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

Transformace popílků z metalurgie Pb v půdách

Diplomová práce

Radka Valigurová

Vedoucí diplomové práce: Doc. RNDr. Vojtěch Ettler, PhD.

Praha 2010

ABSTRAKT

Popílek ze sekundární metalurgie Pb byl vložen do dvou odlišných půd za účelem zjištění kinetiky loužení (v časovém horizontu 504 h) a mobility uvolňujících se kovů/polokovů do půdních roztoků a do půdy. Nekontaminované půdy použité pro experimenty byly dvě: acidifikovaná lesní půda N a zemědělsky využívaná půda H. V experimentu byl vložen do nádoby s 200 g půdy sáček s 0,5 g popílku, následně byla půda promývána deionizovanou vodou a udržována na 60 % nasycení vodou. Pomocí vzorkovačů Rhizon byl pravidelně odebírán půdní roztok, jež byl dále analyzován. Analýza půdních roztoků byla doplněna geochemickým modelováním pomocí programu PHREEQC-2 a studiem mineralogie pevných vzorků. Pro prvky jako Cd, Zn a As mělo v čase uvolňování do půdního roztoku podobný průběh: během prvních cca 96 hodin experimentu koncentrace kontaminantů rostla do maximálních hodnot a následně pozvolna klesala až do konce pokusu. Kontaminanty Cu, Pb a Sb tento trend v půdním roztoku nevykazovaly, vázaly se buď přímo na nově vznikající sekundární fáze popílku nebo na půdní částice, případně se z popílku téměř neuvolňovaly. Úbytek hmotnosti popílku po experimentu byl v obou půdách cca 60 %, indikující jeho snadné rozpouštění. Uvolňování kovů do půdního roztoku bylo ovládáno různými mechanismy. Měď byla mobilizována pomocí DOC a na loužení Zn do půdního roztoku mělo vliv zejména množství dusičnanů. Olovo se do půdních roztoků výrazně neuvolňovalo, sráželo se v podobě novotvořených fází přímo v popílku (anglesit, leadhilli a $PbSO_3$). Během experimentu byl při uvolňování některých kontaminantů velký rozdíl mezi půdou N a H, nejzřetelnější zejména u Cd. Přestože bylo Cd v původní půdě málo, při loužení popílku se masivně uvolňovalo do roztoku a jeho koncentrace v půdě narůstala s hloubkou v experimentální nádobě. Experiment, jež simuloval přírodní podmínky, poukázal na rychlé uvolňování některých kontaminantů (Cd, As) do půdní vody a rozdílné uvolňování kovů/polokovů v chemicky odlišných půdách.

SUMMARY

The fly ash from secondary lead metallurgy was placed in two different soils in order to investigate the kinetics of release (in a time horizon of 504 h) and mobility of metals/metalloids in soil water and soil. Uncontaminated soils used for the pot experiment were two: acidified forest soil N and agricultural soil H. An experimental bag containing 0.5 g of fly ash was placed in a pot with 200 g of soil, which was watered using deionised water at the 60 % water holding capacity (WHC) level. Using Rhizon pore water samplers the soil solution was regularly sampled and subsequently analysed. The soil solution analysis was supplemented by the geochemical speciation-solubility modelling using the PHREEQC-2 code and the mineralogical investigation of solid phase. For Cd, Zn and As the release in soil water had similar behaviour in time: during first 96 hours of the experiment their concentration increased up to maximum values and then slowly decreased till the end of experiment. This trend has not been observed for Cu, Pb and Sb, being tightly bound to secondary phases newly formed directly in the fly ash or to soil constituents, or indicating possible resistance to leaching. Weight loss after the experiment for the fly ash was in both soils approximately 60 %, indicating high level of its dissolution. Metal release was governed by a number of mechanisms; Cu was mobilised by complexation with DOC, whereas the amount of nitrates influenced significantly the Zn leaching into the pore water. Lead was rather resistant to leaching because its precipitation as newly formed phases directly in the fly ash (anglesite, leadhillite and $PbSO_3$). During the release of contaminants there was a strong difference between soils N and H, the most obvious for Cd. Although Cd was found in initial soils in relatively low concentration, it was massively released from the fly ash in the soil water and its final concentration in the soil was increasing with depth in the pot. The experiment was designed to simulate the natural leaching conditions in smelter-affected soils and indicated a rapid release of some contaminants (e.g. Cd, As) to soil water and differences in the release of metals/metalloids related to differences of studied soils.

OBSAH

1. ÚVOD 1
2. KONTAMINACE PŮD V BLÍZKOSTI HUTÍ 2
2.1 Plošná distribuce kovů v povrchových půdách 2
2.2. Vertikální distribuce kovů v půdních profilech 3
3. MINERALOGIE POPÍLKŮ Z METALURGIE 5
3.1 Fázové složení primárních popílků 5
3.2 Rozpustnost popílků v prostředí 6
4. EXPERIMENTÁLNÍ STUDIE ZVĚTRÁVÁNÍ ANTROPOGENNÍCH MATERIÁLŮ V PŮDÁCH 8
5. MATERIÁL A METODIKA 11
5.1 Charakteristika popílků z metalurgie olova 11
5.2 Charakteristika půd 11
5.2.1 pH půdy, měření celkové koncentrace uhlíku a síry 12
5.2.2 Kationtová výměnná kapacita (CEC) 12
5.2.3 Granulometrie 12
5.3 Nádobový experiment 12
5.3.1 Stanovení hodnot nasycení 12
5.3.2 Příprava popílku a půdy 13
5.3.3 Průběh experiment 13
5.4 Analýza roztoků 15
5.4.1 Měření fyzikálně-chemických parametrů půdních roztoků 15
5.4.2 Analýza kationtů 15
5.4.3 Analýza aniontů 15
5.5 Analýza pevných látek 16
5.5.1 Analýza popílků 16
5.5.2 Analýza půd 16
5.5.3. Geochemické modelování 17
6. VÝSLEDKY 20
6.1 Charakteristika půdních vzorků 20
6.2 Chemismus půdních roztoků 20
6.2.1 Fyzikálně-chemické parametry 20
6.2.2 Hlavní kationty a anionty 22
6.2.3 Stopové prvky 25
6.3 Speciace kontaminantů v půdách a půdních roztocích 30

6.3.1 Speciace kontaminantů v půdách....30
6.3.2 Speciace kontaminantů v půdních roztocích....36
6.4 Rozpouštění a změny v mineralogickém složení popílku....37
6.4.1 Úbytek popílku v průběhu experimentu....37
6.4.2 Výsledky RTG difrakce....37
7. DISKUSE....39
7.1 Rozpouštění a fázové změny popílku....39
7.2 Uvolňování kontaminantů do půdních roztoků....40
8. ZÁVĚR....42
9. POUŽITÁ LITERATURA....43

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Biomonitoring Pb v mechu (*Pleurozium schreberi)* v blízkosti hutě u Příbrami (Sucharová a Suchara, 2004). 2

Obr. 2 Korelace mezi Pb v půdě (zemědělská a městská půda) se vzdáleností od hutě (Sterckeman a kol., 2002). 3

Obr. 3 Koncentrace Pb a Cd v půdním roztoku odebíraného v kontaminovaných půdních profilech (Clemente a kol., 2008). 4

Obr. 4 Hloubkové profily DOC a Cu v půdních roztocích odebraných v různých zavlažovacích podmínkách (●○: 20 mm/den, ♦◊: 10 mm/den, ▲Δ: 5 mm/den) z kyselé půdní vrstvy (plný symbol) a vápenaté půdní vrstvy (prázdný symbol) (Zhao a kol., 2007). 8

Obr. 5 Schéma techniky nanášení částic PbO na PMMA destičky (Birkefeld a kol. 2005)....8

Obr. 6 Fotografie (SEM) alterované částice PbO a) po expozici ve vápenatopísčité půdě, b) po expozici v jílovité půdě po 10 měsících (Birkefeld a kol., 2007). 9

Obr. 7 Fotografie nádobového experimentu; a) repliky pro půdu N při experimentu (foto: R. Valigurová), b) sáček s popílkem, c) vzorkovač Rhizon dole (foto: V. Ettler). 14

Obr. 8 Schéma nádobového experimentu (1 slepý pokus + 3 repliky pro každou půdu). 14

Obr. 9 Schéma odebírání půdy z nádob pro sekvenční extrakční analýzu. 18

Obr. 10 Fyzikálně chemické parametry půdních roztoků (pH, Eh, spec. konduktivita). 21

Obr. 11 Vývoj koncentrace vybraných hlavních kationtů (Na, Ca) v půdním roztoku během experimentu. 22

Obr. 12 Vývoj koncentrace aniontů (Cl^-, SO_4^{2-}) a DOC v půdním roztoku během experimentu. U DOC byly měřeny pouze vzorky z nádob s popílkem. 24

Obr. 13 Vývoj koncentrace stopových prvků (Al, Fe, Mn) v půdním roztoku během experimentu. 27

Obr. 14 Vývoj koncentrace stopových prvků (Cu, Zn, Cd) v půdním roztoku během experimentu. 28

Obr. 15 Vývoj koncentrace stopových prvků (Pb, As, Sb) v půdním roztoku během experimentu. 29

Obr. 16 Úbytek/nárůst celkových koncentrací kontaminantů ve slepém pokusu v porovnání s původním půdním vzorkem (Pb, Cu, Zn, As, Cd, Sb)....30

Obr. 17 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy N různých kontaminantů u Pb, Cu, Zn a As, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům. 33

Obr. 18 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy N různých kontaminantů u Cd, a Sb, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům. 33

Obr. 19 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy H různých kontaminantů u Pb, Cu, Zn a As, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům. 34

Obr. 20 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy H různých kontaminantů u Cd, a Sb, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům. 34

Obr. 21 Sekvenční extrakční analýza pro Pb, Cu, Zn a Cd u inkubací s popílkem u půd N a H, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům. 35

Obr. 22 Sekvenční extrakční analýza pro As a Sb u inkubací s popílkem u půd N a H, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům. 36

Obr. 23 Výsledky rentgenové difrakční analýzy pro popílek alterovaný v půdě N. 38

OBSAH TABULEK

Tab. 1 Saturační indexy (SI) fází určující mobilitu kovů ve výluzích z popílku ze sekundární metalurgie olova dle výpočtů PHREEQC-2 (Vítková a kol., 2008). 7

Tab. 2 Chemické a mineralogické složení popílků (Vítková a kol., 2009) 11

Tab. 3 Tabulka naměřených a certifikovaných hodnot (NIST 2710; NIST 2711). 16

Tab. 4 Sekvenční extrakční analýza (Sutherland a Tack, 2002; Rauret a kol., 1999, 2000). 18

Tab. 5 Tabulka naměřených a certifikovaných hodnot SEA (STD 483, STD 701) 19

Tab. 6 Charakteristika půdních vzorků použitých při experimentu. 20

SEZNAM PŘÍLOH

PŘÍLOHA I - Celkový rozklad půdy N a H.

PŘÍLOHA II - Fyzikálně - chemické parametry a chemická analýza (hl. kationty, anionty a DOC) půdních roztoků N.

PŘÍLOHA III - Fyzikálně - chemické parametry a chemická analýza (hl. kationty, anionty a DOC) půdních roztoků H.

PŘÍLOHA IV - Analýza (stopové prvky) půdních roztoků N.

PŘÍLOHA V - Analýza (stopové prvky) půdních roztoků H.

PŘÍLOHA VI- Sekvenční extrakční analýza půdy N.

PŘÍLOHA VII - Sekvenční extrakční analýza půdy H.

PŘÍLOHA VIII - Speciace kontaminantů v půdních roztocích N vypočítaná pomocí PHREEQC-2.

PŘÍLOHA IX - Speciace kontaminantů v půdních roztocích H vypočítaná pomocí PHREEQC-2.

PŘÍLOHA X - Navážka popílku a úbytek popílku v průběhu experimentu.

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych především chtěla velice ráda poděkovat svému školiteli Doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za odborné vedení během experimentu, pomoc při vyhodnocování výsledků a trpělivost při sepisování této diplomové práce.

Nemalé poděkovaní také patří všem, jež mi analyzovali vzorky, seznamovali mě s přístroji a jejich problematikou a dávali mi užitečné rady: Prof. Martin Mihaljevič, CSc., RNDr. Ondřej Šebek, Mgr. Petr Drahota, Ph.D., RNDr. Ladislav Strnad, Ph.D, také Ing. Věra Vonásková a Lenka Jílková a RNDr. Aleš Vaněk, Ph.D. z Katedry pedologie a ochrany půd na ČZU.

Poděkování také patří mým spolužákům, jež mi byli oporou. Jmenovitě Mgr. Martině Vítkové, která mi pomáhala s vyhodnocováním RTG difrakce a zodpověděla mi spoustu otázek týkajících se problematiky popílků a Bc. Zuzaně Pipkové, jež mi změřila ve vzorcích TOC a TS.

Speciální poděkování patří mým nejbližším a rodině, kteří mě po celou dobu studia podporovali a věřili mi.

1. ÚVOD

Metalurgie olova představuje významný lokální zdroj kontaminace pro životní prostředí. Emise (odpovídající svým složením popílku) se uvolňují z komínů hutí a jsou deponovány do prostředí, zejména do půdních systémů a to přesto, že účinnost filtrů v metalurgických závodech je v současnosti velmi vysoká. Popílek je v prostředí velmi reaktivní zejména díky tomu, že obsahuje velmi malé částice (< 2 μm) (Ettler a kol. 2005a). Tyto drobné částice mohou být nebezpečné jak pro člověka, který je snadno může vdechnout a způsobit tak přenos do krevního řečiště (Morrow a kol. 1980), nebo může dojít k jejich snadnému rozpouštění v půdě a následnému transferu do rostlin či podzemní vody. Popílek z metalurgie Pb obsahuje téměř 50 % rozpustných solí s vysokými koncentracemi olova a jiných kovů či polokovů (Cd, Zn, Cu, As, Sb).

Tato diplomová práce navazuje na *in situ* experiment provedený Vojtěchem Ettlerem a kol. (2009a) prezentovaný na konferenci Biogeomon v Helsinkách v roce 2009. Tito autoři vkládali popílky z metalurgie olova umístěné do propustných experimentálních sáčků do kyselých půd a po roce expozice zjišťovali míru uvolňování kovů do půdních profilů a zároveň fázové změny při alteraci popílku.

Cílem této diplomové práce bylo pomocí nádobového experimentu v časovém horizontu 21 dní zjistit mobilitu kovů z popílku ze sekundární metalurgie olova, pochopit kinetiku tohoto loužení ve dvou odlišných půdách a pozorovat změny fázového složení a uvolňování kovů/polokovů do půdních roztoků.

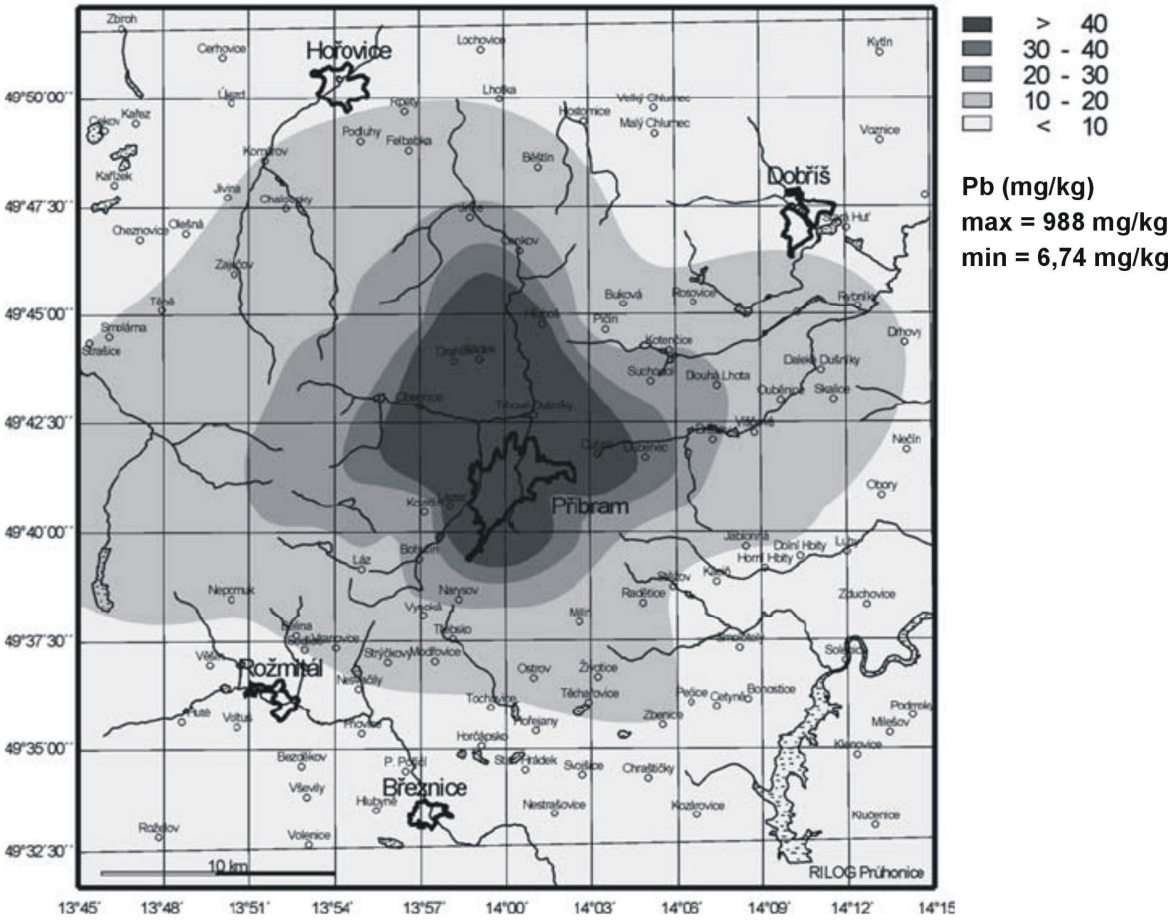
2. KONTAMINACE PŮD V BLÍZKOSTI HUTÍ

2.1 Plošná distribuce kovů v povrchových půdách

Po celém světě v blízkosti hutí probíhají četné výzkumy kontaminace složek životního prostředí. V okolí těchto hutí jsou často nacházeny v půdě vysoké koncentrace těžkých kovů, jež se do půdy dostávají spadem emisí (popílek). Riewerts a kol. (1999) zjistili významnou kontaminaci povrchových půd na ploše 2 km^2 v okolí metalurgického závodu na sekundární zpracování olova v Příbrami (ČR). Průměrné hodnoty koncentrací Pb se pohybovaly okolo 2 225 mg/kg, na některých místech dosahovaly až maximálních hodnot 58 500 mg/kg Pb.

Ve svých pracích Sucharová a Suchara (2004) studovali distribuci prvků v mechu (*Pleurozium schreberi*) v okolí hutě u Příbrami (ČR). Jejich výzkumná oblast představovala plochu o velikosti 710 km^2, o kruhu 14 km od zdroje kontaminace. Na obrázku 1 je zobrazen biomonitoring Pb v mechu v dané oblasti a ukazuje, že kontaminace byla rozšířena i do širšího okolí Příbrami.

Douay a kol. (2008) odebírali vzorky povrchových půdních horizontů na 27 místech (v oblasti Noyelles-Godault v severní Francii v blízkosti) a zjistili, že sledovaná místa v okolí dvou hutí na zpracování olova a zinku byla vysoce kontaminována zejména Cd (3,1-31,4 mg/kg), Pb (95-3 711mg/kg) a Zn (326-6 908 mg/kg).

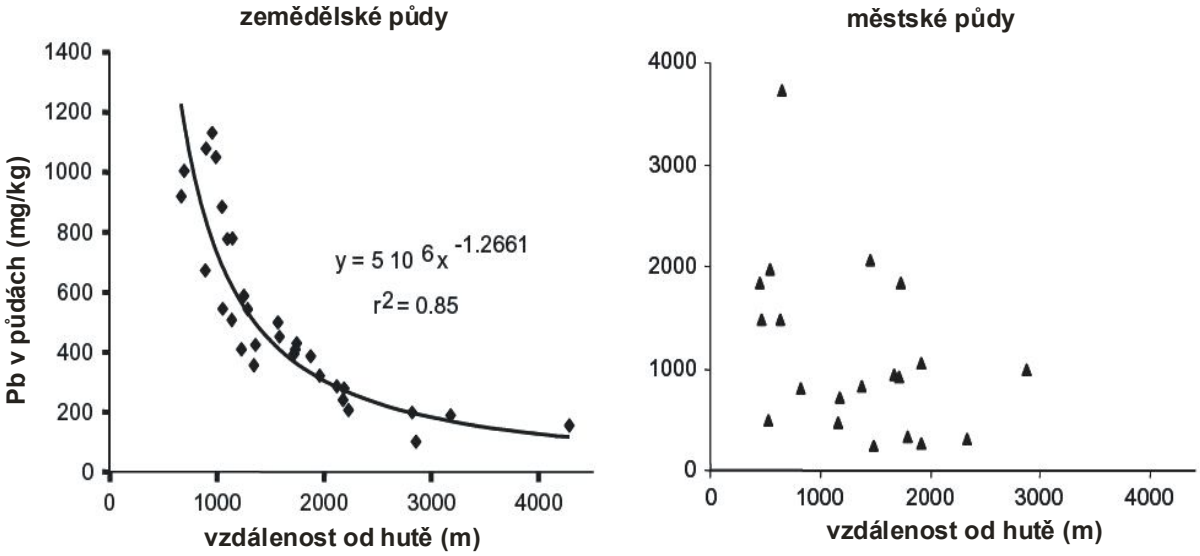


Obr. 1 Biomonitoring Pb v mechu (*Pleurozium schreberi)* v blízkosti hutě u Příbrami (Sucharová a Suchara, 2004).

Také Choël a kol. (2006) pozorovali troposférické částice s vysokými obsahy Pb a Zn (koncentrace > 5 hm. %) ze stejných hutí jako Douay a kol. (severní Francie). Zajímali se o kontinentální proudění atmosférické vzdušné masy a poukazovali na přenos emisí až do vzdálenějších míst nad Atlantický oceán.

Sterckeman a kol. (2002) ve své práci poukazují na vztah mezi koncentrací olova v povrchových půdních horizontech a vzdáleností od hutí. Na obrázku 2 je patrný velký rozdíl mezi zemědělskou a městskou půdou, kdy s rostoucí vzdáleností od hutí klesá množství olova pro půdu zemědělskou, pro půdu odebranou ve městě tato korelace není průkazná.

Také Henderson kol. (1998) zkoumali morfologii půdních částic antropogenního původu a zjistili, že v blízkosti hutí Flin Flon (Kanada) částice deponované do půdy obsahovaly větší množství těžkých kovů (převážně oxidy a hydroxidy Zn, Fe a Cu), naopak ve větších vzdáleností od hutě zaznamenali přítomnost lehčích silikátových fází.



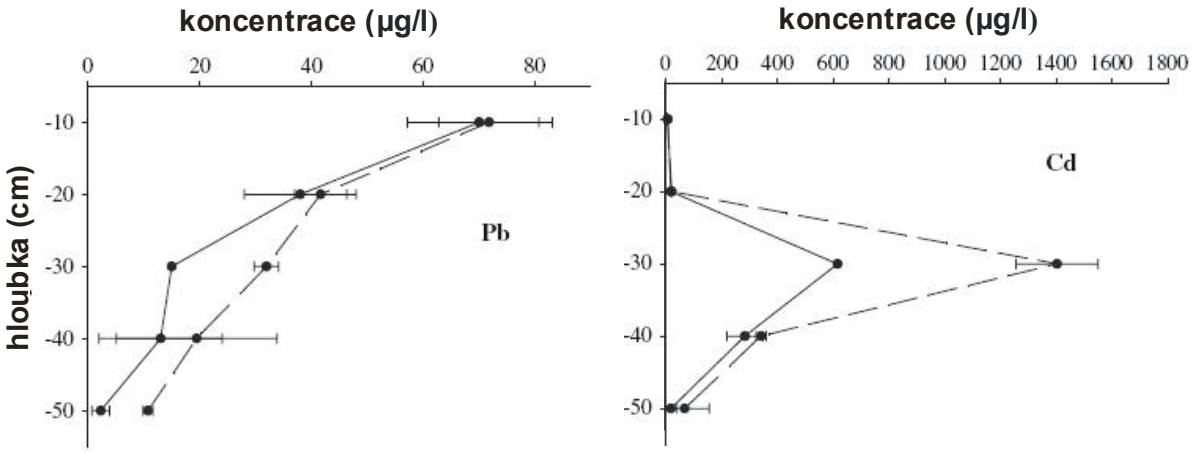
Obr. 2 Korelace mezi Pb v půdě (zemědělská a městská půda) se vzdáleností od hutě (Sterckeman a kol., 2002).

2.2. Vertikální distribuce kovů v půdních profilech

Sterckeman a kol. (2000) ve své studii zkoumali vertikální distribuci Cd, Pb a Zn v kontaminovaných půdách v blízkosti hutí na severu Francie. K porovnání použily stejnou půdu nedotčenou kontaminací. Jejich výsledky ukazují, že největší kontaminace těžkými kovy byla zaznamenána ve svrchní půdě mezi 20-30 cm. Avšak prvky antropogenního původu Cd a Zn byly nalezeny až v hloubce okolo 2 m. Tento fakt dokládají vysokou vertikální mobilitou těžkých kovů v půdních profilech. Mobilitu kovů tito autoři klasifikovali v následujícím pořadí Cd>>Pb>Zn.

Také Clemente a kol. (2008) zkoumali vertikální distribuci kovů v půdních roztocích z profilů vysoce kontaminované půdy průmyslem (UK). Zjistili, že existují významné rozdíly ve vertikální distribuci různých kovů a polokovů v půdních profilech a v půdní vodě. Např. maximální průměrné koncentrace Cu byly nalezeny ve svrchních půdních horizontech (1123 mg/kg), kde byla Cu vázána z atmosférické depozice nebo humusu. S hloubkou koncentrace Cu výrazně klesala. Nejvyšší koncentrace As byly nalezeny ve vrstvě 10-30 cm pod povrchem půdy (143 mg/kg), tak jako Pb, jehož hodnoty ale přesahovaly evropské limity (více jak 800 mg/kg). Poměrně odlišná distribuce byla zaznamenána pro

Zn a Cd, kdy nejvyšší koncentrace byly nalezeny v nejhlubších profilech (50 cm; 176 mg/kg Zn a 44 mg/kg Cd). Na obr. 3 jsou patrné koncentrace Pb a Cd v půdním roztoku odebíraného v kontaminovaných půdních profilech.



Obr. 3 Koncentrace Pb a Cd v půdním roztoku odebíraného v kontaminovaných půdních profilech (Clemente a kol., 2008).

Parametrů, které ovlivňují vertikální distribuci kovů v půdních profilech je celá řada: komplexace s rozpuštěným organickým uhlíkem, vliv rostliny, zrnitost částic, fyzikálně-chemické parametry, atd. Podle Clemente a kol. (2008) je rozpuštěný organický uhlík (DOC) velmi důležitý parametr ovlivňující rozpouštění kovů v půdě, má vliv na tvorbu komplexů s kovy, čímž je mobilizuje a louží z půdy.

Sterckeman a kol. (2000) ukázali, že mobilitu kovů v půdních profilech zvyšuje pokles pH a nárůst písčité frakce.

Beesley a kol. (2010) zkoumali půdu bohatou na Fe (sedimenty v blízkosti vodního kanálu s železitou vodou) a kontaminovanou As, Cd a Zn (průmyslem znečištěnou) (Kidsgrove, UK). Arsen vykazoval nízkou vyluhovatelnost a nízké koncentrace v půdních profilech (hloubka 0-30 cm, 30-70 cm, 70-100 cm; As: 280 mg/kg, 200 mg/kg, 96 mg/kg). Naopak Cd a Zn byly v profilu výrazně mobilnější, vykazovaly vyšší koncentraci v půdních profilech, která zároveň i s hloubkou narůstala (Cd: 142 mg/kg, 391 mg/kg, 862 mg/kg, Zn: 789 mg/kg, 930 mg/kg, 827 mg/kg).

Karczewska (1995) ve své práci zjišťovala chemické formy kovů v půdních horizontech půdy znečištěné popílkem z metalurgie Cu (Legnica a Glogów, Polsko), za účelem pochopení potenciální mobility a biologické dostupnosti těžkých kovů. Zjistila, že chování kovů v půdách je ovlivňováno půdními podmínkami a zároveň původem kovů. Typicky litogenní prvky (Al, Fe, Cr, Ni) se nacházely v půdě hlavně ve stabilní frakci (vázané na oxidy Fe a silikáty), zatímco kovy antropogenního původu (Cu, Pb) ukazovaly značně vyšší procentuální zastoupení v mobilních a výměnných frakcích, které dohromady tvořily ~60 % Cu a ~40 % Pb. Vyšší podíl těchto frakcí byl zastoupen ve svrchních půdních profilech u těchto studovaných písčitých půd. Z její práce je patrné, že kovy antropogenního původu byly snadněji vyluhovatelné z kontaminovaných půd a mohly migrovat v profilech. Celkové koncentrace Cu a Pb v půdě se pohybovaly v rozmezí 7,4-1710 mg/kg Cu, respektive 11-460 mg/kg.

3. MINERALOGIE POPÍLKŮ Z METALURGIE

3.1 Fázové složení primárních popílků

K pochopení procesu rozpouštění popílků v přírodním prostředí je potřeba nejdříve poznat fázové složení primárních popílků. Popílek pochází z metalurgie a jeho složení se liší podle toho, jakou rudu (či jiný zdroj kovu) metalurgie zpracovává a jakým procesem.

Sobanska a kol. (1999) zkoumali popílek z metalurgie zpracovávající rudu Pb v severní Francii, jež obsahovala 60-70 % Pb (PbS), 3-10 % Zn (ZnS), 0,5-1 % Cu (CuS) a Bi, Cd, Sb, As, Sn, jejichž zastoupení v rudě bylo pod 0,3 %. Sobanska a kol.(1999) se zaměřili na zkoumání popílků odebraných v různých stadiích hutního procesu (Tab. 1). Patrný rozdíl mezi různými druhy popílků byl nejen v granulometrii, ale také v procentuálním zastoupení jednotlivých fází.

Tab. 1 Fázová analýza (RTG difrakce) popílků odebraných během hutního procesu (Sobanska a kol., 1999).

Lokalizace vzorku	Vzorec	Zastoupení fází (%)
A1 - pražírna – před čistěním spalin	**PbS**[a]	60
	$PbSO_4$, $PbSO_4$·PbO	20
	ZnS	15
	α-FeOOH, Fe_2O_3, FeS_2	5
A2 - pražírna - po filtraci	**PbS**	60
	$PbSO_4$, $PbSO_4$·PbO	20
	ZnS	15
	α-FeOOH, Fe_2O_3, FeS_2	5
A3 - výstup z šachtové pece - před filtrací	**PbS**	55
	$PbSO_4$, **Pb, $PbSO_4$,·PbO**	25
	ZnS, ZnO, CdS, $CdSO_4$, $Pb_2O_2Cl_2$	20
A4 - výstup z šachtové pece - po filtraci	**PbS**	55
	$PbSO_4$, **Pb, $PbSO_4$,·PbO**, $Pb_2O_2Cl_2$	25
	ZnS, ZnO, CdS, $CdSO_4$	20

[a] Hlavní sloučeniny jsou napsány tučně.

Ohmsen (2001) ve své práci zkoumal mineralogické složení emisí z primární metalurgie olova pomocí optického mikroskopu a rentgenové difrakční analýzy (RTG difrakce). Zjistil, že fázové složení uniklých emisí z šachtové pece ukazovalo na přítomnost PbS, ZnO a ZnS spojené s jednou nebo více Cl-nesoucích fází: Pb(OH)Cl, $PbCl_2$, $Pb_4O_3Cl_2$, $Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$, $Pb_{10}(SO_4)Cl_2O_8$, Pb_4SCl_6 a $Pb_7S_2Cl_{10}$. Protože emise byly velmi jemnozrnné a obsahovaly velké množství Cl-bohatých fází, představovaly možné zdravotní riziko.

Batonneau a kol. (2004) zkoumali aerosol (PM_{10} – částice menší než 10 μm) z metalurgie Pb/Zn (severní Francie). Pomocí RTG difrakce a Ramanovské mikrospektrometrie bylo zjištěno, že hlavními fázemi bylo PbS a ZnS s vedlejšími $PbSO_4$, $PbSO_4$·PbO, $PbSO_4$·4PbO, kovové Pb a ZnO.

Ettler a kol. (2005a) zkoumali z mineralogického hlediska popílek ze sekundární metalurgie olova, které bylo získáváno z vyřazených olověných autobaterií (Příbram, ČR). Jejich studie se zabývala popílky odebranými během hutního procesu na různých místech. Tabulka č. 2 ukazuje radikální změny ve fázovém složení těchto popílků, jež obsahují hlavně olovo.

Dále Rieuwerts a kol. (1999) se zabývali částicemi metalurgického popílku pomocí skenovacího elektronového mikroskopu s energiově disperzním analyzátorem (SEM/EDS). Zjistili, že olovo se vyskytovalo většinou jako anglesit ($PbSO_4$) a litargit (PbO) a v menším zastoupení také jako galenit (PbS), cerusit ($PbCO_3$), leadhillit ($Pb_4SO_4(CO_3)_2(OH)$ a další minoritní fáze jako $Pb_5(AsO_4)_3Cl$, $PbFe_6(SO_4)_4(OH)_{12}$ a $Pb_5(PO_4)_3Cl$.

Williamson a kol. (2004) zkoumali vzduchem unášené suspendované částice z hutí zpracovávající Cu (Karabash, Rusko) a zjistili, že tyto částice byly přibližně 0,5 μm velké, což je činilo 100% vdechnutelnými, čímž se mohly dostávat do krevního řečiště a stávat se tak možným rizikem pro zdraví lidí (Morrow a kol., 1980).

Tab. 2 Fázové složení popílků získaných XRD analýzou (Ettler a kol., 2005a).

Lokalizace vzorku	zastoupení fází	jméno fáze	vzorec
B1 - výstup z šachtové pece, záchyt hrubého prachu	***[a]	křemen	SiO_2
	***	muskovit	$KAl_{2(}Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
	**	anglesit	$PbSO_4$
	**	kristobalit	SiO_2
	**	olovnaté sklo	
	*	K-živec	$KAlSi_3O_8$
	*	rutil	TiO_2
	*	mullit	$Al_6Si_2O_{13}$
B2 - dohořívací komora	***	anglesit	$PbSO_4$
	***	lauronit	$Pb(OH)Cl$
	**	lanarkit	$PbO \cdot PbSO_4$
	**	galenit	PbS
B3 - filtrace na tkaninových rukávových filtrech	***	KCl·2PbCl2	$KCl \cdot 2PbCl_2$
	**	caracolit	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$
B4 - B3 přetavený/zpečený při teplotě 300-500 ˚C v rotační peci	***	cotunit	PbCl2
	***	anglesit	$PbSO_4$
	***	caracolit	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$
	**	Zn_2SnO_4	Zn_2SnO_4
	**	$KCl \cdot 2PbCl_2$	$KCl \cdot 2PbCl_2$
	**	sylvit	KCl
	*	FeO	FeO
	*	senarmonit	Sb_2O_3
	*	arsenolit	As_2O_3

[a] *** hlavní sloučenina, ** vedlejší sloučenina, * stopová sloučenina.

3.2 Rozpustnost popílků v prostředí

Výzkumy rozpustnosti popílků probíhají nejčastěji ve vodných roztocích za účelem zjištění míry uvolnění kontaminantů do roztoku a tedy nebezpečnosti daného materiálu. V prvním experimentu zabývajícím se popílky ze sekundární metalurgie Pb Ettler a kol. (2005b) rozpouštěli popílek pomocí 2 jednoduchých loužících testů podle normy EN 12457-2 (vodné výluhy) a US EPA (TCLP, výluh kyselinou octovou). Zjistili, že s výjimkou Cu všechny kontaminanty převyšovaly regulační limity pro nebezpečný odpad. Nižší hodnoty koncentrací kontaminantů byly nalezeny pouze ve výluzích s vyšším poměrem kapalné/pevné fáze. Ačkoli výsledky loužení ukázaly, že loužení kontaminantů

ovlivňuje celá řada parametrů, nejdůležitější je vliv pH nebo přítomnost organického ligandu ve vyluhovadle.

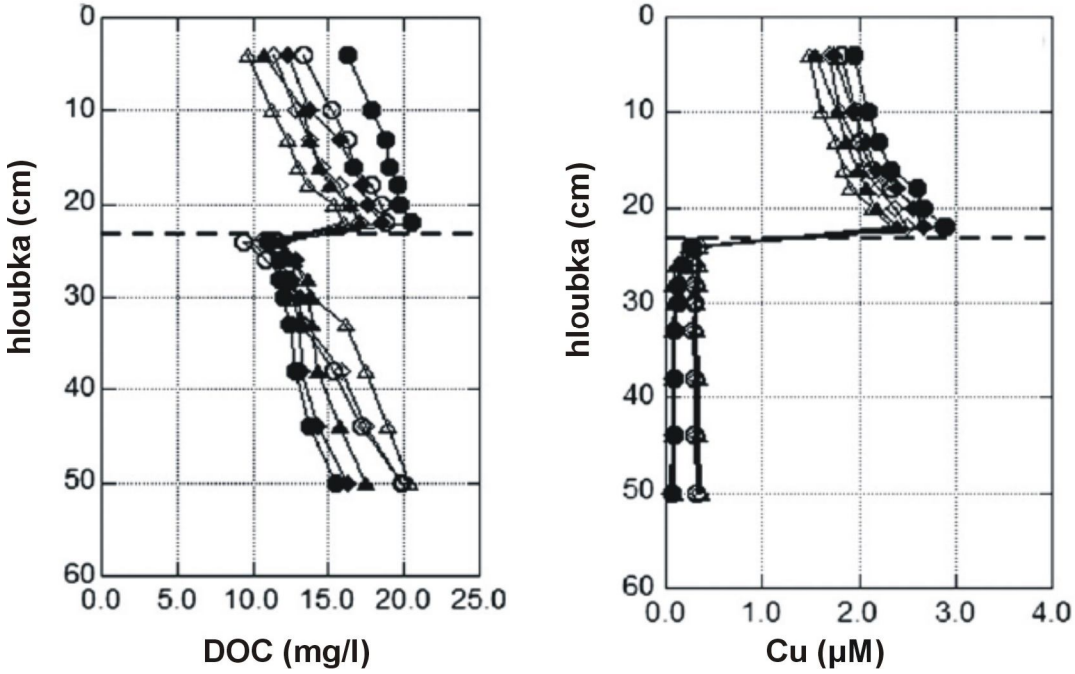
V další své práci Ettler a kol. (2009b) pomocí nízkomolekulárních organických kyselin o koncentraci 500 μM (kyseliny octové, citrónové a šťavelové) loužili popílky ze sekundární metalurgie olova, čímž simulovali půdní rozpouštění zejména v oblasti rhizosféry. Experiment prokázal, že přítomnost nízkomolekulárních organických ligandů zvyšuje rozpustnost popílku 1,3x. Prvky jako Cd a Pb formovaly mobilní chloro/sulfátové komplexy, zatímco loužený Zn částečně tvořil záporně nabitý citrátový komplex, který je v reálných půdních podmínkách méně mobilní, protože se může vázat na pozitivně nabitý povrch oxidů Fe, které se v půdě běžně vyskytují.

Vítková a kol. (2008) pomocí pH statických loužících experimentů sledovali, jak se v závislosti na pH mění fázové složení popílku a které fáze určují mobilitu hlavních kontaminantů (Tab. 3). Zjistili, že k největšímu uvolnění prvků (Pb, Cd, Zn) docházelo při nízkém pH. Po vymytí vysoce rozpustných solí z popílku v pH statickém experimentu mělo za následek pokles vyluhovatelnosti Cd a Zn, zatímco uvolňování Pb bylo cca 100x vyšší. Pomocí geochemického modelování (PHREEQC-2) bylo zjištěno, že anglesit, fosgenit a laurionit byly nejdůležitějšími fázemi určující mobilitu Pb - hlavního kontaminantu. Podle výpočtů byla mobilita Cd řízena zejména $CdMoO_4$ v kyselých podmínkách a otavitem ($CdCO_3$) při pH >7.

Tab. 1 Saturační indexy (SI) fází určující mobilitu kovů ve výluzích z popílku ze sekundární metalurgie olova dle výpočtů PHREEQC-2 (Vítková a kol., 2008).

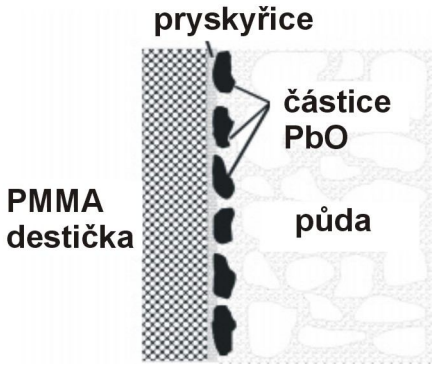
prvek	fáze	vzorec	SI		
			pH3	pH 7	pH 11
Pb	anglesit	$PbSO_4$	0	-0,5	-3,5
	cerusit	$PbCO_3$	-	-0,5	-0,5
	cotunit	$PbCl_2$	-2	-3	-6
	lanarkit	$PbO \cdot PbSO_4$	-8	-1,5	0
	laurionit	$Pb(OH)Cl$	-4,5	-1	-0,5
	fosgenit	$PbCl_2 \cdot PbCO_3$	-	-2	-5
Cd	otavit	$CdCO_3$	-	-0,5	-0,5
	$CdMoO_5$	$CdMoO_5$	1	0,5	-1
	$Cd_4(OH)_6SO_4$	$Cd_4(OH)_6SO_4$	-	-	-
Zn	zinkit	ZnO	-10	-3,5	0
	smithsonit	$ZnCO_3$	-	-2,5	-3,5
	$Zn(OH)_2$	$Zn(OH)_2$	-11	-4	-1

Zhao a kol. (2007) umístili ve svém experimentu do kolony neznečištěnou půdu, a navršili jí půdou kontaminovanou těžkými kovy (půda smíchaná s popílkem z metalurgie, vrstva půdy oddělená polyamidovým pletivem o mocnosti 23 cm). Tento válec zavlažovali syntetickou dešťovou vodou. Bylo zjištěno, že zejména DOC má vliv na mobilitu kovů v půdních profilech. Koncentrace Cu a Zn vykazovaly pozvolný nárůst směrem dolů ve svrchní kontaminované vrstvě až na jeho hranici s půdou nekontaminovanou. Všechny komponenty byly nejvíce mobilní v svrchních 4 cm kontaminované půdy. Koncentrace DOC a Cu rostly zároveň s vyšším průtokem v hloubce půdy (Obr. 4).



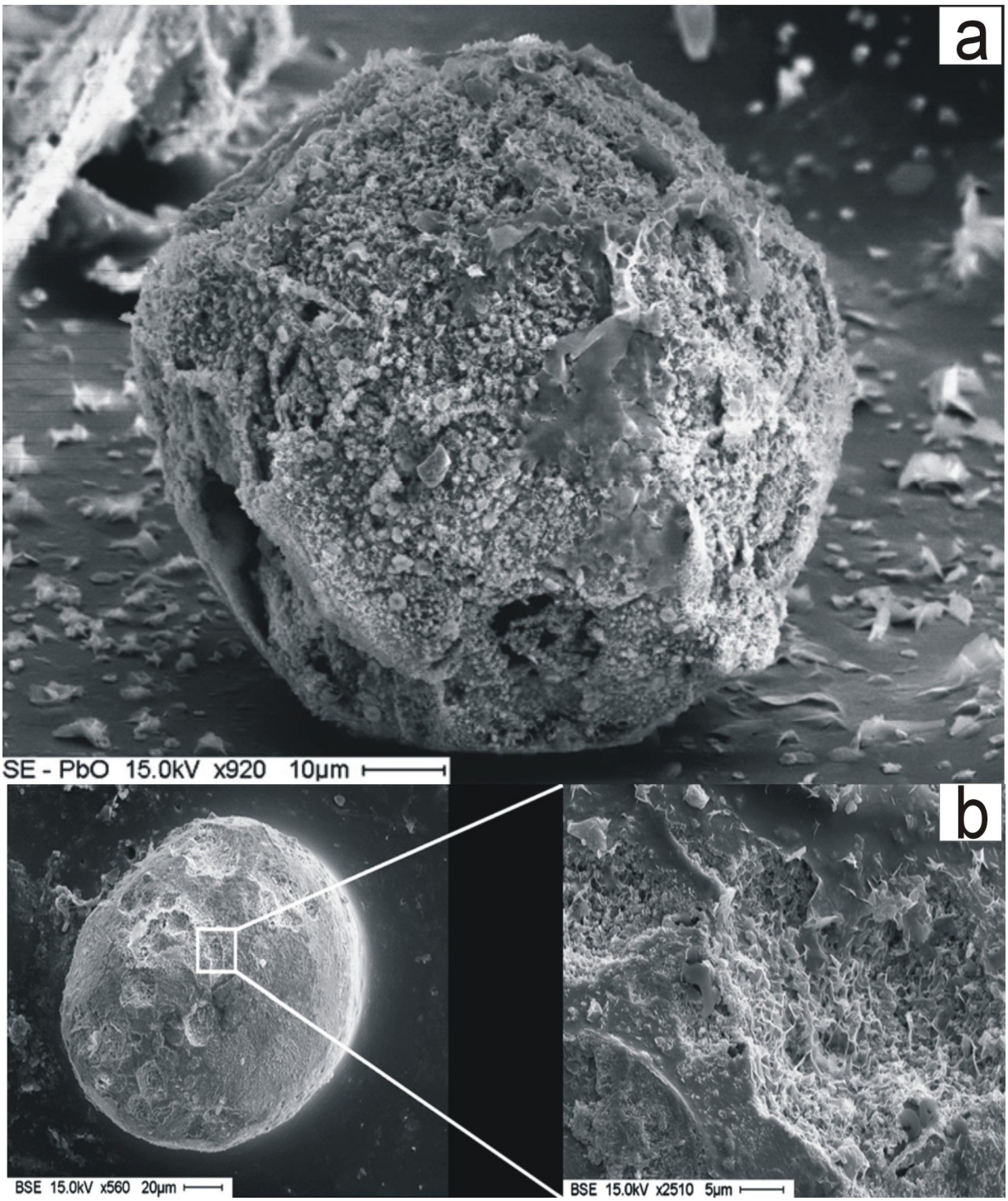
Obr. 4 Hloubkové profily DOC a Cu v půdních roztocích odebraných v různých zavlažovacích podmínkách (●○: 20 mm/den, ♦◊: 10 mm/den, ▲Δ: 5 mm/den) z kyselé půdní vrstvy (plný symbol) a vápenaté půdní vrstvy (prázdný symbol) (Zhao a kol., 2007).

Birkefeld a kol. (2005) aplikovali novou *in situ* techniku k analýze zvětrávání částic PbO. Polymethylmetakrylátové destičky (PMMA) byly potaženy tenkým filmem epoxidové pryskyřice a na ně byly nanesené částice PbO, jež byly následně vloženy do půdy (Obr. 5).



Obr. 5 Schéma techniky nanášení částic PbO na PMMA destičky (Birkefeld a kol. 2005).

V další práci Birkefeld a kol. (2007) aplikovali tuto *in situ* techniku při zvětrávání částic PbO o velikosti 50-100 μm na PMMA destičkách umístěných do různých půd (vápenato-písčitá půda a jílovitá půda). Po 2 měsících expozice dosud nebyly patrné žádné fázové změny na částicích (expozice celkem trvala 18 měsíců). Ve vápenato-písčité půdě vznikly nové sekundární fáze na alterovaném PbO (hexagonální krystalky na povrchu PbO) (Obr. 6a). Po 10 měsíční expozice v jílovité půdě byly nalezeny nepatrné krystalky nově vzniklé fáze, identifikované jako hydrocerusit ($Pb_3(CO_3)_2(OH)$ (Obr.6b).



Obr. 6 Fotografie (SEM) alterované částice PbO a) po expozici ve vápenatopísčité půdě, b) po expozici v jílovité půdě po 10 měsících (Birkefeld a kol., 2007).

Další experiment autorů Birkefelda a kol. (2006) probíhal v kyselých půdách (v přírodě i v laboratoři) a sledoval rychlost rozpouštění částic obsahující těžké kovy. Na polymethylmetakrylátové (PMMA) destičky byl nanesen různý materiál obsahující kovy (PbO, ryzí Cu a Cu struska) a vložen do půdy na 18 měsíců. Bylo zjištěno, že nejrychleji se rozpouštěly částice PbO ($2{,}4 \cdot 10^{-10}$ mol Pb/m^2/s^1), poté ryzí Cu ($<1 \cdot 10^{-11}$ mol Cu/m^2/s^1) a nejpomaleji částice Cu strusek ($4{,}3 \cdot 10^{-11}$ mol Cu/m^2/s^1).

Bataillard a kol. (2003) ve svém experimentu uměle kontaminovali různé typy půd (kyselá organická půda, jílovitá půda s oxidy Fe a půda zásaditá) různými čistými komponentami s obsahem Pb a Cd (oxidy, karbonáty, sulfidy a sírany), jež měly simulovat například popílky z metalurgie (Sobanska a kol. 1999). Takto připravené vzorky byly zalévány deionizovanou vodou (85 ± 5 % nasycení vodou) po dobu 3 měsíců. V čase potom bylo sledováno uvolňování kovů do půdního roztoku. Výsledky ukázaly, že PbO se postupně oxidovalo, přičemž sulfidy Cd se rychle rozpouštěly a zároveň platilo:

pro Pb: oxidy = karbonáty > sírany > sulfidy,

a pro Cd: sírany > oxidy > karbonáty > sulfidy.

Uvolňování kovů do výluhů bylo velmi výrazné během prvních 20 dnů a bylo závislé na typu půdy. S dalším průběhem experimentu koncentrace v půdní vodě klesaly a již nebyla patrná závislost na typu půdy.

5. MATERIÁL A METODIKA

5.1 Charakteristika popílků z metalurgie olova

Studovaný popílek pochází z Kovohutí Příbram (Společnost Kovohutě Příbram nástupnická, a.s.), jejíž hutnická činnost je v současné době omezena na recyklaci sekundárních olověných surovin, zejména vyřazených olověných baterií. Popílek jsme získali díky pomoci ředitele divize recyklace ing. Zdeňka Kunického.

Zkoumaný jemnozrnný popílek byl zachycený na tkaninovém filtru po ochlazení spalin v dohořívacích komorách na přibližně 200°C alkalickou skládkovou vodou. Granulometrie popílku ukazuje, že materiál je jemnozrnný (94% částic < 2 μm). Hlavními komponentami jsou halit (NaCl), caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$), KPb_2Cl_5, siřičitan olovnatý ($PbSO_3$) a galenit (PbS) (Tab. 4).

Tab. 2 Chemické a mineralogické složení popílků (Vítková a kol., 2009)

Chemické složení	
Prvky	Koncentrace (mg/kg)
Cd	4490 ± 310
Pb	240 300 ± 15 620
Zn	5 020 ± 240
Na	204 800 ± 2 630
K	32 770 ± 770
TS (%)[a]	6,45 ± 0,014
TIC (%)[b]	0,10 ± 0,010
Cl	199 000 ± 3 980

Mineralogické složení		
Fáze	Vzorec	Zastoupení (%)
Caracolit	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$	38
siřičitan olovnatý	$PbSO_3$	3
Galenit	PbS	1,5
KPb_2Cl_5	KPb_2Cl_5	10,5
Halit	NaCl	47

[a,b] TS celková síra, TIC celkový anorganický uhlík

5.2 Charakteristika půd

Půda byla odebrána na dvou různých lokalitách v České republice. První vzorek (označený N) pochází z výzkumné plochy Načetín v Krušných horách, která slouží pro výzkum vlivu kyselé depozice na smrkové monokultury. Jedná se o lesní půdu typu kambizem (Dystric Cambisol), horizont B, odebraný z hloubky 20-40 cm (GPS: N 50˚35.321´, E 13˚15.238´). Druhým místem odběru byl Humpolec na Vysočině (označený H) v blízkosti experimentální stanice Výzkumného ústavu rostlinné výroby (VÚRV) a České zemědělské univerzity (ČZU). Odběr byl proveden v roce 2006 na experimentálním

poli této stanice, které bylo využíváno pro pěstování kukuřice (GPS: N 49˚33.238´, E 15˚20.997´). Tato zemědělská půda typu kambizem (Gleyic Cambisol), odpovídala horizontu B z hloubky 5-20 cm. Půdy byly vysušené při pokojové teplotě, přesítované přes nerezové síto o velikosti ok 2 mm (Retsch, Německo). Vzorky byly uložené ve 20 l plastových sudech, v suchu při pokojové teplotě 20 ˚C.

5.2.1 pH půdy, měření celkové koncentrace uhlíku a síry

pH půd ve výluzích po extrakci s deionizovanou vodou (poměr pevná fáze:roztok byl 1:5; třepání 1 hod) bylo stanoveno pomocí pH-metru Schott Handylab 1 vybaveným pH elektrodou BlueLine 28 pH s integrovanou teplotní sondou. Celková koncentrace uhlíku a síry v půdách byla měřena pomocí Eltra CS500 a Eltra CS530 C/S analyzátorů (Neuss, Německo) (operátorky: Ing. Věra Vonásková a Lenka Jílková, LGÚ PřF UK). Vzorky byly změřeny Bc. Zuzanou Pipkovou.

5.2.2 Kationtová výměnná kapacita (CEC)

Kationtová výměnná kapacita (CEC) byla stanovena podle metodiky ICP Forest (2006). Bylo naváženo 2,5 ± 0,005 g přesítovaného vzorku, k němuž bylo přidáno 30 ml 0,1 M $BaCl_2$ do PE lahvičky a vzorek byl třepán 1 hod a následně 10 min centrifugován. Poté byla kapalná fáze převedena do 100 ml odměrné baňky. Stejný postup byl zopakován dohromady ještě dvakrát, aby se baňka úplně vymyla. Nakonec se 100 ml baňka doplnila po rysku roztokem $BaCl_2$. K 50 ml námi připraveného roztoku byl přidáván 0,05 M NaOH do pH 8,2, potom se přidalo 10 ml 1M KF a po 30 min se roztok retitroval 0,05 M HCl do hodnoty pH 8,2. Hodnoty pH byly měřeny na pH-metru Schott Handylab pH 12. V roztocích byly naměřeny prvky Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn a Al pomocí plamenné atomové absorpční spektroskopie (FAAS; Varian SpectrAA 280FS, Austrálie) (operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK). Z naměřených hodnot byla spočítána CEC v jednotkách cmol(+)/kg.

5.2.3 Granulometrie

Granulometrie byla stanovena areometrickou (hustoměrnou) metodou na České zemědělské univerzitě (ČZU) za asistence RNDr. Aleše Vaňka, Ph.D. z Katedry pedologie a ochrany půd. Půda byla promíchána s vodou a dispergačním činidlem v sedimentačním válci a během usazování částic byla měřena hustota suspenze, která byla základem pro konstrukci kumulativní zrnitosti křivky a stanovení obsahu jednotlivých frakcí. K tomuto stanovení bylo připraveno 300 g každé půdy, na samotný pokus bylo potřeba od 20-100 g půdy podle množství částic jílové frakce v půdním vzorku.

5.3 Nádobový experiment

5.3.1 Stanovení hodnot nasycení

Ještě před samotným experimentem byly stanoveny maximální hodnoty nasycení vodou (WHC - water holding capacity) pro obě půdy. Do skleněného trychtýře byly umístěny zvážené navlhčené papírové filtry a do každého trychtýře bylo naváženo 10 g půdy (ve 3 replikách pro každou půdu). Těmito 10 g

půdy byla prolévána deionizovaná voda a v momentě, kdy došlo k maximálnímu nasycení vodou (půda vodu propouštěla), byla zvážena nasycená půda vodou i s filtračním papírem. Následně bylo vypočítáno množství vody odpovídající maximálnímu nasycení.

Do 4 nádob bylo umístěno 200 g půdy (2 nádoby s půdou N + 2 nádoby s půdou H) a přidáno takové množství deionizované vody, aby byly půdy nasycené vodou na 30 % a 60 %. Během celého týdne byly zaznamenávané úbytky množství a z těchto hodnot byl stanoven průměrný výpar při pokojové teplotě pro obě půdy při různém nasycení vodou.

Následně byl proveden experiment za účelem zjištění optimálního nasycení vodou tak, aby bylo možné získat pomocí vzorkovačů dostatečné množství půdního roztoku. Jeden centimetr od spodního konce experimentálních nádob (květináče) byly vyvrtány díry pro umístění vzorkovačů půdní vody Rhizon SMS velikosti 5 cm (Rhizosphere Research Products, Eijkelkamp B.V., Holandsko) (Obr. 7c). Před zavedením do půdy byly vzorkovače důkladně vyčištěny v 5% HNO_3 a potom dvakrát promyty deionizovanou vodou (MilliQ+). Poté byly do spodní části připravených experimentálních nádob s 200 g půdy opatrně vloženy a ukotveny silikonem. Pomocí těchto vzorkovačů byla odebírána půdní voda. Bylo zjištěno, že odběr 10 ml půdního roztoku netrvá déle než 60 min pouze pro vzorky půd s nasycením vodou na 60 %. Bylo tedy rozhodnuto, že experiment bude probíhat při této hodnotě nasycení vodou.

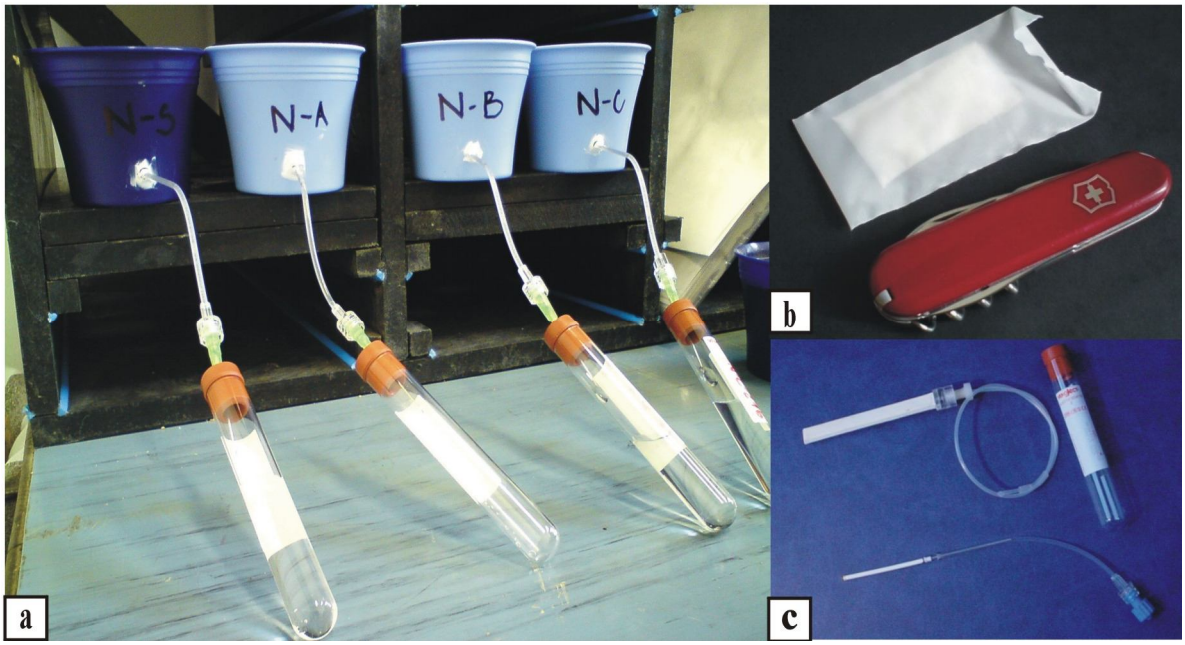
5.3.2 Příprava popílku a půdy

Bylo naváženo 0,5 g popílku na analytických vahách Sartorius Analytic A 200S. Toto množství popílku bylo umístěno do experimentálních polyamidových sáčků Nytrel TI (Buisine, Francie) o velikosti pórů 1 μm. Každý experimentální sáček byl zataven tavičkou PFS - 200 (C&C Líně spol. s.r.o., Líně u Plzně). Hmotnost sáčku s popílkem byla zaznamenána, aby bylo možné zjistit úbytek popílku po experimentu. Takto zatavený sáček byl následně vložen do dalšího sáčku (Silk & Progress, s.r.o., Moravská Chrastová) o velikosti pórů 50 μm, pro případ poškození nebo znečištění vzorku v průběhu experimentu (Obr. 7b).

Půda byla nakvartována a do nádob byly naváženy vzorky o hmotnosti 200 g a to od každé půdy (H, N) po čtyřech replikách (1 slepý pokus + 3 replikace) (Obr. 7a, 8). Cca 1 cm pod povrch půdního vzorku byl vložen sáček s popílkem. Nádoby byly viditelně označeny: pro půdu z Humpolce H-A, H-B, H-C a slepý vzorek bez popílku H-S a pro půdu z Načetína N-A, N-B, N-C a N-S (Obr. 8). K odběru půdní vody byly použity vzorkovače Rhizon.

5.3.3 Průběh experiment

Nádoby s půdou a popílkem byly udržovány na 60% nasycení vodou a v čase 4, 8, 24, 48, 96, 144, 216, 312, 408 a 504 hodin byly odebírány vzorky půdní vody do 10 ml skleněných vakuovaných zkumavek (Venoject, Terumo Europe). Odběr půdní vody trval max. 60 min, do získání alespoň 2 ml půdního roztoku. Zejména u půdy H se stávalo, že nebylo možné odebrat množství roztoku větší než 2 ml u více než jedné repliky (vyšší obsah jílové složky; vyšší retenční kapacita půdy). Po každém odběru půdní vody byl doplněn úbytek deionizovanou vodou na hodnotu 60% nasycení vodou.



Obr. 7 Fotografie nádobového experimentu; a) repliky pro půdu N při experimentu (foto: R. Valigurová), b) sáček s popílkem, c) vzorkovač Rhizon dole (foto: V. Ettler).

Obr. 8 Schéma nádobového experimentu (1 slepý pokus + 3 repliky pro každou půdu).

5.4 Analýza roztoků

Odebrané výluhy byly zfiltrovány přes membránový filtr s velikostí pórů 0,45 μm (Millipore, USA). Ze vzorků půdní vody byla odpipetována alikvotní část pro stanovení kationtů. Tato část byla naředěna 10x nebo 100x do 2% HNO_3, podle získaného množství vzorku a dle následné metody stanovení.

5.4.1 Měření fyzikálně-chemických parametrů půdních roztoků

Ihned po odběru půdní vody byly měřeny fyzikálně-chemické parametry (Eh, pH, teplota a specifická konduktivita). Hodnoty Eh byly měřené pomocí pH metru Schott Handylab 1 s redoxní elektrodou BlueLine 32 Rx. pH bylo rovněž měřeno pomocí pH metru Schott Handylab 1 vybaveným pH elektrodou BlueLine 28 pH. Specifická konduktivita byla měřena konduktometrem Schott Handylab LF1 s měřicí sondou LF 513 T.

5.4.2 Analýza kationtů

Hlavní kationty (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al, Mn, Si) byly analyzovány pomocí plamenné atomové absorpční spektrometrie přístrojem Varian SpectrAA 280 FS (Varian, Austrálie) a emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-OES přístrojem Thermo Scientific iCAP 6500 (Thermo Scientific, USA) (operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK).

Koncentrace stopových prvků (Pb, Cd, Zn, Cu, Sb, As) byly stanoveny metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS (Thermo Scientific X Series 2, Německo) (operátor: Prof. Martin Mihaljevič, CSc., ÚGMNZ PřF UK). Pro kontrolu správnosti analýzy byl použit multielementární standard CertiPUR® naředěný na koncentraci 20 μg/l (Merck, Německo).

5.4.3 Analýza aniontů

Dále byly analyzovány anionty, příprava vzorků byla naředěním do deionizované vody. Koncentrace aniontů (F^-, Br^-, SO_4^{2-}, Cl^-, NO_3^-, PO_4^{3-}) byly stanoveny pomocí kapalinové chromatografie (HPLC) na přístroji Dionex ICS-2000 (Ion Chromatography System s autosamplerem AS50) (operátorky: Ing. Věra Vonásková a Lenka Jílková, LGÚ PřF UK). Při měření byl použit standard CRM CZ 9102 MIX 022-IC (Český metrologický institut, Analytika s.r.o., Praha).

Poslední část výluhů byla analyzována na koncentraci rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Stanovení byla provedena na přístroji Skalar Formacs^{HT} ve Výzkumném ústavu vodohospodářském T. G. Masaryka v Praze 6.

5.5 Analýza pevných látek

5.5.1 Analýza popílků

Ke zjištění úbytku hmotnosti popílku po experimentu, byl popílek v polyamidovém sáčku zvážen na analytických vahách Sartorius Analytic A 200S a odečten od původních hodnot.

Pomocí rentgenové difrakční analýzy (XRD) přístrojem PANalytical X'Pert Pro s detektorem X'Celerator (operátor: Mgr. Petr Drahota, PhD., ÚGMNZ PřF UK) bylo změřeno fázové složení popílků. Měření probíhalo v následujících podmínkách: difrakční úhel 5°- 80° 2Θ, krok 0,02° 2Θ, čas měření 300 s, 30 kV a 40 mA. Kvalitativní vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno v programu X'Pert HighScore 1.0 s referenční databází ICDD PDF2 (2002) (operátor: Mgr. Petr Drahota, Ph.D., vyhodnocení s pomocí Mgr. Martiny Vítkové, ÚGMNZ PřF UK).

5.5.2 Analýza půd

Pro celkový rozklad půdních vzorků bylo do platinových misek naváženo 0,2 ± 0,0005 g vzorku umletého na analytickou jemnost. Tyto misky byly umístěny do muflové pece a žíhány po dobu 12 h při teplotě 450 °C (byl použit program s pomalým nárůstem teploty, 50 °C za hodinu). Následně bylo do vychladlých misek přidáno 0,5 ml $HClO_4$ a 1 ml HF. Misky byly umístěny na varnou plotnu a zahřívány při teplotě 175 °C než se veškerá přidaná tekutina vypařila. Poté bylo přidáno 0,5 ml $HClO_4$ a 5 ml HF a vzorek se nechal vypařovat až do vývinu bílého dýmu. Tento vzorek byl následně převeden pomocí 2% HNO_3 do 100 ml odměrné baňky a doplněn 2% HNO_3 po rysku. V mineralizátech byl stanoven obsah Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Zn pomocí ICP-OES (operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK). U celkových koncentrací, které byly pod detekčním limitem ICP-OES a nebyly přeměřeny pomocí ICP-MS, byla jako celková koncentrace použita suma frakcí SEA provedená na jednotlivých pevných vzorcích. Pro kontrolu správnosti byly použity standardní referenční materiály NIST 2710 a NIST 2711 (Montana Soil) (Tab. 5).

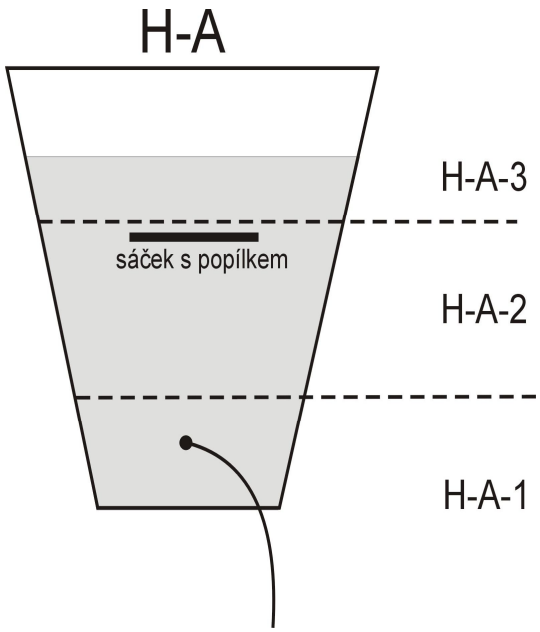
Tab. 3 Tabulka naměřených a certifikovaných hodnot (NIST 2710; NIST 2711).

	Referenční materiál (SRM) NIST 2710			Referenční materiál (SRM) NIST 2711		
prvek	Naměřená hodnota (mg/kg)	Certifikovaná hodnota (mg/kg)	Odchylka od SRM (%)	Naměřená hodnota (mg/kg)	Certifikovaná hodnota (mg/kg)	Odchylka od SRM (%)
Al	66448 ± 2953	64400 ± 800	-3	67148 ± 3403	65300 ± 900	-3
As	600	626 ± 38	4	135	105 ± 8	-29
Cd	22	22	1	39	42	6
Co	12	10	-17	12 ± 1	10	-19
Cr	28 ± 2	39	28	43 ± 7	47	9
Cu	2686 ± 44	2950 ± 130	9	109 ± 7	114 ± 2	4
Fe	31403 ± 12	33800 ± 1000	7	26961 ± 485	28900 ± 600	7
Mn	9672 ± 48	10100 ± 400	4	611 ± 9	638 ± 28	4
Ni	13	14 ± 1	7	20 ± 1	21 ± 1	4
Pb	5160 ± 15	5532 ± 80	7	1085 ± 15	1162 ± 31	7
Sb	33	38 ± 3	13	15	19 ± 2	21
Zn	6540 ± 44	6952 ± 91	6	345 ± 20	350 ± 5	1

Určení vazby stopových prvků v půdě bylo provedeno pomocí metody sekvenční extrakční analýzy (SEA) s modifikovaným postupem BCR sekvenční extrakce podle Raureta a kol. (1999, 2000) a uvedený v práci Sutherlanda a Tacka (2002). Z nádoby se vzorkem byla odebrána půda ve třech profilech: nad popílkem, pod popílkem a v oblasti umístěných vzorkovačů (pro každý vzorek s popílkem 3 odběry [např. N-A-1, N-A-2, N-A-3, H-A-1…] + jeden odběr pro slepé vzorky a 2 vzorky původních půd), celkem bylo připraveno 22 vzorků (Obr. 9). Postup sekvenční extrakční analýzy je popsán v tabulce 6. Následovala analýza vzorků pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS. Pro kontrolu správnosti sekvenční extrakční analýzy bylo použito standardních referenčních materiálů STD 483 (sewage sludge amended soil) a STD 701 (freshwater sediment) (Tab. 7).

5.5.3. Geochemické modelování

K určení speciace prvků v půdních roztocích byl použit program pro geochemické modelování PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1999). K výpočtům byla použita databáze T&H.dat (obsahující fulváty jako komplexující ligandy; databáze byla stažena stažena z webu autora programu Dr. C. A. J. Appela, www.xs4all.nl/~appt/a&p/index.html). Jako vstupní data byly použity koncentrace hlavních kationtů a aniontů, stopové prvky, pH, pe a DOC (DOC byl zadán do vstupních souborů jako fulvát tak, že 50 % fulvátu je tvořen organickým uhlíkem). Geochemickým modelováním bylo možné určit převládající speciaci prvků a zhodnotit mobilitu prvků v půdních roztocích.



Obr. 9 Schéma odebírání půdy z nádob pro sekvenční extrakční analýzu.

Tab. 4 Sekvenční extrakční analýza (Sutherland a Tack, 2002; Rauret a kol., 1999, 2000).

1. krok VYMĚNITELNÁ A KYSELINOU LOUŽITELNÁ FRAKCE (sorpce/karbonáty)
K 1 g vzorku půdy se přidá 40 ml 0,11 M kyseliny octové a nechá se třepat 16 hodin při 22 ± 5˚C. Následuje oddělení kapalné a pevné fáze ve výluhu centrifugou při 3000 g během 20 min.
2. krok REDUKOVATELNÁ FRAKCE (oxidy a hydroxidy Fe a Mn)
Ke zbytku pevné fáze z prvního kroku se přidá 40 ml 0,5 M $NH_2OH \cdot HCl$ (při přípravě 1 l tohoto roztoku se do směsi přimíchá 25 ml 2 M HNO_3). Směs se třepe 16 hodin při 22 ± 5˚C. Dále se z výluhu oddělí fáze podoně jako v prvním kroku.
3. krok OXIDOVATELNÁ FRAKCE (organická hmota a sulfidy)
Ke zbytku pevné fáze ze 2. kroku se přidá 10 ml H_2O_2 (pH 2-3)a nechá se 1 hodinu při pokojové teplotě, potom se zahřívá na 85 ± 2˚C během 1 hodiny. Následně se přidá dalších 10 ml H_2O_2 (pH 2-3) a směs se zahřeje na 85 ± 2˚C na 1 hodinu. Poté se přidá 1 M NH_4OAc (pH 2) a tento roztok se nechá třepat 16 hodin při teplotě 22 ± 5˚C. Třetí krok končí jako v obou předešlých krocích oddělením fází pomocí centrifugy.
4. krok REZIDUÁLNÍ FRAKCE
Zbytek pevné fáze ze 3. kroku se převede pomocí 3 ml DI vody z plastové nádobky do varné 50 ml baňky a přidá se 7,5 ml 6 M HCl a 2,5 ml 14 M HNO_3. Tento roztok se nechá stát přes noc při laboratorní teplotě a následně se vaří pod chladičem 2 hodiny. Vzorek se přefiltruje do 50 ml odměrky a doplní DI vodou po rysku.

Tab. 5 Tabulka naměřených a certifikovaných hodnot SEA (STD 483, STD 701).

		Referenční materiál (SMR) STD 483			Referenční materiál (SMR) STD 701		
	prvky	Naměřená hodnota (mg/kg)	Certifikovaná hodnota (mg/kg)	Odchylka od SMR (%)	Naměřená hodnota (mg/kg)	Certifikovaná hodnota (mg/kg)	Odchylka od SMR (%)
1. frakce	Cr	8,6	9,4 ± 3,5	8,0	2,7	2,26 ± 0,2	-17,3
	Ni	18,4	17,9 ± 2,0	-3,0	14,4	15,4 ± 0,9	6,4
	Cu	19,0	16,8 ± 1,5	-13,1	49,6	49,3 ±1,7	-0,6
	Zn	416,1	441 ± 39	5,6	189,6	205 ± 6	7,5
	Cd	8,7	10 ± 0,8	12,7	7,1	7,34 ± 0,4	2,9
	Pb	0,5	0,756 ± 0,7	34,4	2,9	3,18 ± 0,2	8,5
2. frakce	Cr	689,4	654 ± 108	-5,4	45,3	45,7 ± 2	0,9
	Ni	25,2	24,4 ± 3,3	-3,4	26,8	26,6 ± 1,3	-0,8
	Cu	133,4	141 ± 20	5,4	108,4	124 ± 3	12,6
	Zn	494,0	438 ± 56	-12,8	106,8	114 ± 5	6,3
	Cd	25,2	24,8 ± 2,3	-1,8	3,6	3,77 ± 0,3	5,2
	Pb	428,7	379 ± 21	-13,1	135,1	126 ± 3	-7,3
3. frakce	Cr	2443,8	2215 ± 494	-10,3	112,9	143 ± 7	21,1
	Ni	6,3	5,9 ± 1,4	-7,5	12,8	15,3 ± 0,9	16,4
	Cu	166,7	132 ± 29	-26,3	52,5	55,2 ± 4	4,9
	Zn	40,2	37,1 ± 9,9	-8,2	37,8	45,7 ± 4	17,3
	Cd	1,1	1,22 ± 0,5	7,2	<LOD	0,27 ± 0,1	
	Pb	55,0	66,5 ± 22	17,3	4,9	9,3 ± 2	47,5
4. frakce	Cr	177,8	183 ± 40	2,8	62,6	62,5 ± 7,4	-0,1
	Ni	12,1	15,2 ± 4,3	20,7	35,8	41,4 ± 4	13,6
	Cu	33,8	43,3 ± 3,8	22,0	34,3	38,5 ± 11,2	11,0
	Zn	64,1	82,1 ± 9,6	22,0	89,2	95 ± 13	6,1
	Cd	<LOD	82,1 ± 0,2		<LOD	0,13 ± 0,1	
	Pb	69,5	82,1 ± 17	9,6	11,3	11 ± 5,2	-3,1
total	Cr	3319,7	3392 ± 484	2,1	223,3	272 ± 20	17,9
	Ni	62,1	63,8 ± 7,7	2,7	89,8	103 ± 4	12,8
	Cu	352,8	362 ± 12	2,5	244,7	275 ± 13	11,0
	Zn	1014,3	987 ± 37	-2,8	423,4	454 ± 19	6,7
	Cd	35,1	36,4 ± 2,8	3,6	10,7	11,7 ± 1	8,5
	Pb	553,7	501 ± 47	-10,5	154,3	143 ± 6	-7,9

6. VÝSLEDKY

6.1 Charakteristika půdních vzorků

V experimentu byly použity dva typy půdních vzorků N a H. Půda N byla kyselejší než půda H a měla vyšší zastoupení písčité frakce (Tab. 8). Naopak půda H obsahovala více jílovité frakce, vykazovala tedy vyšší retenční kapacitu, což byl pravděpodobný důvod pomalejšího natékání půdního roztoku. Kationtová výměnná kapacita byla pro půdu H vyšší stejně jako koncentrace celkového anorganického uhlíku. Množství celkové síry měla naopak půda N více zejména v souvislosti s tím, že byla odebrána v oblasti antropogenně acidifikované imisemi síry z uhelných elektráren (Oulehle a kol., 2006) (Tab. 8). U celkových koncentrací (Tab. 8), které byly pod detekčním limitem ICP-OES a nebyly dosud přeměřeny pomocí ICP-MS, byla jako celková koncentrace použita suma frakcí SEA provedená na jednotlivých pevných vzorcích.

Celkové koncentrace prvků v půdách jsou uvedeny v Příloze I.

Tab. 6 Charakteristika půdních vzorků použitých při experimentu.

Parametr/vzorek	**N**	**H**
lokalita	Načetín	Humpolec
půdní typ	kambizem (Dystric Cambisol)	kambizem (Gleyic Cambisol)
horizont	B	B
využití	Lesní	zemědělská
barva (Munsell)	7.5YR 4/6 (strong brown)	7.5YR 4/2 (brown)
pH	4,23 ± 0,02	5,37 ± 0,0005
CEC[a] (cmol(+)/kg)	1,71 ± 0,2	5,97 ± 0,4
TOC[b] (%)	1,52 ± 0,0002	2,13 ± 0,02
TS[c] (mg/kg)	574 ± 8	426 ± 1
písčitá frakce (%)	65,5	48,3
prachová frakce (%)	31,8	42,7
jílovitá frakce (%)	2,7	9,0
As (mg/kg)	26,8	4,81
Cd (mg/kg)	0,143	0,27
Cu (mg/kg)	24,0	36,0
Pb (mg/kg)	20,0	44,0
Sb (mg/kg)	0,251	0,239
Zn (mg/kg)	102	99,7

[a,b,c] CEC kationtová výměnná kapacita, TOC celkový anorganický uhlík, TS celková síra

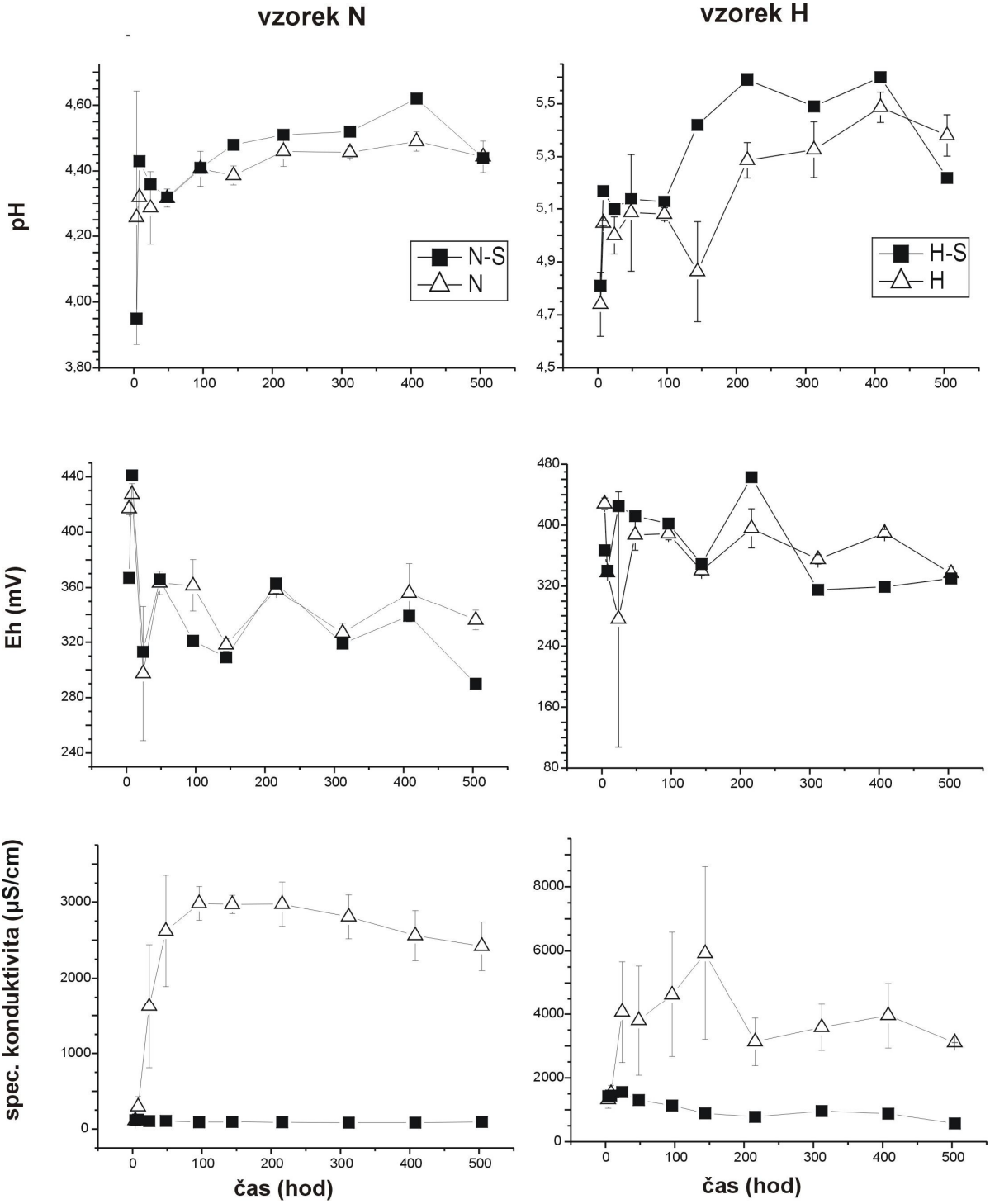
6.2 Chemismus půdních roztoků

6.2.1 Fyzikálně-chemické parametry

Během experimentu byla odebírána půdní voda, jejíž pH se v čase zvyšovalo. Pro půdní roztoky N se hodnoty pH zvýšily z 4,26 na 4,44 a pro roztoky půdy H z 4,74 na 5,38 (Obr. 10). Hodnoty Eh se v průběhu experimentu snižovaly (pro N: 417 mV až 336 mV, pro H: 428 mV až 337 mV) (Obr. 10). Teplota půdních roztoků se během experimentu výrazně neměnila, pohybovala se v rozmezí 24,5˚C -

25˚C. Hodnoty specifické konduktivity se v čase zvyšovaly výrazně oproti slepému vzorku (bez popílku). Pro vzorek N se specifická konduktivita v půdním roztoku loužící popílek pohybovala od 112 µS/cm do 2983 µS/cm (Obr. 10). Pro vzorek H byly hodnoty specifické konduktivity až 2x vyšší, rostly z hodnot 1322 µS/cm do 5919 µS/cm během 144 hodin experimentu a následně klesaly až na hodnotu 3106 µS/cm.

Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů jsou uvedeny v Přílohách II a III.



Obr. 10 Fyzikálně chemické parametry půdních roztoků (pH, Eh, spec. konduktivita).

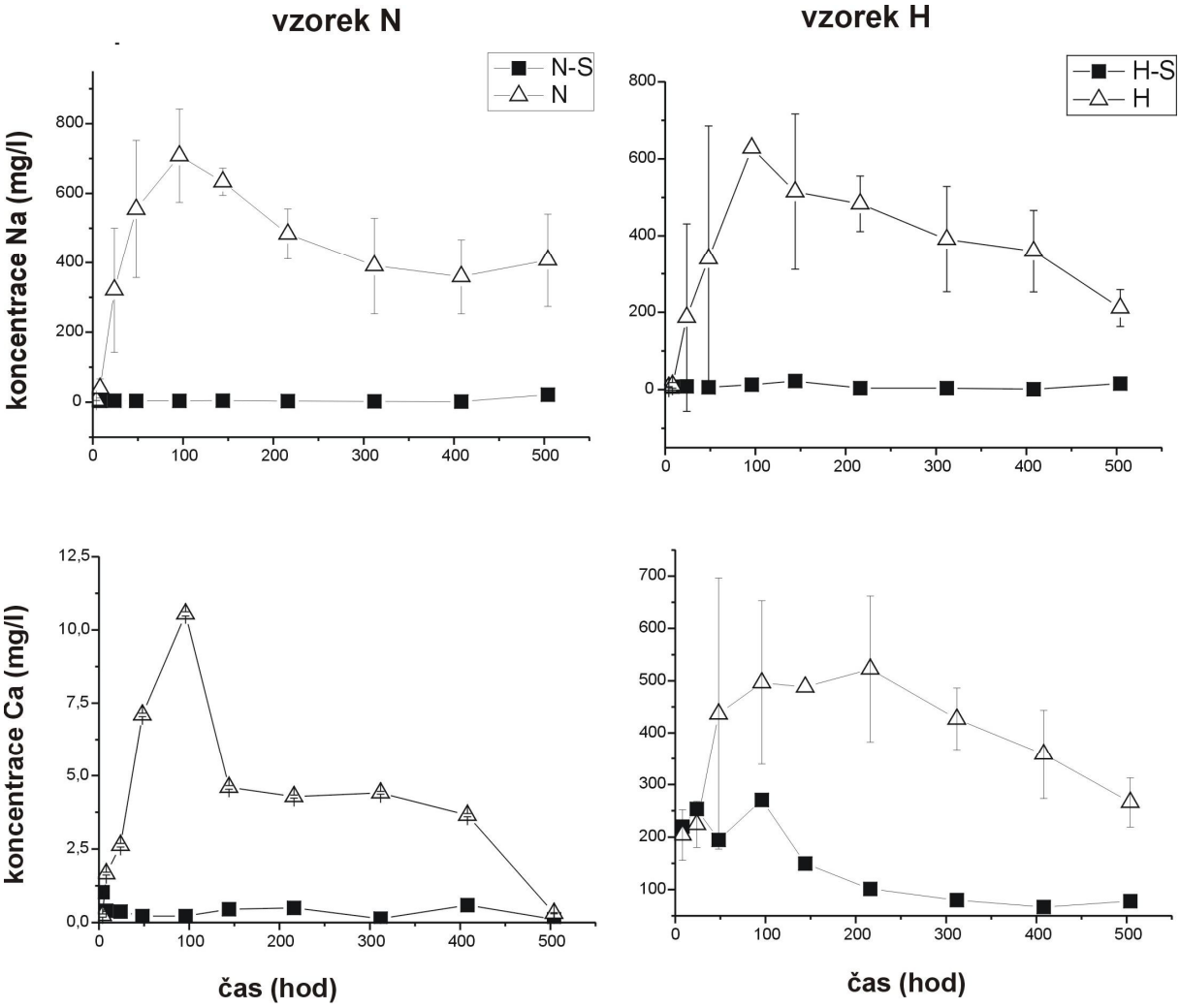
6.2.2 Hlavní kationty a anionty

Sodík

Koncentrace Na (Obr. 13) během prvních 96 hodin strmě stoupala, hodnoty byly o 2 řády vyšší než u slepého vzorku (N: z hodnot 5,2 mg/l na 708 mg/l, H: z hodnot 6,3 mg/l na 628 mg/l). Následně koncentrace Na v čase klesala až do hodnot 407 mg/l pro N a 211 mg/l pro H.

Vápník

Hodnoty koncentrace Ca pro půdu N byly o dva řády nižší než pro půdu H, což bylo již patrné z hodnot koncentrací slepých vzorků (např. maximální hodnota Ca byla pro slepý vzorek N: 1 mg/l, H: 253 mg/l) (Obr. 13).



Obr. 11 Vývoj koncentrace vybraných hlavních kationtů (Na, Ca) v půdním roztoku během experimentu.

Chloridy

Ve slepých vzorcích se během experimentu chloridy uvolňovaly do půdního roztoku kolísavě. Množství chloridů se pohybovalo v rozmezí 7,4 mg/l – 30,7 mg/l pro vzorky z půdy N a 7,8 mg/l - 125 mg/l pro vzorky z půdy H. Jak je patrné na obr. 12, ze vzorků obsahující popílky se chloridy loužily do půdního roztoku ve znatelně větším množství. Během 144 hodin experimentu se množství chloridů z hodnot 10,4 mg/l pro půdu N zvýšilo až na 1194 mg/l. Tento strmý nárůst byl vystřídán pozvolným klesáním a to až na hodnoty 627 mg/l. Tento trend byl podobný i pro půdu H, kdy množství chloridů narostlo během 144 hodin experimentu z 34,2 mg/l na 1163 mg/l a dále se snižovalo až na koncentraci 672 mg/l chloridů.

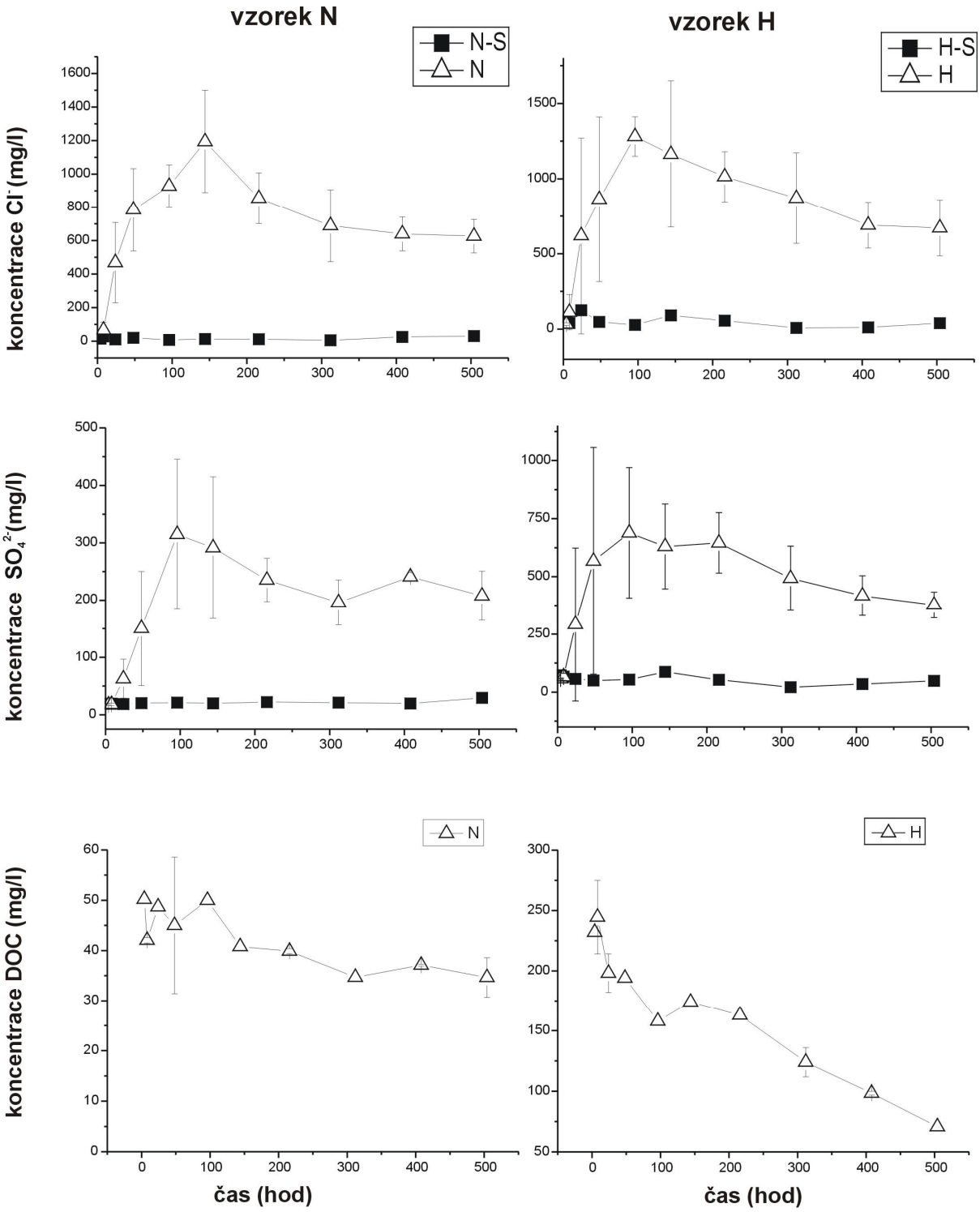
Sírany

Stejně jako chloridy, i sírany se během experimentu významně uvolňovaly (Obr. 12). Množství síranů ve slepých vzorcích se pohybovalo v rozmezí 20,7 mg/l – 87,1 mg/l pro půdu acidifikovanou N a 18,5 mg/l – 29,5 mg/l pro půdu H. Toto množství se ale výrazně zvýšilo pro vzorky s popílky, kdy se hodnoty během 96 hodin experimentu zvýšily na maximální hodnoty (pro půdu N: 315 mg/l, pro půdu H: 719 mg/l). Po tomto strmém uvolňování síranů jejich hodnoty klesaly až na 208 mg/l pro půdu N a 377 mg/l pro půdu H.

Rozpuštěný organický uhlík (DOC)

Na obr. 12 lze pozorovat množství rozpuštěného organického uhlíku v půdních roztocích. Vzorek N vykazoval snižující se trend, z hodnot 50,2 mg/l DOC během experimentu se snížil pozvolna na 34,7 mg/l. Půdní voda loužená z půdy H měla hodnoty DOC o jeden řád vyšší než výluh z půdy N. Uvolňování DOC do roztoku bylo při prvním odběru 232 mg/l a stoupalo do druhého odběru (v 8 hodinách experimentu) až na hodnotu 244 mg/l, poté koncentrace klesala až na 70,8 mg/l DOC. Z ekonomických důvodů (cca 600 Kč/vzorek) byly měřeny pouze vzorky z nádob s popílkem, nikoli slepé pokusy.

Koncentrace hlavních kationtů, aniontů a DOC v půdních výluzích jsou uvedeny v Přílohách II a III.



Obr. 12 Vývoj koncentrace aniontů (Cl^-, SO_4^{2-}) a DOC v půdním roztoku během experimentu. U DOC byly měřeny pouze vzorky z nádob s popílkem.

6.2.3 Stopové prvky

Hliník

Koncentrace Al v půdním roztoku N strmě stoupala z hodnot 1632 µg/l na 2668 µg/l s maximem 5172 µg/l při odběru ve 48 hodinách. Hodnoty slepého vzorku se pohybovaly v rozmezí 1604 µg/l až 1159 µg/l. Oproti tomu hodnoty pro slepý vzorek H klesaly z hodnot 1020 µg/l až na 215 µg/l, tento vývoj byl téměř totožný i pro půdní roztok H z nádob s obsahem popílku (Obr. 13).

Železo

Hodnoty koncentrace Fe ve výluzích ze slepých vzorků N byly až 19x nižší než ve slepých vzorcích H (Obr. 13). Uvolňování kovu z popílku v půdě N rostlo strmě až do 96 hodin experimentu (s maximální hodnotou 87,3 µg/l) a potom se hodnoty koncentrací Fe pohybovaly okolo maximálních hodnot až do konce pokusu. Podobný trend strmého nárůstu koncentrace Fe lze objevit i pro půdní vodu H, hodnoty koncentrací kulminovaly od 144 hodin experimentu (s maximální hodnotou 2327 µg/l) a potom se pohybovaly okolo maximálních hodnot až do konce pokusu (okolo 1000 µg/l).

Mangan

Na obr. 13 je znázorněn vývoj uvolňování Mn do výluhu. Koncentrace Mn ve výluzích ze slepých vzorků N byly 2-3x nižší než ve slepých vzorcích H. Uvolňování kovu z popílku v půdě N rostlo příkře až do 216 hodin experimentu, kdy se koncentrace vyšplhala až na hodnotu 3392 µg/l, což bylo přibližně 4x méně než maximální koncentrace Mn ve výluhu z půdy H (13 068 µg/l při odběru ve 144 hod experimentu). Po těchto kulminacích měla koncentrace Mn v půdním roztoku tendenci klesat u obou půd.

Měď

Měď je u popílků z metalurgie Pb minoritním kontaminantem. Uvolňování Cu do půdní vody N bylo konstantní s výjimkou výkyvu při prvním odběru ve slepém vzorku (65 µg/l), hodnoty výluhů z popílku se pohybovaly v rozmezí 10,6-19 µg/l. Ve výluzích půdy H se hodnoty koncentrace Cu pohybovaly v rozmezí 29,7-79,7 µg/l (Obr. 14). Tento vývoj loužení ze slepého vzorku i vzorku obsahující popílek byl podobný, vykazující kolísavý charakter.

Zinek

Vzorky N měly trend rostoucí (z hodnot 42 µg/l až 96 µg/l), uvolněné množství Zn ze vzorku s popílkem bylo oproti slepému vzorku až dvojnásobné (Obr. 14). Uvolňování zinku do půdní vody H bylo velmi podobné pro slepý pokus i pro experiment s popílkem. Je tedy patrné, že u experimentu H nedocházelo k výraznému uvolňování Zn z popílku do půdního roztoku. Hodnoty se pohybovaly mezi 89-241 µg/l a vykazovaly značnou kolísavost.

Kadmium

Při pozorování vývoje uvolňování Cd do půdního roztoku na obr. 14 je patrné, že se hodnoty slepých vzorků se pohybovaly v rozmezí desetin až jednotek μg/l. Uvolňování kovu z popílku v půdě N do půdního roztoku rostlo strmě až do 96 hodin experimentu (s maximální hodnotou 717 μg/l). V čase poté hodnoty pozvolna klesaly až na koncentrace okolo 500 μg/l. Koncentrace Cd v půdní vodě H rostla během prvních sto hodin pomalu a teprve při odběru po 144 hodinách experimentu se zvýšila až na své maximum 93 μg/l. Uvolňování Cd do půdního roztoku pak nadále pozvolna klesalo až na hodnoty okolo 50 μg/l. Oba tyto trendy ukazují, že Cd je rychle mobilizováno z popílků do půdního roztoku.

Olovo

Olovo je hlavním sledovaným kontaminantem ve studovaném experimentálním systému popílek-půda-půdní roztok. Vývoj uvolňování Pb do půdní vody byl nejvíce odlišný od ostatních studovaných prvků a to zejména proto, že jeho koncentrace v půdních vodách byla často vyšší ve slepých vzorcích než ve vzorcích s popílky. Z obr. 15 lze předpokládat, že během experimentu vznikaly zřejmě velmi rychle nové sekundární fáze obsahující olovo. Slepý vzorek N měl počáteční hodnoty olova ve výluhu 6,59 μg/l, ty dále rostly na hodnotu 11,4 μg/l (po 24 hodinách experimentu). Další uvolňování Pb však mělo klesající a kolísavý trend vykazující pokles až na hodnotu 2,86 μg/l Pb. Půda N s popílkem měla hodnoty olova velmi podobné jako ve slepém vzorku. Olova se na počátku vyloužilo 6,65 μg/l, vývoj měl jedno maximum v 8 hodinách experimentu (21,5 μg/l) a pak kolísavě klesal. Tento klesající a zároveň kolísavý průběh vykazoval i půdní roztok H. Maximální hodnota uvolněného olova byla při prvním odběru 14,3 μg/l a až na několik výkyvů klesala na množství 2,05 μg/l olova ve výluhu.

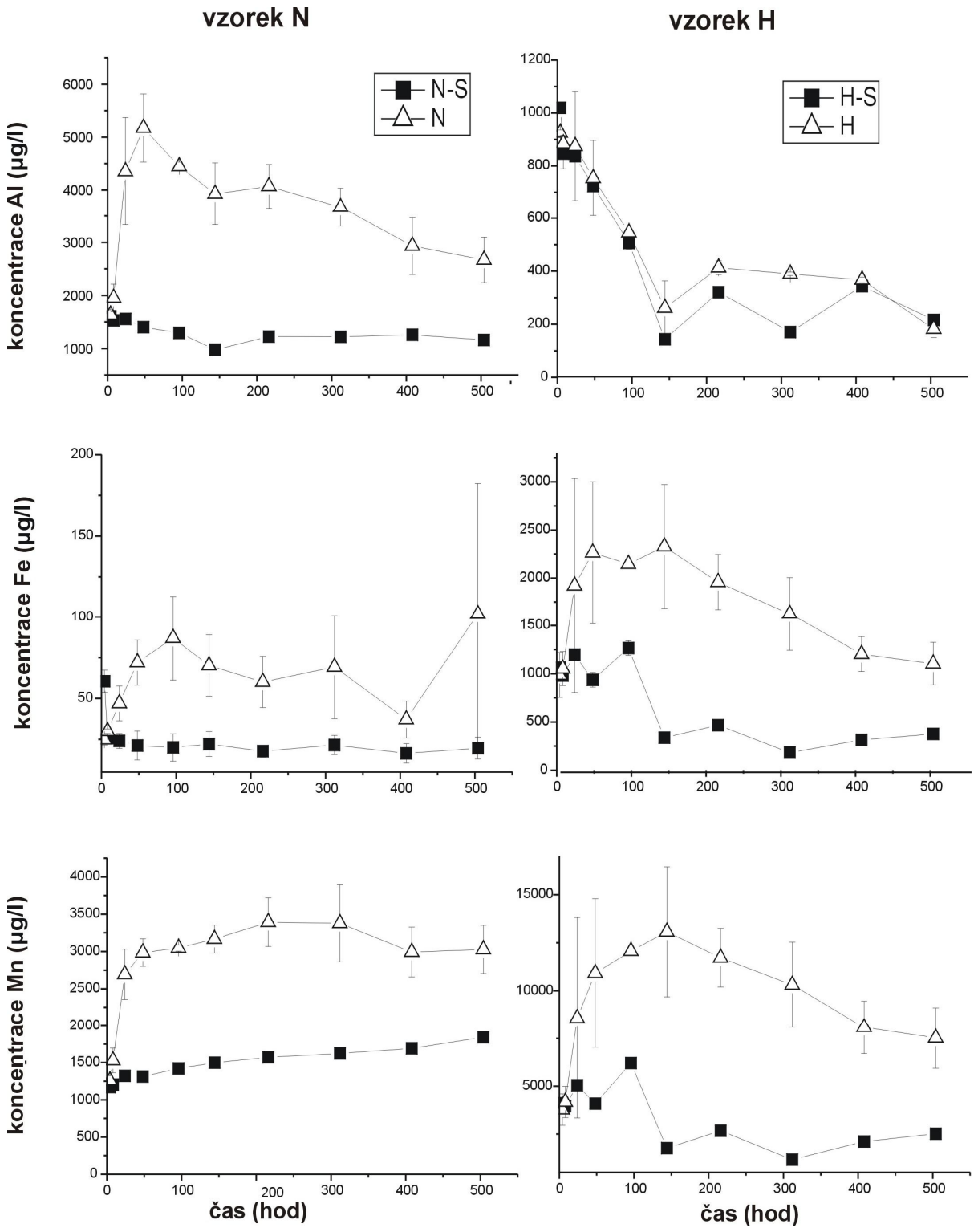
Arsen

Hodnoty uvolňování As z půdy do půdního roztoku u slepých vzorků byly velmi nízké, pohybovaly se v řádu jednotek μg/l a během celého experimentu byly konstantní (Obr. 15). Naopak ve výluzích vzorků obsahující popílek byl patrný strmý nárůst hodnot. Uvolňování kovu z popílku v půdě N příkře rostlo až do 216 hodin experimentu, kdy se koncentrace vyšplhala až na hodnotu 46,5 μg/l, což bylo zhruba 37x více než ve vzorku bez popílku. Následně koncentrace As pozvolna klesaly a stabilizovaly se až do konce experimentu. Podobný trend strmého nárůstu koncentrace As lze objevit i pro půdní vodu H, hodnoty dosáhly nejvyšší hodnoty ve 144 hodinách experimentu (hodnota 60,3 μg/l), což představovalo oproti slepému vzorku zhruba 8x vyšší hodnoty. Do konce pokusu se koncentrace As v půdním roztoku H pohybovaly okolo 40 μg/l.

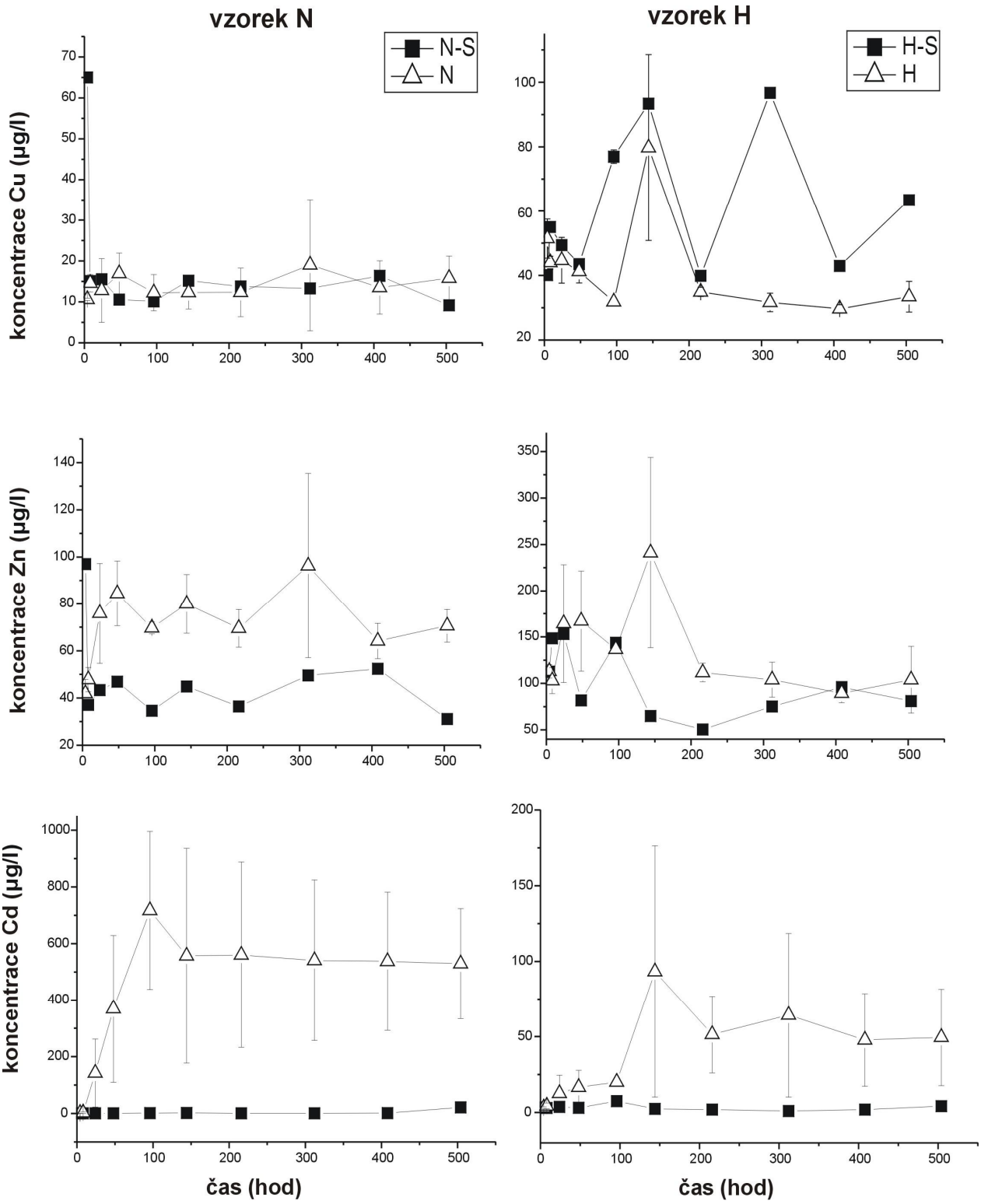
Antimon

Na obr. 15 lze pozorovat, že uvolňování Sb do půdního roztoku bylo bez zřejmého trendu ani u slepých pokusů, ani u inkubací s popílkem. Pro obě půdy se hodnoty pohybovaly v rozmezí desetin až nižších jednotek μg/l. Vzorky N měly maximum uvolněného množství Sb (0,62 μg/l) při odběru ve 24 hodinách experimentu a vzorky H měly nejvyšší koncentraci Sb (1,58 μg/l) ve 144 hodinách experimentu. Tyto výsledky tedy ukazují, že Sb je v půdách relativně nemobilní ani nedochází k jeho masivnímu loužení z popílku do půdní vody.

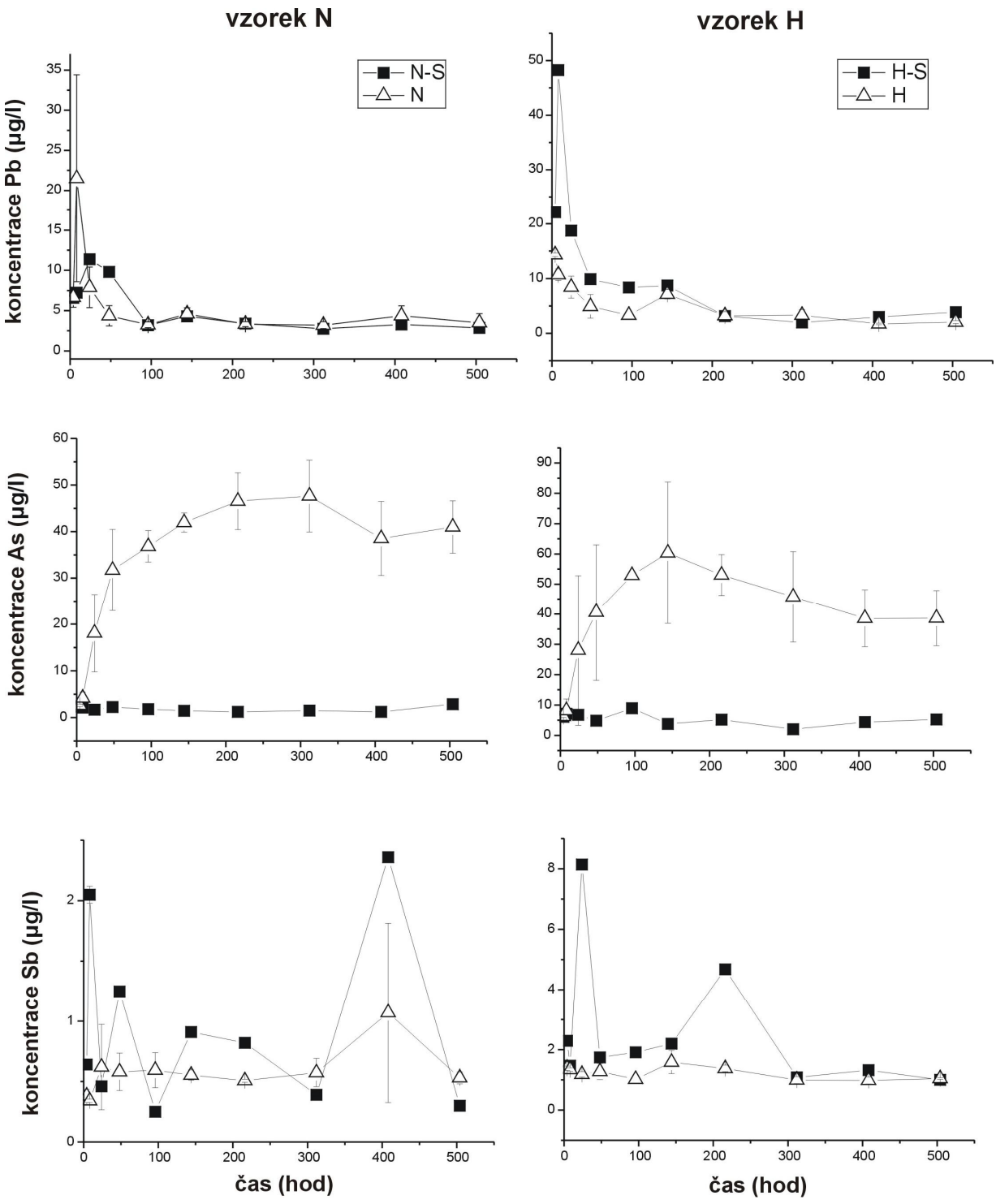
Koncentrace stopových prvků v půdních výluzích jsou uvedeny v Přílohách IV a V.



Obr. 13 Vývoj koncentrace stopových prvků (Al, Fe, Mn) v půdním roztoku během experimentu.



Obr. 14 Vývoj koncentrace stopových prvků (Cu, Zn, Cd) v půdním roztoku během experimentu.



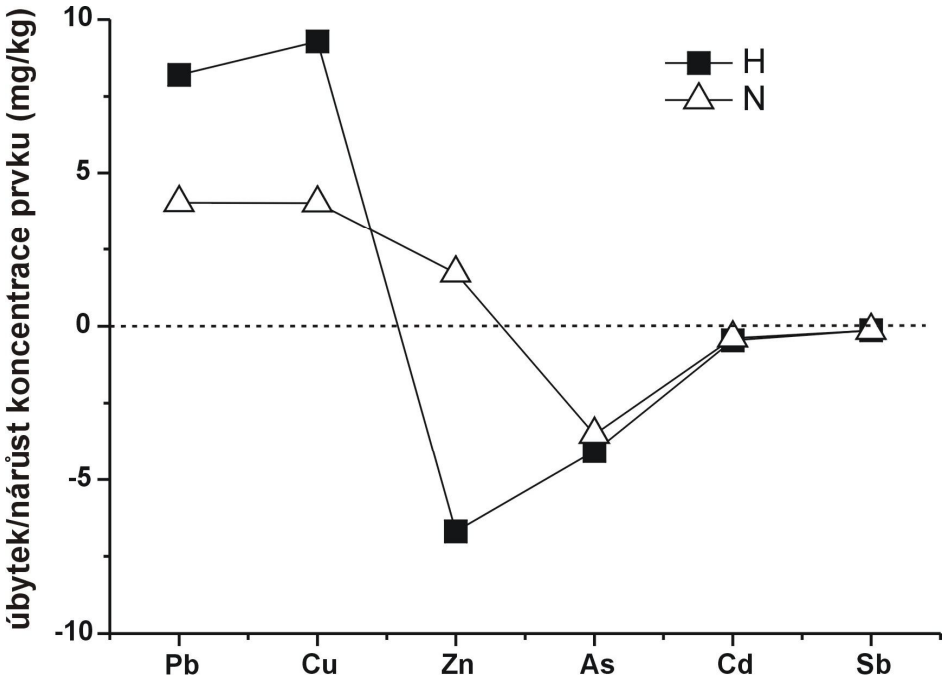
Obr. 15 Vývoj koncentrace stopových prvků (Pb, As, Sb) v půdním roztoku během experimentu.

6.3 Speciace kontaminantů v půdách a půdních roztocích

6.3.1 Speciace kontaminantů v půdách

Výsledky sekvenčních extrakčních analýz se zaměřením na kontaminanty v půdách jsou zobrazeny na obr. 14-20. Vzorky jsou značeny pro půdu N (obdobně i pro půdu H): N půda původní; N-S slepý vzorek; N-1, N-2, N-3 tři repliky nádob s půdou a popílkem (Obr. 9). Na obr. 14 je zaznamenán úbytek/nárůst celkových koncentrací kontaminantů (Pb, Cu, Zn, As, Cd, Sb), jež byl spočítán jako rozdíl celkové koncentrace (součet všech frakcí SEA) původních půd a slepých vzorků. Tato nerovnováha zřejmě vznikla při vzorkování špatnou homogenizací slepých půdních vzorků, neboť v průběhu promývání při inkubačním experimentu mohlo dojít k redistribuci kontaminantů v nádobě. V procentech došlo k následujícímu úbytku/nárůstu u jednotlivých kontaminantů (Obr. 16), která nemohla být kvantitativně vysvětlena přechodem do půdního vzorku, který byl vzorkován.

Výsledky sekvenční extrakční analýzy jsou uvedeny v Přílohách VI a VII.



Obr. 16 Úbytek/nárůst celkových koncentrací kontaminantů ve slepém pokusu v porovnání s původním půdním vzorkem (Pb, Cu, Zn, As, Cd, Sb).

Olovo

Největší rozdíl při srovnávání původních půd a slepých vzorků byl patrný v oxidovatelné frakci (Obr. 17, 19), kdy slepý vzorku N-S měl nižší koncentraci Pb (0,23 mg/kg) oproti původní půdě N (2,5 mg/kg). Pro půdu H byl nejvýraznější rozdíl v redukovatelné frakci (H-S: 3,6 mg/kg Pb, H: 24,7 mg/kg). Množství Pb v reziduální frakci bylo konstantní ve všech odebíraných profilech pro obě půdy (Obr. 17, 19, 21).

Při inkubaci s popílkem docházelo k nárůstu celkové koncentrace Pb v nádobě směrem do hloubky (N: 16,6 mg/kg, 20,8 mg/kg, 21,4 mg/kg; H: 37,1 mg/kg, 39,3 mg/kg, 46,6 mg/kg) (Obr. 19) Ve

vyměnitelné a redukovatelné frakci se také zvyšovalo zastoupení Pb směrem dolů v odebraných profilech pro obě půdy. Největší množství Pb bylo navázáno na půdu N v reziduální frakci (12,5-13,5 mg/kg) a na půdu H v redukovatelné frakci směrem dolů v odebíraných profilech (26,6–34,1 mg/kg). Nejpatrnější rozdíl mezi těmito půdami byl v redukovatelné frakci (N: 3,80–23,0 mg/kg, H: 26,6 -34,1 mg/kg). Zároveň zejména u půd N docházelo během experimentu k nárůstu Pb ve vyměnitelné frakci (0,08-5,56 mg/kg).

Měď

Vzorky původních půd i slepých vzorků měly Cu vázanou nejvíce v reziduální frakci (Obr. 17, 19), vyšší koncentraci Cu v reziduální frakci měly pro obě půdy slepé vzorky (N: 14, 7 mg/kg, N-S: 18,1 mg/kg, H: 15,1 mg/kg, H-S: 21,6 mg/kg). V průběhu experimentu docházelo u slepého vzorku k redistribuci Cu vázané v mobilnějších frakcích, a proto se tato Cu dostávala do půdního roztoku (Obr. 14). Měď měla vyšší koncentrace ve vyměnitelné a oxidovatelné frakcí pro původní půdy na rozdíl od slepých vzorků.

Při inkubaci s popílkem docházelo pouze k mírnému nárůstu celkové koncentrace Cu v nádobě směrem do hloubky (N: 20,9 mg/kg, 20,5 mg/kg, 21,4 mg/kg; H: 26,8 mg/kg, 27,7 mg/kg, 27,3 mg/kg) (Obr. 21). Zastoupení Cu ve všech frakcích po experimentu bylo ve vzorcích odebraných v různých hloubkách nádoby podobné (Obr. 21), byl pouze patrný malý rozdíl mezi půdou N a H.

Zinek

Největší rozdíl v chemické frakcionaci Zn při srovnávání původních půd a slepých vzorků byl patrný v redukovatelné a oxidovatelné frakci (Obr. 17, 19), kdy původní půda N i H měla vyšší koncentraci v redukovatelné frakci a naopak nižší koncentraci v oxidovatelné frakci oproti slepým vzorkům N-S a H-S.

Při inkubaci s popílkem docházelo k nárůstu celkové koncentrace Zn v nádobě směrem do hloubky (N: 102 mg/kg, 104 mg/kg, 124 mg/kg; H: 106 mg/kg, 112 mg/kg, 123 mg/kg) (Obr. 21). Největší rozdíl v odebíraných profilech pro obě půdy byla speciace Zn na vyměnitelnou frakci, kdy koncentrace Zn rostla směrem dolů v experimentální nádobě pro obě půdy (N: 1,58–18,2 mg/kg, H: 3,53–14,5 mg/kg) (Obr. 21).

Arsen

Původní půdy a slepé vzorky nejevily významný rozdíl ve speciaci As (Obr. 17, 19), pouze v oxidovatelné frakci měly slepé vzorky vyšší koncentraci As oproti původním půdám (N: 0,8 mg/kg, N-S: 2,5 mg/kg, H: < 1 mg/kg, H-S: 2,5 mg/kg).

Při inkubaci s popílkem docházelo k výraznějšímu nárůstu celkové koncentrace As v nádobě směrem do hloubky pouze u vzorku H (N: 31,3 mg/kg, 32,2 mg/kg, 30,8 mg/kg; H: 10,4 mg/kg, 12,2 mg/kg, 13,1 mg/kg) (Obr. 22). Je patrné, že ve vzorcích půd N i H měl As největší zastoupení v reziduální frakci. Množství As ve frakcích bylo ve všech odebraných profilech podobné. Půda N vykazovala celkově vyšší koncentrace As v půdách oproti půdě H (např. v reziduální frakci, N: 27,3-27,8 mg/kg, H: 6,38-8,36 mg/kg).

Kadmium

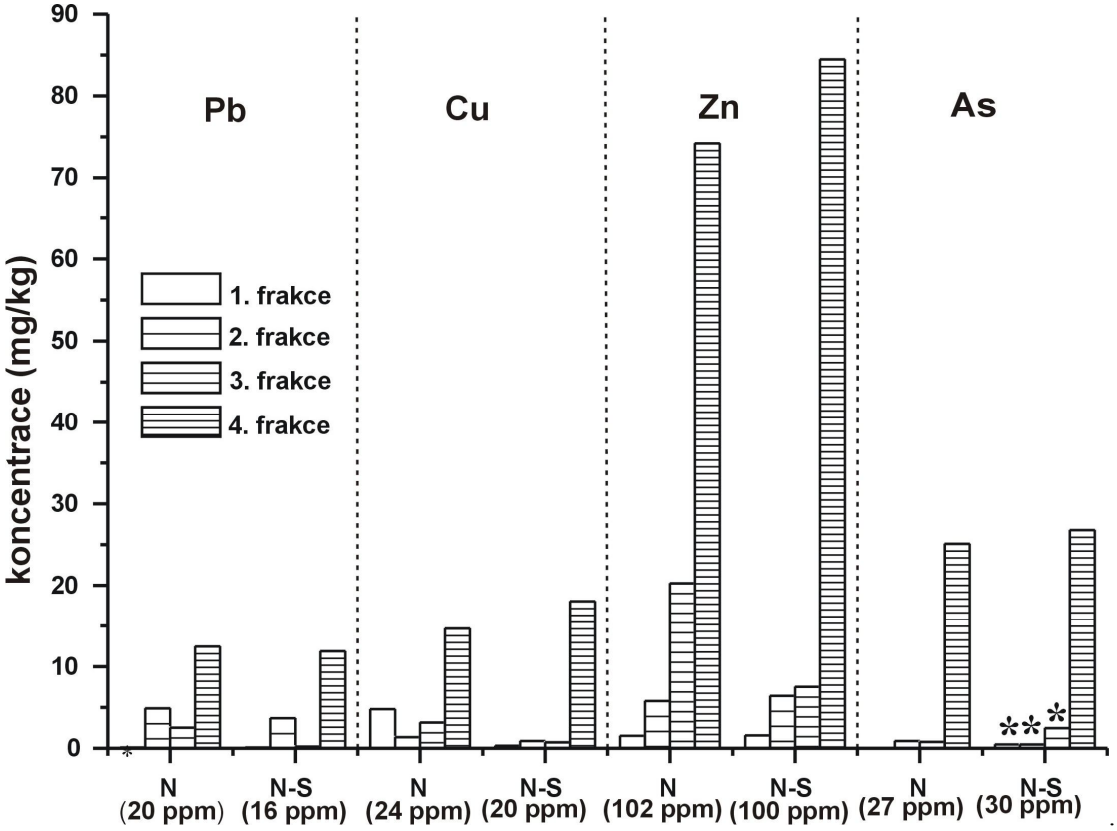
Největší rozdíl ve speciaci kontaminantů mezi původní půdou a slepým vzorkem byl zjištěn u Cd (Obr. 18, 20). Pro obě půdy platí, že slepé vzorky mají výrazně vyšší oxidovatelnou frakci. Hodnoty některých vzorků byly pod detekčním limitem, do výpočtů jsme je však zahrnuli (Obr. 18, 20). Při porovnání s původními půdami, slepé vzorky pro obě půdy vykazovaly v reziduální frakci vyšší koncentraci Cd oproti půdám původním (N: 25,1 mg/kg, N-S: 26,8 mg/kg, H: 4,8 mg/kg, H-S: 5,4 mg/kg).

Při inkubaci s popílkem docházelo k výraznému nárůstu celkové koncentrace Cd v nádobě směrem do hloubky (N: 1,68 mg/kg, 9,38 mg/kg, 15,8 mg/kg; H: 2,45 mg/kg, 9,70 mg/kg, 17,2 mg/kg) (Obr. 21). Zastoupení Cd v jednotlivých frakcích mělo pro obě půdy podobný trend (Obr. 21). Kadmium bylo nejvíce vázáno ve vyměnitelné frakci a jeho množství se zvyšovalo v nádobě směrem dolů (pro půdu N: 0,01-14,1 mg/kg, pro H: 0,12-11,7 mg/kg), takže se jej nejvíce akumulovalo ve spodní části nádoby pod louženým popílkem. Je zřejmé, že Cd pocházející z popílků bylo velmi mobilní a bylo schopno snadno přecházet do půdního roztoku (Obr. 14). Koncentrace Cd v odebraných půdních profilech v redukovatelné frakci také rostla směrem dolů (pro půdu z N: 0,2–1,32 mg/kg, pro H: 0,8–5,10 mg/kg).

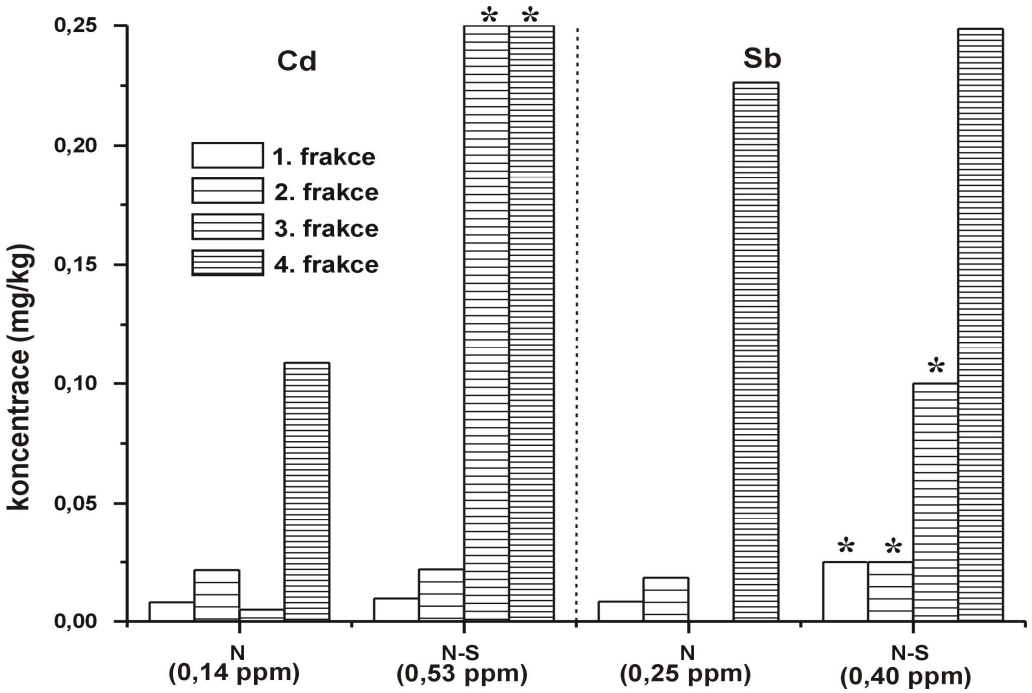
Antimon

Přestože koncentrace Sb v sekvenční extrakční analýze byly velmi nízké (Obr. 17, 19), největší rozdíl při porovnávání původních půd a slepých vzorků byl patrný v oxidovatelné frakci, kdy byl Sb vázán pro obě půdy více ve slepých vzorcích oproti původním půdám (N: 0,01 mg/kg, N-S: < 0,1 mg/kg, H: 0,01 mg/kg, H-S: < 0,1 mg/kg).

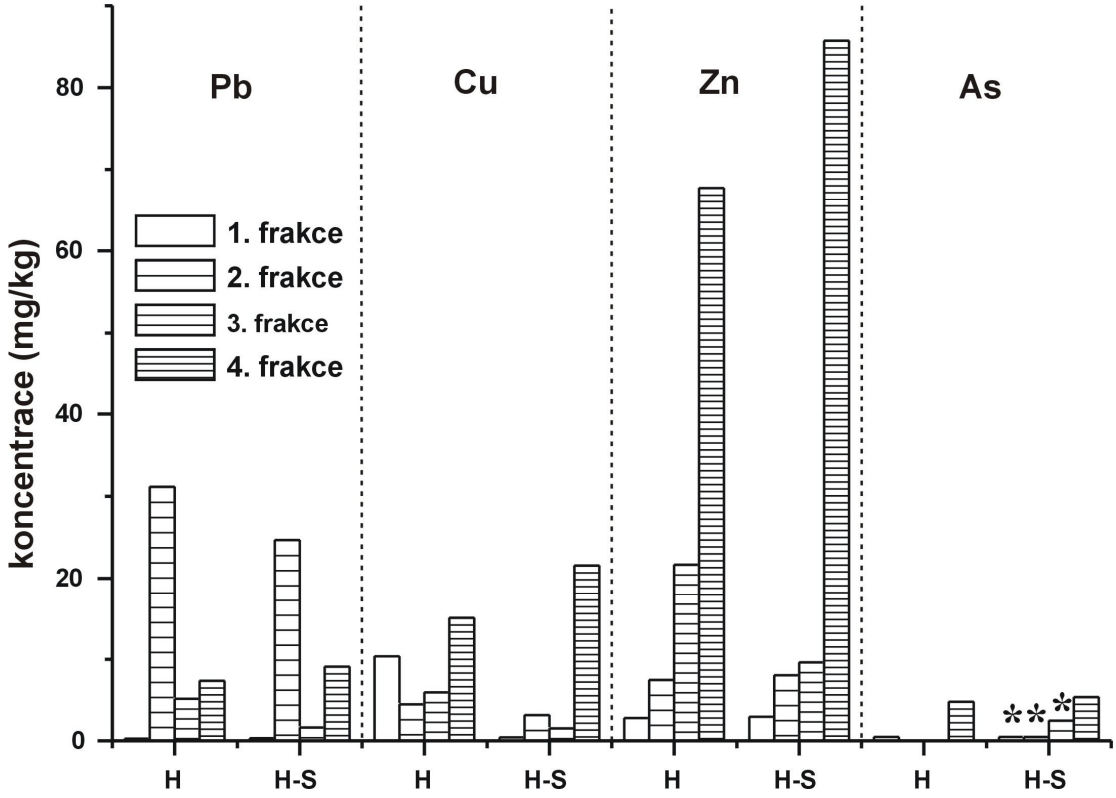
Při inkubaci s popílkem téměř nedocházelo k nárůstu celkové koncentrace Sb v nádobě směrem do hloubky (N: 0,43 mg/kg, 0,44 mg/kg, 0,44 mg/kg; H: 0,40 mg/kg, 0,40 mg/kg, 0,42 mg/kg) (Obr. 22). Množství Sb ve všech čtyřech frakcích bylo podobné pro obě půdy (Obr. 22) a poměr frakcí se v odebraných vzorcích výrazně neměnil. Tyto výsledky ukazují, že Sb byl značně nemobilní i v uměle kontaminované půdě.



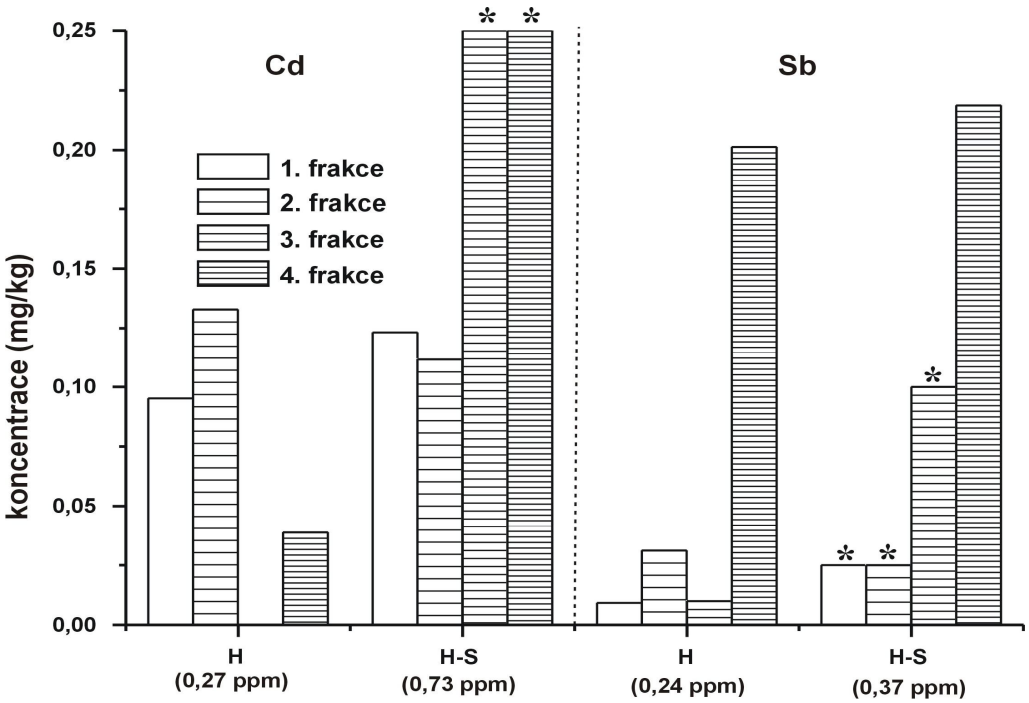
Obr. 17 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy N různých kontaminantů u Pb, Cu, Zn a As, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům.



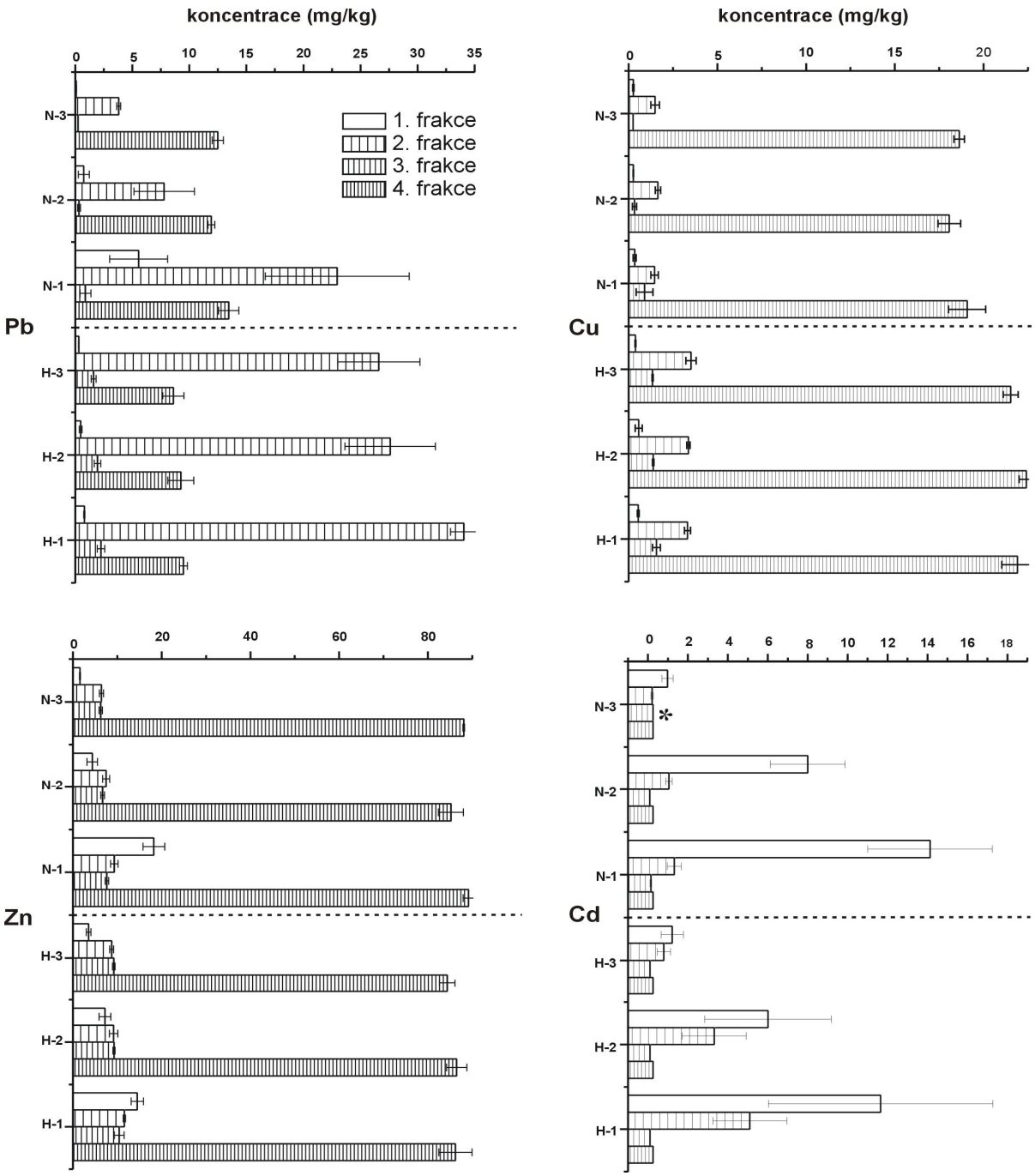
Obr. 18 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy N různých kontaminantů u Cd, a Sb, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům.



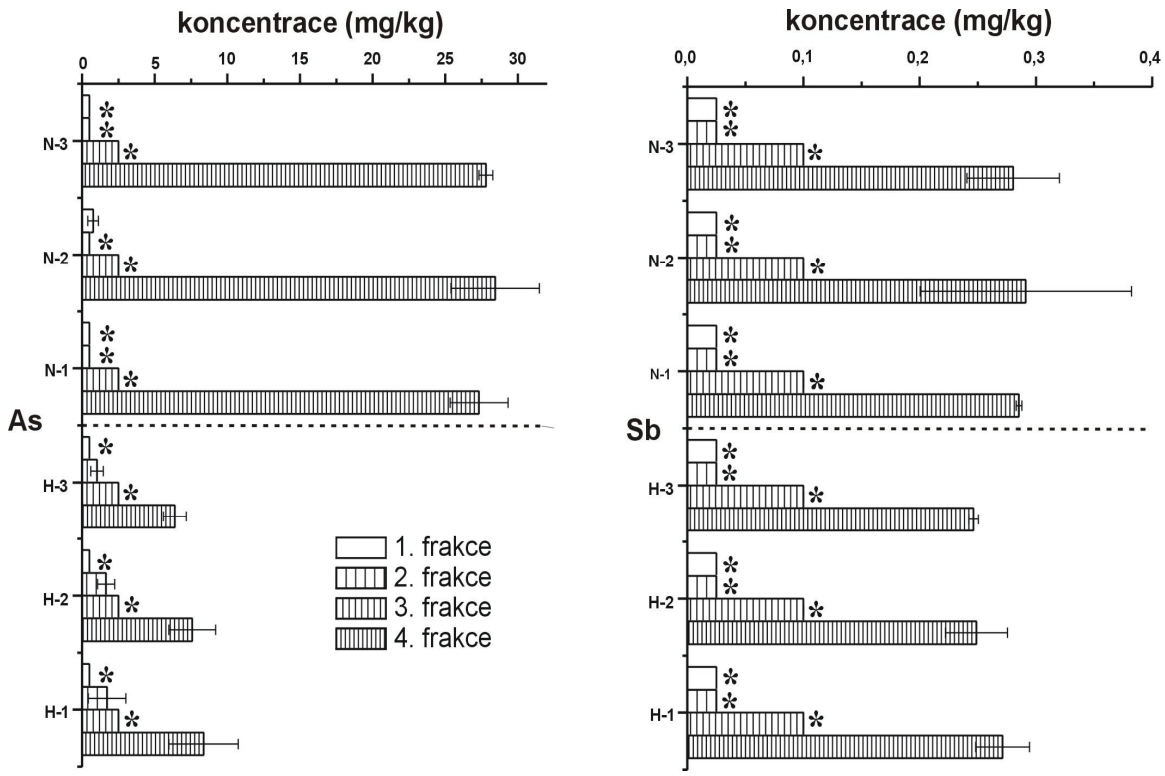
Obr. 19 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy H různých kontaminantů u Pb, Cu, Zn a As, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům.



Obr. 20 Porovnání sekvenční extrakční analýzy původních a slepých vzorků půdy H různých kontaminantů u Cd, a Sb, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům.



Obr. 21 Sekvenční extrakční analýza pro Pb, Cu, Zn a Cd u inkubací s popílkem u půd N a H, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům.



Obr. 22 Sekvenční extrakční analýza pro As a Sb u inkubací s popílkem u půd N a H, * - hodnoty odpovídající detekčním limitům.

6.3.2 Speciace kontaminantů v půdních roztocích

Formy kadmia

Na základě výpočtů pomocí PHREEQC-2 bylo Cd v roztoku N po prvním odběru ve 4 hodinách experimentu vázáno ze 75 % ve formě Cd^{2+} a z 21 % ve formě fulvátových komplexů. Během experimentu se speciace měnila a vzrůstalo zastoupení kadmia v komplexech $CdSO_4^0$ a $CdCl^+$. Obdobná byla speciace kadmia v roztoku H s vyšším zastoupením v podobě $CdNO_3^+$ (v důsledku vyšších koncentrací NO_3^- v půdních roztocích).

Formy olova

Modelový výpočet ukázal, že v roztoku N se olovo vyskytovalo na začátku experimentu nejvíce ve formě Pb^{2+} (92,2 %) a $PbSO_4$ (6,4 %). Tento stav se ale během experimentu měnil. Procentuální zastoupení Pb^{2+} se snížilo až na 59,2 % a naopak olovo vázané v $PbSO_4$ vzrostlo až na 21,9 %. Zastoupení olova v $PbCl^+$ také strmě vzrůstalo z hodnot 0,9 % na 18,4 %. Stejný trend byl zaznamenán i v roztoku H, pouze olovo vázané v $PbNO_3^+$ mělo odlišný průběh, kdy počáteční hodnoty byly 20,5 % (v roztoku pouze N 0,6 %) a v průběhu experimentu klesaly až na 6,5 % (v roztoku N 0,2 %).

Formy zinku a mědi

Podle modelových výpočtů se zinek vyskytoval v roztocích H i N nejvíce v podobě Zn^{2+} (97,1 %), během experimentu se tyto hodnoty nijak zvláště neměnily. Obdobně se i Cu v roztocích vyskytovala téměř výhradně ve fulvátových komplexech.

Speciace kontaminantů v půdních roztocích jsou uvedeny v Přílohách VIII a IX.

6.4 Rozpouštění a změny v mineralogickém složení popílku

6.4.1 Úbytek popílku v průběhu experimentu

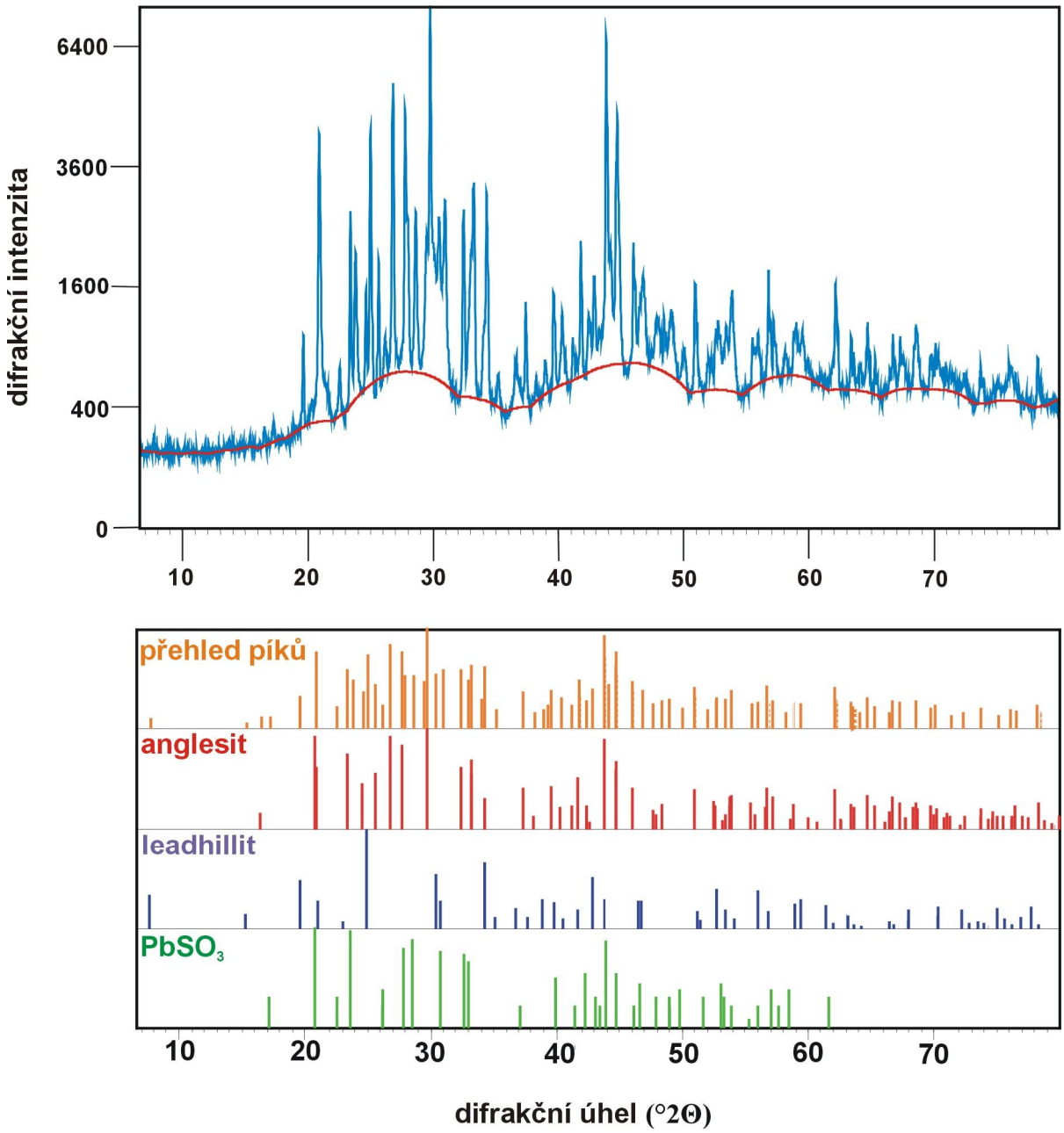
V průběhu tohoto pokusu bylo do vzorků obou půd přidáno 0,5 g popílku. Během trvání zavlažovacího experimentu (504 hodin) došlo pro půdu N k úbytku popílku o 60,07 ± 0,19 % a pro vzorek H byl úbytek popílku 59,54 ± 0,38 %. Tyto hodnoty svědčí o vysoké rozpustnosti metalurgických popílků v půdním prostředí.

Navážky a úbytky popílku v průběhu experimentu jsou uvedeny v Příloze X.

6.4.2 Výsledky RTG difrakce

Z výsledků rentgenové difrakční analýzy (XRD) bylo kvalitativním vyhodnocením zjištěno, že všechny vzorky popílků po experimentu měly identické fázové složení (Obr. 23). Vítková a kol. (2009) zjistili, že původní popílek měl fázové složení halit (NaCl, 47 %), caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$, 38%), KPb_2Cl_5 (10,5 %), $PbSO_3$ (3 %) a galenit (PbS, 1,5 %). Po loužícím experimentu v podmínkách pH 4-6 (odpovídající pH půdy N a H) vzniklo nové fázové složení s dominantním zastoupením caracolitu ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$, 18,5-21,7 %), anglesitu ($PbSO_4$, 12,4-15,8 %), $PbSO_3$ (2,2-2,6 %), leadhillitu ($Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)$, 3 %), palmieritu ($PbK_2(SO_4)_2$, 2,6-3,5 %) a galenitu (PbS, 0,5 %).

V popílcích po našem experimentu byly zjištěny tyto hlavní fáze: anglesit ($PbSO_4$), leadhillit ($Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)$ a $PbSO_3$, nedostatečně průkazná se jevila přítomnost caracolitu ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$).



Obr. 23 Výsledky rentgenové difrakční analýzy pro popílek alterovaný v půdě N.

7. DISKUSE

K pochopení míry znečištění půd v blízkosti metalurgií je třeba porozumět kinetice rozpuštění popílků a mechanismům mobilizujícím kontaminanty v takto znečištěných půdách. Na těchto antropogenně znečištěných územích byly prováděny studie, které mají za úkol sledovat plošnou a vertikální distribuci a mobilitu kontaminantů v půdách. Augusto a kol (2000, 2001) provedli řadu *in situ* experimentů, kdy vkládali přírodní minerály do půdy s různým zalesněním a sledovali tak míru zvětrávání těchto materiálů v různých podmínkách. Jejich experimenty poskytují cenné informace, jež dále využili např. Birkefeld a kol. (2005) či Ettler a kol. (2009a), kteří v půdních profilech experimentálně zvětrávali antropogenní materiály a sledovali po čase expozice uvolňování kontaminantů a fázové změny deponovaného materiálu. V této diplomové práci provedený nádobový experiment, jež sledoval transformaci popílku ze sekundární metalurgie Pb v různých půdách a vycházel z experimentu Cornu a kol. (2007), kteří zkoumali kontaminovanou půdu a v čase odebírali půdní roztoky za účelem zjištění kinetiky uvolňování kontaminantů do roztoku.

7.1 Rozpouštění a fázové změny popílku

V našem experimentu byl vložen do 200 g půdy sáček s 0,5 g popílku, následně byla půda promývána deionizovanou vodou. Popílek byl složený z více než 50 % ze solí, jež byly snadno rozpustné. Po 21 denním experimentu byl úbytek popílku v obou půdách 60 %.

Interakce popílku s půdou a deionizovanou vodou ovlivnila výrazně fázové složení popílků. Byly vybrány dvě odlišné půdy, na fázovém složení popílku louženém v těchto různých půdách však nebyl rozdíl patrný. V půdách s pH v rozmezí 4-6 vznikaly nové sekundární fáze popílku: anglesit ($PbSO_4$), leadhilit ($Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)$) a $PbSO_3$, dostatečně neprůkazná se jevila přítomnost caracolitu ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$). Během našeho experimentu byly rozpuštěny všechny tři majoritní fáze popílku (halit 47 %, caracolit 38 % a KPb_2Cl_5 10,5 %). To způsobilo, že se do půdy uvolnilo veliké množství Na. Z jednotek mg/l ve slepých vzorcích koncentrace Na vzrostla v půdním roztoku N až na 708 mg/l a pro H 628 mg/l. Vítková a kol. (2009) rozpouštěli popílek mezi pH 4-5 (pH podobné půdám N a H), v jejich experimentu byly stanoveny navíc další fáze: caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$), galenit (PbS) a palmierit ($PbK_2(SO_4)_2$). Původně primární fáze caracolit se s časem částečně rozpouštěl a vznikal sekundární anglesit, pravděpodobně též s příměsí fosgenitu a laurionitu, které ale nebyly dlouhodobě stabilní (Vítková a kol., 2008). Podle Ettlera a kol. (2008) je rozpouštění caracolitu velmi rychlé, během 1 hodiny se jeho procentuální zastoupení v popílku snížilo z 39 % na 5 %. Rozpouštění KPb_2Cl_5 probíhalo pravděpodobně za vzniku novotvořeného palmieritu ($PbK_2(SO_4)_2$) (Vítková kol., 2008), jež ale námi nebyl detekován. Podle Ettlera a kol. (2008) rozpouštění KPb_2Cl_5 bylo také velmi rychlé, během 0,5 hodiny se procentuální zastoupení tohoto chloridu snížilo z 61 % na 14 %. Přestože byl galenit nejstabilnější fází (Vítková a kol., 2009), v našem experimentu jsme ho při kvalitativní analýze nezjistili.

7.2 Uvolňování kontaminantů do půdních roztoků

Analýzy půdních roztoků a půd v provedeném nádobovém experimentu ukázaly, že hlavními kontaminanty z popílků jsou kovy a polokovy (Cu, Cd, Zn, Pb, As, Sb). K pochopení jejich uvolňování byly analýzy roztoků doplněny o anionty (NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}), hlavní kationty a fyzikálně-chemické parametry. Zároveň byla studována chemická frakcionace kontaminantů v půdách a změna fázového složení popílku po experimentu. Většina kontaminantů vykazovala podobný trend v závislosti na čase, kdy během cca 96 hodin experimentu koncentrace kontaminantů rostla do maximálních hodnot a následně pozvolna klesala až do konce pokusu (výjimku tvořily Cu, Pb a Sb).

Při porovnání výluhu ze slepého vzorku a z inkubací s popílkem byly hodnoty uvolněné Cu ve slepých vzorcích podobné nebo dokonce vyšší. Toto zjištění může znamenat, že Cu se z popílku prakticky neloužila. Z celkových rozkladů nekontaminovaných půd byla známa koncentrace Cu: pro půdu N 24 mg/kg Cu a pro půdu H 36 mg/kg Cu. Podle geochemického modelování pomocí programu PHREEQC-2 byla Cu vázána v půdním roztoku N i H téměř 100 % na fulvátové komplexy. Uvolňování DOC do půdních roztoků vykazovalo během experimentu o řád vyšší hodnoty ve výluzích H (Obr. 10) a také i uvolňování Cu bylo výraznější v půdním roztoku H (Obr. 12). Zhao a kol (2007) a také Clemente a kol. (2008) zjistili, že veliká komplexace Cu s organickými sloučeninami a silná korelace rozpuštěné Cu s DOC potvrzuje hypotézu, že DOC řídí mobilizaci Cu. Tento fakt může být vysvětlením pro vyšší uvolňování Cu z půdy H. Nízké koncentrace Cu ve výluzích mohou být zase vysvětleny tak, že většina Cu byla vázána pro obě půdy v reziduální (tedy pevně vázané) frakci. Nebo podle Zhao a kol (2007) při nízkých pozaďových hodnotách Cu v půdě je Cu pevně vázána na půdní částice, tedy se stává nedostupnou pro komplexaci s DOC a je méně mobilní.

Uvolňování Zn z popílku do půdního roztoku bylo oproti Cu vyšší. V půdním výluhu H byly koncentrace Zn vyšší než ve výluzích N (Obr. 12). Během experimentu koncentrace Zn vzrostly až na 96 µg/l ve výluhu N a na 216 µg/l ve výluhu H. Podle výpočtů v programu PHREEQC-2 se Zn nacházel nejvíce ve formě Zn^{2+} a v kyselém prostředí byl tedy relativně mobilní. Beesley a kol. (2010), Clemente a kol. (2008) i Zhao a kol. (2009) zjistili, že oproti Cu není patrný vliv DOC na Zn. V této diplomové práci výsledky ukázaly na výrazný rozdíl uvolňování NO_3^- pro půdu N a H, kdy hodnoty NO_3^- v půdě H byly až 80x vyšší. Tento fakt může mít za následek právě vyšší uvolňování Zn do půdního roztoku H oproti N. Podle Zhao a kol. (2009) má zemědělská činnost (půda H) zahrnující hnojení dusíkatými hnojivy významný vliv na loužení Zn do půdních roztoků.

Uvolňování Cd z popílku do půdního roztoku půdy N a H se výrazně lišilo (Obr. 12). Koncentrační křivka Cd pro půdu N měla podobný trend jako pro půdu H, byl ale patrný výrazný rozdíl v množství uvolňovaného Cd do půdních roztoků. Koncentrace Cd v půdním roztoku N narůstala z hodnot 0,6 µg/l až na maximum 717 µg/l a v průběhu experimentu hodnoty zůstaly vysoké (okolo 500 µg/l), naopak hodnoty koncentrace Cd pro půdu H nepřekročily 100 µg/l. Koncentrační křivka Cd v průběhu experimentu pro půdu H ukazovala, že Cd bylo výrazně rozpouštěno z popílků do půdního roztoku. Podle výpočtů v programu PHREEQC-2 se Cd nejvíce vyskytovalo ve formě Cd^{2+} a více ho bylo ve výluzích N (pro N: 35-76 % a H: 30-61 %). V kyselém prostředí (pH roztoků 4,4-5,3; průměrné hodnoty) se stávají kladně nabité ionty velmi mobilní. Vítková a kol. (2009) zjistili, že při poklesu pH o desetinu hodnoty se zvyšuje množství Cd ve výluzích až o stovky mg/kg. Sekvenční extrakční analýza ukázala, že ačkoli je Cd v původní půdě málo, při loužení se přesto dostává do roztoku, narůstá s hloubkou a vymývá se v nádobě (Obr. 18, 19), což i potvrzují ve svých pracích i Beesley a kol. (2010), Bataillard a kol. (2003) a Sterckeman a kol. (2000).

Uvolňování Pb z popílků do půdního roztoku vykazuje zcela jiný průběh. Přestože koncentrace Pb v popílku byla velmi vysoká (240 300 ± 15 620 mg/kg podle Vítkové a kol., 2009), uvolňování Pb z něj nebylo příliš významné. Podle geochemického modelování pomocí programu PHREEQC-2 bylo

Pb nejvíce vázáno ve formě Pb^{2+} (N: 49-92 % a H: 41-73 %), tzn. že v kyselých půdách by mělo být relativně mobilní. Avšak Vítková a kol. (2008) zjistili, že při rozpouštění popílku se téměř okamžitě sráží sekundární fáze, zejména anglesit ($PbSO_4$), fosgenit ($PbCl_2 \cdot PbCO_3$) a laurionit (Pb(OH)Cl). Bataillard a kol. (2003) vkládali do různých půd sloučeniny Pb a zjistili, že anglesit je relativně stabilní fáze, jež se špatně rozpouští. Také Ettler a kol. (2005c) detekovali v kyselých půdách v okolí metalurgie olova anglesit, jež je finálním produktem loužení metalurgických popílků a i po dlouhé době loužení zůstává v půdě stabilní (Ettler a kol. 2008). Při porovnání výluhu slepého vzorku a z inkubací s popílkem byly hodnoty uvolněného Pb z inkubací s popílkem stejné nebo dokonce nižší. To může znamenat, že Pb příliš nemigrovalo do půdního roztoku, dříve než se rozpouštělo se sráželo v podobě sekundárních fází popílku (Vítková a kol., 2009).

Na obr. 20 bylo patrné, že As se do půdních roztoků z popílku uvolňoval. Z celkových rozkladů nekontaminovaných půd bylo zjištěno, že v půdě N bylo As 26,8 mg/kg a pro půdu H 4,81 mg/kg. Čistý popílek obsahoval 3 900 ± 310 mg/kg As. Výraznější vymývání As do výluhů z půdy H oproti N lze odůvodnit vyšší koncentrací v původní půdě. Arsen byl v obou půdách nejvíce vázán v reziduální frakci, v půdě N byl vázán 3x více (Obr. 20), tedy byl více držen v půdě a méně se vymýval do půdního roztoku. Ettlera a kol. (2010a) modelovali pomocí programu PHREEQC-2 speciaci As a zjistili, že As se v půdních roztocích či výluzích vyskytuje ve formě mobilních arseničnanů, což potvrzuje i práce Vítkové a kol. (2009), že As byl vázán ve výluzích z popílků vázán zejména formách $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ a AsO_4^{3-} podle pH.

Antimon vykazoval podobný trend uvolňování do půdního roztoku jako Pb (Obr. 20). Při porovnání výluhu slepého vzorku a z inkubací s popílkem byly koncentrace uvolněného Sb z inkubací s popílkem většinou nižší. Koncentrace Sb v čistých půdách byla pro půdu N 0,251 mg/kg a pro půdu H 0,239 mg/kg, množství Sb v popílku před loužením bylo 1630 ± 60 mg/kg (Vítková a kol., 2009). Antimon se z popílku v půdě nepatrně loužil, jak potvrzuje i Ettler a kol. (2010a) při loužení podobného antropogenního materiálu. Podle sekvenční extrakční analýzy většina Sb byla vázána na reziduální frakci s malým množstvím mobilní frakce. V této diplomové práci byl Sb méně mobilní než As, tak jako pozorovali Ettler a kol. (2010a,b) v metalurgií kontaminovaných půdních profilech a při loužení popílku z metalurgie olova.

8. ZÁVĚR

V časovém horizontu 504 hodin byl proveden kinetický nádobový experiment za účelem zjištění uvolňování anorganických kontaminantů z popílku z metalurgie olova do půdy a půdního roztoku. Uvolňování Cd, Zn a As vykazovalo v čase podobný průběh: během prvních cca 96 hodin experimentu koncentrace kontaminantů rostla do maximálních hodnot a následně pozvolna klesala až do konce pokusu. Kontaminanty Cu, Pb a Sb tento trend neměly, vázaly se buď na nově vznikající sekundární fáze popílku nebo na půdní částice, případně se z popílku téměř neloužily. Po experimentu byl úbytek hmotnosti popílku v obou půdách cca 60 %.

Uvolňování kovů do půdního roztoku bylo ovládáno různými mechanismy; např. Cu byla mobilizována pomocí DOC a na loužení Zn do půdního roztoku mělo významný vliv množství dusičnanů. Olovo se do půdních roztoků výrazně neuvolňovalo, sráželo se v podobě novotvořených fází přímo v popílku (anglesit, leadhilit a $PbSO_3$). Během experimentu byl při uvolňování některých kontaminantů velký rozdíl mezi půdou N a H, nejzřetelnější zejména u Cd. Přestože bylo Cd v původní půdě relativně málo, při loužení popílku se masivně uvolňovalo do roztoku a jeho koncentrace v půdě narůstala s hloubkou v experimentální nádobě.

Při sledování experimentální transformace popílku z metalugie Pb v půdách byla zjištěna značná mobilita a rychlá kinetika uvolňování zejména některých kontaminantů (např. Cd). Experiment, jež simuloval přírodní podmínky, poukázal na rozdílné uvolňování kontaminantů v chemicky odlišných půdách.

9. POUŽITÁ LITERATURA

Augusto L., Turpault M.P., Ranger J., 2000. Impact of forest tree species on feldspar weathering rates. *Geoderma*, 96: 215-237.

Augusto L., Ranger J., Turpault M. P., Bonnaud P., 2001. Experimental in situ transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil. *Eur. J. Soil Sci*., 52: 81-92.

Bataillard P., Cambier P., Picot C., 2003. Short-termtransformations of lead and cadmium compounds in soil after contamination. *Eur. J. Soil Sci.*, 54: 365–376.

Batonneau Y., Bremard C., Gengembre L., Laureyns J., de Maguer A., de Maguer D., Perdrix E., Sobanska S., 2004. Speciation of PM_{10} sources airborne nonferrous metals within the 3-km zone of lead/zinc Smelters. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 5281-5289.

Beesley L., Moreno-Jiménez E., Clemente R., Lepp N., Dickinson N., 2010. Mobility of arsenic, cadmium and zinc in a multi-element contaminated soil profile assessed by in-situ soil pore water sampling, column leaching and sequential extraction. *Environ. Pollut.*, 158: 155-160.

Birkefeld A., Schulin R., Nowack B., 2005. A new in situ method to analyze mineral particle reactions in soils. *Environ. Sci. Technol*., 39: 3302-3307.

Birkefeld A., Schulin R., Nowack B., 2006. In situ investigation of dissolution of heavy metal containing mineral particles in an acidic forest soil. *Geochim.Cosmochim. Acta,* 70: 2726-2736.

Birkefeld A., Schulin R., Nowack B., 2007. In situ transformations of fine lead oxide particles in different soils. *Environ. Pollut.*, 145: 554-561.

Clemente R., Dickinson N.M., Lepp W.N., 2008. Mobility of metals and metalloids in a multi-element contaminated soil 20 years after cessation of the pollution source activity. *Environ. Pollut*., 155: 254-261.

Cornu J. Y., Denaix L., Schneider A., Pellerin S., 2007. Temporal evolution of redox processes and free Cd dynamics in a metal-contaminated soil after rewetting. *Chemosphere*, 70: 306-314.

Douay F., Pruvot Ch., Roussel H., Ciesielski H., Fourrier H., Proix N., Waterlot Ch., 2008. Contamination of urban soils in an area of northern France polluted by dust emissions of two smelters. *Water Air Soil Pollut.,* 188: 247-260.

EN 12457-2, ČSN EN 12457-2, 2003. Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměrukapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním), Český normalizační institut, Praha.

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

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

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

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., 2009a. Experimental in situ transformation of smelter fly ash in acidic forest soils. Working Papers of the Finnish Forest Research Institute 128, BIOGEOMON 2009 conference papers, Helsinki, p. 373.

Ettler V., Vrtišková R., Mihaljevič M., Šebek O., Grygar T., Drahota P., 2009b. Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids-Simulators of rhizospheric soil solution. *J. Hazard. Mater.*, 170: 1264-1268.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., 2010a. Antimony and arsenic leaching from secondary lead smelter air-pollution-control residues. *Waste Man. Res.*, 28: 587-595.

Ettler V., Tejnecký V., Mihaljevič M., Šebek O., Zuna M., Vaněk A., 2010b. Antimony mobility in lead smelter-polluted soils. *Geoderma*, 155: 409-418.

Henderson P.J., McMartin I., Hall G.H., Percival J.C., 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.

Choël 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.

ICDD, 2002. *PDF-2 Database, Release 2002*; International Centre for Diffraction Data: Newton Square, PA, USA.

ICP Forest, 2006. Manual on methods and criteria for harmonized sampling, assessment, monitoring and analysis of the effects of air pollution on forests, Part IIIa, Sampling and Analysis of Soil, International Co-operative Programme on Assessment and Monitoring of Air Pollution Effects on Forests, Forest Soil Co-ordinating Centre, Research Institute for Nature and Forest, 1-117.

Karczewska, A., 1995. Metal species distribution in top- and sub-soil in an area affected by copper smelter emissions. *Appl. Geochem*., 11: 35-42.

Morrow P.E., Beiter H., Amato F., Gibb F.R., 1980. Pulmonary retention of lead: An experimental study in man. *Environ. Res.,* 21: 373-384.

Ohmsen G., O., 2001. Characterization of Fugitive Material within a Primary Lead Smelter. *J. Air & Waste Manage. Assoc*., 51: 1443-1451.

Oulehle F., Hofmeister J., Cudlín P., Hruška J., 2006. The effect of reduced atmospheric deposition on soil and soil solution chemistry at a site subjected to long-term acidification, Načetín, Czech Republic. *Sci. Tot. Environ*., 370: 532-544.

Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999. User's Guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-reaction, One-dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 312, 99-4259.

Rauret G., Lopez-Sanchez J. F., Sahuquillo A., Rubio R., Davidson C.M., Ure A.M., Quevauviller P., 1999. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials. *J. Environ. Monit*., 1: 57–61.

Rauret G., Lopez-Sanchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Luck D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H., Quevauviller P., 2000. Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *J. Environ. Monit*., 2: 228-233.

Rieuwerts J.S., Farago M., Cikrt M., Bencko V., 1999. Heavy metal concentrations in and around households near a secondary lead smelter. *Environ. Monit. Assess*., 58: 317–335.

Sobanska S., Riqo N., Laboudique A., Guillermo R., Breamard C., Laureins J., Merlin J.C., Wignacourt J.P., 1999. Microchemical Investigations of Dust Emitted by a Lead Smelter. *Environ. Sci. Technol.,* 33: 1334-1339.

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

Sterckeman T., Douay F., Proix N., Fourrier H., Perdrix E., 2002. Assessment of the contamination of cultivated soils by eighteen trace elements around smelters in the North of France. *Water Air Soil Pollut.,* 135: 173–194.

Sucharová J., Suchara I. 2004. Distribution of 36 element deposition rates in a historic mining and smelting area as determined through fine – scale biomonitoring technoques. PART I: relative and absolute current atmospheric deposition levels detected by moss analyses. *Water Air Soil Pollut*., 153: 205-228.

Sutherland R. A., Tack F.M.G. 2002. Determination of Al, Cu, Fe, Mn, Pb and Zn in certified reference materials using the optimized BCR sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta*, 454: 249-257.

US EPA, Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP), method 1311, Solid Waste Characterization Manual SW-846, Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods, 1996. http://www.epa.gov/epaoswer/hazwaste/test/pdfs/1311.pdf, 25. 7 2010.

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M. 2008. Metal-contaminant leaching from lead smelter fly ash using pH-stat experiments. *Miner. Mag*., 72: 107–110.

Vítková M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., Grygar T., Rohovec J., 2009. The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J. Hazard. Mater*., 167: 427-433.

Williamson B.J., Udachin V., Purvis O.W., Spiro B., Cressey G., Jones G.C., 2004. Characteriasation of airborne particulate pollution in the Cu smelter and former mining town of Karabash, South Ural mountains of Russia. *Environ. Monit. Assess*., 98: 235-259.

Zhao Lu Y.L., Schulin R., Weng L.,Nowack B., 2007. Coupled mobilization of dissolved organic matter and metals (Cu and Zn) in soil columns. *Geochim.Cosmochim. Acta*, 71: 3407-3418.

Zhao Lu Y.L., Schulin R., Nowack B., 2009. Cu and Zn mobilization in soil columns percolated by different irrigation solutions. *Environ. Pollut.*, 157: 823-833.

http://www.xs4all.nl/~appt/a&p/index.html, 5. 7. 2010.