černouhelných pánví na území České republiky. Naše databáze vznikla shromážděním více než padesáti tisíc analýz všech dostupných publikovaných a archivních podkladů. Takto získané údaje jsme doplnili analýzami jednadvaceti nových vzorků, které jsme získali jednak z důlních chodeb, jednak jsme část materiálu odebrali na odvalech dříve opuštěných dolů s vědomím toho, že na některých lokalitách se jedná o vzorky i několik desítek let staré. Nové analýzy pocházejí většinou z bodových vzorků uhlí s obsahem popela (A^d) < 55 %, zatímco obsah popela několika vzorků převzatých ze starších podkladů dosahuje až 99,99 %. Všechny nové vzorky byly spalovány při teplotě 850 °C. Obsahy prvků ve vzorcích odebraných z odvalů mohly být ovlivněny náchylností některých prvků k vyluhování (a tudíž námi prezentované analýzy mohou vykazovat menší či větší odchylky od „čerstvé“ odebraných vzorků; srov. SWAINE – GOODARZI, ed. 1995), resp. také rozdílnými teplotami spalování uhlí (KETRIS – YUDOVICH 2009). U většiny nově odebraných vzorků bylo studováno rovněž macerátové složení uhlí a jeho chemicko-technologické parametry. Devět vzorků bylo analyzováno v US Geological Survey v Restonu (USA) a dalších šestnáct v laboratořích České geologické služby (ČGS), přičemž kvantitativní zastoupení Pt-kovů bylo u třinácti z nich stanoveno laboratoří na Přírodovědecké fakultě UK. Obsahy stopových prvků byly v Restonu určovány převážně v popelech uhlí metodami atomové emisní spektrometrie a hmotové spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP-AES a ICP-MS). Také laboratoř ČGS analyzovala popely uhlí metodou plamenné atomové absorpce (FAAS), resp. HgAAS (As a Bi) a AMA (Hg). Pouze koncentrace Cl, Hg, S a Se byly zjištěny v uhlí. Pt-kovy byly stanoveny po dokimastickém rozkladu popelu v ČGS hmotnostním spektrometrem s indukčně vázanou plasmou (ICP-MS). U starších vzorků v databázi, s výjimkou vzorků z čs. části hornoslezské pánve, nebyly použité analytické metody zpravidla uvedeny.

Při sestavování databáze jsme ze starších podkladů používali pouze výsledky kvantitativních analýz. Problémy vznikly tehdy, když nebyly uvedeny počty analyzovaných vzorků. V takovém případě jsme postupovali tak, že u vzorků z důlní chodby nebo z vrtu jsme sloj rozdělili po 20 cm (tj. metrová sloj = 5 vzorků). Vzniklý soubor dat charakterizuje základní chemicko-technologické parametry uhlí většiny pánví. S ohledem na různorodost vzorků a analýz (starší a nově analyzované vzorky) a na často neúplné analýzy vyplývá z této databáze značná variabilita zastoupení prvků ve slojích a v rozptylu jejich koncentrací.

Pokud jde o zastoupení prvků především v kontinentálních pánvích, vzhledem ke známé laterální proměnlivosti

ve stavbě slojí i vzhledem k převážně velmi malému počtu analýz nejsou zpravidla výsledné hodnoty statisticky průkazné. Přesto jsme přesvědčeni o tom, že je vhodné, abychom nejen my, ale i další následovníci znali co nejvíce nejen o ložiskách v současné době těžených, ale také dnes již neexploatovaných, popř. též vydobytých.

Nejčastěji se vyskytujícím uhlím na našem území je slabě prouhelněné černé popelovinové uhlí (R_o 0,7 %, A^d 36,3 %) s obsahem celkové síry (S_t^d 1,7 %).

Z našich výzkumů je zřejmé, že koncentrace a distribuce síry a stopových prvků v uhlí se výrazně mění v závislosti na geologických a geografických faktorech. Znalosti o jejich výskytu a vazbě v uhlí jsou nezbytné pro využití této suroviny. Největší význam je kladen do souvislosti s procesy spalování, při kterých jsou mnohé stopové prvky emitovány do ovzduší a jsou proto sledovány z hlediska ochrany přírody a lidského zdraví.

Z databáze síry a stopových prvků v permokarbonských pánvích České republiky vyplývá, že nejsledovanějšími prvky byly kromě síry germanium a arzen. Méně časté jsou výsledky stanovení především Ag, B, Ba, Be, Cr, Cu, Ga, Nb, Ni, Pb, Rb, Sn, Sr, U, V, Y, Zn a Zr. Vzácně byly sledovány prvky jako je např. Au, Bi, Br, Ce, F, Gd, Ir, La, Pd, Pt, Rh, Ru, Sc, Te a Th.

Síra patří k prvkům, které se v uhlí vyskytují pravidelně, avšak v různých koncentracích. Její průměrné obsahy se pohybují kolem 1,7 % S_t^d , přičemž nejvyšší koncentrace jsou převážně nižší než 10 % S_t^d . Nejvyšší obsahy síry – S_t^d 0,04–18,4 % (průměrně 2,1 %) – byly stanoveny v uhlí naspodu slánského souvrství v mšensko-roudnické pánvi, ve svatoňovickém souvrství v české části vnitrosudetské pánve (S_t^d 0,5–10,1 %, průměrně 2,9 %), v nýřanských vrstvách v plzeňské pánvi (S_t^d 0,01–9,2 %, průměrně 1,0 %), v syřenovském souvrství v podkrkonošské pánvi S_t^d 0,24–10,9 % (průměrně 3,4 %), v českobudějovickém reliktu blanického příkopu (průměrně S_t^d 2,3 %) a rovněž v boskovickém příkopu (průměrně S_t^d 3,8 %). V nově analyzovaných vzorcích bylo zjištěno, že všechny vzorky obsahují základní formy síry, tj. síru pyritickou (S_p^d 0,2 %) a síru organicky vázanou (S_o^d 0,4–0,7 %).

Ve studovaném uhlí byly zjištěny pouze formy syngenetického pyritu (sulfidy 0,0–1,4 %). Nejvíce rozšířené jsou framboidy, krystaly a shluky krystalů vyplňujících mikroskopické dutiny v uhelné hmotě. Výskyt síranů souvisí především s procesy zvětrávání uhlí. Obsah síranové síry je velmi nízký, většinou nepřesahuje 0,1 % ($S_{SO_4^d}$). Obdobná situace v zastoupení síry je v uhlí z reliktů karbonu ve středoevropských a západoevropských pánvích, kde obsahy S_t^d kolísají od 1,1 % (relikt u Vranova) do 5,2 % (relikt u Mirošova). Framboidy a krystaly syngenetického pyritu byly dispergovány také v antracitu z Brandova. Nízkosíratá uhlí české části vnitrosudetské pánve při malém obsahu pyritické síry zpravidla obsahují pouze ojediněle masivní útvary různých sulfidů a řídce dispergované framboidy a krystaly pyritu. Masivnější útvary a mnohem častější výplně mikrotrhlin sulfidy, převážně pyrit s příměsí sfaleritu a chalkopyritu, byly pozorovány pouze výjimečně v uhlí jíveckých vrstev v české části vnitrosudetské pánve a v syřenovském souvrství pánve podkrkonošské. Antracitová uhlí z blanického a uhlí z boskovického příkopu obsa-

hují průměrně 0,9–3,8 % (maximálně < 5,2 %) S_t^d . Její podstatnou část tvoří síra pyritická a organická. Ze sulfidů byl identifikován krystalický pyrit a v menší míře i pyrit framboidální.

I přes značné rozdíly v koncentraci Ge lze konstatovat, že nejvíce se ho vyskytuje ve slabě prouhelněném černém uhlí (což odpovídá zjištěním např. SWAINA 1990) s obsahem prchavé hořlaviny nad 30 % V^{daf} (SPEARS – ZHENG 1999), které se těžilo v západoevropských a středoevropských pánvích. Jeho nejvyšší obsahy byly stanoveny ve slojích nýřanských vrstev plzeňské pánve (průměr 111 ppm, maximum 7 110 ppm), v radnických vrstvách radnické (průměr 110 ppm, maximum 1 850 ppm) a kladensko-rakovnické pánve (průměr 70,0 ppm, maximum 4 440 ppm) a ve slojích radvanických vrstev (průměr 23,1 ppm, maximum 3 680 ppm). Se zvyšujícím se prouhelněním klesá jeho koncentrace – např. sloje karvinského souvrství (průměr 15,6 ppm, maximum 200 ppm), žacléřského souvrství (průměr 43,9 ppm, maximum 280 ppm) a svatoňovických vrstev (průměr 25,8 ppm, maximum 100 ppm) vnitrosudetské pánve, v antracitu z Brandova (průměr 57 ppm) a v uhlí boskovického příkopu pouhých 3,0 až 5,3 ppm. V antracitovém uhlí blanického příkopu jak VLÁŠEK (1958), tak BOUŠKA (1966) výskyty Ge vůbec nezaznamenali. Podle SWAINA (1990), BOUŠKY (1981), BOUŠKY et al. (2000) nebo KLIK et al. (2003) je Ge vázáno na organický podíl uhelné hmoty, zatímco FINKELMAN (1981) uvádí jeho vazbu na pyrit.

Z ekologického hlediska je velmi důležité sledování výskytu arzenu. Z naší databáze vyplývá, že jeho průměrná koncentrace dosahuje hodnoty 43,4 ppm. Nejvyšší průměrné obsahy As jsou vázány ve slojích nýřanských vrstev (1 262 ppm) kladensko-rakovnické pánve a v antracitu z Brandova (1 900 ppm). V námi analyzovaných vzorcích ze západoevropských a středoevropských pánví včetně uhlí z reliktů karbonu v jejich okolí bylo stanoveno podstatně méně As (2,08–98 ppm). Výrazně vyšší koncentrace As (150 a 237 ppm při 4,45 % S_t^d , S_p^d) byly stanoveny v uhlí ze Syřenova v podkrkonošské pánvi, v antracitovém uhlí z lokality Chobot u Vlašimi v blanickém příkopu (138 ppm, při 0,54 % S_t^d , 0,09 % S_p^d) a v uhlí boskovického příkopu (220 ppm As, 3,01 % S_t^d a 1,9 % S_p^d). Z dosažených výsledků vyplývá, že vysoké obsahy As jsou v uhlí se zvýšeným a vysokým obsahem veškeré síry a jejich nejrozšířenějších forem – síry pyritické a organické. Pozitivní korelaci mezi pyritem a obsahem As zjistili např. již FINKELMAN (1981) a FINKELMAN et al. (1990) a potvrdili BOUŠKA (1981), SWAINA (1990) a BOUŠKA et al. (2000), i když v posledních třech jmenovaných pracích byla také zmíněna možnost vazby As na organickou hmotu. Naproti tomu HOWER et al. (1994) zjistili v černém uhlí z jihovýchodního Kentucky zvýšení obsahu As ve vitritových a klaritových frakcích téměř bez minerální příměsi. HUGGINS a HUFFMAN (1996) stanovili, že As se v málo prouhelněném uhlí vyskytuje ve formě As^{+3} , který může reagovat s kyslíkatými funkčními skupinami organické hmoty.

Silnou tendenci tvořit organo-kovové komplexy v uhlí mají B, Be a Ge, zatímco Cs, Li a Rb, podobně jako ostatní alkalické kovy, mají vysokou afinitu k alumosilikátům a nejednoznačnou afinitu k organické hmotě. Ba, Mn a Sr se

obvykle vyskytují v karbonátech a sulfidech As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mo, Ni a Pb (MARTÍNEZ-TARAZONA et al. 1992). Výsledky studia vazby stopových prvků v uhelné hmotě na základě separací frakcí (MARTÍNEZ-TARAZONA – SPEARS 1996, KLIKA et al. 2003) nebo postupným loužením (FINKELMAN et al. 1990) ukazují na složitost problému a komplikovanou distribuci prvků mezi organický a anorganický podíl uhelné hmoty, která je umocněna značným prorůstáním obou základních složek. Uhlí s vyšším obsahem pyritu vykazují v kladensko-rakovnické pánvi kromě vysokého zastoupení As také vyšší obsah Cu. Obdobná situace je v uhlí ve svatoňovických vrstvách české části vnítrusudetské pánve a v syřenovském souvrství pánve podkrkonošské, ve kterých obsahy Cu výrazně přesahují 1 000 ppm. V těchto uhlích byly stanoveny také vyšší až vysoké obsahy Ni, Pb a Zn. Naopak uhlí z reliktního karbonu v okolí západočeských a středočeských pánví a ze žacléřského souvrství mají obsahy $S_i^d < 1, 1 \%$, nízké obsahy As a výrazně zvýšené Cu. Z minerálních látek obsahují jílové minerály (kaolinit), méně sulfidy, karbonáty a křemen. I když podle MARTÍNEZ-TARAZONY et al. (1992) převažuje vazba mědi na sulfidy (chalkopyrit), nelze vyloučit ani jeho vazbu na organickou hmotu (SWAINE 1990 a BOUŠKA et al. 2000). Pokud jde o Rb, SWAINE (1990) předpokládá, že je patrně vázáno na jílové minerály. Ve většině uhlí s nízkým obsahem síry, zvýšeným obsahem popelovin, zejména jílových minerálů v karvinském souvrství české části hornoslezské pánve, v plzeňské a kladensko-rakovnické pánvi včetně reliktního karbonu v jejich okolí, ve slojích žacléřského souvrství v české části vnítrusudetské pánve, v antracitovém uhlí a v uhlí blanického a boskovického příkopu dosahuje Rb 107–1 150 ppm, zatímco údaje publikované SWAINEM (1990) jsou pro většinu uhlí v intervalu 2–50 ppm. Z belgických uhlí jsou známy maximální obsahy Rb 110 ppm, z Nigérie dokonce až 800 ppm. S jílovými minerály pravděpodobně též souvisí výskyt dalších prvků, např. Cr, Ga, Sc, Ti, V, a vzácných zemin. Extrémně vysoká koncentrace vanadu v naprosto odlišných uhelných vzorcích ze sloje radnických vrstev v kladensko-rakovnické pánvi (735 ppm) a ze syřenovského souvrství pánve podkrkonošské (1 500 ppm) patrně souvisí nejen s vazbou na jílové minerály, ale také s jeho výskytem v muskovitu (HUGGINS – HUFFMAN 1996) a v organické hmotě (SWAINE 1990, BOUŠKA et al. 2000). Vysoké obsahy karbonátů, zejména kalcitových výplní puklin v uhlí jíveckých vrstev v české části vnítrusudetské pánve a syřenovského souvrství, se neprojevily ve zvýšení stopových prvků typických pro karbonátovou mineralizaci, např. Ba, Mn, Nb, Sr a Y. Přítomnost Pt v uhlí může do určité míry také souviset s jílovými minerály a s výskyty Pt-sulfidů v organické hmotě. Ve studovaných vzorcích kolísaly obsahy Pt od < 3 ppb do 74 ppb. Jeho maximální hodnota byla stanovena v téměř čistém uhlí (3,9 % A^d).

Z hlediska složení uhelné hmoty vyplynul význam znatlosti minerálních látek v uhlí, které jsou dominantním zdrojem stopových prvků. V uhlí našich černouhelných pánví jsou sulfidy (zejména pyrit) zdrojem As, Cu, Ni, Pb a Zn, zatímco v jílových minerálech mohou být vázány např. Ga, Sc, Sr a Rb. U řady prvků (As, Be, Co, Ge, Ni, Sb, Sr, U, V a Zr) je problematické určit jejich jednoznačnou afinitu k anorganickému či organickému podílu, resp. k určitému minerálu.

Po zhodnocení výskytů jednotlivých prvků v černouhelných pánvích na území České republiky jsme si položili otázku, zda je možné alespoň přibližně lokalizovat jejich zdrojová území. Je nepochybné, že v blízké či větší vzdálenosti od námi studovaných pánví se vyskytuje řada rudních ložisek, odkud by tyto prvky mohly být dodávány. Je však třeba si uvědomit, že Český masiv, který vyplňuje převážnou část území České republiky, je variský konsolidovaná jednotkou tvořenou prekambriickými, paleozoickými, mezozoickými a kenozoickými horninami. Od spodního autunu, jehož sedimenty obsahují nejmladší černouhelné sloje, uběhlo nejméně 290 mil. let, během kterých byly části Českého masivu střídavě oblastmi snosu nebo naopak oblastmi pokrývanými vulkanosedimentárními klastiky. Mezi saxonom a svrchní křídou (v cenomanu až santonu) a také během paleogénu a neogénu nebyla převážná část Českého masivu kryta sedimentárním pokryvem a podléhala tak mnohdy poměrně intenzivní denudaci. O tom svědčí mimo jiné to, že téměř v celé j. části Českého masivu vycházejí na povrch hluboce metamorfované moldanubické ruly a na řadě míst jsou odkryty také variské granitoidní plutony; např. SATTRAN (1957) odhadl, že od spodního karbonu do recentu bylo denudováno nejméně 6,5 km hornin z východní části krušnohorského krystalinika. Existuje i řada dokladů o tom, že sedimenty svrchnopaleozoických pánví, mezozoika i paleogénu a neogénu pokrývaly mnohem větší území než dnes.

O tom, že nemá smysl vytvářet těžko doložitelné hypotézy, odkud pocházejí prvky, které byly zjištěny v uhlí a v popelech, svědčí nanásledující příklady. V bezprostředním okolí uhlonosných reliktního karbonu u Vranova a Merklína leží ložiska Pb-Zn rud s vysokým podílem Ag v galenitu, přesto zastoupení těchto prvků v nýřanské, resp. radnické sloji v těchto reliktech nelze považovat za zvýšené. Obdobně nízké obsahy Pb a Zn, zjištěné v českobudějovickém reliktního blanického příkopu, se zdají být jen těžko pochopitelné vzhledem k tomu, že v těsném okolí produktivního permokarbonu se již ve středověku těžilo ložisko Pb-Zn rud. Snad jediné zvýšené přítomnost Ag v popelu zdejší sloje by mohla být spojována s tímto ložiskem. Tyto a další zdánlivé nelogičnosti nás vedly k rozhodnutí nepohybovat se po „velmi tenkém ledě“ a nevytvářet prakticky ničím nedoložitelné hypotézy.