

**Univerzita Karlova v Praze  
Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie  
Studijní obor: Ložisková geologie



**Bc. Michal Čurda**

Izotopy olova a olovo 210 v recentních galenitech dolnoslezské pánve

Lead isotopes and 210 lead in recent galenas of the Lower Silesia basin

Diplomová práce

Vedoucí závěrečné práce: Mgr. Viktor Goliáš, Ph.D.

Konzultant: doc. RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D.

Praha, 2014

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze 11. 8. 2014

Podpis:

## ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá izotopickým složením olova a olovem 210 v recentních galenitech z horčících odvalů po těžbě černého uhlí v dolnoslezské pánvi. Studovanými lokalitami byly odvaly v Radvanicích, Markoušovicích a Rybníčku, odkud byly k dispozici vzorky galenitů, uhlí a vypálených hornin.

Pro stanovení izotopového složení byla použita hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou (ICP - MS). Hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  v galenitech byla změřena na gama – spektrometru SILAR a vliv radioaktivity na krystalové mřížky galenitů byl stanoven pomocí modifikovaného Williamson – Hallova grafu, který byl zhotoven z pořízených rentgenometrických dat.

Hodnoty izotopových poměrů v galenitech se pohybovaly pro  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8402$  až  $0,8435$  a pro  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0663$  až  $2,0836$ . Průměrné hodnoty v uhlí byly naměřeny pro  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8312$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0421$ . Na základě těchto izotopových poměrů bylo zjištěno, že při hoření uhlí a následné krystalizaci galenitů z horkých plynů nedochází k izotopové frakcionaci. Hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  se v galenitech pohybovala od  $135 \pm 9$  Bq/g do  $714 \pm 22$  Bq/g. Radioaktivita galenitů způsobuje vznik mikrodeformací v krystalové struktuře, která se projevuje zvýšeným mikronapětím v krystalové mřížce. Míra tohoto napětí je závislá na době, po kterou byly galenity vystaveny radioaktivnímu záření.

## SUMMARY

This thesis deals with the isotopic composition of lead and 210 lead in recent galena from burning heaps after coal mining in the Lower Silesian basin. The studied sites were heaps in Radvanice, Markoušovice and Rybníček, where samples of galena, coal and burnt rocks were available.

For the determination of the isotopic composition was used mass spectrometry with inductively coupled plasma (ICP - MS). Mass  $^{210}\text{Pb}$  activity in galena was measured in a gamma - spectrometer Silar and the effect of radioactivity on galena crystal lattice was determined by the modified Williamson - Hall graph which was made from taken X-ray diffraction data.

The values of isotope ratios in galena ranged for  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8402$  to  $0,8435$  and for  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0663$  to  $2,0836$ . The average values of the coal were measured for  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8312$  and  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0421$ . On the basis of these isotope ratios was found out that during the burning of coal and subsequent galena crystallization from hot gases there is no isotopic fractionation. Mass  $^{210}\text{Pb}$  activity in galena ranged from  $135 \pm 9$  Bq/g to  $714 \pm 22$  Bq/g. Radioactivity of galena causes the developement of micro-deformation in the crystal structure. This micro-deformation is demonstrated by increased micro-strain in the crystal lattice. The level of this strain is dependent on the time for which the galena were exposed to radioactivity.

## OBSAH

|       |   |    |
|-------|---|----|
| 1.    | ÚVOD .....  | 1  |
| 2.    | VÝSKYT URANU A OLOVA V UHELNÝCH PÁNVÍCH .....                                   | 2  |
| 2.1   | Uran v uhelných sedimentech.....  | 2  |
| 2.2   | Olovo v uhelných sedimentech .....  | 4  |
| 3.    | MINERALOGIE A GEOCHEMIE HOŘÍCÍCH HALD PO TĚŽBĚ UHLÍ.....                        | 6  |
| 3.1   | Procesy vedoucí k zahoření uhelných hmot .....                                  | 6  |
| 3.2   | Minerální asociace hořících odvalů .....  | 7  |
| 3.2.1 | Minerály Pb a U z hořících hald od Radvanic, Markoušovic a Rybníčku.....        | 8  |
| 4.    | GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA, HISTORIE A SOUČASNOST STUDOVANÝCH LOKALIT.....      | 10 |
| 4.1   | Dolnoslezská pánev.....   | 10 |
| 4.1.1 | Lokalita Radvanice – Důl Kateřina I.....  | 13 |
| 4.1.2 | Lokalita Markoušovice – Důl Ignác .....   | 16 |
| 4.1.3 | Lokalita Rybníček – Důl Novátor .....   | 18 |
| 4.2   | Podkrkonošská pánev .....   | 20 |
| 4.2.1 | Lokalita Vrchlabí – rudnický obzor.....   | 21 |
| 4.2.2 | Lokalita Suchovršice .....  | 21 |
| 4.3   | Krkonošsko – jizerské krystalinikum .....                                       | 22 |
| 4.3.1 | Lokalita Špindlerův Mlýn – Labská .....   | 23 |
| 4.3.2 | Lokalita Medvědíň.....  | 23 |
| 4.3.3 | Lokalita Horní Malá Úpa – Smrčí .....   | 23 |
| 4.4   | Popis galenitů z hořících odvalů v Radvanicích, Markoušovicích a Rybníčku ..... | 24 |
| 5.    | LABORATORNÍ ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ A POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY.....                  | 26 |
| 5.1   | Hmotnostní spektrometrie.....   | 26 |
| 5.2   | Gama - spektrometrie .....  | 26 |
| 5.2.1 | Stanovení hmotnostní aktivity <sup>210</sup> Pb.....                            | 26 |

|     |   |    |
|-----|---|----|
| 5.3 | Alfa – spektrometrie.....                               | 27 |
| 5.4 | Alfa - autoradiografie.....                             | 27 |
| 5.5 | Prášková rentgenová analýza.....                        | 27 |
| 5.6 | Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS).....        | 29 |
| 6.  | VÝSLEDKY MĚŘENÍ.....                                    | 30 |
| 6.1 | Obsahy Pb, U, Th a popela ve vzorcích.....              | 30 |
| 6.2 | Izotopové složení Pb ve vzorcích.....                   | 33 |
| 6.3 | Hmotnostní aktivita <sup>210</sup> Pb v galenitech..... | 37 |
| 6.4 | Alfa – spektrometrie a autoradiografie.....             | 38 |
| 6.5 | Rentgenometrická analýza vzorků.....                    | 39 |
| 6.6 | Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS).....        | 42 |
| 7.  | DISKUSE.....  | 43 |
| 8.  | ZÁVĚR.....  | 49 |
|     | LITERATURA.....   | 50 |

## Seznam obrázků

- Obr. 1. Tvary U zrudnění v pískovcových sedimentech bohatých na rostlinné zbytky (I) a v prostředí chudém na rostlinné zbytky (II).
- Obr. 2. Vertikální schéma vysokoteplotní redukční asociace s ryzími prvky a sulfidy.
- Obr. 3. Geologická mapa dolnoslezské pánve s vyznačenými lokalitami.
- Obr. 4. Geologický řez dolnoslezskou pávní.
- Obr. 5. Ústí hlavní úpadní jámy Stachanov, 1955.
- Obr. 6. Lokalizace uranového zrudnění na ložisku Stachanov.
- Obr. 7. Sanace odvalu v Radvanicích. Asi kolem roku 1990.
- Obr. 8. Stav lokality Radvanice v roce 2013.
- Obr. 9. Nárysna mapa markoušovicových dolů z 2. poloviny 19. st. zobrazuje řez důlními díly Antonín a Ignác. Jáma Ignác měla hloubku 173,4 m.
- Obr. 10. Sanace hořící haldy v Markoušovicích, 2007.
- Obr. 11. Stav odvalu u Markoušovic v roce 2013.
- Obr. 12. Těžní jáma č. 3 - závod Novátor, 1956.
- Obr. 13. Řez ložiskem Rybníček.
- Obr. 14. Odvaly jámy č. 3 u Rybníčku v roce 1956.
- Obr. 15. Odběr vzorků na haldě u Rybníčku.
- Obr. 16. Kostrovité krystaly galenitu z Radvanic.
- Obr. 17. Krystaly galenitů z Markoušovic.
- Obr. 18. Krystal galenitu z Rybníčku (v kroužku) pokrytý anglesitem.
- Obr. 19. Vliv stínění maticí v jednotlivých celých krystalech galenitů z Radvanic.
- Obr. 20. Syntetický PbS v ampulce z křemenného skla po vyjmutí z pece.
- Obr. 21. Snížení vlivu anizotropie v galenitech za použití modifikovaného Williamson - Hallova grafu: a) normální Williamson - Hallův graf, b) modifikovaný Williamson - Hallův graf.
- Obr. 22. Izotopové složení Pb v měřených vzorcích.
- Obr. 23. Izotopové složení Pb v antraxolitech proložené regresní přímkou.
- Obr. 24.  $\gamma$  - spektrum galenitu z Radvanic.

Obr. 25. Galenity z Radvanic: a) spektrum alfa b) leštěný nábrus galenitů c) snímky ze SEM/EDS d) autoradiografie galenitů.

Obr. 26. Modifikovaný Williamson - Hallův graf, který zobrazuje míru strukturního napětí v galenitech.

Obr. 27. Závislost obsahu Th na obsahu popela v uhlí ve vzorcích z Radvanic, Markoušovic a Rybníčku.

Obr. 28. Izotopové složení uhlí a minerálů z různých lokalit ČR.

Obr. 29. Hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  v galenitech v současnosti a v době jejich předpokládané krystalizace.

### Seznam tabulek

Tab. 1. Radioaktivita uhlí ve vybraných státech světa.

Tab. 2. Izotopické poměry  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  v uhlí z některých států světa.

Tab. 3. Podmínky měření pro XRD analýzy.

Tab. 4. Seznam analyzovaných vzorků.

Tab. 5. Obsahy popela, Pb, U a Th ve vzorcích uhlí, vypálených hornin a antraxolitů.

Tab. 6. Obsahy U a Th ve vzorcích galenitu, cerusitu a pyromorfitu.

Tab. 7. Izotopové složení Pb ve vzorcích.

Tab. 8. Naměřená hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  ve vzorcích galenitů z hořících hald.

Tab. 9. Mřížkové parametry vzorků galenitů a anglesitu.

Tab. 10. Rentgenová prášková data galenitů.

Tab. 11. Výsledky bodových analýz chemického složení (SEM/EDS).

Tab. 12. Mřížkové parametry galenitů a anglesitů z Radvanic, Markoušovic a Rybníčku.

Tab. 13. Porovnání průměrných chemických analýz galenitů z Radvanic.

### Seznam použitých zkratk

cer                      cerusit

EDS                      Energiově Dispersní Spektrometr

FOV                      Field of View (zorné pole)

FWHM                    maximální šířka v polovině výšky difrakční linie



|           |   |
|-----------|---|
| GAF       | označení pro pseudomorfózy po neznámé vysokoteplotní fázi Cd – Ca – S – F |
| gal       | galenit   |
| ICDD      | The International Centre for Diffraction Data                             |
| ICP – QMS | quadrupólová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou          |
| NIST      | Nationale Institute of Standarts and Technology                           |
| PDF       | Powder Diffraction File   |
| pyr       | pyromorfit  |
| SEM       | Skenovací Elektronový Mikroskop   |
| SRM       | Standardní Referenční Materiál  |
| US EPA    | United States Environmental Protection Agency                             |
| VUD       | Východočeské uhelné doly  |
| XRD       | X-ray Diffraction (rentgenová difrakce)                                   |

## PODĚKOVÁNÍ

Nejprve bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Mgr. Viktorovi Goliášovi, Ph.D., za jeho konzultace, čas a pomoc při řešení problémů spojených se vznikem této diplomové práce. Dále děkuji doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi, Ph.D., Marii Fayadové, doc. RNDr. Josefu Ježkovi, CSc., RNDr. Milanu Drábkovi, CSc., Mgr. Zdeňku Matějovi, Ph.D., Mgr. Pavlu Škáchovi, RNDr. Františku Laufkovi, Ph.D., doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. a Bc. Martinu Fantovi, kteří se podíleli na laboratorních přípravách vzorků, jejich analýzách, vyhodnocování dat, nebo přispěli svými znalostmi a zkušenostmi. V neposlední řadě bych rád také poděkoval všem ostatním, kteří poskytli cenné vzorky k analýzám nebo se jakýmkoliv jiným způsobem podíleli na vzniku této diplomové práce, především pak děkuji Mgr. Radku Škodovi, Ph.D., Ing. Lubošovi Harapátovi, Petru Rusovi, Mgr. Jakubovi Plášilovi, Ph.D. a Václavu Jiráskovi.

## 1. ÚVOD

Mezi Krkonošemi a Orlickými horami se nacházejí Jestřebí hory s nejvyšším vrcholem Žaltmanem (+739,1 m n. m.). V této oblasti se přes 400 let dobývalo černé uhlí na více jak dvou stovkách důlních děl (Jirásek 2006). Kromě uhlí zde byly těženy i rudy mědi a uranu, které byly vázány na sedimenty karbonského stáří (Pešek a kol. 2001). Vznikající odvaly kolem dolů tak obsahovaly velké množství nebilančního uhlí, které bylo obohacené o prvky Cu, U, Pb, Cr, Zn, Mo a další. Na některých z odvalů došlo v minulosti k zahoření těchto uhelných hmot a z unikajících plynů vznikaly při procesu desublimace druhově pestré, novotvořené minerální fáze. Jedním z těchto minerálů je i galenit, který je unikátní v tom, že obsahuje kromě neradioaktivních izotopů olova i radioaktivní izotop  $^{210}\text{Pb}$ . Z důvodu relativně krátkého poločasu rozpadu  $^{210}\text{Pb}$  se v čase míra radioaktivity snižuje. Jelikož na většině lokalit je dnes možnost sběru téměř nulová, lze tyto vzorky považovat za vzácné.

Cílem této diplomové práce bylo stanovení izotopických poměrů  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  v galenitech, uhlí a vypálených horninách z odvalů u Radvanic, Markoušovic a Rybníčku a zjistit, zda dochází k případné frakcionaci těchto izotopů během procesu hoření uhelné hmoty a následné krystalizaci galenitů z horkých plynů. Dalším cílem práce bylo určit hmotnostní aktivitu  $^{210}\text{Pb}$  v galenitech a posoudit, zda vlivem rozpadů tohoto radionuklidu, společně s jeho dceřinými produkty ( $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ), nedochází k porušení (metamiktizaci) krystalové mřížky.

## 2. VÝSKYT URANU A OLOVA V UHELNÝCH PÁNVÍCH

K akumulaci těžkých kovů v uhelných pánvích dochází především v době rašelinění a pokračuje až do doby rané diagenese. Mezi nejvýznamnější zdroje patří přínos klastického materiálu do sedimentačního prostoru, cirkulující podzemní vody, hydrotermální roztoky, povrchová voda, atmosférická depozice a ukládání prvků v rostlinách (Swaine 1990). Přestože rostliny mají určitou schopnost nepřijímat toxické prvky, vyskytují-li se v prostředí s vyšší koncentrací daného prvku v půdě, mohou být přijímány a ukládány v listech, dřevu a kůře. V některých rostlinách tak může být až 0,48 % olova a 0,0006 % uranu. I když jsou obsahy v rostlinách většinou nižší, hrají významnou roli. Po dlouhou dobu se totiž odumřelá organická hmota hromadí v rašeliništích a s ní i těžké kovy. Zde se pak vytvářejí tzv. cheláty. Jde o vazby, kdy je centrální atom daného prvku (např. Ge, Cu, U, V, Ni, Co) obklopen organickými molekulami. V některých rašeliništích mohou dosahovat koncentrace těžkých kovů vysokých hodnot. Například v Manningu v USA je až 16 % Zn a Pb a v rašeliništích u Masugusbynu ve Švédsku byly naměřeny koncentrace uranu dosahující až 3,1 % (Bouška 1977). V uhlí se vyskytuje celá řada prvků. Tyto prvky lze rozdělit na základě jejich koncentrace do tří skupin. První skupinu tvoří hlavní prvky, které mají koncentrace v uhlí nad 1 000 mg/kg, druhou skupinu tvoří prvky vedlejší s koncentracemi mezi 100 až 1 000 mg/kg. Ve třetí skupině jsou pak stopové prvky s koncentracemi pod 100 mg/kg (Vejahati a kol. 2010).

Z mineralogického hlediska jsou uhelné hmoty relativně chudé, jen v některých regionech se vyskytují zajímavé a bohaté minerální asociace. Většinou se jedná o různé jílové a křemičité minerální fáze, sulfidy a karbonáty. V České republice je po mineralogické stránce nejbohatší Kladenský revír. Nacházela se zde celá řada nerostů: galenit, sfalerit, pyrhotin, millerit, pyrit, markazit, chalkopyrit, arzenopyrit, linnéit, opál, siderit, ankerit, dolomit, kalcit, nakrit, baryt, whewellit a další (Bouška 1977). Další významnou oblastí je dolnoslezská pánev, kde se také vyskytovaly na minerály bohaté uhelné polohy.

### 2.1 Uran v uhelných sedimentech

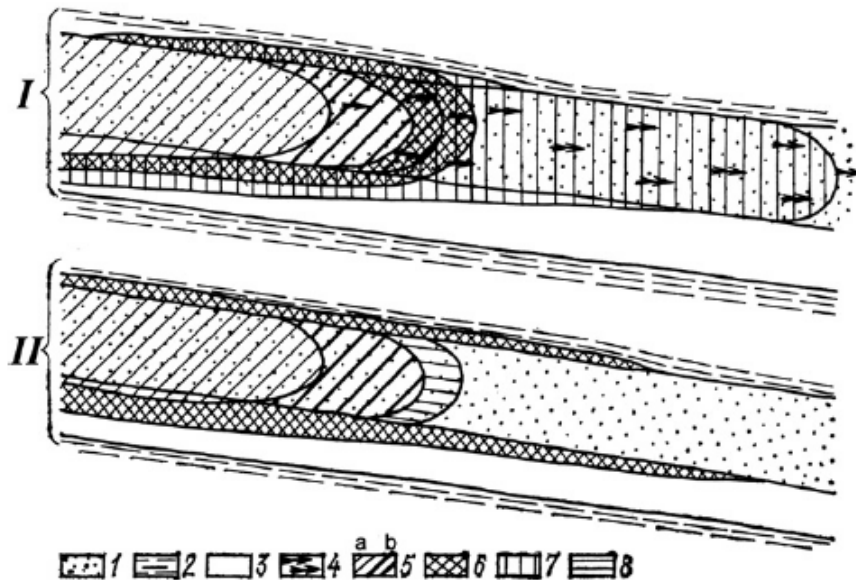
Jedním z hlavních zdrojů uranu v uhlí jsou cirkulující podzemní vody. Z nich se procesem sorpce váže na organickou hmotu a vytváří organometalické komplexy nebo fyzikální vazby. Sorpce je neefektivnější v kyselém prostředí s pH mezi 2,5 – 6,5, kdy se uran v roztoku vyskytuje v kationtové formě  $UO^{+2}_2$ , nebo  $UO_2OH^+$ . V alkaličtějším prostředí vystupuje jako komplexní aniont. Proces sorpce se s postupem diagenese a prouhelňování organické hmoty mění. V počátečních fázích rašelinění je sorpce největší, poté začíná postupně klesat až do období hnědouhelného stadia, kde se tato schopnost téměř vytrácí (Kříbek 1981).

Druhým procesem, který hraje významnou roli při akumulaci uranu, je redukce  $U^{VI}$  na  $U^{IV}$ , kdy dojde k snížení jeho rozpustnosti v roztocích. Schopnost redukce mají některé organické komplexy, nebo určité druhy bakterií (Kříbek 1981). Pokud je obsah uranu v roztoku větší než sorpční schopnost organické hmoty, vznikají jeho vlastní minerály. Jedná se především o uraninit, coffinit, karnotit, autunit, metaautunit, meta'ujamunit, metauranocirit, torbernit, metatorbernit, zeunerit a metazeunerit (Bouška 1977).

Seredin a Finkelman (2008) rozdělují sedimentární ložiska uranu podle genetického vzniku na infiltrační a exfiltrační.

*Infiltrační typ* ložisek můžeme rozdělit do dvou kategorií. První skupinu tvoří ložiska syngenetická a diagenetická. Sem patří například některá malá U ložiska v Rusku a v České republice. Pro tyto typy je charakteristické uložení zrudnění v okrajových částech pánve a vazba U na organickou hmotu.

Druhou skupinou jsou epigenetická infiltrační ložiska, která jsou celosvětově rozšířenější. Jsou známa ložiska různého stáří od paleozoika až do kenozoika, přičemž na uran bohatší bývají zpravidla druhohorní a třetihorní lignitová a hnědá uhlí. Tento typ ložisek se vyskytuje nejčastěji v okrajových zónách pánve, kde cirkulovaly podzemní roztoky bohaté na uran a kyslík. Zrudnění je většinou páskované a nachází se na kontaktu uhelných poloh a oxidovaných pískovců. Mezi klasické patří tzv. ložiska rollového typu, která mají tvar „rohliku“ či „půlměsíce“ (Obr. 1.) a zrudnění je zde často



Obr. 1. Tvary U zrudnění v pískovcových sedimentech bohatých na rostlinné zbytky (I) a v prostředí chudém na rostlinné zbytky (II) (zdroj: Seredin a Finkelman 2008).

Legenda: 1 – písek, 2 – prachovce, 3 – uhlí, 4 – rostlinné zbytky, 5 – limonitizované polohy, 6 – uranové zrudnění, 7 – pyritizované zóny, 8 – vybělené horniny

zonální. V oxidované zóně se nachází většinou vysoce popelnaté uhlí obohacené o Fe – hydroxidy, které leží pod limonitizovanými pískovci. V této zóně se uran vyskytuje jako šestmocný a váže se na organickou hmotu. Na některých ložiscích je vázán i na arzenáty, vanadáty, fosfáty a karbonáty. Za oxidovanou zónou leží oblast s bohatě vyvinutou uranovou mineralizací. Ta je tvořena z pyritizovaného uhlí s pestrá epigenetická mineralizací. Uran se zde vyskytuje ve formě  $U^{IV}$  a tvoří oxidy (smolinec) a silikáty (coffinit). Zóna před čelem oxidačně – redukční fronty bývá na uran chudší. Aby vůbec došlo k vytvoření rudní akumulace je zapotřebí, aby cirkulující podzemní vody byly obohacené o uran z okolních hornin. Cirkulace vod v pánvi musí také probíhat dostatečně dlouho. Nezanedbatelným faktorem při vzniku ložisek jsou i klimatické podmínky. Bylo zjištěno, že pro vznik uranového zrudnění v sedimentárních formacích jsou nejpříznivější dlouhodobě suchá a teplá období (Seredin a Finkelman 2008).

*Exfiltrační typ.* Při vzniku těchto ložisek hraje hlavní roli průsak uranem bohatých pramenů z podloží do rašelinišť nebo sedimentárních poloh bohatých na organickou hmotu. Tyto prameny se obohacují o uran přímým kontaktem s uranovou mineralizací z okolních hornin pánve. K obohacení vod dochází i v oblastech se zvýšenou vulkanickou aktivitou. Pro proudění vod je důležitá distribuce systémů zlomů a puklin, podél kterých tyto radioaktivní vody vyvěrají. Jako příklad lze uvést prameny ve Švédsku, které dotují rašeliniště vodou s obsahem 700 mg/l až 1 800 mg/l uranu (Seredin a Finkelman 2008).

Koncentrace uranu v uhelných pánvích jsou napříč světem velmi variabilní. Swaine (1990) uvádí rozmezí mezi 0,5 – 10 mg/kg s průměrem okolo 2 mg/kg. Nověji studovali clarkové hodnoty stopových

prvků Ketris a Yudovich (2009). Pro uran uvádí hodnoty 2,4 mg/kg, přičemž hnědá uhlí obsahují  $2,9 \pm 0,3$  mg/kg U a černá uhlí  $1,9 \pm 0,1$  mg/kg U. Jsou však oblasti, kde je obsah mnohonásobně vyšší a je často i ekonomicky významný. Asi nejbohatším regionem na uranová ložiska, která jsou vázána na uhelné sloje, je střední Asie. Zde se vyskytují ložiska se zásobami až 60 000 t U (ložisko Nizhneillisk). Mezi další významné oblasti patří Rusko, USA, Čína, ale i Francie, Česká republika a další. Zde se obsahy pohybují většinou od několika set až po tisíce mg/kg U (Seredin a Finkelman 2008).

Hlavním zdrojem radioaktivity v uhlí jsou  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  a jejich rozpadové produkty. Významně se na celkové aktivitě podílí i  $^{40}\text{K}$ . Uran je v přírodě zastoupen třemi izotopy. Jsou to  $^{238}\text{U}$ , který tvoří 99,275 % hmoty uranu,  $^{235}\text{U}$  se zastoupením 0,720 % a  $^{234}\text{U}$  s 0,005 % (Doe 1970; Komárek a kol. 2008). Uran, ale i thorium, ovlivňují okolní organickou hmotu v uhlí tzv. radiační metamorfózou. Ta způsobuje destrukci organické hmoty v okolí minerálních zrn především vlivem alfa záření a oxidačními účinky radiogenního kyslíku (Dubanský a kol. 1987; Kříbek 1981).

Celosvětově se aktivita uhlí pohybuje mezi 12 – 24 Bq/kg  $^{238}\text{U}$  a 12 – 17 Bq/kg  $^{232}\text{Th}$ . Průměrné hodnoty jsou pro  $^{238}\text{U}$  20 Bq/g a  $^{232}\text{Th}$  20 Bq/g. Průměrná aktivita  $^{40}\text{K}$  je 50 Bq/g (Flues a kol. 2006). Některá uhlí ale obsahují mnohonásobně vyšší množství přírodních radionuklidů. Například uhlí z provincie Zheijang v severovýchodní Číně má aktivitu až 3 000 Bq/kg (Yang 2007). Hodnoty z některých zemí světa jsou uvedeny v Tab. 1. Jedním z problémů při spalování uhlí je právě koncentrace radionuklidů v popelu. Průměrné hodnoty jsou zde až 10x vyšší než v uhlí (265 Bq/g  $^{40}\text{K}$ , 200 Bq/g  $^{238}\text{U}$ , 240 Bq/g  $^{226}\text{Ra}$ , 930 Bq/g  $^{210}\text{Pb}$  a 70 Bq/g  $^{232}\text{Th}$ ). Další problém nastává hlavně u  $^{210}\text{Pb}$ , které se dostává jako jeden z mála radionuklidů při spalování uhlí podstatněji do plynné fáze (Flues a kol. 2006).

Tab. 1. Radioaktivita uhlí ve vybraných státech světa (upraveno podle Shpirta a Punanova 2014).

| Lokalita                        | Radioaktivita   |          |                  |          |                   |           |
|---------------------------------|-----------------|----------|------------------|----------|-------------------|-----------|
|                                 | $^{40}\text{K}$ |          | $^{238}\text{U}$ |          | $^{232}\text{Th}$ |           |
|                                 | [Bq/kg]         |          | [Bq/kg]          |          | [Bq/kg]           |           |
|                                 | Průměr          | Rozsah   | Průměr           | Rozsah   | Průměr            | Rozsah    |
| Ve všech pánvích po celém světě | 50              | 37 - 440 | 20               | 15 - 250 | 20                | < 7 - 110 |
| Bývalé SSSR                     | 120             | -        | 28               | -        | 25                | -         |
| Spojené státy americké          | 52              | 1 - 710  | 18               | 1 - 540  | 21                | 2 - 320   |
| Čína                            | 30              | -        | 7                | -        | 16                | -         |
| Velká Británie                  | 166             | 55 - 314 | 14,2             | 7,8 - 30 | 12,6              | 7 - 19,2  |

## 2.2 Olovo v uhelných sedimentech

Hlavní proces akumulace Pb probíhá v rašeliništích a v počátcích diagenese organické hmoty. Zdrojem olova může být nekromasa, okolní horninové prostředí, hydrotermální roztoky nebo atmosférická depozice. Olovo se může v uhlí vázat na organickou hmotu nebo zastupuje různé prvky ve strukturách minerálů, jako například Fe v pyritu (Mihaljevič a kol. 2009) a Mg v dolomitu (Sia a Abdullah 2011). Z krystalochemického hlediska lze ovšem o vstupu Pb do struktury pyritu silně pochybovat. Z vlastních minerálů olova se v uhlí nejčastěji vyskytuje galenit, clausthalit, anglesit a cerusit.

Průměrné celosvětové obsahy olova v uhlí se pohybují v rozmezí od 2 mg/kg do 80 mg/kg. Tato hodnota je ale v některých uhelných sedimentech značně překročena a obsahy se zde pohybují i nad 900 mg/kg (Swaine 1990). Mezi oblasti s nízkým průměrným obsahem olova v uhlí patří například Austrálie, Nový Zéland, Severní Amerika, kde hodnoty většinou nepřekračují 10 mg/kg. Vyšší průměrné obsahy, mezi 10 mg/kg až 100 mg/kg, mají uhelné hmoty například z Portugalska, Rumunska a České republiky. Hodnotu 100 mg/kg pak v průměru překračují nejčastěji čínská uhlí nebo některá španělská a peruánská (Díaz-Somoano a kol. 2009). Ketris a Yudovich (2009) udávají clarkové obsahy olova v hnědém uhlí  $6,6 \pm 0,4$  mg/kg a v černém uhlí  $9,0 \pm 0,7$  mg/kg. Průměr pro všechny typy sedimentárních horniny je 12 mg/kg olova.

Olovo má celou řadu izotopů. Pro studium přírodních materiálů jsou nejvíce významné stabilní izotopy  $^{204}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  a nestabilní izotop  $^{210}\text{Pb}$  s poločasem rozpadu 22,26 let. Tyto izotopy se využívají především v geochronologii, nebo geochemii při výzkumu různých geologických rezervoárů, či antropogenních kontaminacích (Doe 1970; Komárek a kol. 2008). Ostatní nestabilní izotopy olova mají příliš krátké poločasy rozpadu, které jsou řádově v hodinách až minutách. Jelikož jsou izotopy  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}$  koncovými produkty rozpadových řad  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  a  $^{232}\text{Th}$ , jejich zastoupení se v geologickém vývoji Země mění na rozdíl od izotopu  $^{204}\text{Pb}$ , který není radiogenní a jeho obsah je tedy v geologickém čase stále stejný. Využívá se proto k normalizaci množství ostatních izotopů (Košler J. a kol., 1997). V přírodě je z těchto stabilních izotopů zastoupeno  $^{208}\text{Pb}$  52,4 %,  $^{206}\text{Pb}$  24,1 %,  $^{207}\text{Pb}$  22,1 % a  $^{204}\text{Pb}$  1,4 %. V geochemii se často používá poměrů  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Poměr  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  je spíše závislý na obsahu U/Th a poměr  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  je spíše závislý na časovém vývoji. Tyto poměry ale mohou být ovlivněny různými faktory. Nejčastěji jde o narušení uzavřeného systému a kontaminaci Pb z jiného zdroje (Díaz-Somoano a kol. 2007). Průměrné izotopické poměry Pb v uhlí většinou odpovídají i průměrným hodnotám pro kontinentální kůru, které jsou  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8196$  až  $0,8403$  (Komárek a kol. 2008). Některé hodnoty izotopových poměrů z různých států světa jsou uvedeny v Tab. 2.

Tab. 2. Izotopické poměry  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  v uhlí z některých států světa (zdroj: Díaz-Somoano a kol. 2007, upraveno).

| Lokalita            | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ |
|---------------------|-----------------------------------|
| Severní Čína        | 0,8403 - 0,8620                   |
| Skotsko             | 0,8403 - 0,8620                   |
| Rusko               | 0,8264 - 0,8333                   |
| Velká Británie      | 0,8403 - 0,8547                   |
| Irsko               | 0,8474                            |
| Polsko              | 0,8474                            |
| Švýcarsko           | 0,8403 - 0,8547                   |
| Nizozemsko a Belgie | 0,8547                            |

### 3. MINERALOGIE A GEOCHEMIE HOŘÍCÍCH HALD PO TĚŽBĚ UHLÍ

#### 3.1 Procesy vedoucí k zahoření uhelných hmot

K zahoření uhlí může dojít jak v dolech, tak na povrchu v lomech a na haldách. Příčiny vedoucí k záparu uhelných hmot můžeme rozdělit v zásadě do dvou hlavních skupiny. V prvním případě může dojít k vznícení přímou vinou člověka, kdy ať už úmyslně či neúmyslně, způsobí svou činností požár, jak tomu bylo například na haldě v Markoušovicích. Ve druhém případě může dojít k samovolnému zahoření, ke kterému dojde tehdy, nastanou-li vhodné fyzikálně – chemické podmínky uvnitř odvalu.

Osner a kol. (2002) popisují proces samovolného zahoření na odvalech jako několikastupňovou oxidační reakci, kterou lze rozdělit do několika hlavních stádií na základě jejího časového vývoje. Nejdříve dochází k pomalému nárůstu teploty uvnitř odvalu, obvykle o 10 °C až 20 °C. Následně se začne rychlost zvyšovat až po tzv. kritickou mez, kdy je teplota uhlí okolo 40 °C až 60 °C. Tyto dvě fáze, označované jako inkubační stádium, mohou trvat i několik měsíců. V tuto dobu je možné ještě různými prostředky zabránit vznícení haldy. Dojde-li ale k překročení kritické teploty, která je okolo 60 °C, rychlost se začne nekontrolovatelně zvyšovat až do bodu, kdy se uhelná hmota vznítí. Tyto procesy oxidace neprobíhají na povrchu celého objemu uhlí, ale v mikroskopických centrech. Těch může být na 1 g uhlí  $10^6$  až  $10^9$ . Mao a kol. (2013) simulovali podmínky pro samovznícení uhlí v experimentálních pecích za přístupu kyslíku. Zjistili, že po 30 dnech se samovolný nárůst teploty zvýšil z 0,4 °C na 2,5 °C a rostla i celková spotřeba O<sub>2</sub> v systému. Při překročení teploty 60 °C došlo procesem zplyňování uhelné hmoty k významné produkci CO a CO<sub>2</sub>. K samovznícení došlo po 39 dnech. Pro černé uhlí je udávána teplota samovznícení okolo 350 °C (Krishnaswamy a kol. 1996). Hlavním energetickým zdrojem tepla uvnitř haldy je rozklad fosilní organické hmoty, oxidace pyritu a markazitu a vlhkost, která urychluje oxidační procesy (Tvrđý a Sejkora 1999). Mezi významné faktory ovlivňující samovznícení uhelné hmoty lze podle Osnera a kol. (2002) především zařadit:

1. *Přísun energie*, která se pak uvnitř odvalu akumuluje. Jejimi zdroji jsou:
  - a) sluneční záření
  - b) smáčecí teplo dešťové vody
  - c) adsorbční teplo vodní páry (uhlí se může tímto procesem ohřát až na 100 °C)
  - d) teplo chemických reakcí (např. oxidace síry, hydratační teplo, atd.)
  - e) chemická energie ionizovaného kyslíku
  - f) mechanická energie vzniklá při rozpadu uhelných agregátů
2. *Intenzita oxidačního procesu*, kterou ovlivňuje:
  - a) aktivita konkrétního uhlí ke kyslíku
  - b) velikost povrchu uhelné hmoty
  - c) fyzikálně – chemické podmínky v haldě
  - d) rychlost oxidačního procesu
3. *Velikost systému*. Ve větších objemech nedochází k tak velkým ztrátám tepla, tudíž jsou náchylnější na samovznícení.
4. *Geometrický tvar systému*. Se zvyšující se výškou haldy se nebezpečí samovznícení zvyšuje.
5. *Izolace systému*. Jedná se především o míru zhutnění materiálu.
6. *Klimatické podmínky*. Ovlivňují teplotu, úhrn srážek a vlhkost.



V místech, kde v haldě není dostatek kyslíku, nastávají při záparu procesy redukční. Za teplot nad 350 °C dochází k tepelnému rozkladu uhelné hmoty (karbonizaci). Tím vzniká z černého uhlí koks a uvolňují se do ovzduší plyny, které obsahují vodík, oxid uhelnatý, dusík, metan, kyanovodík a další (Tvrđý a Sejkora 1999).

Na závěr je nutné dodat, že tyto výše popsané procesy nejsou ještě v dnešní době zcela objasněny a v zásadě platí jen pro povrchové haldy. V dolech totiž panují jiné fyzikálně – chemické podmínky.

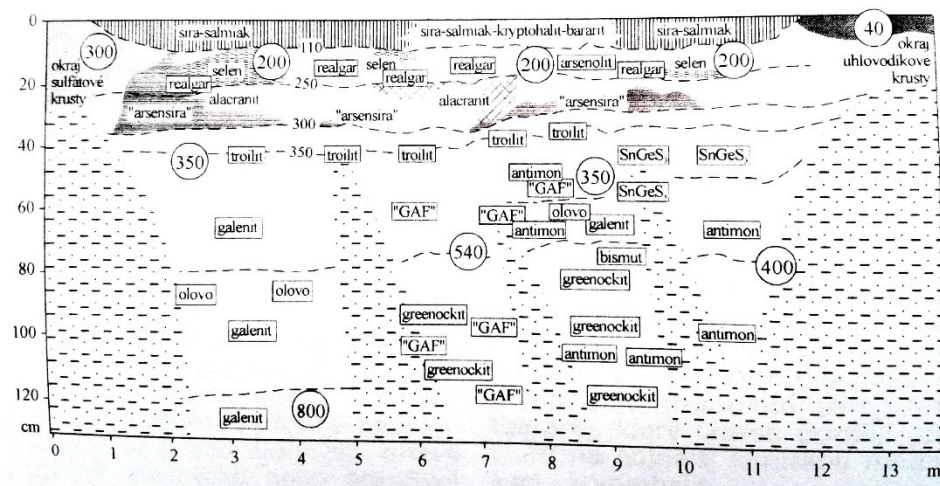
### 3.2 Minerální asociace hořících odvalů

Na hořících haldách se lze setkat s celou řadou minerálů, které jsou buď primární, sekundární nebo novotvořené. Mezi primární patří minerály, které jsou součástí hlušínového materiálu a byly na haldy deponovány během období těžby. Vlivem zvětrávání pak z těchto primárních minerálů vznikají minerály sekundární. Asi nejzajímavějšími jsou novotvořené „recentní“ fáze, které vznikají v případě, že dojde k zahoření haldy. I když tyto fáze nelze nověji označovat jako nové minerální druhy, některé byly v minulosti pojmenovány a mezi minerály zařazeny.

Vznik novotvořených fází probíhá na hořících haldách procesem přímé krystalizace z taveniny nebo z plynů. Během hoření uhelné hmoty se dostává do unikajících plynů celá řada chemických látek. Tyto obohacené plyny pak stoupají volnými prostory k povrchu haldy. Při poklesu teploty pak dochází desublimací ke vzniku nových minerálních fází. Uvolněné látky také mohou dále interagovat s okolním materiálem různými fyzikálně – chemickými procesy (Tvrđý a Sejkora 1999).

Jednou z nejznámější a mineralogicky nejbohatší lokalitou je halda Dolu Kateřina v Radvanicích. Zde bylo nalezeno více jak 65 minerálních fází, z toho 15 úplně nových, v přírodě doposud nepopsaných (Sejkora a kol. 1998b). Jedním z důvodů, proč je tato lokalita tak mineralogicky bohatá, je relativně velké obohacení uhelné hmoty o prvky jako Mo, V, Te, Ni, Ge, U, Cu, Pb, Zn, atd (Sejkora a kol. 1998a). V pracích Tvrđého a Sejkory (1999) a Sejkory a Tvrđého (1999) jsou popisovány z Radvanického odvalu tyto minerální asociace:

1. *Vysokoteplotní oxidační asociace.* Tato sulfátová asociace nevykazuje žádnou minerální zonalitu a je pro ni typický vysoký nárůst teploty s hloubkou. Už 10 – 40 cm pod povrchem byly naměřeny teploty do 450 °C. Pro tuto asociaci jsou charakteristické produkty přímých sublimátů s produkty druhotných reakcí s haldovým materiálem. Objevují se zde fáze jako například alunogen, čermikit, kamenec draselný, godovikovit, millosevichit a další.
2. *Vysokoteplotní redukční asociace.* V hloubkách do 15 cm se při teplotách kolem 110 až 120 °C vyskytuje ryzí síra, salmiak, cryptohalit a bararit. Do hloubky 40 cm teplota roste až na hranici 300 °C. Zde se vyskytují především minerály arsenu a selenu. Ryzí olovo a galenit společně s fázemi „GAF“ (označení pro pseudomorfózy po neznámé vysokoteplotní fázi Cd – Ca – S - F), Sn-Ge, Pb-Sn a bismutem bohatý antimon byly nalezeny 80 cm pod povrchem, kde teploty dosahují 540 °C. Největší hloubka, kam až byl proveden výzkum, byla zóna 140 cm pod povrchem haldy. Zde teploty dosahovaly až 800 °C. Nacházely se zde krystaly galenitu, „GAF“, greenockitu, fáze Sb-Bi a bismutem bohatý antimon. Schéma vertikálního řezu haldou s vysokoteplotní oxidační asociací s ryzími prvky a sulfidy je zobrazeno na Obr. 2.
3. *Uhlovodíková asociace.* Je tvořena až 30 cm tlustými kůrami kondenzovaných amorfních uhlovodíků. K tomu dochází při suché destilaci za teplot do 100 °C (jinak uhlovodíky shoří). Kromě těchto amorfních fází zde byly objeveny minerály salmiak, mascagnin, kratochvílit, kladnoit a ryzí síra.
4. *Ostatní asociace.* Jedná se především o jednodušší výše uvedené asociace, například: salmiak - síra, salmiak - mascagnin - síra - kratochvílit atd.



Obr. 2. Vertikální schéma vysokoteplotní redukční asociace s ryzími prvky a sulfidy. Šrafami je vyznačeno plošné rozšíření minerálních fází, v kroužku jsou naměřené teploty ve °C (zdroj: Tvrdý a Sejkora 2000).

Procesy, jako jsou krystalizace pevných fází přímou cestou z plynné fáze, které probíhají uvnitř hořících hald, jsou velmi podobné procesům z fumarol, které se vyskytují ve vulkanicky aktivních oblastech, kde jsou unikající plyny obohaceny o těžké kovy a v přípoверхových vrstvách dochází k jejich krystalizaci v podobě ryzích kovů a minerálů. Přispívají tak k poznání o teplotních, chemických a fyzikálních podmínkách, za jakých tyto pevné fáze vznikají. Příkladem může být kráter Fossa a vulkán Island v Itálii (Garavelli a kol. 1997; Cheynet a kol. 2000).

### 3.2.1 Minerály Pb a U z hořících hald od Radvanic, Markoušovic a Rybníčku

*Galenit*. Patří k nejhodnějším a i sběratelsky nejatraktivnějším minerálům z hořících hald v dolnoslezské pánvi. Nacházel se v Radvanicích, Markoušovicích i u Rybníčku. V pracích Sejkory a kol. (1998b), Sejkory a Tvrdého (1999) a Tvrdého a Sejkory (2000) jsou velmi dobře popsány nálezy galenitu na haldě v Radvanicích. Nacházely se zde krystaly o velikosti od desetin milimetru až po několik centimetrů v hloubkách mezi 60 cm až 120 cm pod povrchem, kde vytvářely nejčastěji kůry narostlé na vypálené horniny nebo volné krystaly. S hloubkou výskytu v zásadě velikost krystalů rostla. Krystaly galenitu jsou často kostrovité, což indikuje jejich rychlou krystalizaci přímo z horkých plynů za teplot do 800 °C, které byly bohaté na CO<sub>2</sub> (až 2 %) a metan. Galenit se zde vyskytoval v asociaci s ryzím olovem, anglesitem a mikroskopickým greenockitem. Kromě těchto kostrovitých krystalů se zde nalézaly i galenity s hexaedrickými tvary. Výskyt galenitu na haldě u Markoušovic byl vzácnější. Pauliš a Kopecký (2010) popisují nálezy až 2 mm jak hexaedrických, tak kostrovitých krystalů narůstající na vypálené horniny v hloubkách okolo 50 cm. Krystaly byly lesklé, často s modravými náběhovými barvami.

*Anglesit* je popisován z haldy v Radvanicích, kde vytvářel práškovité povlaky cihlově červené barvy. Tuto barvu měl minerál v podmínkách vysokých teplot, které panovaly uvnitř haldy. Po ochlazení se barva anglesitu měnila na žlutou. Vznik je předpokládán stejně jako u galenitu desublimací z horkých plynů. Anglesit se zde vyskytuje v asociaci s galenitem, greenockitem a sulfáty. Někdy vytvářel i pseudomorfózy po kostrovitých krystalech galenitu (Sejkora a kol. 1998b). Tyto pseudomorfózy společně s kůrami anglesitu jsou popisovány i Kříbkem a kol. (2008) z haldy u Rybníčku.

*Ryzí olovo*. Bylo velmi vzácně nalézáno v Radvanicích (Sejkora a kol. 1998b). Vyskytovalo se zde v podobě heterogenních inkluzí v galenitu, nebo tvořilo až 2 cm polokulovité agregáty na vypálených

horninách v hloubkách okolo 50 cm. V době hoření haldy bylo možné nalézt i tekuté olovo, což indikovalo teploty vyšší než 320 °C. Čistota agregátů olova je velmi vysoká, obsah Pb se pohybuje mezi 97 % - 99 %. Příměsí tvoří selen a antimon (Sejkora a kol. 1998b).

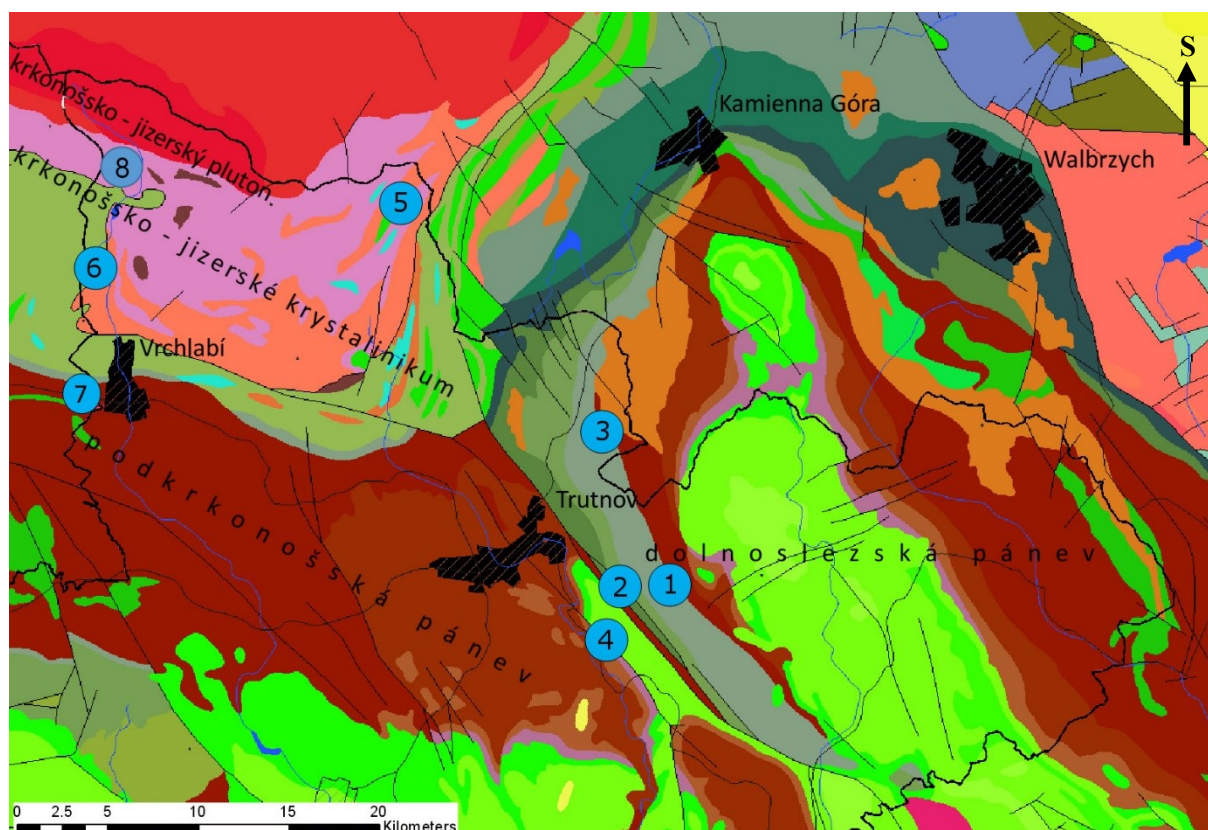
*Uranové minerály* nalezené na lokalitách Radvanice, Markoušovice a Rybníčku shrnuje Pauliš a kol. (2007). Na dnes již aplanované haldě Dolu Kateřina v Radvanicích popisuje nálezy coffinitu, sklodowskitu, soddyitu, uraninitu a uranových černí. Mezi ještě existující lokality patří halda Dolu Ignác v Markoušovicích a halda Dolu Novátor u obce Rybníček. Zde se dají najít vzorky uraninitu a uranových černí.

Z ostatních nálezů minerálů a minerálních fází z haldy u Radvanic patří mezi nejzajímavější alacranit, antimon, auripigment, bararit, bismutinit, cryptohalit, greenockit, kratochvílit, letovicit, molybdit, realgar, selen, tugarinovit, fáze Se-S („selensíra“), amorfni  $As_2S_3$  („arsensíra“) a hydratované oxidy molybdenu („molybdenové modře“) a další (Žáček a Ondruš 1997; Sejkora a Tvrdý 1999; Tvrdý a Sejkora 2000). Z Markoušovic jsou popisovány nálezy alunogenu, bassanitu, hematitu, kamence draselného, salmiaku, síry a čermíkitu (Jirásek a kol. 2008; Pauliš a Kopecký 2010).

Při srovnání zahraniční literatury zjistíme, že jiné lokality vyskytující se ve světě nemívají tak pestrou mineralogickou asociaci jako haldy na našem území. Proto jsou často zkoumány spíše z pohledu dopadu na životní prostředí, kdy při procesu hoření uhlí uniká do ovzduší celá řada plynů. Mezi nimi jsou takové, které patří mezi skleníkové jako  $CO_2$ , CO,  $CH_4$ , anebo obsahují organické sloučeniny a toxické prvky. Mezi tyto prvky lze zařadit podle Americké agentury pro ochranu životního prostředí (US EPA) As, Be, Cd, Cl, Co, Cr, F, Hg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Th, U a další (Gürdal 2008; Sia a Abdullah 2011). Nebezpečnost pak závisí na celkové koncentraci daného prvku v unikajících plynech a jeho biologické dostupnosti (Swaine 1990). Pokud jsou koncentrace toxických prvků vysoké, mohou lidem v postižených oblastech způsobovat vážné zdravotní komplikace (Finkelman 2004; Ribeiro a kol. 2010).

#### 4. GEOLOGICKÁ CHARAKTERISTIKA, HISTORIE A SOUČASNOST STUDOVANÝCH LOKALIT

V této kapitole jsou podány základní informace o geologických charakteristikách studovaných oblastí, za kterými vždy následuje podrobnější popis jednotlivých lokalit. Mezi hlavní studované lokality patří tři v minulosti zahořelé odvaly po těžbě černého uhlí u Radvanic, Markoušovic a Rybníčku, které náležejí do dolnoslezské pánve. Ostatní lokality, které sloužily pro porovnání výsledků, byly Suchovršice, Vrchlabí – rudnický obzor z podkrkonošské pánve a Medvědin, Špindlerův Mlýn - Labská, Horní Malá Úpa – Smrčí z přiléhajícího krkonošsko – jizerského krystalinika (Obr. 3.).



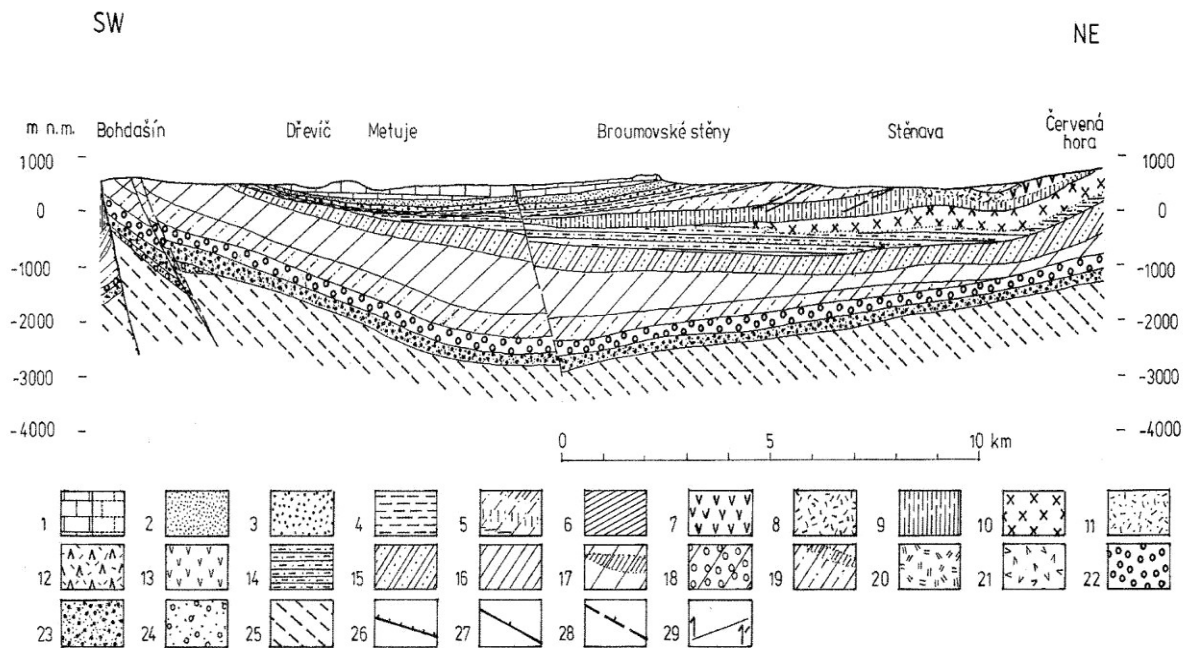
Obr. 3. Geologická mapa dolnoslezské pánve s vyznačenými lokalitami: 1 - Radvanice, 2 - Markoušovice, 3 - Rybníček, 4 - Suchovršice, 5 - Horní Malá Úpa - Smrčí, 6 - Špindlerův Mlýn - Labská, 7 - Vrchlabí - rudnický obzor, 8 - Medvědin.

##### 4.1 Dolnoslezská pánev

Dolnoslezská, nebo také vnítrousudetská či žacléřsko-svatoňovická pánev, patří mezi svrchnopaleozoické limnické pánve, které se často označují jako mezihorské (obrázek č. 4). V době jejich vzniku se Český masív nacházel zhruba mezi 4 – 6° severní šířky, což značně ovlivňovalo charakter podnebí. Uhelné sloje zde vznikaly převážně v období karbonu, kdy bylo celkově vlhčí klima. Naproti tomu v permu došlo k aridizaci, ubývání močálů a uhelné polohy se již netvořily (Pešek a kol. 2001; Košťák a kol. 2011).

Z celkové rozlohy dolnoslezské pánve, která je asi 1 800 km<sup>2</sup>, zasahuje na naše území jen její jedna třetina v okolí Žacléře a v Broumovském výběžku, větší část se nachází na Polském území. Její vznik je spjat s tektonickými poklesy podél zlomů v oslabené zóně zemské kůry. Tyto tektonické procesy byly podmíněny především variskou orogenezí. Sedimentace v pánvi započala v Polské části ve spodním

karbonu (tournai) a na naše území se sedimentační prostor rozšířil až o něco později (visé). Na začátku visé dochází k mořské transgresi a celý prostor je zaplaven. Ale už koncem tohoto období moře ustupuje a nastává ryze kontinentální sedimentace, která pokračuje (s několika hiáty) během karbonu, přes perm až do středního triasu (Obr. 4). Společně s výskytem v podkrkonošské pánvi se jedná o jediné dochované triasové uloženiny na našem území. Časově široký vývoj dělá z vnitosudetské pánve nejlépe zachovaný celek svrchnopaleozoické sedimentace v českém masívu a lze zde dobře pozorovat pozdně variské procesy (Pešek a kol. 2001; Chlupáč a kol. 2011). V České části pánve dosahují sedimenty mocností 3 000 až 3 500 m, na polské straně může být mocnost více než 5 000 m. V podloží se nacházejí převážně proterozoické, až spodnopaleozoické fylity, svory, metadroby, zelené břidlice, felsity, tufy, tufity, ortoruly, porfyroidy krkonoško – jizerského krystalinika a orlicko – sněžnického krystalinika. Částečně je podloží tvořeno i tělesy granitoidů. Pánev je asymetrická s tvarem složité synklinály. Její hlavní osa, o délce přibližně 100 km, má směr SZ – JV. Nejvýznamnější tektonickou poruchou je hronovsko – poříčská porucha, jejíž směr je SZ – JV se sklonem 60 – 80° k SV. Místy je až 400 m široká a deformuje uhelné sloje do čoček. Posun (přesmyk) na této zlomové linii se místy odhaduje až na 1 km (Hřebec a Veselý 1984; Pešek a kol. 2001; Pauliš a kol. 2007).



Obr. 4. Geologický řez dolnoslezskou pánví (zdroj: Pešek a kol. 2001, upraveno).

Legenda: 1 - svrchní křída; 2 – 24 trias - svrchní karbon: souvrství: 2 – bohdašínské; 3 – bohoslavické; 4 – trutnovské; 5 - 14 broumovské: 5 - martínkovické vrstvy, v mapě s obzory jeřichovským (j), hejtmánkovickým (h), vižňovským (v); 6 - 9 olivětínské vrstvy: 6 – facie walchiových lupků; 7 – bazaltoidy šonovské skupiny; 8 – vulkanodetritická facie; 9 – převážně aleuropelity; 10 – 14 noworudské vrstvy: 10 – ignimbrity; 11 – ryolitové tufy; 12 – ryolitoidy Vraních hor; 13 bazaltoidy dworecké skupiny; 14 – sedimenty nerozlišené; 15 – chvalečské souvrství; 16 -19 odolovské souvrství: 16 – nerozlišené; 17 – 18 jívecké vrstvy: 17 – v mapě obzory Vítkových dolů (vd), bysterským (b) a radvanickým (r); 18 – facie žaltmanských arkóz; 19 – svatoňovické vrstvy, v mapě s obzory spodním (sp) a svrchním (sv); 20 – 24 žacléřské souvrství: 20 – 22 petrovické vrstvy: 20 – v mapě ryolitoidy; 21 – v mapě bazaltoidy; 22 – sedimenty; 23 – dolsko-žďárské vrstvy, v mapě se štrumpfbašským obzorem (s); 24 – lampertické vrstvy; 25 – podloží pánve; 26 28 zlomy: 26 – přesmyk; 27 – pokles; 28 – zlom předpokládaný; 29 – linie geologického řezu.

Litostratigrafické členění dolnoslezské pánve (podle Peška a kol. 2001 a Chlupáče a kol. 2011):

*Blazkowské souvrství* bylo na našem území zachyceno jen několika vrty v okolí Žacléře a jeho prozkoumanost je proto relativně malá. Mocnost souvrství bude maximálně několik set metrů. Z větší části je tvořeno polymiktními slepenci, dále jsou přítomny droby a prachovce.

*Žacléřské souvrství* má maximální mocnost až jeden kilometr. Je tvořeno psefity, psamity, aleuropelity, vulkanity a uhelnými slojemi. Zahrnuje vrstvy lampertické, dolsko – žďárecké a petrovické. Mezi nejvýznamnější patří v lampertických vrstvách souslojí Dolu Šverma, jehož mocnost se pohybuje kolem 1 m, místy může ale dosahovat až 4 m. Toto souslojí se vyskytuje i na bázi dolsko – žďáreckých vrstev. V jejich vyšších partiích se pak vyskytuje souslojí Aegidi a štrumpfbašský slojový obzor. Až 3 m mocností zde dosahují sloje bukovské, markoušovické, strážkovické a žďárecké. Kvalita uhlí je však značně proměnlivá. V petrovických vrstvách je uhelných poloh méně. Jedná se o obzory petrovické a slojky od Závrch. V celém žacléřském souvrství se nachází 62 uhelných slojí s průměrnou mocností okolo 1 m. V minulosti byly tyto zásoby těženy především v okolí obce Žacléř.

*Odolovské souvrství*. Celková mocnost souvrství dosahuje v české části 500 m. Je tvořeno především slepenci, psamity, uhelnými slojemi a částečně i aleuropelity. V tomto sledu můžeme vyčlenit vrstvy spodní svatoňovické, které neobsahují žádný uhelný komplex, dále svrchní svatoňovické a jívecké vrstvy, na které jsou vázány největší zásoby uhlí z celé české části dolnoslezské pánve a v minulosti byly v popředí zájmu horníků. Jedná se o svatoňovické souslojí (spodní svatoňovické vrstvy) a radvanické souslojí (jívecké vrstvy). V průměru se mocnosti těchto slojí pohybují kolem 1 až 2 m, místy mohou ale překračovat i 3 m. Kromě uhelných materiálů se zde vyskytují aleuropelity, slepence, pískovce a arkózy.

*Chvalečské souvrství* lze rozdělit na vrstvy verněřovické, kde se nachází sloj u Rybníčku (resp. rybníčkovská sloj) s mocností do 0,8 m, a na bečkovské vrstvy, kde probíhaly neúspěšné prospekční práce na vyhledávání uhelných slojí.

*Broumovské souvrství* je tvořeno vrstvami noworudskými, olivětinskými a martínkovickými. Nacházejí se zde především aleuropelity, méně vulkanogenní horniny (lávy, ignimbry, tufy a tufity) a minimum psefitů. Celková mocnost broumovského souvrství je odhadována na 1 km.

*Trutnovské souvrství*. Má velmi proměnlivé mocnosti pohybující se od 20 do 300 m. Kromě aleuropelitů a pískovců se zde vyskytují i slepence.

*Bohuslavické souvrství* o maximální mocnosti 120 m je tvořeno především pískovci a arkózami.

*Bohdašínské souvrství* spadá již do období středního triasu. Stejně jako u předchozího souvrství není celková mocnost velká a dosahuje maximálně 120 m. Převládají zde pískovce, místy se vyskytují také jílovce.

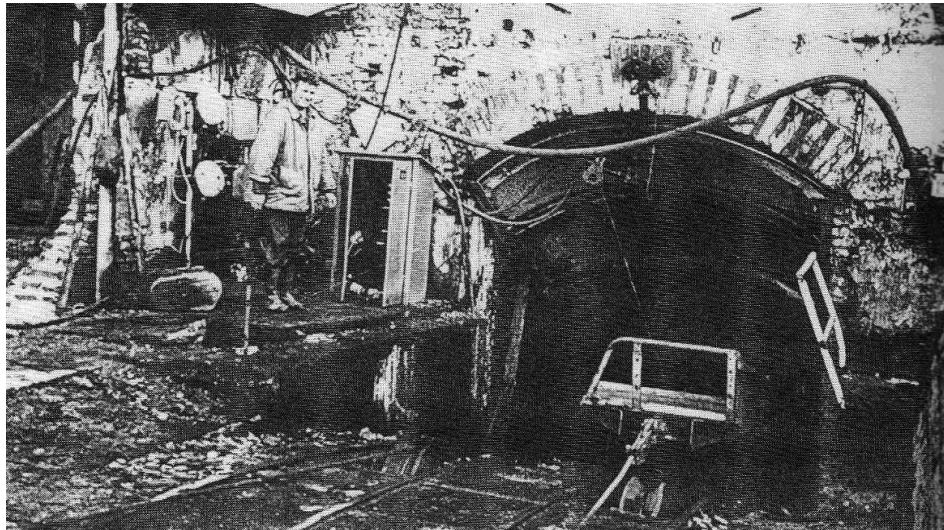
Kromě černého uhlí se v oblasti dolnoslezské pánve vyskytuje i celá řada rudních anomálií a malých ložisek. Mezi nejperspektivnější patří uranové zrudnění, které bylo zjištěno na mnoha místech v jihozápadní části pánve. Například ve slepencích a na tektonických poruchách lampertických vrstev souslojí Jan Šverma, v dolsko – žďáreckých vrstvách na štrumpfbašském obzoru a v bukovském souslojí (Důl Pětiletka, sloje č. 2, 3, 4 a 11), ve strážeckém souslojí (sloj č. 3 a 5), v petrovických a svatoňovických vrstvách, v jíveckých vrstvách (sloj Baltazar a sloj č. 2) a na mnoha dalších místech. První radiometrické a geofyzikální měření v této oblasti proběhlo v roce 1947 na dole Jan Šverma a až o něco později, v roce 1949, bylo objeveno zrudnění u Rybníčku, Verněřovic, Jívky a Bystrého. I přesto, že v dolnoslezské pánvi byla nalezena celá řada uranových anomálií, těžba probíhala jen na několika

místech (především na ložiskách Stachanov, Rybníček a Zdeněk Nejedlý) v relativně krátkém časovém úseku mezi roky 1952 až 1957, kdy pak některé doly opět přešly na těžbu černého uhlí (Hřebeč a Veselý 1984; Pauliš a kol. 2007). Při vyhledávání uranových zrudnění, bylo v celé oblasti vyraženo více jak 100 průzkumných děl (Cimala 1997).

#### 4.1.1 Lokalita Radvanice – Důl Kateřina I

V období těžby uranových rud se celý Radvanický revír (Důlní závod Stachanov) rozděloval na pět úseků: I. až III. úsek – Stachanov, IV. úsek – Celestýn a V. úsek – Chvaleč (Cimala 1997).

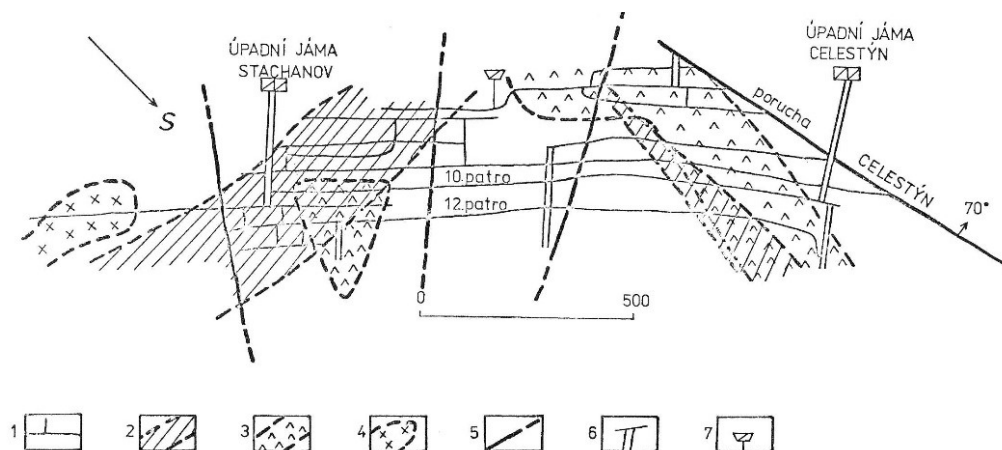
Studovanou lokalitou je bývalá hořící halda Dolu Kateřina I. Tato stará jáma během svého života změnila několikrát své jméno. Dříve se nějaký čas nazývala Glückauf Schacht (Zdař Bůh!), poté mezi roky 1950 až 1990 byla přejmenována na Důl Stachanov. Nakonec se název opět změnil na Důl Kateřina I (Jirásek 2003; Reil 2011). Tato hlavní úpadní jáma se začala razit v roce 1901 a sloužila k těžbě černého uhlí. V roce 1947 bylo na 2. uhelné sloji radiometrickou revizí objeveno uranové zrudnění a jáma Kateřina I se stala hlavním otvirkovým dílem pro důlní úseky I. až III. – Stachanov (Obr. 5.). Používala se jak k těžbě, tak i k větrání a dopravě mužstva (Cimala 1997). Těžba uranu Jáchymovskými



Obr. 5. Ústí hlavní úpadní jámy Stachanov, 1955 (zdroj: Jirásek 2003).

doly zde probíhala od roku 1953 až do roku 1957, kdy byla ložiska opět předána do správy Východočeským uhelným dolům (VUD). I přesto, že se pak hlavním zájmovým artiklem opět stalo černé uhlí, probíhaly zde až do roku 1961 radiometrické kontroly a uranem bohaté polohy se separovaly a odvážely do úpravny rud. V roce 1993 došlo k uzavření ústí štoly betonovou, 35 m dlouhou zátkou. Tato hlavní úpadní jáma měla celkovou délku 550,5 m a sklon 24° (Cimala 1997). V radvanickém revíru se nachází také Důl Kateřina II. Tato jáma nebyla tak stará jako Kateřina I, hloubení započalo až v roce 1983, ale stala se se svou hloubkou 1 042 m nejhlubším dílem východočeského uhelného revíru. Těžba zde byla ukončena 1. dubna 1994 (Jirásek 2003).

Závod Stachanov patřil mezi nejvýznamnější ložiska v dolnoslezské pánvi. Kromě těžby uranových rud zde probíhaly v 50. letech 20. století neúspěšné pokusy o dobývání mědi a germania (Sejkora a Tvrdý 1999). Těžba uranu probíhala v jíveckých vrstvách v radvanickém souslojí, které obsahuje 12 uhelných poloh, ale jen 6 z nich má větší mocnosti od 0,4 m do 2 m (Dubanský a kol. 1987; Pešek a kol. 2001). Těžba se realizovala především na sloji č. 2, 4 a na sloji Baltazar (Obr. 6.), které měly sklon 18 – 23° od výchozů k ose pánve a byly málo tektonicky porušené (Pešek a kol. 2001). Zrudnění na slojích bylo tvořeno převážně deskovitými a čočkovitými tělesy o mocnosti do 0,2 m a ploše do desítek dm<sup>2</sup> (Pauliš a kol. 2007) nebo se nacházelo v trhlinkách uhelných slojí (Hřebec a Veselý 1984). Projevy mineralizace se táhly až v několikakilometrovém pásmu (Cimala 1997). Mimo minerálu uraninitu a coffintu se zde



Obr. 6. Lokalizace uranového zrudnění na ložisku Stachanov (zdroj: Hřebec a Veselý 1984). Legenda: 1 - důlní díla, 2 - uranové zrudnění ve sloji č. 2, 3 - uranové zrudnění ve sloji Baltazar, 4 - uranové zrudnění ve sloji č. 4, 5 - tektonické linie ověřené a neověřené, 6 – úpadní jámy, 7 – štola.

vyskytovaly různé oxidy, oxihydroxidy a bazické karbonáty uranu bez přesnějšího určení. Vzácněji se nalézal soddyit, sklodowskit a titaničitany uranu. Z neuranových minerálů se na uhelné polohy vázal galenit, sfalerit, chalkopyrit, pyrit, kalcit a podřadně i další karbonáty (Hřebec a Veselý 1984; Pauliš a kol. 2007). Mezi nejvíce významné uranonosné sloje patřila sloj Baltazar a sloj č. 2. Mezi méně významné patřily sloje č. 1, 3, 4 a 5 (Hřebec a Veselý 1984).

*Sloj Baltazar* byla pravidelně vyvinuta s relativně stálou kvalitou uhlí. Dobývala se především v severní části ložiska v hloubkách okolo 350 metrů. Největší rudní těleso, tvořené souborem menších čoček, mělo velikost asi 1 000 x 400 m a bylo zachyceno až na 12. patře dolu Stachanov. Ve sloji byly zjištěny kromě U zvýšené obsahy Cu, Cr, Pb, Zn a Mo (Hřebec a Veselý 1984).

*Sloj č. 2* byla, co se týče kvality uhlí, méně významná a těžila se výhradně pro uranovou rudu. Mocnost se pohybovala okolo 0,6 m a často vyznívala. Uranové akumulace zde byly vázány na jílový proplástek, který rozděloval sloj na dvě části. Zrudnění bylo tvořeno čočkami, které tvořily vlastní rudní těleso. Stejně jako u sloje Baltazar byla sloj č. 2 zastížena až na 12. patře a vykazovala zvýšené obsahy Cu, Cr, Pb, Zn a Mo. Hlavní těžba ale probíhala na 10. a 11. patře v hloubce 240 m (Hřebec a Veselý 1984).

Objem těžby na ložisku Stachanov (Kateřina I) se mezi roky 1952 a 1957 odhaduje na 500 000 t černého uhlí a 60 000 t radioaktivního uhlí, což je při průměrném obsahu 0,29 % U v uhlí 387,2 t uranu (Sejkora a kol. 1998b; Kafka a kol. 2003; Pauliš a kol. 2007). Celková těžba černého uhlí se od roku 1901 až do roku 1994 odhaduje na 10 500 000 t (Cimala 1997).



Halda Dolu Kateřina I měla na délku i šířku asi 200 m a výšku až 60 m. Celkem zde bylo deponováno přibližně 2 300 000 m<sup>3</sup> hlušiny, z toho 20 % tvořilo nebilanční radioaktivní uhlí po dobývání uranových rud (Sejkora a kol. 1998b). Přesná doba zahoření haldy není známa. První pokusy o uhašení proběhly v letech 1967 až 1969. V listopadu roku 1979 se začalo s přípravou definitivního uhašení hořící haldy. První pokusy o uhašení pomocí vody a vápenného mléka, která se injektovala do haldy pomocí vrtů, byly neúspěšné. Proto bylo nutné založit nový odval. Ten byl od starého oddělen rýhou, která se zasypala popílčkem. O rok později se přistoupilo k metodě, kdy byla halda ochlazována a zchlazené části byly odváženy (Obr. 7.). Tímto způsobem bylo odvezeno téměř 400 000 m<sup>3</sup> hlušiny. V roce 1985 se firma



Obr. 7. Sanace odvalu v Radvanicích. Asi kolem roku 1990 (zdroj: [www.zdarbuh.cz](http://www.zdarbuh.cz)).

Geoindustria Praha pokusila zabránit stále se šířícímu záparu vrtů, do nichž se injektovala směs bentonitu, cementu a vápenného mléka. Teprve až rok po ukončení těžby na Dole Kateřina (1994), vypracovala firma Energie Kladno, a.s. projekt, který vedl k uhašení požáru. Ten spočíval v odvážení zchlazených částí haldy do jílem izolovaných kazet. Nakonec místo jílu byla použita geotextilní rohož Tatrabent. Tato sanace započala v roce 1998 a pokračovala až do roku 2005 (Obr. 8.). Za tuto dobu bylo



Obr. 8. Stav lokality Radvanice v roce 2013 (foto: Čurda 2013)

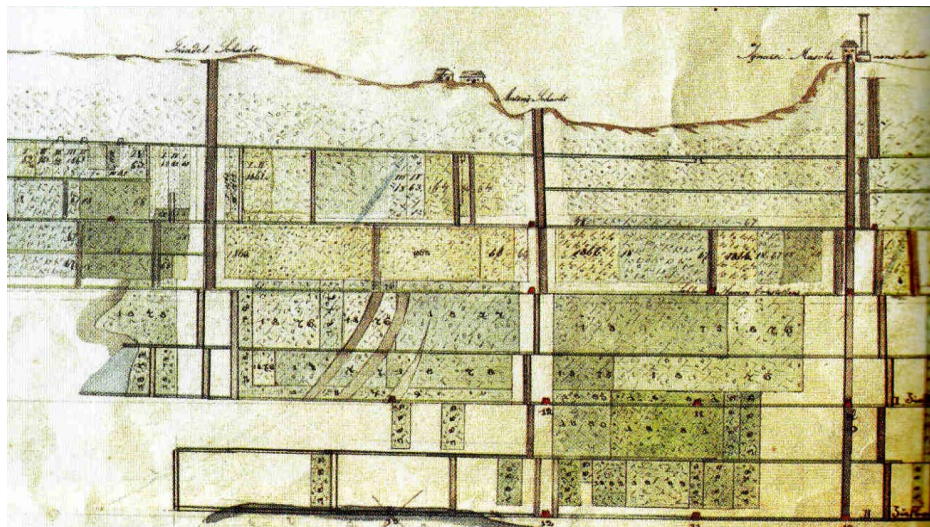
přemístěno a znovu uloženo více jak 2,3 mil. m<sup>3</sup> zchlazené hlušiny. Na konci roku 2006 byly sanace ukončeny (Němec 2006). Sanace stála až do roku 2005 více jak 2 miliardy korun.

#### 4.1.2 Lokalita Markoušovice – Důl Ignác

Těžba uhlí v okolí Markoušovic má velmi dlouhou a pestrou historii. Těžba zde probíhala více jak 400 let a řadí se tak k našim nejstarším a nejdéle těženým uhelným ložiskům. První zpráva o dobývání uhlí pochází z trutnovské kroniky od Simona Hüttela (Jirásek 2003):

*„Léta Páně 1590, dne 22. června, bylo v Markoušovicích objeveno naleziště kamenného uhlí, které bylo obnaženo bouřkou a přivalovým deštěm. A Jakub Futter z Markoušovic z něj v pátek před sv. Janem dovezl do Trutnova první fůru a prodal ji kovářům.“* (originální text v kronice je psán renesanční němčinou).

Historie dolu Ignác se začíná psát od roku 1799, kdy se v okolí Zaječího kopce u Markoušovic začíná kutat uhlí v mělkých jamách. Tato malá důlní díla byla odvodňována společnou dědičnou štolou sv. Ignáce (známá také pod názvem Vodní štola). O něco později těžba pokračovala už jen na jedné úpadní jámě sv. Ignáce, která byla rumpálová a dosáhla hloubky 50 m se sklonem 70°. V roce 1849 se začala kopat svislá jáma, která byla dokončena roku 1854. Byla osazena parním těžním strojem a říkalo se jí Ignatzi-Förderschacht, Ignatzi Schacht nebo také Ignatzi Maschinenschacht (Obr. 9.). Těžba zde skončila v roce 1899 z důvodu vyčerpání zásob a zatopení. Způsob uzavírky není znám (Jirásek 2003; Jirásek 2006).



Obr. 9. Nárysná mapa markoušovických dolů z 2. poloviny 19. st. zobrazuje řez důlními díly Antonín a Ignác. Jáma Ignác měla hloubku 173,4 m (zdroj: Jirásek 2003).

Těžba zpočátku období dolování probíhala na 4., 5. a 6. bukovské sloji. Největší rozmach nastal ale až v době, kdy byla vyražena strojní jáma Ignác. První patro dolu bylo v hloubce 65 m. Odtud vedl překop do podloží až na 4. bukovskou sloj. Druhé patro, 90 m pod povrchem, bylo rozfáráno do podloží na 2. bukovskou sloj. Třetí patro v hloubce 135 m bylo rozfáráno do podloží i nadloží a čtvrté patro pouze do nadloží. Z tohoto posledního patra, které bylo v hloubce 173,4 m, byla vyražena ještě úpadní jáma se sklonem 65°, která vedla až do hloubky 214 m a sledovala 5. bukovskou sloj (Jirásek 2003; Jirásek 2006). Bukovské souslojí obsahovalo celkem 11 slojí s různou kvalitou uhlí a častými proplásky. Maximální mocnosti dosahovaly 3 m (Pešek a kol. 2001). V žacléřském souvrství byla objevena

i uranová mineralizace, která se zde vázala na uhelné polohy markoušovického souslojí (Pauliš a kol. 2007).

Halda u obce Markoušovice má délku 150 – 200 m a výšku okolo 20 m. Celkem zde bylo uloženo 36 000 m<sup>3</sup> hlušiny a odpadního materiálu. Podíl uhelné hmoty se odhaduje na 40 %, tj. zhruba 18 000 t. Halda zahořela v roce 2006 nejspíše vinnou lesních dělníků, kteří zde na vrcholu již zarostlé haldy pálili vykácené odpadní dřevo. Hašení nejdříve probíhalo za pomoci vody, která se vhněla pomocí dvoumetrových sond do odvalu. Při kontaktu vody a haldového materiálu, který měl teplotu kolo 1 000 °C, docházelo ale k jejímu rozkladu na kyslík a vodík. Z tohoto důvodu byly tyto práce brzy zastaveny. Firma Energie Kladno, a.s., která měla za úkol provést likvidaci hořícího odvalu, oddělila bagry hořící část rýhou od okolní, požárem dosud nedotčené části haldy (Obr. 10.). Oddělená část o objemu 1 500 m<sup>3</sup>, tedy asi 800 t uhlí, se nechala samovolně dohořet. Sanační práce skončily v roce 2007 (Jirásek a kol. 2008; Pauliš a Kopecký 2010). Dnes opět halda postupně zarůstá náletovými keři a stromy (Obr. 11.).



Obr. 10. Sanace hořící haldy v Markoušovcích, 2007 (zdroj: [www.sdhmarkousovice.wz.cz](http://www.sdhmarkousovice.wz.cz)).



Obr. 11. Stav odvalu u Markoušovíc v roce 2013 (foto: Goliáš 2013)

#### 4.1.3 Lokalita Rybníček – Důl Novátor

Důlní závod Novátor se rozkládal na katastrálním území obcí Bečkov a Rybníček. V této oblasti bylo několik důlních děl:

*Těžní jáma č. 3* se hloubila v letech 1952 až 1954. Celková dosažená hloubka byla 198,6 m (Obr. 12.).

*Těžní jáma č. 4* byla ražena jako první v roce 1951 až 1952. Jáma soužila nejdříve k těžbě, později už jen k větrání. Maximální hloubka byla jen 74 m.

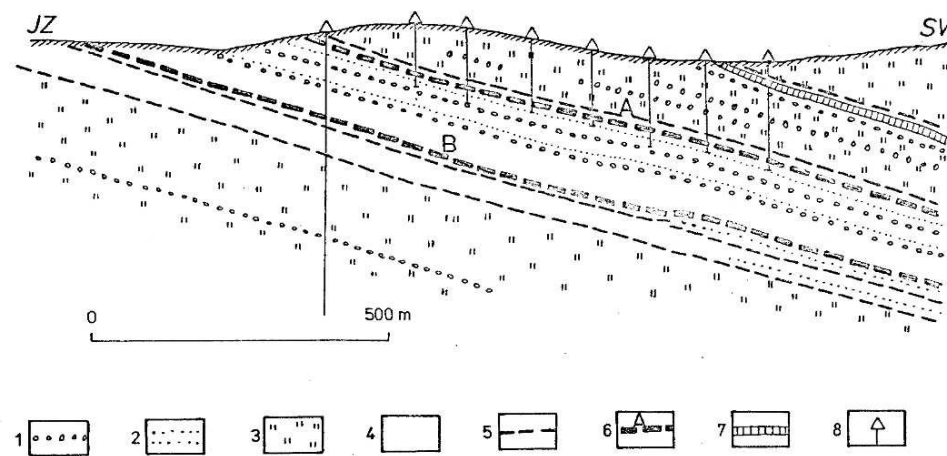
*Těžní jáma Novátorek* patří mezi poslední hloubené jámy. Práce zde probíhaly mezi roky 1953 až 1954 a bylo dosaženo hloubky 116 m.



Obr. 12. Těžní jáma č. 3 - závod Novátor, 1956 (zdroj: Cimala 1997).

V celém ložisku probíhal průzkum na uran od roku 1947 až do roku 1953. Za tuto dobu zde bylo vyraženo 14 průzkumných úpadnic, u kterých ale většinou délka nepřesáhla 200 m. Po ukončení těžby uranových rud mezi roky 1952 až 1957 byly doly předány národnímu podniku Východočeské uhelné doly (VUD), aby se zde dotěžilo černé uhlí ze zbytkových pilířů. Ale už po třech letech došlo k uzavření všech dolů. Celkově zde bylo vytěženo 300 000 t uhlí a 40 000 t radioaktivní suroviny, tedy 170,8 t U (Cimala 1997; Kafka a kol. 2003; Pauliš a kol. 2007).

Důlní závod Novátor těžil rybníčskou sloj ve verněřovických vrstvách, která byla rozfáraná až na 10. patro (Obr. 13). Uhlerná sloj měla mocnost 0,5 až 0,6 m se sklonem 20° (Pešek J. a kol., 2001).



Obr. 13. Řez ložiskem Rybníček (zdroj: Hřebec 1984).

Legenda: 1 – slepence; 2 – arkózovité pískovce až arkózy; 3 – pestré červenohnědé aleurolity až pískovce; 4 – šedé jílovce a aleurolity; 5 – uhlerné jílovce; 6 – uhlerná sloj: A – rybníčská sloj, B – třetí radvanická sloj; 7 – vápence; 8 – průzkumné vrty

Uranové zrudnění bylo vázáno na polohu proplástku a také na uhlerné polohy v nadložních arkózovitých a aleuritických pískovcích v podobě drobných čoček. Přebládaly zde uranové černě, vzácněji se vyskytoval uraninit. Mezi další běžné minerály patřil pyrit, galenit, sfalerit a chalkopyrit. Zvýšené byly i koncentrace Mo, Ti a Se (Hřebec a Veselý 1984; Pauliš a kol. 2007).

V okolí Rybníčku a Bečkova se nachází 13 bývalých uhlerných hald, z nichž 5 obsahuje zvýšené podíly radioaktivního uhlí (Obr. 14.). Odval jámy č. 3 je tvořen několika hřbety o výšce přibližně 25 m.



Obr. 14. Odvaly jámy č. 3 u Rybníčku v roce 1956 (zdroj: Cimala 1997).

Na ploše zhruba 12 000 m<sup>2</sup> je zde uloženo asi 100 000 m<sup>3</sup> materiálu (Kříbek a kol. 2008). Halda zahořela v 60. letech 20. století. Dnes je zarostlá břízami, buky a smrky (Obr. 15.).



Obr. 15. Odběr vzorků na haldě u Rybníčku (foto: Goliáš 2013).

## 4.2 Podkrkonošská pánev

Tato vnitrohorská pánev, rozkládající se mezi krkonoško – jizerským krystalinikem a orlicko – sněžnickým krystalinikem má rozlohu více jak 1 100 km<sup>2</sup> a tvar protáhlého kosodélníku ve směru Z – V. Počátek sedimentace v pánvi je kladen do svrchního karbonu (westphal D, nebo kantabr), kdy se na podložní horniny krkonoško – jizerského a orlicko – sněžnického krystalinika začínají ukládat vulkanosedimentární formace. Ve spodním permu byla sedimentace přerušena a došlo k výrazné přestavbě a zmenšení pánve. Sedimentace znovu započala až v saxonu. Tato událost postihla i vnitrosudetskou pánev. Sedimenty podkrkonošské pánve jsou uloženy téměř horizontálně, jen na severním okraji mohou dosahovat až 30° sklonu vlivem výzdvihu Krkonoš v období třetihor. Osa pánve se v minulosti značně posouvala. Dnes můžeme vyčlenit dvě hlavní: první leží v linii Kozákův, Horní Kalná a Hostinné a druhá, ve východní části pánve, má směr SZ – JV. Mezi nejvýznamnější zlomové struktury patří kundraticko – javornická porucha, škodějovský přesmyk a hronovsko – pořičská porucha. Lužický zlom zasahuje do pánve jen svou malou JV částí (Pešek J. a kol., 2001; Košťák M. a kol., 2011).

Litostratigrafické členění podkrkonošské pánve (podle Peška a kol. 2001):

*Kumburské souvrství* má mocnost více jak 600 m. Jeho sedimenty jsou tvořeny na většině území aleuopelity, místy s hlízkami vápenců a vložkami arkózových pískovců a drob, slepenců a brekcí. V těchto polohách se nacházejí i dvě tělesa pyroxenických dacitů. Kumburské souvrství můžeme rozdělit na brusnické vrstvy a štikovské arkózy.

*Syřenovské souvrství* se dělí na spodní a svrchní. Kromě jílovců, prachovců, pískovců a arkóz se zde vyskytují i uhelné polohy, známé jako syřenovské souslojí. Celková mocnost souvrství je maximálně 120 m.

*Semilské souvrství* se ukládalo po významném intrastephanském hiátu. Vývoj je v různých částech pánve rozdílný. Celkově je ale tvořeno především psefity a psamity. Dále jsou přítomny i aleuopelity a

decimetrové polohy tufů a tufitů. V tomto souvrství o celkové mocnosti 300 – 500 m se vyskytují i uhelné sloje, takzvaný štěpanicko – čikvásecký obzor. Sloje byly čočkovité s maximální mocností do 1 m.

*Vrchlabské souvrství*, rozdělené na svrchní a spodní oddíl, je vyvinuto převážně ve střední části pánve. Je tvořeno psamity fluviálního původu, aleuropelity s vrstvami vápenců a bitumenních pelitů. Z vulkanogenních hornin jsou zde zastoupeny tělesa andezitoidů a polohy pyroklastik. Mocnost vrchlabského souvrství se pohybuje nejčastěji od 400 do 530 metrů. Mezi významné jednotky patří hájský obzor, kde se vyskytuje 0,3 m mocná slojka popelavého uhlí a kozinecký obzor, kde jsou impregnace Cu – rud, které byly v minulosti i těženy. Ve vrchlabském souvrství se nalézá i mědinosný rudnický obzor, který je znám pro výskyt uranového zrudnění.

*Prosečenské souvrství* o mocnosti do 400 m je tvořeno převážně aleuropelity s polohami slínovců, prachovců, tufů a tufitů. Místy se objevují i polohy vápenců a pískovců. Na rozdíl od vrchlabského souvrství zde již není tak rozsáhlá vulkanická činnost. V souvrství je znám i výskyt Cu - rud, vázaných na kalenský obzor.

*Chotěvické souvrství* má mocnost až 400 m. Na základě cyklicky se střídajících polymiktních psamitů a psefitů s aleuropelity lze souvrství členit na spodní, střední a svrchní oddíl.

*Trutnovské souvrství*. Je až 600 m mocné, převládají zde slepence, pískovce a aleuropelity. Rozkládá se na ploše asi 350 km<sup>2</sup> v trutnovsko – poříčské depresi.

*Bohuslavické souvrství* je relativně málo mocné, dosahuje tloušťky maximálně 150 m. Má značnou faciální proměnlivost. Vyskytují se zde převážně slepence, pískovce i brekcie.

*Bohdašinské souvrství* je nejméně mocné souvrství, maximálně do 70 m. Převládají zde arkózovité pískovce a křemenné pískovce. Jedná se o poslední souvrství uložené v podkrkonošské pánvi v období svrchního paleozoika. Na tyto sedimenty pak nasedají diskordantně glaukonitické pískovce křídových korycanských vrstev.

#### 4.2.1 Lokalita Vrchlabí – rudnický obzor

Tato lokalita byla objevena v roce 1988, kdy zde probíhala výstavba silničního zářezu (Pauliš a kol. 2007). Byly zde odkryty sedimenty rudnického obzoru permokarbonského stáří. Ty jsou tvořeny především černými břidlicemi s vložkami pískovců a vápenců jezerního původu (Košťák a kol. 2011).

Černé břidlice rudnického obzoru mají vysoký podíl organické hmoty (až 12 %), na kterou se vážou sekundární minerály mědi, uranu a vanadu (Košťák a kol. 2011). Na lokalitě se vyskytovala i radioaktivní organická hmota antraxolit. Ten se zde nacházel v podobě závalků a žilek. Antraxolit je naplněn drobnými sférolity uraninitu, které jsou zatlačovány uhlíkatou hmotou. Z dalších minerálů se na lokalitě vyskytoval pyrit, gersdorffit, covellin, galenit, kalcit, annabergit a zeunerit (Pauliš a kol. 2007). Pešek a kol. (2001) uvádí ještě z lokalit Vrchlabí a Valteřice torbernit, autunit a ťujamunit.

#### 4.2.2 Lokalita Suchovršice

Počátek hornických prací v okolí Suchovršic je zahalen tajemstvím. Podle pověstí se zde už kolem roku 770 dobývalo zlato. Pokud je tomu opravdu tak, patřily by tyto staré práce mezi nejstarší důlní díla tohoto druhu v Evropě. Jisté je, že se zde už od 11. až 13. století dobývaly měděné rudy a stříbro v okolí řeky Úpy, především na jejím pravém břehu. Mezi nejznámější štolky patří například Karbanka, Manganový důl, Měděný a Stříbrný důl, Zlatý důl (Zlatá jáma), atd. (Jirásek 2003). Přestože po

třicetileté válce nastal výrazný úpadek těžby, práce zde v menším rozsahu pokračovaly až do konce 19. století. Poslední geologický průzkum zde proběhl v letech 1949 – 1951, ale nepřinesl žádné významnější výsledky (Pauliš a Kopecký 2010).

Ložisko je uloženo v trutnovských a bohuslavických vrstvách podkrkonošské pánve. Vrstvy mají sklon 10 až 20° k SV. Byla zde objevena čtyři rudní pásma s mocností do 2 m. Jedná se o polymetalické ložisko Cu, Pb, které je tvořeno žilami, které vyplňuje především brekciovitý křemen s ankeritem. Mineralogie je zde relativně pestrá. Mezi běžně se vyskytující patří covellin, chalkozín, galenit (s obsahem Ag do 1 %), dále pak cerusit, chryzokol, malachit, azurit, ankerit, hematit a pyroluzit. Galenit tvoří na Zlaté jámě až 2 cm mocnou žilku. Sekundární minerály Cu tvoří povlaky a výplně drobných dutin (Jirásek 2003; Pauliš a Kopecký 2010). Vzorky galenitu a cerusitu, které byly analyzovány v této práci, pocházejí ze Stříbrného dolu. Tato krátká štola byla ražena po Pb a Ag zrudnění. V roce 1995 byl Stříbrný důl navržen k zápisu mezi nemovité kulturní památky (Jirásek 2001).

### 4.3 Krkonošsko – jizerské krystalinikum

Oblast lugika (západních sudet) byla dříve považována za část kaledonského orogénu. Nová datování a paleontologické nálezy však dokazují, že hlavní vliv na její geologický vývoj měla orogeneze variská. V lugiku můžeme vyčlenit několik jednotek: krkonošsko – jizerské krystalinikum, lužický pluton, krkonošsko - jizerský pluton, orlicko – sněžnické a zábřežské krystalinikum (Chlupáč a kol. 2011).

Krkonošsko – jizerské krystalinikum se rozkládá na českém a polském území. Na jihu a východě se noří pod permokarbonské pánve, na severu a severozápadě se stýká s lužickým plutonem a krystalinikem Kačavských hor. Na jihozápadě je krystalinikum omezeno lužickou poruchou (Chalupský a kol. 1989). Celkově intenzita metamorfózy stoupá od Z k V a od J k S. Ve východní části dosahuje intenzita metamorfózy až do facie „modrých“ břidlic (Chlupáč a kol. 2011).

Litostratigrafické členění krkonošsko – jizerského krystalinika (podle Chalupského a kol. 1989):

*Velkoúpská skupina* svým stářím spadá možná až do středního proterozoika a patří tak mezi nejstarší a nejvíce metamorfované jednotky. Je tvořeno svory a fylity s ojedinělými vložkami zelených břidlic, které budují plášť kolem granitoidních plutonů.

*Machnínská skupina* svrchně proterozoického stáří tvoří obal zawidowského granodioritu a rumburské žuly. Jedná se o monotónní jednotku z metadrob a fylitů.

*Radčická skupina*. Stáří této jednotky spadá do období svrchního proterozoika až středního kambria. Jedná se o slabě metamorfované sedimentární a vulkanické horniny.

*Ponikelská skupina* je tvořena horninami svrchního ordoviku, siluru a možná i spodního devonu. Je složena z několika souvrství. Ty budují především kvarcity, fylity a zelené břidlice.

*Jitřavská skupina* je nejmladším členem krkonošsko – jizerského krystalinika. Jednotka je svrchně devonského až spodně karbonského stáří. Převládají zde metasedimenty a metavulkanity.

*Železnobrodský vulkanický komplex* kambrického stáří. Je tvořen metamorfovanými ekvivalenty bazických až kyselých vulkanitů (zelené břidlice, keratofyry, metadiabasy atd.). Tato jednotka je vulkanogenní facií svrchní části radčické skupiny a ne vždy je samostatně vyčleňována.

Na základě nových výzkumů byla ponikelská a velkoúpská skupina spojena do jedné vrchlabské skupiny (Winchester a kol. 2003).



#### 4.3.1 Lokalita Špindlerův Mlýn – Labská

Pěší gama průzkum zde v roce 1951 odhalil tři struktury s uranovou mineralizací. Poté bylo otevřeno 25 žil, z nichž se na 15 vyskytovalo uranové zrudnění, ale jen 4 žíly byly těžitelné. Maximální hloubka na ložisku byla 150 m. Mezi roky 1952 až 1955 zde bylo získáno 16,6 t U (Kafka a kol. 2003; Pauliš a Kopecký 2010; Veselý 1982). To je ale obecně uváděný omyl. Na ložisku Labská bylo vytěženo ve skutečnosti pouze 4 159 kg U z 12,4 t vypočtených zásob (Kadlčíková 1976).

Akumulace uranu je stejně jako na ložisku Medvědin považována za endogenní, hydrotermálního původu. Ložisko se nachází v metamorfovaných horninách (zejména ve kře ortorul obklopených fylity) proterozoického a spodnopaleozoického stáří, podél zlomů a na jejich křížení (Chalupský a kol. 1989). Mineralizace je tvořena uraninitem, arsenopyritem a pyritem. Ze sekundárních minerálů se zde vyskytují například autunit, torbernit a uranocircit (Pauliš a Kopecký 2010).

#### 4.3.2 Lokalita Medvědin

Toto uranové ložisko bylo nalezeno pěším gama průzkumem v roce 1952. Těžba zde probíhala mezi roky 1955 až 1959. Ložisko bylo rozfáráno třemi horizonty štol a jednou jámou až do hloubky 240 m. Hlavní práce probíhaly na 3., 4. a 5. patře a sledovaly 20 žil, přičemž 6 z nich bylo těžitelných. Celkem zde bylo získáno 20,8 t U (Kafka a kol. 2003; Pauliš a Kopecký 2010).

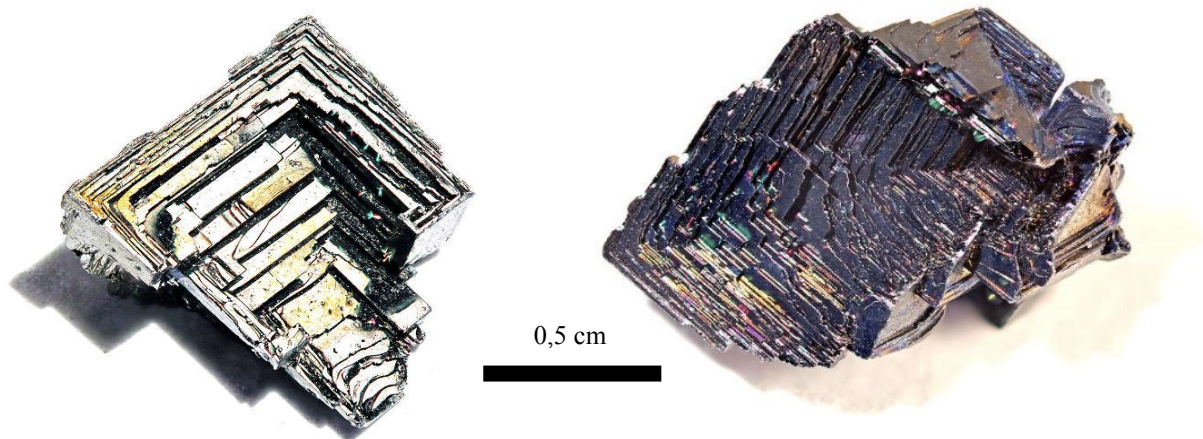
Lokalita se nachází v jižním exokontaktu krkonošsko – jizerského krystalinika. Jedná se o soubor fylitů, svorů, biotitických rohovců a plodových břidlic, které proráží žíly o průměrné mocnosti od 2 do 20 cm. Ty jsou vyplněny tektonickým jílem a křemenem. Z rudních minerálů se na ložisku vyskytuje chalkopyrit, hematit, pyrit a arsenopyrit. Uranová mineralizace, tvořená především torbernit, autunitem a gumitem, vytvářela nepravidelné čočky o velikosti několika desítek plošných metrů (Pauliš a Kopecký 2010). Lokalitu nově studoval například Plášil a kol. (2009). Popisují zde ještě celou řadu jiných minerálů (např. dewindit, kasolit, pyromorfit, atd.) a novou, dosud nepojmenovanou fázi  $Pb(Ce,REE)_3(PO_4)_3(OH)_2 \cdot nH_2O$ .

#### 4.3.3 Lokalita Horní Malá Úpa – Smrčí

Lokalita se nachází v horninách velkoupské skupiny proterozoického až spodnopaleozoického stáří (nověji vrchlabská skupina). Jedná se o soubor metamorfovaných hornin, které mají mocnost až 1 000 m. Převládají zde svory a fylity. Dále se zde vyskytují ortoruly a amfibolity (Chalupský a kol. 1989; Winchester a kol. 2003). Magnetitové zrudnění je vázáno na polohy metabazitů a karbonátů, které je v horninách převážně vtroušené, nebo tvoří páskované textury o mocnosti do 10 mm. Z dalších významnějších minerálů je popisován arzenopyrit, chalkopyrit a bornit. Kovnatost se pohybovala od 15 % do 20 % Fe (ve starších pracích se udávala kovatost až 70 %). Odhad zásob se pohybuje okolo 30 000 t rudy. Nedaleko od ložiska Smrčí se nalézá významné polymetalické zrudnění u Žacléřských Bud. Zde je zrudnění tvořeno převážně sfaleritem, pyrotinem a arzenopyritem. Podřadněji se vyskytuje chalkopyrit, pyrit, magnetit, scheelit a další. Mineralizace vytváří pásy, které sledují foliaci hornin, především amfibolitových břidlic (Rambousek 1983).

#### 4.4 Popis galenitů z hořících odvalů v Radvanicích, Markoušovicích a Rybníčku

Všechny vzorky galenitů z Radvanic byly ve formě volných, velmi lesklých krystalů. Na některých se vyskytovaly modré náběhové barvy. Velikost se v průměru pohybovala od několika milimetrů do 1,5 cm (Obr. 16.) a váha od 0,024 g do 0,384 g s průměrnou hodnotou 0,122 g.



Obr. 16. Kostrovité krystaly galenitu z Radvanic (foto: Škácha 2014).

Galenity z Markoušovic jsou drobné krystaly vytvářející kůru, která pokrývá asi desetimetrový fragment horniny (Obr. 17.). Krystaly nejsou kostrovitě vyvinuty, ale mají tvar hexaedru. Časté jsou i krystaly s pestrými náběhovými barvami.



Obr. 17. Krystaly galenitů z Markoušovic, FOV 2,5 cm (foto: Škácha 2014).

Z lokality Rybníček byly k dispozici pouze drobné nálety galenitu a jeden malý, silně korodovaný kostrovitý krystal, který byl pokryt anglesitem (Obr. 18.)



Obr. 18. Krystal galenitu z Rybníčku (v kroužku) pokrytý anglesitem, FOV 3 cm (foto: Škácha 2014).

## 5. LABORATORNÍ ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ A POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

### 5.1 Hmotnostní spektrometrie

Vzorky uhelných hmot a antraxolitů byly nadrceny v čelistovém drtiči a poté namlety v achátovém kulovém mlýnu s acetonem. Mletí jednoho vzorku trvalo 60 minut. Po odpaření acetonu bylo z každého vzorku odváženo  $0,5 \text{ g} \pm 0,0005 \text{ g}$  do platinových misek, které byly vloženy do muflové pece, kde proběhl proces řízeného spalování při teplotě  $450 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 4 hodin. Maximální teploty bylo dosaženo jejím postupným navyšováním s rychlostí  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  za 60 minut. Obsah popela ve vzorcích byl spočten z hmotnostního úbytku. Pro mineralizaci popela bylo použito anorganických kyselin  $\text{HClO}_4$  a  $\text{HF}$ . Nejprve se přidalo  $0,5 \text{ ml}$   $70 \%$   $\text{HClO}_4$  a  $10 \text{ ml}$   $50 \%$   $\text{HF}$ . Vzorky s kyselinami se pak nechaly v platinových miskách odpařovat na topné desce až do vývinu bílých par. Po odstavení se znovu přidalo  $0,5 \text{ ml}$   $70\%$   $\text{HClO}_4$  s  $0,5 \text{ ml}$   $50 \%$   $\text{HF}$  a následně druhé odpařování probíhalo až do suchých solí. Poté byly vzorky vyjmuty  $2 \text{ ml}$   $2\%$   $\text{HNO}_3$  a převedeny do  $100 \text{ ml}$  HDPE lahvíček s roztokem  $2 \%$   $\text{HNO}_3$ . Stejným procesem prošel i referenční materiál SRM 1632b (Bituminous coal, NIST, USA) a dva slepé vzorky.

Pro rozklad galenitů, cerusitů a pyromorfítů bylo použito PTFE misek, do kterých bylo přidáno  $10 \text{ ml}$  koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Po odpaření do sucha bylo přidáno dalších  $5 \text{ ml}$  koncentrované kyseliny  $\text{HNO}_3$  a opět se vzorky nechaly odpařit. Po vyjmutí zbylých solí  $2 \%$   $\text{HNO}_3$  byly vzorky převedeny do  $25 \text{ ml}$  HDPE lahvíček a doplněny  $2 \%$   $\text{HNO}_3$ .

Stanovení obsahů a izotopických poměrů olova, uranu a thoria bylo provedeno na quadrupólovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázanou plasmou (ICP - QMS) v Laboratořích geologických ústavů UK v Praze, PŘF (analyzoval L. Strnad.). Jako kalibrační interní standardy byly použity izotopy prvků  $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  a  $^{187}\text{Re}$ . Pro kontrolu měření izotopů Pb bylo použito standardního referenčního materiálu SRM 981 (Common lead, NIST, USA) a SRM 983 (Radiogenic lead, NIST, USA).

### 5.2 Gama - spektrometrie

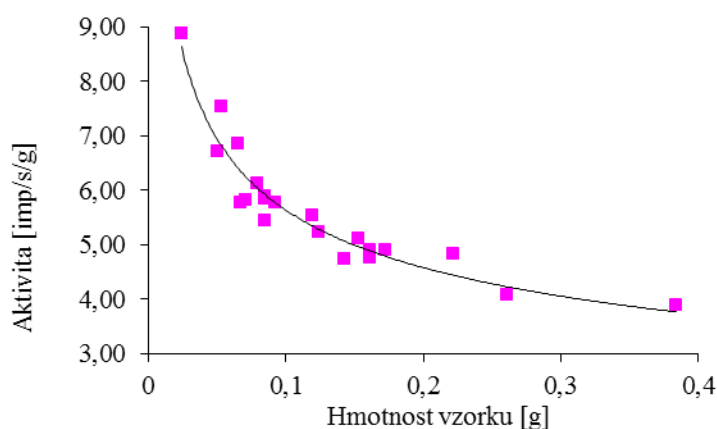
#### 5.2.1 Stanovení hmotnostní aktivity $^{210}\text{Pb}$

Aktivita  $^{210}\text{Pb}$  ve vzorcích galenitu byla stanovena na laboratorním nízkopozadovém, anticompton-antikoincidenčním gama spektrometru SILAR (UK v Praze, PŘF), vyvinutém pro stanovení nízkých aktivit radionuklidů v malých vzorcích (Hamrová a kol. 2010). Bylo využito spektrální čáry  $^{210}\text{Pb}$  ( $47 \text{ keV}$ ), kde je možno při takto nízké energii gama předpokládat silné ovlivnění maticovým efektem vzorku (PbS). Stínění maticí bylo potvrzeno orientačním měřením dvaceti jednotlivých celých krystalů galenitu (Obr. 19), kdy pro větší krystaly vycházela systematicky nižší hmotnostní aktivita (záření z jádra krystalu je již efektivně pohlcováno vrstvami blíže jeho povrchu).

Proto byl zvolen postup měření při konstantní hmotnosti vzorku, kdy je maticový efekt pro všechny vzorky stejný. Bylo měřeno vždy  $50 \text{ mg}$  rozetřeného galenitu naváženého v  $1 \text{ ml}$  plastové lahvičce AXYGEN ST 050. Čas měření byl  $1 \text{ hodina}$ .

Pro tento typ materiálu ( $^{210}\text{Pb}$  v galenitu) nejsou k dispozici standardy ani referenční materiály. Proto byl připraven sekundární standard o podobné matici i aktivitě  $^{210}\text{Pb}$  blízké měřeným vzorkům. Do  $0,048 \text{ g}$  neaktivního galenitu z Příbrami – Březových Hor se stanovenou koncentrací uranu  $< 0,06 \text{ mg/kg}$  bylo rozmícháno  $0,0020 \text{ g}$  rozpráškováného radiogenního olova (SRM 983), jehož

certifikovaná aktivita  $^{210}\text{Pb}$  (16 kBq/g k prosinci roku 2004) byla přepočtena k aktuálnímu datu. Takto připravený sekundární standard galenitu má aktivitu 484 Bq/g  $^{210}\text{Pb}$  (k 24. 5. 2014).



Obr. 19. Vliv stínění maticí v jednotlivých celých krystalech galenitů z Radvanic.

### 5.3 Alfa – spektrometrie

Pro kvantitativní určení a zhodnocení přítomných alfa – aktivních radionuklidů byla použita polovodičová alfa – spektrometrie. Z galenitu z Radvanic bylo odváženo 0,00028 g práškového vzorku. Ten byl nanesen ve vodné suspenzi na nosný terčík a odpařen do sucha. Preparát byl analyzován na polovodičovém alfa detektoru PIPS 450 mm<sup>2</sup> (CANBERRA); signál byl zpracován multikanálovým analyzátozem CANBERRA Series 10. Měření probíhalo 24 hodin.

### 5.4 Alfa - autoradiografie

Distribuce radionuklidů v galenitu byla zkoumána autoradiograficky. Pro autoradiografii byl použit film LR – 115A (KODAK), na který byl umístěn leštěný nábrus galenitů z Radvanic. Expozice probíhala po dobu jednoho týdne. Poté byl film vyvolán standartním postupem leptání v 10 % roztoku NaOH při 60 °C. Získaný autoradiografický záběr i preparát byly naskenovány pro ztotožnění reálného a autoradiografického obrazu.

### 5.5 Prášková rentgenová analýza

Prášková rentgenová difrakce (XRD) byla provedena na difraktometru X'PertPro (PANalytical) za použití  $\text{CuK}\alpha$  záření. Podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 3. K vyhodnocení záznamů byl použit program HighScore Plus (PANalytical) s databází PDF – 2 (ICDD, 2003). K profilovému fitování

Tab. 3. Podmínky měření pro XRD analýz.

| Typ vzorku       | Podmínky měření |               |                    |
|------------------|-----------------|---------------|--------------------|
|                  | Rozsah měření   | Krok          | Čas měření na krok |
|                  | [ $2\theta$ ]   | [ $2\theta$ ] | [s]                |
| Galenit          | 24 - 80         | 0,02          | 300                |
| Uhlí             | 5 - 80          | 0,02          | 100                |
| Vypálená hornina | 5 - 80          | 0,02          | 100                |

jednotlivých difrakcí byl použit program HighScore Plus (PANalytical) za pomoci profilové funkce pseudo – Voigt, která byly vybrána jako tvarově nejvhodnější pro naměřená data. Jedná se o funkci, která je součtem funkcí Gausse a Cauchyho s volným parametrem vážící obě složky (Kužel 2003). Mřížkové parametry galenitu byly vypočteny metodou nejmenších čtverců programem HighScore Plus (PANalytical) z pozic difrakcí získaných profilovým fitováním a přiřazených indexů hkl. Difrakční data byla korigována na vysunutí vzorku z roviny goniometru (tzv. sample displacement).

Jako standard pro instrumentální rozlišení přístroje (FWHM) bylo použito materiálu LaB<sub>6</sub>. Dále byl pro strukturní analýzu použit standard v podobě syntetického PbS (Obr. 20.). Ten byl zhotoven v Laboratoři experimentální mineralogie České geologické služby (syntetizoval M. Drábek). Při jeho výrobě bylo do ampulky z křemenného skla naváženo 0,2620 g Pb a 0,0405 g S. Po zatavení ampulky pod vakuem byla směs vložena do pece a při teplotě 700° C došlo k tavení a následné krystalizaci PbS při jejím ochlazení. Celý proces probíhal zhruba 24 hodin.

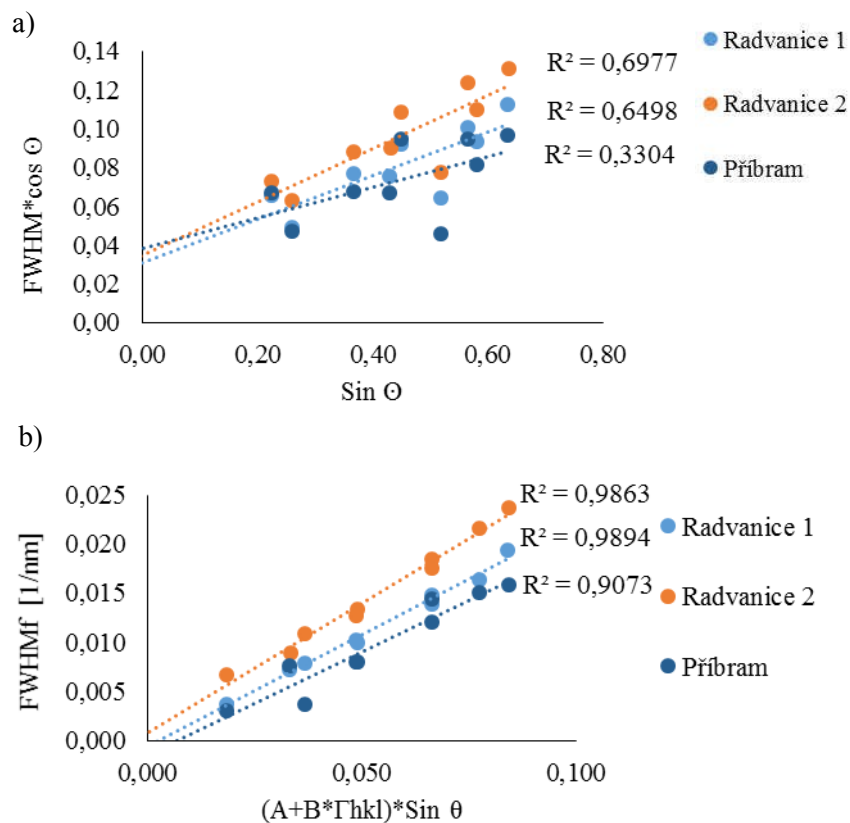


Obr. 20. Syntetický PbS v ampulce z křemenného skla po vyjmutí z pece. FOV 5 cm (foto: Čurda 2014).

Pro studium možných mikrodeformací v reálné struktuře galenitů byla nejdříve použita metoda Williamsona - Halla, kdy se do grafu vynášejí na osu x hodnoty  $\sin \theta$  a na osu y hodnoty  $\text{FWHM} \cdot \cos \theta$ . Vynesené body se pak proloží regresní přímkou. Sklon přímky je pak závislý na míře pnutí v mřížce, které je způsobeno mikrodeformacemi. Posun přímky na ose y je naopak závislý na velikostní distribuci krystalitů. Z Obr. 21. a) je patrné, že Williamson - Hallův graf není pro naměřená data nejvhodnější, jelikož se zde výrazně projevuje vliv anizotropního rozšíření difrakčních linií, které způsobuje systematické posuny bodů a negativně tak ovlivňuje určení sklonu regresní přímky. Z tohoto důvodu byl použit modifikovaný Williamson – Hallův graf (zhotovil Z. Matěj), kde je na ose x vyneseno  $(A+B \cdot \Gamma_{hkl}) \cdot \sin \theta$ , a na y ose hodnoty  $\text{FWHM}_f [1/\text{nm}]$ . Kde A, B jsou parametry vážící příspěvky vlivu krystalinity a mikrodeformací a  $\Gamma_{hkl}$  je dáno vztahem (1).

$$\Gamma_{hkl} = \sqrt{\frac{h^2 \cdot k^2 + k^2 \cdot l^2 + l^2 \cdot h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}} \quad (1)$$

Na Obr. 21. b) lze vidět, že při použití tohoto modifikovaného Williamson – Hallova grafu došlo k výraznému snížení vlivu anizotropie a zlepšení hodnoty spolehlivosti ( $R^2$ ) při prokládání regresní přímky. Po vynesení všech dat lze soudit, že velikost krystalitů nemá vliv na rozšiřování difrakčních linií a že v galenitech existuje nenulové napětí, které je způsobeno mikrodeformacemi (Obr. 26.). Nejnižší hodnoty (kromě standardu LaB<sub>6</sub>) vykazuje synteticky zhotovený galenit, který by měl být ideálně bez mikrodeformací, což v reálu není. Tato odchylka od ideálního stavu může být způsobena rychlým zchlazením galenitu při vyjmutí z pece.



Obr. 21. Snížení vlivu anizotropie v galenitech za použití modifikovaného Williamson - Hallova grafu: a) normální Williamson - Hallův graf, b) modifikovaný Williamson - Hallův graf.

## 5.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS)

K analýze byl využit skenovací elektronový mikroskop TESCAN Vega s detektorem EDS X-max 50 (Oxford Instruments) s urychlovacím napětím 15 kV a proudem svazku 1,5 nA (analyzoval M. Racek). Zhotovený nábrus galenitů z Radvanic byl pokoven uhlíkem a vložen do vakuové komory přístroje. Pozorování probíhalo jak v odražených, tak v sekundárních elektronech.

## 6. VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Pro studium izotopického složení  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a radioaktivity  $^{210}\text{Pb}$  v „recentních“ galenitech z hořících hald v dolnoslezské pánvi, byly k dispozici vzorky z Radvanic, Markoušovic a Rybníčku. Na těchto lokalitách byly odebrány i vzorky uhlí a vypálených hornin. Pro porovnání výsledků byly použity materiály z okolních geologických jednotek. Z krkonoško – jizerského krystalinika byly k dispozici vzorky galenitů a pyromorfitu a z podkrkonošské pánve galenit, pyromorfit, cerusit a uranové antraxolity (Tab. 4.).

Tab. 4. Seznam analyzovaných vzorků.

| Lokalita                  | Vzorek |                  |            |                  |                  |            |         |
|---------------------------|--------|------------------|------------|------------------|------------------|------------|---------|
|                           | Uhlí   | Vypálená hornina | Antraxolit | Recentní galenit | Primární galenit | Pyromorfit | Cerusit |
| Radvanice                 | X      | X                | -          | X                | -                | -          | -       |
| Markoušovice              | X      | -                | -          | X                | -                | -          | -       |
| Rybníček                  | X      | X                | -          | X                | -                | -          | -       |
| Suchovršice               | -      | -                | -          | -                | X                | X          | X       |
| Horní Malá Úpa - Smrčí    | -      | -                | -          | -                | X                | -          | -       |
| Medvědí                   | -      | -                | -          | -                | -                | X          | -       |
| Šp. Mlýn - Labská         | -      | -                | -          | -                | X                | -          | -       |
| Vrchlabí - rudnický obzor | -      | -                | X          | -                | -                | -          | -       |

### 6.1 Obsahy Pb, U, Th a popela ve vzorcích

Obsahy Pb, U, Th a popela vyšly mezi jednotlivými lokalitami z hald v dolnoslezské pánvi velmi rozdílné. Nejméně popela bylo v uhlí na lokalitě Rybníček, kde se popelnatosti pohybovaly od 14,9 % do 16,6 %. Naproti tomu největší obsahy měli vzorky uhlí z Radvanic. Zde bylo naměřeno nejméně 56,6 % a nejvíce 91,5 % popela. Uhlí z Markoušovické haldy mělo popelnatost od 23,6 % do 58,0 %. Opačný trend vyšel u obsahů Pb, U a Th. Nejméně obohacené uhlí o tyto prvky je na lokalitě Markoušovice. Zde byly průměrné hodnoty pro Pb = 38,8 mg/kg, U = 0,75 mg/kg a Th = 2,61 mg/kg. Radvanické uhlí vykazuje již zvýšené průměrné hodnoty Pb (602 mg/kg) a U (189 mg/kg). Zajímavý je vysoký obsah Th, který se zde pohybuje od 14,5 mg/kg až do 26,7 mg/kg. Uhlí z Rybníčku je velmi radioaktivní a bohaté na olovo. Průměrná hodnota vyšla pro U = 935 mg/kg, Pb = 7 657 mg/kg a Th = 2,51 mg/kg. Zatímco vzorek vypálené horniny z haldy u Rybníčku má mnohem větší obsahy U, Pb, i Th než uhlí, u vzorku z Radvanic je vypálená hornina naopak o tyto prvky chudší než uhlí (Tab. 5.). V žádném z galenitů z těchto lokalit nebyla zjištěna přítomnost U, nebo Th (Tab. 6.).



V antraxolitech z lokality Vrchlábí – rudnický obzor byly naměřeny obsahy uranu od 1 448 mg/kg do 29 600 mg/kg. Olovo se pohybovalo v rozmezí mezi 50,9 mg/kg až 494 mg/kg. Velké rozdíly byly naměřeny u Th. Zde se rozsah pohyboval od 3,73 mg/kg do 24,7 mg/kg (Tab. 5).

Tab. 5. Obsahy popela, Pb, U a Th ve vzorcích uhlí, vypálených hornin a antraxolitů.

| Lokalita,<br>vzorek   | Typ<br>vzorku       | Obsah<br>popela | Pb          | U             | Th           |
|-----------------------|---------------------|-----------------|-------------|---------------|--------------|
|                       |                     | [%]             | [mg/kg]     | [mg/kg]       | [mg/kg]      |
| <b>Markoušovice</b>   |                     |                 |             |               |              |
| MARK 1                | uhlí                | 58,0            | 40,3        | 1,60          | 5,86         |
| MARK 6                | uhlí                | 54,7            | 61,0        | 0,38          | 1,18         |
| MARK 9                | uhlí                | 23,6            | 15,0        | 0,26          | 0,78         |
| Průměr                |                     | 45,4            | 38,8        | 0,75          | 2,61         |
| <b>Radvanice</b>      |                     |                 |             |               |              |
| RADV 2                | uhlí                | 56,6            | 119         | 9,34          | 14,5         |
| RADV 3                | uhlí                | 91,5            | 195         | 339           | 21,0         |
| RADV 4                | uhlí                | 90,1            | 1491        | 218           | 25,1         |
| RADV 6                | vypálená<br>hornina | 94,0            | 71,9        | 23,4          | 26,7         |
| Průměr v uhlí         |                     | 79,4            | 602         | 189           | 20,2         |
| <b>Rybniček</b>       |                     |                 |             |               |              |
| RYB 2                 | uhlí                | 15,1            | 11 456      | 1 308         | 3,66         |
| RYB 3                 | uhlí                | 16,6            | 2 794       | 1 480         | 1,99         |
| RYB 4                 | vypálená<br>hornina | 98,9            | 21 240      | 2 228         | 24,6         |
| RYB 6                 | uhlí                | 14,9            | 8 722       | 17,5          | 1,88         |
| Průměr v uhlí         |                     | 15,5            | 7 657       | 935           | 2,51         |
| <b>Vrchlábí</b>       |                     |                 |             |               |              |
| VRCH 1                | antraxolit          | 16,6            | 380         | 24 480        | 24,7         |
| VRCH 2                | antraxolit          | 22,2            | 494         | 29 600        | 11,2         |
| VRCH 3                | antraxolit          | 89,1            | 50,9        | 1 448         | 3,73         |
| Průměr                |                     | 42,6            | 309         | 18 509        | 13,2         |
| <b>Standardy</b>      |                     |                 |             |               |              |
| STD 1632b<br>(měřeno) | uhlí                | 7,29            | 3,60        | 0,95          | 0,96         |
| STD 1632b<br>(C.V)    | uhlí                | 6,8 ± 0,1       | 3,67 ± 0,26 | 0,436 ± 0,012 | 1,342 ± 0,36 |

Ve vzorcích galenitu, cerusitu a pyromorfitu z lokality Suchovršice byly obsahy Pb, U a Th pod mezí stanovitelnosti. Stejně tak nebyly použitou analytickou metodou stanovitelné obsahy těchto prvků ani v galenitech z Horní Malé Úpy – Smrčí a z Příbrami – Březových Hor. Relativně vysoký obsah uranu měly pouze vzorky z lokalit Medvědin (pyromorfit s obsahem 346 mg/kg U) a Špindlerův Mlýn – Labská (galenit s obsahem 39 450 mg/kg U). Poslední zmíněný vzorek z Labské je však aktivní a obsahuje mimo galenitu velký podíl uranových minerálů, nejspíše amorfních fází ze skupiny „gumitu“. Lze tedy předpokládat přítomnost uranu spíše jako mechanické příměsi v separovaném galenitu (Tab. 6.).

Tab. 6. Obsahy U a Th ve vzorcích galenitu, cerusitu a pyromorfitu.

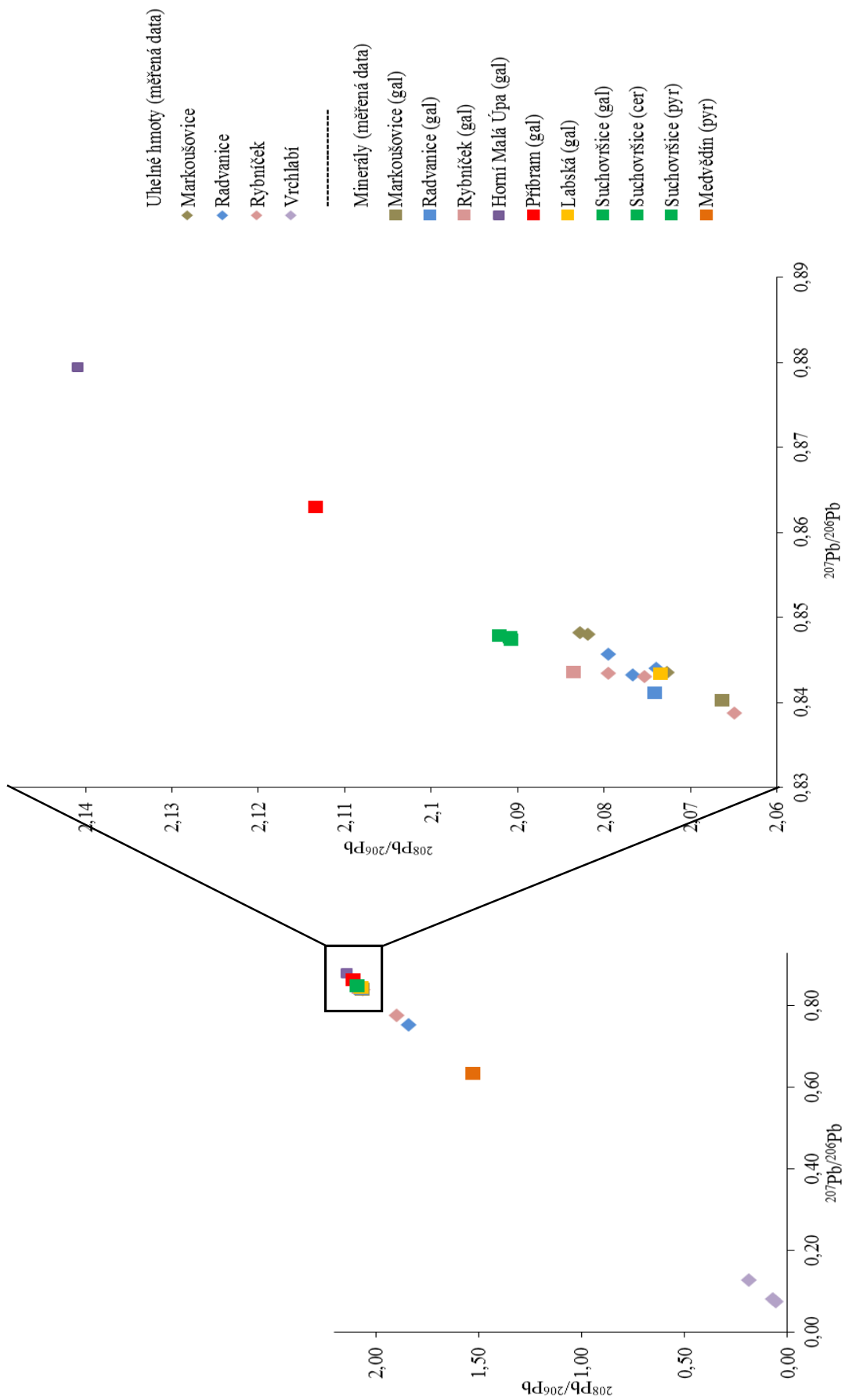
| Lokalita,<br>vzorek                  | Typ<br>vzorku | U       | Th      |
|--------------------------------------|---------------|---------|---------|
|                                      |               | [mg/kg] | [mg/kg] |
| <b>Medvědin</b><br>MED_gal           | pyromorfit    | 346     |         |
| <b>Labská</b><br>LAB_gal             | galenit       | 39 450  |         |
| <b>Markoušovice</b><br>MARK_gal      | galenit       |         |         |
| <b>Radvanice</b><br>RADV_gal         | galenit       |         |         |
| <b>Rybníček</b><br>RYB_gal           | galenit       |         |         |
| <b>Horní Malá<br/>Úpa</b><br>HMU_gal | galenit       | < 0,06  | < 0,005 |
| <b>Příbram</b><br>PRIB_gal           | galenit       |         |         |
| <b>Suchovršice</b><br>SUCH_gal       | galenit       |         |         |
| SUCH_cer                             | cerusit       |         |         |
| ZLJ_pyr                              | pyromorfit    |         |         |

## 6.2 Izotopové složení Pb ve vzorcích

Nejnižší hodnota průměrného izotopového poměru na hořících haldách byla naměřena v uhlí na lokalitě Radvanice, kde jsou hodnoty pro  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8213$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0176$ . Největší průměrný izotopový poměr byl naměřen v uhlí na haldě v Markoušovicích kde  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8466$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0791$ . Celkový průměr pro všechna uhlí z lokalit v dolnoslezské pánvi je  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8312$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0421$ . Izotopové složení olova v „recentních“ galenitech je podobné vzorkům uhlí. V průměru mají poměr  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8416$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0747$  (Obr. 22. a Tab. 7.).

Na základě izotopového poměru olova v antraxolitech z lokality Vrchlabí – rudnický obzor, které se pohybovalo v rozmezí od  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  od 0,0804 do 0,1268 a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  od 0,0587 do 0,1896, bylo stanoveno stáří uranové mineralizace (viz. dále). Z ostatních lokalit byl naměřen nejmenší poměr v pyromorfitu z Medvědína, kde je poměr  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,6342$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 1,5290$  (vzorek má velký podíl radiogenního Pb) a největší poměr byl naměřen na lokalitě Horní Malá Úpa – Smrčí, kde byly v galenitu změřeny hodnoty  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8795$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1409$  (geologicky nejstarší vzorek svrchnoproterozoického či spodnopaleozoického stáří). Dále byl také pro porovnání analyzován galenit z Příbrami – Březových Hor, kde vycházejí hodnoty  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8630$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,1134$  (Obr. 22. a Tab. 7.).

Obr. 22. Izotopové složení Pb v měřených vzorcích. Legenda: (gal) – galenit, (cer) – cerusit, (pyr) – pyromorfit.



Tab. 7. Izotopové složení Pb ve vzorcích.

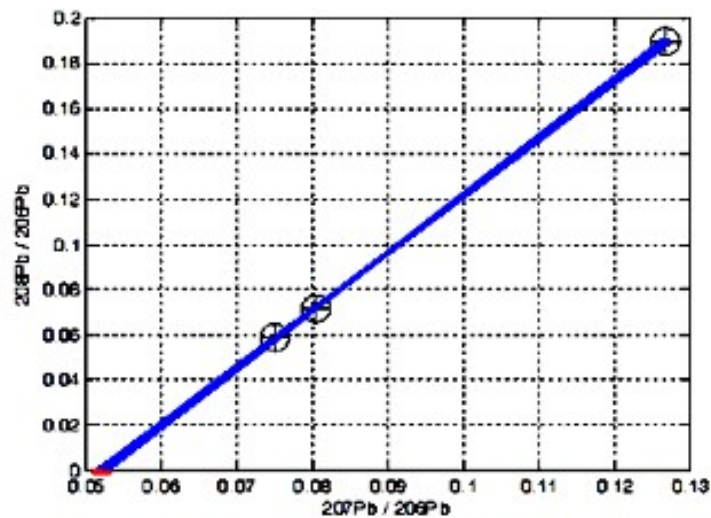
| Lokalita,<br>vzorek       | Typ<br>vzorku       | $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | SD     | $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ | SD     |
|---------------------------|---------------------|-----------------------------------|--------|-----------------------------------|--------|
| <b>Markoušovice</b>       |                     |                                   |        |                                   |        |
| MARK 1                    | uhlí                | 0,8435                            | 0,0013 | 2,0727                            | 0,0019 |
| MARK 6                    | uhlí                | 0,8483                            | 0,0014 | 2,0828                            | 0,0031 |
| MARK 9                    | uhlí                | 0,8481                            | 0,0021 | 2,0819                            | 0,0042 |
| Průměr                    | uhlí                | 0,8466                            | 0,0016 | 2,0791                            | 0,0030 |
| MARK_gal                  | galenit             | 0,8402                            | 0,0017 | 2,0663                            | 0,0045 |
| <b>Radvanice</b>          |                     |                                   |        |                                   |        |
| RADV 2                    | uhlí                | 0,8432                            | 0,0006 | 2,0767                            | 0,0037 |
| RADV 3                    | uhlí                | 0,7525                            | 0,0012 | 1,8403                            | 0,0022 |
| RADV 4                    | uhlí                | 0,8440                            | 0,0020 | 2,0740                            | 0,0021 |
| RADV 6                    | vypálená<br>hornina | 0,8457                            | 0,0010 | 2,0795                            | 0,0021 |
| Průměr                    | uhlí,<br>hornina    | 0,8213                            | 0,0012 | 2,0176                            | 0,0025 |
| RADV_gal                  | galenit             | 0,8411                            | 0,0008 | 2,0742                            | 0,0027 |
| <b>Rybníček</b>           |                     |                                   |        |                                   |        |
| RYB 2                     | uhlí                | 0,8387                            | 0,0023 | 2,0649                            | 0,0006 |
| RYB 3                     | uhlí                | 0,7775                            | 0,0004 | 1,8989                            | 0,0015 |
| RYB 4                     | vypálená<br>hornina | 0,8431                            | 0,0013 | 2,0753                            | 0,0017 |
| RYB 6                     | uhlí                | 0,8434                            | 0,0012 | 2,0795                            | 0,0023 |
| Průměr                    | uhlí,<br>hornina    | 0,8257                            | 0,0013 | 2,0297                            | 0,0015 |
| RYB_gal                   | galenit             | 0,8435                            | 0,0012 | 2,0836                            | 0,0210 |
| <b>Vrchlabí</b>           |                     |                                   |        |                                   |        |
| VRCH 1                    | antraxolit          | 0,0750                            | 0,0002 | 0,0587                            | 0,0001 |
| VRCH 2                    | antraxolit          | 0,0804                            | 0,0001 | 0,0715                            | 0,0003 |
| VRCH 3                    | antraxolit          | 0,1268                            | 0,0002 | 0,1896                            | 0,0004 |
| Průměr                    |                     | 0,0941                            | 0,0002 | 0,1066                            | 0,0003 |
| <b>Horní Malá<br/>Úpa</b> |                     |                                   |        |                                   |        |
| HMU_gal                   | galenit             | 0,8795                            | 0,0012 | 2,1409                            | 0,0034 |
| <b>Příbram</b>            |                     |                                   |        |                                   |        |
| PRIB_gal                  | galenit             | 0,8630                            | 0,0010 | 2,1134                            | 0,0046 |
| <b>Labská</b>             |                     |                                   |        |                                   |        |
| LAB_gal                   | galenit             | 0,8433                            | 0,0008 | 2,0735                            | 0,0048 |
| <b>Suchovršice</b>        |                     |                                   |        |                                   |        |
| SUCH_gal                  | galenit             | 0,8479                            | 0,0022 | 2,0922                            | 0,0015 |
| SUCH_cer                  | cerusit             | 0,8477                            | 0,0008 | 2,0909                            | 0,0029 |
| ZLJ_pyr                   | pyromorfit          | 0,8474                            | 0,0009 | 2,0908                            | 0,0025 |
| Průměr                    |                     | 0,8476                            | 0,0013 | 2,0913                            | 0,0023 |
| <b>Medvědn</b>            |                     |                                   |        |                                   |        |
| MED_pyr                   | pyromorfit          | 0,6342                            | 0,0006 | 1,5290                            | 0,0020 |
| <b>Standardy</b>          |                     |                                   |        |                                   |        |
| STD 1632b                 | uhlí                | 0,8244                            | 0,0021 | 2,0477                            | 0,0018 |

Zajímavá data poskytla měření antraxolitů z lokality Vrchlabí – rudnický obzor. Tyto vzorky totiž obsahují jak velmi vysoký podíl radiogenní olova pocházející z rozpadu uranu, tak i olovo syngenetické, které nepochází z rozpadu uranu v antraxolitu a způsobuje posuny v izotopových poměrech. To umožňuje vypočítat extrapolovanou hodnotu  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  čistého radiogenního olova, z kterého lze následně vypočítat stáří mineralizace. Tato metoda datování byla poprvé úspěšně použita v práci Škáchy a kol. (2009) ke stanovení stáří uraninitu na Jánské žíle v Příbrami – Březových Horách.

Naměřené hodnoty  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  byly vyneseny do grafu a proloženy přímkou (Obr. 23.). Za pomoci rovnice regresní přímky byla vypočtena hodnota  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  pro  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0$ . Tím byla stanovena extrapolovaná hodnota čistého radiogenního poměru  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ , která je závislá přímo na stáří, a proto lze použít rovnici (2) podle Faurea (1986).

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{206}\text{Pb}} = \frac{1}{137,8} * \frac{e^{\lambda^{235}\text{U} * t} - 1}{e^{\lambda^{238}\text{U} * t} - 1} \quad (2)$$

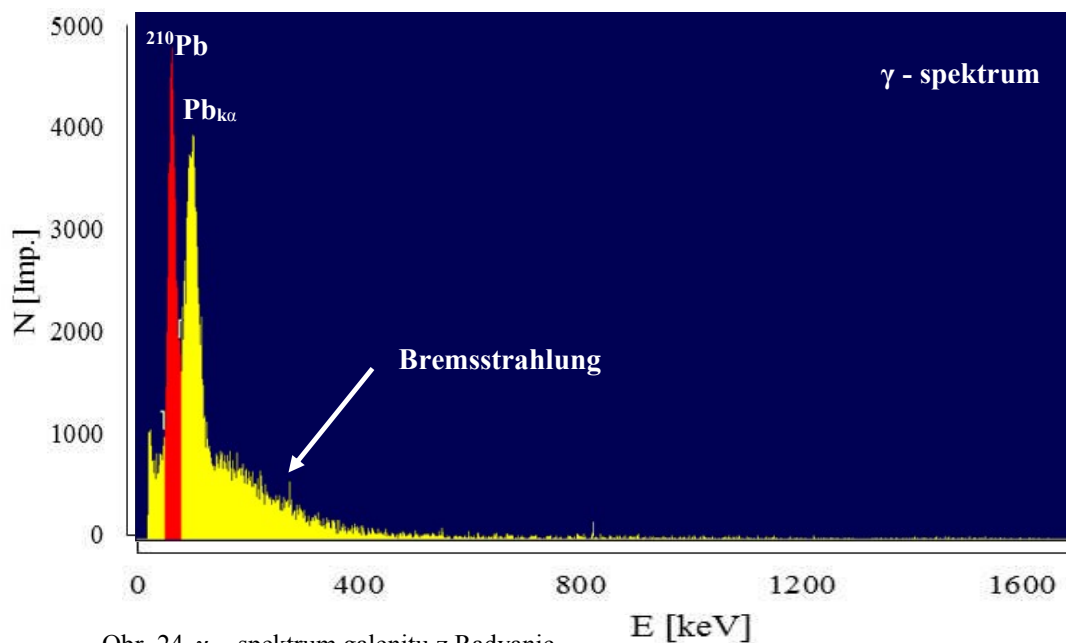
Kde  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  je hodnota, v které regresní přímka protíná osu x,  $\lambda^{238}$  a  $\lambda^{235}$  jsou rozpadové konstanty pro  $^{238}\text{U}$  a  $^{235}\text{U}$ . Hodnotě  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,0520$  pak odpovídá absolutnímu stáří vzniku antraxolitu, které vychází na  $283 \pm 11$  Ma.



Obr. 23. Izotopové složení Pb v antraxolitech proložené regresní přímkou (Ježek 2014, nepublikovaná data).

### 6.3 Hmotnostní aktivita $^{210}\text{Pb}$ v galenitech

V galenitech, které vznikaly na hořících haldách, byla laboratorní gama spektrometrií naměřena vysoká hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  (Obr. 24. a Tab. 8.). Nejvíce vzorků bylo k dispozici z lokality Radvanice. Jejich aktivita se pohybovala od  $506 \pm 19$  Bq/g do  $714 \pm 22$  Bq/g. U galenitu z Markoušovic bylo naměřeno  $684 \pm 20$  Bq/g a v galenitu od Rybníčku pouze  $135 \pm 9$  Bq/g.



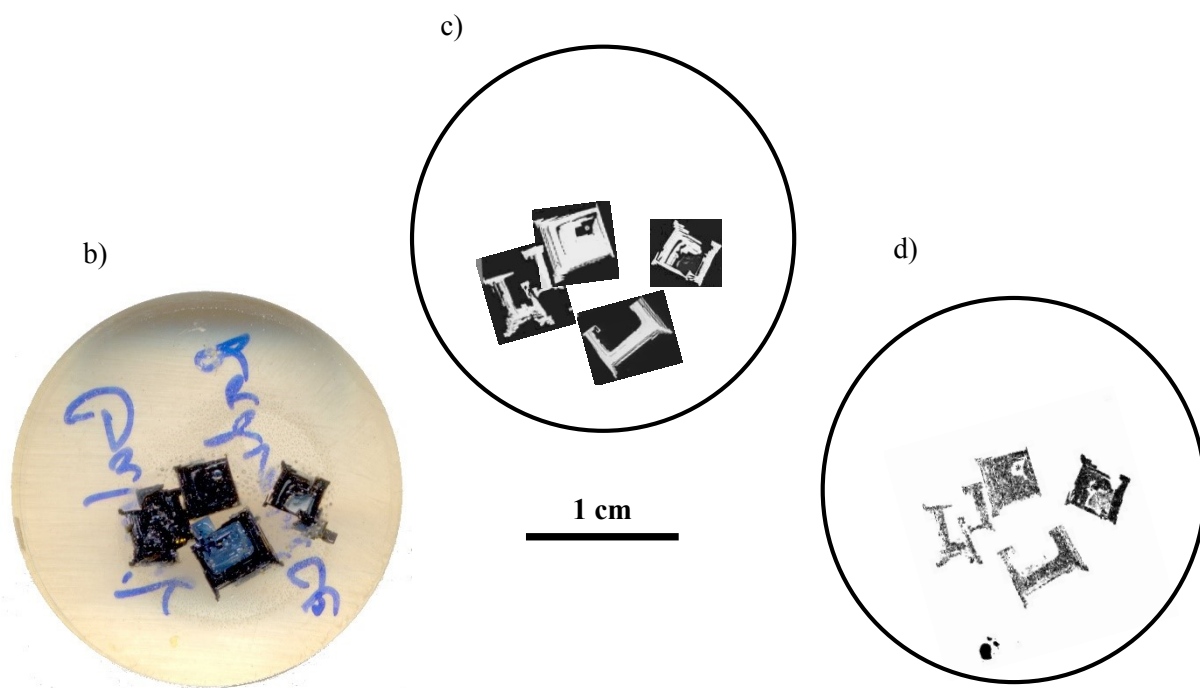
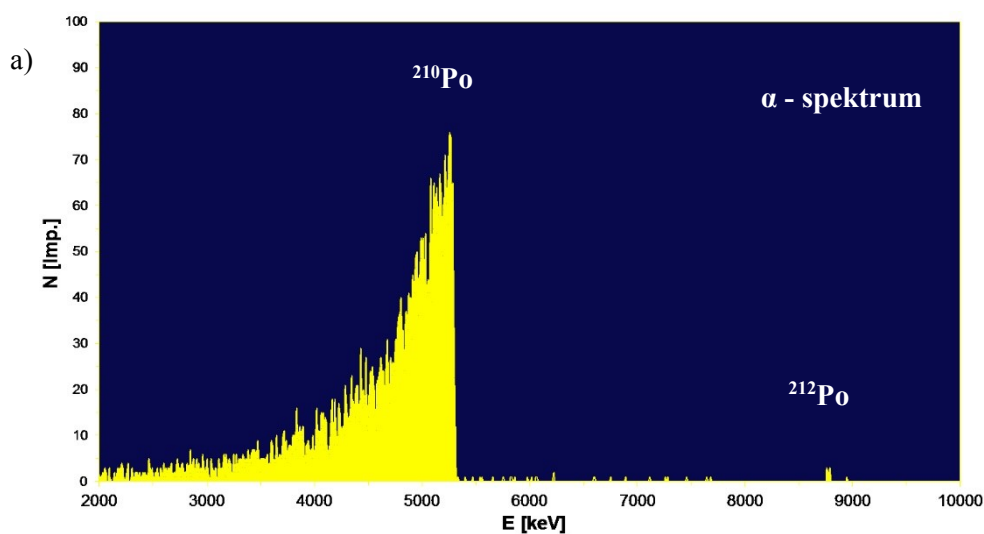
Obr. 24.  $\gamma$  - spektrum galenitu z Radvanic.

Tab. 8. Naměřená hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  ve vzorcích galenitů z hořících hald.

| Lokalita,<br>vzorek | Naměřená<br>aktivita v r. 2014 |              |
|---------------------|--------------------------------|--------------|
|                     | [Bq/g]                         | SD<br>[Bq/g] |
| <b>Radvanice</b>    |                                |              |
| galenit 1           | 633                            | 20           |
| galenit 2           | 660                            | 17           |
| galenit 3           | 714                            | 22           |
| galenit 4           | 685                            | 21           |
| galenit 5           | 651                            | 21           |
| galenit 6           | 616                            | 21           |
| galenit 7           | 651                            | 20           |
| galenit 8           | 591                            | 20           |
| galenit 9           | 506                            | 19           |
| galenit 10          | 535                            | 16           |
| průměr              | 624                            | 59           |
| <b>Markoušovice</b> |                                |              |
| galenit             | 684                            | 20           |
| <b>Rybníček</b>     |                                |              |
| galenit             | 135                            | 9            |

## 6.4 Alfa – spektrometrie a autoradiografie

Pomocí alfa – spektrometrie bylo zjištěno, že hlavní alfa zářič v galenitech z Radvanic je  $^{210}\text{Po}$  ( $E_\alpha$  5 304 keV) jako dceřinný izotop  $^{210}\text{Pb}$  (Obr. 25. a). V nepatrném množství bylo detekováno také  $^{212}\text{Po}$  ( $E_\alpha$  8 785 keV) z rozpadové řady  $^{232}\text{Th}$ . Jelikož se v této rozpadové řadě nevyskytují žádné izotopy olova s delším poločasem, lze usuzovat spíše na mechanickou příměs z okolní horniny. Na vyvolaném autoradiografickém snímku je vidět poněkud rozdílná hustota alfa stop (odpovídající aktivitě  $^{210}\text{Po}$ ) v jednotlivých krystalech a také zonální rozložení  $^{210}\text{Po}$  v jednotlivých růstových zónách krystalů galenitů (Obr. 25. d).



Obr. 25. Galenity z Radvanic: a) spektrum alfa b) leštěný nábrus galenitů c) snímky ze SEM/EDS (foto: M. Racek) d) autoradiografie galenitů.



## 6.5 Rentgenometrická analýza vzorků

Na základě fázové analýzy bylo zjištěno, že hlavní anorganickou složkou v uhlí z lokalit Radvanice, Markoušovice a Rybníček je kaolinit, křemen, ± muskovit, železem bohatý dolomit, nebo ankerit. U většiny galenitů analýza neprokázala přítomnost jiné minerální fáze. Pouze u vzorku z Rybníčku byl v hojné míře přítomen anglesit, který tvořil na galenitu makroskopicky viditelný povlak.

Mřížkové parametry galenitů z hořčících odvalů vyšly pro prostorovou grupu Fm-3m v intervalu od  $a = 5,934(4) \text{ \AA}$  do  $5,9426(5) \text{ \AA}$  a  $V = 208,97(9) \text{ \AA}^3$  až  $209,86(5) \text{ \AA}^3$ . Pro anglesit z Rybníčku vyšly mřížkové parametry pro prostorovou grupu Pnma  $a = 8,45(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 5,402(8) \text{ \AA}$ ,  $c = 6,95(1) \text{ \AA}$  a  $V = 317,26(6) \text{ \AA}^3$  (Tab. 9.). Rentgenová prášková data jsou uvedena v Tab. 10.

Tab. 9. Mřížkové parametry vzorků galenitů a anglesitu.

| Lokalita,<br>vzorek   | Typ<br>vzorku | Mřížkové parametry |          |         |                   |
|-----------------------|---------------|--------------------|----------|---------|-------------------|
|                       |               | a                  | b        | c       | V                 |
|                       |               | [Å]                | [Å]      | [Å]     | [Å <sup>3</sup> ] |
| <b>Radvanice</b>      |               |                    |          |         |                   |
| RADV_1                | galenit       | 5,9361(4)          |          |         | 209,17(8)         |
| RADV_2                | galenit       | 5,934(4)           |          |         | 208,97(9)         |
| RADV_3                | galenit       | 5,9358(5)          |          |         | 209,14(5)         |
| <b>Rybníček</b>       |               |                    |          |         |                   |
| RYB_1                 | galenit       | 5,9426(5)          |          |         | 209,86(5)         |
| RYB_1                 | anglesit      | 8,45(1)            | 5,402(8) | 6,95(1) | 317,26(6)         |
| <b>Markoušovice</b>   |               |                    |          |         |                   |
| MARK                  | galenit       | 5,9384(3)          |          |         | 209,42(4)         |
| <b>Suchovršice</b>    |               |                    |          |         |                   |
| SUCH                  | galenit       | 5,9344(8)          |          |         | 209,00(9)         |
| <b>Labská</b>         |               |                    |          |         |                   |
| LAB                   | galenit       | 5,938(2)           |          |         | 209,33(5)         |
| <b>Příbram</b>        |               |                    |          |         |                   |
| PRIB                  | galenit       | 5,9346(2)          |          |         | 209,01(6)         |
| <b>Syntetický PbS</b> | galenit       | 5,9356(1)          |          |         | 209,12(4)         |

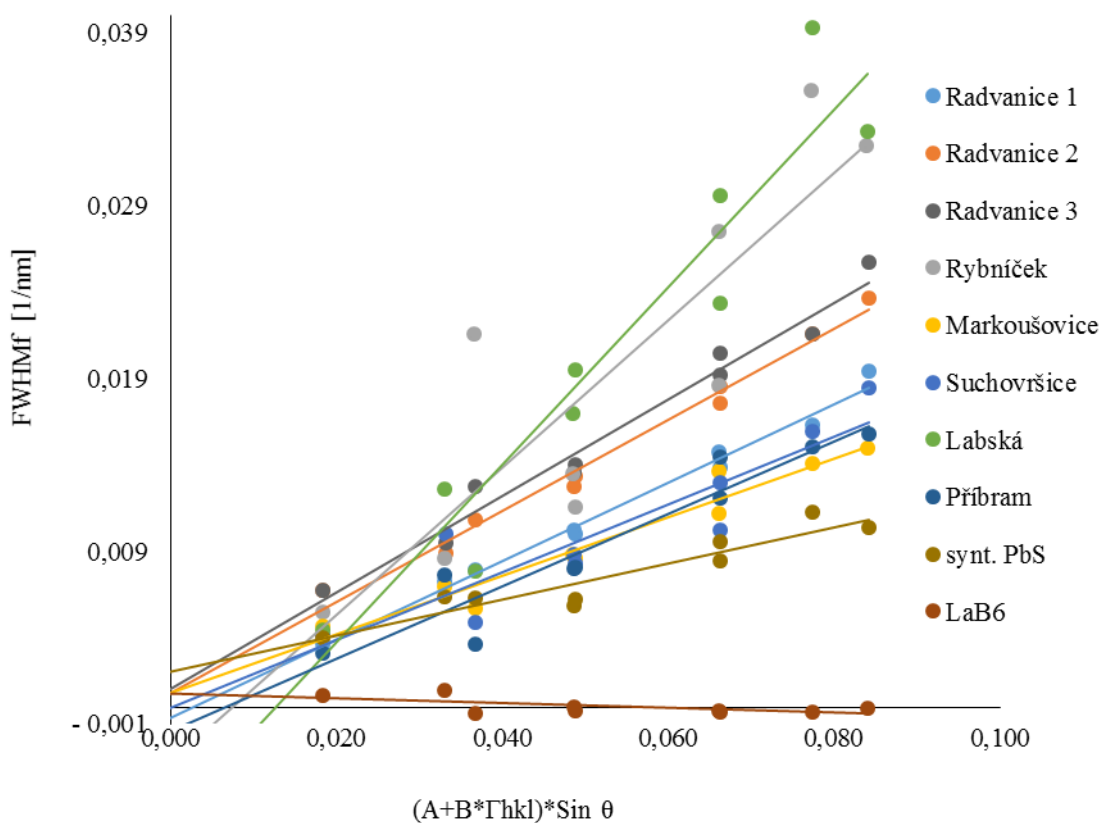
Tab. 10. Rentgenová prášková data galenitů.

| Lokalita,<br>vzorek | Typ<br>vzorku | Rentgenová prášková data |                  |                  |                   |   |   |   |
|---------------------|---------------|--------------------------|------------------|------------------|-------------------|---|---|---|
|                     |               | No.                      | Rel. Int.<br>[%] | $d_{obs}$<br>[Å] | $d_{calc}$<br>[Å] | h | k | l |
| <b>Radvanice</b>    |               |                          |                  |                  |                   |   |   |   |
| RADV_1              | galenit       | 1                        | 8                | 3,4243           | 3,4272            | 1 | 1 | 1 |
|                     |               | 2                        | 100              | 2,9660           | 2,9680            | 2 | 0 | 0 |
|                     |               | 3                        | 11               | 2,0977           | 2,0987            | 2 | 2 | 0 |
|                     |               | 4                        | 9                | 1,7889           | 1,7898            | 3 | 1 | 1 |
|                     |               | 5                        | 2                | 1,7129           | 1,7136            | 2 | 2 | 2 |
|                     |               | 6                        | 8                | 1,4836           | 1,4840            | 4 | 0 | 0 |
|                     |               | 7                        | 1                | 1,3616           | 1,3618            | 3 | 3 | 1 |
|                     |               | 8                        | 4                | 1,3270           | 1,3273            | 4 | 2 | 0 |
|                     |               | 9                        | 2                | 1,2114           | 1,2117            | 4 | 2 | 2 |
| RADV_2              | galenit       | 1                        | 17               | 3,4232           | 3,4261            | 1 | 1 | 1 |
|                     |               | 2                        | 100              | 2,9641           | 2,9671            | 2 | 0 | 0 |
|                     |               | 3                        | 17               | 2,0973           | 2,0981            | 2 | 2 | 0 |
|                     |               | 4                        | 9                | 1,7885           | 1,7892            | 3 | 1 | 1 |
|                     |               | 5                        | 3                | 1,7123           | 1,7131            | 2 | 2 | 2 |
|                     |               | 6                        | 7                | 1,4814           | 1,4836            | 4 | 0 | 0 |
|                     |               | 7                        | 2                | 1,3605           | 1,3614            | 3 | 3 | 1 |
|                     |               | 8                        | 5                | 1,3269           | 1,3269            | 4 | 2 | 0 |
|                     |               | 9                        | 2                | 1,2111           | 1,2113            | 4 | 2 | 2 |
| RADV_3              | galenit       | 1                        | 32               | 3,4185           | 3,4270            | 1 | 1 | 1 |
|                     |               | 2                        | 100              | 2,9610           | 2,9679            | 2 | 0 | 0 |
|                     |               | 3                        | 27               | 2,0956           | 2,0986            | 2 | 2 | 0 |
|                     |               | 4                        | 17               | 1,7877           | 1,7897            | 3 | 1 | 1 |
|                     |               | 5                        | 6                | 1,7119           | 1,7135            | 2 | 2 | 2 |
|                     |               | 6                        | 6                | 1,4828           | 1,4839            | 4 | 0 | 0 |
|                     |               | 7                        | 3                | 1,3607           | 1,3618            | 3 | 3 | 1 |
|                     |               | 8                        | 7                | 1,3265           | 1,3273            | 4 | 2 | 0 |
|                     |               | 9                        | 3                | 1,2109           | 1,2116            | 4 | 2 | 2 |
| <b>Rybníček</b>     |               |                          |                  |                  |                   |   |   |   |
| RYB_1               | galenit       | 1                        | 27               | 3,4287           | 3,4309            | 1 | 1 | 1 |
|                     |               | 2                        | 100              | 2,9695           | 2,9713            | 2 | 0 | 0 |
|                     |               | 3                        | 22               | 2,1003           | 2,1010            | 2 | 2 | 0 |
|                     |               | 4                        | 15               | 1,7914           | 1,7918            | 3 | 1 | 1 |
|                     |               | 5                        | 5                | 1,7151           | 1,7155            | 2 | 2 | 2 |
|                     |               | 6                        | 6                | 1,4856           | 1,4856            | 4 | 0 | 0 |
|                     |               | 7                        | 2                | 1,3631           | 1,3633            | 3 | 3 | 1 |
|                     |               | 8                        | 6                | 1,3285           | 1,3288            | 4 | 2 | 0 |
|                     |               | 9                        | 3                | 1,2129           | 1,2130            | 4 | 2 | 2 |
| <b>Markoušovice</b> |               |                          |                  |                  |                   |   |   |   |
| MARK                | galenit       | 1                        | 23               | 3,4253           | 3,4286            | 1 | 1 | 1 |
|                     |               | 2                        | 100              | 2,9665           | 2,9692            | 2 | 0 | 0 |
|                     |               | 3                        | 16               | 2,0982           | 2,0996            | 2 | 2 | 0 |
|                     |               | 4                        | 10               | 1,7895           | 1,7905            | 3 | 1 | 1 |
|                     |               | 5                        | 3                | 1,7136           | 1,7143            | 2 | 2 | 2 |
|                     |               | 6                        | 5                | 1,4840           | 1,4846            | 4 | 0 | 0 |
|                     |               | 7                        | 9                | 1,3619           | 1,3624            | 3 | 3 | 1 |
|                     |               | 8                        | 13               | 1,3275           | 1,3279            | 4 | 2 | 0 |
|                     |               | 9                        | 2                | 1,2119           | 1,2122            | 4 | 2 | 2 |

Tab. 10. Pokračování tabulky ze str. č. 40.

| Lokalita,<br>vzorek     | Typ<br>vzorku | Rentgenová prášková data |           |           |            |   |   |   |
|-------------------------|---------------|--------------------------|-----------|-----------|------------|---|---|---|
|                         |               | No.                      | Rel. Int. | $d_{obs}$ | $d_{calc}$ | h | k | l |
|                         |               |                          | [%]       | [Å]       | [Å]        |   |   |   |
| Suchovršice<br><br>SUCH | galenit       | 1                        | 31        | 3,4241    | 3,4262     | 1 | 1 | 1 |
|                         |               | 2                        | 100       | 2,9657    | 2,9672     | 2 | 0 | 0 |
|                         |               | 3                        | 24        | 2,0974    | 2,0981     | 2 | 2 | 0 |
|                         |               | 4                        | 15        | 1,7888    | 1,7893     | 3 | 1 | 1 |
|                         |               | 5                        | 5         | 1,7128    | 1,7131     | 2 | 2 | 2 |
|                         |               | 6                        | 5         | 1,4833    | 1,4836     | 4 | 0 | 0 |
|                         |               | 7                        | 2         | 1,3615    | 1,3615     | 3 | 3 | 1 |
|                         |               | 8                        | 5         | 1,3269    | 1,3270     | 4 | 2 | 0 |
|                         |               | 9                        | 4         | 1,2111    | 1,2114     | 4 | 2 | 2 |
| Labská<br><br>LAB       | galenit       | 1                        | 45        | 3,4259    | 3,4281     | 1 | 1 | 1 |
|                         |               | 2                        | 100       | 2,9662    | 2,9688     | 2 | 0 | 0 |
|                         |               | 3                        | 17        | 2,0978    | 2,0993     | 2 | 2 | 0 |
|                         |               | 4                        | 9         | 1,7890    | 1,7903     | 3 | 1 | 1 |
|                         |               | 5                        | 3         | 1,7127    | 1,7140     | 2 | 2 | 2 |
|                         |               | 6                        | 4         | 1,4834    | 1,4844     | 4 | 0 | 0 |
|                         |               | 7                        | 1         | 1,3614    | 1,3622     | 3 | 3 | 1 |
|                         |               | 8                        | 2         | 1,3268    | 1,3277     | 4 | 2 | 0 |
|                         |               | 9                        | 3         | 1,2119    | 1,2120     | 4 | 2 | 2 |
| Příbram<br><br>PRIB     | galenit       | 1                        | 5         | 3,4257    | 3,4263     | 1 | 1 | 1 |
|                         |               | 2                        | 100       | 2,9667    | 2,9673     | 2 | 0 | 0 |
|                         |               | 3                        | 9         | 2,0978    | 2,0982     | 2 | 2 | 0 |
|                         |               | 4                        | 5         | 1,7890    | 1,7893     | 3 | 1 | 1 |
|                         |               | 5                        | 1         | 1,7131    | 1,7132     | 2 | 2 | 2 |
|                         |               | 6                        | 8         | 1,4835    | 1,4836     | 4 | 0 | 0 |
|                         |               | 7                        | 1         | 1,3614    | 1,3615     | 3 | 3 | 1 |
|                         |               | 8                        | 3         | 1,3269    | 1,3270     | 4 | 2 | 0 |
|                         |               | 9                        | 1         | 1,2113    | 1,2114     | 4 | 2 | 2 |
| syntetický<br>PbS       | galenit       | 1                        | 61        | 3,4229    | 3,4269     | 1 | 1 | 1 |
|                         |               | 2                        | 100       | 2,9649    | 2,9678     | 2 | 0 | 0 |
|                         |               | 3                        | 56        | 2,0972    | 2,0986     | 2 | 2 | 0 |
|                         |               | 4                        | 35        | 1,7887    | 1,7897     | 3 | 1 | 1 |
|                         |               | 5                        | 16        | 1,7126    | 1,7135     | 2 | 2 | 2 |
|                         |               | 6                        | 9         | 1,4834    | 1,4839     | 4 | 0 | 0 |
|                         |               | 7                        | 8         | 1,3613    | 1,3617     | 3 | 3 | 1 |
|                         |               | 8                        | 16        | 1,3268    | 1,3272     | 4 | 2 | 0 |
|                         |               | 9                        | 9         | 1,2113    | 1,2116     | 4 | 2 | 2 |

Na Obr. 26. jsou zobrazeny výsledky strukturních dat pomocí modifikovaného Williamson – Hallova grafu, kde sklon přímek ukazuje míru napětí v krystalové mřížce. Ten potvrzuje, že v galenitech bohatých  $^{210}\text{Pb}$  existuje nenulové pnutí, které je způsobeno mikrodeformacemi. Tento jev je s největší pravděpodobností způsoben poškozením mřížky metamiktním procesem.



Obr. 26. Modifikovaný Williamson - Hallův graf, který zobrazuje míru strukturního napětí v galenitech.

## 6.6 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM/EDS)

Na základě bodových analýz byl stanoven chemismus galenitů. Kromě hlavních prvků (Pb a S) obsahují galenity malé množství Se a Sn. V průměru obsahují více Se (1,11 hm. %) než Sn (0,68 hm. %). Galenity mají velmi podobné složení a lze je považovat za relativně čisté (Tab. 11).

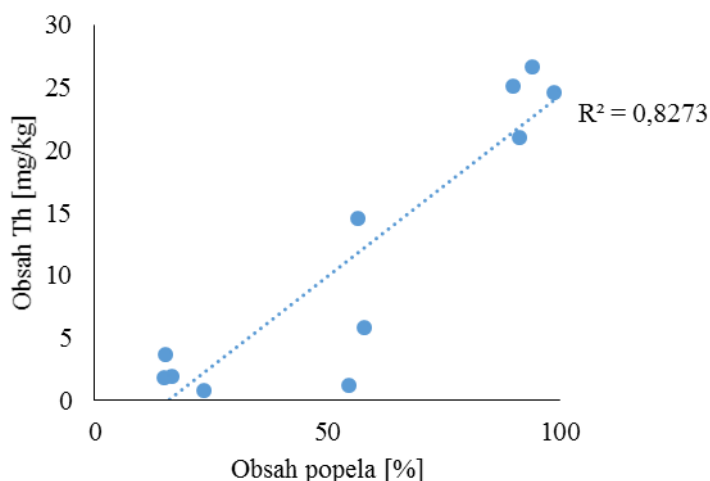
Tab. 11. Výsledky bodových analýz chemického složení (SEM/EDS).

| Lokalita,<br>vzorek | Typ<br>vzorku | Prvek   |         |         |         | Suma |
|---------------------|---------------|---------|---------|---------|---------|------|
|                     |               | Pb      | S       | Se      | Sn      |      |
|                     |               | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] |      |
| <b>Radvanice</b>    |               |         |         |         |         |      |
| 1                   | galenit       | 85,1    | 12,5    | 1,14    | 0,56    | 99,3 |
| 2                   | galenit       | 86,0    | 12,6    | 0,80    | 0,30    | 99,8 |
| 3                   | galenit       | 84,8    | 12,5    | 1,26    | 0,88    | 99,4 |
| 4                   | galenit       | 85,2    | 12,6    | 1,24    | 0,97    | 100  |

## 7. DISKUSE

Podle Ketrise M. P. a Yudoviche Ya. E., 2009 jsou clarkové hodnoty v černém uhlí pro olovo 9,0 mg/kg, uran 1,9 mg/kg a thorium 3,2 mg/kg. Nutné je však podotknout, že rozsahy jsou především pro olovo relativně variabilní a pohybují se celosvětově nejčastěji mezi 2 až 80 mg/kg, přičemž evropská uhlí se pohybují v průměru mezi 30 mg/kg až 60 mg/kg Pb. Výjimkou ale nejsou ani uhlí s obsahy nad 900 mg/kg Pb. Pro uran se udává rozpětí hodnot menší, od 0,5 mg/kg do 10 mg/kg (Swaine D. J., 1990). V černém uhlí z České republiky je podle Mihaljeviče a kol. 2009 průměrný obsah olova 33,8 mg/kg. Porovnáme-li tyto údaje z naměřenými vzorky v této práci, lze si povšimnout, že pouze uhlí z haldy v Markoušovicích, kde byl naměřen průměrný obsah olova 38,8 mg/kg (max. 61,0 mg/kg), uranu 0,75 mg/kg (max. 1,60 mg/kg) a thoria 2,61 mg/kg (max. 5,86 mg/kg), můžeme zařadit do celosvětového, evropského, případně i českého průměru. Zvýšené obsahy byly naměřeny na lokalitě Radvanice, kde byl stanoven průměrný obsah olova na 602 mg/kg (max. 1 491 mg/kg), uranu 189 mg/kg (max. 339 mg/kg) a thoria 20,2 mg/kg (25,1 mg/kg). Uhlí z haldy v Rybníčku lze považovat za extrémně obohacené o prvky Pb a U. Průměrné obsahy jsou 7 657 mg/kg Pb (max. 11 456 mg/kg), 935 mg/kg U (max. 1 480 mg/kg) a 2,51 mg/kg Th (max. 3,66 mg/kg). Tyto vysoké hodnoty ovlivňují i obsahy ve vegetaci, kterou halda v Rybníčku zarůstá. Kříbek a kol. 2008 zde studovali distribuci těžkých kovů v humusu a v rostlinách vyskytujících se na haldě. Bylo zjištěno, že při hoření uhlí dohází k obohacení povrchové vrstvy haldy těžkými kovy, z které se pak dostávají do stromů, kde se akumulují. V referenčních stromech nedaleko haldy byly obsahy uranu v sušině listů 0,01 mg/kg a olova 1,1 mg/kg. Ve stromech na haldách byly naměřeny koncentrace až 0,053 mg/kg U a 2,7 mg/kg Pb.

Při srovnání obsahů prvků U, Pb a podílu popela v uhlí není patrná žádná závislost. Nelze tak jednoznačně říci, zda se tyto prvky přednostně vážou na organickou hmotu. Pouze u thoria je patrný nárůst jeho obsahu u vzorků s větším podílem popela a váže se tedy přednostně na anorganickou složku v uhlí (Obr. 27.). Vzhledem k malému počtu vzorků lze však tyto výsledky brát pouze jako orientační.



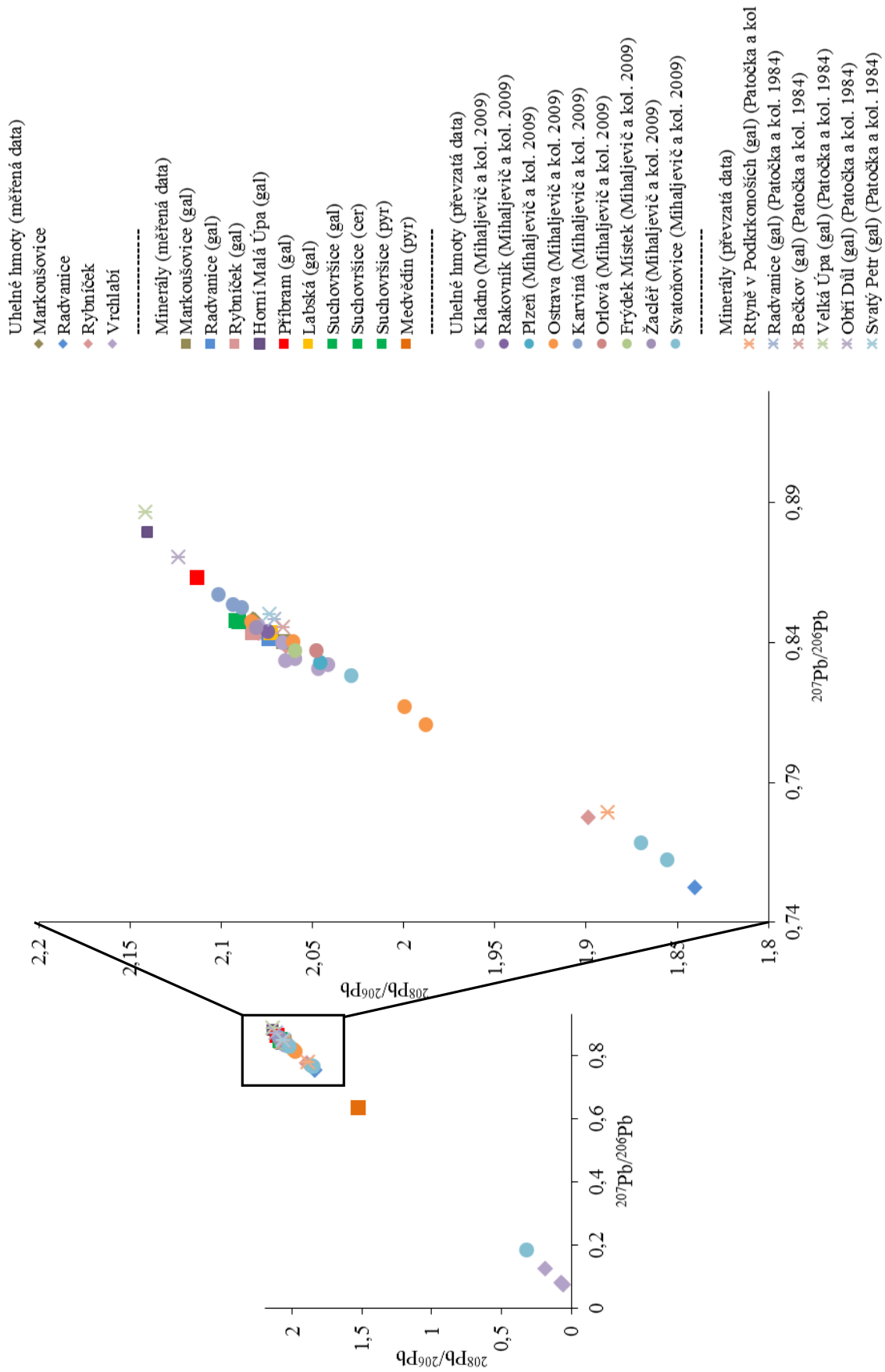
Obr. 27. Závislost obsahu Th na obsahu popela v uhlí ve vzorcích z Radvanic, Markoušovic a Rybníčku.

Jelikož se velikost krystalů galenitů v hořícím odvalu s hloubkou zvětšuje (Sejkora a kol. 1998b), lze na základě velikostní distribuce zkoumaných vzorků uvažovat o jejich hloubce vzniku uvnitř hořícího odvalu. Velikosti analyzovaných krystalů galenitu z Radvanic se v průměru pohybovaly od několika milimetrů do 1,5 cm. Podle ústního sdělení R. Škody (2014), byly tyto krystaly sbírány z hloubek pod půl metru. To odpovídá i popisu Sejkory a kol. (1998b), kteří popisují až několik centimetrů velké, kostrovité krystaly z hloubek pod 80 cm. Pro galenity z Markoušovic lze na základě velikostí krystalků na hornině předpokládat vznik v hloubce 50 cm (Jirásek a kol. 2008; Pauliš a Kopecký 2010). Z lokality Rybníček byly k dispozici pouze drobné nálety galenitu a jeden malý krystal, který byl částečně přeměněn na anglesit. Podobný nález silně alterovaného kostrovitého krystalu v těžkém koncentrátu z haldoviny dokumentuje i Kříbek a kol. (2008). Velikost a kostrovitý tvar krystalu odpovídá hloubkám vzniku pod 50 cm. Podle pozorování R. Škody byl výskyt galenitů v hořící haldě u Radvanic vždy doprovázen kůrou salmiaku v jejich nadloží. To by mohlo indikovat, že chlor fungoval jako transportní medium pro proces desublimace. Díky opětovným návštěvám lokality bylo možné pozorovat, že na místech odběrů vzorků vznikaly nové krystalky galenitů. Již po měsíci se zde objevovaly galenity o velikosti od 0,1 mm do 1 mm a lze tak soudit, že agregáty o velikosti až několik centimetrů krystalizovaly v rozmezí několika měsíců až prvních roků (R. Škoda, ústní sdělení 2014).

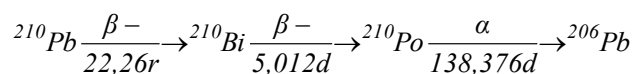
Stanovené průměrné izotopické poměry olova v haldovém materiálu z lokality Radvanice, Markoušovice a Rybníčku se pohybují v rozmezí  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8213$  až  $0,8466$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 2,0176$  až  $2,0791$ . Tyto hodnoty jsou shodné s daty Mihaljeviče a kol. (2009), kde uvádí pro Česká černá uhlí převažující rozmezí  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  od  $0,8333$  do  $0,8403$ , i pro svrchní kontinentální kůru, kde je průměrný poměr izotopů  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8333$  (Novák a kol. 2003). Podobné hodnoty vyšly i pro galenity, které vznikly přímou krystalizací z plynů při hoření hald na lokalitách Markoušovice ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8402$ ), Radvanice ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8411$ ) a Rybníček ( $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb} = 0,8435$ ). Izotopový poměr v uhlí, vypálených horninách a v galenitech lze tedy považovat za shodný a můžeme z toho usuzovat, že během hoření, kdy dochází k uvolňování olova z uhelné hmoty do plynů a následně krystalizuje v podobě galenitu, nedochází k izotopové frakcionaci olova. Izotopové poměry z referenčních lokalit jsou v souladu s daty, které byly publikovány v práci Patočky a kol. (1984) (Obr. 28.).

Přestože se nepovedlo stanovit pomocí izotopových poměrů  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  dobu vzniku uranové mineralizace v uhlí v dolnoslezské pánvi, bylo možné touto metodou stanovit stáří antraxolitů z lokality Vrchlábí - rudnický obzor. Vypočtené stáří  $283 \pm 11$  Ma přibližně odpovídá stáří hostitelských sedimentů (autun, spodní perm), které je určeno na základě litostratigrafie a biostratigrafie (Pešek a kol. 2001; Chlupáč a kol. 2011; Košťák a kol. 2011).

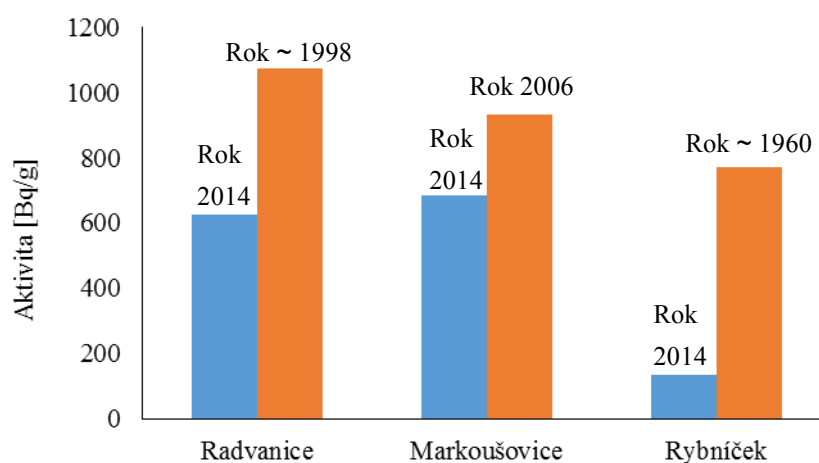
Obr. 28. Izotopové složení uhlí a minerálů z různých lokalit ČR. Legenda: (gal) – galenit, (cer) – cerusit, (pyr) – pyromorfit.



Radioaktivita „recentních“ galenitů z hořících hald je způsobena přítomností  $^{210}\text{Pb}$  a jeho dceřiných produktů v krystalové mřížce. Ve studovaných galenitech se tak vyskytuje fragment rozpadové řady  $^{238}\text{U}$ , resp. její tři poslední členy a koncové stabilní olovo:



Při hoření uhelné hmoty se zvýšeným obsahem uranu se olovo včetně radioaktivního  $^{210}\text{Pb}$  uvolňovalo do unikajících plynů a při následné krystalizaci galenitů vstupovalo do jeho struktury. Převážná část gama aktivity studovaných galenitů je vyvolána sekundárními jadernými efekty způsobenými vysokou beta aktivitou dceřiného  $^{210}\text{Bi}$  s relativně velmi „tvrdou“ energií ( $\beta_{\text{max}} = 1,162 \text{ MeV}$ ). V těžké matici PbS je buzena linie charakteristického záření Pb-X (72,8 až 87,6 keV) a také silně emitováno brzdné záření (Bremsstrahlung) až do energie odpovídající zmíněné energii  $\beta_{\text{max}}$ . Tyto jevy jsou velmi dobře viditelné na obrázku spektra gama záření radvanického galenitu (Obr. 24.). Při odběru vzorků přímo na hořící haldě v Radvanicích byla prý radioaktivita galenitů velmi vysoká a rychle klesala v řádu jednotek hodin (R. Škoda, ústní sdělení 2014). To mohlo být způsobeno přítomností krátkodobých radionuklidů  $^{214}\text{Pb}$  ( $t_{1/2} = 26,8 \text{ min}$ ) a  $^{214}\text{Bi}$  ( $t_{1/2} = 19,9 \text{ min}$ ), které byly v galenitu původně také přítomny. Protože poločas rozpadu  $^{210}\text{Pb}$  je také relativně krátký (22,26 let), dochází postupně k jeho ubývání a celková radioaktivita galenitů se tak v čase výrazně snižuje. Jelikož je u lokality Radvanice a Markoušovice známa přibližná doba vzniku galenitů, můžeme spočítat, jaká byla hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  v této době. Pro zjednodušení uvažujeme, že stáří galenitu z lokality Rybníček je shodné s dobou, kdy halda zhruba zahořela. Potom vychází původní radioaktivita galenitů z Radvanic na  $\sim 1\,070 \text{ Bq/g}$ , Markoušovic na  $\sim 930 \text{ Bq/g}$  a Rybníčku na  $\sim 770 \text{ Bq/g}$ . Radioaktivita galenitů v době jejich vzniku mohla tedy být u všech lokalit velmi podobná (Obr. 29.).



Obr. 29. Hmotnostní aktivita  $^{210}\text{Pb}$  v galenitech v současnosti a v době jejich předpokládané krystalizace.



Ze strukturních dat studovaných galenitů je patrné, že míra poškození krystalové mřížky je závislá na době, po kterou byla vystavena ozařování. Největší hodnoty mikrodeformace vykazuje galenit z lokality Labská, který má jako jediný příměs  $^{238}\text{U}$  a byl také v dlouhodobém kontaktu s okolními uranovými minerály v hornině. Vysoká hodnota mřížkového napětí je u galenitu z Rybníčku (stáří galenitu je asi 50 let) o něco nižší jsou hodnoty pro galenity z Radvanic, které jsou staré přibližně 16 let. Nejméně poškozenou strukturu má galenit z Markoušovic, který je starý jen 8 až 9 let. Tyto mikrodeformace jsou způsobeny přítomností zářiče v podobě  $^{210}\text{Pb}$  a jeho rozpadových produktů v krystalové struktuře galenitů. Nízké hodnoty mají galenity z Příbrami a Suchovršic, které nemají žádný významný zářič ve své struktuře v takovém obsahu, aby docházelo k metamiktizaci jejich mřížky (Obr. 26.). Mikrodeformace v galenitech nejsou způsobeny pouze přítomností zářiče ve strukturách galenitů. Míru mřížkového napětí ovlivňuje i běžně se vyskytující systém dislokací a izomorfní příměsi. Posouzení, jakým způsobem se jednotlivé faktory podílejí na strukturním napětí, je velmi obtížné a vyžadovalo by podrobnější studium. Vypočtené mřížkové parametry galenitů a anglesitu jsou uvedené v Tab. 12. Ty se dobře shodují s výsledky Vávry a Losose (1992), Žáčka a Ondruše (1997) a Sejkory a kol. (1998b).

Tab. 12. Mřížkové parametry galenitů a anglesitů z Radvanic, Markoušovic a Rybníčku.

| Lokalita,<br>vzorek                                 | Typ<br>vzorku | Mřížkové parametry |          |          |                   |
|---|---------------|--------------------|----------|----------|-------------------|
|   |               | a                  | b        | c        | V                 |
|   |               | [Å]                | [Å]      | [Å]      | [Å <sup>3</sup> ] |
| <b>Radvanice<br/>(tato práce)</b>                   |               |                    |          |          |                   |
| RADV_1  | galenit       | 5,9361(4)          |          |          | 209,17(8)         |
| RADV_2  | galenit       | 5,934(4)           |          |          | 208,97(9)         |
| RADV_3  | galenit       | 5,9358(5)          |          |          | 209,14(5)         |
| <b>Rybníček<br/>(tato práce)</b>                    |               |                    |          |          |                   |
| RYB_1   | galenit       | 5,9426(5)          |          |          | 209,86(5)         |
| RYB_1   | anglesit      | 8,45(1)            | 5,402(8) | 6,95(1)  | 317,26(6)         |
| <b>Markoušovice<br/>(tato práce)</b>                |               |                    |          |          |                   |
| MARK  | galenit       | 5,9384(3)          |          |          | 209,42(4)         |
| <b>Radvanice<br/>(Sejkora a kol. 1998)</b>          |               |                    |          |          |                   |
| Radvanice   | galenit       | 5,9351(4)          |          |          | 209,07(5)         |
| Radvanice   | anglesit      | 8,479(1)           | 5,397(1) | 6,957(1) | 318,34(8)         |
| <b>Radvanice<br/>(Žáček a Ondruš 1997)</b>          |               |                    |          |          |                   |
| Radvanice   | galenit       | 5,9331(3)          |          |          | 208,86            |
| <b>Radvanice<br/>(Vávra a Losos 1992)</b>           |               |                    |          |          |                   |
| Radvanice   | galenit       | 5,933(4)           |          |          | 208,84            |
| <b>Synt. galenit<br/>(karta PDF-2: 00-005-0592)</b> |               |                    |          |          |                   |
|   | galenit       | 5,9362             |          |          | 209,18            |

Chemické složení galenitů z Radvanic je relativně čisté a malé množství Se a Sn nemá významný vliv na mřížkové parametry galenitů. Sejkora a kol. (1998b) popisují kromě Se v radvanických galenitech i As a Sb (Sn nebyl v těchto vzorcích stanoven) (Tab. 13).

Tab. 13. Porovnání průměrných chemických analýz galenitů z Radvanic.

| Lokalita,<br>vzorek                            | Typ<br>vzorku | Prvek   |         |         |         |         |         | Suma |
|--|---------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|------|
|  |               | Pb      | S       | Se      | Sn      | As      | Sb      |      |
|  |               | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] | [hm. %] |      |
| <b>Radvanice<br/>(tato práce)</b>              |               |         |         |         |         |         |         |      |
| 1 až 4   | galenit       | 85,3    | 12,5    | 1,11    | 0,68    | -       | -       | 99,6 |
| <b>Radvanice<br/>(Sejkora a<br/>kol. 1998)</b> |               |         |         |         |         |         |         |      |
| Drobně<br>kryst.<br>galenity                   | galenit       | 86,94   | 11,01   | 1,37    | -       | 0,13    | 0,56    | 100  |
| Velké konstr.<br>galenity                      | galenit       | 87,31   | 11,34   | 0,45    | -       | 0,18    | 0,73    | 100  |

## 8. ZÁVĚR

Vysoká radioaktivita galenitů z hořících odvalů u Radvanic, Markoušovic a Rybníčku je způsobena přítomností  $^{210}\text{Pb}$ , jeho rozpadových produktů ( $^{210}\text{Bi}$  a  $^{210}\text{Po}$ ) a sekundárním zářením vyvolaného jadernými efekty interakcí beta záření s těžkou maticí PbS. Izotop  $^{210}\text{Pb}$  v galenitech pochází z uhlí, které bylo bohaté na uran a při hoření tento izotop olova precipitoval společně s neradioaktivními izotopy olova. Na základě měření poměrů  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  a  $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$  bylo zjištěno, že k izotopové frakcionaci během hoření a následné krystalizaci galenitů nedochází. Dále XRD analýzy vzorků potvrdily, že  $^{210}\text{Pb}$  a jeho rozpadové produkty způsobují v galenitech metamiktizaci krystalové struktury, která vede ke vzniku mikrodeformací, jenž se projevují zvýšeným mikronapětím v krystalové mřížce. Přestože aktivita galenitů na všech lokalitách byla v době jejich vzniku podobná, jejich struktury jsou postiženy různou měrou. Mikronapětí je tak závislé na stáří galenitů, tedy době, po jakou byla krystalová struktura vystavena radioaktivnímu záření.

## LITERATURA

- Bouška V., 1977. *Geochemie uhlí*. Academia, Praha, 207 str.
- Cimala Z., 1997. *Po stopách průzkumu a těžby uranových ložisek na Moravě a Východních Čechách*. O.z. GEAM Dolní Rožinka a SOO OS PHGN při o.z. GEAM Dolní Rožinka, Dolní Rožinka, 130 str.
- 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.
- Dubanský A., Holubář V., Fabiánová D., 1987. Rudní mineralizace radvanického souslojí. *Uhlí*, 10: 464 – 470.
- Finkelman R. B., 2004. Potential health impact of burning coal beds and waste banks. *International Journal of Coal Geology*, 59: 19 – 24.
- Flues M., Camargo I. M. C., Silva P. S. C., Mazzilli B. P., 2006. Radioactivity of coal and ashes from Figueira coal power plant in Brazil. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, Vol.: 270, 3: 597 – 602.
- Faure G., 1986. *Principles of Isotope Geology. Second edition*. Willey & Sons, New York, 589 str.
- Garavelli A., Laviano R., Vurro F., 1997. Sublimate deposition from hydrothermal fluids at the Fossa crater – Vulcano, Italy. *Eur. J. Mineral.*, 9: 423 – 432.
- Gürdal G., 2008. Geochemistry of trace elements in Can coal (Miocene), Canakkale, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 74: 28 – 40.
- Hamrová E., Goliáš V., Petrousek A., 2010. Identifying century – old long – spined *Daphnia*: species replacement in a mountain lake characterised paleogenetic methods. *Hydrobiologia*, 643/1: 97 – 106.
- Hřebec J., Veselý T., 1984. Maká uranová ložiska Českého masívu v horninách permokarbonu. *Geologie a hydrometalurgie uranu*, 8: 27 – 54.
- Chalupský J., Červenka J., Jetel J., Králík F., Líbalová J., Píchová E., Pokorný J., Pošmourný K., Sekyra J., Shrbený O., Šalanský K., Šrámek J., Václ J., 1989. *Geologie Krkonoš a Jizerských hor*. Nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 288 str.
- Cheyne B., Dall'Aglio M., Garavelli A., Grasso M. F., Vurro F., 2000. Trace elements from fumaroles at Vulcano Island (Italy): rates of transport and thermochemical model. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 95: 273 – 283.
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z., 2011. *Geologická minulost České republiky*. Academia, Praha, 436 str.
- ICDD (2003). „*Powder Diffraction File*“. Edited by McClune W. F., International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, Pennsylvania.

- Jirásek V., 2001. *O suchovršických kovkopech a jejich jámách*. Jirásek V. vlastním nákladem, Hronov, 46 str.
- Jirásek V., 2003. *Ve znamení mlátku a želízka 1*. Nakladatelství Bor, Liberec, 206 str.
- Jirásek V., 2006. *O dolování černého uhlí v markoušovicko – svatoňovické oblasti na Jestřebích horách*. Tiskárna PRATR, Trutnov, 87 str.
- Jirásek V., Pauliš P., Kořátko L., 2008. Minerály hořící haldy dolu Ignác v Markoušovicích u Trutnova. *Minerál*, 3: 233 – 237.
- Kafka J. editor, 2003. *Rudné a uranové hornictví České republiky*. Nakladatelství ANAGRAM, 647 str.
- Ketris M. P., Yudovich Ya. E., 2009. Estimations of Clarkes for Carbonaceous biolithes : World averages for trace element contents in black shales and coals. *International Journal of Coal Geology*, 78: 135 – 148.
- Komárek M., Ettler V., Chrástný V., Mihaljevič M., 2008. Lead isotopes in environmental sciences: A review. *Environment International*, 34: 562 – 577.
- Košler J., Jelínek E., Pačesová M., 1997. *Základy izotopové geologie a geochronologie, radiogenní izotopy*. Univerzita Karlova, Praha, 113 str.
- Košťák M., Mazuch M., Opluštil S., Kraft P., Marek J., Fatka O., Kachlík V., Sakala J., Martínek K., Holcová K., Kvaček Z., Žák J., 2011. *Putování naším pravěkem*. Granit, s.r.o., Praha, 192 str.
- Krishnaswamy S., Bhat S., Gunn R. D., Agarwal P. K., 1996. Low – temperature oxidation of coal, 1. A single – particle reaction – diffusion model. *Fuel*, Vol. 75, 3: 333 – 343.
- Kříbek B., 1981. Úloha organických látek při vzniku uranové mineralizace v sedimentech. *Geologie a hydrometalurgie uranu*, 3: 3 – 35.
- Kříbek B., Malec J., Barnet I., Knésl I., Lukeš P., 2008. Biogeochemická akumulace těžkých kovů na haldě opuštěného uhelného a uranového dolu v Bečkově u Žacléře. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 2007*, Česká geologická služba, Praha, 167 – 172.
- Kužel R., 2003. Informace v práškovém difraktogramu a jeho zpracování. *Materials Structure*, Vol. 10: 32 – 33.
- Mao Z., Zhu H., Zhao X., Sun J., Wang Q., 2013. Experimental study on characteristic parameters of coal spontaneous combustion. *Procedia Engineering*, 62: 1081 – 1086.
- 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.
- Němec I., 2006. Likvidace hořící haldy. Sanace a rekultivace odvalu Dolu Kateřina v Radvanicích. *Vesmír*, 85: 624 – 625.
- Novák M., Emmanuel S., Vile M. A., Erel Y., Véron A., Pačes T., Wieder R. K., Vaněček M., Štěpánová M., Břízová 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.

Patočka F., Pošmourný K., Rajlich P., Richter A., Vaněček M., 1984. *Využití Pb – izotopických dat pro prospekci ve vulkanicko – sedimentárních oblastech Českého masívu*. Ústřední ústav geologický, Praha, 82 str.

Pauliš P., Kopecký S., Černý P., 2007. *Uranové minerály České republiky a jejich naleziště. 2. část*. Kuttna, Kutná Hora, 252 str.

Pauliš P., Kopecký S., 2010. *Nejzajímavější mineralogická naleziště Čech, Moravy a Slezska III*. Kuttna, Kutná Hora, 112 str.

Plášil J., Sejkora J., Čejka J., Škoda R., Goliáš V., 2009. Supergene mineralization of the Medvědin uranium deposit, Krkonoše Mountains, Czech Republic. *Journal of Geosciences*, 54: 15 – 56.

Pešek J., Holub V., Jaroš J., Malý L., Martínek K., Prouza V., Spudil J., Tásler R., 2001. *Geologie a ložiska svrchnopaleozoických limnických pánví České republiky*. Český geologický ústav, Praha, 243 str.

Rambousek P., 1983. *Geologicko – ložiskový výzkum ložisek Žacléřské boudy a Smrčí*. MS diplomová práce, katedra ložiskové geologie PŘF UK, Praha, 135 str.

Reil R., 2011. *Radvanické kutání a dolování černého uhlí*. Vyd. Radvanice: Obecní úřad Radvanice, 136 str.

Ribeiro J., Ferreira da Silva E., Flores D., 2010. Burning of coal waste piles from Douro Coalfield (Portugal): petrological, geochemical and mineralogical characterization. *International Journal of Coal Geology*, 81: 359 – 372.

Sejkora J., Litochleb J., Tvrđý J., Šrein V., 1998a. Minerální paragenese hořícího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova a procesy jejího vzniku. *Zprávy o geologických výzkumech v roce 1997*, 164 – 166.

Sejkora J., Šrein V., Litochleb J., 1998b. Minerály olova (ryzí olovo, galenit a anglesit) z hořícího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova. *Bull. min.-petr. odd. NM v Praze*, 6: 232 – 237.

Sejkora J., Tvrđý J., 1999. Minerály hořícího odvalu dolu Kateřina v Radvanicích u Trutnova. *Minerál*, 5: 399 – 409.

Seredin V. V., Finkelman R. B., 2008. Metalliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76: 253 – 289.

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.

Shprits M. Ya., Punanova S. A., 2014. Estimated Radioactivity of Solid Fossil Fuels. *Solid Fuel Chemistry*, Vol. 48, 1: 1 – 10.

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

Škácha P., Goliáš V., Sejkora J., Plášil J., Strnad L., Škoda R., Ježek J., 2009. Hydrothermal uranium – base metal mineralization of the Jánská vein, Březové Hory, Příbram, Czech Republic: lead isotopes and chemical dating of uraninite. *Journal of Geosciences*, 54: 1 – 13.

Tvrđý J., Sejkora J., 1999. Hořící uhelné haldy a redepozice toxických látek při samovolném termickém rozkladu uhelné hmoty. *EKO*, Vol. 10, 4: 11 – 15.

Tvrđý J., Sejkora J., 2000. Novotvořené minerální fáze na hořícím odvalu v Radvanicích. *Uhlí – Rudy – Geologický průzkum*, Vol. 7, 3: 19 - 24.

Vávra V., Losos Z., 1992. Nové poznatky o sekundárních minerálech hořící haldy v Radvanicích u Trutnova. *Geol. Průzkum*, 4: 101 – 102.

Vejahati F., Xu Z., Gupta R., 2010. Trace elements in coal: Associations with coal and minerals and their behaviour during coal utilization – A review. *Fuel*, 89: 904 – 911.

Veselý T., 1982. Malá uranová ložiska krystalinika Českého masivu III. část: Oblast severozápadních a severních Čech. *Geologie a hydrometalurgie uranu*, 6, 3: 3 – 46.

Winchester J. A., Kachlík V., Patočka F., Melzer M., Nawakowski C., Crowley Q. G., Floyd P. A., 2003. Geochemistry of metasedimentary sequences in the Krkonoše – Jizera Terrane, West Sudetes, Bohemian Massif: Paleotectonic and stratigraphic implications. *Journal of Czech Geological Society*, 48: 1 – 2.

Yang J., 2007. Concentration and distribution of uranium in Chinese coals. *Energy*, 32: 203 – 212.

Žáček V., Ondruš P., 1997. Mineralogy of recently formed sublimates from Kateřina colliery in Radvanice, Eastern Bohemia, Czech Republic. *Věstník Českého geologického ústavu*, Vol. 72, 3: 289 – 302.

### **Internetové zdroje**

[http://slon.diamo.cz/hpvt/2002/sekce/zahlazovani/Z11/P\\_11.htm](http://slon.diamo.cz/hpvt/2002/sekce/zahlazovani/Z11/P_11.htm); 2. 8. 2014 (Osner Z., Němec J., a kolektiv spolupracovníků Energie Kladno a.s., 2002. Sanace hořícího odvalu dolu Kateřina – Radvanice. DIAMO Stráž pod Ralskem).

[http://www.rozhlas.cz/hradec/zpravy/\\_zprava/309148](http://www.rozhlas.cz/hradec/zpravy/_zprava/309148); 2. 8. 2014.

[www.zdarbuh.cz](http://www.zdarbuh.cz), 2. 8. 2014

[www.sdhmarkousovice.wz.cz](http://www.sdhmarkousovice.wz.cz), 2. 8. 2014.