

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

Rozpouštění popílků z metalurgického zpracování olova v jednoduchých organických kyselinách – simulátorech rhizosférických roztoků

Leaching of APC residues from metallurgical recycling of Pb in LMW
organic acids – simulators of rhizospheric solutions

Diplomová práce

Bc. Růžena Vrtišková



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha 2007

ABSTRAKT

Popílky z metalurgického zpracování Pb jsou hlavním zdrojem kontaminace půd v okolí hutních závodů. Nebezpečí těchto materiálů spočívá v uvolňování anorganických kontaminantů do půdního prostředí, kde se mohou dále šířit a případně se vázat i do potravního řetězce.

Cílem této diplomové práce bylo zjistit loužící charakteristiky popílku v simulátorech půdních roztoků, nízkomolekulárních organických kyselinách. Vsádkový loužící experiment byl proveden v časové horizontu 168 hodin, v poměru pevná fáze/roztok = 1/10 a v roztocích kyselin octové, šťavelové a citrónové (0.5 mM).

Ve výluhách organických kyselin byly zjištěny vysoké koncentrace uvolněných těžkých kovů (zejména Pb, Cd a Zn). Nižší vyluhovatelnost vykazovaly Cu, As a Sb. Podobné loužící schopnosti byly zjištěny pro výluhy kyseliny octové a šťavelové. U výluhu kyselinou citrónovou byla vyluhovatelnost kovů nižší díky vyššímu pH suspenze. Podle výpočtu saturačních indexů pomocí programu PHREEQC-2 dochází v roztocích ke srážení novotvořeného anglesitu (PbSO_4) a fosgenitu ($\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$). V případě výluhu kyseliny octové a šťavelové dochází navíc k precipitaci Pb z roztoku v podobě pevného šťavelanu a octanu Pb. Tento mechanismus by mohl být klíčovým procesem imobilizace Pb v půdních systémech, zejména v rhizosféře, kde je koncentrace nízkomolekulárních organických kyselin nejvyšší.

SUMMARY

Fly ashes from the metallurgical processing of Pb represent the main pollution source of soils in the vicinity of the smelters. The environmental risk is mainly related to the release of inorganic contaminants into the soil system, where they could further migrate and enter into the food chain.

The purpose of this thesis was to determine the leaching behaviour of the metallurgical fly ash in simulators of soil solutions – low-molecular-weight (LMW) organic acids. Batch leaching experiment was performed in the time span of 168 hours, at the solid-to-liquid ratio of 1/10 and in 0.5 mM solutions of organic acids (acetate, oxalate and citrate).

High concentrations of heavy metals were released into the solution during the leaching test (Pb, Cd and Zn). Significantly lower leachabilities were determined for Cu, As and Sb. Whereas the leaching efficiency of acetate and oxalate were rather similar, for citrate the concentrations measured were significantly lower due to higher pH of suspensions. According to the calculations of saturation indices using the PHREEQC-2 program, solutions were oversaturated with respect to anglesite (PbSO_4) and phosgenite ($\text{PbCl}_2 \cdot \text{PbCO}_3$), which tend to precipitate from solutions. As far as acetate and oxalate are concerned, Pb concentrations at the end of experiment are controlled by precipitation of solid Pb acetate and oxalate. This phenomenon can represent a key mechanism of Pb immobilisation in soil systems, in particular in rhizosphere, where the concentration of LMW organic acid is relatively high.

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	CHARAKTERISTIKA POPÍLKŮ Z VYSOKOTEPLIČNÍCH PRŮMYSLŮVÝCH PROCESŮ	2
2.1	Chemické a mineralogické složení popílků	3
2.2	Metody vhodné k charakterizaci popílků	5
2.2.1	Rentgenová difrakce (RTG difrakce).....	5
2.2.2	Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – Scanning Electron Microscopy).....	6
2.2.3	Transmisní elektronová mikroskopie (TEM - Transmission Electron Microscopy)	7
2.2.4	Elektronová mikroanalýza (EPMA - Electron Probe Microanalysis).....	8
3	SEKUNDÁRNÍ ZPRACOVÁNÍ OLOVA	9
4	PRODUKCE POPÍLKŮ PŘI METALURGII OLOVA	10
5	VLIV EMISÍ Z METALURGIE NA KONTAMINACI PŮD	12
6	ORGANICKÉ LÁTKY V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ	17
6.1	Nízkomolekulární organické kyseliny (LMWOA – low molecular weight organic acids) 18	
6.2	Nízkomolekulární organické kyseliny v rostlinách a v půdě	19
7	KOMPLEXACE KOVŮ S ORGANICKÝMI KYSELINAMI	22
7.1	Experimentální studium interakcí prvků a minerálních fází s organickými kyselinami v půdním prostředí	22
8	METODIKA	24
8.1	Pevná fáze	24
8.2	Experimentální protokol	25
8.2.1	Příprava roztoků.....	25
8.2.2	Laboratorní experiment.....	26
8.3	Analýza výluhů	26
8.3.1	Analýza fyzikálně-chemických parametrů.....	26
8.3.2	Alkalinita.....	27
8.3.3	Anionty	27
8.3.4	Hlavní kationy a stopové prvky	27
8.3.5	Termodynamické modelování.....	27
9	VÝSLEDKY	28
9.1	Fyzikálně-chemické parametry	28
9.1.1	Změny pH a Eh během loužení.....	28

9.1.2	Konduktivita a teplota	29
9.1.3	Alkalinita	29
9.2	Uvolňování prvků do výluhu	30
9.3	Termodynamické modelování	36
9.3.1	Speciace prvků v roztoku.....	36
9.3.2	Saturační indexy vybraných fází	43
10	DISKUSE.....	48
10.1	Rozpuštění fází popílků v organickém prostředí.....	48
10.2	Vliv speciace a precipitace na vyluhování	51
10.3	Implikace pro vyluhování popílků v půdním prostředí	52
11	ZÁVĚR	53
12	PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY	54

SEZNAM OBRÁZKŮ V TEXTOVÉ ČÁSTI

- Obr. 1.** Poplatky za znečišťování ovzduší uvedené na internetových stránkách Kovohutí Příbram.
- Obr. 2.** Difraktogram zobrazující obsah jednotlivých složek v podpovrchovém horizontu lesní půdy kontaminované imisemi z metalurgie Pb.
- Obr. 3.** Obrázky sférických částic odebrané z humusového horizontu z okolí kovohutí v Kanadě zachycené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu.
- Obr. 4.** Fotografie popílků z uhelné elektrárny při použití zobrazení transmisní elektronovou mikroskopií.
- Obr. 5.** Schéma procesu zachytu spalin v provozu hutě na sekundární zpracování Pb.
- Obr. 6.** Historický vývoj emisí a produkce Pb v Příbrami.
- Obr. 7.** Schéma extrakce PBASE, která se skládá ze čtyř kroků (E1-E4).
- Obr. 8.** Schematické znázornění sekvenční extrakce podle autorů Adamo et al. (2002).
- Obr. 9.** Koncentrace Pb ve studovaných půdních profilech v oblasti Příbrami.
- Obr. 10.** Schéma tvorby bi- a polynukleárních komplexů na povrchu oxyhydroxidů.
- Obr. 11.** Schematické vyjádření hlavních toků organických kyselin probíhajících v rhizosféře.
- Obr. 12.** Množství uvolněného Al z půdy při různých pH a vlivu různých nízkomolekulárních organických kyselin.
- Obr. 13.** Změny pH a Eh při loužícím experimentu.
- Obr. 14.** Změny alkalinity při loužícím experimentu.
- Obr. 15.** Vývoj koncentrace kationů (Zn, Pb) ve výluhu během experimentu.
- Obr. 16.** Vývoj koncentrace kationů (Cu, Cd) ve výluhu během experimentu.
- Obr. 17.** Vývoj koncentrace kationů (As, Sb) ve výluhu během experimentu.
- Obr. 18.** Vývoj koncentrace chloridů a síranů ve výluhu během experimentu.
- Obr. 19.** Speciace jednotlivých kontaminantů Zn ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 20.** Speciace jednotlivých kontaminantů Pb ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 21.** Speciace jednotlivých kontaminantů Cu ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 22.** Speciace jednotlivých kontaminantů Cd ve výluzích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.
- Obr. 23.** Vývoj saturačních indexů pro šťavelan olovnatý (PbC_2O_4) a octan olovnatý ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$).
- Obr. 24.** Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným Pb - minerálním fázím.
- Obr. 25.** Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným minerálním fázím.

SEZNAM TABULEK V TEXTOVÉ ČÁSTI

Tab. 1. Srovnání jemných a hrubých částic.

Tab. 2. Složení popílku z různých mineralogických fází získané metodou RTG difrakce.

Tab. 3. První disociační konstanty (pKa) a vzorce nízkomolekulárních organických kyselin.

Tab. 4. Indikované obsahy některých nízkomolekulárních kyselin v půdních roztocích s různými půdními typy.

Tab. 5. Chemické složení popílků.

Tab. 6. Mineralogické složení popílku.

Tab. 7. Hodnoty pH, Eh a konduktivita jednotlivých loužicích roztoků.

Tab. 8. Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu šťavelanu olovnatého (PbC_2O_4).

Tab. 9. Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu octanu olovnatého ($\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$).

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha I. Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza výluhu vzorku v kyselině octové, šťavelové a citrónové (pH, Eh (mV), pe, konduktivita (mS/cm) a koncentrace (mg/l)).

Příloha II. Saturační indexy pro jednotlivé fáze vypočítané programem PHREEQC-2.

PODĚKOVÁNÍ

Tímto způsobem bych chtěla poděkovat všem, díky nimž tato diplomová práce mohla vzniknout. Především pak svému školiteli, RNDr. Vojtěchovi Ettlerovi, Ph.D., který mě vedl po celou dobu tvorby této práce. Děkuji za všechny jeho rady a připomínky, jež byly podnětné a dopomohly mi k dopsání této diplomové práce. Dále patří poděkování Doc. RNDr. Martin Mihaljevičovi, CSc., RNDr. Ondřejovi Šebkovi a RNDr. Janu Rohovci z Geologického ústavu AVČR za zpracování vzorků.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala rodině, která mi umožnila má dosavadní studia, a přátelům, kteří mě po celou dobu mého studia podporovali a vždy si pro mě udělali čas i přes svůj vlastní nabitý program.

Děkuji ☺

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto práci vypracovala samostatně pod vedením mého školitele RNDr. Vojtěcha Ettlera, Ph.D. Veškeré použité prameny jsou řádně citovány v textu a v seznamu literatury.

V Praze dne 31.8.2007

Růžena Vrtišková

1 ÚVOD

Podle zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech a vyhlášky MŽP č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví Katalog odpadů, jsou popílky z metalurgie Pb zařazeny do skupiny velmi nebezpečných odpadů. Jedná se o jemnozrnný materiál, který je produkován spolu s dalšími odpady jako vedlejší produkt při metalurgickém zpracování sekundárních zdrojů olova. Jejich nebezpečnost tkví v obsahu nebezpečných kontaminantů, především těžkých kovů (Pb, As, Cd, Sb, Zn a Cu). Z geochemického hlediska je důležité znát, jaká je reaktivita uvolňování kontaminantů z popílku do půdního prostředí, neboť právě popílky jsou hlavním zdrojem kontaminace půd v okolí hutních závodů (Ettler et al., 2004).

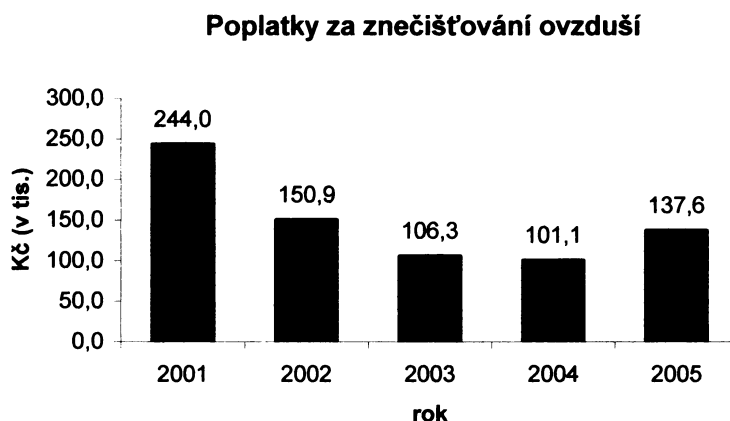
Podle Státního zdravotního ústavu je lidské zdraví ohrožováno při vdechnutí popílků. Jeho nebezpečnost spočívá zejména v jemné frakci ($< 2,5 \mu\text{m}$), která může proniknout až do plic. Nebezpečné je i požití těchto látek, které jsou po proniknutí do půdního prostředí schopny se navázat do potravního řetězce. V lidském těle se pak tyto sloučeniny těžkých kovů ukládají hlavně v měkkých tkáních, kde mohou být příčinou některých zdravotních komplikací (Státní zdravotní ústav, 1995, Basta a Gradwohl, 2000).

Cílem této diplomové práce je simulovat rozpouštění popílku z metalurgických procesů v půdním prostředí na kontaktu s roztoky nízkomolekulárních organických kyselin. Zjištěním stavu chování popílků v půdním prostředí můžeme zamezit dalšímu šíření nebezpečných kovů v environmentálnímu prostředí. Případně můžeme ovlivnit procesy při úpravě popílků tak, aby do ovzduší a do půdy vstupovaly v méně rozpustných formách.

2 CHARAKTERISTIKA POPÍLKŮ Z VYSOKOTEPLŮTNÍCH PRŮMYSLOVÝCH PROCESŮ

Popílký jsou velmi malé částice, které vznikají při vysokoteplotním spalování přírodních zdrojů nebo sekundárně zpracovatelného materiálu (High-Temperature Combustion Sources – HTCSs). Nejvýznamnějším producentem popílků jsou uhelné elektrárny, spalovny, vápenky, hutě, lokální topeniště a motorová vozidla (Ondov et al., 1997). Lidské zdraví je ohrožováno při nadměrném vdechování těchto prachových částic do plic (zejména jemné frakce o velikosti $< 2,5 \mu\text{m}$), kde mohou způsobit dýchací a srdečně-cévní potíže. Při vdechování polévatého prachu v okolí metalurgických hutí se Pb (i Cd a jiné kovy) dostává z plic do krve, mléčných zubů a moči a může zde způsobit zdravotní problémy (Státní zdravotní ústav, 1995). Množství Pb, které je schopné u člověka vyvolat otravu, se v lidské populaci liší. Podle lékařů a epidemiologů totiž každý člověk snáší přítomnost Pb v těle jinak. Olovo se v lidském těle kumuluje v mozkové tkáni, částečně také v kostech a ostatních měkkých tkáních (hlavně ledvinách), kde způsobuje nejzávažnější zdravotní komplikace. Takzvaná plumbémie (přítomnost Pb v krvi) se zjišťuje chemickou cestou měřením koncentrace olovených iontů pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS). V současné době jsou sledovány hodnoty emisí v malých, středních a velkých stacionárních či mobilních zdrojích znečištění ovzduší. Na základě množství produkovaných emisí (např. SO_2 , NO_x , CO, C_xH_y , sloučeniny Cl apod.) jsou vypočteny poplatky pro jednotlivé provozovatele zdrojů znečištění. Při překročení limitu dané emise se navíc poplatky ještě zvyšují (www.env.cz).

Poplatky lze nejlépe chápat jako „ekonomický nástroj“, který vyvíjí tlak na provozovatele, aby hledali a realizovali opatření ke snižování emisí. Současně se také poplatky zpětně stávají prostředkem pro ochranu životního prostředí. Na Obr. 1. je znázorněn příklad zpoplatnění emisí v Kovohutích Příbram pro roky 2001 – 2005 jako výše poplatků za znečišťování ovzduší.



Obr. 1. Poplatky za znečišťování ovzduší uvedené na internetových stránkách Kovohutí Příbram. Poplatek se uvádí na příslušný rok na základě emisní skutečnosti minulého roku (<http://www.kovopb.cz>).

V nejširším záběru se znečištěným ovzduším a jeho vlivem na lidské zdraví zabývá organizace WHO (World Health Organization). Důležité pro Evropu jsou její směrnice pro ochranu ovzduší WHO Air Quality Guidelines for Europe (<http://www.euro.who.int>). V roce 1996 byla navíc přijata direktiva Evropského parlamentu – Directive 96/62/EC on Ambient Air Quality Assessment and Management, kde jsou uvedeny limitní hodnoty pro jednotlivé polutanty v ovzduší (<http://www.europarl.europa.eu>).

V USA existuje ještě organizace U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency) a její standardy pro ochranu ovzduší National Ambient Air Quality Standards (NAAQS) for Particulate Matter (PM) (<http://www.epa.gov>).

V České republice platí zákon o ochraně ovzduší č. 86/2002 Sb. ze dne 14.2.2002. Důležitým zákonem, který se týká konkrétně popílků v ČR, je zákon o nakládání s odpady č. 185/2001Sb. a vyhláška č. 381/2001, kterou je definován katalog odpadů. Další důležitou vyhláškou je vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu (<http://www.env.cz>).

2.1 Chemické a mineralogické složení popílků

Podle organizace WHO jsou prachové částice (PM) suspendované polutanty v ovzduší složené ze směsi pevných i kapalných částic, které obsahují organické i anorganické sloučeniny. Liší se velikostí, složením i svým původem. Právě jejich velikost je základní rozlišovací vlastností, podle které se dělí do dvou skupin. V Tab. 1. jsou podrobně popsány tyto dva druhy prachových částic.

Tab. 1. Srovnání jemných a hrubých částic (Grant, 1997, upraveno podle <http://www.euro.who.int>).

	Jemné částice (PM_{2,5})	Hrubé částice (PM₁₀)
Velikost:	< 2,5 μm	2,5 μm – 10 μm
Popis:	Jedná se často o částice podléhající chemickým reakcím s plynnými zplodinami v atmosféře (SO ₂ , oxidy N apod.) např. nukleace, kondenzace, koagulace.	Částice vznikající převážně mechanickou cestou (abraze, mletí apod.), suspenze prachu a další.
Složení:	Sulfáty, SO ₄ ²⁻ Nitráty, NO ₃ ⁻ Amonný iont, NH ₄ ⁺ Hydrogenový iont, H ⁺ Elementární uhlík Organické složky (např. PAU) Kovy (např. Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Mn, Fe)	Resuspendovaný prach Oxidy a prvky (Si, Al, Ti, Fe) CaCO ₃ , NaCl, mořská sůl Pyly, půda, spóry hub Rostlinné/živočišné fragmenty Částice uvolněné při používání automobilů (brzdy, pneumatiky)
Zdroje:	Spalování uhlí, oleje, benzínu, dřeva Produkty atmosférické transformace NO _x , SO ₂ , organických sloučenin Vysokoteplotní procesy, hutě, ocelárny apod.	Resuspenze průmyslového prachu a zeminy přemístěné ze silnic a ulic Suspenze z narušené zeminy (důlní těžba, nezpevněné cesty apod.) Biologické zdroje Práce s uhlím a ropnými produkty
Doba setrvání v atmosféře:	Dny až týdny	Minuty až hodiny
Vzdálenost přenosu:	X00 až X000 km	< 1 až X0 km

Podle údajů z Tab. 1. vyplývá, že mezi prachové částice o velikosti menší než 2,5 μm patří také popílky z vysokoteplotních procesů. Kromě vysokoteplotních procesů a spalování vznikají PM_{2,5} také z velké části transformací oxidů dusíku a SO₂ v atmosféře a chemickými reakcemi s plynnými polutanty. Částice mají malé rozměry, které jim umožňují transport v atmosféře na velké vzdálenosti a také doba setrvání v atmosféře je o dva až tři řády větší než u částic PM₁₀. Nebezpečnost jemných částic spočívá ve snadném proniknutí horních cest dýchacích až do plicních sklípků (alveol), kde dochází k výměně plynů mezi vzduchem a krví. Tímto způsobem pak mohou látky, které jsou součástí PM_{2,5}, pronikat do krve. Naopak PM₁₀ se mohou dostat „jen“ do horních cest dýchacích, kde nezpůsobují tak vážné potíže.

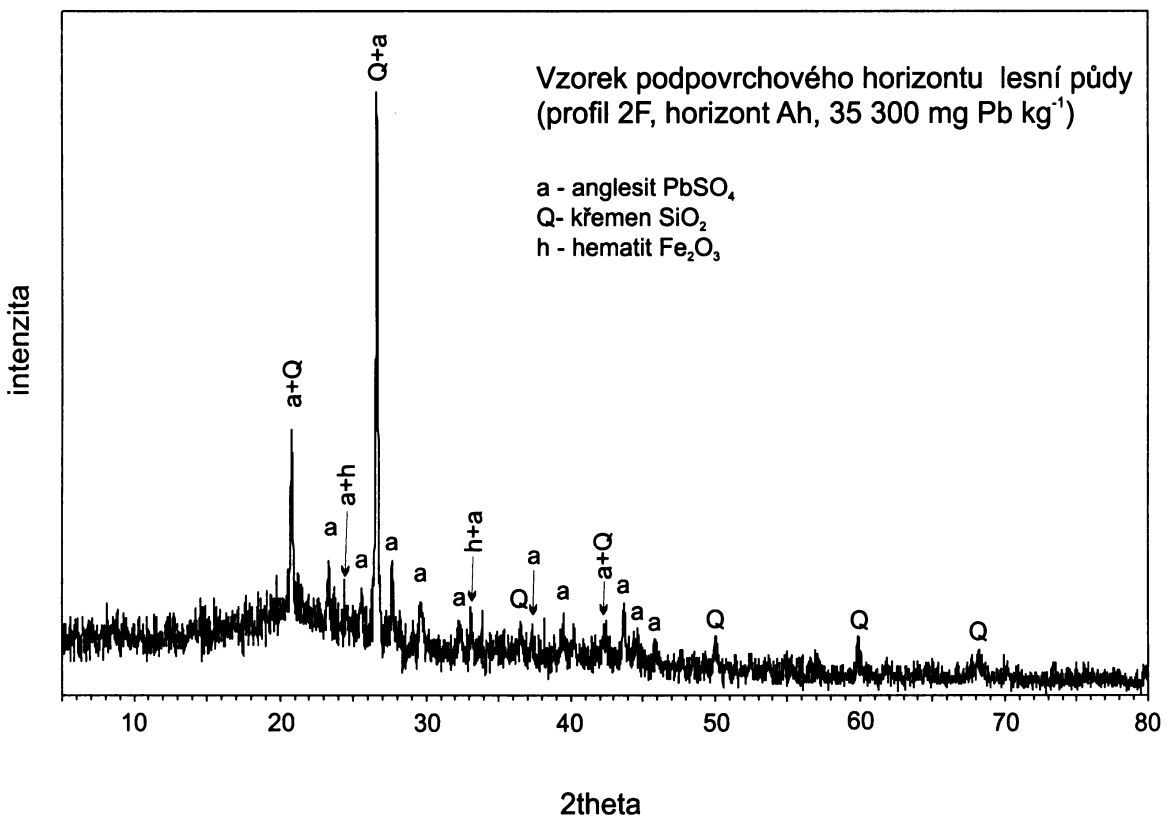
PM₁₀ vznikají z velké části mechanickým způsobem a proto se skládají hlavně z půdních částic či prachu a jsou různými způsoby přemísťovány. Nejčastějšími zdroji PM₁₀ pak jsou průmyslové oblasti (např. důlní těžba, těžba uhlí) a automobilová doprava, která napomáhá k resuspenzi částic a taky je

částečně zdrojem těchto částic. Podstatnou součástí jsou také živočišné a rostlinné fragmenty, spóry hub a pyly.

2.2 Metody vhodné k charakterizaci popílků

2.2.1 Rentgenová difrakce (RTG difrakce)

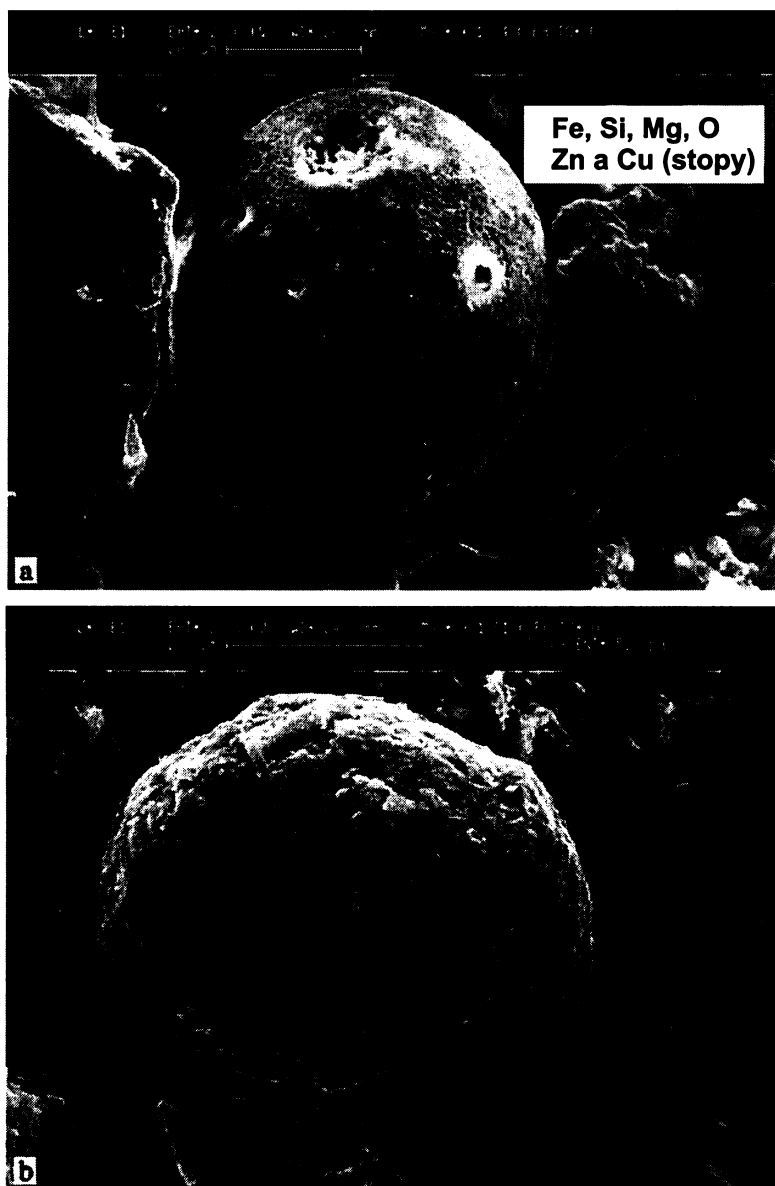
RTG difrakční analýza patří k základním metodám, které se používají k zjišťování především kvalitativní analýzy vzorku. Jelikož je ale metoda schopná pracovat jen s látkami, které mají krystalickou strukturu, je ideální tuto metodu spojit s některou další, která je schopna charakterizovat i látky amorfni. Příkladem může být spojení RTG difrakční analýzy s rastrovací elektronovou mikroskopií nebo transmisí elektronovou mikroskopií a elektronovou mikroanalýzou (Bořecký a Gabašová, 1997). Na Obr. 2. je uveden příklad výsledného grafu z RTG difrakce. V tomto případě se jedná o vzorek z podpovrchového horizontu lesní půdy v okolí Příbrami kontaminovaný popílkem z metalurgie Pb.



Obr. 2. Difraktogram zobrazující obsah jednotlivých složek v podpovrchovém horizontu lesní půdy kontaminované imisemi z metalurgie Pb (Ettler et al., 2005a).

2.2.2 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM – Scanning Electron Microscopy)

Elektronová mikroskopie patří k nevhodnějším používaným nedestruktivním metodám. Na rozdíl od RTG difrakce je schopná vizuálně zaznamenat tvar a chemické složení částic popílků. Příkladem takového zobrazení jsou částice na Obr. 3. zachycené v půdních profilech v různé vzdálenosti od hutě v oblasti Flin Flon v Kanadě (Henderson et al., 1998). Charakteristický je jejich tvar, velikost a různě zdeformovaný či jinak narušený povrch. Elektronová mikroskopie je také často spojená s energiově disperzním analyzátozem (EDS), který se používá ke stanovení kvalitativního složení vzorku a semi - kvantitativní analýze (Henderson et al., 1998, Choěl et al., 2006, Giordano et al., 2005).

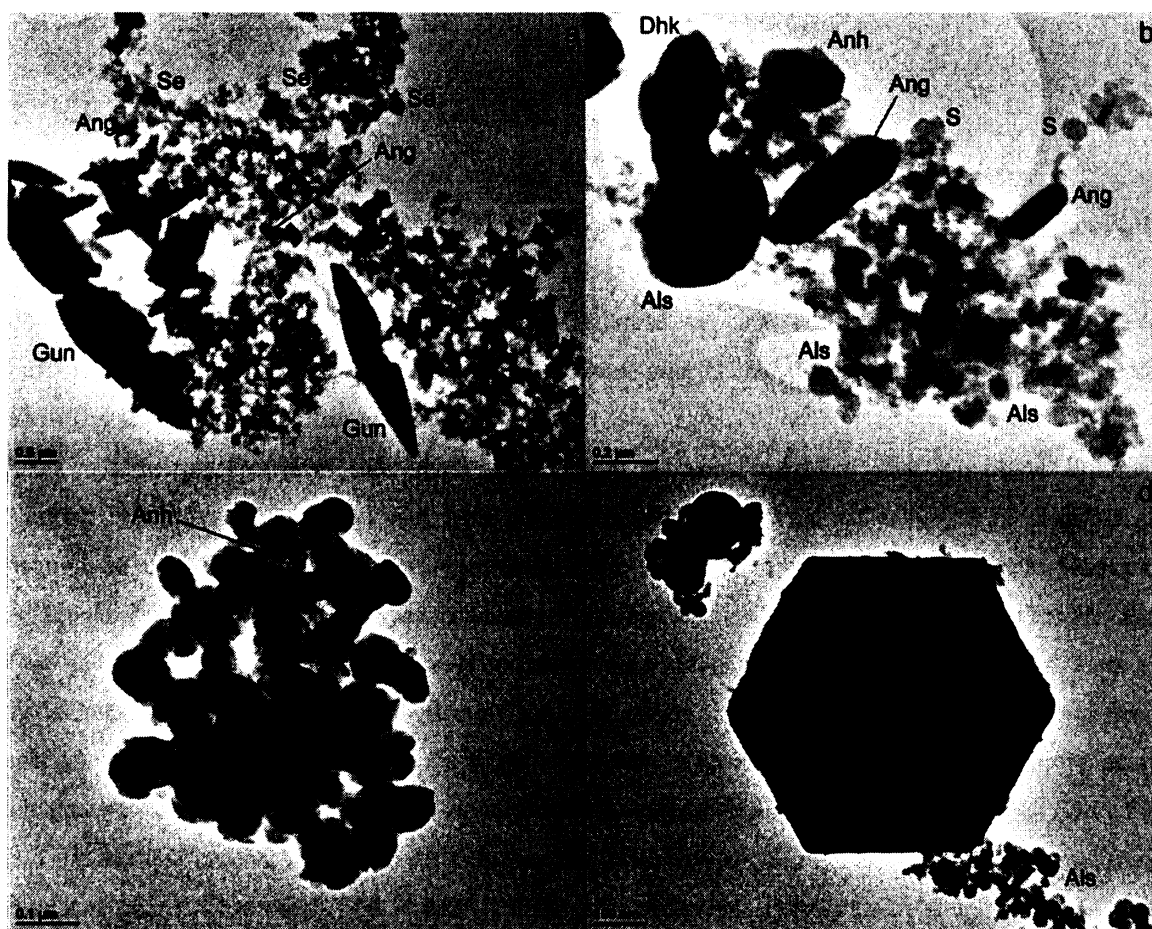


Obr. 3. Obrázky sférických částic odebrané z humusového horizontu z okolí kovohutí v Kanadě zachycené pomocí rastrovacího elektronového mikroskopu (Henderson et al., 1998). (a) Částice obohacená o těžké kovy odebraná přibližně 2 km JJZ od hutě. (b) Dutá kulovitá částice složená z Si, Al, O s menším obsahem Mg, Fe, Na a Mn odebraná přibližně 82 km SSZ od hutě.

2.2.3 Transmisní elektronová mikroskopie (TEM - Transmission Electron Microscopy)

TEM je další nedestruktivní metoda elektronové mikroskopie, která se často používá k zobrazení jemnozrnných popílků. Můžeme-li považovat SEM za analogii světelného mikroskopu v odraženém světle, je TEM analogií světelného mikroskopu ve světle procházejícím. Vzorky tedy mohou mít tloušťku maximálně 100 nm. Na Obr. 4. jsou zobrazeny fotografie pořízené pomocí transmisního

elektronového mikroskopu. Lze si všimnout, že touto metodou je možné dosáhnout velkého zvětšení s vysokou rozlišovací schopností (Gieré et al., 2006, Giordano et al., 2005).



Obr. 4. Fotografie popílků z uhelné elektrárny při použití zobrazení transmisní elektronovou mikroskopií (a) Hojně konglomeráty obsahující saze, křemenné částice bohaté Al, gunningit (klínový tvar), anglesit (tvar hranolu) a kulovité částice amorfního selenu. (b) Konglomerát obsahující saze, křemenné sklo bohaté na Al a krystaly anglesitu, anhydritu a dehydroxylovaného kaolinitu. (c) Detail konglomerátu obsahující anhydrit a křemenné sklo (bez obsahu Al). (d) Hexagonální krystal yavapaiitu ($K_{0,7}Fe_{1,2}(SO_4)_2$) a křemenné sklo obsahující Al. (Yavapaiite je minerál, který se v přírodě vyskytuje zřídka. Může však být bohatě zastoupen jako PM v aerosolech v okolí elektráren stejně jako gunningit). Zkratky: Als – sklo s obsahem Al, Ang – anglesit ($PbSO_4$), Anh – anhydrit ($CaSO_4$), Dhk – dehydroxylovaný kaolinit ($Al_2Si_2O_7$), Gun – gunningit ($ZnSO_4 \cdot H_2O$), S – saze, Se – selen (Se) (Gieré et al., 2006).

2.2.4 Elektronová mikroanalýza (EPMA - Electron Probe Microanalysis)

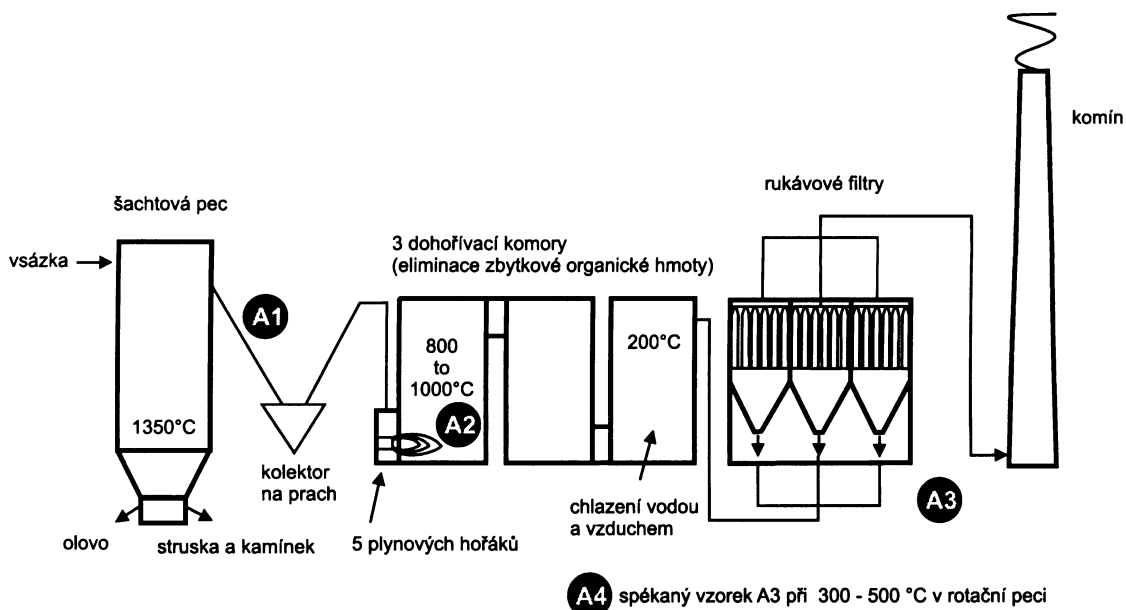
V této metodě je využíváno primárního rentgenového záření, buzené dopadem urychlených elektronů na vzorek. Výsledkem je naměřené rentgenovské spektrum, od kterého se odvíjí kvalitativní i kvantitativní analýza. Kromě naměřeného spektra může být výsledkem také obrázek, který

charakterizuje rozložení příslušného prvku na analyzované ploše. Elektronový mikroanalyzátor je používán hlavně pro analýzu chemického složení fází, určování stopových množství příměsí, studium oxidace a koroze povrchů a podobně (<http://www.cameca.com>).

3 SEKUNDÁRNÍ ZPRACOVÁNÍ OLOVA

Nejčastější sekundární surovinou pro výrobu Pb jsou vyřazené olověné akumulátory. Při jejich zpracování se od nich nejdříve oddělí přebytečná kyselina sírová, která je následně také zpracována. Dalším krokem je příprava směsi do pece. Ta se skládá ze sekundárních zdrojů Pb spolu s umělohmotnými obaly (PVC může být zdrojem Cl), koksu, vápence (zdroj Ca), železného šrotu (zdroj Fe) a recyklované silikátové strusky (zdroj Si). Vhodně namíchaná směs se pak taví při teplotě okolo 1350°C v šachtové peci (Ettler et al., 2005b).

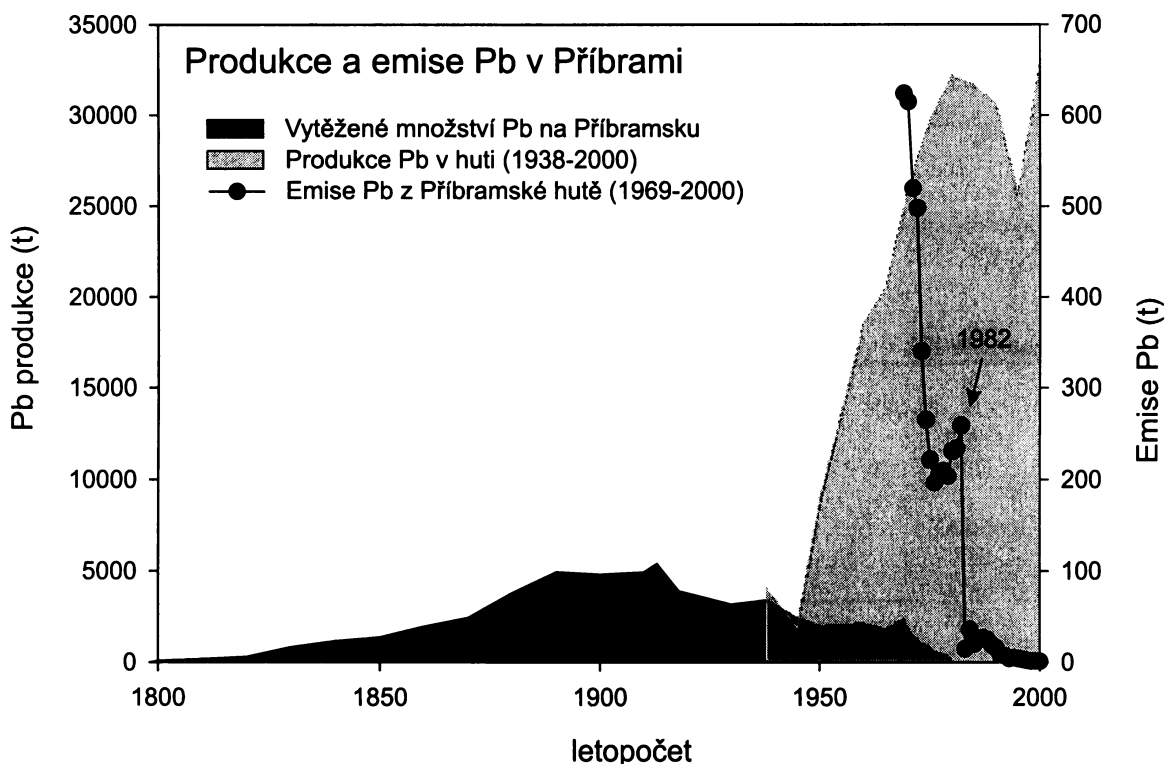
Monopolním zpracovatelem olověných akumulátorů v České republice jsou Kovohutě Příbram. Historie Příbramského hutnictví však byla původně spojena s dolování rud bohatých na stříbro a až později se dostalo i na sekundární zpracování Pb. Postupem času začalo být upřednostňováno zpracování Pb z domácích olověných koncentrátů, které později nahradil olověný odpad. Od září roku 1997 je v provozu Příbramské hutě nová technologie na zpracování použitých akumulátorů, která je výsledkem spolupráce s německou firmou VARTA (www.kovopb.cz). Na Obr. 5. je znázorněno schéma zpracování Pb a následný způsob zachytu spalin. Výrobní proces se skládá z šachtové pece, zachytu větších prachových částic, tří dohořivacích komor, tří rukávových filtrů a komínu (Obr. 5.). Pro důkladnější získání veškerého Pb jsou popílků z rukávových filtrů použity pro další zpracování v rotační peci při teplotách 300 - 500°C. Dále jsou přetaveny s uhličitanem sodným (Na_2CO_3) a koksem. Výsledkem je celkové snížení objemu popílků a redukce přítomnosti popílků v okolním ovzduší (Ettler et al., 2005b, www.kovopb.cz).



Obr. 5. Schéma procesu záchytu spalin v provozu hutě na sekundární zpracování Pb (A1-A4 odpovídají odebraným vzorkům) (Ettler et al., 2005b).

4 PRODUKCE POPÍLKŮ PŘI METALURGII OLOVA

Obsah Pb v ovzduší je na Příbramsku sledován již přes 30 let. Na Obr. 6. je uveden graf, který znázorňuje vývoj produkce a emisí Pb v Příbrami (Mihaljevič et al., 2006). Je zřejmé, že již od roku 1969 jsou měřeny hodnoty emisí Pb, které mají klesající tendenci. Největší pokles těchto hodnot nastal po roce 1982, kdy byl instalován účinný odlučovač a koncentrace Pb značně poklesly. Od roku 1986 je trend snižujících se koncentrací už jen velmi pozvolný. V současné době jsou zařízení na úpravu spalin velmi účinná a filtry lze zachytit až 99,85% popílků (Ettler et al., 2005b). V roce 1992 byl prováděn odběr vzorků z ovzduší v okolí do 6 km od hutě. Naměřené hodnoty 24-hodinových průměrných koncentrací se pohybovaly od 0,14 do 0,72 $\mu\text{g Pb}/\text{m}^3$. Průměrná plumbémie získaná ve vzdálenosti menší než 3 km od hutě byla 11,35 $\mu\text{g}/100 \text{ ml}$ (Státní zdravotní ústav, 1995).



Obr. 6. Historický vývoj emisí a produkce Pb v Příbrami (Mihaljevič et al., 2006).

Při měření emisí popílků je také důležité znát konkrétní složení popílků. V Tab. 2. je uvedené mineralogické složení popílků z příbramských kovohutí získané metodou RTG difrakce (Ettler et al., 2005b). Velký rozdíl ve složení popílků bývá způsoben zpracováním různých druhů surovin v hutích. Ku příkladu popílků zachycené na filtrech v okolí primární hutě na zpracování Pb a Zn (severní Francie) obsahují hlavně ryzí olovo (Pb), sulfid olova (PbS), sulfáty olova (PbSO₄, PbO·PbSO₄ a sloučeninu 4 PbO·PbSO₄), oxidy olova (PbO), oxychloridy olova (Pb₂O₂Cl₂), Zn pak hlavně jako sulfát (ZnSO₄), sulfid (ZnS) a oxid (ZnO). Kromě těchto sloučenin bývá Pb a Zn také často součástí amorfních agregátů (Choěl et al., 2006). Podle Sobanské et al. (1999) je chemické složení popílků závislé na jednotlivých procesech, které v hutích probíhají (např. spékání, tavení nebo manipulace s rudou či jiným zdrojovým materiálem). Hlavními složkami popílků, které jsou zachyceny v hutí na roštu jsou převážně sulfid olova (PbS), sulfát olova (PbSO₄), oxosulfát olova (PbO·PbSO₄) a sulfid zinku (ZnS). Obsahují také vysoké koncentrace sloučenin Fe jako je FeS₂ (pyrit), α-Fe₂O₃ (hematit) a α-FeOOH (goethit). Naproti tomu podstatnou složkou popílků uvolněných při tavení v peci jsou sulfid olova (PbS), oxosulfát olova (PbO·PbSO₄) a olovo (Pb). Méně zastoupeny jsou sulfát olova (PbSO₄) a oxochlorid olova (PbCl₂·PbO). Zinek a kadmium jsou přítomny jako sulfid a oxid zinku (ZnS a ZnO) a sulfid a síran kadmia (CdS a CdSO₄) (Sobanska et al., 1999). Jiné složení popílků budou mít také hnědouhelné elektrárny. Kromě hutí v severní Francii a Příbrami v České republice patří k dalším studovaným průmyslovým oblastem např. Sudbury v Kanadě (Adamo et al., 2002), huť na zpracování

Zn a Pb v Britské Kolumbii v Kanadě (Goodarzi et al., 2002), SZ Polsko a hutě na zpracování Cu Legnica a Glogów (Karczewska, 1996), huť v oblasti Flin Flon v Manitobě v Kanadě (Henderson et al., 1998) a další.

Tab. 2. Složení popílku z různých mineralogických fází získané metodou RTG difrakce. Místa odběrů vzorků A1-A4 jsou zakresleny na Obr. 5. (Ettler et al., 2005b).

Vzorek	Fáze	Chemismus
A1	Křemen	SiO ₂
	Muskovit	KAl ₂ (Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₂
	Anglesit	PbSO ₄
	Cristobalit	SiO ₂
	Pb - bohaté sklo	
	K – živec	KAlSi ₃ O ₈
	Rutil	TiO ₂
	Mullit	Al ₆ Si ₂ O ₁₃
A2	Anglesit	PbSO ₄
	Lauronit	Pb(OH)Cl
	Lanarkit	PbO·PbSO ₄
	Galenit	PbS
A3	Chlorid K-Pb	KCl·2PbCl ₂
	Caracolit	Na ₃ Pb ₂ (SO ₄) ₃ Cl
A4	Cotunnit	PbCl ₂
	Anglesit	PbSO ₄
	Caracolit	Na ₃ Pb ₂ (SO ₄) ₃ Cl
	Oxid Zn-Sn	Zn ₂ SnO ₄
	Chlorid K-Pb	KCl·2PbCl ₂
	Sylvit	KCl
	Oxid Fe	FeO
	Senarmonit	Sb ₂ O ₃
Arsenolit	As ₂ O ₃	

5 VLIV EMISÍ Z METALURGIE NA KONTAMINACI PŮD

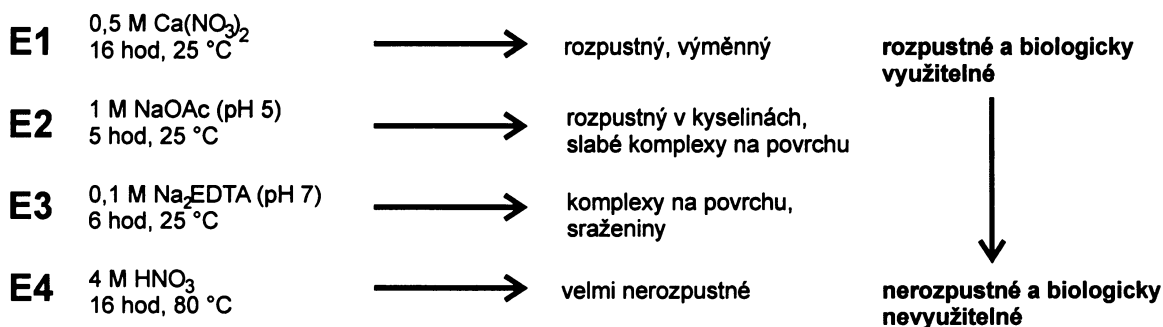
Poléťavý prach, který bývá problémem hlavně průmyslových oblastí a velkých aglomerací, tak patří také k současným problémům v oblasti životního prostředí (Holub et al. 1997, Michelozzi et al. 1997). Autoři, kteří se zabývají popílkem z metalurgických procesů, jsou např. Choěl et al. (2006), Giordano et al. (2005), Ettler et al. (2005a), Adamo et al. (2002), Goodarzi et al. (2002), Sobanska et al. (1999). Popílký z metalurgie patří mezi hlavní látky znečišťující půdní prostředí v blízkosti hutních závodů. Nepřímo tak mohou mít kontaminanty z popílků vliv i na člověka. Autoři Basta a Gradwohl (2000) zmiňují ve své práci dva důležité mechanismy, jakými se mohou kovy jako Cd, Zn a Pb, dostat z kontaminované půdy do orgánů člověka.

- Cd a Zn – potravním řetězcem (příjem Cd a Zn rostlinami → hospodářská zvířata → člověk)
- Cd a Pb – při nahodilém požití kontaminované půdy (práce s půdou, zahrádkaření, děti apod.)

V souvislosti s těmito dvěma mechanismy probíhají biologické a biogeochemické výzkumy, při kterých se používají speciální druhy rostlin jako akumulátory kovů a simuluje se míra intoxikace člověka potravním řetězcem. Drobní živočichové se pak používají pro experimenty v případě druhém, nahodilém požití kontaminované půdy (Basta a Gradwohl, 2000).

Často se také používá metoda chemické extrakce PBASE (potentially bioavailable sequential extraction), která koreluje s biologickými testy a je relativně méně časově náročná (Basta a Gradwohl, 2000). Metoda je založená na postupné reakci kontaminovaného materiálu s různými chemickými činidly (extrakci). Při aplikaci této metody na kontaminované půdy je výsledkem rozdělení kontaminantů (převážně sloučenin těžkých kovů) podle rozpustnosti, biologické využitelnosti a podle toho, v jakých chemických formách se kontaminanty vyskytují (např. mobilní či ve formě nesnadno rozpustných minerálních zrn). Na Obr. 7. je popsán postup extrakce PBASE danými činidly (Basta a Gradwohl, 2000). Šipky pak ukazují jak jsou definovány sloučeniny uvolněné při zmíněném kroku extrakce.

ETRAKCE PBASE

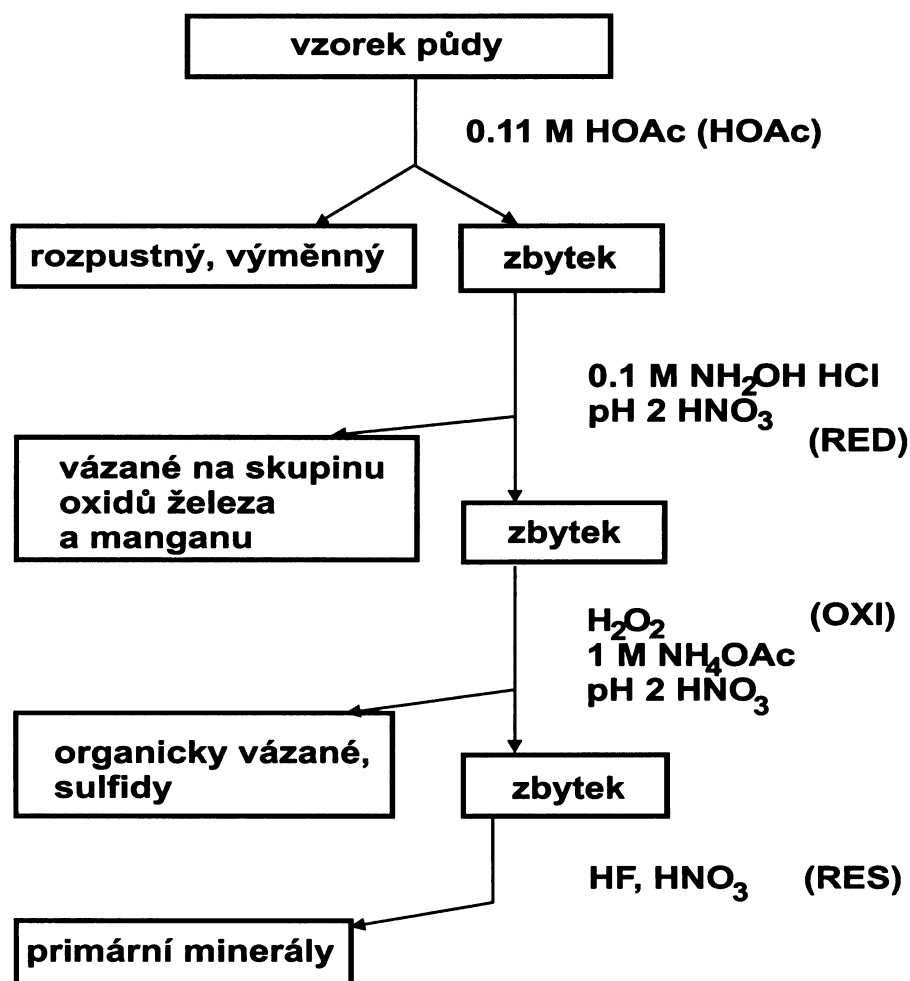


Obr. 7. Schéma extrakce PBASE, která se skládá ze čtyř kroků (E1-E4) (Basta a Gradwohl, 2000).

Extrakce PBASE byla použita při experimentu s kontaminovanými půdami z okolí těžby a zpracování surovin bohatých na sloučeniny Pb a Zn (Bartlesville, stát Oklahoma, USA). Půdy byly kontaminované převážně Cd, Pb a Zn. Při experimentu bylo zjištěno, že nejvíce Cd bylo vyloučeno převážně během první (E1) a druhé (E2) extrakce. V případě Pb nastalo maximum během extrakce třetí (E3) a jen 0,2 % z celkového obsahu Pb bylo vyloučeno při první extrakci (E1). Sloučeniny Zn pak byly nejlépe extrahovatelné při extrakci E4 a E2. Rozpustnost těžkých kovů tedy klesá v pořadí $\text{Cd} > \text{Zn} > \text{Pb}$ (Basta a Gradwohl, 2000).

Znalost chemických a mineralogických forem těžkých kovů v půdách je velmi důležitá z hlediska jejich mobility v půdním profilu. Snadno mobilizované kovy patří k potenciálně „nebezpečnějším“, jelikož se velmi snadno pohybují v okolním prostředí. Spolu s extrakcí je tedy nutné zjistit několik dalších charakteristik, které se týkají hlavně vlastností půdy, např. pH, kationtové výměnné kapacity,

obsahu organických látek v půdě, obsahu jílovité frakce, obsahu oxidů Fe, Mn a Al, celkového obsahu kovů, vzdálenosti od hutě či převládajícího směru větrů apod. Příkladem důležitosti těchto faktorů může být vazba Zn, Cr, Ni na jílové částice, organické látky a oxidy železa (Adamo et al., 2002, Kabala a Singh, 2001) či prokazatelně vyšší obsah kovů (Al, Fe, Mn, Ni a Cr) v půdě bohaté na jílové částice narozdíl od půdy s vysokým obsahem písčité frakce (Karczewska, 1996). Na Obr. 8. je znázorněno schéma poněkud odlišné sekvenční extrakce použité autory Adamo et al. (2002).



Obr. 8. Schematické znázornění sekvenční extrakce podle autorů Adamo et al. (2002) (vzorek půdy o velikosti < 2 mm). Zkratky: HOAc – snadno extrahovatelné, RED – redukovatelné, OXI – oxidovatelné, RES – zbytkové sloučeniny.

V oblasti Sudbury v Kanadě, kde naměřili Adamo et al. (2002) vysoké koncentrace hlavně Cu a Ni se Cu vyskytovala rovnoměrně v každé extrahované frakci (HOAc 27 %, RED 17 %, OXI 26 % a RES 31 %), zatímco Ni byl nalezen především ve zbytkové formě (RES průměrně 64 %). Míra koncentrace zbytkového anorganického Ni však byla variabilní a záležela hlavně na obsahu jílu v půdě, kde koncentrace Ni rostla s obsahem jílu. Ostatní kovy jako Fe, Mn, Zn, Pb, Cr a Cd se vyskytovaly

v méně významném množství z velké části ve formě sulfidů či v asociaci s oxidy Fe (Adamo et al., 2002).

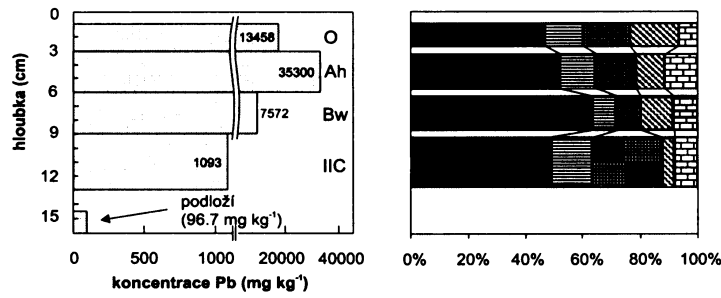
Karczewska (1996) zkoumala vzorky kontaminované půdy v okolí dvou velkých hutí (Legnica a Glogów) na zpracování Cu v Polsku. Nalezené těžké kovy v kontaminované půdě rozdělila do tří skupin.

1. Typicky litogenní kovy (Fe, Al, Cr a Ni) - tyto kovy mají téměř stejné obsahy ve svrchním i podpovrchovém horizontu. Menší odchylky jsou pravděpodobně dané různým stupněm zvětrávání v obou horizontech.
2. Kovy z metalurgických procesů (Cu a Pb) – mají podstatně odlišné obsahy v obou horizontech a různé jsou také formy, ve kterých se vyskytují. Ve svrchním horizontu se převážně vyskytují formy nejvíce mobilní. Obsah kovů v půdě pak klesá s rostoucí hloubkou. Celkově naměřené množství Pb ve svrchním horizontu bylo přibližně 40 % a u Cu více než 50 %. Je zřejmé, že podstatně větší množství mobilního Pb a Cu se nalézá v silně kontaminovaném svrchním horizontu písčité půdy, kde není možnost vazby na jílové minerály.
3. Ostatní kovy (Zn a Mn) – se chovají částečně jako kovy z první i druhé skupiny. V případě Mn je rozdíl v celkovém obsahu v jednotlivých horizontech. Liší se ale obsahem mobilní složky, která je opět vysoká speciálně v písčitých půdách. Zinek se blíží svým charakterem spíše k prvkům z metalurgických procesů. Ačkoli jeho koncentrace ve svrchním i spodním horizontu není příliš vysoká, jeho mobilní složka ve svrchním horizontu převládá nad horizontem podpovrchovým (Karczewska, 1996).

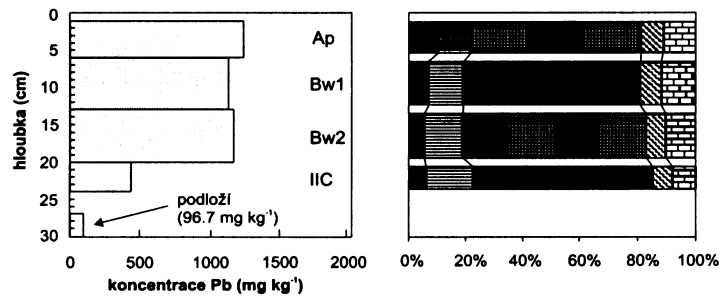
Stejně jako Karczewska (1996), i Kabala a Singh (2001) potvrdili ve svých studiích, že ve vysoce kontaminovaných půdách nejvíce ovlivňuje distribuci těžkých kovů v půdních profilech typ půdy a celkový obsah těžkých kovů. Významné jsou kovy z metalurgických procesů (Pb a Cu), které jsou v půdách velmi slabě vázány a jejich mobilita v půdách roste se snižujícím se obsahem jílové frakce. Podle Obr. 9 převzatého z práce Ettlera et al. (2005a) lze pozorovat, jak je distribuce Pb v půdních profilech závislá na vzdálenosti od hutě a umístění profilu. Na Obr. 9 jsou podrobně zobrazeny půdní profily vysoce (obr. A a B) a málo (obr. C a D) kontaminovaných půd ve dvou různých typech půdy (lesní a zemědělská půda). Největší koncentrace Pb byly naměřeny v profilech 2F a 2T. Extrémně vysoká koncentrace pak byla naměřena v profilu 2F v podpovrchovém horizontu Ah v lesní půdě dosahující 35300 mg/kg Pb. Nejnižší hodnota koncentrace byla naměřena v profilu 4T (209,5 mg/kg Pb). Obecně lze říci, že koncentrace Pb je v lesních půdách o jeden řád větší než v půdách zemědělských. Nižší koncentrace Pb v zemědělských půdách může být způsobena každoročním „odnosem“ materiálů v období sklizně. Naopak vyšší koncentrace Pb v lesních půdách může být ovlivněna mnohem větší intercepční plochou stromů v lesním prostředí (Ettler et al., 2005a).

VYSOCE KONTAMINOVANÉ PŮDY (cca 1km JV od hutě)

(A) lesní půda (profil 2F)

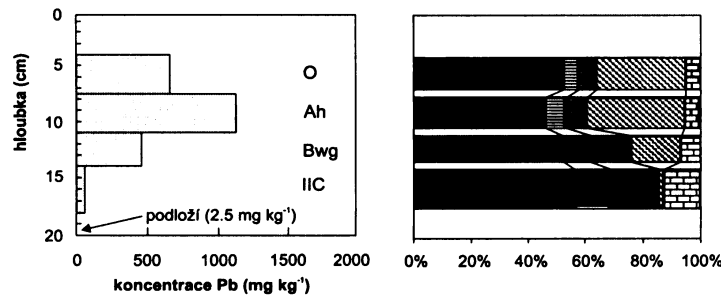


(B) zemědělská půda (profil 2T)

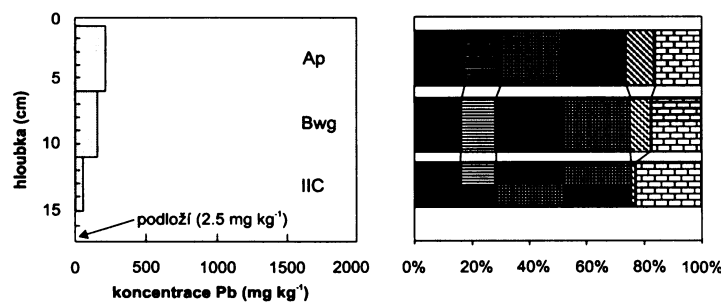


MÁLO KONTAMINOVANÉ PŮDY (cca 3km SZ od hutě)

(C) lesní půda (profil 4F)



(D) zemědělská půda (profil 4T)



- A - výměnná (výměna soli)
- B - extrahovatelná kyselinou (vazba na karbonáty)
- C - redukovatelná (vazba na oxidy Fe a Mn)
- D - oxidovatelná (vazba na organickou hmotu)
- E - residuální (vazba na silikáty)

Obr. 9. Koncentrace Pb ve studovaných půdních profilech v oblasti Přebrami (Ettler et al., 2005a).

Je klíčové znát mechanismy, jakým způsobem se chovají popílký představující emise (imise) obsahující těžké kovy v půdním prostředí, jak reagují s organickými látkami, jak se uvolňují do roztoků a vstupují do dalších částí ekosystému. Proto se touto environmentální problematikou zabývá velké množství autorů, např.: MacDonald a Hendershot (2006), Sterckeman et al. (2000), Ettlér et al. (2005a) nebo Rieuwerts et al. (2000). Problémem transportu sloučenin Pb, Zn, As, Cd a dalších v půdním horizontu se zabývali Weng et al. (2002). V případě, že budou známy veškeré možné způsoby, kterými se mohou těžké kovy uvolňovat z popílků do půdního prostředí a migrovat tak v ekosystému, budeme moci omezit šíření této kontaminace a snižovat další environmentální rizika spojená s tímto typem kontaminace.

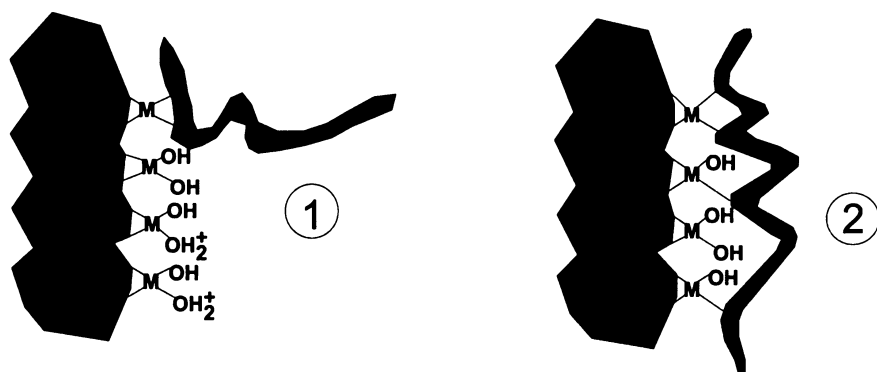
6 ORGANICKÉ LÁTKY V PŮDNÍM PROSTŘEDÍ

Nedílnou součástí půdního prostředí jsou organické látky. Jedná se o látky, které podstatně ovlivňují procesy probíhající v půdním prostředí (chemické rozpouštění minerálních zrn, uvolňování prvků do roztoků, komplexace kovů s organickými kyselinami apod.) (Jones, 1998, Jiuyu et al., 2006, Stillings et al., 1996 atd.). Stejně jako ovlivňují organické látky okolní půdní prostředí, mají také vliv na chování látek, jež se primárně v půdě nevyskytují (popílký) a dostávají se do ní při úniku kontaminace. Pro pochopení chemických reakcí, které popílký v kontaktu s půdním prostředí podstupují, je tedy důležité znát různé formy organických látek a jejich reakce s půdními částicemi.

Obecně dělíme organické látky na humifikované a nehumifikované. Nehumifikované látky jsou uvolňovány do půdního prostředí rozkladem rostlinných, živočišných a mikrobiálních pletiv a tkání. Do této skupiny látek patří uhlovodíky, aminokyseliny, proteiny, lipidy, lignin, nukleové kyseliny, pigmenty, hormony a další rozličné organické kyseliny (Tan, 1998).

Humifikované látky jsou produktem humifikace (tzn. rozkladu nehumifikovaných látek, tlením, hnitím a kvašením). Humifikací vzniklé huminové sloučeniny se dělí na huminové kyseliny, fulvokyseliny, hymatomelanové kyseliny, humin a humusové uhlí. Všechno to jsou vysokomolekulární látky (HMW – high molecular weight), které se podle Ochse (1996) při půdním zvětrávání příliš neuplatňují.

Ochs (1996) zkoumal, jakým způsobem ovlivňují huminové látky rozpouštění minerálů. Ve své práci píše, že huminové látky snižují rozpustnost oxyhydroxidů a oxidů kovů. Na povrchu jim vytváří bi- a polynukleární komplexy, které zabraňují tvorbě koordinačních vazeb s kovy. S rostoucím pH klesá protonace huminových látek a roste tvorba bi- a polynukleární komplexů. Podrobný schematický nákres této reakce je znázorněn na Obr. 10.



Obr. 10. Schéma tvorby bi- a polynukleárních komplexů na povrchu oxyhydroxidů (1) Při nízkém pH ~ 3 probíhá rozpouštění. (2) Naopak při vyšším pH (pH ≥ 4) dochází k tvorbě komplexů na povrchu oxyhydroxidů a k zastavení rozpouštění (Ochs, 1996).

6.1 Nízkomolekulární organické kyseliny (LMWOA – low molecular weight organic acids)

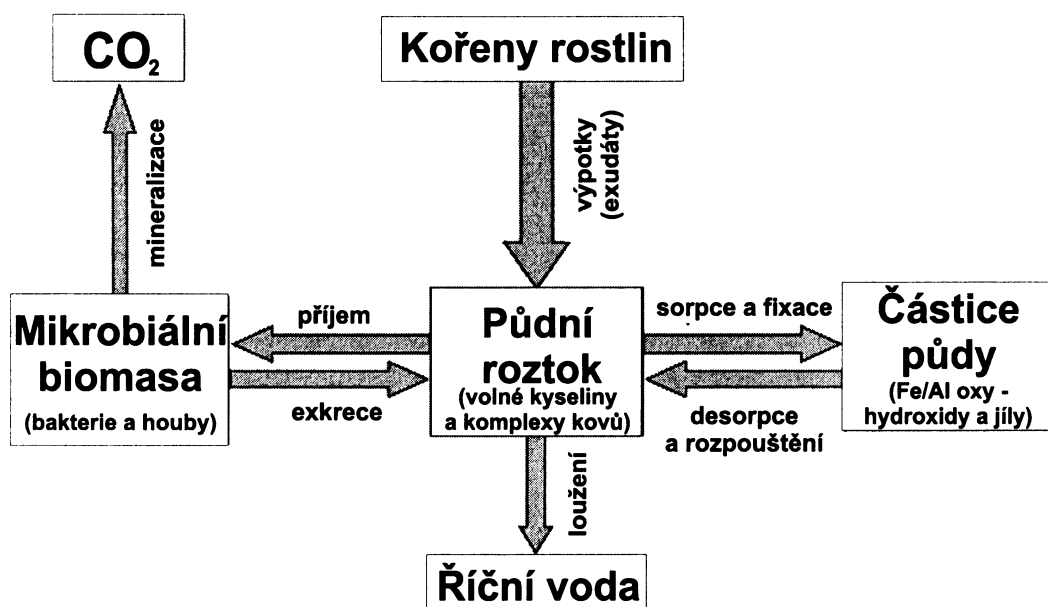
Nízkomolekulární organické kyseliny patří do skupiny nehumifikovaných organických látek. Do půd se dostávají rozkladem organické hmoty, suchou nebo mokrou atmosférickou depozicí, mikrobiálním rozkladem nebo jako exudáty z rostlin (Jones, 1998). Na rozdíl od humifikovaných látek jsou v půdním prostředí poměrně málo zastoupeny. Přesto mají podle Ochse (1996) daleko větší význam při zvětrávání půdních minerálů. V Tab. 3. jsou uvedeny nejvýznamnější nízkomolekulární organické kyseliny, jejich vzorce a první disociační konstanty. Patří k nim kyselina mléčná, malonová, šťavelová, jablečná, citrónová, maleinová, vinná a kyselina salicylová.

Tab. 3. První disociační konstanty (pKa) a vzorce nízkomolekulárních organických kyselin (Fox et al., 1990).

Organická kyselina	Chemismus	pKa
Mléčná k.	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	3,86
Malonová k.	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	2,85
Jablečná k.	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	3,46
Šťavelová k.	$\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$	1,25
Citrónová k.	$\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	3,13
Maleinová k.	$\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$	1,92
Vinná k.	$\text{HO}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H}$	3,04
Salicylová k.	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})$	2,97

6.2 Nízkomolekulární organické kyseliny v rostlinách a v půdě

Podle Jonese (1998) se organické kyseliny nacházejí ve vyšších koncentracích v kořenech rostlin, kde dochází k jejich uvolňování do okolí. Obr. 11. představuje schéma toků nízkomolekulárních kyselin v rhizosféře. Citronan a jablečnan se zúčastňují produkce energie v trikarboxylovém cyklu (TCA). O výměnu kationtového náboje nebo udržování osmotického potenciálu se „starají“ jablečnan, malonan a šťavelan (Jones, 1998). Obsahy nízkomolekulárních organických kyselin jsou ovlivněny stářím rostliny, nutričním stavem rostliny, způsobem vazby uhlíku, množstvím a druhem živin v půdě. Například rostliny rostoucí na půdě bohaté na NH_4^+ mají obecně nižší obsah organických kyselin než rostliny rostoucí v půdě bohaté na NO_3^- . V průměru jsou koncentrace organických kyselin v kořenech rostlin okolo 1 - 4 hmotnostních procent suché váhy, což odpovídá cca 10-20 mM (Jones, 1998). V Tab. 4. jsou uvedeny obsahy organických kyselin v půdním prostředí různých rostlinných druhů.



Obr. 11. Schématické vyjádření hlavních toků organických kyselin probíhajících v rhizosféře (Jones, 1998).

Jones (1998) předpokládá, že nízkomolekulární organické kyseliny hrají podstatnou úlohu v procesech probíhajících v půdě. Hlavně pak organické kyseliny, které se do půdy dostávají z rostlin ve formě exudátů neboli tzv. „výpotků“. Složení exudátů je závislé na druhu rostliny a fyziologii rostlin. Významnou proměnnou jsou ale také obsahy živin v půdách, na kterých rostlina vyrůstá.

Někteří autoři, např. Drever a Stillings (1997), se domnívají, že koncentrace nízkomolekulárních organických kyselin je v půdách příliš nízká na to, aby měla podstatný vliv na zvětrávání. Jejich předpoklad se opírá o současné nízké možnosti dostatečně přesné kvantifikace organických kyselin v půdách. Baziramakenga et al. (1995) však uvádějí ve své práci, že množství organických kyselin v půdním roztoku se pohybuje přibližně mezi 1 až 50 μM . Více je o této problematice a nově

získaných poznatků o chování organických kyselin v půdách psáno v práci Jonese et al. (2003). Autoři zde uvádí tři možná vysvětlení pro problematickou detekci nízkých koncentrací organických kyselin.

- Vysoký stupeň „pufrace“ organických kyselin pevnou fází. To znamená, že na rozdíl od cukrů a aminových kyselin jsou di- a tri- karboxylové kyseliny silněji vázány k pevné fázi půdy procesy adsorpce a srážení (např. vznik nerozpustného šřavelanu vápenatého).
- Kontinuální transport organických kyselin v půdním prostředí mikrobiálním společenstvem. Nedochozí tak k akumulaci organických kyselin na jednom místě.
- Nedostatečně účinná extrakční technika, příprava vzorků a případné analytické chyby, které také mohou negativně ovlivnit koncentraci organických kyselin v půdním roztoku (Jones et al., 2003).

Tab. 4. Indikované obsahy některých nízkomolekulárních kyselin v půdních roztocích s různými půdními typy (Jones, 1998).

Typ půdy	Koncentrace organických kyselin (μM)					Reference
	Octan	Mravenčan	Citronan	Jablečnan	Šťavelan	
Kořenový materiál <i>Lupinus albus</i> ^a	-	-	4700	-	-	Dinkelaker et al. (1989)
<i>Banksia</i> rhizosférní půda	-	-	70	35	< DL	Grierson (1992)
Volná půda v blízkosti <i>Banksia</i>	-	-	0,8	0,7	< DL	Grierson (1992)
Hrabanka	10	0,7	< 0,001	-	3,3	Krzysowska et al. (1996)
Půda bukového lesa ^b	14	5	0,8	1,5	2,0	Shen et al. (1996)
Kambizem šutrácká	8,5	5,0	0,8	0,7	2,4	Ström (1997)
Rendziny (vápnité půdy)	10,0	5,1	4,1	2,5	7,1	Ström (1997)
Lesní půda	-	< DL – 90	< DL – 12	118	10	Hue et al. (1986)
Obdělávaná půda	-	< DL – 8	< DL	4	5	Hue et al. (1986)
Luvizem mezobazická šedo-hnědá (ultic hapludalf)	2737	9	61	-	-	Elkhatib (1990)
Ultisol červeno-žlutá (typic hapludult)	786	579	122	-	-	Elkhatib (1990)
<i>Trifolium</i> rhizosférní půda ^a	1430	< DL	< DL	1472	< DL	Bolan (1994)
<i>Elytrigia</i> rhizosférní půda ^{a,c}	630	563	< DL – 22	< DL – 4	< DL-198	Baziramakenga et al. (1995)
Půda obsahující zbytky <i>Elytrigia</i> ^{a,c}	3151	2277	< DL -110	< DL – 26	< DL-417	Baziramakenga et al. (1995)
Výluh z humusu dubového listí	-	-	-	< DL	< DL	Pohlman a McColl (1988)
Výluh z humusu jedle douglasky	-	-	-	< DL – 68	< DL-190	Pohlman a McColl (1988)
Rozkládající se dřevo borovice žluté	-	-	-	-	550	Micales (1997)
Svrchní horizont <i>Picea abies</i>	< DL - 1829	< DL-117	160 - 370	60 – 165	-	Van Hees et al. (1996)
Podpovrchový horizont <i>Picea abies</i>	< DL	< DL	< DL - 40	< DL - 25	-	Van Hees et al. (1996)

^a Převodní faktor 4.3 použitý k přepočtu $\mu\text{mol g}^{-1}$ půdy na $\mu\text{mol cm}^{-3}$ půdního roztoku.

^b Průměrná hodnota z 6-ti odebraných vzorků hnědozemě (Dystric kambisol), na které roste měnící se vegetace.

^c Lesní půda s vysokým obsahem humusu a železa.

< DL – pod detekčním limitem

7 KOMPLEXACE KOVŮ S ORGANICKÝMI KYSELINAMI

Na základě procesu komplexace dochází v půdním prostředí k mobilizaci a absorpci živin rostlinami či mikroorganismy, detoxifikaci kovů rostlinami, rozšíření mikrobiální činnosti v rhizosféře, nebo rozpouštění minerálních složek půdy vedoucí k podzolizaci (Jones, 1998).

Při tvorbě komplexních sloučenin dochází v roztoku k reakci (1), kde centrální atom (M_i - ion kovu), váže některé částice (L_i - ligandy), x a y jsou stechiometrické koeficienty.



Komplexy obsahují pouze jeden centrální atom, ale často více ligandů. Při vstupu kovového iontu do komplexu se mění jeho vlastnosti, zejména chemická reaktivita, redoxní potenciál apod. Stabilitu vzniklých komplexů popisuje tzv. konstanta stability K .

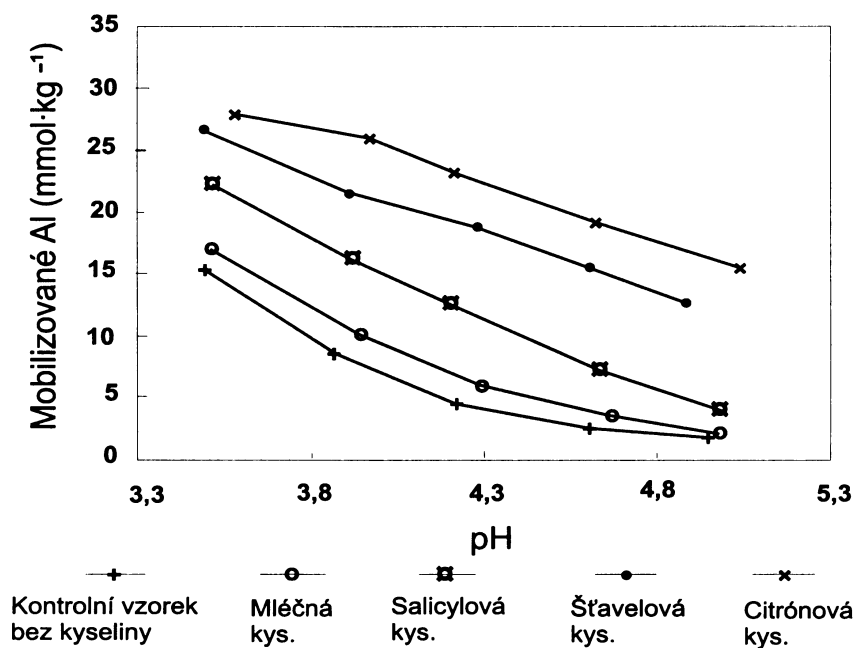
Stupeň komplexace kovu s organickou kyselinou závisí na druhu kyseliny (počet karboxylových skupin schopných komplexace), koncentraci kovu a pH. Mléčnan, mravenčan a octan mají jen jednu karboxylovou skupinu a tedy vykazují menší schopnost tvořit komplexy. Naopak jablečnan, citronan a šťavelan tvoří snadno komplexy např. s trojvaznými kationy jako je Al (Jones, 1998).

7.1 Experimentální studium interakcí prvků a minerálních fází s organickými kyselinami v půdním prostředí

Uvolňování P z půdy na základě reakcí s organickými kyselinami závisí na typu půdy, zejména mineralogickém složení, pH a koncentraci kyselin. Obecně platí, že schopnost uvolňování anorganického P probíhá sestupně v řadě citronan > šťavelan > jablečnan > octan (Jones a Darrah, 1994). Vazba anorganického P probíhá na základě komplexace hlavně v přítomnosti citronanů o koncentraci > 100 μ M a šťavelanu, jablečnanu a vinanu při koncentraci > 1 mM (Jones a Darrah, 1994).

Přítomnost organických kyselin v prostředí může také způsobovat mobilizaci Al do roztoku a jeho transport v půdě. V konečném důsledku může dojít k procesu podzolizace, tj. přesunu Al a Fe ve formě komplexů s organickými látkami půdním profilem.

Dochází tak k ochuzení svrchního půdního horizontu a naopak obohacení spodního půdního horizontu o Al a Fe. Jiuyu et al. (2006) zjistili, že množství uvolněného Al nízkomolekulárními kyselinami vzrůstá v pořadí kyselina maleinová < mléčná < salicylová < vinná < jablečná < malonová < šťavelová < citrónová a vzniklé Al-komplexy mohou být buď v roztoku nebo také vázané na vyměnitelných pozicích v půdě odkud mohou být opět snadno uvolněny do roztoku. Z Obr. 12. je zřejmé, jak ovlivňuje pH mobilizaci Al.



Obr. 12. Množství uvolněného Al z půdy při různých pH a vlivu různých nízkomolekulárních organických kyselin (Jiuyu et al., 2006).

Jauregui a Reisenauer (1982) zkoumali rozpouštění syntetického MnO_2 za přítomnosti jablečnanu a citronanu v kombinaci s oxidací a komplexací. Zjistili, že uvolňování Mn je velmi závislé na pH (při $pH > 5$ se uvolní jen malé množství Mn). Jedná se tak o téměř zanedbatelné množství v porovnání s Fe a Al.

Jones et al. (1996) se zabývali možností vyloučení Fe z minerálů ferrihydritu ($Fe_{4.5}(OH,O)_{12}$) a goethitu ($\alpha-FeO(OH)$). Podobně jako v případě oxidů Mn, je rozpouštění minerálů Fe závislé na pH - s rostoucím pH klesá schopnost mobilizace Fe.

Podle několika autorů, např. Jiuyu et al. (2006) a Jones a Darrah (1994), má kyselina šťavelová spolu s kyselinou citrónovou největší vliv na rozpouštění minerálů a mobilizaci různých prvků do půdního prostředí. Stillings et al. (1996) zkoumali rozpouštění živce při reakci s kyselinou šťavelovou. Specifický povrch plagioklasu (An_{22-76}) po provedeném experimentu byl v přítomnosti šťavelové kyseliny a pH 3 a 5 o 1 až 2 řády větší než povrch původní. Největší nárůst plochy zaznamenal bytownit (An_{76}) a andesin (An_{43}) následován oligoklasem (An_{22}). Experiment probíhal po dobu cca 230 až 800 hodin. Experiment dokázal, že zvyšování reaktivní plochy je ovlivněno zvyšující se koncentrací šťavelové kyseliny (při pH 3, 4 a 5). Autoři však připouští, že možný nárůst plochy může být také způsoben srážením sekundárních minerálů s vysokým specifickým povrchem, např. kaolinit ($Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$) a whewellit ($CaC_2O_4 \cdot H_2O$) (Stillings et al., 1996).

8 METODIKA

8.1 Pevná fáze

Jako pevná fáze byl použit popílek z Kovohutí Příbram zachycený na tkaninových filtrech po ochlazení spalin v poslední dohořivací komoře pomocí alkalické skládkové vody. Popílek byl sám o sobě dostatečně jemný, a tak nebylo potřeba jej jakýmkoli dalším způsobem upravovat. Popílek byl získán za pomoci technického ředitele Kovohutí Příbram a.s. Ing. Zdeňka Kunického. Chemismus popílku je uveden v Tab. 5. a mineralogické složení popílku je uvedeno v Tab. 6.

Tab. 5. Chemické složení popílků (Ettler et al., 2005c).

Prvek	Popílek (mg/kg)
Pb	235900 ± 11650
Cl	202950 ± 1 250
S	90415 ± 915
Na	213770 ± 975
K	22993 ± 56
Si	1559 ± 97
Al	230 ± 21
Fe	3753 ± 233
Mn	77 ± 0,4
Ca	205 ± 11
Mg	108 ± 0,3
Zn	4993 ± 93
Cu	264 ± 1
Cd	4457 ± 168
Sn	1522 ± 109
As	1382 ± 34
Sb	487 ± 59

Tab. 6. Mineralogické složení popílku (nepublikovaná data, Ettler).

Minerál	Zastoupení (%)
Caracolit ($\text{Na}_3\text{Pb}_2(\text{SO}_4)_3\text{Cl}$)	29,8
Thenardit (Na_2SO_4)	15,5
Sylvín (KCl)	3,4
KPb_2Cl_5	9,6
Lithargit (PbO)	0,3
Galenit (PbS)	1,4
Halit (NaCl)	39,9

8.2 Experimentální protokol

Při časovém loužícím experimentu bylo cílem zjistit možnou reaktivitu popílků v simulovaném půdním prostředí. Pro simulaci kyselého půdního prostředí v oblasti rhizosféry bylo použito nízkomolekulárních organických kyselin (kyselina octová – CH_3COOH , kyselina šťavelová - $\text{HO}_2\text{CCO}_2\text{H}$ a kyselina citrónová - $\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$), které se v půdách nejběžněji vyskytují (Jones, 1998).

8.2.1 Příprava roztoků

Připraveny byly tři typy loužících roztoků: 0,5 mM octan (výluh typu A - acetát), 0,5 mM šťavelan (výluh typu O - oxalát) a 0,5 mM citronan (výluh typu C - citrát) každý o celkovém objemu 2 litry. Iniciální hodnoty pH, Eh a konduktivita jednotlivých loužících roztoků jsou uvedeny v Tab. 7.

Tab. 7. Hodnoty pH, Eh a konduktivita jednotlivých loužících roztoků.

	pH	Eh (mV)	konduktivita ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
acetát	4,06	310	26,3
oxalát	3,26	333	153,2
citrát	3,45	339	109,5

Síla loužících roztoků (0,5 mM) byla zvolena na základě koncentračního rozmezí nízkomolekulárních organických kyselin v půdním roztoku z Tab. 4. (Jones, 1998).

8.2.2 Laboratorní experiment

Loužící experiment byl proveden v HDPE lahvičkách (P-Lab, CZ) o objemu 50 ml. Do každé lahvičky byla odměřena navážka pevné fáze (5 g) a loužící činidlo (50 ml), tak aby byl zachován poměr roztok/pevná fáze (L/S) 10. Pro každé loužící činidlo bylo provedeno měření v sedmi časových intervalech 0,5, 1, 2, 12, 24, 48 a 168 hodin. Pro každý časový horizont byly použity dvě repliky a slepý vzorek, tj. celkem 63 lahviček. Loužení probíhalo na třepačce typu LT 2 (60 rpm). Během třepání byly lahvičky obaleny v alobalu, aby nedošlo fotooxidaci organických kyselin. Po uběhnutí daných časových intervalů, byly lahvičky vloženy do centrifugy (Janetzki, typ K23) a roztok byl odstředěn při rychlosti otáček min. 1500/min. Poté byly lahvičky otevřeny a roztok byl přefiltrován přes membránový filtr Millipore® 0,1 µm, který zamezí průniku případných koloidů Fe a Al, které by se v roztoku mohly vyskytovat. Okamžitě po přefiltrování byly ve výluhách změřeny základní fyzikálně-chemické parametry (pH, Eh, konduktivita a teplota). Získané výluhy byly poté převedeny do čistých HDPE lahviček o objemu 50 ml a připraveny pro další zpracování.

Výluhy bylo dále nutné rozdělit a zředit podle požadavků pro jednotlivá měření. 20 ml neředěného výluhu bylo použito na změření alkalinity. Pro měření na FAAS, ICP-MS a ICP-OES byl výluh ředěn do 2% HNO₃ (Merck, SRN) a pro měření na HPLC bylo nutné výluh naředit do deionizované vody. Veškeré ředění získaných výluhů probíhalo v 10 ml vialkách pomocí přesných automatických pipet (Finnpipette®).

8.3 Analýza výluhů

8.3.1 Analýza fyzikálně-chemických parametrů

Fyzikálně-chemické parametry výluhů byly změřeny okamžitě po přefiltrování roztoků. pH bylo měřeno pomocí digitálního pH-metru Handylab 1 (firmy Schott-Geräte, SRN) s kombinovanou elektrodou Schott L 7137 A a s integrovanou teplotní sondou. Přístroj byl kalibrován vůči standardům Schott (pH 4,01 a 7,00). Hodnoty pH byly měřeny s přesností ± 0,1. Současně probíhalo měření teploty s přesností ± 0,1 °C.

Měření redoxního potenciálu (Eh) bylo měřeno pomocí digitálního pH-metru Handylab 1 (Schott-Geräte, SRN) vybaveného platinovou redox elektrodou Schott PT 737 A (Pt-Ag/AgCl). Přístroj byl kalibrován standardním roztokem o hodnotě 220 mV (Mettler-Toledo, Švýcarsko). Výrobce udává přesnost měření ± 0,5 mV.

Měření vodivosti (konduktivity κ) a teploty bylo prováděno pomocí konduktometru Handylab LF 1 (Schott-Geräte, SRN) s vodivostní měřící celou LF 513 T a teplotním čidlem. Přístroj byl kalibrován standardním roztokem Schott o známé vodivosti 1,41 mS/cm (při 25 °C). Přesnost měření je daná výrobcem na ± 0,001 mS/cm.

8.3.2 Alkalinita

Alkalinita (kyselinová neutralizační kapacita, $KNK_{4,5}$) vyjadřuje množství odměrného roztoku kyseliny nutné k „neutralizaci“ výluhu do koncového bodu titrace při pH 4,5 a udává koncentraci všech látek schopných „neutralizace“. Je definována jako suma bází, v našem případě zejména karbonátových forem, které jsou titrovatelné kyselinou.

Alkalinita byla měřena pomocí titrace 0,05 M HCl na automatickém titrátoru Schott TitroLine Easy. Při měření alkalinity bylo použito 20 ml přefiltrovaného a neředěného výluhu. Spotřeba kyseliny (ml) odpovídala počtu ekvivalentů forem nekonzervativních iontů (např. HCO_3^- , CO_3^{2-}) a disociovaných kyselin (octová, šřavelová a citrónová).

8.3.3 Anionty

Stanovení síranů (SO_4^{2-}) jako celkové síry bylo provedeno na přístroji ICP-OES (Thermo IRIS Intrepid II XSP) v Geologickém ústavu AVČR v Praze Suchdole. Operátorem byl RNDr. Jan Rohovec, PhD.

Ostatní anionty byly změřeny pomocí kapalinové chromatografie (Dionex ICS-2000) na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK. Zde byl operátorem RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

8.3.4 Hlavní kationy a stopové prvky

Koncentrace vybraných kationů a stopových prvků (K, Na, Ca, Cu, Mg, Mn, Fe, Pb, Zn a Si) byly stanoveny na plamenném atomovém absorpčním spektrofotometru (FAAS, Varian SpectraAA 200 HT). Měření bylo provedeno za standardních analytických podmínek v Laboratořích geologických ústavů PřF UK za asistence RNDr. Ondřeje Šebka. Pro měření na FAAS bylo nutno připravit standardní roztoky pro všechny tři matrice - organické kyseliny. Při přípravě těchto roztoků byl použit standard Merck IV (Merck, SRN), roztok Si a 2% HNO_3 (Merck, SRN).

Koncentrace dalších kationů a stopových prvků (As, Sb, Al, Co, Ni, Cd, Cr) byly stanoveny pomocí hmotového spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS), VG Elemental PlasmaQuad 3 (UK) na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK (operátor Doc. RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.)

8.3.5 Termodynamické modelování

Pro termodynamické modelování a zjištění speciace kovů a saturačního indexu ve výluzích byl použit geochemický program PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1991). Pro modelové výpočty byla použita databáze MINTEQ.dat odvozená ze speciálního programu MINTEQA2 (Allison et al., 1991).

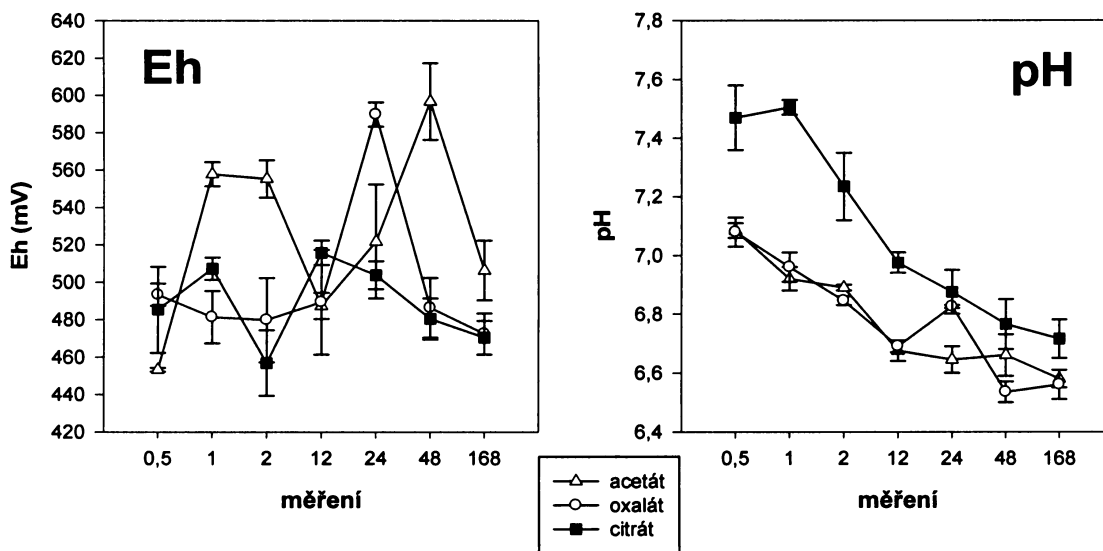
9 VÝSLEDKY

9.1 Fyzikálně-chemické parametry

9.1.1 Změny pH a Eh během loužení

Začátek experimentu je charakterizován vysokým nárůstem pH oproti původním hodnotám pH u jednotlivých organických kyseliny. Podle Tab. 7. je zvýšeno pH u kyseliny octové o 3 stupně pH, u kyseliny šťavelové o 3,8 stupně pH a u kyseliny citrónové dokonce o 4 stupně pH. Tento prudký nárůst pH na začátku loužení je zřejmě způsoben rychlým uvolňováním jednotlivých sloučenin z pevné fáze do roztoku. Během dalšího loužení popítku pH rovnoměrně klesá v případě všech tří použitých kyselin. Vysvětlit si to pravděpodobně lze neustálým uvolňováním H^+ do roztoku při reakci kyseliny s pevnou látkou. V případě kyseliny šťavelové a octové je vývoj pH během loužení téměř identický. Jen na konci měření je patrná odchylka v případě kyseliny šťavelové, kdy po 24-hodinovém loužení mírně pH vzroste. Důvodem může být náhlá spotřeba H^+ při srážecí reakci. Při loužení pevné látky kyselinou citrónovou začíná pH na vyšší hodnotě než u ostatních dvou kyselin. Zde zůstává po celou dobu loužení. Důvodem by mohla být větší iontová síla kyseliny. Na Obr. 13. lze vidět podrobný vývoj pH při jednotlivých měřeních.

Hodnoty Eh jsou v případě všech tří kyselin velmi variabilní. U kyseliny citrónové jsou patrné nejmenší výkyvy, naopak u kyseliny octové jsou výkyvy největší. Rozmezí naměřených hodnot kolísá od 450 mV do 600 mV. Změny ve vývoji Eh jsou zobrazeny na Obr. 13.



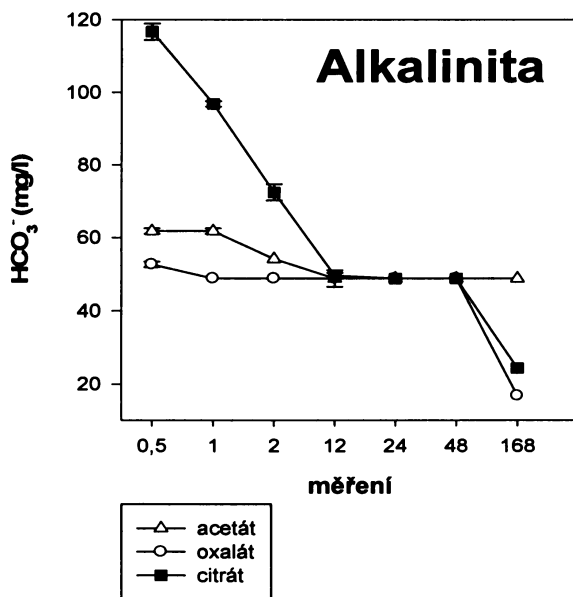
Obr. 13. Změny pH a Eh při loužícím experimentu (výluhy typu A, O a C).

9.1.2 Konduktivita a teplota

Specifická konduktivita byla měřena při experimentu u všech tří kyselin. Ve všech třech případech dosahovala podobných hodnot v rozmezí od 43,65 mS/cm do 48,95 mS/cm. Tyto vysoké hodnoty ukazují na vysoké množství rozpuštěných solí v roztoku. Experiment probíhal při teplotě 22 ± 3 °C.

9.1.3 Alkalinita

Na Obr. 14. je zobrazen vývoj alkalinity (kyselinové neutralizační kapacity, $KNK_{4,5}$) během loužícího experimentu. Hodnoty po 12, 24 a 48 hod experimentu mají stejnou hodnotu v případě všech kyselin. Mírně se liší v posledním měřeném čase. Naopak na začátku se hodnoty značně odlišují. U kyseliny citrónové (116,7 mg HCO_3^-/l) se po 0,5 hod experimentu jedná o více než dvojnásobnou hodnotu oproti hodnotě kyseliny šťavelové (52,63 mg HCO_3^-/l) a o něco menší rozdíl je v případě kyseliny octové (61,78 mg HCO_3^-/l). Pokles koncentrace HCO_3^- v roztoku může být způsoben srážením pevných karbonátů (viz kap. 9.3.2).



Obr. 14. Změny alkalinity při loužícím experimentu (výluhy typu A, O a C).

Naměřené fyzikálně-chemické parametry pro všechny tři kyseliny jsou podrobně uvedeny v příloze I.

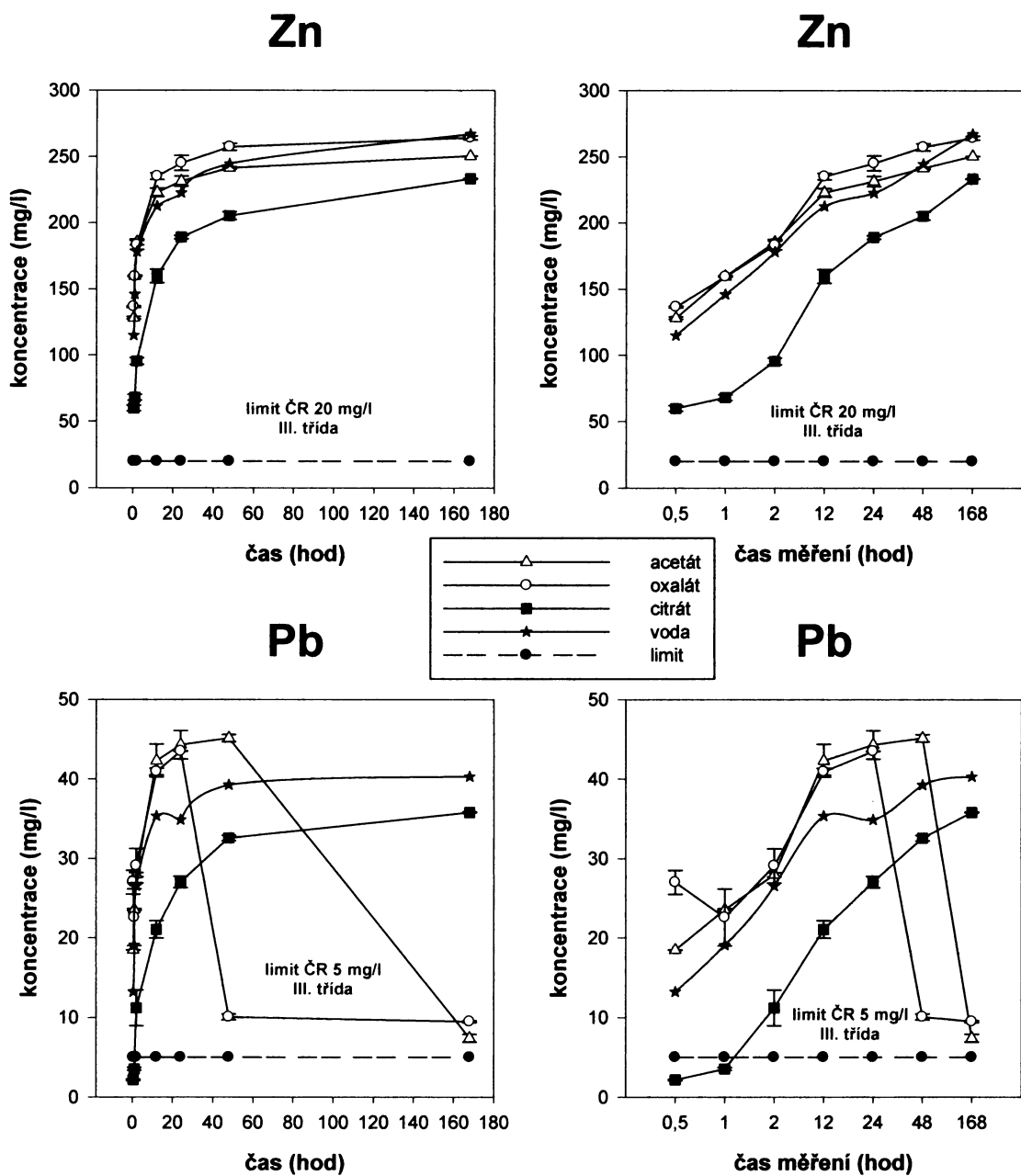
9.2 Uvolňování prvků do výluhu

Zinek

Na Obr. 15. je zobrazen podrobný průběh loužení Zn z popílku do kyseliny octové, šťavelové a citrónové. Vývoj všech křivek je velmi podobný. Do 48 hod loužení je nárůst Zn v roztoku poměrně vysoký. Hodnoty po 48 hodinách dosahují v jednotlivých kyselinách průměrně 235 mg/l Zn (acetát - 241,3 mg/l Zn, oxalát - 257,3 mg/l Zn, citrát - 205,2 mg/l Zn). Po 48 hod pak množství Zn v roztoku už jen pomalu roste. Nejstrmější křivka byla pozorována u kyseliny citrónové, která začíná na nejnižších hodnotách (60,0 mg/l Zn) a končí na hodnotě blížíící se hodnotám ostatních dvou kyselin (acetát - 250,4 mg/l Zn, oxalát - 264,3 mg/l Zn a citrát - 233,2 mg/l Zn) Vývoj koncentrace Zn v roztocích kyseliny octové a šťavelové si je velmi podobný v naměřených hodnotách, naopak kyselina citrónová uvolňuje do roztoku významně menší množství Zn.

Olovo

Olovo vykazuje nejvariabilnější chování při uvolňování do jednotlivých typů výluhů. Naměřené koncentrace Pb v kyselině citrónové jsou ze všech kyselin nejnižší a až po 48 hod loužení nabývají vyšších hodnot (48 hod - 32,6 mg/l Pb, 168 hod - 35,8 mg/l Pb) než je tomu v případě ostatních dvou kyselin. Množství rozpuštěného Pb navíc s časovou osou stále roste. To naopak nebylo pozorováno u kyselině šťavelové a octové. Zlomovým okamžikem pro kyselinu šťavelovou je 24 hod a pro kyselinu octovou 48 hod loužení, kdy nastává prudký pokles koncentrací Pb. Pro kyselinu octovou je pokles koncentrace z hodnoty 45,2 na 7,6 mg/l Pb a pro kyselinu šťavelovou z hodnoty 43,5 na 10,1 mg/l Pb. Na Obr. 15. je zobrazen graf znázorňující rozpouštění Pb v jednotlivých kyselinách, deionizované vodě (Slavíková, 2005) a limity vyluhovatelnosti pro ČR (Vyhláška MŽP č. 383/2001 Sb.)



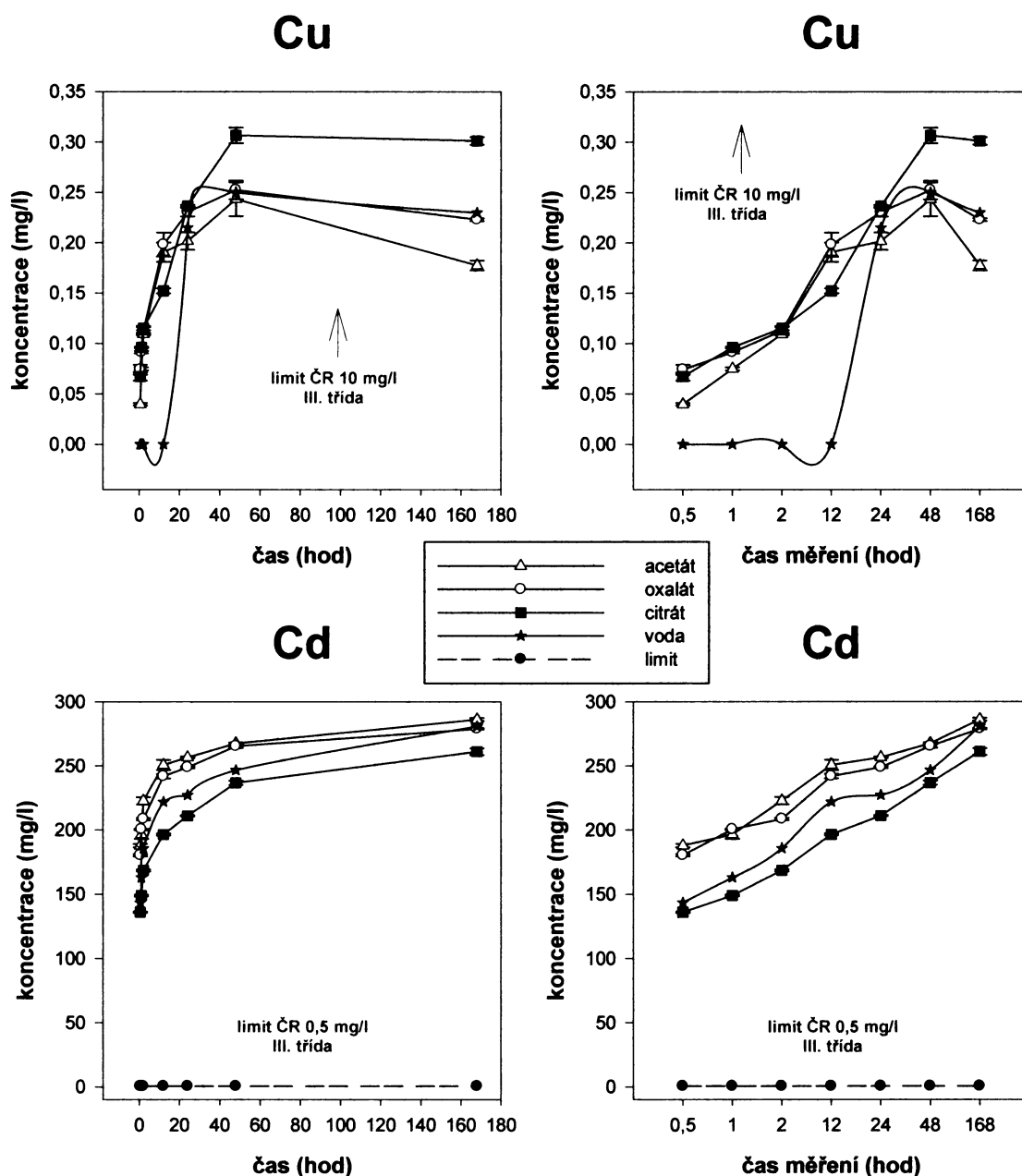
Obr. 15. Vývoj koncentrace kationů (Zn, Pb) ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

Měď

V případě uvolňování Cu do roztoku během loužení je podobný vývoj u všech tří kyselin. Tento trend trvá až do 48 hod loužení (acetát – 0,2 mg/l Cu, oxalát – 0,3 mg/l Cu a citrát – 0,3 mg/l Cu). Poté dochází ke stabilizaci loužících křivek a mírnému poklesu Cu ve výluzích. U kyseliny octové je pokles koncentrace Cu nejvýraznější, u kyseliny šťavelové je méně výrazný a u kyseliny citrónové dochází jen k mírnému úbytku rozpuštěné Cu (Obr. 16.).

Kadmium

Kadmium má velmi podobný vývoj jako Zn (maxima okolo 280 mg/l). Nejvyšší nárůst rozpuštěného Cd je do 24 hod (acetát – 256,6 mg/l Cd, oxalát – 248,8 mg/l Cd a citrát – 211,1 mg/l Cd), popřípadě do 48 hod experimentu. Poté dochází ke stabilizaci loužících křivek a naměřené hodnoty se jen pomalu zvyšují. Nejméně Cd je rozpuštěno v kyselině citrónové. Naopak podobné hodnoty jsou pro kyselinu octovou a kyselinu šťavelovou. Při srovnání se Zn lze také říci, že strmost křivek je patrně větší v případě Cd než u Zn. Vývoj rozpouštění Cd během loužení je zobrazen na Obr. 16.



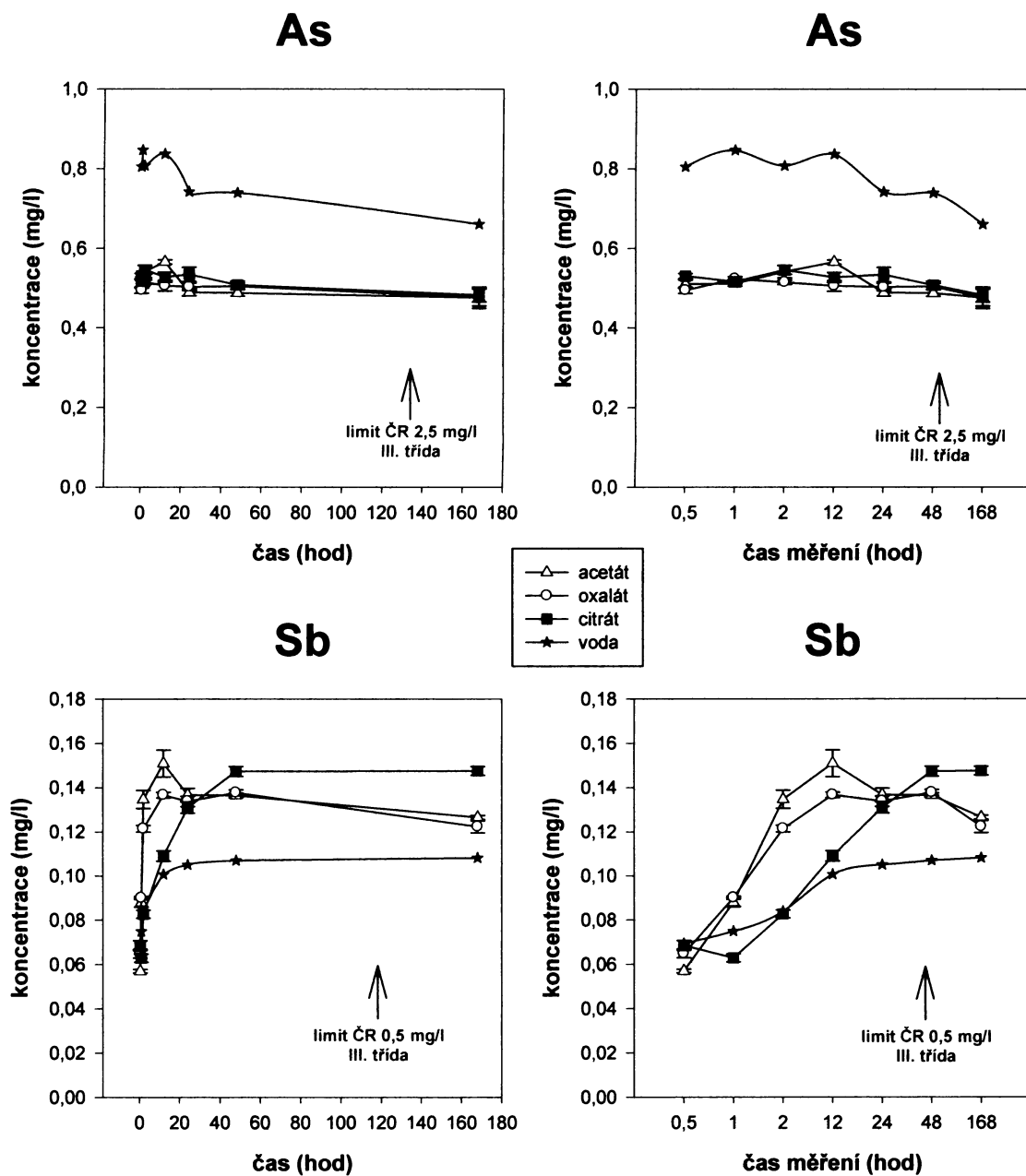
Obr. 16. Vývoj koncentrace kationů (Cu, Cd) ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

Arsen

Na Obr. 17. je znázorněn vývoj uvolňování As do výluhu. Všechny tři křivky kyselin na grafu mají s malými odchylkami stejný průběh. Naměřené hodnoty se po celou dobu měření pohybují v rozmezí hodnot 0,6 mg/l As až 0,5 mg/l As. Od 24 hod je pak patrná mírná tendence snižování rozpuštěného As v loužícím roztoku.

Antimon

Na rozdíl od As jsou křivky znázorňující průběh rozpouštění Sb v loužících roztocích během experimentu značně odlišné. Opakovaně se podobá křivka kyseliny šťavelové a octové, ale kyselina octová dosahuje vyšších maxim po 12 hod loužení (acetát – 0,2 mg/l Sb, oxalát – 0,1 mg/l Sb). Poté nastává významnější pokles až po 48 hod měření. V případě kyseliny citrónové začíná nárůst rozpuštěného Sb až po hodinovém loužení a postupně stoupá až do 48 hod (0,1 mg/l Sb), kdy pak stagnuje až do konce měření. Vše je zobrazeno na Obr. 17.



Obr. 17. Vývoj koncentrace kationů (As, Sb) ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

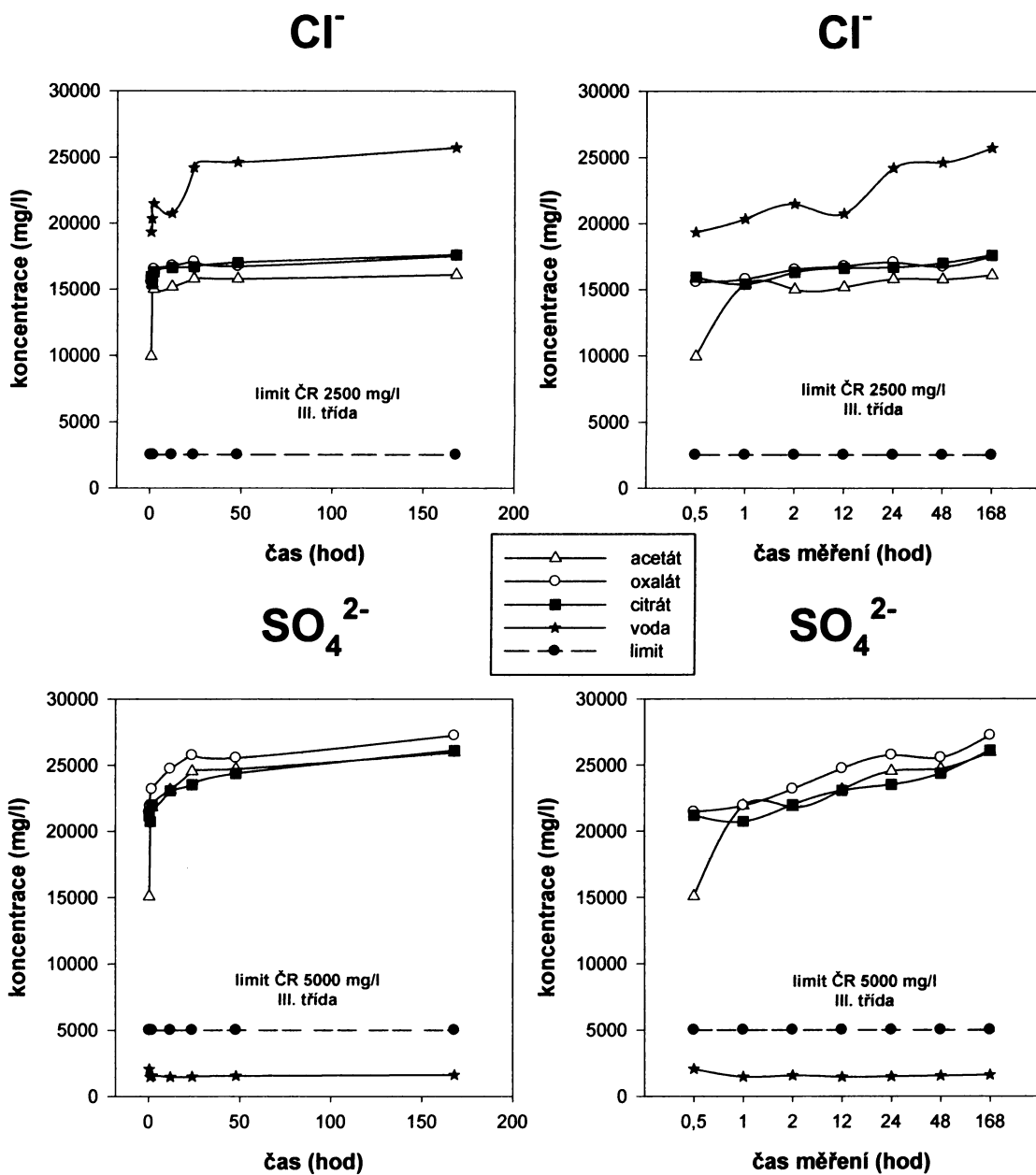
Chloridy

Vyjma kyseliny octové, která jediná začíná po 0,5 hodinovém trvání experimentu na hodnotě 9955 mg Cl⁻/l, je koncentrace Cl⁻ v roztoku podobná u všech tří kyselin (15000 až 17000 mg Cl⁻/l). S rostoucím časem mírně roste koncentrace Cl⁻ v roztoku. Naopak křivka, která znázorňuje rozpouštění popílku v deionizované vodě, je více variabilní a s rostoucím časem zřetelněji stoupá. Kromě křivky deionizované vody, ve které byly rozpouštěny stejné popílky (Slavíková, 2005), jsou na Obr. 18. také

zobrazeny limity vyluhovatelnosti pro ČR pro Cl^- a SO_4^{2-} (Zákon č. 185/2001 Sb. a vyhláška MŽP č. 383/2001 Sb.)

Sírany

Sírany mají při loužícím experimentu podobně jako chloridy stejnou tendenci mírného růstu, nicméně hodnoty koncentrací SO_4^{2-} v roztoku jsou podstatně vyšší. Při loužení popílků v deionizované vodě nebylo dosaženo tak vysokých koncentrací jako při loužení v kyselinách, ale limity III. třídy vyluhovatelnosti SO_4^{2-} byly překročeny pro všechny typy kyselinových výluhů (Obr. 18.).



Obr. 18. Vývoj koncentrace chloridů a síranů ve výluhu během experimentu (výluhy typu A, O a C). Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

9.3 Termodynamické modelování

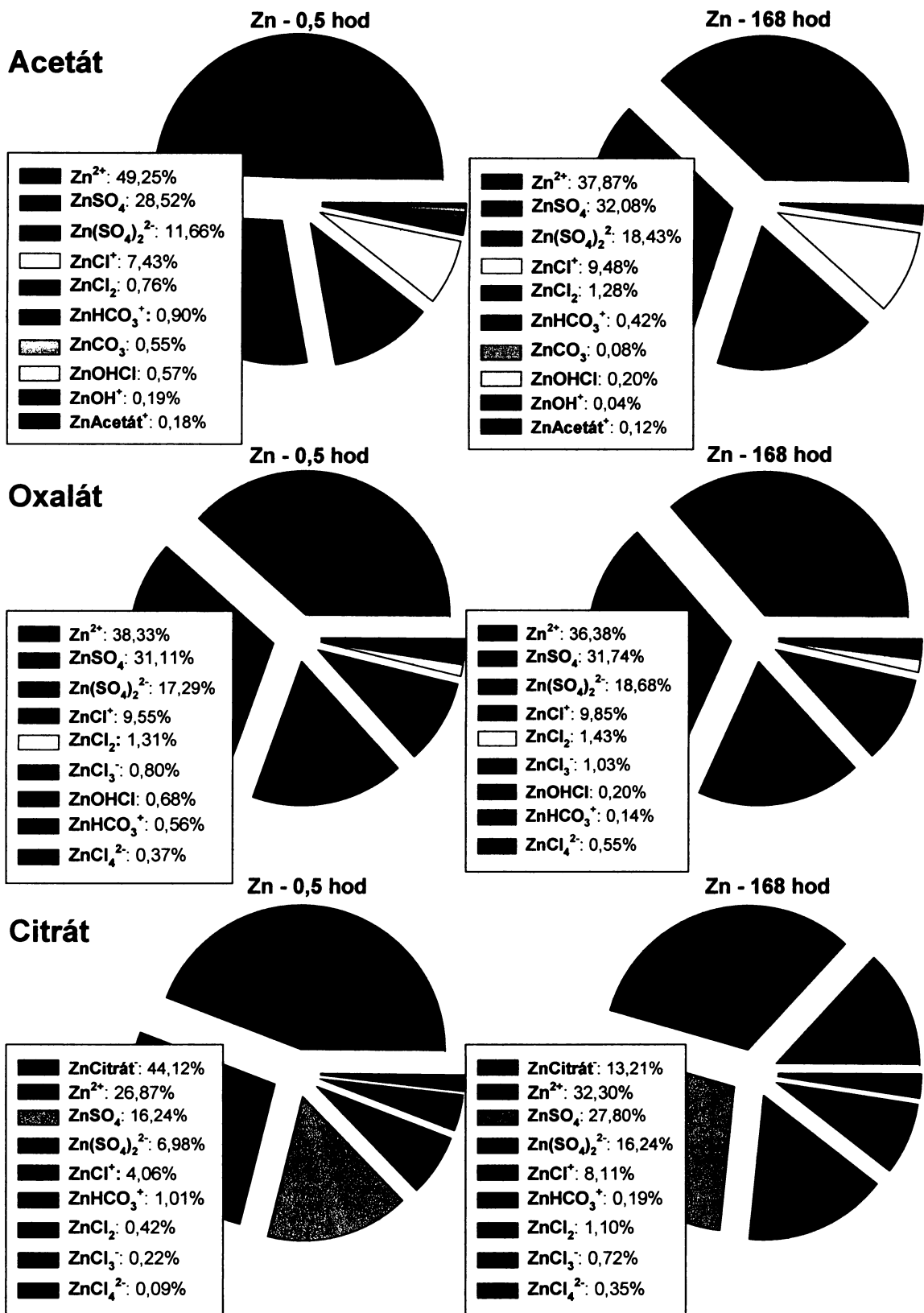
9.3.1 Speciace prvků v roztoku

Zinek

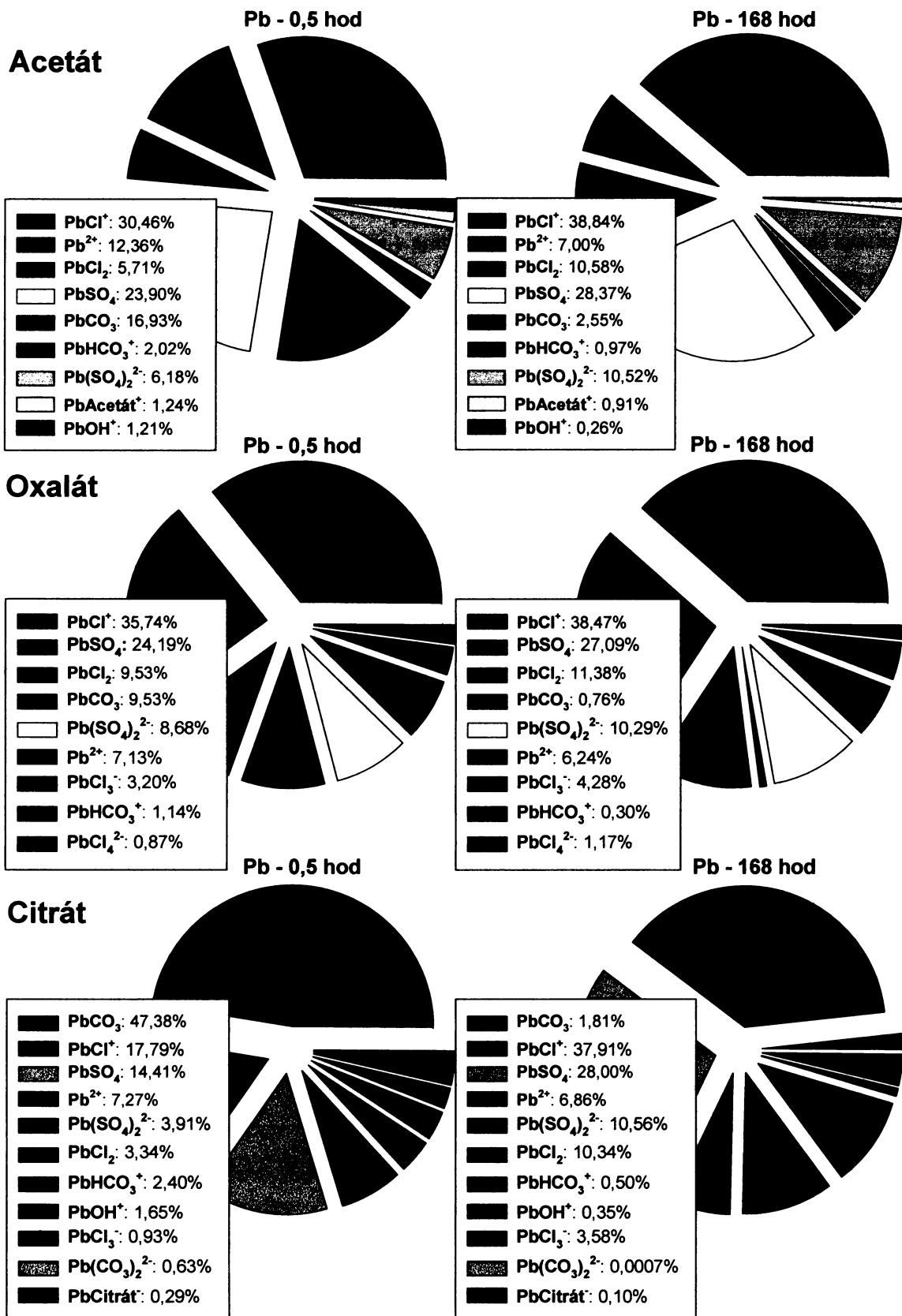
Ve vyluzích kyseliny octové a kyseliny šťavelové jsou podobně zastoupeny nejhojnější formy výskytu Zn. Patří mezi ně volná iontová forma Zn^{2+} , síranové komplexy ($ZnSO_4(aq)$, $Zn(SO_4)_2^{2-}$) a chloridové komplexy ($ZnCl^+$, $ZnCl_2(aq)$). K méně častým formám pak patří např. uhličitanové, hydrogenuhličitanové nebo acetátové komplexy či ZnAcetát⁺. Míra zastoupení komplexů kovů se šťavelany nebyla stanovena neboť disociační konstanty pro tento systém nejsou známy a tedy nejsou přítomny v databázi PHREEQC-2. Na rozdíl od kyseliny octové a šťavelové je ve vyluzích kyseliny citrónové nejvíce zastoupen komplex ZnCitrát⁻ (0,5 hod – 44,1% Zn, 168 hod – 13,2% Zn). Poté jsou ve vyluzích zastoupeny obdobné komplexy Zn jako ve výše zmíněných dvou kyselinách. Na Obr. 19. jsou uvedené koncentrace jednotlivých komplexů po 0,5 hod a 168 hod loužení ve všech třech kyselinách. Z jednotlivých grafů je zřejmé, že během loužení u všech tří kyselin dochází k nárůstu pouze chloridových a síranových komplexů a jen v případě vyluhu kyseliny citrónové také k nárůstu volné iontové formy Zn^{2+} . Nejvýraznějším pokles koncentrace během loužení je pak u citrátového komplexu (ZnCitrát⁻: 0,5 hod – 44,1%, 168 hod – 13,2%).

Olovo

Komplexy Pb ve vyluzích všech tří kyselin mají nejvíce variabilní zastoupení. Vysoké je zejména zastoupení chloridových komplexů ($PbCl^+$, $PbCl_2(aq)$ a $PbCl_3^-$). V průměru dosahují u acetátového vyluhu 42,8%, u oxalového vyluhu 51,3% a u citrátového vyluhu 37,0% z celkové speciace Pb. Vysoké zastoupení vykazují také síranové komplexy ($PbSO_4(aq)$ a $Pb(SO_4)_2^{2-}$), jejichž koncentrace se spolu s chloridovými komplexy v průběhu loužení zvyšuje. Jejich průměrné procentuelní zastoupení ve vyluzích se pohybuje od 28 až do 41% (acetát – 34,5%, oxalát – 40,8%, citrát – 28,4%). Ve vyluhu kyseliny citrónové je po 0,5 hod loužení nejvíce obsaženo $PbCO_3(aq)$ (47,4%). Koncentrace uhličitanů ale v průběhu loužení značně klesají (po 168 hod loužení je koncentrace $PbCO_3(aq)$ v citrátu pouze 1,8%) Kromě uhličitanů a hydrogenuhličitanů se ve všech třech vyluzích vyskytuje i volná iontová forma Pb^{2+} . V případě acetátu můžeme mluvit ještě o $PbAcetát^+$ a $PbOH^+$. U citrátového vyluhu patří mezi významnější komplexy Pb také $PbOH^+$ a $PbCitrát^-$. Nejvýraznější změny ve složení vyluhu během 168 hod experimentu lze pozorovat u citrátového vyluhu. Výrazný pokles uhličitanů a hydrogenuhličitanů je kompenzován velkým nárůstem síranových a chloridových komplexů. Naopak koncentrace volné iontové formy Pb^{2+} , $PbOH^+$ a $PbCitrát^-$ se během loužení příliš nemění.



Obr. 19. Specie jednotlivých kontaminantů Zn ve výlučích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.



Obr. 20. Speciace jednotlivých kontaminantů Pb ve výlužích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.

Měď

Absolutně převažující specií Cu je v případě výluhu kyseliny octové volná iontová forma Cu^{2+} . Po 0,5 hod loužení je podíl Cu^{2+} v roztoku roven 60,7% a dále se v průběhu loužení ještě zvýší na 71,1%. Další významnější složkou octového výluhu jsou CuSO_4 , CuCl^+ , CuCO_3 a Cu(OH)_2 , které však oproti Cu^{2+} dosahují jen mírně zvýšené koncentrace. Podobně jako u Pb se v průběhu loužení zvyšují koncentrace síranových a chloridových komplexů a naopak klesají koncentrace CuCO_3 a Cu(OH)_2 . Velmi malé je zastoupení CuAcetát^+ , jež se v průběhu experimentu téměř nemění. V případě kyseliny šťavelové je také nejhojnější volná iontová forma Cu^{2+} (0,5 hod – 60,4% Cu, 168 hod – 71,6% Cu). Kromě $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$ (průměrně 6,3% Cu) patří k dalším významným formám ve výluhu $\text{CuSO}_4(\text{aq})$ (průměrně 17,9% Cu), $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ a chloridové komplexy CuCl^+ a $\text{CuCl}_2(\text{aq})$. I zde v případě výluhu kyseliny šťavelové je u probíhajícího experimentu výrazný pokles koncentrace uhličitanového komplexu a Cu(OH)_2 . Na rozdíl od dvou výše zmíněných kyselin je procentuálně nejvýznamnější skupinou v případě loužení kyselinou citrónovou ve výluhu komplex CuCitrát^- . Jeho zastoupení je po 0,5 hod loužení 74,2% a po 168 hod 60,1% z celkové speciace Cu. K dalším významným komplexům patří podobně jako u kyseliny šťavelové $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$, volná iontová forma Cu^{2+} , $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ a $\text{CuSO}_4(\text{aq})$. Výrazný je u výluhu kyseliny citrónové nárůst koncentrace volné iontové formy Cu^{2+} během experimentu (o více než 20%). Podobně jako u oxalového výluhu značně klesají v průběhu loužení koncentrace $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ a $\text{Cu(OH)}_2(\text{aq})$. Méně výrazněji naopak rostou koncentrace síranových a chloridových komplexů. Méně zastoupené formy jsou spolu s těmi nejvýznamnějšími zobrazeny na Obr. 21.

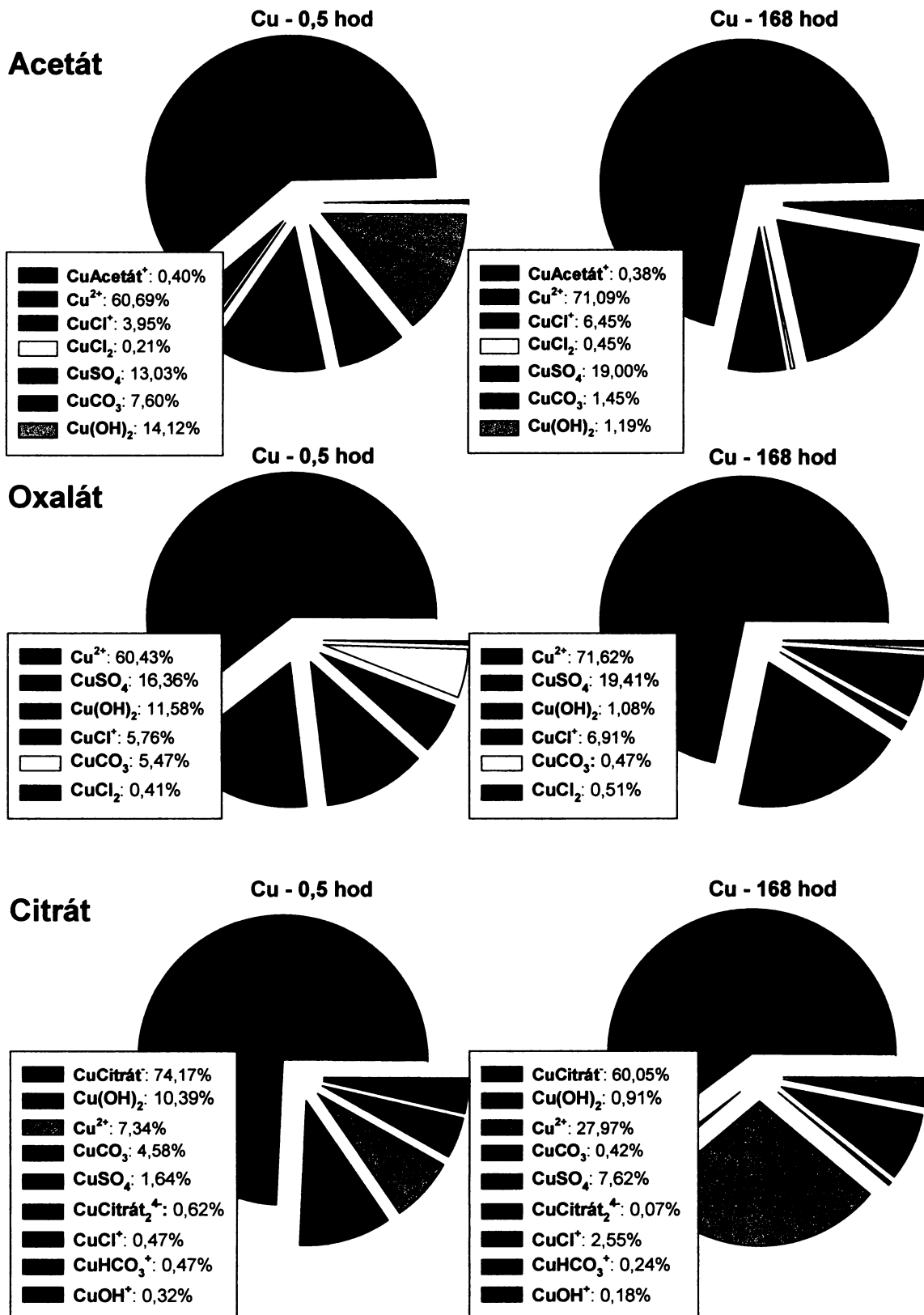
Kadmium

Ve všech třech kyselinách je Cd vázáno převážně na chloridové komplexy (CdCl^+ , $\text{CdCl}_2(\text{aq})$ a CdCl_3^-). V kyselině octové se takto po 0,5 hod loužení váže 76,2% Cd, v kyselině šťavelové 89,1% Cd a v kyselině citrónové 73,7% z celkové speciace Cd. Na konci experimentu po 168 hod loužení se vazba do těchto komplexů zvýší (acetát – 84,2% Cd, oxalát – 90,2% Cd, citrát – 83,9% Cd). Kromě chloridů jsou také významné síranové komplexy ($\text{CdSO}_4(\text{aq})$, $\text{Cd(SO}_4)_2^{2-}$). V případě kyseliny octové se jedná v průměru o 12,8% Cd, u kyseliny šťavelové o 6,8% a u kyseliny citrónové o 12,8% Cd. Volná iontová forma Cd^{2+} se v loužících roztocích vyskytuje v jednotkách %. Pod jedno procento se v loužících roztocích vyskytuje další formy, např. CdHCO_3^+ u kyseliny citrónové a šťavelové. U kyseliny octové se v roztoku kromě CdHCO_3^+ vyskytuje i CdAcetát^+ , $\text{CdCO}_3(\text{aq})$ a $\text{CdOHCl}(\text{aq})$. Významný obsah během loužení v kyselině citrónové má komplex CdCitrát^- (3,1% Cd po 0,5 hod loužení). Na Obr. 22 je podrobně zobrazeno zastoupení jednotlivých forem Cd ve všech třech kyselinách po 0,5 hod a 168 hod loužení. Z těchto grafů vyplývají jen malé odchylky v koncentracích jednotlivých specií Cd během experimentu (0,5 – 168 hod) v jednotlivých výluzích. O výraznějších změnách můžeme mluvit jen v případě výluhu kyseliny octové a citrónové, kde se mírně mění

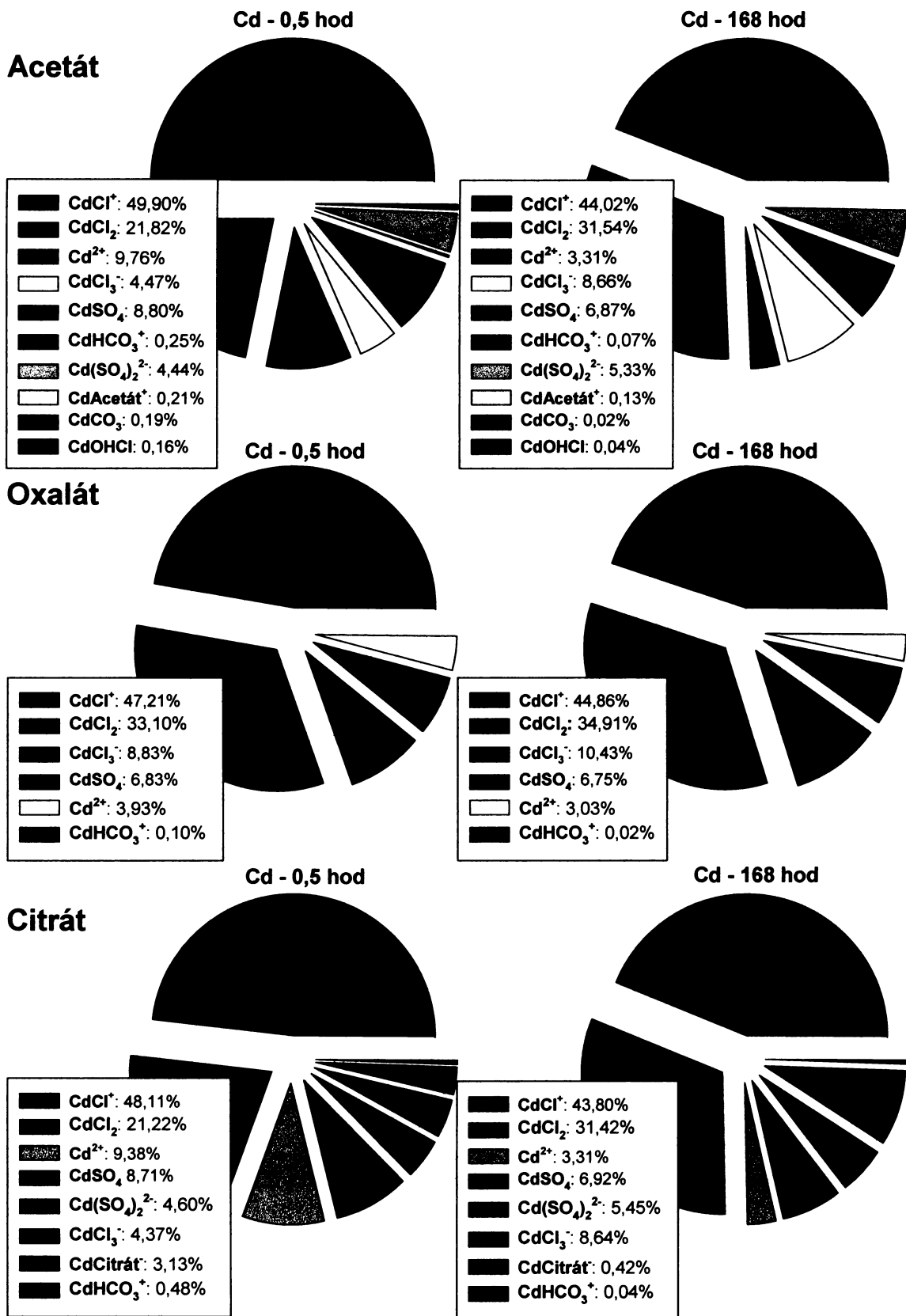
koncentrace CdCl_2 , Cd^{2+} , případně CdCl_3^- . Kadmium tedy vykazuje ze všech měřených prvků nejnižší variabilitu specii během experimentu.

Arsen a antimon

Arsen se vyskytuje ve všech třech kyselinách ve dvou hlavních formách jako HAsO_4^{2-} a H_2AsO_4^- v závislosti na pH roztoku. Procentuálně nejvíce se na začátku loužícího experimentu v roztocích vyskytuje ve formě HAsO_4^{2-} (acetát – 82,8%, oxalát – 81,6%, citrát – 92,1%). Na konci experimentu po 168 hod loužení se množství HAsO_4^{2-} snižuje (acetát – 56,6%, oxalát – 54,9%, citrát – 64,1%) na úkor H_2AsO_4^- , jehož koncentrace postupem času roste. Antimon se v roztocích vyskytuje převážně jako Sb(OH)_6^- .



Obr. 21. Speciace jednotlivých kontaminantů Cu ve výlučích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.



Obr. 22. Speciace jednotlivých kontaminantů Cd ve výlučích kyseliny octové, šťavelové a citrónové po 0,5 hodině a 168 hodinách loužení vypočítané pomocí PHREEQC-2.

9.3.2 Saturační indexy vybraných fází

Saturační indexy vybraných minerálních fází vypočítané pomocí programu PHREEQC-2 jsou zobrazeny na Obr. 24. a Obr. 25. Vypočítané hodnoty saturačních indexů se u všech tří výluhů (acetát, oxalát a citrát) liší hlavně po 24, 48 a 168 hod měření. K oblasti, kdy ve výluhu probíhá rovnovážná chemická reakce ($-0,5 < SI < 0,5$), se na konci měření blíží výluh acetátu a oxalátu vzhledem k cerusitu ($PbCO_3$), hydrocerusitu ($Pb(CO_3)_2(OH)_2$), fosgenitu ($PbCl_2 \cdot PbCO_3$), anglesitu ($PbSO_4$), laurionitu ($Pb(OH)Cl$) a lanarkitu ($PbO \cdot PbSO_4$). Naměřené hodnoty saturačních indexů se pohybují stále v kladných hodnotách a od začátku měření klesají. V případě výluhu citrátu se k oblasti chemické rovnováhy blíží stejné minerální fáze jen v jiných částech měření převážně pak na začátku. Křivky saturačních indexů mají v tomto případě tvar hyperboly (fosgenit - $PbCl_2 \cdot PbCO_3$, anglesit - $PbSO_4$, laurionit - $Pb(OH)Cl$ a lanarkit - $PbO \cdot PbSO_4$). Všechny tři výluhy jsou nenasycené vzhledem ke cotunnitu ($PbCl_2$), lithargitu (PbO) a smithsonitu ($ZnCO_3$). V případě otavitu ($CdCO_3$) a Cu-ferritu ($CuFe_2O_4$ a $CuFeO_2$) saturační index klesá z vysoce kladných hodnot a stabilizuje se ve stavu přesycení. Přesné hodnoty saturačních indexů vypočítaných pomocí programu PHREEQC-2 jsou uvedeny v příloze II.

Abychom zjistili, zda se ve výluzích může vysrážet také šřavelan či octan olovnatý, bylo potřeba jednotlivé hodnoty saturačních indexů vypočítat. Produkt rozpustnosti K_{sp} pro šřavelan olovnatý (PbC_2O_4) byl získán ze článku Davidson et al. (2004) a hodnota K_{sp} pro octan olovnatý ($Pb(C_2H_3O_2)_2$) byla získána z knihy Lange's Handbook of chemistry (Speight, 2005).

$$K_{sp}(PbC_2O_4) = 8,51 \cdot 10^{-10}$$

$$K_{sp}(Pb(C_2H_3O_2)_2) = 1,8 \cdot 10^{-3}$$

Podle naměřeného množství Pb ve výluzích kyseliny octové a šřavelové, byly podle vzorce (2) vypočteny hodnoty iontových aktivitních produktů (IAP).

$$IAP = \frac{(A)^x \times (B)^y}{A_x B_y} \quad (2)$$

Jelikož je aktivita pevných látek rovna jedné ($A_x B_y = 1$), lze vzorec ještě upravit do podoby (3).

$$IAP = (A)^x \times (B)^y \quad (3)$$

Výpočet saturačního indexu pak byl vypočten podle vztahu (4).

$$SI = \log\left(\frac{IAP}{K_{sp}}\right) \quad (4)$$

V Tab. 8. a 9. jsou zaneseny naměřené hodnoty koncentrací Pb v mmol/l pro dvě sady vzorků (A, B), koncentrace kyselin v mmol/l a vypočítané hodnoty iontových aktivitních produktů a saturačních indexů podle výše zmíněných vzorců (3, 4).

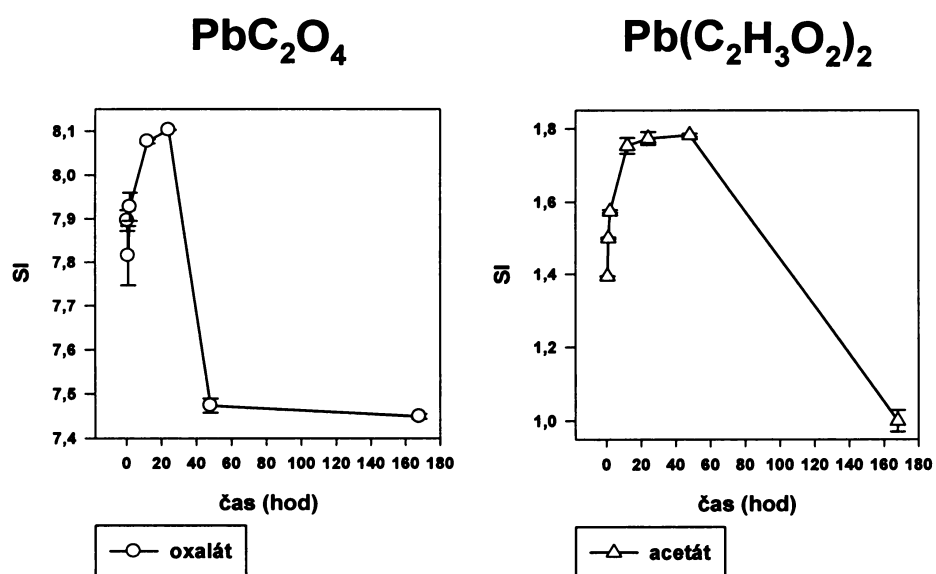
Tab. 8. Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu šřavelanu olovnatého (PbC_2O_4).

čas	šřavelan Pb (mmol/l)		kyselina mmol/l	IAP	IAP	K_{sp}	SI	SI	SI	SI
	A	B		A	B		A	B	(mean)	(SD)
0,5	0,127	0,141	0,5	0,063	0,071	8,51E-10	7,872	7,920	7,896	0,024
1	0,095	0,130	0,5	0,047	0,065	8,51E-10	7,747	7,883	7,815	0,068
2	0,155	0,134	0,5	0,078	0,067	8,51E-10	7,960	7,895	7,928	0,033
12	0,205	0,201	0,5	0,103	0,100	8,51E-10	8,081	8,072	8,076	0,005
24	0,216	0,215	0,5	0,108	0,108	8,51E-10	8,103	8,102	8,103	0,000
48	0,053	0,049	0,5	0,026	0,024	8,51E-10	7,489	7,457	7,473	0,016
168	0,047	0,048	0,5	0,024	0,024	8,51E-10	7,444	7,454	7,449	0,005

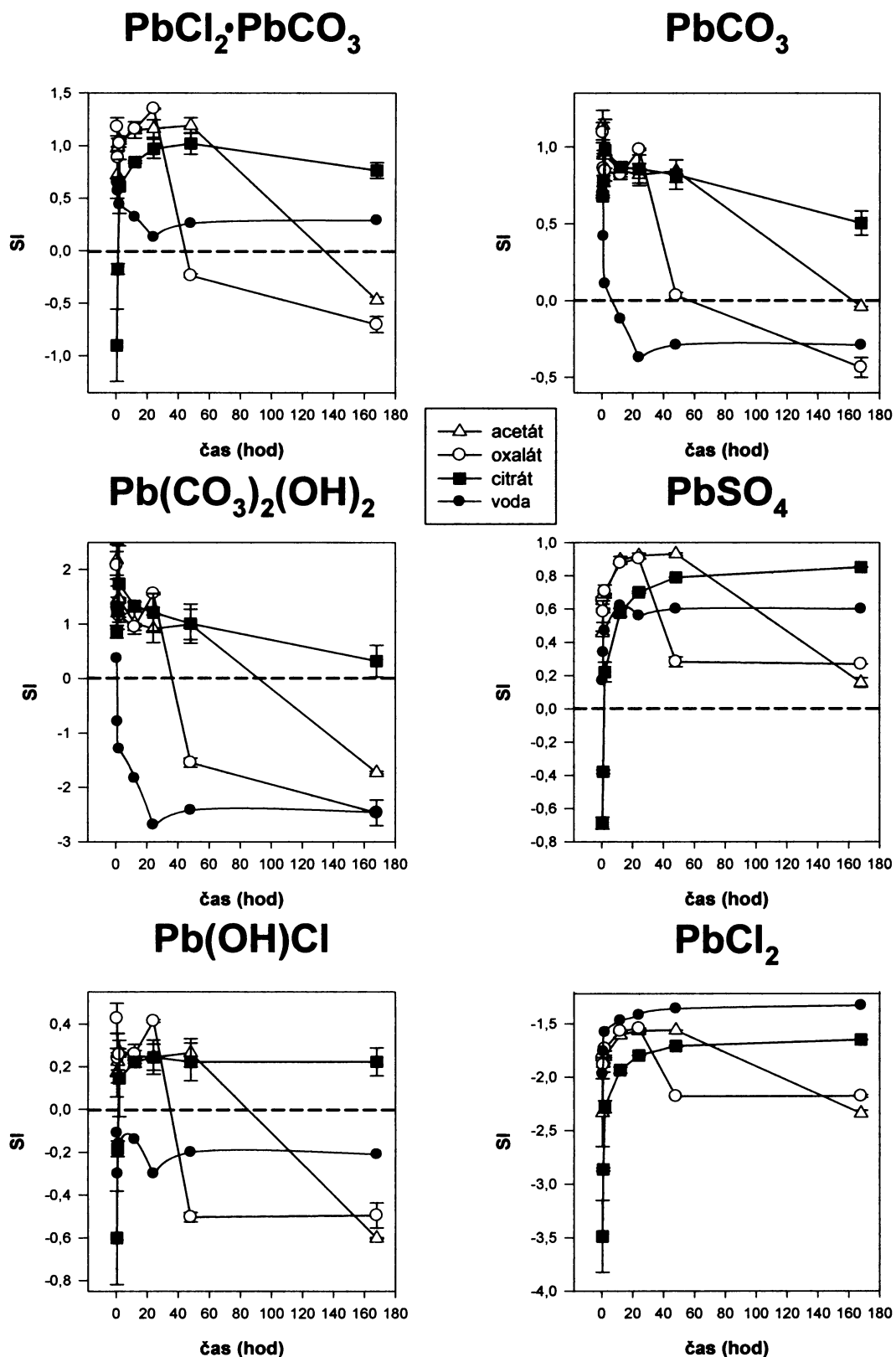
Tab. 9. Hodnoty potřebné k výpočtu saturačního indexu octanu olovnatého ($Pb(C_2H_3O_2)_2$).

čas	octan Pb (mmol/l)		kyselina mmol/l	IAP	IAP	K_{sp}	SI	SI	SI	SI
	A	B		A	B		A	B	(mean)	(SD)
0,5	0,089	0,089	0,5	0,045	0,045	1,80E-03	1,395	1,394	1,395	0,000
1	0,114	0,113	0,5	0,057	0,057	1,80E-03	1,502	1,498	1,500	0,002
2	0,134	0,136	0,5	0,067	0,068	1,80E-03	1,570	1,579	1,574	0,004
12	0,194	0,214	0,5	0,097	0,107	1,80E-03	1,732	1,775	1,754	0,021
24	0,205	0,223	0,5	0,103	0,111	1,80E-03	1,756	1,791	1,774	0,018
48	0,221	0,216	0,5	0,110	0,108	1,80E-03	1,787	1,778	1,783	0,004
168	0,038	0,034	0,5	0,019	0,017	1,80E-03	1,029	0,971	1,000	0,029

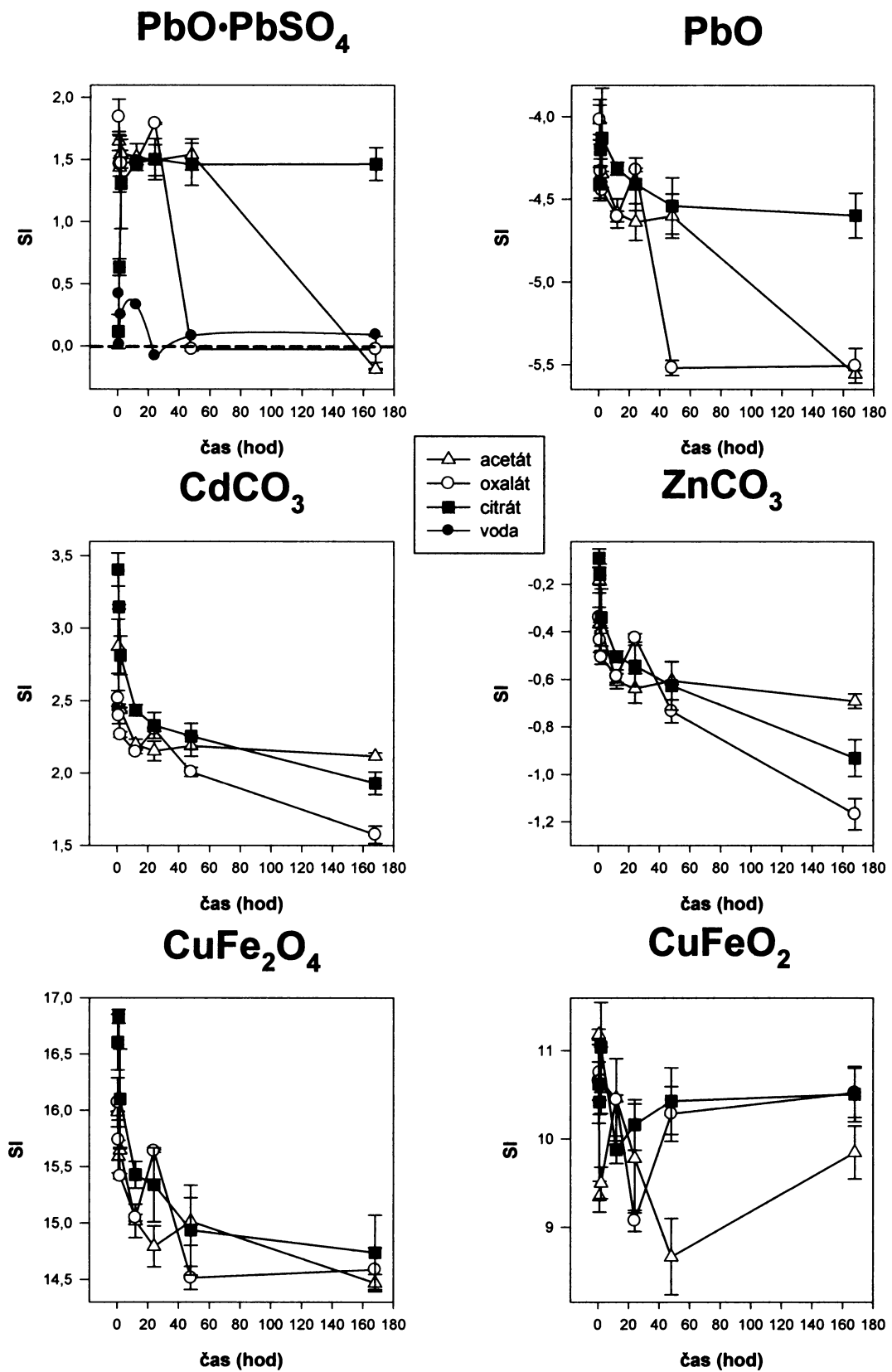
Hodnoty vypočítaných saturačních indexů šřavelanu a octanu olovnatého jsou zobrazeny na Obr. 23. Z níže uvedených grafů vyplývá, že po celou dobu experimentu se oba olovnaté organické komplexy pohybují v oblasti nasycení. V případě šřavelanu jsou ale vypočítané hodnoty podstatně vyšší. Výrazný pokles hodnot saturačního indexu u octanu olovnatého po 48 hod loužení je pravděpodobně způsoben jeho vypadáváním z roztoku. Ve 24 hod loužení zřejmě nastává podobná situace u šřavelanu olovnatého, který z výluhu kyseliny šřavelové vypadá o něco dříve.



Obr. 23. Vývoj saturačních indexů u šřavelanu olovnatého (PbC₂O₄) a octanu olovnatého Pb(C₂H₃O₂)₂.



Obr. 24. Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným Pb - minerálním fázím (fosgenit – PbCl₂·PbCO₃, cerusit – PbCO₃, hydrocerusit – Pb(CO₃)₂(OH)₂, anglesit – PbSO₄, laurionit – Pb(OH)Cl a cotunnit – PbCl₂) během loužení s vyznačenou oblastí blízkosti nasycení. Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).



Obr. 25. Vývoj saturace výluhu vzhledem k vybraným minerálním fázím (lanarkit - PbO·PbSO₄, lithargit - PbO, otavit - CdCO₃, smithsonit - ZnCO₃, Cu²⁺-ferrit - CuFe₂O₄ a Cu⁺-ferrit - CuFeO₂) během loužení s vyznačenou oblastí blízkosti nasycení. Vodné výluhy jsou převzaty z práce Slavíková (2005).

10 DISKUSE

10.1 Rozpuštění fází popílků v organickém prostředí

Koncentrační křivky Cd v průběhu experimentu ukazují na velmi strmý nárůst rozpuštěného Cd ve výluhu a to ve všech třech typech výluhu (A, O i C). Podobně strmý nárůst a jen mírné zvyšování hodnot ve výluhu také zaznamenali autoři Ettler et al. (2005b). Nejnižší hodnoty vykazuje výluh kyseliny citrónové, který má dokonce nižší obsah Cd než výluh popílku v deionizované vodě (Slavíková, 2005). Důvodem bude zřejmě vyšší pH výluhu kyseliny citrónové, než je tomu u ostatních loužících roztoků. Všechny naměřené hodnoty ale výrazně převyšují limit III. třídy vyluhovatelnosti Cd pro ČR (0,5 mg Cd/l) (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Podle výpočtů v programu PHREEQC-2 vznikají především chloridové komplexy Cd, které v každém výluhu v průměru obsahují více než 70% (acetát – 80,2%, oxalát – 89,7%, citrát – 78,8%) z celkového obsahu forem Cd. Dá se také předpokládat, že uvolňování Cd do výluhu bude pokračovat i po 168 hod trvajícím experimentu. Potvrdit to také lze saturačním indexem minerální fáze otavitu (CdCO_3), jehož křivka se po celou dobu experimentu nalézá v oblasti vysoce kladných hodnot (Obr. 25.).

Velmi podobný vývoj jako u Cd lze pozorovat i u Zn. Jednotlivé prvky lze srovnat na Obr. 15. a 16. Podle grafu na Obr. 15. je po strmém nárůstu koncentrace Zn ve výluhu trend uvolňování Zn mírně rostoucí. Bude-li tento trend podobný po 168 hod loužení jako v případě deionizované vody, je vysoká pravděpodobnost, že se Zn bude nadále loužit do výluhu jak u kyseliny octové, šťavelové tak i citrónové (Slavíková, 2005). Po celou dobu experimentu nebyl také výluh nasycen vůči žádnému minerálu Zn (např. smithsonitu – ZnCO_3). Ve výluhu kyseliny citrónové je nižší obsah Zn než u deionizované vody (Slavíková, 2005) a ostatních dvou kyselin. Vysvětlit si to lze podstatně vyšším pH kyseliny citrónové během celého loužení. Limity vyluhovatelnosti III. třídy pro Zn (20 mg Zn/l) pro ČR jsou u všech kyselin a deionizované vody značně převyšeny (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Z Obr. 19., kde je zobrazena v grafu speciálně jednotlivých kontaminantů, je patrné, že na rozdíl od Cd se Zn velmi snadno váže s kyselinou citrónovou za vzniku komplexu ZnCitrát. Naznačuje tomu i procentuální obsah jednotlivých kontaminantů ve výluhu (0,5 hod – 44,1% ZnCitrát). V daleko menší míře vzniká také komplex ZnAcetát⁺ (0,5 hod – 0,2% ZnAcetát⁺). Na rozdíl od výluhu kyseliny citrónové se u výluhů kyselin octové a šťavelové, podobně jako u Ettler et al. (2005b), Zn nejčastěji vyskytuje ve výluhu ve volné iontové formě Zn^{2+} . Často je Zn také vázán do síranových komplexů.

Dalším kontaminantem uvolněným do roztoku při experimentu je Cu. U všech tří kyselin se koncentrace Cu během loužení pohybují na přibližně stejné úrovni. Začátek loužení je charakterizován vysokým nárůstem koncentrace Cu v roztoku. Po 48 hod loužení však nastává ustálení koncentrací v roztoku, případně dokonce mírné snížení u výluhu kyseliny octové a šťavelové. Pokles koncentrací Cu by mohl být způsoben vysrážením některých minerálních fází. Podle saturačních indexů na Obr. 25. se však tato možnost jednoznačně nepotvrdila. U výluhu deionizovanou vodou se koncentrace Cu

navyšují až po 24 hod loužení. Podobný je pak i mírný pokles koncentrace Cu po 48 hod loužení (Slavíková, 2005). Z Obr. 21. je vidět, že podle výpočtů programem PHREEQC-2 je ve výluhu kyseliny citrónové zastoupeno velké množství komplexu CuCitrat^- (0,5 hod – 74,2% CuCitrat^-). Jinak je u kyseliny octové a šťavelové vysoká hlavně koncentrace volné iontové formy Cu^{2+} . Limity vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR (Vyhláška č. 383/2001 Sb.) nebyl ani u jednoho loužícího roztoku překročen (10 mg Cu^{2+}/l).

Arsen patří také do skupiny kontaminantů, jehož koncentrace ve výluhu nepřekročila limity vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR, který je podle vyhláška č. 383/2001 Sb. stanoven na 2,5 mg As/l. Dokonce ani v případě deionizované vody není tento limit překročen, i když ve vodném výluhu je koncentrace As přibližně o 0,3 mg As/l vyšší než u kyselin (Slavíková, 2005). Vyšší koncentrace uvolněného As ve vodných roztocích není zatím zcela jasná. Může být zdůvodněna nižším pH vodného roztoku než je tomu u roztoků organických kyselin (Obr. 13.) (pH deionizované vody ~ 6,3). Ve výluzích se vyskytuje As ve výraznějším množství jen ve dvou oxidovaných formách (HAsO_4^{2-} a H_2AsO_4^-), jejichž poměr zastoupení ve výluhu se mění v důsledku klesajícího pH. Tato silná závislost rozpustnosti As na pH byla potvrzena i v práci Ettlera et al. (2005c).

Antimon má na rozdíl od As výraznější průběh loužení. Navíc podobně jako u Cd či Zn má výluh kyseliny citrónové u Sb odlišný průběh. Jeho koncentrace ve výluhu kyseliny citrónové je po první hodině probíhajícího experimentu nižší stejně jako je tomu u Cd a Zn. Na konci experimentu (od 48 hod) je však naopak koncentrace Sb ve výluhu kyseliny citrónové vyšší než v případě Cd a Zn. Od 12 hod loužení totiž dochází k mírnému poklesu koncentrací Sb ve výluhu kyseliny octové a kyseliny šťavelové, což naznačuje vypadávání Sb z roztoku. Výluh v případě obou kyselin však není nasycen vůči žádné fázi obsahující antimon (např. SbO_2). Lze tedy předpokládat, že snižování koncentrace Sb v roztoku není způsobena jeho přímým vysrážením. Může však být ovlivněna adsorpcí na oxyhydroxidy Fe (goethit $\alpha\text{-FeO(OH)}$ a ferrihydrit $\sim\text{Fe}_{4-5}(\text{OH},\text{O})_{12}$) vůči nimž byl roztok nasycen. Hodnoty saturačních indexů goethitu a ferrihyritu jsou uvedeny v příloze II. Možnost vazby Sb s organickými komplexy nelze vyloučit, ale z důvodů chybějících termodynamických dat není možné tuto alternativu výpočtem ověřit. Podobnost s vyluhováním Sb do vodného výluhu není zřejmá u žádné z kyselin a koncentrace Sb je v něm téměř v celém průběhu loužení nižší (Slavíková, 2005). Limit vyluhovatelnosti Sb (0,5 mg Sb/l) pro ČR nebyl stejně jako u As překročen (Vyhláška č. 383/2001 Sb.).

Nejzajímavější průběh loužení byl zaznamenán v případě uvolňování Pb do roztoku. Opakovaně se ukazuje podobnost mezi kyselinou octovou a šťavelovou, které vykazují podobné koncentrace Pb ve výluhu. Výluh kyseliny citrónové vykazuje v průběhu loužení nižší koncentrace Pb, které se podobně jako u Cu a Sb v průběhu loužení rychleji zvyšují. Na konci loužení je pak koncentrace Pb ve výluhu kyseliny citrónové vyšší než u výluhů kyselin šťavelové a octové. V deionizované vodě se do roztoku uvolňuje větší množství Pb než v případě kyseliny citrónové, ale nižší než u dalších dvou kyselin. Průběh křivky deionizované vody na Obr. 15. se také téměř podobá průběhu výluhu kyseliny citrónové

(Slavíková, 2005). Ve vyluzích všech tří kyselin se vyskytují převážně síranové a chloridové komplexy Pb spolu s volnou iontovou formou Pb^{2+} . U kyseliny citrónové je ve vyluzích také vysoký obsah uhličitanových komplexů (0,5 hod – 50,4% z celkového obsahu kontaminantů), jejichž koncentrace se se snižujícím pH výrazně snižuje. Zajímavé jsou nízké koncentrace komplexu Pb s citrátem (průměrně 0,2%) a acetátem (průměrně 1,1%), které jsou v případě komplexů citrátu s Cu a Zn podstatně vyšší. Na konci experimentu se po 24 hod loužení u kyseliny šťavelové a po 48 hod u kyseliny octové prudce sníží koncentrace Pb v roztoku. To indikuje zřejmě náhlé vypadávání Pb z roztoku. Podle saturačních indexů vybraných minerálních fází obsahující Pb (fosgenit – $PbCl_2 \cdot PbCO_3$, cerusit – $PbCO_3$, hydrocerusit – $Pb(CO_3)_2(OH)_2$, anglesit – $PbSO_4$, laurionit – $Pb(OH)Cl$ a cotunnit – $PbCl_2$, lanarkit - $PbO \cdot PbSO_4$, lithargit - PbO), však tento náhlý pokles koncentrací Pb v roztoku nelze zdůvodnit. Na Obr. 24. a 25. mají všechny křivky zobrazující vývoj saturačního indexu klesající tendenci, která nepodporuje verzi srážení Pb v roztoku. Vysvětlení snížení koncentrace Pb v roztoku kyseliny octové a šťavelové má tedy jiný důvod. Jedno z možných řešení může být adsorpce na oxyhydroxidy Fe (goethit - $\alpha-FeO(OH)$ a ferrihydrit $\sim Fe_{4,5}(OH,O)_{12}$), které jsou podle výpočtů programu PHREEQC-2 vůči výluhu nasyceny (viz příloha II). Tuto možnou variantu podporuje práce Vaňka (2003). Jinou příčinou může být vysrážení Pb do organických komplexů. Na Obr. 23. jsou zobrazeny křivky vypočítaných saturačních indexů pro octan i šťavelan olovnatý. Podle náhlého poklesu saturačních indexů u obou minerálních fází dochází ve výluhu pravděpodobně k vypadávání pevného Pb-octanu i Pb-šťavelanu. Podle grafu na Obr. 15. se vypadávání Pb-octanu z výluhu projeví až po 48 hod loužení, u Pb-šťavelanu už po 24 hod loužení. S největší pravděpodobností tedy tyto dvě nově vzniklé minerální fáze určují koncentraci Pb ve výluhu (Obr. 15.). Limity vyluhovatelnosti III. třídy pro ČR jsou v případě Pb překročeny po dobu celého experimentu u výluhů kyseliny octové a šťavelové. U výluhu kyseliny citrónové jsou limity překročeny až po 1 hod loužení (Vyhláška č. 383/2001 Sb.).

Koncentrace chloridů a síranů mají v průběhu loužení velmi podobný vývoj. Koncentrace ve vyluzích všech tří kyselin jsou si značně podobné a jejich růst během experimentu je velmi pozvolný. Podle procentuálního zastoupení jednotlivých specií ve vyluzích je to ve většině případů způsobeno poklesem koncentrace uhličitanových a hydrogenuhličitanových komplexů na úkor síranových a chloridových komplexů. U síranů koncentrace významně převyšují stanovený limit vyluhovatelnosti III. třídy, který je pro ČR stanoven na $5000 \text{ mg } SO_4^{2-}/l$ (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Naopak ve vodném výluhu koncentrace síranových iontů stanovený limit nepřevyšuje (Slavíková, 2005). Důvodem může být daleko vyšší stupeň nasycení u anglesitu a lanarkitu ve vyluzích organických kyselin než v případě deionizované vody (Obr. 24. a 25.). Chloridy stejně jako sírany také limit III. třídy vyluhovatelnosti převyšují. Limit dokonce převyšují i koncentrace chloridových iontů ve vyluzích deionizovanou vodou a to ještě významněji než výluhy kyselin (Slavíková, 2005). Vyšší obsah chloridů ve vodném výluhu oproti výluhům organických kyselin může být způsoben nižším stupněm přesycení fosgenitu v roztoku (Obr. 24.). U výluhů organických kyselin by mělo ke konci

loužení docházet ke srážení fosgenitu. Podle Ettlera et al. (2005b) se sice v roztoku postupně sráží cotunnit, ale naopak na chloridy bohatý caracolit a $KCl \cdot 2PbCl_2$ se v roztoku rozpouštějí. Proto jsou zřejmě vyšší koncentrace chloridů v deionizované vodě s nižším pH než v případě výluhů z organických kyselin (Obr. 24.). Je také možné, že se chloridové ionty v organických roztocích vyskytují v jiných formách, které nelze pomocí kapalinové chromatografie změřit. Stanovený limit vyluhovatelnost III. třídy pro ČR je 2500 mg Cl⁻/l (Vyhláška č. 383/2001 Sb.). Jelikož jsou koncentrace chloridových i síranových iontů velmi vysoké, bylo by zřejmě lepší před začátkem experimentu stanovit poměr roztok/pevná fáze v jiném poměru (1000 nebo i více) nebo použít roztoky kyselin o vyšší koncentraci (50 mM).

10.2 Vliv speciace a precipitace na vyluhování

V porovnání s prací Ettlera et al. (2007) je rozpouštění a srážení minerálních fází v roztoku nízkomolekulárních organických kyselin velice odlišné od loužení v deionizované vodě. Jedním z důvodů může být rozdílné pH výluhů organických kyselin, které vykazují vyšší pH než deionizovaná voda (pH ~ 6.3). Na začátku experimentu je ale pH organických kyselin oproti vodnému výluhu podstatně nižší. Zvýšení hodnot pH je pravděpodobně způsobeno spotřebování vodíkového iontu při acidobazických reakcích v roztoku. Podle experimentu Ettlera et al. (2007) se minerální fáze fosgenit, laurionit a anglesit vyskytují po celou dobu loužení v oblasti blízké nasycení. Ve výluzích organických kyselin se v oblasti vysokého nasycení pohybuje fáze lanarkitu, otavitu, anglesitu a Cu-ferritu. Laurionit se pohybuje v oblasti blízkého nasycení, ale nikoli po celou dobu experimentu. Anglesit je pak nasycen o něco více než laurionit. V průběhu experimentu (Ettler et al., 2005b) se v kyselém vodném výluhu nově vytváří anglesit a cotunnit. V případě výluhů organických kyselin se až ke konci experimentu může tvořit malé množství lanarkitu, cerusitu, hydrocerusitu a případně i fosgenitu a anglesitu. Podle grafů vývoje koncentrace jednotlivých prvků během loužení tuto domněnku nelze zcela potvrdit, jelikož kromě Pb a Cu se mírně zvyšují všechny koncentrace měřených prvků. Tento experiment by proto bylo vhodné doplnit kvantitativní XRD analýzou a výpočtem obsahu fází ve vylouženém popílku.

Odlišné pH roztoků organických kyselin a deionizované vody také ovlivňuje množství uvolněných prvků do výluhu. Výluhy organických kyselin nedosahují tak nízkého pH jako u vodného výluhu a zřejmě proto jsou často koncentrace některých prvků velmi podobné. Jedním z dalších důvodů, proč nejsou vyšší koncentrace prvků u výluhů organických kyselin, je možná kompetice mezi jednotlivými roztoky. Stejně jako u Ettlera et al. (2005c) byly zjištěny ve výluzích vysoké koncentrace kovů (Zn, Pb a Cd). Významně nižší hodnoty byly naměřeny v případě As a Sb. Jelikož jsou As i Sb při nižších koncentracích toxické, jsou i tyto nízké koncentrace z geochemického hlediska významné. Na rozdíl od naměřených koncentrací Pb u Ettlera et al. (2005b), kde mají hodnoty Pb rovnoměrný průběh po celou

dobu měření, bude Pb v půdním organickém prostředí významně vázáno na organické komplexy, které se z roztoku ke konci loužení mohou srážet v podobě pevných fází (např. Pb-šřavelanu a Pb-octanu). To se během experimentu nestalo u žádného jiného prvku, i když míra komplexace s organickými ligandy byla významná. Příkladem může být preferenční vazba Cu do citrátového komplexu. Nejčastěji se však organické komplexy s kovy tvoří na začátku experimentu a postupem času jejich koncentrace ve výluhu klesá.

10.3 Implikace pro vyluhování popílků v půdním prostředí

Popílky z metalurgického zpracování Pb mohou být v půdním prostředí, jež je v tomto experimentu simulováno roztoky nízkomolekulárních organických kyselin, velmi reaktivní. Do simulovaného půdního roztoku uvolňují vysoké množství kontaminantů. Nejčastěji se jedná o velice snadno rozpustné síranové a chloridové komplexy. Nejvíce a nejrychleji se do půdního prostředí dostávají Pb, Zn, Cd a Cu, přičemž Pb a Cd se váže hlavně na již zmíněné síranové a chloridové komplexy. Naopak Cu a Zn upřednostňuje volnou iontovou formu a v menší míře i síranové, chloridové či (hydrogen)uhlíčitanové komplexy. Významná je také vazba Cu a Zn do citrátových komplexů.

Nejvýznamnějšími produkty při loužení popílku jednotlivými organickými kyselinami jsou šřavelan a octan olovnatý, kteří jako jediní způsobují vypadávání Pb z roztoku v podobě pevné fáze. V případě vazby Pb do octanových komplexů je však podle Shena et al. (2001) důležitým faktorem pH. Na základě jimi provedeného experimentu byla potvrzena závislost pH na množství vazeb Pb s octanovými komplexy - s klesajícím pH klesá počet vazeb Pb s octanovými komplexy a naopak při vyšším pH počet Pb - octanových komplexů roste. Migrace Pb v půdním prostředí tedy může být v případě vazby s kyselinou šřavelovou a kyselinou octovou snížena, ale je závislá na okamžitém pH půdního prostředí. Podle experimentu Ettlera et al. (2005b) a Slavíkové (2005) při rozpouštění popílku v deionizované vodě stejně jako u kyseliny citrónové k podobnému vypadávání Pb z roztoku nedochází.

Vypadávání Pb z půdního roztoku v podobě pevné fáze by mělo zmenšovat další migraci Pb půdním profilem, ale podle experimentu Darlinga a Thomase (2005) se také Pb vázané v organických komplexech daleko snadněji dostává do těl živých organismů žijících v půdním prostředí (např. žížaly). Podle autorů je významný komplex Pb a kyseliny octové (tj. Pb-octan), který bývá na rozdíl od méně rozpustného cerusitu a hydrocerusitu v půdním prostředí snadněji adsorbován živými organismy. Organismy žijící v půdním prostředí, které je kontaminováno Pb, tak mohou být zdrojem dalšího šíření Pb v potravním řetězci (Basta a Gradwohl, 2000).

11 ZÁVĚR

Popílký z metalurgie Pb vykazují vysoké obsahy nebezpečných kontaminantů, které se velmi snadno uvolňují do roztoku převážně v podobě chloridových a síranových komplexů. Ve výluzích jednoduchých organických kyselin se často vyskytují také ve volné iontové formě či jsou vázány do komplexů s organickými kyselinami. Vysoké koncentrace kontaminantů také prokazují překročené limity III. třídy vyluhovatelnosti pro ČR (Vyhláška č. 383/2001 Sb.) pro těžké kovy Zn, Cd, Pb a pro Cl^- a SO_4^{2-} ve výluzích organických kyselin. Ostatní měřené kontaminanty (As, Sb a Cu) limity III. třídy vyluhovatelnosti nepřekračují.

Křivky výluhů kyselin octové a šťavelové se svými naměřenými hodnotami podobají. Poněkud nižší hodnoty vyluhovatelnosti byly zjištěny u kyseliny citrónové, a to zejména u Pb, Zn, Cd a Sb. Důvodem jsou zřejmě vyšší naměřené hodnoty pH u kyseliny citrónové. V případě Cu a As zřejmě pH natolik uvolňování do výluhu neovlivňuje, protože koncentrace jsou si velmi blízké.

Vazba kontaminantů do organických komplexů je významná hlavně ve výluzích kyseliny citrónové, kde se zejména u Zn a Cu zastoupení těchto forem pohybuje od 40 až 70%. Zastoupení acetátových komplexů s kontaminanty ve výluzích je minoritní a podle výpočtů pomocí programu PHREEQC-2 se pohybuje pouze v jednotkách procent. Významné jsou vazby organických komplexů s Pb a to hlavně u kyseliny šťavelové a octové, kdy se Pb může z výluhu vysrážet v podobě pevného Pb-šťavelanu a Pb-octanu.

V půdním prostředí tedy snadno dochází k vazbě kontaminantů, uvolněných z popílků z metalurgie Pb, na organické komplexy. Přičemž nejdůležitější je pak vznik komplexu Pb s kyselinou octovou a šťavelovou. Tento mechanismus, při kterém je Pb vysráženo v podobě pevné nerozpustné sloučeniny, by mohl být klíčovým procesem k imobilizaci Pb v půdních systémech, zejména v rhizosféře, kde je koncentrace nízkomolekulárních organických kyselin nejvyšší.

12 PŘEHLED POUŽITÉ LITERATURY

Adamo, P., Dudka, S., Wilson, M.J., Mchardy, W.J. (2002): Distribution of trace elements in soils from the Sudbury smelting area (Ontario, Canada). *Water Air Soil Pollut.*, **137**, 95-116.

Allison, J.D., Brown, D.S., Novo-Gradac, K.J. (1991): MINTEQA2/PRODEFAA2 – A geochemical assessment model for environmental systems – version 3,0 user's manual. Environmental Research Laboratory, Office of Research and Development, U.S. EPA, Athens, Georgia.

Basta, N. & Gradwohl, R. (2000): Estimation of Cd, Pb and Zn bioavailability in smelter-contaminated soils by sequential extraction procedure. *J. Soil Contam.*, **9**, 149-164.

Baziramakenga, R., Simard, R.R., Leroux, G.D. (1995): Determination of organic acids in soil extracts by ion chromatography. *Soil. Biol. Biochem.*, **27**, 349-356.

Bolan, N.S., Naidu, R., Mahimamairaja, S., Baskaran, S. (1994): Influence of low-molecular-weight organic-acids on the solubilization of phosphates. *Biol. Fert. Soils*, **18**, 311-319.

Bořecký, K. & Gabašová, A. (1996): Příspěvek ke studiu mineralogického a strukturního složení prachu v ovzduší SHP. *Zpravodaj Hnědé uhlí III*, 72-79.

Darling, C:T.R., Thomas, V.G. (2005): Lead bioaccumulation in earthworms, *Lubricus terrestris*, from exposure to lead compounds of differing solubility. *Sci.Total Environ.*, **346**, 70-80.

Davidson, Ch.M., Hursthouse, A.S., Tognarelli, D.M., Ure, A.M., Urquhart, G.J. (2004): Should acid ammonium oxalate replace hydroxylammonium chloride in step 2 of the revised BCR sequential extraction protocol for soil and sediment?. *Anal.Chim.Acta*, **508**, 193-199.

Dinkelaker, B., Römheld, V., Marschner, H. (1989): Citric-acid excretion and precipitation of calcium citrate in the rhizosphere of white lupin (*Lupinus albus* L.). *Plant Cell. Environ.*, **12**, 285-292.

Drever, J.I. & Stillings, L.L. (1997): The role of organic acids in mineral weathering. *Colloids Surf.*, **120**, 167-181.

Elkhatib, E.A. (1990): Simultaneous determination of low molecular-weight organic-acidss in soil solution by ion chromatography. *Z. Pflanzenernähr. Bodenk.*, **153**, 201-205.

Ettler, V., Komárková, M., Jehlička, J., Coufal, P., Hradil, D., Machovič, V., Delorme, F. (2004): Leaching of lead metallurgical slag in citric solutions-implications for disposal and weathering in soil environments. *Chemosphere*, **57**, 567-577.

Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P. (2005a): Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere*, **58**, 1449-1459.

Ettler, V., Johan, Z., Baronnet, A., Jankovský, F., Gilles, Ch., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L., Bezdička, P. (2005b): Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary smelter: Environmental implications. *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 9309-9316.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L. (2005c): Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *J. Hazard. Mater.*, **B121**, 149-157.

Ettler, V., Johan, Z., Mihaljevič, M., Šebek, O., Bezdička, P., Klementová, M. (2007): Mineralogy and alteration of fly ash from secondary Pb metallurgy. *Goldschmidt Geochemistry 2007*, Kolín n/R., Germany, August 19.-24.8., 2007.

Fox, T.R., Comerford, N.B., McFee, W.W. (1990): Phosphorus and aluminum release from a spodic horizon mediated by organic acids. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **54**, 1763-1767.

Gieré, R., Blackford, M., Smith, K. (2006): TEM study of PM_{2,5} emitted from coal and tire combustion in a thermal power station. *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 6235-6240.

Giordano, S., Adamo, P., Sorbo, S., Vingiani, S. (2005): Atmospheric trace metal pollution in the Naples urban area based on results from moss and lichen bags. *Environ. Pollut.*, **136**, 431-442.

Goodarzi, F., Sanei, H., Garrett, R.G., Duncan, W.F. (2002): Accumulation of trace elements on the surface soil around the Trail smelter, British Columbia, Canada. *Environ. Geol.*, **43**, 29-38.

Grant, L.D. (1997): Scientific bases for proposed revision of U.S. particulate matter air standards. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 3-18, 595.

Grierson, P.F. (1992): Organic-acids in the rhizosphere of *Banksia intergrifolia*. *Plant Soil*, **144**, 259-265.

Henderson, P.J., McMartin, I., Hall, G.E., Percival, J.B., Walker, D.A. (1998): The chemical and physical characteristics of heavy metals in humus and till in the vicinity of the base metal smelter at Flin Flon, Manitoba, Canada. *Environ. Geol.*, **34**, 39-58.

Holub, J., Kamberská, Z., Kubínová, R., Kazmarová, H., Coufal, L., Roth, D.H., Li Yuanzhang, Zhang Juan (1997): Analysis of the association between total suspended particulate matter and daily mortality in Prague, Czech Republic: 1986-1994. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 231-239, 595.

Hue, N.V., Craddock, G.R., Adams, F. (1986): Effects of organic-acids on aluminum toxicity in subsoils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **50**, 28-34.

Choěl, M., Deboudt, K., Flament, P., Lecornet, G., Perdrix, E., Sobanska, S. (2006): Fast evolution of tropospheric Pb- and Zn- rich particles in the vicinity of a lead smelter. *Atmos. Environ.*, **40**, 4439-4449.

Jauregui, M.A. & Reisenauer, H.M. (1982): Dissolution of oxides of manganese and Iron b root exudates components. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **46**, 314-317.

Jiuyu, L., Renkou, X., Diwakar, T., Guoliang, J. (2006): Effect of low-molecular-weight organic acids on the distribution of mobilized Al between soil solution and solid phase. *Appl. Geochem.*, **21**, 1750-1759.

Jones, D.L. & Darrah, P.R. (1994): Role of root derived organic acids in the mobilization of nutrients from the rhizosphere. *Plant Soil*, **166**, 247-257.

Jones, D.L., Darrah, P.R., Kochian, L.V. (1996): Critical-evaluation of organic-acid mediated iron dissolution in the rhizosphere and its potential role in root iron uptake. *Plant Soil*, **180**, 57-66.

Jones, D.L. (1998): Organic acids in the rhizosphere – a critical review. *Plant Soil*, **205**, 25-44.

Jones, D.L., Dennis, P.G., Owen, A.G., van Hees, P.A.W. (2003): Organic acid behaviour in soils – misconception and knowledge gaps. *Plant Soil*, **248**, 31-41.

Kabala, C. & Singh, B.R. (2001): Fractionation and mobility of copper, lead and zinc in soil profiles in the vicinity of a copper smelter. *J. Environ. Qual.*, **30**, 485-492.

Karczewska, A. (1996): Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Appl. Geochem.*, **11**, 35-42.

Krzyszowska, A.J., Blaylock, M.J., Vance, G.F., David, M.B. (1996): Ion-chromatographic analysis of low molecular weight organic acids in spodosol forest floor solutions. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **60**, 1565-1571.

MacDonald, J.D. & Hendershot, W.H. (2006): Modelling trace metal partitioning in forest floors of northern soils near metal smelters. *Environ. Pollut.*, **143**, 228-240.

Micales, J.A. (1997): Localization and introduction of oxalate decarboxylase in the brown-rot wood decay fungus *Postia placenta*. *Int. Biodeterioration Biodegrad.*, **39**, 125-132.

Michelozzi, P., Forastiere, F., Fusco, D., Ostro, B., Ancona, C., Pallotti, G., Perucci, C.A. (1997): Air pollution and daily mortality in Rome. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 272-280, 595.

Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Goliáš, V. (2006): Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Příbram, Czech Republic). *Sci. Total Environ.*, **372**, 334-344.

Ochs, M. (1996): Influence of humified and non-humified natural organic compounds on mineral dissolution. *Chem. Geol.*, **132**, 119-124.

Ondov, J.M., Divita, Jr., F., Suarez, A.E., Quinn, T.L. (1997): Size spectra and atmospheric behaviour of respirable urban aerosol particles bearing minor and trace elements: An improved paradigm for the structure and dynamics of the urban atmospheric aerosol in the Mid-Atlantic region. In: *Proceeding of an International Conference: Health effect of particulate matter in ambient air*, Prague (Czech Republic), April 23-25, 1997, 519-528, 595.

Parkhurst, D.L., Appelo, C.A.J. (1999): User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, Onedimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations, U.S. Geological Survey Report No. 99-4259, Denver, Colorado.

Pohlman, A.A. & McColl, J.G. (1988): Soluble organics from forest litter and their role in metal dissolution. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **52**, 265-271.

Rieuwerts, J.S., Farago, M.E., Cikrt, M., Bencko, V. (2000): Differences in lead bioavailability between a smelting and mining area. *Water Air Soil Pollut.*, **122**, 203-229.

Shen, Y., Ström, L., Jonsson, J.A., Tyler, G. (1996): Low-molecular organic-acids in the rhizosphere soil solution of beech forest (*Fagus sylvatica L.*) cambisol determined by ion chromatography using supported liquid membrane enrichment technique. *Soil Biol. Biochem.* **28**, 1163-1169.

Shen, P., Huang, C., Ganguly, C., Gaboriault-Whitcomb, S., Rabadeau, A.J., Van Benschoten, J.E. (2001): Comparison of soluble and immobilized acetate for removing Pb from contaminated soil. *J. Hazard. Mater.* **B87**, 59-72.

Slavíková, H. (2005): Loužení metalurgických popílků z recyklace olova. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných surovin PřF UK, Praha, 38 str., 2 příl.

Sobanska, S., Ricq, N., Laboudigue, A., Guillermo, R., Brémard, C., Laureyns, J., Merlin, J.C., Wignacourt, J.P. (1999): Microchemical investigations of dust emitted by lead smelter. *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1334-1339.

Speight, J.G. (2005): Lange's Handbook of chemistry (16th edition). McGraw-Hill, 1572 str.

Státní zdravotní ústav Praha (1995): Integrovaný program zdraví a životní prostředí v České Republice (1992-1994) *Závěrečná zpráva. Program snížení expozice olova ze životního prostředí u dětí žijících v kontaminované oblasti.*, 28 str, 26 příl.

Sterckeman, T., Douay, F., Proix, N., Fourier, H. (2000): Vertical distribution of Cd, Pb and Zn in soils near smelters in the North of France. *Environ. Pollut.*, **107**, 377-389.

Stillings, L.L., Drever, J.I., Brantley, S.L., Sun, Y., Oxburgh, R.(1996): Rates of feldspar dissolution at pH 3-7 with 0-8mM oxalic acid. *Chem. Geol.*, **132**, 79-89.

Ström, L. (1997): Root exudation of organic acids: importance to nutrient availability and the calcifuge and calcicole behaviour of plants. *Oikos*, **80**, 459-466.

Tan, K.H. (1998): Principles of soil chemistry. CRC Press, Technology & Industrial Arts, 521 str.

Van Hees, P.A.W., Andersson, A.M.T., Lundström, U.S. (1996): Separation of organic low molecular weight aluminium complexes in soil solution by liquid chromatography. *Chemosphere*, **33**, 1951-1966.

Vaněk, A. (2003): Chemické formy olova v půdách silně kontaminovaných metalurgií. MS diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných surovin PřF UK, Praha, 41 str., 2 příl.

Weng, L., Fest, E.P.M.J., Fillius, J., Temminghoff, E.J.M., Riemsdijk, van W.H. (2002): Transport of humic and fulvic acids in relation to metal mobility in a copper-contaminated acid sandy soil. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 1699-1704.

Zákon č. 86/2002 Sb. o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů.

Zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých zákonů.

Vyhláška č. 294/2005 Sb., o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu.

Vyhláška č. 381/2001 Sb., kterou se stanoví katalog odpadů, Seznam nebezpečných odpadů a seznamy odpadů a států pro účely vývozu, dovozu a tranzitu odpadů a postup při udělování souhlasu k vývozu, dovozu a tranzitu odpadů (Katalog odpadů).

Vyhláška č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady.

Intenetové zdroje:

www.kovopb.cz, 4.11.2006

http://www.kovopb.cz/cz/ekologie_i.html#cena, 5.11.2006

<http://www.euro.who.int/document/e71922.pdf>, 10.12.2006

http://www.epa.gov/ttn/naaqs/standards/pm/s_pm_index.html, 10.12.2006

<http://www.env.cz/>, 11.12.2006

[http://www.europarl.europa.eu/registre/docs_autres_institutions/commission_europeenne/sec/2004/1713/COM_SEC\(2004\)1713_EN.pdf](http://www.europarl.europa.eu/registre/docs_autres_institutions/commission_europeenne/sec/2004/1713/COM_SEC(2004)1713_EN.pdf), 11.12.2006

http://www.cameca.com/html/epma_technique.html 11.6.2007

Příloha I., Ružena Vrtíšková, Rozpouštění popílků z metalurgického zpracování Pb v jednoduchých organických kyselinách – simulátorech rhizosférických roztoků.

Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza vyluhu vzorku v kyselině octové (pH, Eh (mV), pe, konduktivita (mS/cm) a koncentrace (mg/l)).

Vzorek	A 0,5-A	A 0,5-B	A 1-A	A 1-B	A 2-A	A 2-B	A 12-A	A 12-B	A 24-A	A 24-B	A 48-A	A 48-B	A 168-A	A 168-B
pH	7,06	7,11	6,88	6,96	6,88	6,9	6,64	6,71	6,60	6,69	6,59	6,73	6,55	6,61
Eh	452,3	454,3	564,3	551,3	565,3	545,3	480,3	494,3	552,3	491,3	617,3	576,3	522,3	490,3
pe	7,65	7,68	9,54	9,32	9,56	9,22	8,12	8,36	9,34	8,3	10,43	9,74	8,83	8,29
konduktivita	48,4	48,3	49,1	48,8	44,0	43,3	51,0	43,6	47,9	47,6	44,1	44,0	48,2	48,4
Na	17118	17552	17432	17480	17608	17150	17168	17336	17568	17738	17230	18040	17660	16788
K	2221,7	2339,7	2305,4	2275,7	2332,1	2297,8	2471,3	2410,3	2457,4	2521,6	2411,7	2470,6	2478,1	2421,9
Ca	14,535	13,149	14,095	13,617	13,900	14,294	13,976	17,007	17,125	15,953	15,760	15,224	15,924	16,427
Mg	3,862	3,812	4,125	4,209	4,557	4,787	5,286	5,025	5,324	5,131	5,368	5,541	5,687	5,735
Si	3,457	3,334	5,592	5,152	8,210	8,102	10,551	10,577	11,127	11,401	11,731	11,607	11,394	11,014
Cr	0,375	0,353	0,399	0,356	0,419	0,396	0,447	0,390	0,484	0,402	0,366	0,363	0,473	0,412
Fe	0,593	0,586	0,587	0,590	0,582	0,576	0,565	0,548	0,567	0,555	0,544	0,510	0,495	0,470
Mn	0,682	0,684	0,817	0,792	0,981	0,992	1,276	1,234	1,307	1,290	1,305	1,303	1,381	1,335
Pb	18,522	18,489	23,707	23,477	27,739	28,265	40,264	44,418	42,539	46,110	45,690	44,768	7,976	6,981
Zn	127,27	129,09	160,42	159,34	187,8	183,19	226,19	219,83	227,56	235,07	242,15	240,55	250,41	250,55
Cd	181,6	194,1	199,1	194,2	227,2	218,5	251,6	250,0	250,7	262,5	271,6	263,6	290,7	281,8
Cu	0,041	0,039	0,076	0,074	0,111	0,108	0,181	0,200	0,193	0,210	0,260	0,227	0,182	0,173
As	0,510	0,525	0,522	0,502	0,491	0,598	0,662	0,479	0,489	0,491	0,473	0,502	0,464	0,495
Sb	0,062	0,057	0,090	0,088	0,128	0,146	0,172	0,133	0,133	0,142	0,138	0,137	0,130	0,126
CO ₃ ²⁻	60,01	61,51	67,51	54,01	54,01	52,51	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01
SO ₄ ²⁻	9242,2	20931,7	21903,1	21957,2	21399,8	22232,3	23004,6	23278,0	24806,3	24281,1	24378,1	25059,6	25703,8	26201,9
Cl ⁻	5071,4	14837,7	15276,9	15550,7	14758,4	15261,0	15144,0	15226,7	15960,6	15633,2	15625,4	15943,1	15965,1	16260,3

Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza výluhu vzorku v kyselíně šťavelové (pH, Eh (mV), pe, konduktivita (mS/cm) a koncentrace (mg/l)).

Vzorek	O 0,5-A	O 0,5-B	O 1-A	O 1-B	O 2-A	O 2-B	O 12-A	O 12-B	O 24-A	O 24-B	O 48-A	O 48-B	O 168-A	O 168-B
pH	7,03	7,13	6,91	7,01	6,83	6,86	6,67	6,71	6,82	6,83	6,5	6,57	6,51	6,61
Eh	499,3	487,3	495,3	467,3	502,3	457,3	517,3	461,3	596,3	583,3	502,3	470,3	483,3	461,3
pe	8,44	8,24	8,37	7,9	8,49	7,73	8,74	7,8	10,08	9,86	8,49	7,95	8,17	7,8
konduktivita	47,0	47,3	47,6	47,1	47,1	47,2	47,9	47,6	43,6	43,7	47,6	47,7	48,1	48,1
Na	15034	15590	15442	15280	15444	17074	16708	16952	16700	16892	17152	16680	16590	17002
K	2037,4	1990,1	2145,6	2097,8	2150,3	2320,5	2255,4	2234,8	2276,2	2327,4	2207,0	2365,1	2317,5	2308,9
Ca	10,125	9,197	10,687	10,054	10,770	11,252	13,897	12,501	13,109	13,876	15,195	14,333	15,485	16,300
Mg	3,957	3,836	3,955	4,054	4,267	4,259	4,778	4,761	4,973	4,730	5,240	5,219	5,516	5,456
Si	4,424	4,290	6,055	5,857	7,725	8,245	12,041	11,854	11,585	12,181	12,727	12,518	11,842	12,209
Cr	0,631	0,630	0,671	0,661	0,616	0,642	0,643	0,636	0,624	0,609	0,621	0,630	0,607	0,620
Fe	0,514	0,532	0,529	0,534	0,563	0,556	0,561	0,554	0,562	0,542	0,548	0,540	0,554	0,561
Mn	0,734	0,697	0,849	0,842	1,030	1,029	1,444	1,397	1,440	1,470	1,586	1,554	1,715	1,656
Pb	25,683	28,680	19,248	26,369	31,471	27,096	41,574	40,718	43,719	43,669	10,645	9,886	9,585	9,824
Zn	137,44	135,98	159,82	159,39	179,91	186,74	232,61	237,55	239,39	250,91	254,75	260,14	262,95	265,91
Cd	177,3	183,4	199,1	202,0	205,5	211,7	244,7	239,3	243,1	254,6	263,4	267,3	276,6	281,3
Cu	0,070	0,080	0,094	0,092	0,117	0,110	0,215	0,191	0,226	0,235	0,262	0,243	0,222	0,225
As	0,501	0,510	0,527	0,534	0,511	0,545	0,504	0,519	0,507	0,525	0,493	0,518	0,488	0,478
Sb	0,068	0,069	0,091	0,097	0,119	0,130	0,136	0,140	0,132	0,139	0,136	0,141	0,125	0,122
CO₃²⁻	52,51	51,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	48,01	16,50	16,50
SO₄²⁻	21277,3	21649,1	21907,8	21955,6	23069,8	23310,8	24540,9	24918,4	25938,1	25539,1	25973,9	25123,1	27477,5	26981,4
Cl⁻	15566,5	15552,4	15725,5	15868,9	16329,2	16715,2	16582,3	16971,9	17080,2	17055,2	16304,2	17168,9	17404,5	17661,7

Fyzikálně-chemické parametry a chemická analýza výluhu vzorku v kyselíně citrónové (pH, Eh (mV), pe, konduktivita (mS/cm) a koncentrace (mg/l)).

Vzorek	C 0,5-A	C 0,5-B	C 1-A	C 1-B	C 2-A	C 2-B	C 12-A	C 12-B	C 24-A	C 24-B	C 48-A	C 48-B	C 168-A	C 168-B
pH	7,36	7,58	7,48	7,53	7,35	7,12	6,94	7,01	6,8	6,95	6,68	6,85	6,78	6,65
Eh	508,3	462,3	513,3	501,3	439,3	474,3	522,3	509,3	511,3	496,3	491,3	469,3	461,3	479,3
pe	8,59	7,81	8,68	8,47	7,43	8,02	8,83	8,61	8,64	8,39	8,3	7,93	7,8	8,1
konduktivita	46,4	46,6	47,0	46,7	47,1	46,7	44,1	44,5	44,4	44,4	47,4	47,7	48,0	47,6
Na	16962	16350	16416	15828	17318	16536	16770	16222	17140	16908	16890	17472	17272	16658
K	2043,8	2008,6	2014,6	1836,0	2158,1	2062,2	2116,9	2017,5	2118,6	2236,1	2090,8	2214,5	2274,4	2274,8
Ca	9,798	9,553	10,350	10,806	11,531	11,579	13,085	12,163	13,314	14,450	13,059	13,160	15,464	14,337
Mg	3,503	3,547	3,891	3,817	4,174	3,894	4,543	4,288	4,748	4,750	4,752	4,701	5,377	5,165
Si	2,463	2,303	3,040	3,249	3,925	3,955	7,379	6,349	8,763	8,921	9,889	9,821	10,870	10,815
Cr	0,505	0,489	0,527	0,482	0,670	0,549	0,616	0,610	0,674	0,607	0,339	0,312	0,260	0,223
Fe	0,513	0,516	0,526	0,491	0,502	0,484	0,497	0,492	0,560	0,551	0,547	0,534	0,546	0,544
Mn	0,507	0,528	0,599	0,590	0,667	0,711	1,012	0,933	1,127	1,171	1,209	1,211	1,417	1,382
Pb	2,192	2,366	3,494	3,840	13,558	9,109	22,199	20,004	26,442	27,862	32,333	33,045	35,976	35,895
Zn	57,95	62,37	66,11	70,40	93,14	98,20	165,16	154,77	187,96	190,55	202,28	208,25	233,05	233,60
Cd	136,1	136,2	151,9	146,3	165,5	171,7	197,9	195,3	210,4	211,9	238,7	235,0	263,5	263,9
Cu	0,072	0,063	0,095	0,097	0,117	0,113	0,155	0,150	0,238	0,236	0,314	0,299	0,298	0,305
As	0,532	0,545	0,518	0,528	0,553	0,557	0,530	0,532	0,501	0,568	0,512	0,522	0,506	0,496
Sb	0,064	0,077	0,063	0,067	0,088	0,082	0,113	0,109	0,132	0,131	0,148	0,150	0,151	0,150
CO ₃ ²⁻	112,52	117,02	94,51	96,01	73,51	69,01	48,01	49,51	48,01	48,01	48,01	48,01	24,00	24,00
SO ₄ ²⁻	21567,0	20822,1	20236,3	21215,9	22186,4	21806,2	22983,2	23146,5	23340,5	23700,0	24294,4	24460,9	26450,2	25764,6
Cl ⁻	16003,1	15907,5	14972,5	15855,8	16248,6	16364,4	16570,8	16690,0	16509,4	16874,0	17142,4	16909,2	17832,1	17414,2

Příloha II., Růžena Vrtíšková, Rozpouštění popílků z metalurgického zpracování Pb v jednoduchých organických kyselinách – simulátorech rhizosférických roztoků.

Saturační indexy pro jednotlivé fáze vypočítané programem PHREEQC-2.

Čas (hod)	Saturační indexy vybraných fází ve výluhu											
	otavit CdCO ₃			smithsonit ZnCO ₃			Cu ²⁺ -ferrit CuFe ₂ O ₄			Cu ⁺ -ferrit CuFeO ₂		
	Acetát	Oxalát	Citrát	Acetát	Oxalát	Citrát	Acetát	Oxalát	Citrát	Acetát	Oxalát	Citrát
0,5	2,87	2,52	3,40	-0,18	-0,34	-0,09	15,99	16,07	16,61	11,18	10,66	10,62
1	2,46	2,40	3,15	-0,37	-0,44	-0,16	15,59	15,74	16,83	9,35	10,75	10,42
2	2,44	2,27	2,81	-0,39	-0,51	-0,34	15,65	15,42	16,10	9,50	10,66	11,04
12	2,20	2,15	2,43	-0,61	-0,59	-0,50	15,02	15,05	15,43	10,46	10,44	9,88
24	2,15	2,30	2,33	-0,64	-0,43	-0,54	14,79	15,64	15,34	9,78	9,07	10,16
48	2,19	2,01	2,26	-0,61	-0,73	-0,63	15,01	14,51	14,94	8,67	10,28	10,43
168	2,12	1,57	1,93	-0,69	-1,17	-0,93	14,47	14,59	14,74	9,85	10,52	10,51

Saturační indexy vybraných fází ve výluhu

Čas (hod)	Saturační indexy vybraných fází ve výluhu					
	ferrihydrit ~Fe ₄₋₅ (OH, O) ₁₂			goethit α-FeO(OH)		
	Acetát	Oxalát	Citrát	Acetát	Oxalát	Citrát
0,5	2,68	2,61	2,93	7,08	7,01	7,33
1	2,51	2,51	2,96	6,91	6,91	7,36
2	2,48	2,42	2,72	6,89	6,82	7,12
12	2,26	2,26	2,47	6,66	6,66	6,88
24	2,17	2,39	2,41	6,57	6,79	6,81
48	2,22	2,09	2,25	6,62	6,50	6,65
168	2,10	2,14	2,19	6,50	6,54	6,59

