

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



HELENA PÁCHOVÁ

Stopové a minoritní prvky v uhlí a metody výzkumu

Trace and minor elements in coal and methods of their investigation

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Vedoucí závěrečné práce: doc. RNDr. Stanislav Opluštil, Ph.D.

Praha, 2016

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

V Praze dne 18. srpna 2016

.....

Helena Páchová

Poděkování

Děkuji panu doc. RNDr. Stanislavu Opluštilovi, Ph.D. za ochotu, pomoc a trpělivost při poskytování cenných připomínek u odborného vedení mé bakalářské práce.

Abstrakt

Cílem bakalářské práce je podat přehled hlavních stopových a minoritních prvků v uhelné hmotě, charakterizovat jejich nejčastější původ, způsob distribuce v uhlí a vliv na vlastnosti uhlí z hlediska jeho využití a dopadů na životní prostředí. Práce popisuje hlavní metody výzkumu uhelné hmoty. Součástí práce je i přehled výskytu těchto prvků v hlavních uhelných pánvích České republiky.

Abstract

The aim of the bachelor thesis is to provide an overview of the minor and trace elements in coal matter and to characterize their origin, distribution and effect on quality of coal in term of its industrial utilization, including potential environmental impacts. The thesis describes main methods currently used when investigating coal geochemistry and mineralogy. The thesis includes overview of the distribution of these elements in the major coal deposits of the Czech Republic.

Obsah

1	Úvod	1
2	Vznik uhlí a jeho chemické složení.....	2
3	Stopové a minoritní prvky	6
	3.1 Vznik	6
	3.2 Stopové prvky	6
	3.3 Minoritní prvky	18
4	Metody výzkumu	20
	4.1 Odběr a příprava vzorků.....	20
	4.1.1 Odběr vzorků.....	20
	4.1.2 Příprava vzorků	21
	4.2 Analytické metody	22
	4.2.1 Chemické metody	22
	4.2.2 Atomová emisní spektrometrie (AES) a Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	22
	4.2.3 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPOES).....	23
	4.2.4 Neutronová aktivační analýza (NAA).....	23
	4.2.5 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS)	24
	4.2.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP- MS)	24
	4.3 Referenční materiály.....	24
5	Stopové a minoritní prvky v českých uhlech.....	26
	5.1 Hnědouhelné pánve.....	27
	5.1.1 Chebská pánev.....	28
	5.2 Sokolovská pánev.....	29
	5.2.1 Mostecká pánev	34
	5.2.2 Žitavská pánev	40
	5.2.3 Jihomoravský lignitový revír.....	41
	5.2.4 Jihočeské pánve	42
	5.3 Černouhelné pánve.....	42
	5.3.1 Hornoslezská pánev	43
	5.3.2 Středočeské a západočeské pánve	45
	5.3.3 Lugické pánve	46
	5.3.4 Brázdy	47
6	Závěr	49

Citovaná literatura	50
Seznam obrázků a tabulek	55
Seznam obrázků	55
Seznam tabulek	55

1 Úvod

Uhlí je v celosvětovém měřítku i v podmínkách České republiky stále klíčovou surovinou pro výrobu elektrické energie. Denně se ho ve světě spálí až několik milionů tun a proto je velmi důležité sledovat a hlídat jeho chemické složení, které může mít velký vliv na životní prostředí a zdraví člověka.

V první části následujícího textu jsou shrnuty téměř všechny prvky, které se mohou vyskytovat v uhlí, jejich původ a vliv na životní prostředí. Obsahy jednotlivých prvků jsou uvedeny v hodnotách ppm (parts per milion) a jedná se o průměrnou hodnotu prvku ve „světové sloji“. Světová sloj je uhelná sloj, jež má vlastnosti a složení získané z průměrů analýz uhlí z celého světa.

Ve druhé části práce jsou uvedeny analytické metody, kterými lze získat obsahy jednotlivých prvků.

Poslední část práce je zaměřena na uhelné pánve v České republice, jejich základní charakteristiku a chemické složení.

Cílem práce je shrnout základní informace o stopových a minoritních prvcích ve světových i českých uhlích pomocí literární rešerše a vytvořit tak ucelený text obsahující poznatky ze současné literatury.

2 Vznik uhlí a jeho chemické složení

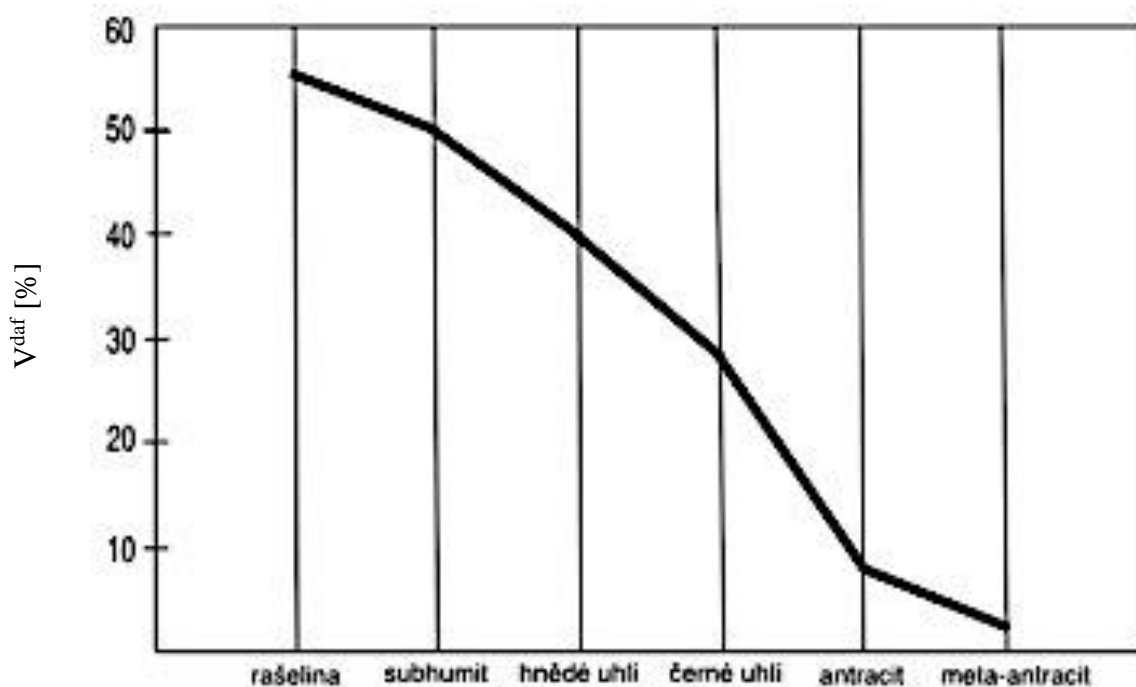
Výchozí látkou pro vznik fosilních paliv, tedy i uhlí, je biomasa, na jejímž složení se nejvíce podílí uhlík (C), vodík (H), kyslík (O) a dusík (N). Ty, společně s dalšími prvky, tvoří lignin, sacharidy, proteiny a lipidy. Pro vznik uhlí má zásadní význam jen biomasa cévnatých rostlin tvořená především celulózou (15–25 %) a ligninem. Po odumření biomasy se tyto biopolymery stávají nekromasou.

Aby se nekromasa změnila v uhlí, musí projít procesem uhelnění. Podstatou tohoto procesu je rozklad složitých biopolymerů na jednodušší monomery a následná syntéza do složitých organických sloučenin bohatých na uhlík a vodík. Podle převládajícího charakteru procesů přeměny nekromasy a prostředí, ve kterém probíhá se uhelnění dělí na fázi: biochemickou a geochemickou (Dopita et al., 1985).

a) **Biochemická fáze**, neboli rašelinění, je typická aktivitou rozkladných anaerobních nebo aerobních organismů, které rozkládají nekromasu na jednodušší komponenty. Tento proces probíhá v rašelinšti. V průběhu rašelinění je rostlinná nekromasa rozkládána dvěma typy reakcí: biochemickými a chemickými. Při biochemických reakcích je nekromasa rozkládána organismy, kdežto chemické reakce probíhají bez jejich spoluúčasti. Rozkladnými organismy jsou nejčastěji bakterie, houby nebo plísňe. Chemické reakce zahrnují především oxidaci, redukci a hydrolýzu, které vedou až k tvorbě organických gelů. Rašelinění probíhá především subakvaticky, za omezeného přístupu vzduchu, kdy nedochází k úplnému rozložení nekromasy, ale část se zachovává pro další procesy vedoucí k tvorbě uhlí. Během této fáze se rozkládají sacharidy a lignin, uvolňuje se CO_2 a CH_4 a zachovávají se voskopryskyřičné látky. Intenzita rašelinění je ovlivněna především typem vegetace, hodnotou pH, množstvím atmosférického kyslíku a teplotou. Výsledným produktem biochemické fáze je rašelina, kterou definujeme jako organickou, hydrofilní koloidní substanci vzniklou rašeliněním, složená z částečně či zcela humifikovaných rostlinných pletiv, minerální příměsi a vody. Její chemické složení je uhlík (C) 50–60 %, kyslík (O) 33–40 %, vodík (H) 4,5–6 %, dusík (N) 0,9–3,5 % a síra (S) 0,1–2 % (Dopita et al., 1985; Bouška, 1981).

b) **Geochemická fáze** se uskutečňuje v litosféře a jedná se o vlastní tvorbu uhlí, nejprve hnědého, poté černého a na konec i antracitu. Je pro ni typické působení geologických faktorů, zejména teploty, tlaku a času. Teplota urychluje chemické reakce a tlak ovlivňuje stupeň strukturního uspořádání. V této fázi roste obsah uhlíku a klesá obsah vody a prchavé

hořlaviny. Prouhelňování (geochemická fáze) má několik stádií rozlišených podle stupně přeměny (Dopita et al., 1985). V prvním porašelinném stádiu dochází ke slehnutí hmoty a vytlačování pórové vody. Produktem tohoto stádia je subhumit, který už má zčásti odbouranou celulózu z pletiv a množství vody pod 75 %. Hnědouhelné stádium se dělí podle ČSN na hnědouhelnou hemi-, orto- a metafázi. V tomto stádiu pokračuje rozklad nehumifikovaných částí pletiv a rozklad zbývající celulózy a ligninu. S hloubkou také ubývá podle Schurmannova pravidla množství vody. Množství uhlíku se pohybuje v rozmezí 68–74 %. Výsledným produktem tohoto stádia jsou lignit, hnědouhelný ortotyp (matné uhlí) nebo hnědouhelný metatyp (lesklé uhlí). Černouhelné stádium je charakteristické prouhelňovacími skoky, kdy množství uhlíku roste nerovnoměrně se stupněm prouhelňování. Podíl uhlíku v černém uhlí kolísá od 74 do 91%. Pro černouhelné stádium platí Hiltovo pravidlo (Obrázek 1), kdy s rostoucí hloubkou klesá obsah prchavé hořlaviny. Toto stádium se dělí na černouhelnou hemifázi, ortofázi a metafázi. Výslednými produkty jsou černouhelný hemityp, černouhelný ortotyp a černouhelný metatyp. Posledním stádiem je stádium antracitové, pro které je charakteristický intenzivní lesk a neidentifikovatelnost páskování. V této fázi je množství uhlíku nad 91 %. Produktem tohoto stádia je antracit (Dopita et al., 1985; Bouška, 1981 a Havlena & Pešek, 1983).



Obrázek 1: Hiltovo pravidlo demonstruje nápadný úbytek prchavé hořlaviny v úseku okolo černého uhlí

Základními prvky, které se vyskytují v uhlí, jsou uhlík (C), vodík (H), kyslík (O), dusík (N), síra (S) a popřípadě fosfor (P) po svém spálení. Ve stopové míře se však mohou vyskytovat v podstatě všechny ostatní prvky. S prouhelňováním roste obsah uhlíku a snižuje se obsah vodíku a kyslíku. Množství dusíku se výrazněji nemění. Obsah síry značně závisí na stupni syngenetické a epigenetické mineralizace (Dopita et al., 1985; Bouška, 1981).

Z analytického hlediska je každé uhlí složeno z vody (W), popelovin (M) a organické hmoty. Obsah vody v uhlí klesá se stupněm prouhelňování, proto se jí v rašelíně (80–95 %) vyskytuje mnohem větší množství než v antracitu (max. 3%). Popeloviny jsou minerály, které byly vytvořeny v buňkách uhlotvorné vegetace (primární) nebo jsou to anorganické látky splavené do rašeliniště vodním tokem (sekundární). Část sekundárních popelovin vzniká také diageneticky vysrážením z roztoků cirkulující podzemní vody v průběhu prouhelňování. Popeloviny tvoří v uhlí buď samostatné vrstvičky, nebo jsou jemně rozptýleny, ev. vázány v uhelné hmotě sorpcí či jinak vázány na uhelnou hmotu (Dopita et al., 1985). Popeloviny jsou zastoupeny sloučeninami různých prvků převážně s nízkými atomovými váhami. Při spalování popelovin vzniká popel, který se používá k analýze chemického složení, neboť přímý výzkum popelovin jako takových je značně komplikovaný. Hlavními složkami popela jsou oxidy, křemičitany, sírany a chloridy draslíku (K), vápníku (Ca), hořčíku (Mg), sodíku (Na), manganu (Mn), hliníku (Al), železa

(Fe) a dalších prvků. Organická hmota je palivo bez obsahu vody a popelovin, kdežto hmota bez obsahu vody a popela se nazývá prchlavá hořlavina. Prchavá hořlavina jsou plyny a páry, které unikají z uhlí při jeho zahřívání za nepřístupu vzduchu (Dopita et al., 1985; Bouška, 1981 a Swaine, 1990).

3 Stopové a minoritní prvky

Vedle základních prvků se v uhlí vyskytují i další prvky a anorganické minerály. Popel pak tvoří prvky dominující (např. křemík (Si), hliník (Al)), prvky minoritní o obsahu 0,1–1 % a stopové prvky v množství menším než 0,1 %. Každý prvek se pravděpodobně vyskytuje v několika různých formách, přičemž každá forma představuje jiný typ chemické vazby (Bouška, 1981).

3.1 Vznik

Stopové prvky mohly být akumulovány v uhlí v průběhu růstu rostliny, jejího rozkladu, mineralizace a ve stádiu prouhelňování. Primárně se prvky do uhlí dostávají v organické hmotě nebo v podobě prachových částic, které napadaly či byly připraveny do rašeliniště. Následně mohly vznikat chemickými procesy během rozkladu nekromasy a její přeměny v uhlí, při které dochází ke změně chemických vazeb. Dalším způsobem vzniku je jejich mobilizace během diagenese a zpětné vysrážení za dotace podzemní vody. Posledními procesy vzniku stopových prvků je změna chemické vazby v důsledku zvětrávání uhelné sloje (Bouška, 1981; Šafářová & Řehoř, 2006).

3.2 Stopové prvky

Stopovými prvky nazýváme ty prvky, jež se v zemské kůře vyskytují v obsazích < 0,1 váhových % a vzácnými stopovými prvky nazýváme ty, jež mají velký průmyslový význam. Uhlenný popel proto může být výhodný pro výrobu některých cenných prvků, samozřejmě jen, je-li to ekonomicky výhodné. Ekonomicky výhodnými prvky jsou například germanium (Ge), lithium (Li), rubidium (Rb), cesium (Cs), beryllium (Be) a bor (B). Výzkum stopových prvků je ale také důležitý z hlediska ochrany životního prostředí, kde i velmi malé koncentrace prvku mohou být toxické. Při velkých objemech spalovaného uhlí mohou tak být nebezpečné pro život (Swaine, 1990; Kessler, et al., 1965).

- **Antimon (Sb)**

Původ výskytu antimonu v uhlí není zcela jasný, ale pravděpodobně tvoří asociaci s organickými látkami nebo také se sulfidy, kde tvoří minerál stibnit (Sb_2S_3). Hlavními zdroji

antimonu v atmosféře jsou spalování uhlí a odpad při tavení kovů. Byl také detekován v plynech některých havajských sopek. Antimon není považován za nebezpečný pro životní prostředí. Koncentrace antimonu v uhlí jsou obecně velmi nízké, průměrně se pohybují kolem 0,05–10 ppm (Karayigit et al., 2000).

- **Arsen (As)**

Anorganický arsen je kvůli jeho toxicitě považován za jeden z nejnebezpečnějších prvků v uhlí. Při spalování uhlí s velmi vysokým obsahem arsenu (v řádech jednotek procent) se dostává do vody, atmosféry a půdy a tím také do potravin a může způsobovat otravu, chronická onemocnění a onemocnění kůže, jako je keratóza, kožní léze nebo rakovina (Liu et al., 2002). Má vliv nejen na kůži, ale i na vnitřní orgány, například může způsobovat rakovinu jater či jejich cirhózu. Mnohem větší vliv na životní prostředí a zdraví člověka má nicméně arsen obsažený ve vodě (Liu et al., 2002). Arsen se nejčastěji vyskytuje v sulfidických minerálech s významnou vazbou na železo, což dokazuje minerál arsenopyrit (FeAsS). Méně častěji se vyskytuje v minerálu realgaru (AsS), auripigmentu (As_2S_3) a v organických sloučeninách (Šafářová & Řehoř, 2006). Jeho maximální množství je však ovlivněno množstvím síry (Bouška, 1981). Množství arsenu v uhlí se v dnešní době velmi sleduje, převážně kvůli jeho negativnímu vlivu na životní prostředí. Průměrné množství arsenu v uhlí je 0,5–80 ppm, ale lokálně mohou být jeho koncentrace vyšší (Swaine, 1990).

- **Baryum (Ba)**

Přestože je baryum mírně jedovaté, poměrně často se vyskytuje v rostlinách, ale jeho vliv na vývoj rostliny není nijak závažný (Bouška, 1981). Jeho výskyt v uhlí je téměř ve všech případech v přímém poměru k výskytu stroncia, i když jeho množství obsahy stroncia silně převyšuje. Při vyšším výskytu barya roste i obsah stroncia (Bouška, 1981). Baryum tvoří v uhlí minerál baryt (BaSO_4), méně častěji potom witherit (BaCO_3) a gorceixit ($\text{BaAl}_3[\text{PO}_3(\text{O},\text{OH})]_2(\text{OH})_6$). Nebyly zaznamenány žádné zprávy o nežádoucích účincích barya na životní prostředí během jeho těžby nebo spalování. Množství barya ve většině uhlí spadá do rozmezí 20–1000 ppm (Swaine, 1990).

- **Beryllium (Be)**

Beryllium je velmi toxické a jeho inhalace ve formě prachu, kouře nebo aerosolů může způsobit zánět průdušek, zápal plic, kožní onemocnění nebo zánět spojivek. Do ovzduší se může dostávat těžbou i spalováním uhlí (Eskenazy, 2006). Beryllium se váže na organické sloučeniny, jíly, křemen nebo tvoří minerál beryl ($\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$). Beryllia v uhlí bývá

maximálně 15 ppm (Swaine, 1990). Jeho obsah v některých uhlích roste s hloubkou sloje a zároveň klesá s vyšším obsahem popelu, ale stupeň prouhelnění nemá na jeho obsah vliv (Bouška, 1981).

- **Bismut (Bi)**

Bismut je využíván v různých oblastech života každý den; přidává se jako pigment do kosmetických přípravků, do léčiv, slitin a také se používá pro recyklaci jaderného odpadu, což způsobilo zvýšení jeho distribuce do životního prostředí i možnost vystavení se mu. Nicméně není znám žádný jeho vliv na životní prostředí ani na zdraví člověka, přestože jeho sloučeniny jsou organismem špatně absorbovány. V zemské kůře je přítomno pouze 0,2 ppm a jen zřídka se vyskytuje samostatně. Nejčastěji se váže na rudy (Das et al., 2006). Jeho výskyt je nejčastěji spojen s emisemi z aktivních sopek, odkud se dostává do atmosféry (Swaine, 1990). Obsah bismutu v uhlí nepřesahuje 200 ppm (Bouška, 1981).

- **Bor (B)**

Bor je těkavý prvek, který při spalování uhlí přechází do plynné fáze. Většina plynného boru se poté naváže do strusky a zbytek je zachycen v odsiřovačích (Noda et al., 2013; Kessler, et al., 1965). V uhlí koncentruje z rostlinné hmoty, termálními procesy nebo je přítomen v anorganické složce uhlí, převážně jako borosilikát. Bor je nezbytný pro správný růst rostlin (Bouška, 1981). Průměrné množství boru v uhlí se pohybuje do 2455 ppm, ale ve světě se také vyskytuje uhlí, které obsahuje i jednotky procent obsahu boru (Swaine, 1990).

- **Bróm (Br)**

Není dokázán jeho negativní vliv na člověka ani na životní prostředí. V uhlí se převážně vyskytuje v organické hmotě, jeho zvýšené koncentrace mohou souviset s vulkanickou činností, diagenetickým a epigenetickým nabohacením halogenovými prvky nebo prostředím vzniku (Swaine, 1990). Pro mineralizaci nejsou žádné důkazy, i když se může ve velmi malém množství objevit v asociaci s oxidy železa nebo v jílech. Jeho výskyt je také spjat se stářím uhlí, v třetihorních uhlích je jeho obsah obvykle vyšší než v starších uhlích. Množství brómu v uhlí je 0,5–90 ppm (Swaine, 1990).

- **Cesium (Cs)**

Cesium je součástí skupiny alkalických kovů, která se v uhlích vyskytuje zcela běžně. Jeho výskyt je spojován s anorganickou hmotou, převážně s muskovitem a jílovými minerály. Jeho přítomnost je také známa v rostlinné hmotě. Dosud nebyl potvrzen žádný negativní vliv

cesia na biosféru v souvislosti se spalováním uhlí. Cesium se vyskytuje v množství 0,35 ppm (Swaine, 1990).

- **Cín (Sn)**

Objevuje se převážně v anorganické hmotě, ale je znám i výskyt v organické hmotě. Jeho množství má tendenci se zvyšovat s obsahem popela (Bouška, 1981). Nepředpokládá se významný vliv na životní prostředí způsobený spalováním uhlí s vysokým obsahem cínu. Množství cínu v uhlí se pohybuje v rozmezí 1–10 ppm (Swaine, 1990).

- **Fluor (F)**

Zvýšený obsah fluoru v životním prostředí může způsobovat zdravotní potíže lidem, kteří v něm žijí. Typickými příznaky jsou fluoróza, osteoskleróza, omezený pohyb kloubů nebo vážné deformace kostí, pokud jedinec v dětství trpěl nedostatkem jídla. Těmito chorobami nejčastěji trpí lidé v oblastech, kde své jídlo připravují v uhelných troubách. Fluor se pak snadno dostává do jídla (Finkelman et al., 2002). Spalování uhlí s vysokým obsahem fluoru může způsobovat korozi na keramických a kovových površích. Převážně vytváří fluorapatit nebo je nahromaděn v jílech. Může se také vyskytovat ve slídách, amfibolech, turmalínech nebo v topasu, ale jejich identifikace bývá složitá a předpokládá se v nich jen minimální výskyt fluoru. Na výskytu fluoru v ovzduší se podílejí především sopky a lidská činnost. Uhlí obsahuje 20–500 ppm fluoru (Swaine, 1990).

- **Fosfor (P)**

Obsah fosforu je významný faktor pro využití uhlí. Prakticky celé jeho množství zůstává zachováno v koksu, používaného pro výrobu oceli. Přestože se běžně vyskytuje v rostlinných tkáních, neexistuje žádný přímý důkaz, že by se vázal na organickou hmotu v uhlí. Jeho výskyt je vázán především na anorganickou hmotu. Nejčastěji se objevuje ve formě fluorapatitu ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$) (Ward et al., 1996). Není znám jeho vliv na životní prostředí. Uhlí obsahuje méně než 3000 ppm fosforu. Je dokázána nepřímá závislost mezi obsahem fosforu a obsahem popela (Swaine, 1990).

- **Galium (Ga)**

Galium je prvek s vysokým průmyslovým využitím, protože se používá při výrobě integrovaných obvodů, polovodičů, zrcadel, optoelektrických součástek, vysokoteplotních teploměrů a přidává se do slitin s nízkým obsahem tání. Jeho soli se využívají jako radio-contrastní látky při lékařských vyšetřeních (Mastalerz & Drobnik, 2012). Galium je důležité v uhlí především pro možnost jeho separace jako samostatné suroviny z uhelného

popela. Není znám žádný škodlivý efekt na životní prostředí ani při jeho spalování, ani při jeho těžbě. Průměrné množství galia v uhlí je 1–20 ppm (Swaine, 1990). Zvýšené množství se vyskytuje ve vitrinitické složce a při zvýšeném množství vanadu. Také je zjištěna přímá závislost na popelnatosti uhlí a obsahu hliníku (Bouška, 1981).

- **Germanium (Ge)**

Germanium lze využít při výrobě elektroniky, jako katalyzátor při chemických reakcích a v lékařství. Zdrojem bývá rostlinná hmota, hydrotermální procesy nebo vulkanická činnost (Mastalerz & Drobnik, 2012). Nejběžněji se vyskytuje vázané na organickou hmotu, čehož důkazem je vysoká přítomnost germania v zuhelnatělých dřevěch a v lignitických inkluzích. Předpokládá se, že k největšímu obohacení germaniem dochází v počáteční fázi uhelnění. Germanium se váže na OH skupinu v huminových kyselinách během tvorby rašeliny. Uhlí s vysokým obsahem germania je možno využít pro jeho průmyslovou výrobu. Není zdraví ani životnímu prostředí škodlivý (Swaine, 1990). Uhlí obsahuje průměrně asi 6 ppm germania. Nejvíce germania se vyskytuje v nejsvrchnější a nejspodnější části sloje (Mastalerz & Drobnik, 2012).

- **Hafnium (Hf)**

V uhlích s malým podílem popeloviny se hafnium váže převážně na organickou hmotu, ale v ostatních uhlích se také může vázat na minerální hmotu. Je známa závislost na zirkoniu a je proto přítomno i v zirkonech. Není nebezpečný životnímu prostředí ani zdraví člověka. Uhlí obsahuje 0.4–5 ppm hafnia (Swaine, 1990).

- **Chlor (Cl)**

Chlor se do uhlí dostává během diagenese z chlorem bohatých podzemních vod a minoritně také z rostlinné masy. Výjimečně se také může objevit ve formě halitu nebo apatitu. Sledovat množství chloru v uhlí je důležité zejména kvůli možnosti jeho usazování na trubkách kotlů a také kvůli korozi, kterou způsobuje při spalování nově vznikající kyselina chlorovodíková. Chlor lze z uhlí odstranit zahříváním na relativně nízké teploty (asi 300 °C) v dusíkové atmosféře nebo ve vzduchu. Částečně se spalování uhlí s vysokým obsahem chloru podílí i na zvyšování kyselosti atmosféry. Množství chloru v uhlí se pohybuje od 120 ppm do 340 ppm (Yudovich & Ketris, 2006).

- **Chrom (Cr)**

Chrom je uveden na seznamu jedenácti anorganických nebezpečných látek znečišťujících životní prostředí (HASP). Jeho šestimocný stav je toxický a karcinogenní, avšak nevzniká při těžbě ani spalování uhlí (Huggins et al., 1999). Váže se na anorganickou hmotu, což dokazuje jeho závislost na popelovině. Zřídka se v uhlí objevuje minerál chromit (FeCr_2O_4) (Šafářová & Řehoř, 2006). Spalováním uhlí se dostává do ovzduší. Průměrné množství chromu v uhlí je 0,5–60 ppm (Swaine, 1990).

- **Indium (In)**

Indium má několik průmyslových využití. Především se používá při výrobě slitin, pájek s nízkou teplotou tání a elektronických součástek. Jeho největší využití je však ve formě tenkého potahu v elektronických zařízeních, jako jsou LCD obrazovky, fotovoltaiické články a LED diody. Jeho spotřeba neustále roste. Z testů bylo zjištěno, že vdechování india může způsobovat vážná poškození plic. Při testech byla ale použita abnormální koncentrace india, jež se v tak velké míře v přírodě nevyskytuje, a už vůbec ne v uhlí (Tessier et al., 2014). Ve většině uhlí se vyskytuje v sulfidech nebo karbonátech, v jílech a výjimečně také v organické hmotě. Není nebezpečný životnímu prostředí ani zdraví člověka. Uhlí obsahuje asi 10–200 ppb india (Swaine, 1990).

- **Jód (I)**

Jód je klasifikován jako biofilní prvek, hromadí se tedy v organické hmotě bažinných a mořských rostlin. Vzácně se může také vázat anorganicky v jílových minerálech. Spalováním uhlí s vysokým obsahem jódu se může do ovzduší dostávat jeho zvýšené množství, přesto největšími zdroji jódu v atmosféře jsou sopky a jeho vypařování z rostlin a hydrosféry. Jód je velmi důležitý pro zdraví člověka. Většina uhlí obsahuje 0,5–15 ppm jódu (Swaine, 1990).

- **Kadmium (Cd)**

Kadmium je škodlivý prvek, převážně v místech znečištěných průmyslovým odpadem. Vyskytuje se převážně v uhlí jako náhrada za zinek v minerálu sfaleritu. Ve výjimečných případech se také může objevit v jílech, karbonátech nebo pyritu. Kadmium je velmi škodlivé pro životní prostředí, ale jeho množství v atmosféře vzniklé ze spalování uhlí je považováno za minoritní zdroj. Množství kadmia v uhlí je velmi nízké, asi 0,1–3 ppm (Swaine, 1990).

- **Kobalt (Co)**

Kobalt je nedílnou součástí anorganické hmoty, ale může se v malém množství vyskytovat i v rostlinách. Nejčastěji se nalézá v jílech a pyritu (Bouška, 1981). Kobalt je chalkofilní prvek, který se převážně váže na síru. Jeho obsahy jsou závislé na obsazích niklu v uhlí (Šafářová & Řehoř, 2006). V koncentracích vázaných na uhlí nemá škodlivý vliv na životní prostředí při jeho spalování. Kobalt se vyskytuje v uhlí v maximálním množství do 1500 ppm (Swaine, 1990).

- **Lithium (Li)**

Lithium patří mezi alkalické kovy a váže se k anorganické hmotě, převážně k jílu, slídám a turmalínům. Je velmi nepravděpodobné, že by škodilo životnímu prostředí, dosud nebyl pozorován negativní účinek lithia na životní prostředí v souvislosti se spalováním uhlí. Uhlí obsahuje 1–80 ppm lithia (Swaine, 1990).

- **Mangan (Mn)**

Mangan je těžký kov, který je běžnou součástí rostlin, jež ho nejlépe přijímají v kyselějších prostředích, např. rašeliništích (Bouška, 1981). Vyskytuje se v karbonátech, v některých jílech a občas v pyritu. Je součástí anorganické hmoty, ale v nízkopopelnatých uhlích se může vázat též organicky, převážně přes skupinu karboxylové kyseliny. Nejsou zprávy o jakémkoli vážnějším vlivu na zdraví člověka ani životní prostředí způsobené spalováním uhlí (Swaine, 1990), zatímco při těžbě může u horníků docházet k narušení Extrapyramidového systému, což způsobuje špatnou ovladatelnost pohybu, tzv. hyperkinezi až akinezi (Gerber et al., 2002). Před použitím popílku je nutné provést testy na rostlinách. Uhlí obsahuje 5–300 ppm manganu (Swaine, 1990).

- **Měď (Cu)**

Měď je běžnou součástí rostlin, což naznačuje jeho vazbu na organickou hmotu (Bouška, 1981). Vyskytuje se ve formě chalkopyritu a výjimečně se v uhlí objeví i v jiných sulfidech. V devatenáctém století byla tato uhlí ve Velké Británii těžena jako hlavní měděná surovina. Měď je zařazena na seznam prvků, které mohou způsobovat mírné problémy, ty se však vyskytují jen při spalování uhlí s vysokými obsahy mědi. Mědi je v uhlí asi 0,5–50 ppm (Swaine, 1990).

- **Molybden (Mo)**

Molybden je důležitý pro růst rostlin, ale jeho přebytek je škodlivý pro zvířata. Vyskytuje se v organické i anorganické hmotě. Také se objevuje v pyritu a jiných sulfidech. Je nepravděpodobné, že by spalování uhlí s obsahem molybdenu škodilo životnímu prostředí,

ale popílek na výsypkách může způsobovat potíže zvířatům pasoucím se v okolí. Uhlí obsahuje 0,1 až 10 ppm molybdenu (Swaine, 1990).

- **Nikl (Ni)**

Vyskytuje se v sulfidech, jílech a organické hmotě uhlí. Do uhlí se dostává z rostlinné hmoty a z vody prosakující z okolních hornin. Také je možnost jeho přínosu z vulkanické činnosti nebo po dopadu meteoritu. Mezi největší zdroje niklu v atmosféře patří vulkány a větrem nesené částice prachu, spalováním uhlí vzniká asi 1,5 % atmosférického niklu. Zvýšený obsah niklu může být škodlivý pro některé rostliny, ale je velmi nepravděpodobné, že by došlo k tak vysoké koncentraci způsobené těžbou uhlí. Niklu se v uhlí objevuje 5–60 ppm (Swaine, 1990).

- **Niob (Nb)**

Niob je nejčastěji používán v elektronice, proto je to prvek s vysokou ekonomickou hodnotou. Přestože je považován za vzácný prvek, některá čínská uhlí z provincie Sichuan obsahují tak vysoká množství, že jejich popel může být použit na zušlechťování niobem (Zhuang, et al., 2012). Niob se nachází v organické a minerální hmotě. Jeho výskyt byl zaznamenán také v rutilu, ale nepředpokládá se, že by zde vyskytoval běžně. Není známo, že by byl škodlivý pro životní prostředí. Množství niobu v uhlí je asi 1–22 ppm (Swaine, 1990).

- **Olovo (Pb)**

Olovo je toxický prvek, který je karcinogenní a může způsobovat problémy s dýcháním. Nejčastěji se tak děje v blízkosti elektráren, které spalují uhlí s vysokým obsahem olova. Vyskytuje se jak v organické hmotě, tak v minerálech, především galenitu, ale i v PbSe známého jako clausthalit, výjimečně v krokoitu (PbCrO_4) (Sia & Abdullah, 2012). V některých případech nahrazuje Ba v baryových minerálech. Až 6 % uhelného olova se může dostat do atmosféry ze spalování uhlí. Uhlí obsahuje 2–80 ppm olova (Swaine, 1990).

- **Prvky platinové skupiny (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)**

Existuje pět různých zdrojů prvků platinové skupiny - magmatické hydrotermální vstupy, nízkoteplotní hydrotermální kapaliny, synsedimentární sopečný popel, mořská voda a terigenní sedimenty. Tyto prvky se obvykle vyskytují jako samostatné kovové prvky v elementárním stavu, sloučeniny, sulfidy nebo sulfoarsenidy. Počáteční obohacení je vázáno na mafické a ultramafické horniny v okolním prostředí, např. ve zdrojové oblasti. Uhlí představuje velmi cenný zdroj platiny. Tato skupina prvků je zkoumána zejména

geochemicky, jelikož velmi dobře ukazuje mineralizaci okolního prostředí (Dai et al., 2003). Neškodí životnímu prostředí. V uhlí se nenachází žádné množství Ru, Pd ani Os. Platiny se objevuje až 0.05 % (Swaine, 1990).

- **Radium (Ra)**

Radium je kov alkalických zemin s chemickými vlastnostmi podobnými baryu. Je to velmi vzácný prvek, jehož celkové množství na Zemi ještě nebylo spočítáno (Eskenazy & Velichkov, 2012). Radia se v uhlí vyskytuje tak malé množství, že se jeho obsahy udávají v jednotkách ppt (parts per trillion) neboli počet částic v 1×10^{12} . Jeho výskyt je spojen s výskytem U a Th, takže se předpokládá výskyt v U a Th minerálech, např. v carnotitu. Obsah radia se zkoumá především kvůli jeho radioaktivitě, která i v malém množství škodí životnímu prostředí (Swaine, 1990).

- **Rhenium (Re)**

O tomto prvku je velmi málo informací, proto se zatím nedá soudit, zda je životnímu prostředí škodlivý nebo ne. Vyskytuje se v organické i anorganické hmotě (Swaine, 1990). Rhenium se v uhlí vyskytuje v maximálním množství 46 ppm (Seredin & Finkelman, 2008).

- **Rtuť (Hg)**

Vyskytuje se ve třech možných formách - minerálu cinabaritu, jako kov nebo v organických sloučeninách. Zřídka se také vyskytuje ve sfaleritu nebo pyritu. Rtuť se do atmosféry dostává především vulkanickou činností, vypařováním z cévnatých rostlin, odplyňováním půdy nebo vody a také kremací. Při spalování uhlí vzniká malé množství rtuťnatého polétavého popela, který je ale zachycován filtry, takže se rtuť do ovzduší, pokud jsou instalována odlučovací zařízení, téměř nedostává. Rtuť je v nadměrném množství škodlivá biologickému systému a především proto je její množství v atmosféře neustále sledováno. V uhlí se vyskytuje 0,01–0,1 ppm rtuti (Yudovich & Ketris, 2005).

- **Rubidium (Rb)**

Množství rubidia v uhlí se pohybuje kolem 2–50 ppm. Objevuje se v jílech, především v illitu. Dosud nebyla dokázána škodlivost rubidia na životní prostředí (Swaine, 1990).

- **Selen (Se)**

Selen se vyskytuje převážně v pyritu, clausthalitu, galenitu, feroselitu, jílech a jako čistý prvek. Ionty selenu se také mohou vázat na povrch goethitu. Také byla nalezena jeho organická vazba. Přebytek selenu v půdě a ovzduší je velmi škodlivý jak lidem, tak zvířatům,

kteřé spásají jím nabohacené rostliny. Avšak jeho nedostatek může způsobit Keshanovu chorobu nebo také Kashin-Beckovu chorobu, protože selen je nezbytný pro správné fungování lidského těla. Většina uhlí obsahuje asi 1,6 ppm selenu, ale bylo naměřeno až 8,7 % v uhlí z Číny (Yudovich & Ketris, 2006; Swaine, 1990).

- **Skandium (Sc)**

Skandium se nenachází ve vlastních ložiskách, které by bylo možno komerčně využít. Nejčastěji se vyrábí z jiných rud. Často vytváří anomálie v uhelném popelu, které jsou ekonomicky významné a mohou konkurovat i jiným zdrojům. Pojí se na organickou i anorganickou hmotu (Arbuzov et al., 2014). Při spalování uhlí uniká skandium do atmosféry, ale není škodlivé životnímu prostředí. Skandia se v uhlí vyskytuje 1–10 ppm, průměrně 4 ppm (Swaine, 1990).

- **Stroncium (Sr)**

V uhlí bývá 15–500 ppm stroncia, které se váže na organickou hmotu. Také se vyskytuje v kalcitu, goyazitu a fosfátech. Nemá škodlivý vliv na životní prostředí (Swaine, 1990).

- **Stříbro (Ag)**

Vyskytuje se v uhlí v podobě minerálu argentitu. Organicky se pojí na minerál pyrit, siderit, baryt hematit nebo také kalcit. Není znám žádný jeho dopad na zdraví člověka ani na životní prostředí. Množství stříbra se pohybuje okolo 0,02–2 ppm (Swaine, 1990).

- **Tantal (Ta)**

Průměrný obsah tantalu v uhlí je asi 0,03 ppm. Vyskytuje se převážně ve spojení s titanem, zirkonem nebo fosfáty. Nemá žádný vliv na životní prostředí (Swaine, 1990).

- **Thalium (Tl)**

Thalium je toxický prvek, jehož účinky jsou dlouhodobě pozorovány na zvířatech i lidech. Thalium zůstává v půdě, vodě i vzduchu velmi dlouho, protože se nerozkládá. Deštěm a sněhem může být následně odplavován do půdy a rostlin (Lopez Anton et al., 2013). Nejvíce toxický je jeho trojmocný stav, který se ale nevyskytuje ve velkém množství. Chronické vystavení thaliu způsobuje ztrátu vlasů, gastrointestinální poruchy, encefalopatii, tachykardii, změny v nervovém a kardiovaskulárním systému i smrt. Hlavním zdrojem znečištění thaliem jsou uhelné elektrárny a hutní činnost, které způsobují jeho únik do atmosféry. Nejvíce je zastoupen v sulfidech, hlavně v pyritu. Uhlí obsahuje 0,5–3 ppm thalia (Lopez Anton et al., 2013).

- **Thorium (Th)**

Thorium bylo zaznamenáno v anorganické hmotě, převážně v monazitech a zirkonech. Také může být vázán na oxidy železa a v některých případech se může vázat i organicky. Thorium je radioaktivní, proto se jeho výskyt v atmosféře sleduje. Uhlí obsahuje 0,5 - 10 ppm thoria (Swaine, 1990).

- **Titan (Ti)**

O jeho výskytu v uhlí se velmi diskutuje, předpokládá se organická vazba, ale také výskyt v minerálech, například v rutilu, anatasu (TiO_2) a v minerálech obsažených v jílech. Titan byl také nalezen v některých kvarcitech. Nebyl prokázán žádný vliv na životní prostředí způsobený spalováním uhlí s vysokým obsahem titanu. Titan se v uhlí objevuje v koncentracích až 0.2 % (Swaine, 1990).

- **Uran (U)**

Uranu se v uhlí vyskytuje velmi málo, průměrně asi kolem 2 ppm, který se do uhlí dostává především adsorpcí huminovými kyselinami. Adsorbci se hromadí i v jílech. Vyskytuje se v minerálech uraninitu, coffinitu, autunitu, torbernitu a carnotitu. Výjimečně se může vyskytovat i v karbonátech, sulfidech nebo sulfátech. Typů výskytu uranu v uhlí je několik, ale zdá se, že nejčastějším je organická vazba nebo organická vazba společně s vazbou na minerální hmotu. Při zvýšeném množství uranu v uhlí je možné ho využívat jako základní surovinu pro průmyslovou výrobu samotného uranu (Swaine, 1990). Uran je v uhlí velmi sledován především kvůli své radioaktivitě a možné škodlivosti na životní prostředí a zdraví člověka (Swaine, 1990; Bouška, 1981).

- **Vanad (V)**

Většinou se vyskytuje v minerálech, například v roscoelitu. Minimum vanadu se potom anorganicky váže na jíly, především illit, a velmi malé procento se váže i organicky. Při spalování uhlí bohatého na vanad může, za určitých podmínek, docházet ke zvýšení koroze, ale nepředpokládá se jeho škodlivý vliv na životní prostředí. V několika případech se objevily zdravotní potíže v souvislosti se zvýšeným obsahem vanadu, ale toto zvýšení nepochází z uhlí, kde jsou obsahy vanadu většinou velmi malé. Vanadu je v uhlí 2–100 ppm, kdy průměrná hodnota je asi 25 ppm (Swaine, 1990).

- **Wolfram (W)**

Wolfram se v uhlí koncentruje v organické hmotě. Byl přinášěn do rašelinišť sladkou vodou, termální vodou nebo jako částice. Částice wolframových minerálů (scheelit, wolframit) se rozpouštějí na organické komplexy a stávají se největším zdrojem wolframu v uhlí. Wolfram není škodlivý životnímu prostředí ani člověku. Uhlí obsahuje asi 0,5–5 ppm wolframu (Swaine, 1990).

- **Ytrium (Y)**

Ytrium je používáno např. na výrobu světelných diod, permanentních magnetů, baterií nebo jako luminofor. V některých uhlích může být koncentrace ytria větší než v rudách, které ho obsahují. Ytrium je geochemickým ukazatelem sedimentárních a postsedimentárních dějů kvůli svému konzistentnímu chování během geochemických procesů. Anomálie ytria se vyskytují ve vodných nebo vysoce vyvinutých magmatických systémech (Dai et al., 2016). Jeho výskyt je organometalický, avšak také se váže na organickou hmotu. Není žádný důvod očekávat jeho škodlivé účinky na životní prostředí během těžby i spalování, přesto je však na seznamu prvků, jejichž obsah by se měl vzhledem ke škodlivosti sledovat. Uhlí obsahuje 2–50 ppm ytria (Swaine, 1990).

- **Zinek (Zn)**

Zinek je podstatný ve výživě z hlediska biologie i životního prostředí, ale jeho přebytek může být škodlivý. V uhlích s malým obsahem zinku se váže na organickou hmotu, ale velmi často je také zaznamenán ve sfaleritu. Uhlí však obsahuje malá množství zinku, tedy množství ne škodlivé životnímu prostředí. Množství zinku v uhlí je asi 5–300 ppm (Swaine, 1990).

- **Zirkonium (Zr)**

Uhlí obsahuje asi 5–300 ppm zirkonia, kdy jeho průměrné množství je asi 100 ppm. Převážně se vyskytuje v minerální hmotě, konkrétně v zirkonech. Tento prvek je v podstatě neškodný a nemá žádný vliv na životní prostředí (Swaine, 1990).

- **Zlato (Au)**

Zlato je ultrastopovou složkou uhlí, která je jen velmi vzácně detekována. Ve většině uhlí se ho vyskytuje asi 10 ppb. Vyskytuje se ve zlatem bohatých pyritech a také má vztah ke kvarcitům (Swaine, 1990). Váže se na organickou hmotu, proto je pravděpodobné, že jeho zdrojem budou rostliny. Vysoký obsah zlata v uhlí může být považován za potenciální zdroj ušlechtilých kovů, přesto se stále nerozumí mechanismu jeho akumulace v uhlí. Kvůli

jeho nepředvídatelnosti a velmi malým množstvím není možné určit jeho ekonomickou hodnotu v uhlí (Arbuzov et al., 2006).

3.3 Minoritní prvky

Minoritní prvky jsou ty, které se v uhlí vyskytují jen v malém množství, zpravidla v jednotkách %.

- **Draslík (K)**

Draslík je běžnou součástí uhelné hmoty a jeho obsah se uvádí v každé analýze popela uhlí. Maximální množství draslíku jsou až 3 %. Vyskytuje se v organické hmotě a běžně je součástí anorganických příměsí. Je velmi podstatný pro vývoj a růst rostliny, kde ovlivňuje přenos sacharidů (Swaine, 1990; Bouška, 1981).

- **Dusík (N)**

Dusík, kterého je v sušině maximálně 3%, se do uhlí dostává z rostlinných a živočišných bílkovin, z rostlinných alkaloidů, chlorofylu atd. Organické sloučeniny s dusíkem jsou po odumření rostlin rozkládané bakteriemi na amoniak, dusitan nebo dusičnan. Jeho výskyt v popelu je téměř nulový, protože se spaluje při hoření uhlí a do atmosféry se dostává v podobě oxidů dusíku (Bouška, 1981).

- **Helium (He)**

Z analýzy důlních plynů jsou zjištěna až 4% helia. Tyto plyny jsou hlavním zdrojem helia v uhlí, které se vyskytuje především v pórech. Byl stanoven vzájemný vztah mezi obsahem dusíku a obsahem helia (Bouška, 1981).

- **Hliník (Al)**

Hliník je podstatnou složkou uhelného popela. Vyskytuje se ho v něm kolem 12 %. V některých uhlích se objevuje i hlinitá sůl organické kyseliny - melilit. Hliník je hlavně obsažen v jílové hmotě (Bouška, 1981).

- **Hořčík (Mg)**

Hořčík se vyskytuje v uhlí v množství kolem 2 % MgO. Jeho obsah je ovlivněn množstvím anorganické složky (Bouška, 1981).

- **Křemík (Si)**

Množství křemíku v uhlí je ovlivněno přítomností anorganické hmoty, jejíž je důležitou součástí. V popelech se jeho obsah pohybuje mezi 30 – 40 % (Bouška, 1981).

- **Síra (S)**

Obsah síry v uhlí může dosahovat až kolem 11 %. Přítomna je buď jako anorganická, která se vyskytuje ve formě síranů a disulfidů, nebo jako organická, která je vázána na uhelnou hmotu. Zdrojem síry mohou být rostliny v uhlích s nízkými obsahy a v uhlích s vysokými obsahy může být zdrojem mořská voda. Většina síry se vyskytuje ve formě FeS_2 , nejčastěji jako pyrit, případně jako markazit. Výjimečně se také může objevit ve formě pyrhotinu nebo jako elementární prvek (Chou, 2012). Při hoření uhlí s vysokým obsahem síry vzniká oxid siřičitý (SO_2), který je odolný vůči UV záření, a oxidací v atmosféře z něj vzniká oxid sírový (SO_3). Oxid sírový poté reaguje se vzdušnou vlhkostí a tvoří kyselinu sírovou. Ta se jako kyselý déšť dostává na zemský povrch. Tomuto lze předejít odstraněním síry tzv. odsířením (desulfidací) nebo přidáním mletého vápence k uhlí, ze kterého vzniká síran vápenatý CaSO_4 , ten je následně zachycován v odlučovačích (Hartman et al., 1990).

- **Vápník (Ca)**

Průměrné množství vápníku je kolem 2 %. K jeho nahromadění dochází za života rostlin, neboť je velmi důležitou živinou pro jejich růst. Obsah vápníku v rostlině stoupá s jejím stářím. Vyskytuje se ve formě minerálu whewellitu ($\text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot \text{H}_2\text{O}$) nebo erlanditu ($\text{Ca}_2(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Obsah vápníku v uhlí roste s obsahem minerální složky, ale může se vyskytovat i v organické hmotě (Bouška, 1981).

4 Metody výzkumu

Podle Guidoboniho (1973) je stanovení anorganických stopových prvků v uhlí jedním z nejtěžších úkolů analytického chemika. Existuje několik základních metod výzkumu stopových prvků. Kromě volby vhodné analytické metody pro stanovení obsahu jednotlivých prvků je základem kvalitních dat také správný postup při odběru vzorků, včetně jejich přesné lokace a vyvarování se kontaminace (Swaine, 1990).

4.1 Odběr a příprava vzorků

Správná příprava vzorku je základním předpokladem úspěšné analýzy. Pro zajištění co největší přesnosti analýzy je doporučeno postupovat podle ISO a ASTM standardů. Konkrétní standardy, které předepisují, jak zacházet se vzorky, jsou zejména tyto následující:

- ASTM D 2013 - Příprava vzorků uhlí pro analýzu
- ASTM D 2234 - Sběr hrubého materiálu
- ASTM D 346 - Odběr vzorků koksu pro analýzu
- ISO 2309 - Odběr vzorků koksu
- ISO 1988 – Odběr vzorků černého uhlí

Vzorky je také vhodné před zpracováním nechat vysušit, aby se jejich vlhkost vyrovnala se vzdušnou vlhkostí v laboratoři. Tím se eliminují případné rozdíly obsahu vody ve vzorcích související se způsobem odběru a analýzy prvků pak probíhají za srovnatelných podmínek (Karr, 1979).

4.1.1 Odběr vzorků

Počáteční odběr vzorků lze provést přímo z profilu uhelné sloje v důlní chodbě či uhelném lomu anebo z vrtného jádra. Nahodilé vzorky bez bližší lokalizace mohou být odebrány i z dopravního pásu, kterým je vytěžené uhlí přepravováno k jámě, anebo z nákladních aut či železničních vagónů, jež odvázejí uhlí z lomů či dolů (Swaine, 1990). Každý vzorek by měl obsahovat informace o tom, ze kterého lomu/dolu a z jaké sloje byl odebrán, a je-li to možné i konkrétní pozici ve sloji. Dále by měl vzorek obsahovat způsob odběru, přítomnost nečistot

a také údaj, zda byla sloj čerstvě odkryta, nebo již zvětralá. Pro správnost výsledku je důležité předejít kontaminaci a oxidaci vzorků. Při jejich odběru je důležité, aby byl vzorek co nejrepresentativnější, tj. měl stejné složení i vlastnosti jako zdrojový materiál. Není tedy vhodné sebrat odlomený zvětralý kousek ze země. Počet odebraných vzorků závisí na petrografické homogenitě sloje (Swaine, 1990; Jelínek et al., 2008).

4.1.2 Příprava vzorků

Pro účely analýzy je nutné na vzduchu vyschlé vzorky uhlí rozrušit na jemnější „analytickou“ frakci. Nejčastěji se používá zrnitost $<60\ \mu\text{m}$, jelikož to vyžaduje nejvíce analytických metod (Jelínek et al., 2008). Té je dosaženo v několika krocích. Nejprve se vzorek rozdrťí na zrna o velikosti asi 1 mm. K tomu se používají čelist'ové, kuželové nebo válcové drtiče, ale u menších vzorků lze také použít hmoždír. Je důležité sledovat možnost vzájemné kontaminace vzorků a z materiálů drtičů. Poté se vzorek mele na co nejjemnější zrna. Používají se kulové mlýny z achátu, korundu nebo karbidu wolframu. Většinou bývá hmotnost původního vzorku příliš velká, a proto se pro další zpracování jeho množství zmenšuje kvartací.

Některé analýzy vyžadují, aby byl ze vzorku o analytické jemnosti připraven roztok (tzv. mineralizace). K mineralizaci se zejména používá rozklad kyselinami, tavení a sintrace a nebo mikrovlnné mineralizační techniky (Jelínek et al., 2008).

Při rozkladu kyselinami se nejčastěji používají směsi anorganických kyselin, např. směs kyseliny fluorovodíkové (HF) s kyselinou, která zvyšuje teplotu azeotropické směsi. Nejčastěji se používá kyselina sírová (H_2SO_4), kyselina chloristá (HClO_4), kyselina dusičná (HNO_3), kyselina chlorovodíková (HCl) a další (Jelínek et al., 2008). Při práci s kyselinou chloristou je důležitá vysoká opatrnost, protože je zde velké riziko exploze směsi par kyseliny a organických látek. Vhodnou nádobou, ve které dochází k rozkladu, bývá platinová či teflonová miska.

Tavení a sintrace jsou velmi účinné pro rozklad geomateriálů. Nejvhodnějšími tavidly jsou uhličitan sodný (Na_2CO_3), peroxid sodný (Na_2O_2), hydroxid sodný (NaOH), uhličitan draselný (K_2CO_3), hydroxid draselný (KOH), atd. Při tomto způsobu rozkladu je velmi důležité vybrat správné činidlo, jež neobsahuje zjišťovaný prvek. Mineralizace tavením se nejčastěji provádí v platinové nebo grafitové misce v elektrické peci.

Rozklad mikrovlnou technikou je metoda, při které se zvyšuje teplota a tlak v nádobách pomocí mikrovlnného záření, kde je umístěn vzorek spolu se směsí kyselin. Používá se pro materiál s vysokým obsahem organických látek (např. rašelina) (Swaine, 1990; Jelínek et al., 2008).

4.2 Analytické metody

Většina analytických laboratorních metod stanovuje hlavní a vedlejší prvky, stopové prvky anebo jejich izotopy. Na laboratoře jsou kladeny velké nároky, především na množství prvků, které stanovují, a na rozlišovací limity, proto se neustále vyvíjejí nové přesnější metody. Obecně je pro analýzu výhodnější použít homogenizovaný roztok, protože jeho detekční limity jsou mnohem nižší než u pevné horniny (Jelínek et al., 2008).

Často se nejprve provádí tzv. přibližná analýza, která stanovuje množství prchlavé hořlaviny, uhlíku, popela a vody (Karr, 1979).

4.2.1 Chemické metody

Většina stopových prvků se zkoumá přístroji, avšak některé je stále lepší stanovovat pomocí metod chemických. Nejvíce používanými chemickými metodami jsou kolorimetrie a spektrofotometrie, kterými lze určit většinu prvků. Úspěšný výsledek velmi záleží na zkušenostech chemika, který ji provádí a na tom, zda byla daná metoda vyvinuta pro uhelný materiál. Proto také nelze říci, že instrumentální metody jsou přesnější.

Obě tyto metody se zabývají studiem barev ve viditelném spektru světla. Barva tedy může identifikovat přítomnost určitého prvku a jeho koncentraci (Swaine, 1990).

4.2.2 Atomová emisní spektrometrie (AES) a Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Analyzovaný vzorek se dodáním dostatečně velké energie (vysoká teplota) atomizuje, případně z části ionizuje a volné atomy přecházejí do vyšších energetických stavů. Mezi nejčastěji používané budící zdroje patří například plamen, jiskrový výboj, obloukový výboj nebo plazmový výboj (Jelínek et al., 2008). Při přechodu zpátky na nižší energetickou

hodnotu tyto atomy vyzařují elektromagnetické záření, nebo-li čárové spektrum, které je charakteristické pro každý jednotlivý prvek. Intenzita čáry spektra je úměrná koncentraci prvku. Existují dvě techniky AES - metoda celkového spálení, kdy se uhelný popel smíchá s grafitovým prachem, nebo metoda selektivní volatilizace, kdy se uhelný popel míchá s oxidem hlinitým (Al_2O_3), uhličitanem vápenatým (CaCO_3) a s uhličitanem draselným (K_2CO_3). Metodou celkového spálení se zjišťují netěkavé prvky a metodou selektivní volatilizace se stanovují těkavé prvky. Některé prvky lze určit oběma metodami, což znamená lepší kontrolu výsledku (Jelínek et al., 2008; Karr, 1979).

AAS využívá pohlcování záření atomy v plynném stavu. Úbytek záření je úměrný koncentraci daného prvku a je specifický pro každý prvek (Swaine, 1990).

4.2.3 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPOES)

Tato metoda se převážně používá pro analýzu kapalných vzorků. Jako budící zdroj se používá indukčně vázané argonové plazma. Plazma sice lze vytvořit z jakéhokoli plynu, ale vhodnější jsou plyny vzácné, které netvoří stabilní sloučeniny a mají jednoduchá spektra. Také dosahují vysokých energií, což dovoluje ionizaci téměř všech prvků. Z roztoku je produkován jemný aerosol, který je veden do plazmového zdroje, kde se roztok odpaří a atomizuje. Atomy excitují na vyšší energetickou hodnotu a emitují záření, které je tvořeno čárovým spektrem. Záření je pak zpracováno fotodetektory a spektrometry, které pracují s vlnovými délkami světla (Jelínek et al., 2008; Karr, 1979).

4.2.4 Neutronová aktivační analýza (NAA)

Při této metodě je vzorek ozářen termálními neutrony o energii $E_n=0,025$ eV, jejichž zdrojem bývá nejčastěji jaderný reaktor. Vzniká umělá aktivita, při které se vytváří radionuklid a jaderná reakce. Vzorky jsou pro tuto metodu zatavovány do folie z polyetylenu (PE), který musí být dokonale čistý a radiačně odolný, nebo lze použít ampule z čistého umělého křemene. Aktivované vzorky je nutné nejprve nechat ochladit, poté změřit čárové spektrum jejich radionuklidů. Výsledky se buď porovnávají s již naměřenými standardy, anebo je lze dopočítat z naměřených dat. Tato metoda je velmi přesná i u malých koncentrací a stanovuje najednou mnoho prvků (Jelínek et al., 2008).

4.2.5 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS)

Vzorek je ozářen vysokoenergetickým rentgenovým zářením, které excituje elektrony a způsobí jejich vyzáření do okolí. Každé kvantum vyzářených elektronů odpovídá svojí energií určitému prvku. Každý prvek obsahuje K, L, M emisní čáry o určité energii a intenzitě, jejichž pomocí lze určit jednotlivé prvky a jejich koncentraci. Metoda umožňuje určit prvky s přesností na ppb a také určit velké množství prvků najednou (Swaine, 1990).

4.2.6 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Tato metoda se využívá především pro kapalné vzorky, které jsou nesený v podobě jemného aerosolu do indukčně vázaného plazmového zdroje. Nejčastěji se pro tvorbu plazmatu používá argon. Nabitě částice vzniklé v plazmovém zdroji putují v běžném atmosférickém tlaku od hořáku do detektoru, který je ve vakuu. Výsledkem je hmotnostní spektrum. Tato metoda se používá především pro stanovení prvků vzácných zemin, platinových kovů, zlata nebo tzv. Refraktorní prvky. Nemá smysl použít tuto metodu pro prvky o vysokých koncentracích nebo biologické materiály. Nejvíce se používá pro stanovení stopových a ultrastopových toxických či základních prvků (Mihaljevič et al., 2004; Jelínek et al., 2008).

4.3 Referenční materiály

Pečlivé odebrání vzorků, zabránění kontaminaci a použití správné metody nezaručuje dokonale správné výsledky, proto se jejich přesnost kontroluje pomocí referenčních materiálů nebo certifikovaných referenčních materiálů. Jsou to vzorky, u nichž víme jejich přesné složení a koncentrace. Nejprve je nutné vybrat vhodný materiál o žádoucí hmotnosti a poté je provedena řada testů. Statisticky se vyhodnotí hodnoty jeho koncentrací. Lze také využít materiál, který prošel jen malým počtem měření. Každý takový vzorek pak ale musí obsahovat informaci o směrodatné odchylce nebo relativní směrodatné odchylce (Jelínek et al., 2008; Swaine, 1990).

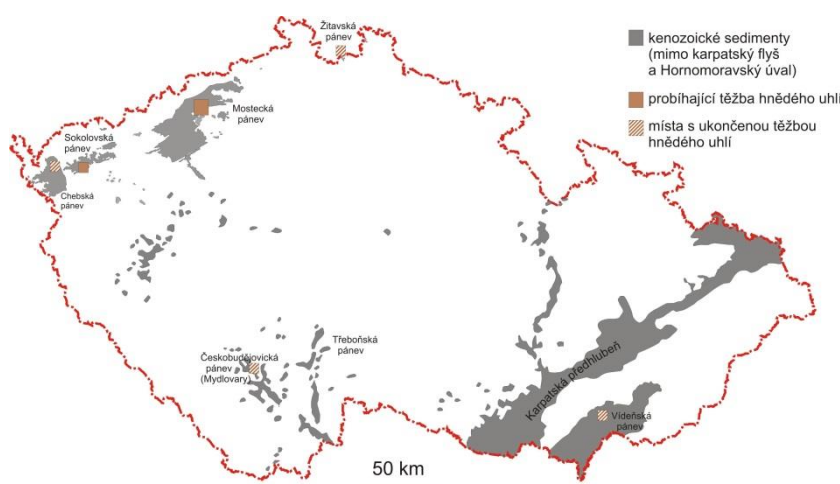
Tabulka 1: Seznam detekovatelných stopových prvků pro jednotlivé metody (Swaine, 1990) a (Jelínek et al., 2008)

*PGE = prvky platinové skupiny

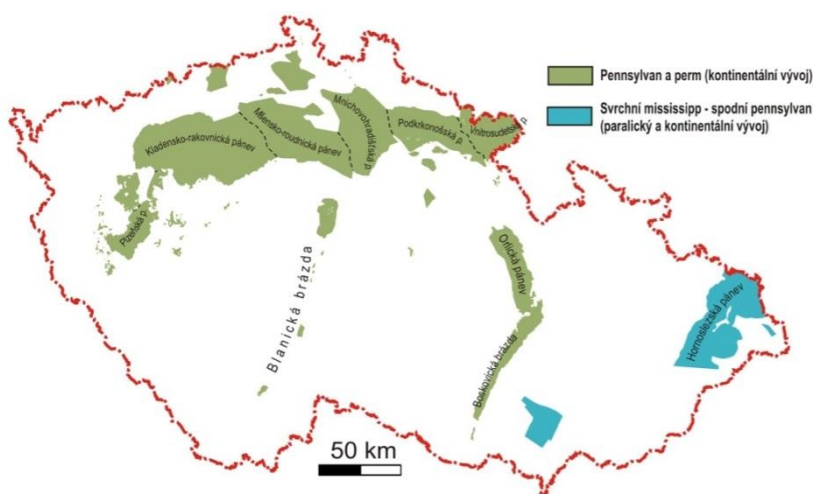
Metoda	Prvek
Kolorimetrie	Cl, F, I, As, Ge, U
Spektrofotometrie	Cl, F, P, As, B, Ga, Ge, I, Mn, Hg, Re, Sc, Ti, Tl, U, V
Atomová emisní spektrometrie (AES)	B, Ga, Ge, In, Pb, Li, Mo, Ni, Nb, P, Rb, Sc, Ag, Sr, Tl, Sn, Ti, W, V, Y, Zn, Zr
Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	Sb, As, Ba, Be, Bi, Cd, Cs, Cr, Co, Cu, Ge, In, Pb, Li, Mn, Hg, Mo, Ni, PGE*, Sc, Se, Ag, Sr, Te, Tl, Ti, V, Zn
Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPOES)	Ag, Au, Hf, Ta, I, Br, Cl, F
Neutronová aktivační analýza (NAA)	Sb, As, Br, Cs, Cl, Co, Ga, Au, Hf, In, I, Hg, Mo, Ni, PGE*, Re, Rb, Sc, Se, Ag, Sr, Ta, Th, Ti, W, U, V, Zn
Rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS)	As, Bi, Cs, Cl, Co, Ga, Ge, Hf, Pb, Mo, Ni, Nb, P, Rb, Sc, Se, Sr, Ta, Te, Ti, Th, Sn, Tl, U, V, Y, Zn, Zr
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICPMS)	Br, F, Be, b, In, PGE*, Au

5 Stopové a minoritní prvky v českých uhřích

V České republice se vyskytují dva typy uhelných pánví v závislosti na stupni prouhelnění: hnědouhelné a černouhelné. Mezi hnědouhelné pánve se řadí chebská, sokolovská, mostecká a žitavská pánev (obr. 1). Na jižní Moravě sem patří i pánev vídeňská s dnes již opuštěným jihomoravským lignitovým revírem (Dopita, et al., 1985). Naše černouhelné revíry se nacházejí v pánvích střeodočeské a západočeské oblasti svrchního paleozoika (pánve plzeňská, radnická, manětínská, žihelská, kladensko-rakovnická, mšensko-roudnická pánev), dále v pánvích lugiika (zejména pánve podkrkonošská a vnitrosudetská) a v oblasti tzv. brázd (boskovická a blanická brázda). Nejvýznamnější z nich jsou však v pánvi hornoslezské (Dopita et al., 1985).



Obrázek 2: Terciérní pánve České republiky s vyznačenými

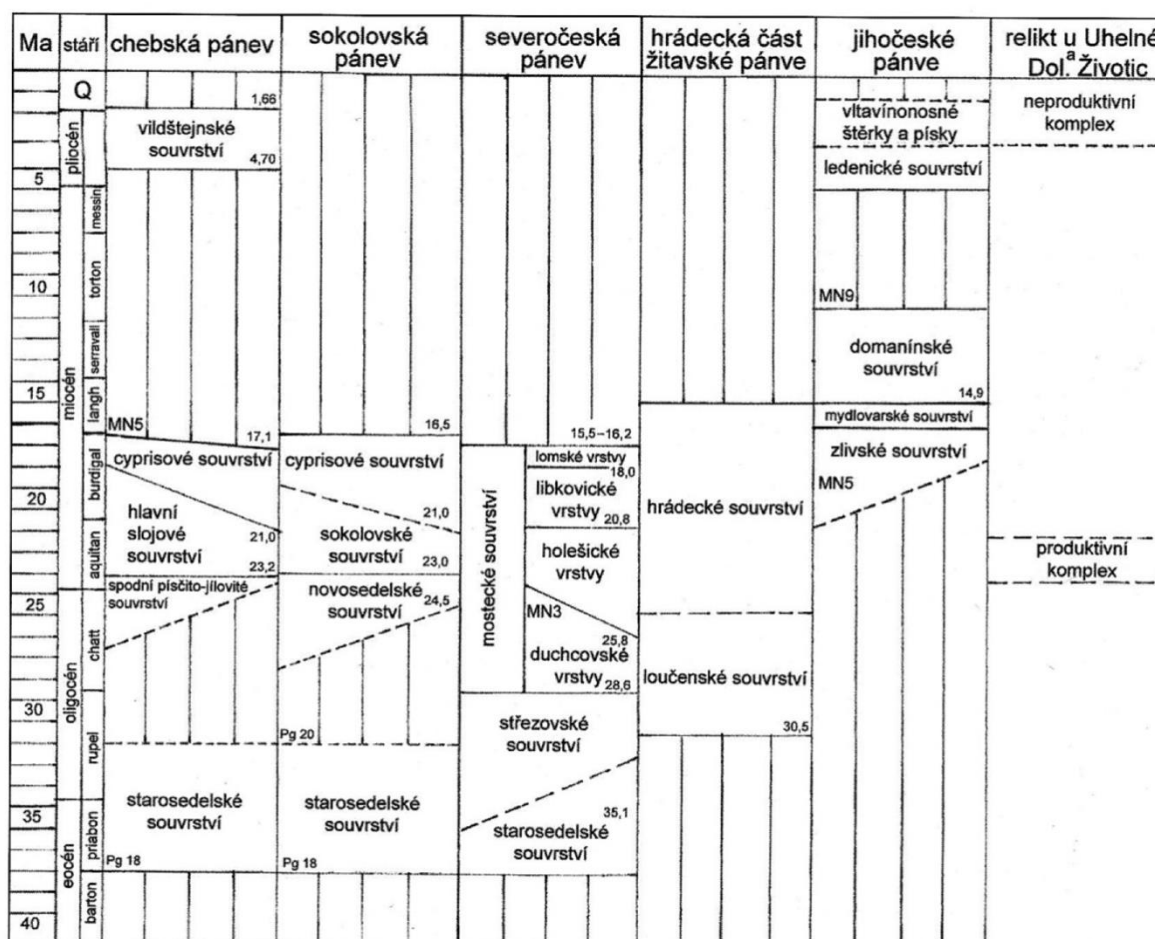


Obrázek 3: Černouhelné pánve České republiky

Zdroj: Opluštil et al., 2014

5.1 Hnědouhelné pánve

Počátek vzniku většiny hnědouhelných pánví České republiky spadá do paleogénu, ale maximálního rozsahu sedimentace v nich bylo dosaženo v miocénu, kdy se také tvořily nejmocnější a ekonomicky nejvýznamnější hnědouhelné sloje. Ekonomicky nejvýznamnějšími hnědouhelnými pánvemi jsou pánve podkrušnohorské. Sedimentace v nich začíná v eocénu ukládáním fluviálních klastik starosedelského souvrství a pokračuje až do počátku středního miocénu (obr. 4). Pouze v pánvi chebské doznívá až koncem pliocénu. Nejstarší těžnou slojí je oligocenní sloj Josef vyvinutá pouze v sokolovské pánvi. Nejvýznamnější uhelná sloj má ve všech pánvích spodnomiocenní stáří a dosahuje průměrné mocnosti 20–30 m. Po uložení slojí následovalo ukládání jezerních a následně fluviálních sedimentů, kterými je sedimentace koncem spodního miocénu ve většině pánví ukončena (Pešek et al., 2010; Dopita et al., 1985).



Obrázek 4: Korelace litostratigrafických jednotek terestrického terciéru vyčleňovaných na území České republiky

Zdroj: Pešek et al., 2010

5.1.1 Chebská pánev

Chebská pánev je vrásově zlomová struktura s charakterem polopříkopu protaženého JJV.-SSZ. směrem (Havlena & Pešek, 1983). Na východě je morfologicky ohraničena mariánskolázeňským zlomem a krystalinickým hřbetem Chlumu sv. Máří. Z ostatní stran není její omezení zřetelné. Sedimentace zde proběhla ve dvou hlavních obdobích. V eocénu až spodním miocénu během tektonicko-vulkanické aktivity a krátce poté se zde ukládaly klastické sedimenty s hlavní uhelnou slojí a následně jezerní sedimenty cyprisového souvrství. Ve druhé fázi se od středního pliocénu do počátku pleistocénu ukládají převážně jílovité proluviální štěrky a písky vildštejnského souvrství. Místy se mohou vyskytovat pleistocenní tufy, strusky, nefelinit a holocenní slatiny a diatomity (Pešek et al., 2010).

Průměrný obsah síry (S) v popelu ve spodní části hlavní uhelné sloje je 2,2 %. Obsahy arsenu (As) dosahují kolem 33 ppm a 41 ppm ve spodní a svrchní části sloje. (Bouška & Pešek, 1999) Abnormálně vysoké obsahy arsenu byly zjištěny poblíž významných poruch a v xylitickém uhlí vildštejnského souvrství. Vysoké obsahy barya a manganu se objevují v okolí Nového Kostela. V pleistocenním xylitickém uhlí jsou zvýšeny i obsahy olova, selenu, bromu a mědi (Bouška & Pešek, 1999).

Tabulka 2: Obsahy stopových prvků v chebské pánvi (Pešek et. al. 2010)

Prvek [ppm]	Průměr	Maximum
As	53	279
Ba	141	226
Br	5,1	6,5
Ce	18,5	29
Cl	87	91
Co	1,3	1,8
Cr	42,5	54
Cs	0,25	0,37
Cu	75,5	123
Dy	1,2	1,5
Hf	0,6	0,7

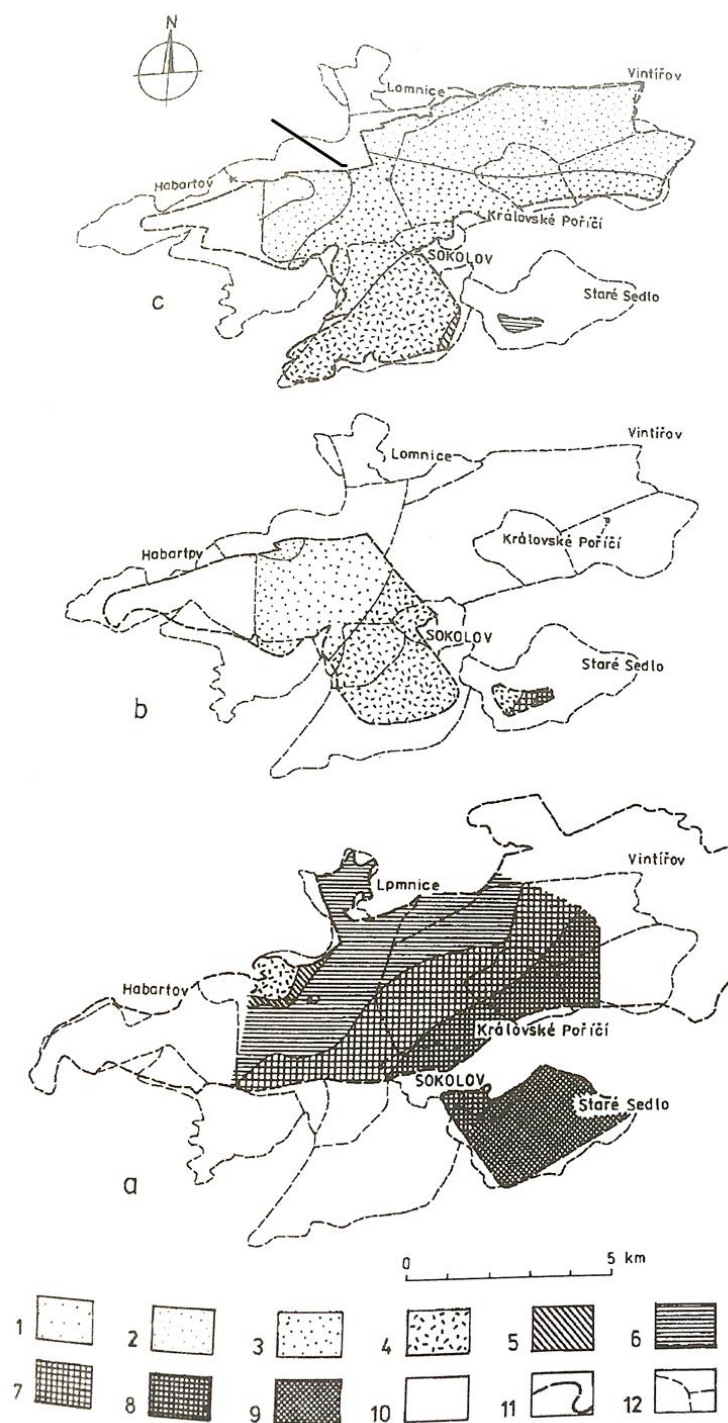
Prvek [ppm]	Průměr	Maximum
Hf	0,035	0,084
I	1,7	2
La	4,5	5,6
Mn	493	970
Ni	5,4	6
Pb	24,7	36,1
Sb	1,7	1,8
Sc	4,1	4,2
Se	10,5	19,9
Sr	120	211
Ta	0,18	0,24
Th	5,4	6,2
Ti	421	435
U	4,9	6
V	39	48
W	1,8	3,2
Zn	39,1	40,1
Zr	23,6	33,7

5.2 Sokolovská pánev

Sokolovská pánev má vrásově zlomovou stavbu. Jedná se o příčně asymetrický příkop, který je oboustranně tektonicky ohraničený. Na jihu ji omezuje oherský a na severu krušnohorský zlom. Od chebské pánve na západě ji odděluje krystalinický hřbet Chlumu sv. Máří, zatím co na východě je omezena krystalinickým hřbetem oherského krystalinika. V podloží se vyskytují převážně svory a pararuly saxothuringika (Pešek, et al., 2010). Terciární výplň pánve se ukládala v období od eocénu do spodního miocénu a byla během oligocénu a spodního miocénu doprovázena vulkanickou aktivitou. Její výplň tak kromě sedimentů tvoří

těž produkty alkalického vulkanismu, rozplavené kaolinické zvětraliny a organická hmota. V oligocénu se uložila i sloj Josef v novosedelském souvrství. O Spodnomiocenní stáří má sloj Antonín, která se v západní části pánve štěpí do tří samostatně dobývaných slojí označovaných ve stratigrafickém pořadí jako sloj Anežka, meziložní a Antonín. Jednotlivé lávky jsou oddělených vrstvami jílu a písků (Pešek et al., 2010). Pleistocenní uloženiny leží na miocenní části výplně diskordantně a jsou tvořeny převážně fluviálními jílovitými štěrkopísky, sprašovými hlínami, proluviální sutí, produkty požárů uhelných slojí (např. porcelanity a škváry) a vzácně vrstvičkami rašelin a tufů. V pleistocénu došlo k intenzivní deformaci hornin (Pešek, et al., 2010).

Nejvyšší výskyt arsenu (As) a síry (S), díky jejich vzájemné závislosti, je při jižním až jihovýchodním okraji pánve, jak lze vidět na obr. 5. Jejich zdrojem je zřejmě Slavkovský les, což dokazuje studium koncentrací a přítomnost arsenopyritů v této oblasti. Průměrné množství arsenu je ve sloji Josef 755,5 ppm, ve sloji Anežka 76 ppm a ve sloji Antonín 45 ppm. (Bouška & Pešek, 1999). Nejčastěji se síra a arsen vyskytují v sulfidické mineralizaci v molybdenitu, sfaleritu, arsenopyritu, pyritu, chalkopyritu a staninu. Někdy ještě bývá přítomna i mineralizace cínu (Sn) a wolframu (W). Vysoký výskyt síry se objevuje také ve slojích Anežka a Antonín, jež však kvůli své izolaci mají předpokládaný zdroj síry v Krušných horách. Průměrný obsah síry ve sloji Josef je 3,4 hm. %, její maximální množství v této sloji je 3,85 hm. %. Ve sloji Antonín je průměrná koncentrace 1,12 hm % a maximální 3,76 hm. %.



Obrázek 5: Koncentrace síry v uhelných slojích sokolovské pánve

a – sloj Josef, b – sloj Anežka, c – sloj Antonín, 1 (<1 hm. %), 2 (1–1,5 hm. %), 3 (1,5–2 hm. %), 4 (2–2,5 hm. %), 5 (2,5–3 hm. %), 6 (3–4 hm. %), 7 (>4 hm. %), 8 oblast bez dat, 9 hranice sloje, 10 hranice dobývaných území

Zdroj: (Bouška & Pešek, 1999)

Germanium (Ge) a beryllium (Be) mají zdroj v karlovarském plutonu, případně také v granitech Smrčinského masívu. Jejich nejvyšší koncentrace se nacházejí v jižní a východní části sloje Josef. V menších koncentracích se objevují i ve sloji Anežka nebo ve sloji Antonín např. v okolí Svatavy, v tzv. Svatavském uhelném revíru. Nejvyšší koncentrace beryllia je asi 100 ppm ve sloji Josef a nejnižší obsah je 52 ppm ve sloji Anežka (Bouška & Pešek, 1999).

Nejvyšší koncentrace radioaktivních a REE prvků byly naměřeny ve sloji Anežka, kde se objevily společně se zirkoniem (Zr), niobem (Nb) a/nebo s tantalem (Ta). Ve sloji Josef není zvýšený obsah thoria (Th) a uranu (U), přesto se zde nacházejí některé jejich mineralizace (Bouška & Pešek, 1999).

Ve sloji Josef se také vyskytují zvýšené koncentrace galia (Ga), které se zde váže především na jílové minerály. V této sloji byly zkoumány i koncentrace selenu (Se), které se však pohybovaly v řádech tisícín hmotnostních procent. Rovněž zde byly zjištěny velmi nízké koncentrace wolframu (Bouška & Pešek, 1999).

V některých částech pánve jsou zjištěny feromagnetické minerály, které mají zvýšený obsah niklu (Ni), kobaltu (Co), chromu (Cr), mědi (Cu) a zinku (Zn) (Bouška & Pešek, 1999).

Tabulka 3: Obsahy stopových prvků v uhelných slojích sokolovské pánve (Bouška & Pešek, 1999)

Prvek [ppm]	Antonín		Anežka		Josef	
	průměr	max	průměr	max	průměr	max
S [hm. %]	0,95	4,5	1,64	12,3	4,72	28,3
Ag	10		12		13	
As	25,79	365	75,91	447	755,5	5764
B	66		66		53,24	54
Ba	778,67	812	1002		463,53	496
Be	11,68	42	54,61	57	100,17	1507
Cd	0,15	0,4	0,2		0,8	1,2
Ce	248,33	283	303		116,35	125
Co	29,5	55,7	53,6		49,78	56,8

Prvek [ppm]	Antonín		Anežka		Josef	
	průměr	max	průměr	max	průměr	max
Cr	114,89	387	338		120,16	138
Cs	13,6	15,1	17,7		40,25	40,5
Cu	150,83	179	194		90,18	126,3
Eu	5,11	5,63	6,22		2,64	3,32
Ga	13,97	56	30,5	38	29,19	55
Ge	40,2	536	70,17	396	57,94	400
Hf	18,07	22,6	35,8		8,26	8,3
Hg	0,81	4,9	0,3		1,63	2,6
La	162,54	188,5	213,2		78,2	87,1
Mo	5,44	7	22		27,37	49
Nd	285,89	345	683		52,57	72
Ni	33,73	105	55		44,71	47
Pb	22,44	88	62,5	65	10,12	51,2
Rb	47,33	59	43		86,65	92
Sb	2,01	3,3	6,2		70,95	122,8
Sc	32,41	34,5	38,4		22,81	23,8
Sm	17,21	18,9	21,3		9,67	10,6
Sn	8		10		1	
Sr	775	979	737		300,81	318
Ta	15,64	20	36,9		4,23	5,1
Tb	1,69	2	2,3		1,24	1,3
Th	21,71	25,4	30,2		21,45	25,5
Tl					4,23	13,1
U	10,64	11,8	13,2		14,85	16,3
V	372,44	384	757		227,98	302

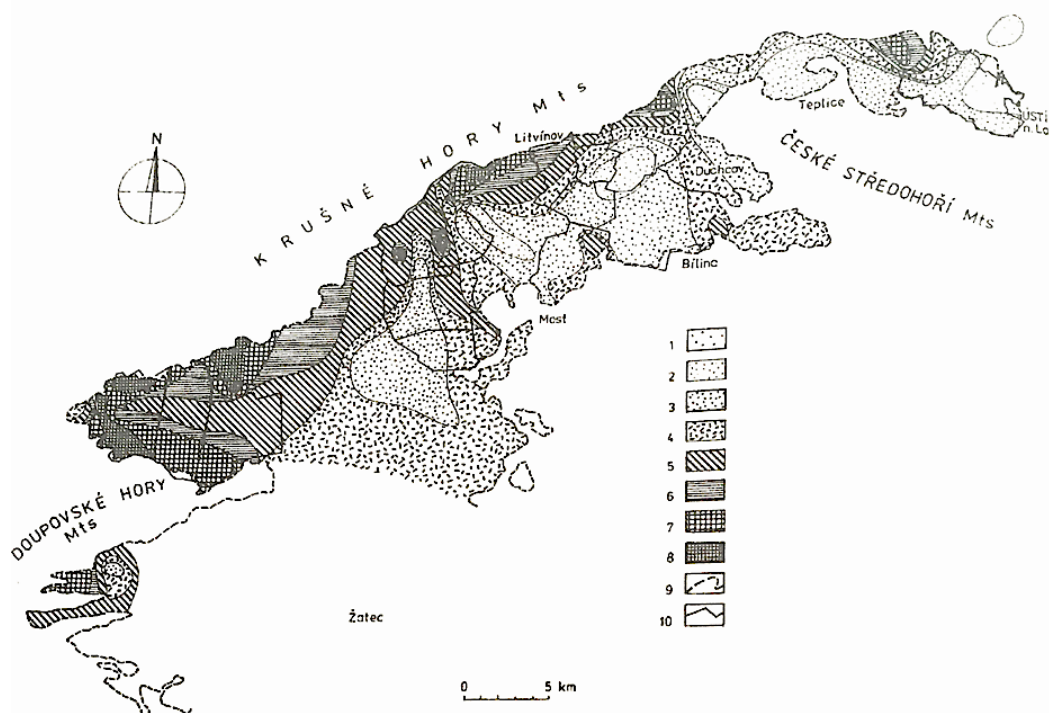
Prvek [ppm]	Antonín		Anežka		Josef	
	průměr	max	průměr	max	průměr	max
W	13,95	29	62		215,33	252
Y	39,89	41	48		33,2	40
Yb	6,72	7,7	9,5		3,99	4,3
Zn	88,15	166	155,96	161	237,21	246
Zr	791,11	920	17		368,47	421

5.2.1 Mostecká pánev

Mostecká pánev leží mezi Doupovskými horami na západě, Krušnými horami na severu a Českým středohořím na jihu a východě pánve. Její podloží tvoří převážně kaolizované ruly saxothuringika, teplický paleoryolit, žulové porfyry, epidotické amfibolity nebo také svory a fylity. Nadloží tvoří sedimenty České křídové pánve. Terciérní sedimentaci pánve lze rozdělit na tři etapy oddělené krátkým přerušením sedimentace. Ukládání nejstaršího starosedelského souvrství začalo ve středním eocénu a trvalo až do začátku oligocénu. V této době zde vznikla rozsáhlá mělká jezera, v nichž se ukládaly klastické sedimenty. Prostřední střežovské souvrství vzniklo v souvislosti s mohutnou sopečnou činností, která v této oblasti probíhala po větší část oligocénu. Nejmladší mostecké souvrství se ukládalo od svrchního oligocénu až do spodního miocénu (Pešek et al., 2010).

Největší koncentrace síry (S) byly zjištěny ve spodních úsecích hlavní sloje. Tyto koncentrace zároveň klesají směrem k centrální části pánve, což pravděpodobně souvisí s vyzníváním vlivu Žatecké delty uvedeným směrem, jak lze vidět na obrázku 6 (Bouška & Pešek, 1999). V místech s vyšším obsahem síry (S) se díky vzájemnému vztahu také vyskytuje vyšší obsah arsenu (As) (obrázek 7) a germania (Ge). Jejich výskyt se váže převážně na organickou hmotu, proto jejich koncentrace klesají s rostoucím obsahem minerální hmoty. Za zdroj arsenu jsou považovány Krušné hory. Nejčastěji se objevují v FeS₂. Průměrné množství arsenu je stanoveno na 12,08 ppm, ale některé vzorky z dolu Merkur obsahovaly až 800 ppm. Průměrný obsah síry dosahoval hodnoty 2,02 hm %, její maximální koncentrace byla stanovena na 19,93 hm. %. Germanium se koncentruje v okrajových částech pánve v blízkosti Krušných hor – v okolí Albrechtic, Dřínova, Mostu, Oseku, Domaslavic a Komořan. Obecně se zde vyskytuje méně germania než v Sokolovské

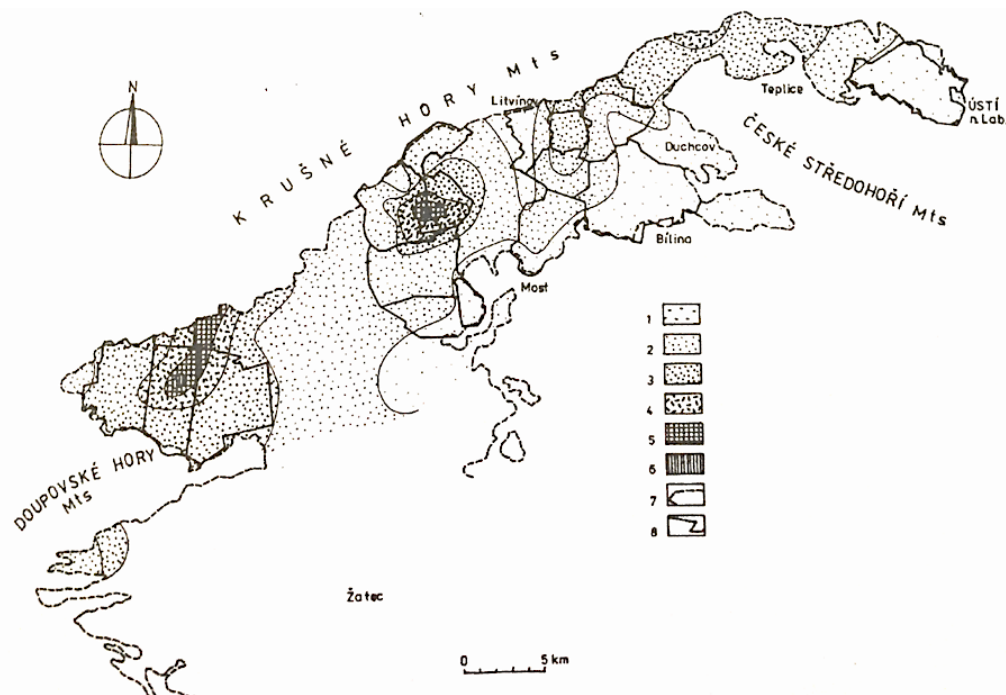
pánvi. Jeho průměrné množství je 2,47 ppm, zatímco jeho maximální množství je 31 ppm (Bouška & Pešek, 1999; Pešek et al., 2010).



Obrázek 6: Koncentrace síry v hlavní sloji mostecké pánve

1 (<0,5 hm. %), 2 (0,5–1 hm. %), 3 (1–1,5 hm. %), 4 (1,5–2 hm. %), 5 (2–2,5 hm. %), 6 (2,5–3 hm. %), 7 (3,5–4 hm. %), 8 (>4 hm. %), 9 hranice pánve, 10 hranice dobývaných území

Zdroj: (Bouška & Pešek, 1999)



Obrázek 7: Koncentrace arsenu v hlavní složi mostecké pánve

1 (<10 ppm), 2 (10–25 ppm), 3 (25–50 ppm), 4 (50–100 ppm), 5 (100–150 ppm), 6 (>150ppm), 7 hranice pánve, 8 hranice dobývaných území

Zdroj: (Bouška & Pešek, 1999)

V místech poblíž vulkanických center Českého středohoří a Doubovských hor se objevují zvýšené koncentrace kobaltu (Co), chromu (Cr), titanu (Ti), zirkonia (Zr), yttria (Y), prvků vzácných zemin (REE) a niklu (Ni), které byly do uhlí přineseny jako součást jemnozrnného vulkanického materiálu. Jejich zvýšený obsah souvisí se zvýšeným obsahem klastického materiálu v uhlí.

Vyšší koncentrace boru se vyskytují v uhlí s nižším obsahem popela, což je samozřejmě ovlivněno množstvím klastického vulkanického materiálu. Podobně je tomu také u barya (Ba) a stroncia (Sr), kde množství barya ale výrazně převyšuje obsahy stroncia (Bouška & Pešek, 1999).

Nejvyšší koncentrace beryllia (Be) byly naměřeny v uhelné složi v okolí Libkovic, kde dosahovaly hodnoty až 63 ppm. Jeho průměrná koncentrace o pánvi je však pouze 2 ppm. Předpokládá se, že vyšší obsahy se objevují v uhlích s nižším obsahem popela.

V dolech Jirásek, Zápotocký a Chabařovice byly zjištěny zvýšené koncentrace zinku (Zn) a olova (Pb). Hodnoty zinku jsou 1500–2500 ppm a olova 130 ppm.

Některé vzorky odebrané z mostecké pánve obsahují znatelné množství fluoru (F) s maximální koncentrací 940 ppm z bývalého dolu Gottwald, což může být způsobeno přítomností termálních pramenů obohacených fluorem (Pešek et al., 2010).

Nevyšší obsah uranu (U) 120 ppm byl zjištěn v sapropelitickém lignitu dnešního dolu Bílina (původně Maxim Gorkij). V hlavní uhelné sloji však bylo nalezeno nejmenší množství uranu v celé České republice. Jeho obsah se pohybuje v rozmezí od 1 do 12 ppm (Bouška & Pešek, 1999).

Na okraji mostecké pánve v blízkosti Krušných hor bylo také zjištěno malé množství cínu (Sn) a wolframu (W). Zvýšené koncentrace stříbra (Ag), zinku (Zn), cínu (Sn), molybdenu (Mo), antimonu (Sb) a selenu (Se) se vyskytují převážně v disulfidech železa. V této části pánve se v uhelné hmotě vyskytuje i zvýšené množství vanadu (V) (Bouška & Pešek, 1999).

Tabulka 4: Porovnání obsahu stopových prvků v mostecké pánvi se světovou slojí (Bouška & Pešek, 1999)

Prvek [ppm]	Mostecká pánve		Světová sloj	
	průměr	maximum	průměr	maximum
S [hm. %]	2,02	19,93	2,42	19,86
Ag	0,17	0,5	0,08	11
As	39,94	757	33,37	757
Au	0,01	-	0,49	2,2
B	32,98	1000	128,66	1200
Ba	103,54	315	249,91	22000
Be	3,09	63	2,41	22
Bi	2,65	4	1,13	4,6
Br	-	-	5,35	172
Cd	0,34	-	5,58	152
Ce	36,11	123	25,2	220
Cl	-		99,39	1400
Co	8,28	61	32,01	932

Prvek [ppm]	Mostecká pánev		Světová sloj	
	průměr	maximum	průměr	maximum
Cr	57,43	110	54,53	3200
Cs	3,98	34	1,63	17
Cu	88,08	577	35,32	568
Dy	-	-	1,94	28
Er	-	-	0,68	11
Eu	0,71	3	0,39	4,8
F	205,14	946	118,31	4000
Ga	10,03	42	5,22	40
Gd	-	-	2,44	16
Ge	2,47	31	2,55	220
Hf	1,61	7	3,11	45
Hg	-	-	0,13	4,06
Ho	0,53	1	0,88	9,2
In	-	-	2,87	22
La	15,17	53	10,48	100
Li	-	-	41,86	747
Lu	-	-	0,7	6,3
Mn	49,26		72,9	940
Mo	2,66	7	6,18	280
Nb	21,38	59	20,58	181
Nd	17,55	75	11,58	160
Ni	94,07	115,64	54,17	3940
P	944,51	1760	338,5	5700
Pb	9,44	16	11,1	1900
Pr	-	-	8,89	44

Prvek [ppm]	Mostecká pánev		Světová sloj	
	průměr	maximum	průměr	maximum
Rb	14,71	142	32,64	266
Rh	-	-	<3	-
Ru	-	-	<3	-
Sb	1,33	7	0,8	21,6
Sc	7,21	24	3,86	37
Se	0,69		1,72	43
Sm	3,01	10	2,8	44
Sn	1,09	4	1,9	130
Sr	87,5	248	206,82	2158
Ta	1,34	7	16,38	220
Tb	0,57	1	2,01	21
Te	-	-	62,73	100
Th	3,96	16	3,3	54
Tl	-	-	1,72	420
Tm	0,5	-	0,5	2,1
U	2,46	10	6,06	176
V	51,66		37,28	843
W	4,75	13	3,46	160
Y	10,19	26	8,93	100
Yb	0,74	3	0,78	8,4
Zn	67,43	387	75,54	2867
Zr	98,81	251	54,73	470

5.2.2 Žitavská pánev

Žitavská pánev je součástí tzv. oherské struktury (Pešek, et al., 2010). Pánev se nachází převážně na území Polska a Německa a do České republiky zasahuje jen jižním výběžkem v okolí Hrádku nad Nisou. Podloží tvoří intenzivně zvětralé granitoidy lužického masivu a jejich plášť je složený z monotónních, kadomsky epizonálně metamorfovaných chloriticko-sericitických fylitů s polohami drob a bazických vulkanitů neoproterozoického stáří. Sedimentace v pánvi začala v oligocénu, kdy vznikaly produkty alkalického vulkanismu. Největšího rozsahu však dosáhla v miocénu, kdy také vznikala uhelná sloj, které v polské části pánve dosahuje mocnosti až přes 100 m (Havlena, 1966). V hradecké části pánve se sloj štěpí do dvou lávek označovaných jako samostatné sloje a několika reprezentantů uhelných slojí. Spodní, dosud netěžená sloj o mocnosti až kolem 25 m

Ze stopových prvků byl nejpodrobněji studován zejména arzen, jehož obsah se v této pánvi pohybuje v rozmezí od 3,9–41,9 ppm. Vzácně se zde vyskytovalo i beryllium v koncentraci 2,1 ppm. Germanium nebylo stanoveno. Celkový obsah síry se pohybuje od 1 do 4 %. Její zvýšený obsah je způsoben hlavně zvětráváním uhlí. Síra je zde vázána převážně na organickou hmotu. Ve stopovém množství se zde objevuje chrom, kobalt, nikl, měď, mangan, olovo, stroncium, vanad a zinek (Pešek et al., 2010). Svrchní sloj byla povrchově těžena v úzkém pruhu podél státní hranice s Německem. Uhlí obsahovalo:

Tabulka 5: Obsahy stopových prvků v Hradecké části Žitavské pánve (Pešek, et al., 2010)

Prvek [ppm]	Průměr	Maximum
As	22,9	41,9
Ba	203	509
Br	2,8	5,1
Ce	14,6	39
Cl	50,7	99
Co	2,1	5,2
Cr	13,7	41
Cs	1,9	9,2
Cu	21,1	32

Prvek [ppm]	Průměr	Maximum
Dy	1	3,1
Hf	0,6	1,2
Hf	0,01	0,017
I	1,7	3,3
La	7,8	17,4
Mn	33,3	94
Ni	2,2	2,8
Pb	6,3	18,6
Sb	8,7	18
Sc	0,4	0,7
Se	1	2,4
Sr	37,8	85
Ta	0,45	1,38
Th	1,7	4,7
Ti	697	1586
U	6,9	24
V	19,3	40
W	1,2	2,5
Zn	12,7	40
Zr	26,3	66

5.2.3 Jihomoravský lignitový revír

Jihomoravský lignitový revír je součástí vídeňské pánve, jejíž výplň tvoří sled mořských a kontinentálních sedimentů spodnomiocenního až pliocenního stáří. Vyskytují se zde tříložiska hnědého uhlí – území s kyjovskou slojí, moravská ústřední prohlubeň a rohatecko-bzenecko-strážnická část. Mocnosti slojí v těchto oblastech nepřesahují hranici 10 metrů (Pešek & Sivek, 2012).

Analýzou kyjovské sloje bylo zjištěno 4–53 ppm arsenu. V dubňanské sloji, která je součástí moravské ústřední předhlubně, byla koncentrace arsenu 7–35 ppm. Také zde byly naměřeny zvýšené koncentrace brómu, chlóru, titanu, chrómu, kobaltu, zinku, yttria a prvků vzácných zemin. Rohatecko-bzenecko-strážnická část obsahovala 61 ppm arsenu. Obsahy uranu ve všech slojích kolísaly od 0,8 ppm do 2,9 ppm. Selen v těchto slojích dosahoval hodnoty 0,7–2,1 ppm (Pešek & Sivek, 2012; Pešek et al., 2004).

5.2.4 Jihočeské pánve

V jihočeských pánvích (českobudějovická a východně ležící třeboňská) se uhlí vyskytuje v klikovském a mydlovarském souvrství. V klikovském souvrství je však pouze velmi tenká sloj nekvalitního hnědého uhlí. Mydlovarské souvrství začíná jílovitými písky a postupně přechází do jílových sedimentů. Na ně nasedají 1–3 uhelné slojky, které mají v nadloží diatomity (Pešek et al., 2010).

V českobudějovické pánvi byly zjištěny vysoké koncentrace titanu (0,1–1 %). Koncentrace barya, beryllia, chrómu, manganu, stroncia a zirkonu nepřesáhly 0,1 %. Dále bylo zjištěno stopové množství kobaltu, mědi, niklu, olova a vanadu. Obsah arsenu je 5–31 ppm, ale jeho maximální koncentrace dosáhla hodnoty 198,9 ppm v uhlí z okolí Jehnědna. Síra se vyskytuje v koncentracích až do 6,1 % (Pešek et al., 2004).

5.3 Černouhelné pánve

Černouhelné pánve vznikaly v období svrchního paleozoika v závěrečných fázích variské orogeneze a krátce po ní (Pešek & Sivek, 2012). V doznívajícím kompresním režimu vznikala hornoslezská pánev, zatímco během následné extenze došlo k poklesu korových bloků, které vyplnily větší mocnosti sedimentů. Vznikají tak intramontánní limnické pánve nebo příkopovité deprese omezené synsedimentárními nebo mladšími zlomy. Sedimentární výplň odráží klimatické změny, což se projevuje střídáním červených (aridních) a šedých (humidních) sedimentů (Pešek & Sivek, 2012).

5.3.1 Hornoslezská pánev

Hornoslezská pánev je označení pro svrchnokarbonské uhlonosné molasové sedimenty variské předhlubně (Pešek & Sivek, 2012). Na našem území leží jen její menší jihozápadní část o rozloze cca 1500 km², a to mezi městy Ostrava – Karviná a Velké Meziříčí. Zbytek pánve je na území Polska (okd.cz, c2012). Většina pánve je skryta pod sedimenty karpatské předhlubně a flyšovými příkrovy Západních Karpat. V podloží pánve se vyskytují sedimenty hradecko-kyjovického souvrství. Na ně nasedají dvě patra sedimentů – ostravské a karvinské souvrství. Ostravské souvrství je paralickou molasou a má typický, nahoru se zjemňující cyklický charakter mořských, brakických a terestrických sedimentů (Pešek & Sivek, 2012) Mořské uloženiny tvoří čtyři patra – Štúra, Enny, Barbory a Gaeblera, která se ukládala během průniku mořské vody do této oblasti. Tato patra oddělují petřkovické, hrušovské, jaklovecké a porubské vrstvy (Chlupáč, 2002). Jeho součástí jsou i vložky vulkanoklastického materiálu. Karvinské souvrství má kontinentální vývoj a je od ostravského odděleno krátkým hiátem (Pešek & Sivek, 2012)

V ostravském souvrství mají místy zvýšené a až extrémně zvýšené hodnoty: arsen, baryum, beryllium, kadmium, chlor, cesium, měď, galium, germanium, niob, síra, stroncium, wolfram, ytrium, zinek a zirkonium. V karvinském souvrství je to hliník, železo, rtuť, mangan, thalium a titan (Pešek & Sivek, 2012). Karvinské souvrství má oproti ostravskému souvrství zvýšené koncentrace hliníku, železa, rtuti, manganu, thalia a titanu. Opačně je tomu tak u arsenu, barya, beryllia, kadmia, chloru, cesia, mědi, galia, germania, niobu, stroncia, wolframu, ytria, zinku a zirkonia. V petřkovických vrstvách jsou zvýšené obsahy arsenu, barya, beryllia, chromu, mědi, lithia, olova a uranu. Ve vrstvách hrušovských byly naměřeny zvýšené koncentrace arsenu, bóru, barya, beryllia, chromu, mědi a olova. (Pešek et al., 2010)

Sloje, které se v hornoslezské pánvi vyskytují těsně pod mořskými patry, obsahují 5-10 x víc síry než sloje ostatní. Tento fakt je způsoben bakteriálním rozkladem mořské vody (Mocák & Špachman, 1991)

Tabulka 6: *Obsahy stopových prvků v petřkovických a hrušovských vrstvách ostravského souvrství a v karvinském souvrství (Pešek et al., 2010)*

Prvek [ppm]	Petřkovické vrstvy	Hrušovské vrstvy	Karvinské souvrství
As	8,2	7,9	28,3

Prvek [ppm]	Petřekovické vrstvy	Hrušovské vrstvy	Karvinské souvrství
Ag	<2	2,2	2,1
B	<20	<20	<20
Ba	955	742	541
Be	30,2	3,5	14,2
Cd	1,2	1,19	0,26
Cl [%]	0,033	0,046	0,049
Co	83,6	14,5	45,7
Cr	126	20,3	113
Cs	22,6	1,4	38,4
Cu	347	51,2	220
Ga	32,5	4,5	56,9
Ge	27,9	2,7	8,8
Hg	0,06	0,03	0,08
Li	237	73,9	382
Mn	1540	3470	56
Mo	16,2	5	9,1
Nb	22,3	1,5	16,5
Ni	154	63,9	198
Pb	126	28,5	174
Rb	87,9	4,1	218
Sb	20,8	3,6	9,3
Sc	50,5	<4	47,4
Se	1	0,76	1,2
Sn	60,5	4,1	33,4
Sr	2980	781	238
Te	0.85	0,36	0,59

Prvek [ppm]	Petřekovické vrstvy	Hrušovské vrstvy	Karvinské souvrství
Tl	4,5	0,97	2,6
U	44	8,8	34,5
V	447	65,3	347
Y	116	28,3	55,6
Zn	63,8	74,9	58,6
Zr	28,2	332	305

5.3.2 Středočeské a západočeské pánve

Středočeské a západočeské pánve jsou svrchnopaleozoické pánve, jejichž výplň tvoří kontinentální klastika místy s uhelnými slojemi a vulkanickými horninami (Pešek & Sivek, 2012). Pánevní výplň má stratigrafické rozpětí od středního westphalu do počátku spodního permu (Opluštil, et al., 2016) a je tvořená čtyřmi souvrstvími – kladenským, týneckým, slánským a líňským. Ve všech se místy vyskytují uhelné sloje nebo slojky, těžitelné sloje se však nacházejí pouze v souvrství kladenském a slánském.

V kladenském souvrství (moskov), které se dělí na starší radnické a mladší nýřanské vrstvy, se sloje koncentrují do několika souslojí. V radnických vrstvách jsou to v pořadí od nejspodnějšího souslojí plzeňské, radnické a lubenské. Nejvýznamnější z nich je souslojí radnické, tvořené spodní a svrchní radnickou slojí, které se na Kladensku označují jako základní a hlavní kladenská sloj. V plzeňské a kladensko-rakovnické pánvi je významné i souslojí lubenské, obsahující až tři dobyvatelné sloje. Souslojí plzeňské je v bilančních parametrech rozšířeno na malých plochách pouze v plzeňské pánvi. V nýřanských vrstvách rozlišuje Pešek (1968) ve stratigrafické posloupnosti souslojí touškovské, nýřanské, chotíkovské a nevřeňské. Ačkoliv se dobyvatelné uhelné sloje mohou vyskytovat v každém z nich, ekonomicky nejvýznamnější byly sloje nýřanského souslojí, těžené zejména v plzeňské pánvi.

Slánské souvrství obsahuje dvě souslojí – starší mělnické a mladší kounovské. Mělnické souslojí je tvořeno místy až pěti uhelnými slojemi. Kounovské souslojí se dělí na skupinu spodních a svrchní kounovských slojí. Skupinu spodních kounovských slojí tvoří až tři sloje různých stratigrafických úrovní (Pešek & Sivek, 2012).

V pánvích plzeňské, žihelské, radnické, kladensko-rakovnické a mšensko-roudnické pocházejí analýzy popelů již z 50. let 20. století, kdy se soustředil zájem především na germanium, které v tehdejší době bylo považováno za strategicky významnou surovinu. V popelu radnickém souslojí byly zjištěny koncentrace germania mezi 3,8–65 ppm, ale podstatně vyšší koncentrace se vyskytují v okolí Kladna (0,1–4400 ppm). Relativně vysoké koncentrace se vyskytly také v popelech sloje nýřanských vrstev. V popelu svrchní radnické sloje radnické pánve byly zjištěny koncentrace stříbra 4,2 ppm, chromu 185 ppm, rubidia 245 ppm a zinku 226 ppm. Podstatně vyšší koncentrace však byly naměřeny v několika analýzách kladensko-rakovnické pánve. Beryllium mělo koncentraci 10–364 ppm, měď 191–284 ppm, lithium 146–239 ppm, nikl 100–758 ppm, olovo 158–250, platina 16,9–70,2 ppm, antimon 25,9–2210 ppm, stroncium 126–579 ppm, thalium 3,9–42,2 ppm, uran 1–90 ppm, vanad 20–736 ppm, zinek 90–331 ppm a zirkonium 207–430 ppm.

V nýřanských vrstvách plzeňské pánve byly stanoveny zvýšené koncentrace následujících prvků: stříbro 19,2–73 ppm, beryllium 41,2–64 ppm, chrom 63–255 ppm, měď 86,8–290 ppm, galium 30,6–74 ppm, olovo 14–266 ppm, vanad 127–445 ppm a zinek 50–516 ppm. Z analýzy těchto vrstev v kladensko-rakovnické pánvi byly naměřeny mimořádně vysoké obsahy arzenu (1260 ppm) a zvýšené obsahy beryllia (120 ppm), chromu (191 ppm), mědi (351 ppm), zinku (204 ppm) a zirkonia (254 ppm). V nýřanských vrstvách žihelské pánve byly naměřeny poměrně vysoké obsahy olova (6 ppb), platiny (24,9 ppb), vanadu (753 ppm) a zinku (869 ppm) (Pešek & Sivek, 2012).

5.3.3 Lugické pánve

Lugické pánve vznikají v permokarbonu a leží ve východním pokračování podobných pánví ve středních a západních Čechách. Od středočeských a západočeských pánví se však odlišují větším stratigrafickým rozsahem a vyššími mocnostmi sedimentů.

Nejkompletnější stratigrafický sled má vnitrosudetská pánev na pomezí Polska a České republiky (Pešek & Sivek, 2012). Sedimentace v české části začala počátkem namuru blazkowickými vrstvami, na které po hiátu nasedá žacléřské souvrství (baškir – moskov). Tvoří jej lampertické, dolsko-žďárecké a petrovické vrstvy. V lampertických a dolsko-žďáreckých vrstvách fluviálního původu je na Žacléřsku vyvinuto souslojí Dolu Jan Šverma tvořené ~60 slojemi, z nichž asi třetina byla na větší či menší ploše těžena (Spudil, 1999). Na Svatoňovicku se v žacléřském souvrství vyskytuje až kolem 10ti uhelných, místy

těžitelných slojí soustředěných do strážkovického souslojí. V nadloží žacléřského souvrství leží souvrství odolovské. V jeho spodní části, v tzv. svatoňovických vrstvách, je vyvinuto souslojí svatoňovické (spodní kasimov) se čtyřmi těžitelnými slojemi. Při stropu souvrství se vyskytuje stratigraficky nejmladší těžené souslojí radvanické (gžel), tvořené asi až 10 slojemi a slojkami, z nichž spodních pět slojí dosahovalo ekonomických parametrů a byly intenzivně těženy (Tásler et al., 1979). Sedimentace ve vnitrosudetské pánvi pokračovala s několika hiáty až do triasu, avšak v důsledku aridizace klimatu se podmínky pro rozvoj ekonomicky významné uhlotvorby již neopakovaly (Pešek & Sivek, 2012).

Ve všech slojích vnitrosudetské pánve byly zjištěny zvýšené obsahy olova, až 5000 ppm v žacléřském souslojí a až 9550 ppm v souslojí radvanickém. Zvýšené obsahy mědi jsou známy pouze ve svatoňovickém souslojí, až 3100 ppm. Obsahy zinku jsou 3770 ppm v žacléřském a až 890 ppm v radvanickém souslojí. Mírně až výrazně zvýšené hodnoty byly zjištěny i u dalších prvků: stříbro, bor, beryllium, kadmium, chrom, cesium, galium, germanium, lithium, molybden, nikl, rubidium, antimon, skandium, thalium, vanad, ytrium a zirkonium (Pešek & Sivek, 2012).

Stopové prvky v podkrkonošské pánvi byly zkoumány jen v několika případech. Zvýšené obsahy však byly zaznamenány pro arzen (206 ppm), stříbro (61,9 ppm), beryllium (25 ppm), kobalt (111 ppm), měď (1420 ppm), molybden (35 ppm), nikl (110 ppm), olovo (1170 ppm), vanad (1500 ppm) a zinek (549 ppm).

Ve zbývajících svrchnopaleozoických pánvích lugické oblasti se vyskytují uhelná ložiska pouze lokálního významu s kvalitativními i kvantitativními parametry dosahujícími pouze zřídka hranice bilančnosti. Takovým příkladem je především uhelné ložisko Syřenov v podkrkonošské pánvi objevené, v 70. letech 20. století vrtným průzkumem (Pešek et al., 2001). S těžbou uhlí na ložisku se nepočítá, mimo jiné také pro vysoký obsah arzenu (206 ppm) a dalších prvků: stříbro (61,9 ppm), beryllium (25 ppm), kobalt (111 ppm), měď (1420 ppm), molybden (35 ppm), nikl (110 ppm), olovo (1170 ppm), vanad (1500 ppm) a zinek (549 ppm) (Pešek & Sivek, 2012).

5.3.4 Brázdy

Jako „brázda“ se u nás někdy označují dlouhé, úzké, příkopové struktury protažené ssv.-jjz. směrem (Pešek & Sivek, 2012). Vyplňují je sedimenty nejsvrchnějšího karbonu a spodního

permu. Klimaticky příznivé podnebí pro rozvoj rašelinišť a následně vznik uhelných slojí však panovaly pouze v karbonu, kdy se vytvářely plošně nepříliš rozsáhlá rašeliniště (Pešek & Sivek, 2012). Uhlí se v České republice vyskytuje ve dvou brázdách – blanické a boskovické.

V blanické brázdě byla těžba uhlí ukončena krátce po druhé světové válce (Havlena 1964). Dnes se z ekonomického hlediska tato pánev již nepovažuje za perspektivní (Dopita, et al., 1985). Ve slojích blanické brázdě se vyskytují mimořádně vysoké obsahy stříbra (2,3–113 ppm) a zlata (35 ppm) u obce Úsilné u Českých Budějovic. Dále bylo zjištěno 78,6–193 ppm arzenu, 99–122 ppm chromu, 108–121 ppm rubidia, 9,5 ppm uranu a 268–296 ppm vanadu. Obsah síry kolísá od 0,9 do 3,4 %. Germanium nebylo zjištěno (Pešek & Sivek, 2012).

V dnes již rovněž hornicky opuštěné boskovické brázdě se těžily v tzv. rosicko-oslavanském revíru až tři sloje sdružené do rosicko-oslavanské souslojí (Havlena & Pešek, 1983). V jeho slojích byl zjištěn jen velmi malý obsah germania (0,9–5,3 ppm). Koncentrace některých vybraných prvků z jediné provedené analýzy jsou následující: stříbro 2,8 ppm, arzen 225 ppm, beryllium 19,8 ppm, chrom 96 ppm a vanad 75 ppm (Pešek & Sivek, 2012).

6 Závěr

Práce se věnuje stopovým a minoritním prvkům v uhelné hmotě a metodám jejich výzkumu. Cílem práce bylo shrnout základní informace o jednotlivých prvcích ve světových i českých uhlích a analýzou literárních dat a následnou abstrakcí a syntézou získaných informací vytvořit ucelený text obsahující současné poznatky o této problematice.

První část práce shrnula všechny prvky, které se v uhlí mohou vyskytovat, včetně jejich původu a potenciálního vlivu na životní prostředí. Životnímu prostředí je nejvíce nebezpečná síra, která způsobuje kyselé deště. Okyselení atmosféry také způsobuje chlór, ale ten lze snadno odstranit zahřátím na teplotu 300 °C. Dále také uvádí, zda při spalování uhlí s vysokou koncentrací prvku způsobuje zdravotní potíže lidem a jaké mohou být následky. Za nejvíce nebezpečný prvek bývá považován arsen, který může způsobovat chronická onemocnění nebo rakovinu. Nebezpečnými prvky jsou například i beryllium, které způsobuje onemocnění plic, fluor nebo mangan, který je nebezpečný převážně při těžbě a dělníkům způsobuje onemocnění omezující pohyb.

Druhá část práce uvádí analytické metody, kterými lze obsahy jednotlivých prvků stanovit. Nejprve se zaměřuje na odběr vzorku a jeho přípravu před analýzou. Poté uvádí analytické metody, které lze použít při studiu uhelné hmoty a jejich princip. V závěru kapitoly je přehled metod a prvků, jež lze s nimi stanovit.

Nakonec se práce zaměřuje na uhelné pánve České republiky, které obecně charakterizuje a zkoumá jejich chemické složení. V porovnání se světovou slojí, naše uhlí obsahuje vyšší koncentrace většiny prvků. Extrémně vysokých hodnot dosahují hodnoty chlóru v hornoslezské pánvi. Velmi zvýšených koncentrací dosahuje také mangan a stroncium v ostravském souvrství této pánve. Karvinské souvrství obsahuje vyšší množství niklu, rubidia a vanadu. V sokolovské pánvi jsou zvýšené koncentrace barya, ceru, stroncia nebo mědi. V mostecké pánvi pak průměr převyšují hodnoty fluoru nebo fosforu. Chebská pánev obsahuje zvýšené množství mědi a manganu.

Naopak nižší koncentrace prvků se vyskytují v žitavské pánvi, kde v podstatě všechny studované prvky měly nižší hodnotu než světová sloj. Chebská pánev je velmi chudá na kobalt, nikl a stroncium. V sokolovské pánvi jsou nízké koncentrace kadmia, manganu, stroncia a rubidia. Hornoslezská pánev má velmi nízké obsahy bóru a teluru v porovnání se světovou slojí.

Citovaná literatura

ARBUZOV, S. a další, 2006. Anomalous gold contents in brown coals and peat in the south-eastern region of the Western-Siberian platform. *Internation Journal of Coal Geology*, 68(3–4), p. 127–134.

ARBUZOV, S. a další, 2014. Scandium (Sc) geochemistry in coals (Siberia, Russian Far East, Mongolia, Kazakhstan, and Iran). *International Journal of Coal Geology*, Svazek 125, p. 22–35.

BOUŠKA, V. & PEŠEK, J., 1999. Distribution of elements in the world lignite average and its comparison with lignite seams of the North Bohemian and Sokolov basins. *Folia Musei Rerum Naturalium Bohemiae Occidentalis*.

BOUŠKA, V., 1981. *Geochemistry of coal*. 1. anglické vydání editor Praha: Academia.

CHLUPÁČ, I., 2002. *Geologická minulost České republiky*. Praha: Academia.

CHOU, C.-L., 2012. Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins. *International Journal of Coal Geology*, Svazek 100, p. 1–13.

DAI, A., GRAHAM, I. & WARD, C., 2016. A review of anomalous rare earth elements and yttrium in coal. *International Journal of Coal Geology*, Svazek 159, p. 82–95.

DAI, S., REN, D., ZHANG, J. & HOU, X., 2003. Concentration and origins of platinum group elements in Late Paleozoic coals of China. *International Journal of Coal Geology*, 55(1), p. 59–70.

DAS, A., CHAKRABORTY, R., CERVERA, L. & DE LA GUARDIA, M., 2006. Analytical techniques for the determination of bismuth in solid environmental samples. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 25(6), p. 599–608.

DOPITA, M., HAVLENA, V. & PEŠEK, J., 1985. *Ložiska fosilních paliv: celostátní vysokoškolská příručka pro studenty přírodovědných fakult skupiny oborů geologické vědy*. 1. vydání editor Praha: Státní nakladatelství technické literatury.

ESKENAZY, G. & VELICHKOV, D., 2012. Radium in Bulgarian coals. *International Journal of Coal Geology*, Svazek 94, p. 296–301.

ESKENAZY, G., 2006. Geochemistry of beryllium in Bulgarian coals. *International Journal of Coal Geology*, 66(4), p. 305–315.

FINKELMAN, R., OREM, W. & CASTRANOVA, V., 2002. Health impacts of coal and coal use: possible solutions. *International Journal of Coal Geology*, Svazek 50, p. 425–443.

GERBER, G., LÉONARD, A. & HANTSON, P., 2002. Carcinogenicity, mutagenicity and teratogenicity of manganese compounds. *Oncology Hematology*, 42(1), p. 25–34.

GUIDOBONI, R., 1973. Determination of trace elements in coal and coal ash by spark source mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, Svazek 45, p. 1275–1277.

HARTMAN, M., SVOBODA, K. & TRNKA, O., 1990. Síra při zplyňování uhlí. *Chemické listy*, Svazek 93, p. 315–319.

HAVLENA, V. & PEŠEK, J., 1983. *Geologie ložisek nerostných surovin: kaustobiolity*. Praha: Státní pedagogické nakladatelství.

HUGGINS, F., NAJIH, M. & HUFFMAN, G., 1999. Direct speciation of chromium in coal combustion by-products by X-ray absorption fine-structure spectroscopy: A review. *Fuel*, 78(2), p. 233–242.

JELÍNEK, E. a další, 2008. *Moderní analytické metody v geologii*. [Online] Available at: <http://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Moderni%20analyticke%20metody%20v%20geologii.pdf>
[Přístup získán 01. 05. 2016].

KACHLÍK, V., 2003. *Geologický vývoj území České republiky*. Praha: SÚRAO.

KAŇA, A. & MESTEK, O., 2016. *Atomová absorpční spektrometrie*. [Online] Available at: <http://old.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>
[Přístup získán 01. 05. 2016].

KARAYIGIT, A., SPEARS, D. & BOOTH, C., 2000. Antimony and arsenic anomalies in the coal seams from the Gokler coalfield, Gediz, Turkey. *International Journal of Coal Geology*, 44(1), p. 1–17.

KARR, C., 1979. *Analytical methods for coal and coal products*. New York: Academic Press.

KESSLER, M. F., VALEŠKA, F. & MALÁN, O., 1965. *Význam stopových a minoritních prvků pro korelaci a identifikaci slojí a komplexní využití uhlí: geochemie ostravsko-karvínského revíru*. Praha: Nakladatelství Československé akademie věd.

LIU, J. a další, 2002. Chronic Arsenic Poisoning from Burning High-Arsenic-Containing Coal in Guizhou, China. *Environmental Health Perspectives*, 110(2), p. 119–122.

LOPEZ ANTON, A., SPEARS, A., SOMOANO, M. D. & MARTÍNEZ TARAZONA, R., 2013. Thallium in coal: Analysis and environmental implications. *Fuel*, Svazek 105, p. 13–18.

MASTALERZ, M. & DROBNIAK, A., 2012. Gallium and germanium in selected Indiana coals. *International Journal of Coal Geology*, Svazek 94, p. 302–313.

MIHALJEVIČ, M., STRNAD, L. & ŠEBEK, O., 2004. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*, Svazek 98, p. 123–130.

Mocák, J., Špachman, V., 1991. Zvýšené obsahy síry v některých slojích československé části hornoslezské pánve. Sborník VI. Uhelně geologické konference katedry ložiskové geologie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy, p. 41–43

NODA, N. a další, 2013. Volatilization characteristics of boron compounds during coal combustion. *Proceedings of the Combustion Institute*, 34(2), p. 2831–2838.

OKD.CZ, c2012. *Ostravsko-karvinská uhelná pánev*. [Online] Available at: <http://www.okd.cz/cs/tezime-uhli/ostravsko-karvinska-uhelna-panev> [Přístup získán 18. 8. 2016].

OPLUŠTIL, S. a další, 2014. The Carboniferous – Permian basins of Central and Western Bohemia, the Krkonoše Mt. foreland and the Bohemian Massif, Czech Republic. *Wissenschaftliche Mitteilungen*, 46. Freiberg: Technische Universität Bergakademie Freiberg.

OPLUŠTIL, S. a další, 2016. A review of the Middle-Late Pennsylvanian west European regional substages and floral biozones, and their correlation to the Geological Time Scale based on new U-Pb ages. *Earth-Science Reviews*. 154, p. 301–335.

PEŠEK, J., 1968. *Geologická stavba a vývoj sedimentů plzeňské černouhelné pánve*. Plzeň: Západočeské muzeum.

PEŠEK, J. a další, 2004. Databáze výsledků chemicko-technologických analýz, stanovení síry a stopových prvků ve svrchnopaleozoických kontinentálních pánvích České republiky. *Uhlí, rudy, geologický průzkum*, 10(1), p. 3–19.

PEŠEK, J. a další, 2010. *Terciérní pánve a ložiska hnědého uhlí České republiky*. 1. vydání editor Praha: Česká geologická služba.

PEŠEK, J. a další, 2010. Major and minor elements in the hard coal from the czech upper paleozoic basins. *Czech geological survey special papers*.

ŠAFÁŘOVÁ, M. & ŘEHOŘ, M., 2006. Stopové prvky v uhelných a neuhelných sedimentech severočeské pánve a zeminách rekultivovaných lokalit. *Chemické listy*, 100(6), p. 462–466.

SEREDIN, V. & FINKELMAN, R., 2008. Metaliferous coals: A review of the main genetic and geochemical types. *International Journal of Coal Geology*, 76(4), p. 253–289.

SIA, S.-G. & ABDULLAH, W. H., 2012. Enrichment of arsenic, lead and antimony in Balingian coal from Sarawak, Malaysia: Modes of occurrence, origin and partitioning behaviour during coal combustion. *International Journal of Coal Geology*, Svazek 101, p. 1–15.

SWAINE, D., 1990. *Trace elements in coal*. 1. vydání editor Boston: Butterworth.

TESSIER, A., GOBEIL, C. & LAFORTE, L., 2014. Reaction rates, depositional history and sources of indium in sediments from Appalachian and Canadian Shield lakes: A review. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Svazek 137, p. 48–63.

VASSILEV, S., 2000. Contents, modes of occurrence and origin of chlorine and bromine in coal. *Fuel*, 79(8), p. 903–921.

WARD, C., CORCORAN, J., SAXBY, J. & READ, H., 1996. Occurrence of phosphorus minerals in Australian coal seam. *International Journal of Coal Geology*, 30(3), p. 185–210.

YUDOVICH, Y. & KETRIS, M., 2005. Mercury in coal: a review: Part 1. *International Journal of Coal Geology*, 62(3), p. 107–134.

YUDOVICH, Y. & KETRIS, M., 2005. Mercury in coal: a review: Part 2. *International Journal of Coal Geology*, 62(3), p. 135–165.

YUDOVICH, Y. & KETRIS, M., 2006. Chlorine in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 67(1–2), p. 127–144.

YUDOVICH, Y. & KETRIS, M., 2006. Selenium in coal: A review. *International Journal of Coal Geology*, 67(1–2), p. 112–126.

ZHUANG, X. a další, 2012. Mineralogy and geochemistry of the Late Permian coals in the Huayingshan coal-bearing area, Sichuan Province, China. *international Journal of Coal Geology*, Svazek 94, p. 271–282.

Seznam obrázků a tabulek

Seznam obrázků

Obrázek 1: Hiltovo pravidlo demonstruje nápadný úbytek prchavé hořlaviny	4
Obrázek 2: Terciérní pánve České republiky s vyznačenými	26
Obrázek 3: Černouhelné pánve České republiky	26
Obrázek 4: Korelace litostratigrafických jednotek terestrického terciéru vyčleňovaných na území České republiky	27
Obrázek 5: Koncentrace síry v uhelných slojích sokolovské pánve	31
Obrázek 6: Koncentrace síry v hlavní sloji mostecké pánve	35
Obrázek 7: Koncentrace arsenu v hlavní sloji mostecké pánve	36

Seznam tabulek

Tabulka 1: Seznam detekovatelných stopových prvků pro jednotlivé metody (Swaine, 1990) a (Jelínek et al., 2008)	25
Tabulka 2: Obsahy stopových prvků v chebské pánvi (Pešek et al. 2010)	28
Tabulka 3: Obsahy stopových prvků v uhelných slojích sokolovské pánve (Bouška & Pešek, 1999)	32
Tabulka 4: Porovnání obsahu stopových prvků v mostecké pánvi se světovou slojí (Bouška & Pešek, 1999)	37
Tabulka 5: Obsahy stopových prvků v Hradecké části Žitavské pánve (Pešek, et al., 2010)	40
Tabulka 6: Obsahy stopových prvků v petřkovických a hrušovských vrstvách ostravského souvrství a v karvinském souvrství (Pešek et al., 2010)	43