

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Variace izotopového složení Pb v uhelných pánvích

Bakalářská práce

Michal Čurda



Vedoucí bakalářské práce: Doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Praha 2012

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením školitele Doc. RNDr. Ladislava Strnada, Ph.D. a veškeré literární prameny jsem řádně uvedl v seznamu použité literatury.

V Praze 25. 5. 2012

Michal Čurda

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce je rozdělena do tří hlavních částí. První část má rešeršní charakter a popisuje výskyt olova v uhlí, ložiskách rud, rašeliništích, jezerních a povodňových sedimentech. Ve druhé části jsou stručně popsány analytické metody používané při stanovování olova v přírodních materiálech. Třetí, praktická část je zaměřena na vlastní měření vzorků ze sokolovské hnědouhelné pánve. Popisuje laboratorní postup při přípravě vzorků pro analýzu obsahů a izotopického složení olova pomocí ICP – QMS.

SUMMARY

This Bachelor Thesis is divided into three main parts. The first part has a character of a research and describes the presence of lead in coal, in deposits of ore, in peat bogs, or in lake and flood sediments. The second part briefly describes the analytic methods used to determine lead in natural material. The third - practical part is focused on measurement of samples taken from the sokolov brown coal basin. It describes the laboratory method of the preparation of the samples for the analysis of contents and isotope composition of lead using ICP - QMS.

OBSAH:

1. ÚVOD.....	1
2. VÝSKYT OLOVA V HORNINÁCH A JEHO IZOTOPICKÉ SLOŽENÍ	3
2.1. Výskyt olova v uhlí, rašelinách, jezerních a povodňových sedimentech	4
2.1.1. Olovo v uhelných sedimentech	4
2.1.2. Olovo v rašeliníštích.....	6
2.1.3. Olovo v jezerních sedimentech	6
2.1.4. Olovo v povodňových sedimentech	7
2.2. Výskyt olova v ložiskách rud.....	7
3. METODY STANOVENÍ OBSAHŮ A IZOTOPICKÉHO SLOŽENÍ OLOVA V PŘÍRODNÍCH MATERIÁLECH.....	9
3.1. Odběr vzorků určených k analýze	9
3.2. Laboratorní zpracování vzorků	9
3.2.1. Drcení a mletí	9
3.2.2. Mineralizace vzorku	10
3.2.2.1. Suchý rozklad	10
3.2.2.2. Mokrý rozklad	10
3.3. Stanovení olova pomocí instrumentálních metod.....	10
3.3.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	10
3.3.2. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	12
3.3.3. Atomová absorpční spektrofotometrie	12
3.3.4. Rentgenová fluorescence.....	12
3.3.5. Metoda izotopového ředění ve spojení s hmotnostní spektrometrií.....	12
3.3.6. Instrumentální neutronová aktivační analýza.....	13
4. STANOVENÍ OBSAHŮ OLOVA A JEHO IZOTOPICKÝCH POMĚRŮ VE VYBRANÝCH VZORCÍCH UHLÍ ZE SOKOLOVSKÉ PÁNVE.....	14
4.1. Geologická charakteristika sokolovské pánve	14

4.1.1. Tektonický vývoj a vulkanismus západních Čech	14
4.1.2. Sedimentární vývoj sokolovské hnědouhelné pánve.....	14
4.2. Popis studovaných vzorků uhlí	16
4.3. Laboratorní zpracování	16
4.4. Výsledky měření	17
4.4.1. Obsah popela ve vzorcích uhlí	18
4.4.2. Obsah olova ve vzorcích uhlí	18
4.4.3. Izotopové složení olova ve vzorcích	18
4.5. Diskuse.....	19
5. ZÁVĚR	21
LITERATURA.....	22

Seznam obrázků

Obrázek č. 1. Schématický nákres přístroje ICP – MS (Mihaljevič M. a kol., 2004).

Obrázek č. 2. Kráter vypálený laserem do vzorku metodou LA – ICP – MS (Dolníček Z., 2005).

Obrázek č. 3. Rozšíření terciérních sedimentů (Kachlík V., 2003).

Obrázek č. 4. Laterální vztahy vrstevních jednotek sokolovského souvrství (Pešek J. a kol., 2010).

Seznam tabulek

Tabulka č. 1. Podíl různých typů uhlí na celosvětových zásobách (Starý J. a kol., 2011).

Tabulka č. 2. Zdroje podílející se na vstupu Pb do životního prostředí (Weiss D. a kol., 1999).

Tabulka č. 3. Poločasy rozpadů izotopů U a Th (Komárek M. a kol., 2008).

Tabulka č. 4. Průměrné obsahy Pb v uhlí z různých částí světa (Swaine D. J., 1990).

Tabulka č. 5. Nastavení přístroje ICP – MS pro měření prvků a izotopů Pb ve vzorcích uhlí.

Tabulka č. 6. Naměřené hodnoty Pb ve vzorcích uhlí ze sokolovské pánve.

Tabulka č. 7. Porovnání obsahů Pb v uhlí na vybraných lokalitách v ČR (Pešek J. a kol., 2005).

Seznam příloh

Příloha I. Obsahy některých prvků ve vzorcích uhlí ze sokolovské pánve.

Příloha II. Závislost koncentrace prvků na obsahu popela a hloubce.

Příloha III. Podrobný popis vrtu Jp 585 – 2010 (Rojík P.).

Poděkování

Rád bych touto cestou poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce panu Doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D. za odbornou pomoc, věcné rady a také za ochotu a čas strávený při měření na ICP – QMS. Dále bych rád poděkoval paní Marii Fayadové za pomoc při práci v laboratoři a panu RNDr. Petru Rojíkovi, Ph.D, Mgr. Karlu Martínkovi, Ph.D., Doc. RNDr. Stanislavovi Opluštilovi, Ph.D. za poskytnutí vzorků uhlí k analýze.

1. ÚVOD

Vývoj uhelných pánví ovlivňuje mnoho faktorů. Jsou to především klimatické poměry, tektonika, přínos klastického materiálu z okolních hornin a střídání různých prostředí sedimentace v čase. Sedimentace se může měnit od říční k bažinné, při zvýšení hladiny může být až jezerní. Všechny tyto faktory se mohou různě střídat a cyklicky opakovat. V této práci jsou proto shrnuty informace nejen o výskytu olova v uhlí, ale i v rašeliništích, jezerních a povodňových sedimentech a ložiskách rud.

Uhlí je jedním z nejvýznamnějších zdrojů energie. První doklady o jeho pálení z českého území jsou staré asi 30 000 let. Nejstarší písemná zpráva o účelném využití uhlí v Evropě pochází ze 3. stol. před n. l. Nejstarší udělení práva na těžbu pochází z Anglie z 12. století. U nás se jako první těžilo černé uhlí v okolí Berouna. To dokládají listiny z roku 1463, kdy nejvyšší purkrabí Zdeněk ze Šternberka uděluje povolení k jeho těžbě. Rozmach těžby a využití uhlí jako hlavního energetického zdroje však nechalo na sebe ještě dlouho čekat. Stalo se tak až v polovině 18. století, kdy se začal využívat koks v hutních pecích (Havlena V., 1963). Dnes uhlí pokrývá celosvětovou spotřebu energie z 29,6 % a stále roste. Na výrobě elektrické energie se celosvětově podílí 41 % a je na to použito asi ¼ veškerého vytěženého uhlí. Mezi největší producenty černého uhlí patří Čína, která se na celosvětové těžbě podílí 49,6 %. U hnědého uhlí je největším producentem Německo s 18,5 %. Celosvětově největším spotřebitelem je Čína s 47,7 % (stav k roku 2009) (Starý J. a kol., 2011). V České republice je vyrobeno spalováním uhlí asi 60 % elektrické energie. Produkce hnědého uhlí v ČR činná 48 až 50 mil. tun ročně a významně tak převyšuje nad těžbou černého uhlí (Pešek J. a kol., 2010). Odhad celosvětových zásob uhlí je více jak 860 miliard tun. Toto množství by při současné spotřebě vydrželo asi 118 let (Starý J. a kol., 2011). Procentuální zásoby uhlí ve světě jsou uvedeny v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1. Podíl různých typů uhlí na celosvětových zásobách (Starý J. a kol., 2011).

Typ uhlí	Světové zásoby [%]
Černé uhlí	52
Hnědé uhlí	30
Lignit	17
Antracit	1

Je všeobecně známo, že spalování uhlí vede k znečišťování životního prostředí. V uhlí je přítomno velké množství prvků, které se při spalování uvolňují do ovzduší, nebo zůstávají v odpadním popílku (potencionálně nebezpečné stopové prvky, PHTEs). Jedním z těchto prvků je i olovo, které patří mezi toxické kovy. Jeho negativní účinky znali už ve staré Číně, jak dokládají spisy, které popisují otravu po požití takzvaného „elixíru nesmrtnosti“ (Navrátil T. a Rohovec J., 2006). Ke kontaminacím životního prostředí dochází už při těžbě Pb rud, ale hlavně při jejím zpracování, použití v chemickém průmyslu (například při výrobě baterií), spalováním uhlí a při používání olova v palivu pro benzinové motory. Činností člověka se do prostředí dostává 288,7 až 376,0 tis. tun olova ročně. Z přírodních zdrojů je to jen 0,9 až 23,5 tis. tun ročně (tabulka č. 2) (Weiss D. a kol., 1999). Z těchto imisních zdrojů se olovo dostává do ovzduší, kde se váže na aerosolové částice, nebo přetrvává v rozpustné formě jako halogenid či síran. Vlivem atmosférické depozice se pak dostává na vegetaci a do půdy, kde se usazuje v podobě oxidu, chloridu a bromidu (Hůnová I. a Janoušková S., 2004). Znalosti o

izotopickém poměru a koncentracích olova z různých světových ložisek uhlí, rud a jiných zdrojů umožňují určit zdrojové oblasti znečištění a možné dopady na život lidí, zvířat a rostlin.

Tabulka č. 2. Zdroje podílející se na vstupu Pb do životního prostředí (Weiss D. a kol., 1999).

Zdroj		Produkce (v 1 000 t za rok)
Přírodní	Větre přenášené půdní částice	0,3 - 7,5
	Sprej slané mořské vody	0 - 2,8
	Sopky	0,5 - 6,0
	Lesní požáry	0,1 - 3,8
	Biogenní procesy	0 - 3,4
	Celkem	0,9 - 23,5
Antropogenní	Spalování paliva	
	Uhlí	1,8 - 14,6
	Olej	0,9 - 3,9
	Benzín	248
	Dřevo	1,2 - 3,0
	Průmysl neželezných kovů	
	Primární	30,0 - 68,2
	Sekundární	0,1 - 1,4
	Ostatní průmysl a použití	5,1 - 33,8
	Spalování odpadů	1,6 - 3,1
Celkem	288,7 - 376,0	

2. VÝSKYT OLOVA V HORNINÁCH A JEHO IZOTOPICKÉ SLOŽENÍ

Olovo je nejhojnější toxický kov v přírodě. Je to prvek se čtyřmi valenčními elektrony, s iontovým poloměrem 0,128 nm a hustotou 11,35 g/cm³. Iontový poloměr dovoluje olovu nahrazovat v krystalových mřížkách minerálů prvky K, Ba, Sr, Ca (Makovníková J. a kol., 2006).

V přírodě se ryzí olovo vyskytuje jen zřídka. Nejčastěji se s ním setkáme v podobě primárních a sekundárních minerálů nebo akcesorických příměsí. Nejběžnějším minerálem olova je galenit. Jeho ideální vzorec je PbS, ale velmi často obsahuje i mnoho jiných izomorfních prvků jako Ag (často bývá i ve formě mikroskopických inkluzí sulfidů, které tvoří až 1 hm %), Bi, Cd, Te, As a další. Atom Pb v galenitu je obklopen šesti atomy síry a tvoří kubickou symetrii. Tento stříbrobílý až oloveně šedý minerál s kovovým leskem má hustotu 7,4 – 7,6 g/cm³ a tvrdost 2 - 3. Je křehký a štěpný podle krychle (100). Vzniká za středních až vyšších teplot (cca 200 °C až 500 °C) (Chváta M., 2005). Izomorfní řadu s galenitem tvoří selenid olova clausthalit (PbSe). Zvětráváním primárních minerálů vznikají minerály sekundární, především anglezit (PbSO₄) a ceruzit (PbCO₃). Bouška V. a kol. (1980) uvádí tyto průměrné hodnoty: ultramafické horniny 0,1 mg/kg Pb, mafické horniny 8 mg/kg Pb, felsické horniny 20 mg/kg Pb, jílovce 20 mg/kg Pb a půdy 10 mg/kg Pb. Průměrné hodnoty v zemské kůře se udávají mezi 12 – 16 mg/kg Pb.

Olovo má čtyři stabilní izotopy, kterými jsou ²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb a ²⁰⁸Pb. Radiogenní stabilní izotopy jsou konečnými produkty rozpadových řad izotopů uranu a thoria. V přírodě je uran tvořen třemi izotopy. Největší podíl má izotop ²³⁸U, jenž tvoří 99,275 % hmoty uranu, dále ²³⁵U (0,770 %) a ²³⁴U (0,005 %). Tyto nuklidy podléhají dvěma rozpadovým řadám: uran - radiové (²³⁸U → ²⁰⁶Pb) a aktiniové řadě (²³⁵U → ²⁰⁷Pb). ²⁰⁸Pb vzniká v thoriové řadě rozpadem izotopu ²³²Th. Izotopické poměry a jejich změny s časem v uzavřených systémech našly uplatnění především v jaderné geochronologii. Poločasy rozpadů jednotlivých izotopů jsou uvedeny v tabulce č. 3. Nestabilní izotopy

Tabulka č. 3. Poločasy rozpadů izotopů U a Th (Komárek M. a kol., 2008).

Mteřský izotop	Izotop Pb	Poločas rozpadu mateřského izotopu (roky)	Rozpadová konstanta mateřského izotopu (roky ⁻¹)
-	²⁰⁴ Pb	-	-
²³⁸ U	²⁰⁶ Pb	4,466 x 10 ⁹	λ _{238U} : 1,552 x 10 ⁻¹⁰
²³⁵ U	²⁰⁷ Pb	0,704 x 10 ⁹	λ _{235U} : 9,850 x 10 ⁻¹⁰
²³² Th	²⁰⁸ Pb	1,401 x 10 ¹⁰	λ _{232Th} : 4,948 x 10 ⁻¹¹

Pb se vyskytují ve výše uvedených rozpadových řadách. Jedná se o izotopy ²¹⁴Pb s poločasem rozpadu 26,8 minut, ²¹¹Pb s poločasem rozpadu 36,1 minut, ²¹²Pb s poločasem rozpadu 10,64 hodin a ²¹⁰Pb s poločasem rozpadu 22,20 let. Vzhledem ke krátkým poločasům rozpadu těchto nestabilních izotopů našlo uplatnění především ²¹⁰Pb, které se využívá při studiu recentních vulkanických hornin, fumarol, sedimentů termálních pramenů, rašelinišť (a dalších recentních sedimentů) a také při datování dob ledových (Doe B. R., 1970; Komárek M. a kol., 2008). Pokud sledujeme izotopy Pb v neradioaktivních rudních a horninových minerálech, nebo vodách, tedy bez souvislosti s přímým

studiem mateřských radioaktivních prvků, mluvíme o izotopech obyčejného olova (Bouška V. a kol., 1980). Izotop ^{204}Pb , který není radiogenní, se obvykle používá k normalizaci množství ostatních izotopů olova a jeho podílem se vyjadřuje množství obyčejného olova ve vzorku (např. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$) (Košler J. a kol., 1997). Pro určování množství přírodního a antropogenního olova v daném prostředí se používá poměru izotopů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ (Mihaljevič M. a kol., 2009).

Izotopické složení olova v zemské kůře se začalo vytvářet již při vzniku Země před 4,56 miliardami let. V prvních fázích byl poměr $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ nejnižší a s postupným vývojem planety tento poměr stále roste. Poměr „primárního“ olova, tedy izotopického složení při vzniku planety, je pravděpodobně shodné s poměry v železném meteoritu Canyon Diablo ($^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 9,61$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 10,39$; $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 29,87$) starého přibližně 4,5 miliardy let a také s poměry v čedičových achondritech. Pro současné olovo se udávají hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 18,93$; $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15,72$ a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 38,80$ (Bouška V. a kol., 1980). Z těchto stabilních izotopů je v přírodě nejvíce zastoupeno $^{208}\text{Pb} = 52,4\%$, dále pak $^{206}\text{Pb} = 24,1\%$ a $^{207}\text{Pb} = 22,1\%$. Izotop ^{204}Pb je v přírodě zastoupen pouze 1,4% (Díaz-Somoano M. a kol., 2007).

2.1. Výskyt olova v uhlí, rašelinách, jezerních a povodňových sedimentech

Olovo se v sedimentech může vyskytovat ve formě vlastních minerálů, nebo tvoří organické komplexy či sekundárně vystupuje v jiných minerálech. Těžké kovy se mohou dostávat do sedimentů různými způsoby. Mohou být přineseny v podobě nerostů z okolních hornin nebo v rozpuštěné formě z podzemních, povrchových a srážkových vod. Významnou roli hraje i akumulace těžkých kovů v rostlinách během jejich růstu. Po jejich odumření se tyto prvky mohou během procesů rašelinění a prouhelňování zachytit na organickou hmotu (Bouška V. a kol., 1980). Ve vodách se olovo vyskytuje převážně v anorganických formách (PbCO_3 , PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{OH})_2$). Ionty Pb_2^+ se vyskytují pouze v kyselých vodách s malým obsahem chloridů, jinak převládají karbonátové formy. Pokud jsou podmínky redukční, vzniká sulfid olovnatý (Koplík R. a kol., 1997).

2.1.1. Olovo v uhelných sedimentech

V geologické minulosti se nejvíce podílely na vzniku uhelných pánví tato období: Perm (31 %), Karbon (24 %), Jura (16 %), Křída (13 %), Terciér (13 %), Trias (1 %) (Swaine D. J., 1990). Stopové prvky v uhlí jsou definovány jako prvky, které mají obvykle menší obsah než 1 000 mg/kg v sušině. Tyto prvky lze rozdělit podle jejich vlivu na životní prostředí. Toto dělení však není jednotné a v řadě prací se liší. Velmi záleží na koncentracích prvků v daném uhlí a jejich biologické dostupnosti (Swaine D. J., 1990). Například Gürdal G. (2008) rozděluje prvky ve vzorcích uhlí z Turecka do tří skupin podle jejich možného vlivu na životní prostředí. První skupinu tvoří As, Cd, Hg, Se. Jedná se o více volatilní prvky, které se snadno uvolňují při spalování uhlí do ovzduší a mohou představovat vážný problém pro životní prostředí. Do druhé skupiny, středně nebezpečných prvků, patří B, Be, Cu, F, Mo, Ni, Pb, Th, U, V a Zn. V poslední třetí skupině jsou zařazeny prvky, které mají nejmenší potenciální škodlivý vliv na životní prostředí. Jsou to prvky Ba, Co, Sb, Sn a Tl. Americká agentura pro ochranu životního prostředí (US EPA) vyčleňuje 15 zdravotně nebezpečných prvků: As, Be, Cd, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Th a U (Sia S. G. a Abdullah W. H., 2011).

Olovo se do uhlí může dostávat mnoha způsoby. K akumulaci stopových prvků dochází už v rašelinistích vlivem hromadění odumřelých rostlin a živočichů. Velkou roli zde hrají především rostliny, které i přes toxicitu olova tento prvek přijímají. Zvýšené koncentrace se nacházejí především

na kořenech, kde dochází k jeho vysrážení. Po smrti organismů se pak olovo může společně s Fe, Cu, Zn vysrážet v podobě siřníků. Vzhledem k relativně malým obsahům olova v rostlinách a organismech, je hlavním zdrojem okolní horninové prostředí, kde dochází k jeho zvětvování a transportu materiálu do pánve. Po překrytí rašeliniště sedimenty cirkulují podzemní vody vznikajícím uhlím a stopové prvky se díky sorpci zachytávají na organické hmotě. Tento proces je nejintenzivnější hlavně v počátku tvorby hnědého uhlí a končí zhruba při přechodu na uhlí černé (Bouška V., 1977). Olovo se může v uhlí vyskytovat v různých formách. Buď ve formě galenitu (PbS), clausthalitu (PbSe), v Ba minerálech, pyritu (kde v krystalové mřížce zastupuje Fe), nebo se váže na organickou hmotu (Mihaljevič M. a kol., 2009). Může také nahrazovat prvky v uhličitanech. Jako příklad lze uvést výměnu Pb za Mg v dolomitu (Sia S. G. a Abdullah W. H., 2011). K předběžnému určení, zda se prvek váže na organickou nebo anorganickou hmotu, může pomoci Pearsonův korelační koeficient koncentrace prvku s jeho obsahy v popelu. Vyjde-li $r_{ash} < - 0,50$ má prvek afinitu vázat se na organickou hmotu. Při hodnotách $r_{ash} > + 0,50$ se prvek váže na anorganickou hmotu (Gürdal G., 2008). Dále v této práci popisuje výsledky z měření na vzorcích uhlí z Turecka, kde vyšly pro olovo hodnoty $r_{ash} = 0,81$ které poukazují na výraznou vazbu olova na anorganickou složku v uhlí.

Celosvětové průměrné obsahy olova v uhlí se pohybují od 2 mg/kg do 80 mg/kg, ale v některých uhelných materiálech se mohou hodnoty zvyšovat až na 900 mg/kg. Americká, australská a jihoafrická uhlí mají průměrně menší obsahy Pb než uhlí evropská (tabulka č.4.) (Swaine D. J., 1990). Díaz – Somoano M. a kol. (2009) studovali padesát devět vzorků uhlí vybraných z INCAR-CSIC (Instituto

Tabulka č. 4. Průměrné obsahy Pb v uhlí z různých částí světa (Swaine D. J., 1990).

Oblast	Průměrný obsah Pb v uhlí [mg/kg]
USA, Austrálie, Jižní Afrika	10-15
Evropa	30-60
Svět	2-80

Nacional del Carbon, Oviedo, Spain), u kterých porovnávali obsahy a izotopické složení Pb. Jednalo se o uhlí pocházející z různých období: karbon (299 – 354 Ma), perm (251 – 299 Ma), křída (65 - 142 Ma) a terciér (1,8 - 65 Ma). Oblasti byly rozděleny do tří skupin na základě průměrných obsahů Pb: (a) uhlí z Austrálie, Nového Zélandu, Severní Ameriky, Peru a Španělska s obsahy méně než 10 mg/kg Pb, (b) Peru, Španělsko, Portugalsko, Rumunsko a Českou Republiku s obsahy mezi 10 a 100 mg/kg Pb, (c) Španělsko, Čína a Peru s obsahy nad 100 mg/kg Pb. Výsledky izotopického měření ukazují, že poměry $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ jsou závislé na obsahu U/Th, variace izotopů $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ jsou zase více závislé na časovém vývoji. Výsledný obsah akumulace radiogenních izotopů a jejich poměr může ovlivnit mnoho faktorů, jako například otevření systému a mixování Pb s jinými zdroji (vulkanická činnost, atmosférická depozice atd.), vzrůst radiogenních izotopů během rozpadů U a Th, roli můžou hrát i různé formy výskytu olova v uhlí, mobilita olova a selektivní vyluhování (Díaz – Somoano a kol., 2009). Průměrné izotopické poměry ve svrchní kontinentální kůře jsou pro $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,20$ a pro $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2,47$. Vzhledem k tomu, že v uhlí je radioaktivní rovnováha U – Pb většinou zachována, měly by být průměrné hodnoty izotopových poměrů podobné jako pro kontinentální kůru (Novák M. a kol., 2003). Izotopické složení olova v evropském uhlí není závislé na svém stáří a pohybuje se v rozmezí $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,16 až 1,21 (Komárek M. a kol., 2008). Některé příklady zjištěných poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od různých autorů shrnuje Díaz – Somoano M. a kol. (2007): Severní Čína = 1,16 - 1,19; Skotsko = 1,16 – 1,19; Rusko = 1,20 – 1,21; Velká Británie = 1,17 – 1,19; Irsko =

1,18; Polsko = 1,18; Švýcarsko = 1,17 – 1,19; Nizozemsko a Belgie = 1,17. Vzorky uhlí z České republiky studovali Mihaljevič M. a kol. (2009). Pro hnědá uhlí uvádějí průměrné obsahy 8,9 mg/kg Pb a rozmezí hodnot izotopického poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od 1,172 do 1,548, přičemž převládá rozmezí $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,18 - 1,19$. V černém uhlí jsou průměrné koncentrace 33,8 mg/kg Pb (u studovaných vzorků však převládají hodnoty s méně než 5 mg/kg) a izotopické poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ se pohybují od 1,167 do 5,434 s převažujícím intervalem 1,19 až 1,20. Novák M. a kol. (2003) udává pro České uhlí hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,190$ a $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2,465$.

2.1.2. Olovo v rašeliništích

Rašeliniště jsou vhodná místa ke studiu mobility těžkých kovů a k odhalování historických kontaminací životního prostředí. Mezi nejlepší geochemické archivy patří ombrotrofní rašeliniště, protože jsou dotována pouze srážkovou vodou a dochází zde k hromadění Pb a dalších těžkých kovů pouze z atmosférické depozice. Velkou výhodou je, že olovo má tendenci se zdržovat v rašeliništích i při nízkých hodnotách pH, ročních variacích redoxních podmínek a velkému množství organických kyselin (Vleeschouwer F. D a kol, 2009). I když je olovo mnoha autory považováno za nemobilní, práce Nováka M. a Pacherové P. (2008) z rašelinišť v České republice poukazuje na jeho možnou mobilitu.

Dnes se olovo hojně využívá pro sledování antropogenních kontaminací, ke kterým došlo v průběhu posledních dvou set let. Některé hlubší partie rašelinišť však mohou dokumentovat obsahy a izotopické složení těžkých prvků ve větších časových rozmezích. Izotopické složení a obsahy olova jsou velmi závislé na lokalitě, kde se rašeliniště vyskytují. Získané hodnoty z předindustriálního období ve střední Evropě ukazují hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,19 – 1,22, které jsou srovnatelné s izotopickým složením kontinentální kůry. Hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ začínají klesat s nárůstem automobilové dopravy. Například ve Skotsku (vlivem používání olovnatého benzínu) se po roce 1930 hodnoty izotopického poměru snižují až na úroveň $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,13, které je dosaženo kolem roku 1990. Sedimenty těchto rašelinišť zaznamenaly také dobu, kdy se omezilo používání olovnatého benzínu a hodnoty stouply na 1,16. Příkladem, jak lze jít časově daleko, mohou být španělská rašeliniště, která ukazují vysoký poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ z doby Římské říše, kdy došlo k významnému zdokonalení v hornictví a hutnictví. Ve Francouzském centrálním masívu se zase dají izotopicky doložit hutnické práce z doby bronzové a železné (Komárek M. a kol., 2008). Analýzy profilu rašeliniště z jihovýchodní Floridy (Blue Cypress Marsh) ukazují změny v izotopickém složení a celkových obsazích Pb v souvislosti se spalováním uhlí a používání olovnatého benzínu. Spotřeba benzínu je dobře sledovatelná od roku 1920 s vrcholem v 70. letech 20. století. To se projevuje zvýšením obsahů olova ve vrtu v hloubce 8 až 12 cm z 0,54 mg/kg na 12,6 mg/kg a postupným snížením poměrů $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$. Poté izotopické poměry směrem k povrchu rostou a obsahy Pb se snižují (Kamenov G. D. a kol., 2009).

2.1.3. Olovo v jezerních sedimentech

Jezerní sedimenty také mohou dobře archivovat změny v izotopickém složení olova způsobené činností člověka. Asi nejvíce jezerních sedimentů bylo studováno ve Švédsku a Švýcarsku. Vrtná jádra ukázala znatelné píky během Římské doby (přibližně kolem začátku našeho letopočtu), kdy hodnoty dosahovaly $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,45, které se postupem času (až do 2. světové války) začaly vracet k hodnotám $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,15, s malými píky kolem let 1200 a 1530. Zajímavá jsou data ukazující rychlý pokles

$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ na 1,12 po 2. světové válce a pozdější nárůst na hodnoty okolo 1,3 (Komárek M. a kol., 2008).

2.1.4. Olovo v povodňových sedimentech

Povodňové sedimenty se využívají v oblastech, které jsou nebo v minulosti byly zatíženy těžbou a tedy i kontaminací těžkými kovy. Každá z takovýchto oblastí má vlastní charakteristické izotopické složení, na základě kterých se dá určit hodnota znečištění a zdrojová oblast. Objem kovů v sedimentech v zásadě klesá se vzdáleností od zdroje, ale při povodních mohou být částice transportovány v suspenzi na delší vzdálenosti, kde se pak uloží do nivních sedimentů (Komárek M. a kol., 2008).

2.2. Výskyt olova v ložiskách rud

Nejčastěji je olovo přítomno v ložiskách polymetalických rud. Minerální asociace v rudnině převažuje v podobě sulfidů olova, zinku a mědi. Mezi nejvýznamnější těžené typy ložisek patří vulkanosedimentární (Broken Hill – Austrálie, Rammelsberg - Německo), Mississippi Valley (Bytom – Polsko, Tri State – USA), plutonická ložiska (Leadville – Colorado), subvulkanická ložiska (Banská Štiavnica – Slovensko, Baia Mare a Baia Sprie – Rumunsko). Minimální kovatost pro těžbu prvku činí 3 %. Avšak kovatost některých masivních Pb – Zn rud je až 25 % (Zimák J., 2001). Mezi hlavní producenty k roku 2007 patří Čína (39,8 % celosvětové těžby), Austrálie (17 %), USA (11,8 %) a Peru (8,7 %). Ostatní státy nepřispívají k celosvětové těžbě více jak 5 %. V roce 2008 bylo vytěženo více jak 3800 kt Pb (Starý J. a kol., 2009).

V České republice se v minulosti olovo těžilo především v Příbramském, Kutnohorském a Zlatohorském revíru. Nejvýznamnějším ložiskem v Čechách byly Březové Hory na Příbramsku. Těžba olova zde probíhala nejspíše už od 10. – 11. století. První písemný doklad o těžbě pochází ale až z roku 1311. Slávu tohoto ložiska (a celého hornictví v Čechách) dokládá událost, při které bylo v roce 1875 na dole Vojtěch poprvé na světě dosaženo svislé hloubky 1 000 metrů. Celkový odhad vytěžených rud v Březových Horách přesahuje 18 mil. tun, ze kterých bylo získáno přibližně 415 tis. tun olova a 3439 tun stříbra. To představovalo 80 % olova a 52 % stříbra získaných v Čechách. Další historicky zajímavé revíry jsou v Krušných horách a v Harrachově, kde se vyráběl galenitový koncentrát (60 % Pb) s obsahem 400 g/t Ag (Pauliš P., 2000). Přestože je v České republice evidováno 8 výhradních ložisek (Horní Benešov, Horní Město, Horní Město – Šibenice, Křižanovice, Kutná Hora, Oskava, Ruda u Rýmařova – sever, Zlaté Hory – východ), 6 vytěžených ložisek a ostatních zdrojů o celkovém obsahu zásob 152 kt Pb, nepatří tyto zásoby mezi bilanční a v žádném z těchto ložisek se netěží (Starý J. a kol., 2011).

Izotopy Pb se využívají při zkoumání procesů vedoucích ke vzniku rudních ložisek a jejich datování, kdy se využívá radiogenního rozpadu, z něhož lze vypočítat tzv. modelové stáří, tedy dobu, kdy došlo k oddělení olova od svého primárního zdroje. Složení izotopů závisí nejen na době, po kterou bylo olovo společně s uranem a thoriem ve zdrojovém magmatu nebo hornině, ale také záleží na původním složení izotopů a na poměrech U/Pb a Th/Pb. Metodou, kdy se porovnávají izotopy Pb v ložisku a v okolních horninách, se zjišťuje genetická souvislost mezi zdrojovou horninou a ložiskem, metalogenetické epochy a oblastí výskytu olova (Bouška V. a kol., 1980). Celosvětové průměrné hodnoty poměrů Pb se v rudách pohybují pro $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ od 16,0 do 18,5 a $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,19 až 1,25. Některá ložiska mají specifické hodnoty, které jsou velmi odlišné od celosvětových průměrů. Mezi ně

patří ložisko Broken Hill v Austrálii ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,03 – 1,10) a Mississippi Valley v USA ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,31 – 1,35 a $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} > 20,0$.) Izotopické poměry v rudách vzniklých ve starších geologických dobách ukazují hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,06 – 1,10$, zatím co rudy vzniklé v mladších dobách (díky většímu obsahu radiogenního olova) ukazují hodnoty $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ větší než 1,18 (Komárek M. a kol., 2008). Tyto údaje o složení olova v rudách slouží jako identifikační otisk, který je specifický pro různé rudní regiony, odkud je ruda těžena a vyvážena. Příkladem může být určení původu olova použitého při výrobě benzínu v Evropě. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,10$ v městském aerosolu západní Evropy poukazuje na použití olova původem z Australských prekambriických ložisek. Pro střední Evropu se předpokládá použití olova z východního Německa a Ruska ($^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,11 – 1,13$) (Novák M. a kol., 2003).

3. METODY STANOVENÍ OBSAHŮ A IZOTOPICKÉHO SLOŽENÍ OLOVA V PŘÍRODNÍCH MATERIÁLECH

Jednou z hlavních věcí, které je nutno udělat před vlastním výzkumem, je důkladná příprava. Důležité je stanovit si cíle práce, postup při zpracovávání vzorků a následnou interpretaci dosažených výsledků. Dále je nutné seznámit se s potřebnou dokumentací a s výsledky předchozích výzkumů, které probíhaly nebo probíhají v dané problematice. Tyto přípravy, které se mohou někdy zdát zdlouhavé, umožní zvolit správné organizační i technologické postupy, které minimalizují případné chyby, jenž by mohly nastat při podceněné přípravě a ovlivnit tak správnost výsledných dat.

3.1. Odběr vzorků určených k analýze

Při odběru vzorků se musí dbát zvýšené opatrnosti a dodržovat správné postupy, aby nedošlo k jejich znehodnocení. Místa odběru vzorků by měla splňovat stanovené požadavky na potřebnou kvalitu. Pokud to podmínky umožňují, je lépe odebírat vzorky v místech, kam se v případě potřeby můžeme vrátit a odběr zopakovat. Při odběru hornin platí tyto zásady vzorkování:

- a) vzorek by měl reprezentovat geologickou strukturu, ze které je odebírán.
- b) vzorek by neměl být zvětralý.
- c) vzorek by si měl zachovat poměr zrnitostní frakce. Čím větší množství je odebráno, tím více se přibližujeme skutečnému stavu.
- d) určit vhodnou vzorkovací síť, která dostatečně pokryje studované území.

K odebírání vzorků z povrchu, nebo výchozu můžeme použít kladiva či sekáče. Pro vzorky odebírané pod povrchem se používají buď ruční sondy, nebo vrtná technika.

3.2. Laboratorní zpracování vzorků

3.2.1. Drcení a mletí

Drcení je první fází při zmenšování zrnitosti a hmotnosti vzorku. Pro tento účel se využívá různých drtících zařízení (např. čelist'ové drtiče). Drcení probíhá opakovaně až na požadovanou velikost, která činí cca 1 mm. Je důležité počítat s případnou kontaminací vzorku a snažit se jí předejít. Často dochází ke kontaminaci kovy, z něhož jsou čelisti drtiče tvořeny (Si, Al, V, W, ...). Po nadrcení se může začít vzorek hmotnostně zmenšovat. Spolehlivá je metoda tzv. kvartování, kdy je všechn materiál rozdělen na čtyři stejné díly a odeberou se dvě protilehlé čtvrtiny. Zbylé dvě se důkladně promíchají a proces se opakuje. Po tomto procesu nastává další krok, kterým je mletí. Zde se využívá nejčastěji achátových prstencových mlýnků, které však nedokáží připravit vzorek až na analytickou jemnost, jako je tomu například u planetových kulových mlýnů. Při mletí ohrožují reprezentativnost materiálu případné fázové změny, které mohou nastat u některých minerálů už při malém zahřátí a působení tlaku. Nejčastěji je požadována výstupní velikost pod 60 μm , která stačí pro většinu používaných geochemických metod (Jelínek E. a kol., 2008).

3.2.2. Mineralizace vzorku

U některých metod se mineralizace, tedy rozklad vzorku a jeho převedení do roztoku, nemusí používat. Například u metod XRFA (X – ray Fluorescence Analysis), EPMA (Electron Probe Microanalysis), SEM (Scanning Electron microscopy), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), INAA (Instrumental Neutron Activation Analysis), PIXE (Particle - Induced X – ray Emission) lze použít nedestruktivních metod jako je lisování, leštění, nebo tavení pelet (Jelínek E. a kol., 2008).

3.2.2.1. Suchý rozklad

Je nejstarší používanou metodou pro rozklad organických materiálů. Při použití suchého rozkladu je nutné vzorek usušit v lyofilizátoru, v horkovzdušných sušárnách, nebo na topné desce. Následné zpopelňování se nejčastěji provádí za teplot od 450 °C do 550 °C, kterých je dosaženo za 10 až 16 hodin. Moderní přístroje pracují na principu nízkoteplotního zpopelnění (LTA), které probíhá za nízkého tlaku elektronově excitovaného kyslíku. Získaný popel se nejčastěji louží v kyselinách HCl a HNO₃. Výhodou této metody je malá kontaminace vzorku a nízká ztráta těkavých prvků. Nevýhodou je dlouhá doba rozkladu. (Mader P. a Čurdová E., 1997).

3.2.2.2. Mokvý rozklad

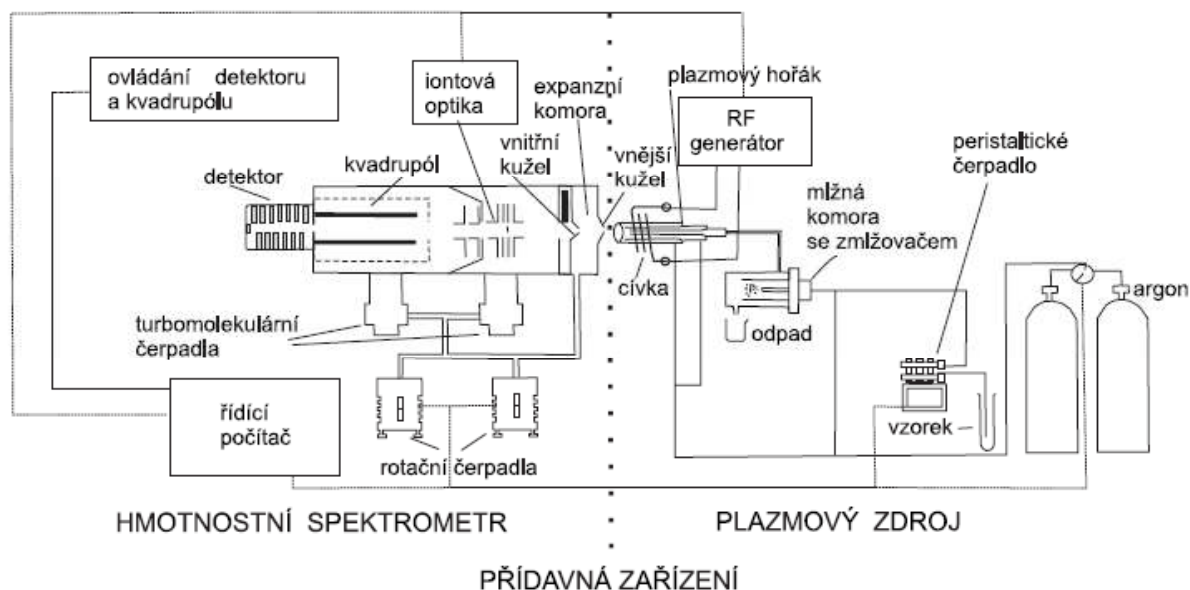
Mokvý rozklad se provádí za pomoci anorganických kyselin. Při této metodě je dosahováno menších teplot než u suchého rozkladu, ta je dána bodem varu činidla. Rozklad se může provádět v otevřeném nebo uzavřeném systému. U uzavřeného systému nedochází ke ztrátám těkavých prvků a lze zamezit kontaminaci vzorku z vnějšího prostředí. Nejčastěji se používá směs oxidačních činidel HNO₃/H₂O₂, HNO₃/HClO₄ (Mader P. a Čurdová E., 1997). Dále lze k rozkladu použít HCl, která rozpouští dobře karbonáty, boráty, fosfáty a sulfáty (kromě barytu), nebo kyselinu HF nejčastěji ve směsi s HClO₄.

3.3. Stanovení olova pomocí instrumentálních metod

3.3.1. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

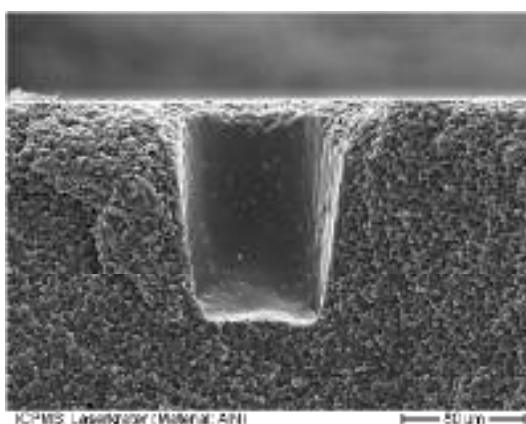
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS, Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) byla použita při stanovování Pb ve vzorcích uhlí v praktické části této bakalářské práce (viz. oddíl 4.), proto bude princip metody popsán podrobněji.

Vzorek, který je převeden do roztoku, je pomocí peristaltické pumpy přiveden do zmlžovače (nebulizéru), kde je rozprášen do aerosolu o velikosti kapiček pod 5 μm. Tento aerosol je pak v prostředí plazmy při teplotách 7 000 °C až 8 000 °C atomizován a ionizován. Odtud kladně nabitě ionty vstupují do prostředí samotného hmotnostního spektrometru, kde je za pomoci turbomolekulárních pump udržované vysoké vakuum. Vzhledem k tomu, že ne všechny atomy jsou v plazmě ionizovány, musí být z proudu iontů před vstupem do kvadrupólu odstraněny. K tomuto účelu slouží iontová optika. V samotném kvadrupólu je pak za pomoci čtyř molybdenových tyčí tvořeno elektromagnetické pole, které umožňuje průchod iontů k detektorů. Aby k detektoru doletěly pouze ionty s požadovanou hmotností a nábojem, dochází na tyčích k rychlým změnám amplitudy napětí. Tím dojde k přitáhnutí iontů k tyčím a jejich následnému vybití. V detektoru se z prošlých iontů zachycený signál zesílí a připraví k dalšímu zpracování (Mihaljevič M. a kol., 2004). Schématický náčrt přístroje ICP – MS je na obrázku č. 1.



Obrázek č. 1. Schématický náčrt přístroje ICP – MS (Mihaljevič M. a kol., 2004).

Metoda ICP – MS má řadu výhod, ale i omezení. Výhodou je rychlá, víceprvková a izotopová analýza, u které je dosaženo velmi dobrých detekčních limitů (běžně okolo $0,1 \mu\text{g/l}$). Nevýhodou je vysoká pořizovací cena a nákladný provoz. Pro dobré výsledky je v neposlední řadě zapotřebí také zkušené obsluhy přístroje. Problémy v měření mohou nastat u některých prvků vlivem spektrálních a nespektrálních interferencí. Mezi spektrální interference patří například druhá ionizační energie, která ovlivňuje citlivost měření. Při stanovování olova zde ale tato situace téměř nehrozí. Olovo má totiž malou první ionizační energii ($7,4 \text{ eV}$) oproti druhé, která je přibližně stejná s Ar ($15,8 \text{ eV}$) (Mihaljevič M. a kol., 2004). U hmotnostní spektrometrie lze využívat různých rozšíření. Pro analýzu pevných vzorků v podobě leštěného výbrusu, nebo nábrusu se používá laserová ablace (LA – ICP – MS). Laser vytvoří kráter o průměru $X0 - X00 \mu\text{m}$ a hloubce $X00 \mu\text{m}$, ze kterého je materiál odpařen (obrázek č. 2.). Vzorek je pak v podobě plynu unášen s Ar do plazmového hořáku (Dolníček Z., 2005). Dále lze využít metody elektrotermálního opařování (ETV – ICP – MS). Vzorek se přivede do grafitové pece, odkud jde odpařený vzorek do plazmatu. Výhodou je malá spotřeba vzorku a nízké



Obrázek č. 2. Kráter vypálený laserem do vzorku metodou LA – ICP – MS (Dolníček Z., 2005).

detekční limity (Mihaljevič M. a kol., 2004).

3.3.2. Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

U atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – AES, Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry) se podobně jako u metody ICP – MS využívá Ar plazma k excitaci atomů ve vzorku. Může se ale použít i oblouku či jiskry. U této metody se neměří hmotnost vybuzených kladně nabitých iontů, ale vzniklé optické spektrum. To vzniká při přechodu excitovaných atomů s vyšší energií do stavu s energií menší. Emitované záření se v optickém zařízení rozkládá na čárové spektrum, které nese informaci o analytu. Vlnová délka udává kvalitativní složení vzorku, intenzita spektra pak informaci o kvantitě. Vlnové délky se pohybují v rozmezí 10 až 1 500 nm. Optická spektra vznikají přechodem valenčních elektronů atomů mezi různými energetickými stavy. K detekci záření se nejčastěji používají fotoelektrické metody (Němcová I. a kol., 1997).

3.3.3. Atomová absorpční spektrofotometrie

Atomová absorpční spektrofotometrie (AAS, Atomic Absorption Spectrometry) využívá efektu zeslabení intenzity vlnových čar z primárního zdroje. Tato metoda funguje tak, že atom, který je atomizován v plameni, se snaží znovu zpětně ustálit svou energii. To je docíleno tím, že si odebere energii ze svazku záření primárního zdroje a tím zeslabí jeho vlnové spektrum, které je následně analyzováno v detektoru. V plameni vzniká i emisní spektrum, které je nutné odfiltrout. Lepších detekčních výsledků se dosahuje u metody ETA – AAS, kde se pro atomizaci používá grafitová kyveta. Díky vyšším dosaženým teplotám, okolo 2 000 °C až 2 700 °C, dovoluje na rozdíl od použití plamenu excitování vyššího počtu atomů. Metodou AAS lze stanovit až 40 prvků o koncentracích 0,0X mg/kg až 0,00X mg/kg (Dolníček Z., 2005).

3.3.4. Rentgenová fluorescence

Rentgenová fluorescence (XRF, X-Ray Fluorescence) patří mezi nedestruktivní metody. Před samotnou analýzou je nutné vzorek rozemlít na prášek a slisovat do tablety. V této podobě může být vzorek vystaven rentgenovému záření. Při interakci rentgenového paprsku se vzorkem dojde k emitování fluorescenčního záření, které je následně analyzováno. Vlnová délka emitovaného záření podává informaci o kvalitativním složení, intenzita záření pak odráží kvantitativní množství prvku ve vzorku. Rentgenová fluorescenční metoda se dá využít pro prvky s obsahy řádově v X00 mg/kg (Dolníček Z., 2005).

3.3.5. Metoda izotopového ředění ve spojení s hmotnostní spektrometrií

Metoda izotopového ředění ve spojení s hmotnostní spektrometrií (IDMS, Isotope Dilution Mass Spectrometry), je metoda, jejíž velkou předností je přímá návaznost na jednotku SI – mol. Pro velkou detekční přesnost se hojně využívá při stanovování izotopu ^{204}Pb , ale i pro ^{206}Pb , ^{207}Pb a jiné prvky. Při analýze se studovaný vzorek obohatí stejným vzorkem, ale s jiným, známým, izotopovým složením. Z naměřených hodnot, známých hmotností vzorků, přírodního izotopového poměru a poměru přídavku lze zpětně dopočítat obsah prvku a jeho izotopické složení ve vzorku. Tato metoda je velmi závislá na použité měřicí technice. U přístrojů s menší rozlišovací schopností je nutné nejdříve sledovaný prvek separovat. Rozsah metody IDMS je tedy dán mezi stanovitelnosti měřícího aparátu. Pokud jsou naopak obsahy analytu velké, může se snížit navážka nebo zvýšit přidávaný izotopový

standard. Tato metoda nepatří kvůli finanční a časové náročnosti mezi běžné analytické metody a spíše se využívá pro certifikaci CRM (certifikovaný referenční materiál) (Mestek O. a kol., 1999).

3.3.6. Instrumentální neutronová aktivační analýza

Instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA, Instrumental Neutron Activation Analysis) patří mezi nedestruktivní metody, vzorek je však po analýze na delší dobu ozářen. Analýza probíhá v jaderných reaktorech, kde dochází při interakci neutronů a atomů ke vzniku radionuklidů, u nichž pak při rozpadových reakcích dochází k emisím γ – záření. Každý vzniklý radionuklid má typické záření a intenzitu závislou na atomu prvku, u kterého došlo k reakci s neutronem. Podle těchto dvou parametrů lze získat informace a obsazích prvků ve vzorku. Vzniklé nuklidy se liší poločasem rozpadu, proto se musí měření vícekrát opakovat. Metodou INAA lze stanovit koncentrace v rozmezí $X0$ mg/kg až $0,0X$ mg/kg. NAA vyžaduje složité a drahé zařízení, ale lze pomocí ní dobře a nedestruktivně stanovit prvky Si, Al, Na, Fe, REE, Sr, Zr, přechodné kovy atd. I když metodu nelze využít pro stanovení Pb, jelikož při rozpadu jeho nuklidu nedochází k emisi γ – záření, je zde metoda uvedena, protože se hojně využívá pro stanovování výše uvedených prvků (Dolníček Z., 2005).

4. STANOVENÍ OBSAHŮ OLOVA A JEHO IZOTOPICKÝCH POMĚRŮ VE VYBRANÝCH VZORCÍCH UHLÍ ZE SOKOLOVSKÉ PÁNVE

4.1. Geologická charakteristika sokolovské pánve

4.1.1. Tektonický vývoj a vulkanismus západních Čech

Geologický vývoj západních Čech byl v třetihorách ovlivněn alpínskou (saxonskou) orogenezí. Vlivem tektonického tlaku v orogenním předpolí došlo k vytvoření příkopu, oherského riftu, ve směru SV - JZ. Tyto pohyby zemské kůry byly doprovázeny silnou vulkanickou činností v oblasti dnešních Doupovských hor a Českého středohoří (Chlupáč I. a kol., 2011). Vznik riftového systému mohl být zapříčiněn prohyby zemské kůry v orogenním předpolí a/nebo výstupem plášťového diapiru. Vulkanické produkty měly kyselý i bazický alkalický charakter. Podle chemismu láv a časových intervalů sopečných výlevů můžeme tyto procesy rozdělit do tří etap. První, předriftová fáze (79 Ma až 50 Ma), měla ultramafický a ultraalkalický charakter. V druhé, nejsilnější vulkanické fázi (40 Ma až 24 Ma), převládají bimodální magmata která tvoří přibližně 90 % neovulkanitů v Českém masivu. Třetí fáze zasahuje až do období kvartéru a má bazičtější charakter (Kachlík V., 2003).

4.1.2. Sedimentární vývoj sokolovské hnědouhelné pánve



1 2 3 4 5 6 7 8

Obrázek č. 3. Rozšíření terciérních sedimentů:

1 – podkrušnohorské pánve, 2a – vulk. komplex Doupovských hor, 2b – vulk. komplex Českého středohoří, 3 – žitavská pánev (česká část), 4 – jihočeské pánve, 5 – autochtonní paleogén na jv. svazích brunovistulika skrytý pod sedimenty předhlubně a karpatskými příkrovy, 6 – oblasti s relikty sladkovodních terciérních sedimentů, 7 – okraje rozšíření drobných těles neovulkanitů, 8 – oblasti s relikty převážně mořských sedimentů výběžků karpatské předhlubně (Kachlík V., 2003).

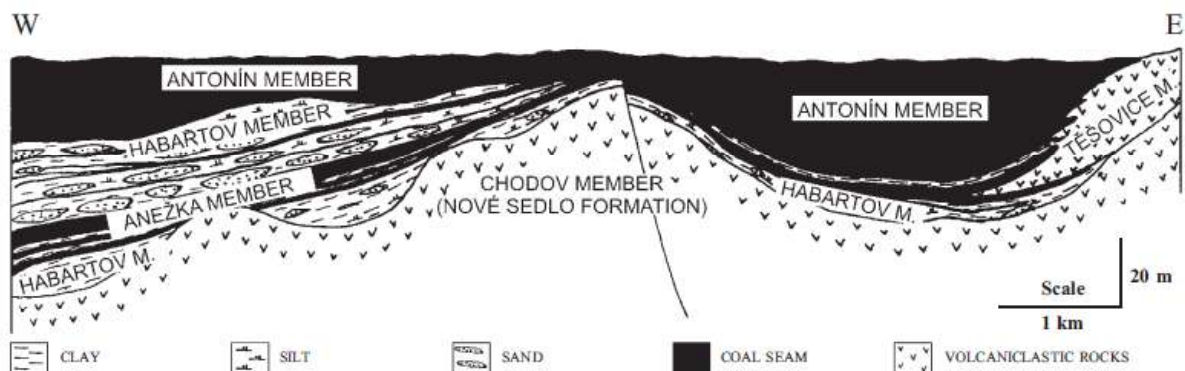
Sokolovská terestrická pánev (obrázek č. 3.), o rozloze 312 km², je z jihu omezena oherským zlomem, severní část pak zlomovým pásmem Krušných hor. Východní část pánve je ohraničena krystalinikem, které také odděluje pánev sokolovskou od pánve chebské. Sedimentární vývoj zde probíhal od konce eocénu do spodního miocénu. Během této doby se zde ukládaly sedimenty o celkové mocnosti až 360

metrů. Litostratigraficky se sokolovská pánev dělí na čtyři jednotky: starosedelské souvrství, novosedelské souvrství, sokolovské souvrství a cyprisové souvrství (Pešek J. a kol., 2010).

Starosedelské souvrství je tvořeno převážně písky, pískovci, šterky a slepenci. Ty se ukládaly v říčních korytech, jenž přiváděla vodu do průtočné deprese oválného tvaru. Ve střední části akumulační plošiny bylo mělké jezero. Mocnost starosedelského souvrství nepřesahuje 42 m (Pešek J. a kol., 2010).

V novosedelském souvrství lze pozorovat první tektonický a vulkanický vliv alpinského vrásnění, jehož následkem došlo k zmlazení reliéfu. Horniny novosedelského souvrství nasedají na starší souvrství starosedelské diskordantně. Střídají se zde polohy vulkanogenních hornin a sedimentů. V rámci souvrství, které dosahuje maximálních mocností 85 m, lze vyčlenit několik vrstevních sledů. Davidovské vrstvy, tvořené převážně proluviálními sedimenty, fluviální písky a šterky. Josefské vrstvy, které odrážejí cykly poklesů a zdvihů hladiny za vzniku jezer a jejich následného zarůstání. Uhelné polohy v těchto vrstvách jsou prokládány tufy a tufity. Chodovské vrstvy, na rozhraní oligocén/miocén, jsou tvořeny z velké části vulkanoklastiky a efuzivy lávových proudů (Pešek J. a kol., 2010).

Sokolovské souvrství (obrázek 4.) je skrytou diskordancí odděleno od souvrství novosedelského a kolem vulkanických center dosahuje mocnosti až 300 m. Nejspodnější vrstvy habartovské jsou tvořeny arkózovými písky, šterky a písčito – prachovými jíly. To odráží prostředí říční a nívné sedimentace. Na habartovské vrstvy nasedají konkordantně vrstvy anežské, které jsou tvořeny převážně hnědým uhlím. Mocnost sloje se pohybovala mezi 3 až 12 m. Hnědé uhlí vznikalo



Obrázek č. 4. Laterální vztahy vrstevních jednotek sokolovského souvrství: 1 – jíl, 2 – prach, 3 – písek, 4 – uhelná sloj, 5 – vulkanoklastika (Pešek J. a kol., 2010).

v prostředí rašelinišť, jenž byla periodicky zaplavována. V pozdější době pak převládala sedimentace jezerního charakteru. Na vývoji výše položených těšovických vrstev se podílela opět zvýšená vulkanická činnost, kterou dokládají pyroklastika, která tvoří společně s lávovými proudy i více jak 100 metrové uloženy. Vulkanismus měl explozivní charakter. Jednalo se o periodicky se opakující freatomagmatické erupce. Nejvyšší jednotkou sokolovského souvrství tvoří vrstvy antonínské, stáří 22,2 až 21,3 Ma. Na jejich bázi jsou vyvinuty uhelnaté kaolinické jíly a jílovité humitové uhlí, které přechází do uhelných poloh. Největší mocnost sloje dosahuje 70 m u Sadova. Vzniku uhlotvorných rašelinišť předcházel pokles pánve a zarůstání vzniklých jezer. Později dochází k zvýšení hladiny za

vzniku nejspíše dvou jezer, kde se ukládají sedimenty cyprisového souvrství, tvořené převážně karbonátickými bitumenními jílovci. I když se jedná o jezera sladkovodní, byla i období s výrazně vyšší salinitou (Pešek J. a kol., 2010).

4.2. Popis studovaných vzorků uhlí

Vzorky uhlí byly odebrány z jádra vrtu Jp 585 - 2010, který byl pořízen firmou Sokolovská uhelná a. s. v katastrálním území Lomnice (50° 12' 22,4" N, 12° 38' 38,39" E) v období 18. 8. až 1. 9. 2010 vrtnou soupravou ZIF 650 M. Vrt profileoval Rojík P. Podrobný petrografický popis vrtu je v příloze č. 3.

Celková hloubka vrtu činí 125 m. Nejsvrchnější stratigrafickou jednotkou je kvartér, který má celkovou mocnost 1,75 m. Následuje cyprisové souvrství tvořené převážně jíly a jílovci až do hloubky 94,3 m, kde začínají vrstvy antonínské. Zde převládá hnědé uhlí a hnědé uhlí jílovité. Místy se vyskytují písky a jílovce. Báze vrtu je v nadmořské výšce 324,69 m. Z vrtu byly odebrány čtyři vzorky v hloubkách 94,8 m (vzorek MC1), 103,7 m (vzorek MC2), 111,7 m (vzorek MC3) a 122,1 m (vzorek MC4). Petrografický popis vzorků je uveden v tabulce č. 6.

4.3. Laboratorní zpracování

Všechny vzorky byly nadrceny v čelistovém drtiči a poté namlety v achátovém kulovém mlýnu. Mletí jednoho vzorku probíhalo přibližně 60 minut. Z každého odebraného profilu vrtu byly odváženy dva namleté vzorky do platinových misek o hmotnosti 0,5 g s přesností $\pm 0,0005$ g. Poté byly vzorky vloženy do muflové pece a spáleny. Spalování probíhalo v platinových miskách při 450 °C po dobu 4 hodin. Maximální teploty bylo dosaženo jejím postupným navyšováním, které bylo 50 °C za jednu hodinu. Po vyjmutí byl zvážen zbylý podíl popela. Mineralizace popela byla provedena pomocí anorganických kyselin HClO₄ a HF. Do platinových misek s analyzovaným popelem se přidalo 0,5 ml 70 % HClO₄ společně s 10 ml 50 % HF. Poté, co se asi po hodině odpařování začaly vyvíjet bílé páry, byly misky odstaveny. Následně se přidalo 0,5 ml 70 % HClO₄, 5 ml 50 % HF a odpařování pokračovalo až do suchých solí. Na závěr byly vzorky vyjmuty 2 ml 2% HNO₃ a v rozpuštěné formě převedeny do 100 ml PE lahvíček s deionizovanou vodou. Společně se vzorky celým procesem prošly dva slepé vzorky a jeden referenční vzorek SRM 1632b (Bituminous coal, NIST, USA) pro kontrolu výsledných obsahů prvků. Pro kontrolu měření izotopů Pb bylo použito standardního referenčního materiálu SRM 981 (Common lead, NIST, USA).

Stanovení olova, jeho izotopů a ostatních prvků bylo provedeno na quadrupólovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázanou plasmou (ICP - QMS) v laboratořích geologických ústavů PřF UK. Parametry nastavení přístroje jsou uvedeny v tabulce č. 5. Jako kalibrační interní standardy byly použity izotopy prvků ⁷⁴Ge, ¹⁰³Rh a ¹⁸⁷Re.

Tabulka č. 5. Nastavení přístroje ICP – MS pro měření prvků a izotopů Pb ve vzorcích uhlí.

Parametr	Hodnota	
Aparatura	Thermo Fisher X-series II	
Analyt	Pb	^{206/207} Pb, ^{208/206} Pb
Měřené izotopy	⁷ Li, ⁹ Be, ⁴⁵ Sc, ⁵¹ V, ⁵² Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶³ Cu, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁸⁵ Rb, ⁸⁶ Sr, ⁸⁸ Sr, ⁸⁹ Y, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹²¹ Sb, ¹³³ Cs, ¹³⁷ Ba, ¹³⁸ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁴⁷ Sm, ¹⁵¹ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb, ²³² Th, ²³⁸ U	²⁰⁴ Pb, ²⁰⁶ Pb, ²⁰⁷ Pb, ²⁰⁸ Pb
Výkon plazmatu [W]	1330	1250
Odražený výkon [W]	< 1	< 1
Průtoková rychlost [l/min]	plazmatu (Ar): 13,0; nebulizéru (Ar): 0,78; nosného plynu (Ar): 1,05	plazmatu (Ar): 13,0; nebulizéru (Ar): 0,78; nosného plynu (Ar): 1,05
Kužely	nikl	nikl
Mód měření	peak jumping	peak jumping
Bodů píků	3	3
Sběr dat	kotinuální	kotinuální
Doba odečtu signálu [ms]	10	10
Doba měření [s]	3 x 30	10 x 30
Napětí detektoru [V]	1700 (PC), - 1700 (AN)	3700 (PC), - 1700 (AN)
Celková citlivost [μg/l]	6 x 10 ⁵	6 x 10 ⁵

4.4. Výsledky měření

V této práci bylo stanoveno kromě olova dalších 34 prvků (tabulka č. 5.). Z prvků, které by při spalování uhlí mohly být potencionálně nebezpečné pro životní prostředí, byly vybrány a prezentovány V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Sr, Ba a U (příloha č 1. a 2.). Praktická část této práce je předběžným výzkumem a vzhledem k malému počtu vzorků lze brát výsledky pouze jako informativní.

Tabulka č. 6. Naměřené hodnoty Pb ve vzorcích uhlí ze sokolovské pánve.

Vzorek	Hloubka [m]	Popis vzorku	Obsah popela [%]	Obsah Pb [mg/kg]	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	RSD [%]	$^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$	RSD [%]
MC1	94,8	Uhlí xyloiptodetrinitické, hnědé	3,4	0,37	1,241	0,46	1,997	0,27
MC2	103,7	Uhlí xylo-detrinitické až semidetrinitické, tmavohnědé	4,2	2,78	1,243	0,30	1,999	0,23
MC3	111,7	Uhlí jílovité xylo-detrinitické, hnědé	34	6,09	1,241	0,26	2,021	0,28
MC4	122,1	Uhlí jílovité xylo-detrinitické, tmavohnědé	25	26,7	1,224	0,30	2,040	0,33
Průměr	x	x	16,65	9,0	1,237	0,33	2,014	0,28
SRM 1632b (měřeno)	x	x	7,3	3,35	x	x	x	x
SRM 1632b (C.V.)	x	x	6,8 ±0,1	3,67 ±0,26	x	x	x	x
SRM 981 (C.V.)	x	x	x	x	1,093	x	2,168	x

4.4.1. Obsah popela ve vzorcích uhlí

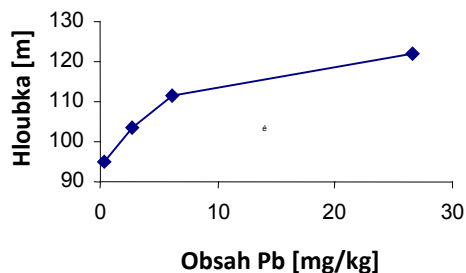
Obsah popela ve vzorcích uhlí se pohybuje v rozmezí od 3,4 % až po 34 %. Průměrná hodnota činí 16,65 %. Obsahy CRM vycházejí 7,3 % (tabulka č. 6.). Vyšší obsahy popela se vyskytují u vzorků MC3 (34 %) a MC4 (25 %).

4.4.2. Obsah olova ve vzorcích uhlí

Obsah olova ve vzorcích uhlí se pohybuje od 0,37 mg/kg do 26,7 mg/kg. Průměrný obsah činí 9 mg/kg (tabulka č. 6.). Koncentrace olova v pánvi s hloubkou roste (graf č. 1). Nejméně Pb bylo naměřeno ve vzorku MC1 (hloubka 94,8 m) s obsahem popela 3,4 %. Největší obsah byl naměřen u vzorku MC4 (hloubka 122,1 m) s podílem popela 25%. V grafech v příloze č. 2. lze vidět podobnou závislost obsahů některých prvků na množství popela.

4.4.3. Izotopové složení olova ve vzorcích

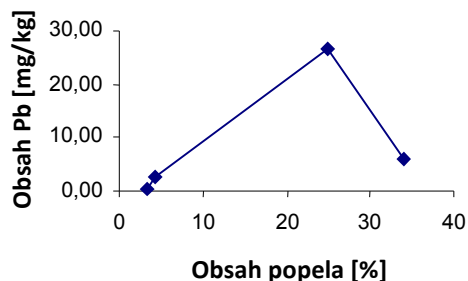
Pro studované vzorky vychází rozsah izotopických poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,224 - 1,243$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1,997 - 2,040$. Průměrné hodnoty jsou pro $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,237$ a pro $^{208}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 2,014$ (tabulka č. 6.).



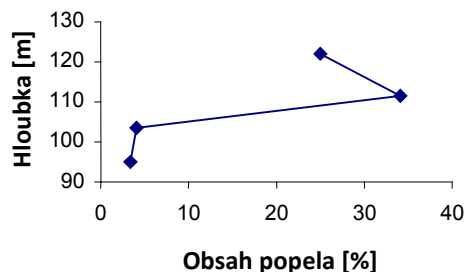
Graf č. 1. Vývoj obsahu Pb s hloubkou.

4.5. Diskuse

Podle průměrného podílu popela ve vzorcích uhlí který je 16,65 %, lze podle klasifikace ECE – UN (Evropská ekonomická komise – Spojené národy) označit toto uhlí jako středně kvalitní (středně popelnaté) (Pešek J. a kol., 2010). Důvod vyšších obsahů popela u vzorků MC3 (34 %) a MC4 (25 %), které jsou petrograficky popsány jako uhlí jílovité xylo-detritické, je nejspíše větší podíl jílové frakce. To může odrážet období většího přínosu materiálu do pánve z okolních zvětrávajících hornin a/nebo zvýšenou vulkanickou činnost v oblasti Českého středohoří a Doupovských hor v době sedimentace. Závislost nespalitelné frakce na obsahu olova a hloubce sloje ukazuje graf č. 2 a 3. Z práce Semíkové H. (2010), která analyzovala uhelné vzorky z mostecké pánve vyplývá, že obsah olova v pánvi s hloubkou klesá (s mírným nárůstem ve spodní části sloje). V práci lze také vidět, že procentuální rozptyl popela bývá velký (3% - 80%) a proto nelze kvůli malému počtu vzorků na základě grafu č. 3. jasně říci, jestli obsah popela s hloubkou klesá či roste.



Graf č. 2. Závislost koncentrace Pb na obsahu popela.



Graf č. 3. Obsah popela v závislosti na hloubce sloje.

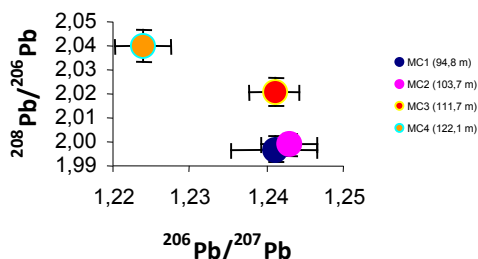
V porovnání s evropskými průměrnými rozsahy koncentrací olova v uhlí, 30 mg/kg až 60 mg/kg (Swaine D. J., 1990), jsou naměřené hodnoty (0,37 mg/kg až 26,7 mg/kg) poměrně malé. Průměrný obsah olova (9 mg/kg) je srovnatelný s průměry naměřenými u hnědého uhlí v České republice, kdy Mihaljevič M. a kol. (2009) udávají hodnoty 8,9 mg/kg (u 35 % studovaných vzorků nepřekračuje obsah Pb hodnotu 5 mg/kg). Pro sokolovskou pánev uvádí Pešek J. a kol. (2005) průměrné hodnoty 43 mg/kg s rozsahem od 0,3 do 88 mg/kg (měřeno na 150 vzorcích). V porovnání s těmito daty jsou naměřené hodnoty z této práce velmi podprůměrné. V tabulce č. 7. lze porovnat tyto hodnoty s jinými koncentracemi olova zjištěných na různých lokalitách České republiky. Nejméně Pb (0,37 mg/kg) bylo naměřeno ve vzorku MC1 (hloubka 94,8 m) s obsahem popela 3,4 %. Největší obsah (26,7 mg/kg) byl naměřen u vzorku MC4 (hloubka 122,1 m) s podílem popela 25%. Vliv na obsah prvků v nespalitelné frakci má i samotné spalování uhlí, kdy dochází k přerozdělení prvků mezi popel, popílek a emise.

Tabulka č. 7. Porovnání obsahů Pb v uhlí na vybraných lokalitách v ČR (Pešek J. a kol., 2005).

Pánev	Rozsah [mg/kg]	Průměr [mg/kg]	Počet vzorků
Severočeská pánev	3-16	9	106
Sokolovská pánev	0,3 - 88	43	150
Jihomoravské pánve	3-69	30	5
Středočeská a západočeská pánve	28-295	151	133
Hornoslezské pánve (Česká strana)	19-266	129	329
Vnitrosudetská pánev	15-9,550	980	7
Podkrkonošská pánev	111-1,700	905	3
Blanická brázda	19-44	32	2
Boskovická brázda	x	27	1
Brandovský relikt	x	1,500	5

Výzkum Bartoňové L. (2006) porovnával distribuci prvků ve dvou elektrárnách (Poříčí, Tisová), společném spalování s odpady (Štětí) a v simultánní jednotce domácího topeniště. Z výsledků vyplývá, že přerozdělení olova je velmi závislé nejen na druhu uhlí, ale i na teplotách a způsobu spalování. Například v jednotce domácího topeniště bylo olovo těžavější u vzorků s menším podílem popela. Ritz M. a kol. (2005) ve své práci popisují rozdělení prvků na základě jejich distribuce mezi plynnými emisemi, ložovým a úletovým popelem. Shrnují zde výsledky různých autorů, ze kterých vyplývá, že při průmyslovém spalování uhlí se Pb nejvíce vyskytuje v úletovém popelu.

Mihaljevič M. a kol. (2009) předpokládají možný vliv na izotopickém složení olova v severočeských pánvích v důsledku snosu materiálu z oblasti severních Čech, hornin moldanubika a terciérních vulkanických produktů. Variské hydrotermální galenity studované z ložisek v Příbrami, Jáchymově, Stříbře a Kutné Hoře vykazují rozpětí hodnot $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od 1,15 do 1,202. Hodnoty z moldanubického plutonu jsou v rozmezí $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ 1,19 až 1,23. Terciérní galenity mají poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ od 1,206 do 1,25. U některých vzorků ze sokolovské pánve může poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ dosahovat hodnot až 1,58. Jedná se však o ojedinělé výskyty, které jsou způsobeny vysokou koncentrací U (až 138 mg/kg). Srovnáme-li tyto hodnoty s průměrným poměrem v zemské svrchní kůře, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,20$ (Novák M., a kol 2003), a hodnotami naměřenými, $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb} = 1,237$, můžeme uvažovat o možném vlivu na izotopickém složení z výše uvedených důvodů. Závislost izotopických poměrů $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ je v grafu č. 4.



Graf č. 4. Závislost izotopických poměrů Pb.

5. ZÁVĚR

Přestože je olovo v uhlí přítomno v relativně malém množství, díky velkým objemům spalovaného uhlí se může společně s dalšími prvky podílet na znečišťování životního prostředí. Studium izotopového poměru $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ v půdách, rašeliništích, letokruzích stromů atd. umožňuje rozlišit zda se jedná o olovo přírodní, nebo antropogenní (spalování uhlí a Pb benzínu). Izotopické poměry olova mohou pomoci i při výzkumu vzniku uhelných pánví. Lze například určit zdrojové oblasti, odkud byl materiál do pánve přinášén, nebo pomocí metody U/Pb a Th/Pb datovat horniny, které jsou starší více jak jeden milion let. Izotopem ^{210}Pb je naopak možné datovat přírodní materiály vzniklé v nedávné geologické minulosti.

Moderní analytické metody umožňují stanovit koncentrace a izotopový poměr olova už při velmi malých koncentracích. Jednou z hojně využívaných metod je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou, která dokáže v krátkém čase změřit celou řadu prvků a jejich izotopů. Tato metoda byla použita pro stanovení obsahů olova a jeho izotopických poměrů v praktické části této bakalářské práce.

Vzorky uhlí byly odebrány z jádra vertikálního vrtu, který byl pořízen v sokolovské pánvi v katastrálním území Lomnice. Koncentrace olova se ve vzorcích pohybuje od 0,37 mg/kg do 26,7 mg/kg s průměrnou hodnotou 9,0 mg/kg. Obsah popela byl stanoven v rozmezí 3,4% až 34% s průměrem 16,65%. Poměr $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ byl naměřen v intervalu 1,224 – 1243 a poměr $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ 1,997 – 2,040.

LITERATURA

- Bartoňová L., 2006. Chování prvků při spalování uhlí – porovnání jejich obsahů v nedopalu, uhlí a popelu. *Chemické Listy*, 100: 798 – 802.
- Bouška V., 1977. *Geochemie uhlí*. Academia, Praha, 208 str.
- Bouška V., Jakeš P., Pačes T., Pokorný J., 1980. *Geochemie*. Academia, Praha, 556 str.
- Díaz-Somoano M., Suárez-Ruiz I., Alonso J. I. G., Encinar J. R., López-Antón M. A., Martínez-Tarazona M. R., 2007. Lead isotope ratios Spanish coals of different characteristics and origin. *International Journal of Coal Geology*, 71: 28 – 36.
- Díaz-Somoano M., Kylander M. E., López-Antón M. A., Suárez-Ruiz I., Martínez-Tarazona M. R., Ferrat M., Kober B., Weiss D. J., 2009. Stable Lead Isotope Compositions In Selected Coals From Around The World And Implications For Present Day Aerosol Source Tracing. *Environmental Science & Technology*, 43: 1078 – 1085.
- Doe B. R., 1970. *Lead Isotopes*. Springer – Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 137 str.
- Dolníček Z., 2005. *Laboratorní metody výzkumu*. Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Palackého, Olomouc, 62 str.
- Gürdal G., 2008. Geochemistry of trace elements in Can coal (Miocene), Canakkale, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 74: 28 – 40.
- Havlena V., 1963. *Geologie uhelných ložisek I*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 342 str.
- Hůnová I., Janoušková S., 2004. *Úvod do problematiky znečištění venkovního ovzduší*. Karolinum, Praha, 144 str.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2011. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.
- Chvátal M., 2005. *Úvod do systematické mineralogie*. Silikátový svaz, Praha, 171 str.
- Jelínek E., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L., Rychlovský P., Ettler V., Rohovec J., Řanda Z., Grygar T., Příkryl R., 2008. *Moderní analytické metody v geologii*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha, 77 str.
- Kachlík V., 2003. *Geologický vývoj území České republiky, Doplněk k publikaci „Příprava hlubinného úložiště radioaktivního odpadu a vyhořelého jaderného paliva*. Správa úložišť radioaktivních odpadů, Praha, 64 str.
- Kamenov G. D., Brenner M., Tucker J. L., 2009. Anthropogenic versus natural control on trace element and Sr-Nd-Pb isotope stratigraphy in peat sediments of southeast Florida (USA), ~ 1 500 AD to present. *Geochimica et Cosmochimica*, 73: 3549 – 3567.

- Komárek M., Ettler V., Chrástný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34: 562 – 577.
- Koplík R., Čurdová E., Mestek O., 1997. Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické Listy*, 91: 38 – 47.
- Košler J., Jelínek E., Pačesová M., 1997. *Základy izotopové geologie a geochronologie, radiogenní izotopy*. Univerzita Karlova, Praha, 113 str.
- Mader P., Čurdová E., 1997. Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. *Chemické Listy*, 91: 227 – 236.
- Makovníková J., Barančíková G., Dlapa P., Dercová K., 2006. Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému. *Chemické Listy*, 100: 424 – 432.
- Mestek O., Koplík R., Fingerová H., Suchánek M., 1999. Validace stanovení olova v živočišných a rostlinných materiálech metodou izotopové zředovací hmotnostní spektrometrie. *Chemické Listy*, 93: 394 – 398.
- Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické Listy*, 98: 123 – 130.
- Mihaljevič M., Ettler V., Strnad L., Šebek O., Vonásek F., Drahotka P., Rohovec J., 2009. Isotopic composition of lead in Czech coals. *International Journal of Coal Geology*, 78: 38 – 46.
- Navrátil T., Rohovec J., 2006. Olovo. Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír*, 85: 518.
- Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P., 1997. *Spektrometrické analytické metody I*. Nakladatelství Karolinum, Praha, 166 str.
- Novák M., Emmanuel S., Vile M. A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder R. K., Vaněček M., Štěpánová M., Břizová E., Hovorka J., 2003. Origin of Lead in Eight Central European Peat Bogs Determined from Isotope Ratios, Strengths, and Operation Times of Regional Pollution Sources. *Environmental Science & Technology*, 37: 437 – 445.
- Novak M., Pacherova P., 2008. Mobility of trace metals in pore waters of two Central European peat bogs. *Science of the Total Environment*, 394: 331 – 337.
- Pauliš P., 2000. *Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech*. Kuttna, Kutná Hora, 112 str.
- Pešek J., Bencko V., Sýkorová I., Vašíček M., Michna O., Martínek K., 2005. Some trace elements in coal of the Czech republic, environment and health protection implications. *Cent. Eur. J. Publ. Health*, 13: 153 – 158.
- Pešek J., Adámek J., Brzobohatý R., Bubík M., Cicha I., Dašková J., Doláková N., Elznic A., Fejfar O., Franců J., Hladilová Š., Holcová K., Honěk J., Hoňková K., Jurková Z., Krásný J., Krejčí O., Kvaček J., Kvaček Z., Macůrek V., Opluštil S., Mikuláš R., Pálenský P., Rojík P., Skupien P., Spudil J., Sýkorová I., Šikula J., Švábenická L., Teodoridis V., Til F., Tomanová – Petrová P., Ulrych J.,

2010. *Terciární pánve a ložiska hnědého uhlí České republiky*. Česká geologická služba, Praha, 438 str.

Ritz M., Jurečka P., Klika Z., Chalupa V., Mohyla D., Štefanidesová V., 2005. Produkty spalování tuhých paliv v malých domácích topeništích, I. spalování hnědého uhlí. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské – Technické univerzity Ostrava, Řada hornicko – geologická*, LI: 55 – 68

Semíková H., 2010. *Studium forem a izotopického složení Pb ve vzorcích uhlí na vybraném profilu z Mostecké pánve*. Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 65 str.

Sia S. G., Abdullah W. H., 2011. Concentration and association of minor and trace elements in Mukah coal from Sarawak, Malaysia, with emphasis on the potentially hazardous trace elements. *International Journal of Coal Geology*, 88: 179 – 193.

Starý J., Kavina P., Vaněček M., Sitenský I., Kotková J., Hodková T., 2009. Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny (stav 2008). *Česká geologická služba – Geofond*, 473 str.

Starý J., Sitenský I., Hodková T., 2011. Surovinové zdroje České republiky, Nerostné suroviny 2011, Statistické údaje do roku 2010. *Česká geologická služba – Geofond*, 242 str.

Swaine D. J., 1990. *Trace Elements in Coal*. Butterworths, London, 278 str.

Vleeschouwer F. D., Fagel N., Cheburkin A., Pazdur A., Sikorski J., Mattielli N., Renson V., Fialkiewicz B., Piotrowska N., Roux G. L., 2009. Anthropogenic impacts in North Poland over the last 1300 years – A record of Pb, Zn, Cu, Ni and S in an ombrotrophic peat bog. *Science of the Total Environment*, 407: 5674 – 5684.

Weiss D., Shotyk W., Kempf O., 1999. Archives of Atmospheric Lead Pollution. *Naturwissenschaften*, 86: 262 – 275.

Zimák J., 2001. *Ložiska nerostných surovin*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 98 str.