

# Vazba stopových prvků na koloidy ve výluzích ze skládek TKO

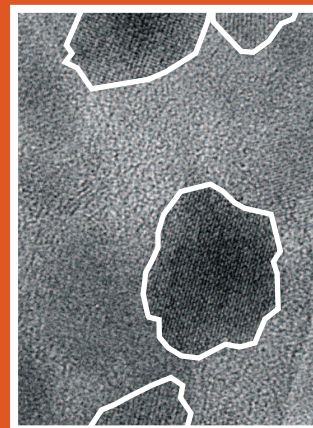
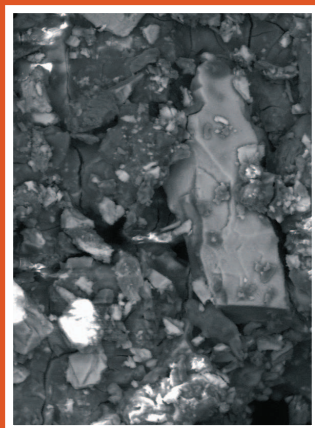
Binding of trace elements to colloids in MSW landfill leachates



Marek Matura

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Institute of geochemistry, mineralogy and mineral resources





# Vazba stopových prvků na koloidy ve výluzích ze skládek TKO

Binding of trace elements to colloids in MSW landfill leachates

Marek Matura

Disertační práce  
Září, 2010



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



## PŘEDMLUVA

Předložená disertační práce je shrnutím výsledků studie, která byla vedena v rámci postgraduálního studijního programu Aplikovaná geologie na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy.

K textu jsou přiloženy následující články a rukopisy, které byly připraveny v průběhu studia:

- I. Ettler V., Mihaljevič M., **Matura M.**, Skalová M., Šebek O., Bezdička P. (2008): Temporal variation of trace elements in waters polluted by municipal solid waste landfill leachate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 274-279. (IF = 0.992)
- II. **Matura M.**, Ettler V., Ježek J., Mihaljevič M., Šebek O., Sýkora V. and Klementová M. (2010): Association of trace elements with colloidal fractions in leachates from closed and active municipal solid waste landfills. *Journal of Hazardous Materials* 183, 541-548 (IF = 4.144).
- III. **Matura M.**, Ettler V., Klementová M. (2010): Transmission electron microscopy investigation of colloids from landfill leachates. *Waste Management and Research, Manuskript Draft* (IF = 1.308).

Tyto články jsou v rámci textu disertační práce citovány jako PŘÍLOHY označené římskými číslicemi I-III.

## PODĚKOVÁNÍ

Tato práce by nevznikla bez Vojtěcha Ettlera, který mi neúnavně přispíval četnými radami a konzultacemi. Externí studium při zaměstnání je nutně nesystematické. O to víc si vážím jeho trpělivosti a trvalé podpory, která mě dovedla až k dokončení práce. Analýzy byly financovány prostřednictvím Výzkumného záměru geologické sekce získaného od Ministerstva školství, mládeže a sportu ČR (MSM0021620855) a také grantu Grantové Agentury AV ČR (KJB3111402).

Za pomoc a práci odvedenou při analýzách výluhů děkuji Martinu Mihaljevičovi, Ondřeji Šebkovi a celému týmu laboratoří geologických ústavů. Zvláštní dík patří také paní Fayadové za provedení rozkladů pevných vzorků a za veškerou další práci v laboratořích.

Máše Klementové děkuji za čas, který strávila u transmisního elektronového mikroskopu nad mými vzorky a také za pomoc s vyhodnocením takto získaných dat.

Za řadu konzultací a pomoc se statistickým vyhodnocením a úpravou dat patří velký dík Josefovi Ježkovi.

Vladimíru Sýkorovi a jeho kolegům z Ústavu technologie vody a prostředí naVŠCHT děkuji za pomoc s analýzou CHSK, konzultace a cenné rady.

Františkovi Tichému, kolegovi a kamarádovi, děkuji za ty dny, kdy mě nechal pracovat na doktorátu, což mi zároveň znemožňovalo pracovat na jeho díle. Díky.

Radka Klimošová a Hynek Horák ze společnosti A.S.A. zprostředkovali přístup na aktivní skládku TKO v Ďáblicích a významně tak podpořili vznik této studie. Velice jim oběma děkuji za ochotu, s jakou vyšli vstříc našim požadavkům.

Na závěr děkuji Báře, své ženě, která mi i přes to, kolik disertace ubrala z našeho společného času, nepřestávala dávat najevo svou lásku a podporu a to i ve chvílích, kdy jsem z nedostatku nadhledu propadal trdomyslnosti.

## ABSTRAKT

Vazba stopových prvků na koloidy a částice ve výluzech ze dvou skládek TKO (uzavřené a aktivní) byla studována pomocí sekvenční kaskádové filtrace a ultrafiltrace po předchozím sledování sezónních změn v kvalitě výluhu. Obě studované lokality leží na území hlavního města Prahy a uzavřená skládka se řadí mezi vážné problémy životního prostředí této metropole.

V první fázi proběhlo vyhodnocení dlouhodobého sledování změn v obsahu hlavních komponent, stopových prvků a charakteru pevné fáze ve výluhu v závislosti na hydrometeorologických a sezónních podmínkách. Hlavní vliv na změny v kvalitě výluhu mají srážkové události, které vedou k rozpouštění některých fází v tělese skládky (kalcit, hydratované oxidy Fe). V důsledku toho se ve výluhu zvyšují obsahy Cu, Zn a Cd, které jsou na tyto fáze vázány. U ostatních prvků dochází vlivem průsaku srážkových vod k intenzivnímu ředění. Mobilita většiny stopových prvků se tedy v důsledku infiltrace srážkových vod do tělesa skládky výrazně zvyšuje. Podmínky vhodné pro izolované odběry za účelem studia koloidní frakce, nastávají ve srážkově vyrovnaném období (rozdíl max.  $\pm 20\%$  oproti dlouhodobému průměru) a mimo srážkové události.

Jednotlivé frakce výluhu určeného ke studiu vazby stopových prvků na koloidy byly odděleny použitím filtrů o nominální velikosti pórů 3,0  $\mu\text{m}$ , 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$ , 10 kDa a 1 kDa. Pevná fáze zachycená na filtračních membránách a jednotlivé frakce výluhu byly podrobeny komplexní analýze (FAAS, ICP-MS, HPLC, COD, TOC, TEM-EDS-SAED). Získaná data byla podrobena statistické analýze a použita při termodynamickém modelování pomocí PHREEQC-2. Výsledky ukazují, že maximálně mobilní jsou v roztoku zejména As, Se a Rb, které se koncentrují mezi rozpuštěnými látkami ( $> 70\%$ ). Ostatní prvky jsou ve výluhu asociované s koloidní frakcí alespoň částečně (20-50 %; Co, Cr, Ni, Zn, Sr, V, Sb, Cu), nebo téměř výhradně ( $> 70\%$ ; Pb, Ba, Al, Fe, Mn). Jak bylo potvrzeno také pomocí TEM-EDS-SAED, patří mezi nejvýznamnější fáze v koloidní frakci výluhů kalcit (uzavřená i aktivní skládka) a oxidy Fe asociované s jílovými minerály (uzavřená skládka).

Kalcit i oxidy Fe jsou klíčové pro vazbu většiny stopových prvků a (jak ukázala analýza pevné fáze zachycené na filtračních membránách) za určitých podmínek by byly schopné vázat také vysoce mobilní As. Na základě výsledků předložené studie byly navrženy některé postupy, jak zvýšit podíl koloidní fáze ve výluhu z uzavřené i aktivní skládky a podpořit její agregaci a tvorbu sedimentujících částic.

## SUMMARY

The association of trace elements with colloids in leachates from closed and active municipal solid waste (MSW) was studied using the cascade filtration/ultrafiltration method. A study was carried out after long-term monitoring of seasonal variations of the leachate quality. Both landfills are situated in the vicinity of Prague and the closed landfill site represents a serious environmental risk for part of this city.

In the first step, an evaluation of the long-term seasonal changes in the main and trace element contents in the leachate from the closed landfill was performed and supplemented by an investigation of precipitation/dissolution processes in the solid phases. It was shown that the quality of the leachate is strongly influenced by rain events, which are responsible for the dissolution of calcite and Fe oxides in the landfill body. This process leads to the release of Cu, Zn and Cd bound to these solid phases and to an increase in their concentrations in the leachate. The contents of the other elements are significantly decreased by simple dilution. Therefore, the mobility of all the studied elements increases substantially during rain events. Monitoring of the seasonal variation in the leachate quality enabled us to determine the appropriate conditions for isolated sampling for studying the colloid fraction. These conditions occur during periods with average precipitation rate (max.  $\pm 20\%$  of the long-range precipitation average) and outside isolated rain events.

Individual fractions of the studied leachate were differentiated by filtration membranes with nominal pore diameter 3.0  $\mu\text{m}$ , 0.8  $\mu\text{m}$ , 0.45  $\mu\text{m}$ , 0.1  $\mu\text{m}$ , 10 kDa and 1 kDa. The solid phase retained on the filtration membranes as well as the individual fractions of the leachate were analyzed using the FAAS, ICP MS, HPLC, COD and TOC techniques. The data were analyzed statistically and formed a basis for thermodynamic modeling using PHREEQC-2. The results show that the elements with the highest mobility in the leachate are As, Se and Rb ( $> 70\%$  in the dissolved fraction). Other trace elements are associated with colloids partly (20-50 %; Co, Cr, Ni, Zn, Sr, V, Sb, Cu) or even exclusively ( $> 70\%$ ; Pb, Ba, Al, Fe, Mn). As was confirmed by TEM-EDS-SAED, the dominant colloid phases are calcite (at the closed as well as at the active landfill site) and Fe-oxides associated with clay minerals (closed site).

It was shown that the key phases for binding most of the trace elements are calcite and Fe-oxides. According to the analysis of the solid phase retained on the filtration membranes, under certain conditions these solids would also be capable of binding highly mobile arsenic. On the basis of the results of the present study, several procedures were suggested to enhance the formation and aggregation of the colloidal phase in the leachate.



## OBSAH

<b>1 ÚVOD .....</b>	<b>1</b>
<b>2 KOLOIDY .....</b>	<b>5</b>
2.1 VYMEZENÍ POJMŮ A ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI KOLOIDŮ .....	5
2.2 KOLOIDY V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ.....	9
2.2.1 <i>Organické koloidy</i> .....	9
2.2.2 <i>Anorganické koloidy</i> .....	11
2.2.3 <i>Vliv mikroorganismů na vznik a výskyt koloidů</i> .....	13
2.3 VAZBA KOVŮ A STOPOVÝCH PRVKŮ NA KOLOIDY .....	14
2.3.1 <i>Obecné principy sorpce na minerální fázi</i> .....	14
2.3.2 <i>Vazba kovů na minerální fáze a koloidy ve výluzích ze skládek TKO</i> .....	19
2.4 METODY STUDIA KOLOIDŮ .....	20
<b>3 MATERIÁL A METODIKA .....</b>	<b>23</b>
3.1 POPIS LOKALITY .....	23
3.2 ODBĚR VZORKŮ A ANALYTICKÉ POSTUPY .....	25
3.2.1 <i>Odběr vzorků a měření fyzikálně chemických parametrů</i> .....	25
3.2.2 <i>Frontální kaskádová filtrace (CF)</i> .....	27
3.2.3 <i>Nanesení vzorku pevné fáze výluhu na mřížku TEM</i> .....	31
3.2.4 <i>Analytické postupy a přístroje</i> .....	32
3.3 VYHODNOCENÍ DAT A TERMODYNAMICKÉ MODELOVÁNÍ .....	33
<b>4 VÝSLEDKY A DISKUZE .....</b>	<b>34</b>
4.1 VLIV VNĚJŠÍCH FAKTORŮ NA OBSAH A REAKCE STOPOVÝCH PRVKŮ VE VÝLUHU ....	34
4.2 ANALÝZA ASOCIACE STOPOVÝCH PRVKŮ A KOLOIDŮ POMOCÍ FRONTÁLNÍ F/UF ....	40
4.2.1 <i>Hlavní a stopové prvky ve frakci rozpuštěných látek</i> .....	41
4.2.2 <i>Koloidy a stopové prvky ve frakci 1-10 kDa</i> .....	44
4.2.3 <i>Koloidy a stopové prvky ve frakci &gt; 10 kDa</i> .....	44
4.2.4 <i>Hlavní a stopové prvky v pevné fázi zachycené na filtračních membránách</i> ....	47
4.2.5 <i>Zhodnocení výsledků získaných pomocí frontální filtrace a ultrafiltrace</i> .....	54
4.3 VÝSLEDKY ANALÝZY KOLOIDŮ A ČÁSTIC POMOCÍ HRTEM-EDS-SAED.....	55
4.4 MOŽNOSTI IMOBILIZACE STOPOVÝCH PRVKŮ VE VÝLUZÍCH ZE SKLÁDEK TKO .....	60
<b>5 ZÁVĚR.....</b>	<b>63</b>
<b>6 LITERATURA.....</b>	<b>67</b>

## PŘÍLOHY

- I. Ettler V., Mihaljevič M., **Matura M.**, Skalová M., Šebek O., Bezdička P. (2008): Temporal variation of trace elements in waters polluted by municipal solid waste landfill leachate. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology* 80, 274-279. (IF = 0.992)
- II. **Matura M.**, Ettler V., Ježek J., Mihaljevič M., Šebek O., Sýkora V. and Klementová M. (2010): Association of trace elements with colloidal fractions in leachates from closed and active municipal solid waste landfills. *Journal of Hazardous Materials* 183, 541-548 (IF = 4.144).
- III. **Matura M.**, Ettler V., Klementová M. (2010): Transmission electron microscopy investigation of colloids from landfill leachates. *Waste Management and Research, Manuskript Draft* (IF = 1.308).

# 1 ÚVOD

Ukládání na skládky zůstává v České republice stále hlavní metodou při odstraňování tuhého komunálního odpadu (TKO). Například v roce 2007 bylo v ČR na skládky uloženo více jak 80 % veškerého TKO. Naproti tomu ve spalovnách končí pouze 9 % veškerého TKO (CENIA, 2008). Podíl TKO uloženého na skládky vzrostl od roku 2003 o 14 %, zatímco podíl TKO likvidovaného ve spalovnách vzrostl pouze o 4 %. Tuto skutečnost dokreslují i počty zařízení určených k likvidaci odpadů. Na území ČR se nachází 265 skládek TKO s celkovou kapacitou 124 milionů m<sup>3</sup>. Spaloven, ve kterých lze likvidovat odpad, je v ČR 34 – z toho 31 malých a pouze 3 velké. Spalovny se nachází pouze poblíž větších měst a jejich kapacita je 731 000 t odpadu za rok (CENIA, 2008).

Řada prací, které se zabývají tímto tématem, dokládá, že i mimo Českou republiku se tuhý komunální odpad ukládá převážně na skládky (např. Ekpo *et al.*, 2000; Kjeldsen *et al.*, 2002; Øygard *et al.*, 2004, Renou *et al.*, 2008). I když dlouhodobě mírně narůstá objem odpadu, který je spalován, má skládkování nadále řadu výhod. Především lze skládky TKO vybudovat relativně rychle a levně. Ukládání odpadů na skládky je proto stále výrazně levnější než spalování nebo recyklace. Skládkování navíc cestu odpadu ukončuje, zatímco ostatní zmíněné způsoby nakládání s odpadem vytvářejí produkty (granulát, popílek, strusky), které je potřeba dále zpracovat nebo zabezpečit. Přestože byly v EU stanoveny rámcové cíle na zvýšení podílu recyklovaného odpadu (Rada EU, 2008), nelze v nejbližších letech očekávat masivní ústup od ukládání nerecyklovaných odpadů (nejen komunálních) na skládky.

S budováním a provozováním skládek TKO byla a budou spojena rizika pro životní prostředí. Vybavení skládek, úroveň zabezpečení a monitoring vstupů a výstupů se odvíjí od ekonomických možností daného regionu. Kritický je stav v řadě zemí třetího světa, kde chybí prostředky a potřebná legislativa, která by zakládání a provozování skládek upravovala (Ekpo *et al.*, 2000). V zemích Evropy často představují zátěž starší, mnohdy již uzavřené skládky odpadů, které byly budovány a provozovány bez potřebných inženýrských bariér, bez drenážních systémů a kolektorů bioplynu (Kjeldsen *et al.*, 2002; Matura, 2003; Ettler *et al.*, 2006). V řadě případů neprobíhala při ukládání na tyto skládky potřebná selekce odpadů, a mohlo tedy docházet i k ukládání dopadů z průmyslu, zdravotnictví apod. Pokud nic nebrání přístupu a průchodu atmosférických srážek a podzemních vod tělesem skládky, dochází nevyhnutelně ke kontaminaci povrchových vod a kolektorů pod skládkou výluhem z odpadů. I moderní kontrolované skládky, přestože by měly být relativně dobře zabezpečeny proti únikům kontaminantů, představují potenciální riziko pro své okolí. V kontrolovaných skládkách dochází

k masivnímu vyluhování zejména v době ukládání odpadů, kdy je těleso skládky vždy částečně nechráněné před přístupem srážkových vod. Po celou dobu provozu skládky může být výluh systematicky recyklován a po definitivním uzavření skládky je pak zakonzervován v tělese skládky. V takto vzniklém výluhu lze očekávat velmi vysoké koncentrace širokého spektra látek. Případný únik výluhu ze zabezpečené skládky by způsobil rozsáhlou kontaminaci okolních povrchových i podzemních vod. Studiu procesů, které ovlivňují mobilitu různých fází výluhu a tedy i rozsah případné kontaminace, je proto věnována značná pozornost v odborné literatuře.

Ke vzniku výluhu, který je nejvýznamnějším zdrojem kontaminace ze skládek TKO, dochází při průtoku atmosférických vod a kapalin, obsažených v odpadu, tělesem skládky (Christensen *et al.*, 2001; Jones *et al.*, 2006). Přitom je do protékajících roztoků kombinací chemických, fyzikálních a mikrobiálních procesů vyluhována široká škála látek obsažených v odpadech. Mezi hlavní polutanty skládkových výluhů patří široké spektrum organických látek (včetně xenobiotik), anorganické makrokomponenty ve vysokých koncentracích (chloridy, sírany, amoniakální dusík, Na, K, Mg, Mn, Fe) a dále kovy a polokovy ze skupiny stopových prvků (Christensen *et al.*, 2001; Kjeldsen & Christophersen, 2001). Většina prací, které se věnují problematice skládkových výluhů, je zaměřena na organické polutanty, které ve výluzích dominují, nebo na vybrané kovy (Christensen *et al.*, 1996; Christensen *et al.*, 1998; Persson *et al.*, 2006). Obsahy některých těžkých kovů (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni) ve skládkových výluzích v porovnání s organickými látkami značně kolísají (Christensen *et al.*, 2001), protože i mezi komunálními odpady se může objevit řada materiálů s kritickými obsahy těchto prvků. Jejich zdrojem jsou zejména autobaterie, baterie do kapesních přístrojů, tištěné spoje (elektronika), různé typy žárovek a lamp, barvy, vybrané plasty apod. (Nakamura *et al.*, 1996; Kida *et al.*, 1996). Při vyluhování tohoto typu odpadů mohou obsahy těžkých kovů významně překročit běžné koncentrace, které se na různých lokalitách pohybují v rozmezí 0,0X-0,X mg.L<sup>-1</sup> (Kjeldsen & Christophersen, 2001). Společně s uvedenými kovy se mohou ve výluzích a v kontaminovaných vodách vyskytovat také další stopové prvky (například relativně toxické kovy a polokovy Cr, Co, As). Jejich obsahy jsou obvykle velmi nízké (μg.L<sup>-1</sup> až mg.L<sup>-1</sup>).

Mobilita, a tedy i toxicita, stopových prvků se mění v závislosti na tom, v jaké formě se ve výluhu nachází. Forma výskytu prvků je ovlivněna fyzikálně-chemickými parametry výluhu, tj. oxidačně-redukčními podmínkami, teplotou, celkovou mineralizací, pH a poměry jednotlivých komponent. Nejvýrazněji ovlivňuje parametry výluhu složení a množství deponovaného odpadu. V dlouhodobém měřítku (roky) lze v souladu s postupující degradací odpadů rozeznat dvě fáze, které se uvedenými parametry výluhu

zásadně liší. V počáteční kyselé fázi je vyluhování nejintenzivnější a většina obsažených kovů a stopových prvků je značně mobilní. Výluh v této fázi vykazuje většinou silně redukční vlastnosti. Později, ve fázi metanogeneze, dochází k precipitaci řady pevných fází, a tím k částečné imobilizaci některých prvků, které se sorbují na jejich povrch nebo vstupují do struktury těchto fází (Kjeldsen *et al.*, 1999; Christensen *et al.*, 2001). Na sezónní variace klimatu a na výkyvy atmosférických a hydrologických podmínek v průběhu roku reaguje výluh během prvních minut a hodin (Johnson *et al.*, 1998, Matura 2003). Například v návaznosti na srážkové události se u řady komponent výluhu výrazně zvyšuje mobilita, nebo krátkodobě narůstá jejich koncentrace (Grolimund *et al.*, 2001, PŘÍLOHA I). Znalost a pochopení dlouhodobých a krátkodobých změn v kvalitách výluhu (včetně obsahu a způsobu vazby stopových prvků) v závislosti na vnějších podmínkách je tedy důležitá pro vodní hospodářství skládek, při řešení havárií a také při studiu a modelování dalších procesů, které ve výluhu probíhají (například při studiu koloidních částic).

Dojde-li k úniku výluhu ze skládkového tělesa, není ve většině případů možné tento výluh z kontaminované oblasti zcela odstranit. Výsledkem úspěšné sanace je proto trvalá imobilizace kontaminantů a snížení jejich dostupnosti pro živé složky přímo v zasaženém prostředí. Nejdůležitější principy imobilizace jsou spojeny se vznikem pevných fází, na které se kontaminanty sorbují a které jsou dostatečně imobilní. Ukazuje se, že vedle minerálních zrn, sedimentů a kalů, které jsou tvořeny částicemi a makro-částicemi, mají na toxicitu a dostupnost kovů pro živé organismy významný vliv koloidy, které jsou za určitých podmínek, například v porézním prostředí zvodní, značně mobilní (Christensen *et al.*, 2001; Guéguen & Dominik, 2003; Baun & Christensen, 2004; Øygaard *et al.*, 2007; Baumann *et al.*, 2006). Asociací s koloidními částicemi může být výrazně urychlen transport kovů a dalších polutantů porézními systémy (půdy, sedimenty *etc.*) (Grolimund *et al.*, 1996). Na druhou stranu mohou být kovy a polutanty v povrchových vodách stabilizovány během procesu agregace a následné sedimentace koagulovaných koloidních částic (Buffle & Leppard, 1995; Kretzschmar & Schäfer, 2005; Filella 2007). Výsledný efekt závisí na kombinaci chemického složení roztoku a koloidů a na fyzikálně-chemických parametrech kontaminovaných vod a sedimentů.

Přestože již existují studie, které se vazbou stopových prvků na koloidní částice (zejména v přírodních vodách) zabývají, je v literatuře stále nedostatek terénních dat, která jsou nutná pro hlubší porozumění problémům mobilizace a záchytu stopových prvků a pro jejich aplikovatelnost při řešení nastíněných problémů (Lead & Wilkinson, 2007). Tato práce si klade za cíl přispět k pochopení procesů vazby stopových prvků na koloidy studiem výluhů ze dvou skládek TKO – z uzavřené nezabezpečené skládky TKO

v Dolních Chabrech a z moderní, kvalitně vybavené aktivní skládky TKO v katastru obce Ďáblice. Jedná se o první studii, která při studiu asociace stopových prvků s koloidy ve výluzích ze skládek TKO kombinuje techniku filtrace/ultrafiltrace se studiem pevné fáze pomocí TEM-EDS-SAED.

Problémy, kterými se předložená práce zabývá, lze rozdělit do několika okruhů:

- (i) Studie zabývající se skládkami a skládkovými výluhy se často věnují zejména několika kovům (Cu, Pb, Zn, Cd, Ni). Pomocí moderních analytických technik jako je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) je však možné stanovit mnohem rozsáhlejší škálu stopových prvků ve skládkových výluzích. Jaká je tedy variabilita v koncentracích těchto stopových prvků ve skládkových výluzích různého původu? [PŘÍLOHA I]
- (ii) Jakým způsobem se obsahy stopových prvků ve výluhu mění v dlouhodobém měřítku a v závislosti na klimatických podmínkách? Jak tyto sezónní variace ovlivňují pevné fáze, které se mohou ve výluhu srážet? Je možné určit sezónní a klimatické podmínky, které jsou optimální pro realizaci dalších studií na vybrané lokalitě? [PŘÍLOHY I a II]
- (iii) Jak se liší koloidní frakce, složení a parametry výluhů ze staré, uzavřené skládky a z aktivní skládky TKO? [PŘÍLOHY II a III]
- (iv) Jaké environmentální implikace má vazba stopových prvků na koloidní částice ve skládkových výluzích aktivních skládek a v situaci, kdy výluh uniká do prostředí mimo skládkové těleso? [PŘÍLOHY II a III]
- (v) Je studium koloidních frakcí ve výluhu pomocí frontální kaskádové filtrace (CF) s relativně malým objemem filtrátu, ale ve spojení s analýzou pevné fáze zachycené na filtračních membránách, dostatečně efektivní a lze jej použít jako alternativu vůči dalším dělicím technikám (např. FFF)? Lze v rámci filtrace pořídit vyhovující preparát pro studium pomocí TEM-EDS-SAED? [PŘÍLOHY II a III]

Získané poznatky o vazbě stopových prvků na koloidy mohou přispět k výběru a rozvoji metod, které se uplatňují v odpadovém hospodářství při nakládání s vodnými výluhy z odpadů. Výsledky mohou být prospěšné při sanaci ekologických zátěží, jakými jsou černé skládky nebo skládky založené bez patřičného těsnícího a izolačního systému. V případě úniku výluhu z moderních skládek a kontaminace prostředí mohou mít informace o vlivu koloidů na mobilitu jednotlivých komponent výluhu význam pro zhodnocení rozsahu havárie a při plánování sanačních postupů.

## 2 KOLOIDY

### 2.1 Vymezení pojmů a základní vlastnosti koloidů

Jednoduchá definice termínu “koloidy“ neexistuje a jeho význam se posouvá v závislosti na potřebách oboru, ve kterém je používán. V původním významu jsou koloidy příkladem disperzní soustavy, ve kterých je disperzní podíl (diskontinuum) o velikosti částic od 1 nm do 500-1000 nm rozptýlen v disperzním prostředí (kontinuum) (Everett, 1988; Pitter, 2009). Takové soustavy se vytvářejí sice ve všech skupenstvích (kromě kombinace plyn-plyn), ale vzhledem k zaměření této práce budou nadále uvažovány soustavy, kde je disperzním prostředím kapalina a disperzním podílem pevná látka (koloidní suspenze), případně kapalina (emulze). Předložená práce se sice zabývá pevnými koloidy, ale při spektrometrickém stanovení stopových prvků v jednotlivých filtračních frakcích lze předpokládat, že určitý podíl ze stanoveného množství prvků byl vázán i v emulzích, které filtrace zcela neoddělí.

Vedle soustav diskontinuum-kontinuum je dnes termín “koloid” v literatuře běžně používán pro chemické látky (zejména pevné), které mají určitý limitní rozměr a mohou koloidní disperze vytvářet (vstupují do kontinua jako disperzní podíl) a zároveň mají specifické fyzikálně-chemické parametry (Buffle & Leppard 1995; Baumann *et al.*, 2006; Lead & Wilkinson, 2007 a další). V této práci bude termín koloid užíván právě v tomto významu, přičemž specifické vlastnosti koloidů budou diskutovány v následujících odstavcích.

Po relativně dlouhou dobu si výzkum v oblasti vazby kovů a stopových prvků v roztocích vystačil s dělením entit v roztoku přítomných na dvě základní frakce – částice a rozpuštěné látky. Hranice mezi částicemi a rozpuštěnými látkami byla pro různé vědní obory stanovena arbitrárně a odrážela jejich potřeby a předpoklady. Například v rámci hydro-chemie byly, a jsou, rozpuštěné látky a částice v roztocích oddělovány pomocí filtrů s velikostí pórů 0,45  $\mu\text{m}$  nebo 0,22  $\mu\text{m}$  (Goldberg *et al.*, 1952; Pope *et al.*, 2000; Guéguen & Dominik, 2003). Postupně, zejména v průběhu posledních dvou až tří desetiletí, vyvstala potřeba lépe prozkoumat a popsat chemické entity, které se v roztocích nechovají zcela jako částice, ale také je nelze kvalifikovat jako rozpuštěné látky. Právě to je základní charakteristika koloidů. Koloidy byly sice známy mnohem delší dobu, ale významný vliv, který mají na ostatní rozpustné i nerozpustné chemické látky v roztoku, byl rozpoznán teprve v osmdesátých a devadesátých letech minulého století (Dai *et al.*, 1995; Gustafsson & Gschwend, 1997).

Definice koloidů se od začátku opíraly o rozdělení chemických entit podle jejich velikosti. Postupně se ale ukazuje, že dělení pouze na základě velikosti (a chemického složení) u koloidů vždy nedostačuje. Zejména proto, že stanovit dostatečně přesně

velikost koloidů je obecně velmi náročná a nelze se vyhnout chybám. Zjevně nelze u všech koloidů předpokládat jednoduchý sférický tvar a uvedený rozměr je tedy pouze aproximací reálné velikosti koloidu. Kromě toho se v přírodních vodách koloidy vyskytují vždy ve směsi, tvořené různými velikostními frakcemi, mezi kterými může docházet (a často dochází) ke koagulaci nebo flokulaci (Everett, 1988; Pitter, 2009). Zatímco při koagulaci vznikají agregáty trvalejšího charakteru, které samovolně nemohou zrušit vytvořené vazby, flokulované koloidy se mohou zpětně velmi snadno oddělit. Procesy agregace a rychlost následné sedimentace jsou zase významně ovlivněny celkovou mineralizací roztoku (Grolimund *et al.*, 2001). Řada autorů se snaží, vzhledem k výše uvedeným výhradám, doplnit vymezení a distribuci koloidů i pomocí dalších kritérií a vlastností.

Lead & Wilkinson (2007) popisují koloidy jako libovolnou anorganickou nebo organickou entitu, která má supramolekulární rysy a je dispergovaná v roztoku. Tato entita se odlišuje od jednoduchých molekul možnostmi konformačních změn a přítomností povrchového elektrického pole v podobě elektrické (Sternovy) dvojvrstvy (viz. odd. 2.3.1 a Obr. 2) Přítomnost elektrické dvojvrstvy umožňuje adsorpci stopových prvků a dalších látek v iontové formě na koloidní částice. Přítomnost a vlastnosti elektrické dvojvrstvy významnou měrou ovlivňují i procesy koagulace a vznik agregátů. Koloidy jsou vzájemně odpuzovány, pokud je elektrická dvojvrstva dostatečně silná. Záporné/kladné náboje v takovém případě přesahují hranice pevné fáze a koloidy ani částice neagregují. Pokud ale síla elektrické dvojvrstvy klesá, mohou koloidy/částice při vzájemných srážkách překonat odpudivé síly a dochází k tvorbě agregátů. Síla elektrické dvojvrstvy se většinou zvětšuje nepřímo úměrně s iontovou silou roztoku (Appelo & Postma, 2007, Stolpe & Hassellöv, 2007). Ředění roztoků proto obecně zvyšuje stabilitu koloidů v nich obsažených a tento mechanismus může přispívat k mobilizaci některých polutantů vázaných na koloidní frakci i ve výluzích z TKO. Naopak destabilizace koloidů a jejich následná agregace byla pozorována v přírodních vodách řek, které se v deltách a estuáriích mísí se slanou mořskou vodou (Stolpe & Hassellöv, 2007).

Gustafsson & Gschwend (1997) očekávají u koloidů také vnitřní prostor, který se výrazně odlišuje některými vlastnostmi (například hodnotou dielektrické konstanty) od roztoku. Uvedenými charakteristikami jsou teoreticky nastaveny limity při stanovení dolní hranice velikosti koloidů - výše uvedená kritéria totiž zpravidla splňují chemické entity větší než 1 nm (~ 10 Å). U menších sloučenin nelze identifikovat vnitřní prostor a u většiny z nich nejsou, vzhledem k jednoduchosti stavby, možné konformační změny. Mimoto je přítomnost elektrické dvojvrstvy vázána na větší povrchy, než jaké poskytují částice pod 1nm.



Z hlediska reakcí (výměny kationtů, sorpce, desorpce, agregace ad.) je důležitým parametrem velikost specifického (měrného) povrchu chemických látek dispergovaných v kapalině (Buffle & Leppard 1995; Gustafsson & Gschwend, 1997; Dahlgvist *et al.*, 2004; Lead & Wilkinson, 2007). Velký specifický povrch s množstvím reaktivních funkčních skupin vystavených roztoku, přitom ale malý poloměr a malá hmotnost činí z koloidů významné “nosiče” kovů a stopových prvků ve vodním prostředí (Buffle & Leppard 1995; Grolimund *et al.*, 1996; Wigginton *et al.*, 2007). Od velikosti specifického povrchu koloidu se odvíjí množství hydroxidových, případně karboxylových, skupin, které koloid vystavuje roztoku (kontinua) a tedy i koncentrace iontově výměnných reakcí na koloidu (viz kap. 2.3.1). Ukazuje se, že největší poměr velikosti povrchu k velikosti částic vykazují koloidy o velikosti 1-50 nm, tedy na dolní hranici spektra (Dowling *et al.*, 2004). Tato koloidní frakce má pravděpodobně pro transport a biologickou dostupnost polutantů zásadní význam. Navíc je většinou koncentrace nejmenších koloidů řádově vyšší než koncentrace koloidů větších (Lead & Wilkinson, 2007). Po vzoru technologických oborů jsou proto některými autory v rámci koloidní frakce v přírodních, užitkových a odpadních vodách odlišovány ještě tzv. nanočástice, jejichž rozměry se pohybují v rozmezí 1-100 nm (např. Wigginton *et al.*, 2007, Nowack & Bucheli, 2007, Pitter, 2009). Na druhou stranu se v literatuře objevuje i rozdělení, které takto velké koloidy/nanočástice řadí mezi rozpuštěné látky (“truly dissolved matter”) (Jeanneau *et al.*, 2007).

Velikost specifického povrchu opět není samostatným kritériem, na základě kterého lze částici řadit mezi koloidy, protože jejich velikost by pak mohla růst prakticky neomezeně. Jednou z charakteristik, která také odlišuje koloidy od částic s velkým specifickým povrchem, je chování entity ve vodním (kapalinovém) sloupci. Zatímco částice podléhají gravitačnímu působení a sedimentují (někteří autoři proto pracují s termínem “gravitoidy” - například Gustafsson & Gschwend, 1997), je pro koloidy typická dlouhá doba setrvání ve vodním sloupci a možnost vertikálních pohybů nezávisle na gravitačním gradientu. Je to umožněno Brownovým pohybem okolních molekul, které dokážou koloidy udržet za běžných podmínek ve vznosu po dobu několika hodin až dní, v závislosti na vlastnostech kontinua (Seijo *et al.*, 2009). S rostoucí intenzitou Brownova pohybu se zvyšují difuzní koeficienty koloidů. Z tohoto důvodu jsou zejména menší koloidy značně mobilní (IUPAC, 2001), což opět potvrzuje jejich význam pro transport kontaminantů a stopových prvků v různých složkách životního prostředí.

Kombinace požadavku na velký specifický povrch a schopnosti setrvat ve vznosu umožňuje arbitrárně stanovit horní hranici velikosti koloidů na 1  $\mu\text{m}$ . Částice větší než 1  $\mu\text{m}$  zpravidla podléhají gravitačnímu působení a relativně rychle ve vodním sloupci

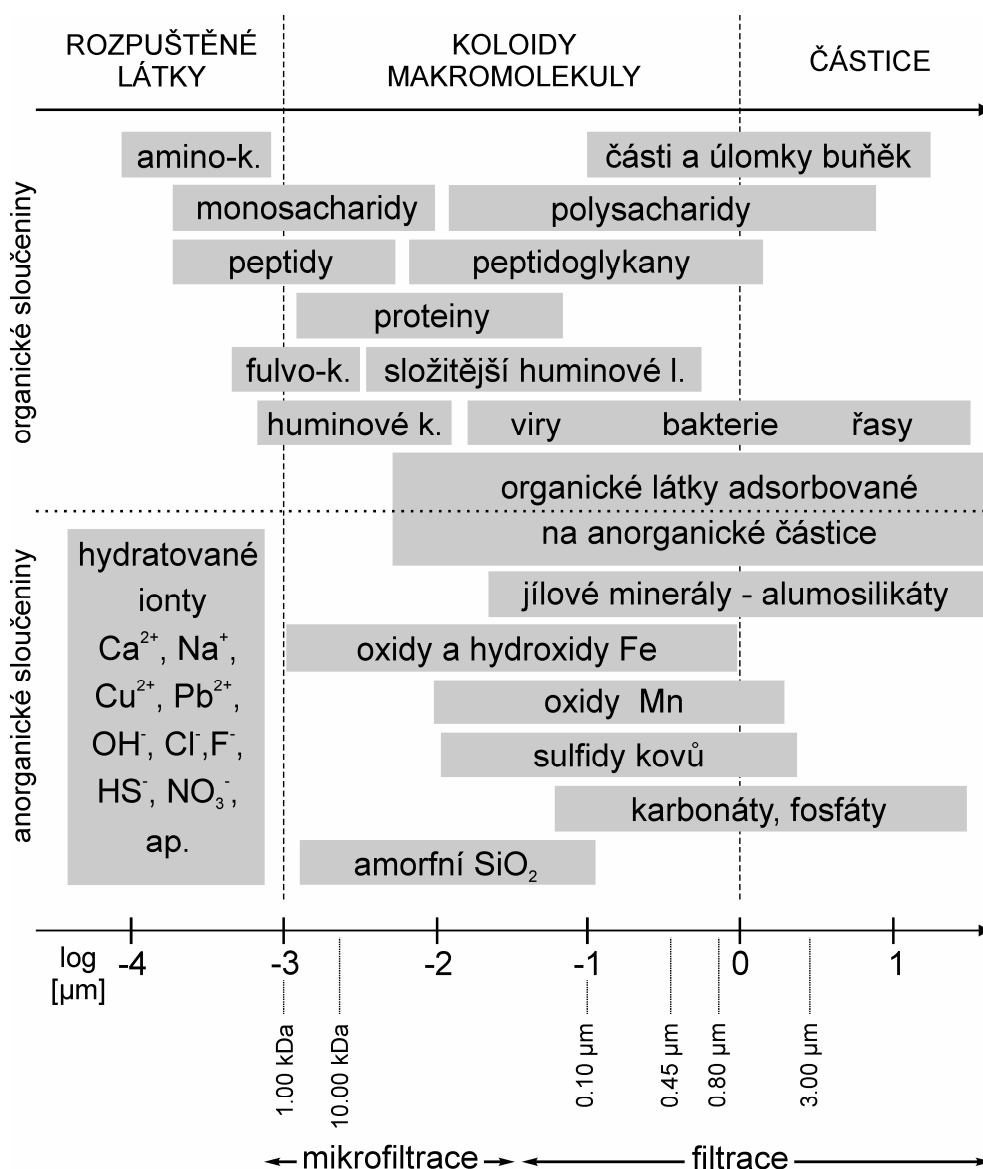
klesají. Navíc se po překonání této velikosti začínají uplatňovat ve větší míře jevy spojené s poloměrem částice a na významu ztrácí procesy závislé na velikosti specifického povrchu (Lead & Wilkinson, 2007). Přesto i zde se jedná o hrubé zjednodušení. Například drobné krystaly fylosilikátů splňují většinu kritérií pro zařazení mezi koloidy, kromě toho, že jejich rozměr je menší než 1  $\mu\text{m}$  pouze v jednom směru (001 – některé jílové minerály, slídy; viz např. Chanudet & Filella, 2008; PŘÍLOHA III). V zásadě tedy může být chemická látka zařazena mezi koloidy i v případě, že alespoň jeden její rozměr je menší než 1  $\mu\text{m}$  (Everett, 1988) a zároveň se u ní projevují ostatní vlastnosti koloidů.

Situaci dále komplikuje také to, že i některé částice ( $> 1 \mu\text{m}$ ) se mohou v závislosti na vlastnostech kontinua chovat jako koloidy (a naopak). Například v extrémně hustých vodných roztocích nebo v kapalných směsích organických látek se i objekty o velikosti až 10  $\mu\text{m}$  mohou udržet ve vznosu po značně dlouhou dobu (hodiny) a v takovém případě u nich dochází přednostně ke koagulaci před sedimentací, což je jinak běžné spíše pro koloidy (Gustafsson & Gschwend, 1997). Doba, po kterou se částice udrží ve vznosu, se prodlužuje také s rostoucí kinetickou energií nosného média (kontinua). Ve vodách krasu, nebo v termálních pramenech může být velikost částic koloidního charakteru až o řád vyšší než v ostatních přírodních vodách. Podobně, vysoká mineralizace roztoků ( $> 1 \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) vede k tomu, že se zvyšuje relativní podíl částic o velikosti 5-10  $\mu\text{m}$ , které agregují (což je opět typické spíše pro koloidy), vůči těm, které sedimentují (Gustafsson & Gschwend, 1997).

I když velikost nelze vždy použít jako jediné hledisko při rozdělování chemických entit v roztoku, pro definici koloidů je stále klíčová. Rozměr koloidů je klíčový pro transport a biologickou dostupnost řady stopových prvků a kovů ve vodách, půdách, sedimentech a v atmosféře (Lead & Wilkinson, 2007). Kromě toho je pro řadu procesů možné považovat rozměr koloidu/částice za proxy údaj pro ostatní parametry. Velikost povrchu, difúzní koeficient, doba setrvání ve vznosu apod. se odvíjejí zejména od velikosti koloidu/částice. Jelikož se tato práce detailněji nezabývá vnitřní stavbou a strukturou identifikovaných koloidů a částic, ani nezkoumá fyzikálně-chemické parametry povrchů těchto částic, je v jejím rámci termín koloid používán podle Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii (IUPAC): Koloidní systémy (zkráceně koloidy) jsou takové systémy, ve kterých mají molekuly a polymolekulární částice dispergované v médiu alespoň v jednom směru rozměr přibližně mezi 1 nm a 1  $\mu\text{m}$  (IUPAC, 2001).

## 2.2 Koloidy v životním prostředí

Stále jsou k dispozici pouze hrubé údaje o distribuci koloidů různého chemického složení mezi jednotlivé velikostní frakce. Přibližné rozdělení chemických látek podle velikosti jejich molekul ukazuje Obr. 1. Je patrné, že velikost většiny látek se mění přes několik řádů a uvedená rozhraní jsou proto pouze orientační. V praxi je často obtížné určit velikost koloidů a částic, i když je zapojeno více analytických postupů. Údaje v literatuře mají pravděpodobně z těchto důvodů značný rozptyl.



**Obr. 1** Schematické rozdělení nejběžnějších fází, které se vyskytují v přírodních vodách a ve vyluzích ze skládek TKO, podle velikosti. V dolní části obrázku jsou vyznačeny velikosti pórů filtrů, které byly použity v této práci. Upraveno podle Lead & Wilkinson, 2007.

### 2.2.1 Organické koloidy

Významnou část hmoty v koloidní a rozpuštěné frakci většiny vodních systémů tvoří organické látky. Ve většině případů se jedná o polydispersní směs polymerů, která má schopnost jednak přímo adsorbovat a vytvářet komplexy s kovy a stopovými prvky (Eyrolle, 1996) a současně může ovlivňovat vlastnosti anorganických koloidů a minerálních sorbentů v roztoku vytvářením organických povlaků na jejich povrchu a tvorbou organo-minerálních komplexů (Pokrovsky *et al.*, 2005; Schäfer *et al.*, 2007). Zejména organické látky s funkčními skupinami (například aminosloučeniny, huminové kyseliny a fulvo-kyseliny) snadno reagují s hydroxo-skupinami na povrchu koloidů a minerálů (Seijo *et al.*, 2009; Pitter, 2009; Obr. 3). Tyto reakce běžně probíhají ve slabě kyselých vodách a roztocích, například ve výluzích ze skládek TKO v průběhu kyselé fáze vývoje, nebo ve vodách tropických povrchových toků a v rašeliništích. V zásaditých roztocích dochází k disociaci funkčních skupin organických kyselin na anionty a současně je záporně nabit i povrch anorganických koloidů, a adsorpce je proto slabá. V půdách se vytváří sorpční komplexy huminových látek s jílovými minerály, které mají značný význam pro distribuci řady prvků do biosféry. Vytváření povlaků na povrchu anorganických sorbentů (koloidů i částic) a vznik organo-minerálních koloidů neznamena automaticky snížení sorpční kapacity těchto fází, protože některé kovy koordinují přednostně s funkčními skupinami huminových látek (Pitter, 2009).

Podle dostupné literatury se organické látky vyskytují v přírodních vodách převážně jako nejjemnější koloidní frakce nebo na úrovni rozpuštěných látek. Organické látky s nízkou relativní hmotností (< 20 kDa) dominují ve vodách tropických toků a mají zásadní vliv na formy výskytu vápníku, hořčíku a železa a některých stopových prvků (Cu, Al) (Eyrolle *et al.*, 1996). Výjimku tvoří tropické oblasti, kde dochází k intenzivní podzolizaci a kde dominují organické koloidy s vyšší relativní hmotností, ale stále menší než 0,45  $\mu\text{m}$ . V podzemních a povrchových vodách mírného pásu (UK) byly organické látky také identifikovány převážně v nejmenší velikostní frakci koloidů (< 25 nm) (Seredyńska-Sobecka *et al.*, 2007). Shodná pozorování byla provedena i ve vodách Sibiřských a Karelských řek (boreální oblasti s převahou mechanického zvětrávání), ve kterých byly organické koloidy nejvýznamněji zastoupeny ve frakci < 10 kDa (Pokrovsky & Schott, 2002; Pokrovsky *et al.*, 2006). V rašelinných vodách je situace mírně odlišná vzhledem k přítomnosti organo-minerálních komplexů, které se vyskytují napříč všemi velikostními frakcemi koloidů (Pokrovsky *et al.*, 2005). Čistě organické koloidy byly i v těchto roztocích identifikovány opět převážně ve frakci pod 10 kDa.

Výsledky studií, které byly realizovány na skládkových výluhích a na výluhem kontaminovaných podzemních vodách, ukazují, že i v těchto roztocích se větší organické koloidy vyskytují minimálně a převažují zejména nejmenší frakce ( $< 3$  kDa), tvořené fulvokyselinami a huminovými kyselinami (např. Christensen *et al.*, 1998). Klein & Niessner (1998) studovali výluhy na třech skládkách TKO v Německu, kde se mezi nejběžnější koloidy řadí huminové látky o velikosti 1-10 nm. Stejně rozpětí velikosti organických koloidů potvrdila i pozdější rozšířená studie na stejných lokalitách (Baumann *et al.*, 2006). Převážně v rozpuštěné formě, nebo jako koloidy menší než  $0,40 \mu\text{m}$  (respektive  $0,45 \mu\text{m}$ ), byly organické látky přítomné také ve skládkových výluhích na čtyřech lokalitách v Dánsku (Jensen & Christensen, 1999) a na devíti lokalitách v Norsku (Øygaard *et al.*, 2007). Největší podíl na TOC vykazovaly koloidy o velikosti 1-10 nm také v podzemních vodách kontaminovaných skládkovým výluhem (Jensen *et al.*, 1999).

Celkově je patrné, že organické koloidy lze očekávat pouze v nejjemnějších frakcích ( $< 0,45 \mu\text{m}$  a zejména  $< 0,1 \mu\text{m}$ ). Nízké zastoupení organických látek mezi většími koloidy (100-1000 nm) v přírodních, užitkových i odpadních vodách může být způsobeno mimo jiné tím, že větší organické molekuly, zejména jsou-li nepolární, se velmi ochotně sorbují na okolní pevné fáze, a mohou tak být vázány v sedimentech nebo na površích materiálů, kterými uvedené roztoky prochází (Gounaris *et al.*, 1993; Pokrovsky *et al.*, 2005; Pitter, 2009).

### 2.2.2 Anorganické koloidy

Rozmanitost anorganických látek, které se mohou vyskytovat jako koloidy, je značná. Mezi nejvýznamnější patří oxidy a hydratované oxidy Fe, Mn a Al, dále alumosilikáty (jílové minerály, živce, slídy), karbonáty, fosfáty, sulfidy, křemen a halogenidy (zejména chloridy). Anorganické koloidy mohou v závislosti na koncentraci a saturačních indexech přítomných fází nebo v důsledku změny oxidačně-redukčních podmínek vyrůstat apozicí na krystalickém jádře, stejně jako narůstají běžné minerální fáze (Wigginton *et al.*, 2007, Kretzschmar & Schäfer, 2005). Větší koloidy ( $> 0,1 \mu\text{m}$ ) jsou v mnoha případech výsledkem následné agregace koloidů z dolní části velikostního spektra. Tento proces je mimo jiné důležitý při nakládání se skládkovým výluhem. Na druhou stranu mohou koloidy vznikat jako produkty rozpadu již existujících minerálních fází přítomných v materiálu, který je v kontaktu s vodným roztokem (Wigginton *et al.*, 2007). To je alespoň z části běžné i pro skládkové výluhy, u kterých se složení odpadu výrazně odráží v přítomnosti některých fází v roztoku.

Protože variabilita velikostí anorganických koloidů je poměrně velká (Obr. 1), záleží zejména na vlastnostech kontinua (pH, Eh, alkalita ad.) a okolních makrosorbentů (sedimentů apod.), jaká bude velikostní distribuce koloidů a částic. Navíc může přítomnost preferenčních toků ve skládkovém tělese způsobovat dynamické chování výluhu (Johnson *et al.*, 1998), které zase zpětně ovlivňuje procesy agregace koloidů. Obecně lze říci, že anorganické koloidy se vyskytují v hrubších frakcích mnohem častěji, než je tomu u organických koloidů.

Různorodost mineralogického složení koloidů v přírodních vodách odráží geologické poměry jednotlivých lokalit. V koloidní frakci (1,2  $\mu\text{m}$ -1 kDa) ve vodách řeky Vistula (Polsko) byly zastoupeny zejména karbonáty a v menší míře koloidní oxidy Fe, zatímco silikáty se v těchto vodách téměř nevyskytovaly (Guégen & Dominik, 2003). Naproti tomu ve vodách jezera napájeného alpskými ledovcovými řekami byly alumosilikáty v koloidní frakci dominantní (illit, albit, biotit, ortoklas a další). Zatímco fylosilikáty (illit, biotit) převažovaly v hrubší koloidní frakci, živce byly patrně více zastoupeny mezi koloidy menšími. Oxidy (z 80 % reprezentované oxidy Fe, v malé míře také oxidy Ti a Mg) tvořily zanedbatelnou část jemnější koloidní frakce. Jejich přítomnost byla patrně vázána na jílové minerály (Chanudet & Filella, 2008). Vápník byl převážně v rozpuštěné formě přítomen v říčních vodách Skandinávie a Amazonie. Na těchto lokalitách bylo pouze 16 % Ca vázáno v koloidní frakci a to s největší pravděpodobností na organické látky (Dahlqvist *et al.*, 2004).

Ve skládkových výluzích z lokalit v Norsku byly anorganické koloidy dominantní ve frakci  $> 0,45 \mu\text{m}$ . Typická je v této frakci vysoká koncentrace Al, která může indikovat přítomnost alumosilikátů. Naproti tomu byla převážná část Fe přítomna ve frakci menší než  $0,45 \mu\text{m}$ , pravděpodobně v podobě koloidních oxidů o velikosti  $0,1\text{-}0,3 \mu\text{m}$ . Zároveň byla ale u oxidů Fe pozorována rychlá agregace a tvorba koloidů větších než  $0,45 \mu\text{m}$ . (Øygaard *et al.*, 2007). Podobně byla ve výluzích z dánských skládek zastoupena frakce  $> 0,45 \mu\text{m}$  převážně alumosilikáty (jílovými minerály) a sulfidy (Jensen & Christensen, 1999). Železo bylo přítomné zejména ve frakci  $0,001\text{-}0,4 \mu\text{m}$  a hydratované oxidy Fe by tak spolu s organickou hmotou mohly tvořit nejmenší koloidy, což je v souladu s pozorováními z Norska. Tato pozorování podporují také další výsledky získané analýzou podzemních vod, kontaminovaných skládkovým výluhem (Jensen *et al.*, 1999). V nejmenší koloidní frakci ( $0,01\text{-}0,1 \mu\text{m}$ ) v podzemních vodách kontaminovaných výluhy ze skládek v Německu převažovaly soli (chloridy), mezi většími koloidy ( $> 0,1 \mu\text{m}$  nebo  $> 1,0 \mu\text{m}$ ) byly pozorovány hydratované oxidy Fe (ukazují na oxidační podmínky mimo skládku), karbonáty a silikáty. Na stejných lokalitách dominují přímo ve skládkových výluzích v nejjemnější frakci chloridy. Ve frakcích větších než  $0,1 \mu\text{m}$  se ve

vyluzích vyskytují zejména karbonáty a opět chloridy, které jak se zdá prostupují napříč všemi frakcemi. Hydratované oxidy Fe zde naopak chybí (Baumann *et al.*, 2006). Analogická pozorování byla na těchto skládkách provedena i v předchozím desetiletí (Klein & Niessner, 1998).

Obecně lze mezi anorganickými koloidy malých rozměrů (< 0,45 µm) očekávat oxidy a hydroxidy Fe (s výjimkami), dále oxidy Ti, Mg a Mn a konečně karbonáty a chloridy v podobě solí. V hrubších koloidních frakcích mohou být přítomné alumosilikáty, karbonáty, sulfidy, agregované hydratované oxidy Fe a opět chloridy. Výskyt anorganických koloidů je ovlivněn skladbou sedimentů nebo materiálů, které jsou v kontaktu se studovanými roztoky. Relativně běžná je interakce mezi anorganickými a organickými koloidy. Přítomnost organických látek, zejména huminových kyselin, na povrchu anorganických koloidních fází, zvyšuje stabilitu těchto koloidů v roztocích s proměnlivou iontovou silou (Stolpe & Hassellöv, 2007). Podobně vytváří povlaky na jiných fázích (například na alumosilikátech) také oxidy a hydroxidy Fe (Chanudet & Filella, 2008). V řadě skládkových výluhů byl identifikován kalcit (Baun & Christensen, 2004; Baumann *et al.*, 2006). Kalcit se vzhledem k vysokým koncentracím karbonátových aniontů samovolně sráží i ve vyluzích ze skládky v Dolních Chabrech a je pravděpodobně důležitou fází pro vazbu některých stopových prvků a kovů (Ettler *et al.*, 2006b, PŘÍLOHY I až III).

### 2.2.3 Vliv mikroorganismů na vznik a výskyt koloidů

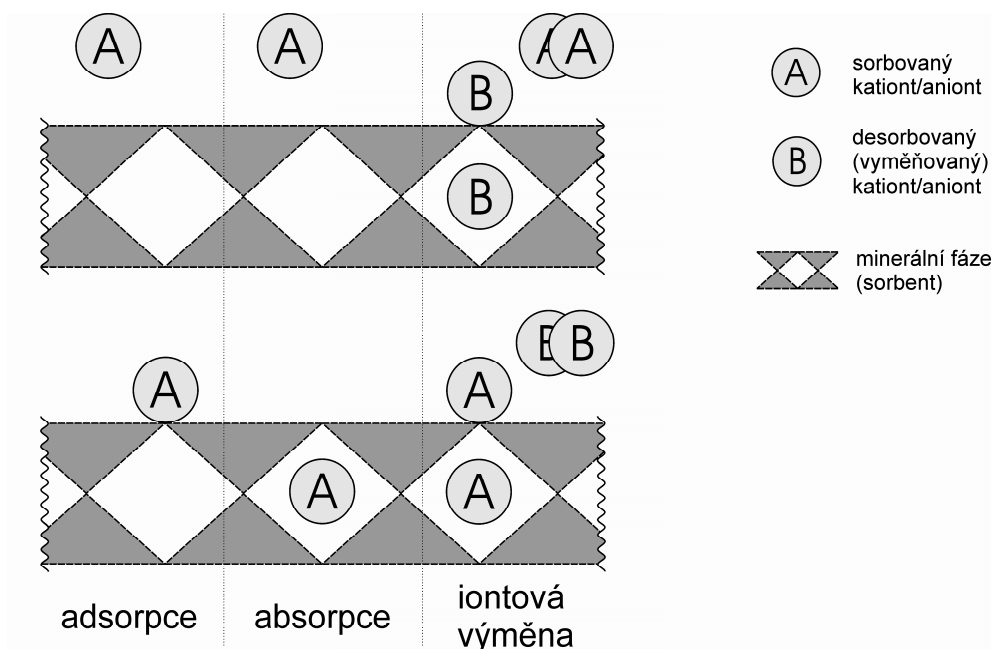
Na vznik a výskyt koloidů (organických i anorganických) má v mnoha případech vliv přítomnost mikroorganismů. Kromě toho, že některé bakterie a úlomky odumřelých mikroorganismů mohou být přímo součástí koloidní frakce, jsou často anorganické koloidy také produktem jejich metabolismu. Chemoautotrofní bakterie (například *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Sideromonas sp. ad.*) získávají energii oxidací železa (Fe<sup>II</sup>) a zanechávají za sebou jako produkty oxidy a hydroxidy tohoto prvku (Fe<sup>III</sup>) v různých formách - koloidní, agregované do různých útvarů anebo jako povlaky na sedimentech a materiálech, které jsou v kontaktu s roztokem (Ambrožová, 2008). Dalším podobně atraktivním prvkem pro bakterie v anaerobních podmínkách je Mn. Vzhledem k tomu, že uvedené procesy mění oxidačně-redukční podmínky v roztoku, může zvýšená aktivita mikroorganismů vyústit v krystalizaci fází, které nejsou přímo produktem jejich metabolismu. Buněčné součásti bakterií jsou také významnou plochou, na které se mohou uplatnit i procesy tvorby organo-minerálních komplexů (Wigginton *et al.*, 2007).

## 2.3 Vazba kovů a stopových prvků na koloidy

### 2.3.1 Obecné principy sorpce na minerální fázi

Od začátku 90. let byl postupně odkrýván význam koloidů pro transport a formu výskytu řady chemických látek v životním prostředí. Vazba stopových prvků (včetně kovů) na koloidní frakci byla studována a prokázána ve většině vodních systémů planety. Oceány, kontinentální povrchové vody, podzemní vody puklinových a průlinových systémů, užitkové, ale také odpadní, vody i výluhy z odpadů jsou v podstatě disperzní soustavy, a koloidy proto v životním představují obrovskou reakční plochu, na které dochází k řadě fyzikálně-chemických procesů, které ovlivňují chování a další osud kovových a stopových prvků (ale také toky uhlíku a řady makrokomponent obsažených v těchto vodách).

Připoutání kovu, nebo stopového prvku ke koloidu (a sorbentu obecně) může proběhnout v principu dvěma způsoby (Obr. 2): (i) adsorpcí na vnitřní nebo vnější povrch koloidu, (ii) vytvořením nových vazeb polárního nebo nepolárního charakteru, které prvek váží přímo do struktury koloidu (absorpce). Variantou obou možností je iontová výměna, při které jsou již sorbované ionty obměňovány jinými. Přestože v některých případech dochází k nepolární sorpci, má z hlediska procesů, které probíhají v přírodních vodách, největší význam iontová adsorpce a výměna (Pitter, 2009).

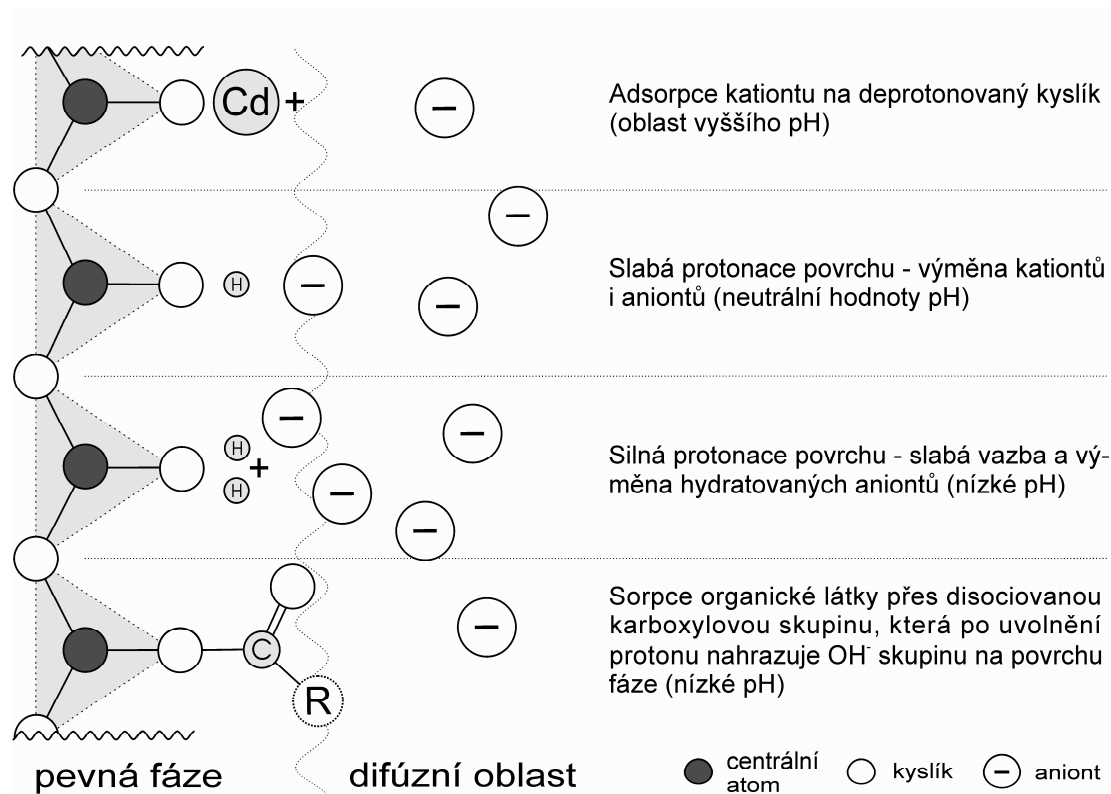


**Obr. 2** Schematické znázornění adsorpce, absorpce a iontové výměny probíhající na minerální fázi (modifikováno podle Appelo & Postma, 2007 a Pitter, 2009)



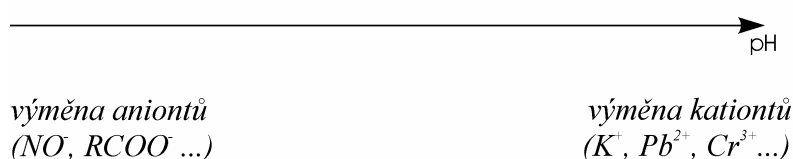
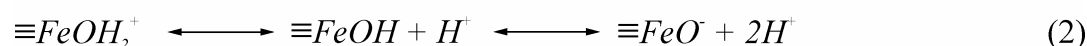
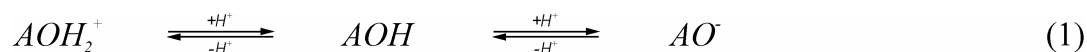
Principy iontové adsorpce na minerální fáze lze nejlépe popsat pomocí modelu elektrické dvojvrstvy (Obr. 3). Vnitřní část této dvojvrstvy je většinou tvořena hydroxidovými (v případě organických látek karboxylovými) skupinami, které jsou vázány ve struktuře koloidu/částice. U oxidů a hydroxidů (Fe, Mn, Al) tvoří reakční výměnná místa kyslíky a hydroxidové skupiny v různých koordinacích a pozicích v rámci krystalu. Náboj kyslíku v oxidech je ovlivněn počtem vazeb na centrální atom, a je proto proměnlivý v závislosti na přirůstání koloidu. Jednoduše vázané kyslíky v povrchových oblastech formujícího se krystalu/koloidu mají nejvyšší potenciál pro vazbu protonů nebo případně pro výměnu kovových iontů a stopových prvků (Appelo & Postma, 2007). Obdobně jsou u alumosilikátů pro tyto reakce klíčové hydroxidové skupiny.

Pokud je pH roztoku vysoké, dochází na přítomných pevných fázích přednostně k adsorpci, případně k výměně kationtů. Povrch fáze se deprotonuje a volné místo zaujímá kationt (Obr. 3 nahoře). Pokud jsou hodnoty pH nízké, je povrch fáze protonován a do roztoku je uvolňována skupina  $\text{OH}^-$ , jejíž místo zaujímá aniont. Dochází



**Obr. 3** Model elektrické dvojvrstvy s příklady mechanismů adsorpce v závislosti na pH (upraveno podle Appelo & Postma, 2007 a Pitter, 2009)

tedy přednostně k adsorpci aniontů (Obr. 3 dole). V obecném tvaru (1) a na příkladu goethitu  $\alpha\text{-FeOOH}$  (2), který se v koloidní frakci typicky vyskytuje (viz odd. 2.2.2 a Obr. 1), ukazují průběh těchto reakcí následující schéma (Obr. 4):



**Obr. 4** Výměna iontů na minerální fázi v závislosti na pH – reakční schéma (upraveno podle Pitter, 2009 a Appelo & Postma, 2007).

V uvedeném schématu lze za A dosadit Si, Al, Fe, Mn, Sn a další (Appelo & Postma, 2007; Pitter, 2009). Vzhledem k tomu, že poměr vazebných míst a funkčních skupin není na povrchu minerálů rovnoměrně rozdělen a disociační konstanty OH<sup>-</sup> skupin mohou být v rámci jedné fáze různé, nikdy nedochází pouze k výměně jednoho typu iontů. Oba procesy se v různých poměrech kombinují.

Zjednodušeně lze říci, že náboj reaktivních skupin ( $-O^{-x}$ ,  $-OH_y^{\pm x}$ ) na povrchu koloidu bude za určitého pH zcela vykompenzován nábojem protonů ( $H^+$ ), které jsou přítomné v roztoku, a celkový náboj povrchu koloidu bude nulový. Tato hodnota pH se pro každou fázi pohybuje v určitém rozmezí a je označována jako pH nulového náboje -  $pH_{PZC}$  (PZC – Point of Zero Charge). Pokud je  $pH_{PZC}$  pro danou fázi nízké (takovou fázi můžeme označovat jako kyselou), bude v běžných přírodních vodách náboj jejího povrchu převážně záporný, a bude tedy přednostně adsorbovat a vyměňovat kationty. Typickými měniči kationtů jsou například křemen, montmorillonit a oxidy manganu. Naopak minerály s vysokým  $pH_{PZC}$  budou při neutrálním pH nabity převážně kladně, a mohou proto kationty vyměňovat pouze v alkalických podmínkách. To je typické např. pro kalcit. Minerály, jejichž  $pH_{PZC}$  se pohybuje v okolí neutrálních hodnot, budou sorbovat anionty i kationty s převahou podle toho, zda se budou nacházet ve slabě kyselém, nebo

zásaditém prostředí. To je typické pro některé oxidy a hydroxidy, jako například  $\text{ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (maghemit),  $\alpha\text{-FeO(OH)}$  (goethit), nebo  $\text{SnO}_2$  (Pitter, 2009; Appelo & Postma, 2007).

Adsorpční schopnosti do značné míry determinuje měrný, nebo také specifický povrch A dané látky [ $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ]. Řada minerálních koloidů může být zastoupena v hrubších frakcích (např.  $> 0,45 \mu\text{m}$ ) a z pohledu hmotnostní koncentrace zde dokonce dominovat, ale absolutní velikost specifického povrchu často i v takových případech dosahuje řádově vyšších hodnot v jemnější frakci. Obecně platí, že poměr velikosti specifického povrchu a hmotnosti fáze progresivně roste s klesající velikostí koloidů a částic (Pokrovsky & Schott, 2002; Pokrovsky *et al.*, 2006). S rostoucím specifickým povrchem se zlepšuje adsorpční kapacita pro danou fázi. Adsorpční kapacita se vyjadřuje v  $\text{mmol H}^+\cdot\text{g}^{-1}$  sorbentu (Pitter, 2009) nebo ekvivalentně jako kationtová výměnná kapacita (Cation Exchange Capacity, CEC) v  $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$  sorbentu (Appelo & Postma, 2007). Tab. 1 udává hodnoty CEC a specifického povrchu pro vybrané fáze, které bývají součástí skládkových výluhů.

Kromě iontové adsorpce jsou pro určité skupiny minerálů typické další formy sorpce kovů a stopových prvků. Sorpční vlastnosti kalcitu byly popsány v závislosti na koncentraci sorbovaného kovu (Zachara *et al.*, 1991). Pokud byla koncentrace dvojmocného kovu v roztoku dostatečně vysoká (mezi  $10^{-5}$  a  $10^{-3} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), docházelo k jeho inkorporaci přímo do povrchových oblastí struktury kalcitu za vzniku pevných roztoků (např.  $\text{CdCO}_3$ ,  $\text{MnCO}_3$ ). Při tom docházelo k částečnému rozpouštění původního kalcitu. Nižší koncentrace kovových iontů vedly k jejich adsorpci na povrch kalcitu ( $\text{Cd} > \text{Zn} \geq \text{Mn} > \text{Co} > \text{Ni} > \text{Ba} = \text{Sr}$ ). I takto adsorbované dvojmocné kationty mohou

**Tab. 1** Hodnoty  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , CEC a specifického povrchu pro fáze běžně přítomné ve výlužích ze skládek TKO (upraveno podle Appelo & Postma, 2007 a Pitter, 2009).

Jméno lokality	$\text{pH}_{\text{PZC}}$	CEC, $\text{meq}\cdot\text{kg}^{-1}$	specifický povrch, $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$
Goethit $\alpha\text{-FeOOH}$	6,7 - 9,3	$\sim 1000$ ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ )	až 320
Oxidy Mn(IV)	2,2	100 - 740	-
Kalcit	8,0 - 9,5	-	0,5 - 3,5
Illit	-	200 - 500	-
Kaolinit	4,6	30 - 150	10 - 50
Montmorillonit	$< 2,5$	800 - 1200	50 - 150
Živce	2,0 - 2,4	-	-
Křemen	2,9	-	-
$\text{SiO}_2$	1,8 - 3,0	100 - 350	300 - 800
Huminové látky	-	1700 - 5900	$\sim 1000$

být ale po určité době zabudovány do struktury kalcitu díky dehydrataci a rekrystalizaci povrchových oblastí této fáze. Vazba do struktury kalcitu byla popsána také v případě olova (Godelitsas *et al.*, 2003).

U oxidů dochází za určitých podmínek kromě běžné iontové adsorpce také k výměně kovu za proton, který je vázán na kyslíku v povrchové oblasti fáze a to i při  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ . Tento proces byl popsán pro rutil a hydratované oxidy Fe (Appelo & Postma, 2007) a dochází při něm ke vzniku komplexů, které tvoří povrchové skupiny hydratovaného oxidu s jednoduchými ionty (Pitter, 2009).

Pro jílové minerály je typický záporný povrchový náboj relativně málo závislý na pH. Je to způsobeno záměnou trojmocných a dvojmocných kationtů ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) za čtyřvazný křemík ve struktuře tetraedrů, které tvoří klíčovou součást těchto alumosilikátů. Kyslíky, které jsou v povrchové části jílových minerálů koordinovány na trojvazný kationt, nemají dostatečně kompenzovaný záporný náboj a ten je pak vlastní povrchu fáze. Přestože jsou díky tomu jílové minerály v širokém rozpětí pH dobrými měniči kationtů, nedochází ve skládkových výluzích k vazbě kovů a stopových prvků na koloidy tvořené čistě jílovými minerály příliš často (např. Baun & Christensen, 2004 a také viz 2.3.2). Na povrch jílových minerálů se naopak běžně váží hydratované oxidy Fe (Chanudet & Filella, 2008; Pitter, 2009), jejichž povrchový náboj je převážně kladný (Tab. 1). Tyto komplexní koloidy jsou z hlediska sorpce stopových prvků významnější, jak bylo prokázáno i v rámci této studie (viz kapitola 4). Koloidní alumosilikáty pokryté vrstvou hydroxidů navíc poměrně snadno agregují, a mohou tak přispívat k imobilizaci vázaných kovů a stopových prvků.

V posledních dvou desetiletích se ukazuje, že sorpce je jedním z nejvýznamnějších procesů imobilizace kovů ve všech složkách životního prostředí. Její limity lze stručně shrnout do tří bodů (Mostbauer, 2003):

- adsorpční kapacita je konečná,
- adsorpce dané látky probíhá pouze v určitém rozmezí pH,
- adsorpční místa mohou být blokována některými fázemi (často organická hmota).

### 2.3.2 Vazba kovů na minerální fáze a koloidy ve výluzích ze skládek TKO

Přestože byla realizována řada studií, které se týkají vazby kovů na minerální fázi a na koloidy v přírodních vodách (např. Tosiani *et al.*, 2004; Pokrovsky *et al.*, 2005; Pokrovsky *et al.*, 2006; Pourret *et al.*, 2007;), je vzhledem k zaměření této práce v následujících odstavcích věnován prostor především problematice vazby kovů na pevnou fázi ve výluzích ze skládek TKO.

Jedním z důležitých sorbentů stopových prvků ve výluzích ze skládek TKO (ale i v přírodních vodách) jsou organické koloidy. V anaerobní oblasti kontaminačního mraku pod skládkou v Dánsku bylo více jak 90 % Cu a Pb vázáno na organickou hmotu (Christensen *et al.*, 1999). Tvorbu komplexů Cu a organické hmoty ve výluzích z popílku ze spaloven TKO pozorovali také Kersten *et al.* (1997), zatímco Zn a Pb se spíše komplexují na povrchu goethitu (FeOOH). Na tomto hydratovaném oxidu mohou jednoduché ionty kovů i za relativně nízkých pH ( $< \text{pH}_{\text{PZC}}$ ) vytlačovat proton z funkčních skupin na povrchu fáze a tvořit poměrně stabilní komplexy. Vazba Cu na organickou hmotu byla nezávisle potvrzena také ve výluzích ze skládek TKO v Německu (Klein & Niessner, 1998; Baumann *et al.*, 2006), kde téměř dvě třetiny koloidní Cu, ale také Zn, Cr, Co, Mn, bylo vázáno na frakci huminových kyselin (1-10 nm). Olovo a kadmium byly ve stejných výluzích vázány na částice karbonátů a hydratovaných oxidů Fe.

Stopové prvky vázané na koloidní frakci ve výluzích ze skládek TKO představují většinou minoritní část a většina se jich vyskytuje mezi rozpuštěnými látkami ( $< 1 \text{ nm}$ ). To je v souladu s výsledky, které byly prezentovány pro výluhy ze skládek TKO v Dánsku (Jensen & Christensen, 1999). Většina kovů se zde v rozpuštěné frakci nevyskytuje v podobě volných iontů, ale především jako karbonátové komplexy (Ni, Pb, Cu, Zn) nebo ve vazbě na rozpuštěnou organickou hmotu (Cd, Cu, Pb, Zn), což bylo ověřeno pomocí modelových dat. Zinek byl kromě toho přítomen také v koloidní frakci 0,001-0,4  $\mu\text{m}$  v podobě sulfidů, které mohou vznikat v redukčních zónách kontaminačních mraků nebo v silně redukčních výluzích s dostatečnými obsahy síry. Zajímavé je, že vazba kovů na jílové minerály, které tvořily pravděpodobně hlavní část větší koloidní frakce ( $> 0,4 \mu\text{m}$ ), nebyla potvrzena a v zásadě nebyla přímo popsána na žádné z uvedených lokalit. Většina kovů (Cd, Pb, Mn, Ni, Zn) obsažených v sedimentární frakci výluhů z osmi skládek v Norsku (Øygard *et al.*, 2007) byla vázána na oxidy Fe a Mn. Pouze Cr a opět Cu byly do určité míry (max. 28 %) vázány také na organickou hmotu.

Kalcit a další karbonáty byly identifikovány v řadě skládkových výluhů (Manning, 2001; Baun & Christensen, 2004; Baumann *et al.*, 2006). Tyto fáze mohou být důležité pro adsorpci řady kovů (např. Gaskova *et al.*, 2009; Román-Ross *et al.*, 2006;

Stipp *et al.*, 1992; Katsikopoulos *et al.*, 2008; Godelitsas *et al.*, 2003) a jejich stabilizaci v kontaminačních mracích (Manning, 2001). V sedimentech kontaminovaných výluhem ze skládky TKO v Dolních Chabrech byly Ni, Zn, Cd, Fe, Mn a Pb asociovány s agregáty kalcitu, které samovolně krystalizovaly na hladině výluhu a ve vodách Draháňského potoka kontaminovaného skládkovým výluhem (Ettler *et al.*, 2006a). Pokud je kalcit v roztoku přítomen, může Pb kromě adsorpce vstupovat také do povrchových částí krystalové struktury tohoto minerálu (Godelitsas *et al.*, 2003, Zachara *et al.*, 1991). Arzen se ve skládkových výluzích vyskytuje v rozpuštěné anorganické (arzenitany, arzeničnany) i organické formě (mono-di-tri-methylované sloučeniny arzeny) (Pinel-Raffaitin *et al.*, 2007). Především arzeničnany jsou schopny se sorbovat na hydratované oxidy Fe a Al, ideálně v oblasti nízkých pH (Pitter, 2009). Román-Ross *et al.* (2006) popsali na základě laboratorních experimentů také adsorpci arzenitanů na povrch kalcitu a vznik pevných roztoků trojmocného As s touto fází.

Asociace stopových prvků s jednotlivými koloidními fázemi ve skládkových výluzích nelze jednoduše zobecnit. Je zřejmé, že vazba na organickou hmotu a organické koloidy je typická pro Cu a částečně pro Cr. Olovo se podle charakteru přítomných koloidů sorbuje na hydratované oxidy Fe, podobně jako As (v podobě arzeničnanů), nebo na karbonáty (může vstupovat do struktury aragonitu) a v menší míře také na organickou hmotu. Zinek se ve většině případů váže na karbonáty a hydratované oxidy Fe podobně jako Pb. Jestliže jsou podmínky vhodné pro vznik sulfidů, může být Zn vázán také na tuto fázi.

## 2.4 Metody studia koloidů

Jak bylo uvedeno v odd. 2.1, koloidy jsou definovány primárně na základě velikosti, neboť tento údaj lze považovat do jisté míry za proxy pro další parametry. Mobilita koloidů, rychlost agregace a případně i sedimentace, velikost povrchu a v neposlední řadě schopnost vazby iontů s odlišnými vlastnostmi (náboj, průměr, standardní redukční potenciál apod.) se mohou výrazně měnit v závislosti na velikosti koloidů, resp. částic. Z těchto příčin je při analýze koloidní frakce kladen důraz na oddělení jednotlivých velikostních frakcí tak, aby bylo možné je studovat odděleně. K separaci lze využít rozdílných fyzikálně-chemických vlastností koloidů obsažených ve směsi, velikosti, poměru náboje a velikosti, rozdílu v difúzních koeficientech apod.

Mezi běžně používané techniky pro oddělování koloidů v přírodních i užitkových vodách patří membránová filtrace (F) a ultrafiltrace (UF) (Jensen & Christensen, 1999; Pokrovsky & Schott, 2002; Baumann *et al.*, 2006). Další variantou je filtrace s tangenciálním tokem (Cross/Tangential Flow Filtration, C/TFF) (např. Guéguen

& Dominik, 2003), při které dochází ke zvýšení koncentrace v permeátu, ale membrána není tolik zanášena jako v případě F a UF. Dalšími standardně používanými technikami jsou například centrifugace (Chanudet & Filella, 2006) nebo separace pomocí pole (Field-Flow Fractionation, FFF) (např. Stolpe & Hassellöv, 2007; Baalousha & Lead, 2007). Pole vložené na kolonu, ve které k oddělování frakcí dochází, může být tepelné (využívá se rozdílných rychlostí látek s odlišnými termálními difúzními koeficienty), gravitační (k oddělení koloidů dochází vlivem různé rychlosti během centrifugace) nebo elektrické (oddělují se koloidy s různým poměrem velikosti a náboje), případně dochází k dělení pouze v toku na základě rozdílné difuzivity koloidů (Schimpf, 1996).

Membránová filtrace a ultrafiltrace jsou snadno aplikovatelné a široce dostupné metody, vhodné pro oddělování menších objemů vzorků. Roztok obsahující koloidy je pod tlakem hnán přes membránu a částice jsou oddělovány na základě velikosti pórů. Při filtraci je třeba sledovat, zda nedochází k zanášení filtru, případně jej včas vyměnit (viz kap. 3). Velikost pórů membránových filtrů pro filtraci (F) je udávána v mikrometrech, zatímco průměr pórů v ultrafiltračních membránách (UF) je definován pomocí nominální hmotnosti nejmenších molekul, které mohou membránou teoreticky projít (Nominal Molecular Weight Limit - NMWL). Jednotka používaná pro vyjádření nominální hmotnosti molekul je dalton (Da) a její násobky ( $1000 \text{ Da} = 1 \text{ kDa}$ ). Jedná se o obdobu atomové hmotnostní konstanty a použití vychází z potřeb biochemie a molekulární biologie. Filtry, jejichž NMWL je 1 kDa, by neměly propustit molekuly větší, než jsou organické látky o této hmotnosti (v případě 1 kDa jsou to například jednoduché cukry, aminokyseliny, některá antibiotika). Tuto hmotnostní jednotku nelze zcela přesně převést na jednotky délky, mj. i proto, že na propustnost membrán má vliv, kromě rozměru průchozích látek, také chemická a elektrostatičká povaha filtrovaných roztoků. Efektivní velikost molekul (nm) o relativní hmotnosti 1 kDa se pohybuje zhruba od 0,5 do 1,5 nm v závislosti na iontové síle roztoku (Moon *et al.*, 2006). Filtr o této nominální velikosti pórů by tedy měl v retentátu udržet nejmenší koloidy a do permeátu propustit převážně ionty (monovalentní i multivalentní) a molekuly vody. Podobně membrány o NMWL 10 kDa propouští ionty a molekuly o průměru zhruba 3-5 nm (nejmenší koloidní frakce). K přímému studiu velikosti a množství koloidů v roztoku lze použít také metody založené na rozptylu světla (light scattering) na studovaných částicích. Jedná se o metodu nedestruktivní a je běžně možné ji využít přímo v místě odběru (Chanudet & Filella, 2007), což je vzhledem k dynamice koloidních interakcí značná výhoda. Metoda neumožňuje analýzu chemického složení částic a koloidů, které se světlem interferují a je proto nutné ji vždy doplnit analýzou koloidních frakcí získaných vybranou separační technikou.

Koloidy a mikročástice lze studovat také pomocí transmisní (TEM) a rastrovací (SEM) elektronové mikroskopie (např. Chanudet & Filella, 2008). Obě metody umožňují přímé pozorování koloidů a ve spojení s energiově disperzní spektrometrií (EDS) také analýzu jejich složení, včetně asociovaných stopových prvků. Pokud je navíc možné získat difrakční záznamy vybraných koloidů (pomocí elektronové difrakce, SAED), jsou splněny předpoklady pro úplnou identifikaci studovaných fází. Problém představuje příprava preparátů koloidů, zejména pro TEM. Mřížka transmisního elektronového mikroskopu musí být pokryta koloidy/částicemi dostatečně, nesmí však být přeplněná, protože analýzy nelze provádět na příliš silné vrstvě vzorku. Jednou z možností přípravy preparátu je zachytávání koloidů na mřížku TEM umístěnou ve špičce centrifugované vialky (Chanudet & Filella, 2006). Analýzu ztěžuje přednostní orientace některých minerálů (například vrstevnatých silikátů), ke které dochází vlivem jejich morfologie při dosedání na mřížku TEM.

Studium koloidů v různých přírodních a užitkových vodách by mělo kombinovat pokud možno více metod, které se vzájemně mohou doplňovat a poskytovat nejen informace o koloidech a jejich složení a distribuci, ale také látkách (např. stopových prvcích), které jsou s nimi asociovány a jejichž osud v přírodních i užitkových vodách může být touto asociací významně ovlivněn (Lead & Wilkinson, 2007).

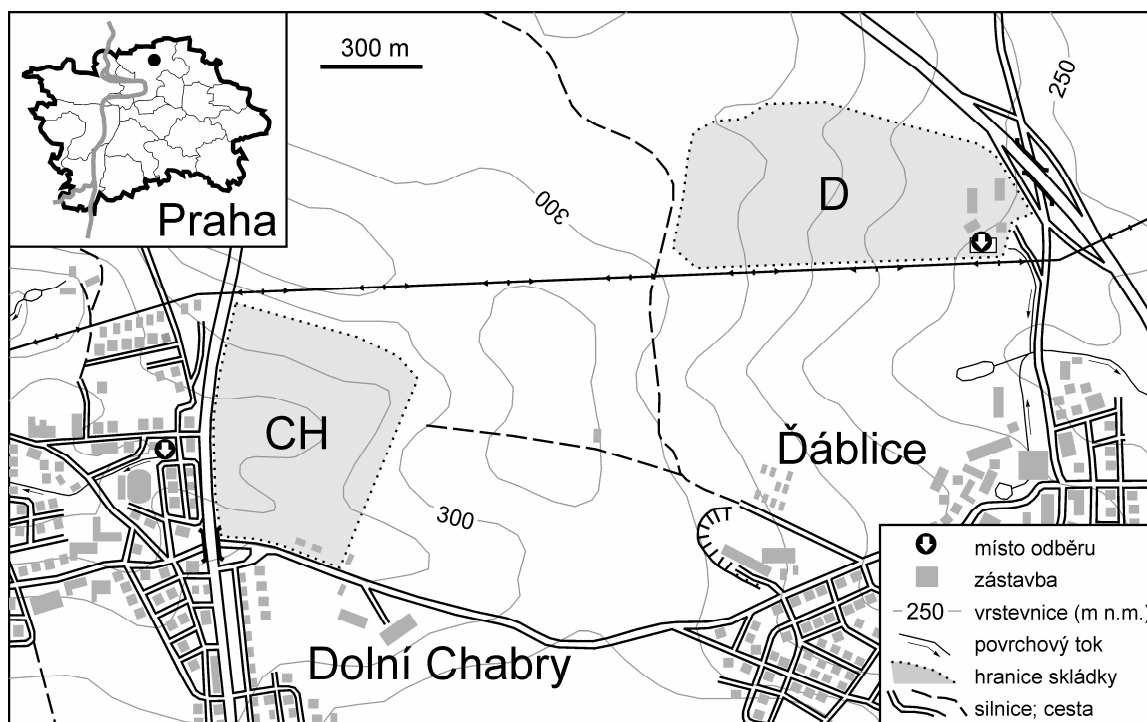


### 3 MATERIÁL A METODIKA

#### 3.1 Popis lokality

Vazba kovů a ostatních stopových prvků na koloidy je pravděpodobně výrazně ovlivněna velikostí koloidů. Velikost koloidů a jejich množství je zásadně ovlivněno skladbou materiálu, ze kterého jsou koloidní částice uvolňovány a fyzikálně-chemickými podmínkami, za kterých jsou koloidy transportovány. Součástí této práce bylo proto také srovnání vazby stopových prvků na koloidy ve skládkových výluzích ze dvou různých skládek TKO. Vzorky byly odebírány ze skládek odlišného stáří a s různými provozními podmínkami. Obě skládky se nacházejí na severním okraji hlavního města Prahy a jejich vzájemnou polohu přibližuje Obr. 5. Základní přehled o parametrech obou skládek, ze kterých byly výluhy odebírány, podává Tab. 2.

Skládka v Dolních Chabrech (CH) byla uzavřena v roce 1993 po devíti letech provozu. Lokalita byla pro skládku zvolena zcela nevhodně. Odpad vyplňuje mělký uzávěr (< 15 m) dvou pramenných údolí Draháňského potoka. Tato údolí mají východozápadní směr a postupně prořezávají würmské spraše, terciérní fluvioakustrinní štěrky zdišského stádia, sedimenty bělohorského souvrství a výskyty paleozoických slabě metamorfovaných bazaltů. Při výstavbě bylo upuštěno od realizace jakékoliv izolační



**Obr. 5** Mapa s vyobrazením skládek a odběrových bodů.

vrstvy v základech skládky. Vznikající těleso nebylo navíc izolováno proti průniku srážkových vod. Na dno bylo položeno pouze potrubí, které tvoří improvizovaný drenážní systém. Za této situace výluh samozřejmě kontaminuje podzemní i povrchové vody. Nadále dochází k infiltraci podzemních i povrchových vod do tělesa skládky a vyluhování stále pokračuje. Srovnání chemického složení podzemních vod odebraných z hlediska proudění podzemních vod nad skládkou a podzemních i povrchových vod pod skládkou prokázalo výrazný nárůst koncentrace hlavních i stopových prvků. Detailní informaci o vývoji skládky v Dolních Chabrech a kontaminaci okolních vod a sedimentů lze najít v předchozích studiích (Matura, 2003; Ettler *et al.*, 2006a). Pro studium koloidů ve výluzích ze skládky v Dolních Chabrech má značný význam to, že povrchové i podzemní vody kontaminované výluhem ze skládky v Dolních Chabrech jsou silně přesyceny vůči kalcitu (patrně též v důsledku uvolňování karbonátů z podložních opuk a spraší). V povrchových vodách tento minerál samovolně krystalizuje a bylo prokázáno, že inkorporace dvojmocných kationtů (Fe, Mg, Mn, Ba, Sr) do struktury takto vzniklého kalcitu je významným procesem při jejich imobilizaci. Řada dalších prvků se váže přednostně na povrch novotvořeného kalcitu. Podobně dochází u některých stopových prvků k adsorpci na oxidy trojmocného Fe a organickou hmotu (Ettler *et al.* 2006b). Do jaké míry se podobné principy uplatňují při vazbě kovů a stopových prvků na koloidy je otázka, kterou se, mimo jiné, předložená studie pokouší zodpovědět.

**Tab. 2** Lokalizace a stručný popis vzorkovaných skládek TKO.

Jméno lokality Označení	Poloha	Zastavěná plocha	Množství uloženého odpadu	Typ odpadu
Dolní Chabry CH	Severní okraj Prahy, katastr obce Dolní Chabry  N 50°8'58.3" E 14°27'4.1"	26,00 ha	3.000.000 m <sup>3</sup>	Bez evidence – předpoklad: Netříděný komunální odpad Stavební odpad Nebezpečný odpad (zdravotnictví, baterie apod.) Průmyslové odpady
Ďáblice D	Severní okraj Prahy, katastr obce Ďáblice  N 50°9'18.8" E 14°28'57.6"	22,31 ha *	3.500.000 m <sup>3</sup> *  1,9 – 3,4×10 <sup>5</sup> t.r <sup>-1</sup> **	Tuhý komunální odpad Inertní materiály – stavební suť, stavební odpad

\* 2009

\*\* 2005 - 2009

Skládka v Ďáblicích (D) byla otevřena v roce 1993 a při výstavbě byla vybavena potřebnými inženýrskými sítěmi a izolacemi a její provoz je řízen v souladu s normami platnými v ČR. Vzhledem k potřebám hlavního města byla skládka již dvakrát rozšířena proti původnímu plánu a její provoz bude ukončen pravděpodobně během dvou let. Skládka je pouze mělce založena a skladba podložních hornin je podobná jako u skládky v Dolních Chabrech. Voda, která louží odpad na Ďáblické skládce, pochází převážně ze srážek, které pronikají otevřenou (aktivní) částí skládky dovnitř. Část kapalin je obsažena také přímo v odpadu samotném. Vznikající výluh je drenován, prochází sedimentační nádrží a je recyklován (pod tlakem vtlačován) zpět do tělesa skládky. Výluh ze skládky v Ďáblicích nebyl doposud podroben systematickému studiu. Provozovatel sice provádí pravidelnou předepsanou kontrolu výluhu i okolních podzemních a povrchových vod, ale data z těchto kontrol nejsou dostupná. Vzhledem k organizaci ukládání odpadu a stáří skládky lze předpokládat, že se nachází jak v iniciální kyselé fázi (menší, aktivní a otevřená oblast skládkového tělesa), tak ve fázi metanogeneze (větší, uzavřená část skládky, stáří > 10 let). Vzhledem k vysoké koncentraci látek, které se uvolňují do výluhu v aktivní části skládky, v kombinaci s recyklací výluhu, která přispívá ke zvyšování obsahu řady látek, lze u vzorků z Ďáblické skládky očekávat výrazně vyšší koncentrace většiny komponent než ve výluhu z Dolních Chabrech. Přestože nebyl doposud v okolí Ďáblické skládky zaznamenán žádný únik výluhu do podzemních vod, může studium koloidně-transportních mechanismů stopových prvků a kovů ve výluhu z této skládky přispět k hledání vhodných nástrojů při řešení podobných úniků na jiných lokalitách v budoucnosti.

## **3.2 Odběr vzorků a analytické postupy**

### **3.2.1 Odběr vzorků a měření fyzikálně chemických parametrů**

Pro potřeby monitorování distribuce a reakcí stopových prvků ve výluzích ze skládky TKO byly vzorky odebírány ze skládky v Dolních Chabrech (CH), a to v ústí drenážního systému do koryta Draháňského potoka, zhruba 200 m západně od tělesa skládky (Obr. 5). Draháňský potok je fakticky pokračováním drenážního systému skládky a v předchozích letech byly na jeho vodách a sedimentech studovány interakce a výměna stopových prvků (Matura, 2003; Ettler *et al.*, 2006a, 2006b).

Odběr vzorků pro monitoring sezónních a klimatických variací ve složení výluhu a byl proveden během tří kampaní, které proběhly od listopadu 2001 do června 2006 (data uvedená v diplomové práci Matura, 2003 a nepublikovaná data získaná autorem, detailně viz PŘÍLOHA I). Vzorky byly jímány do 0,5-L HDPE lahví a okamžitě po převezení zpracovány. Filtrace výluhů probíhala v této fázi pouze v souvislosti s nároky

analytických postupů. Pro analýzu rozpuštěného organického a celkového anorganického uhlíku (DOC, IC) byly výluhy filtrovány přes filtr o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$ . Anorganické komponenty byly analyzovány ve vzorcích filtrovaných přes filtr o nominální velikosti pórů 0,1  $\mu\text{m}$ . Měření fyzikálně chemických parametrů probíhalo *in situ* souběžně s odběrem vzorků. Přístroj Schott Handylab 12 vybavený kombinovanou elektrodou Schott BlueLine 24 byl použit při měření pH. Eh bylo stanoveno pomocí přístroje Schott Handylab 1 pH v kombinaci s Schott BlueLine 31 Rx redoxní elektrodou (Pt-Ag/Ag-Cl) a hodnoty byly přepočteny na standardní vodíkovou elektrodu. Měření specifické vodivosti probíhalo pomocí konduktometru Schott Handylab LF1 vybaveného měřící celou LF 513 T. Před každým měřením byly přístroje pečlivě kalibrovány.

Vzorky výluhů pro studium vazby kovů a stopových prvků na koloidní částice byly jímány do 10-L HDPE kanystrů. Výluh z uzavřené skládky v Dolních Chabrech (CH) byl odebírán na stejném místě jako v případě monitorovacích odběrů (Obr. 5), tedy u ústí drenážního systému do Draháňského potoka. Vzorky ze skládky v Ďáblicích (D) byly odebírány přímo z vyústění drenážního systému do odkalovací nádrže, která se nachází v těsné blízkosti západního okraje skládkového tělesa (Obr. 5). Celkem proběhly tři odběrové kampaně na Chaberské skládce a dvě odběrové kampaně na skládce v Ďáblicích (detaily viz Tab. 3). Vzhledem k časové náročnosti filtrace, a zejména ultrafiltrace, nebylo možné odebírat současně vzorky výluhů z obou lokalit. Nepodařilo by se je zpracovat v dostatečně krátkém čase. Vzorek CH0 posloužil pro vstupní test podmínek analýzy a pro ověření navržené metodiky a není dále komentován. Při “ostrých” odběrech byly odebrány vzorky CH1, CH2, D1 a D2.

Během odběru, zpracování a analýzy vzorků může docházet k dynamickým změnám v distribuci koloidů díky procesům agregace a deflokulace a kinetika těchto procesů může být velmi rychlá a to zejména u roztoků s celkově vysokou mineralizací (Grolimund *et al.*, 2001).

**Tab. 3** Odběry vzorků na jednotlivých lokalitách (CH = Dolní Chabry; D = Ďáblice).

Dolní Chabry	označení vzorku měsíc/rok odběru	CH 0 9/2007	CH1 11/2007	CH2 11/2008
Ďáblice			D1 11/2007	D2 10/2008

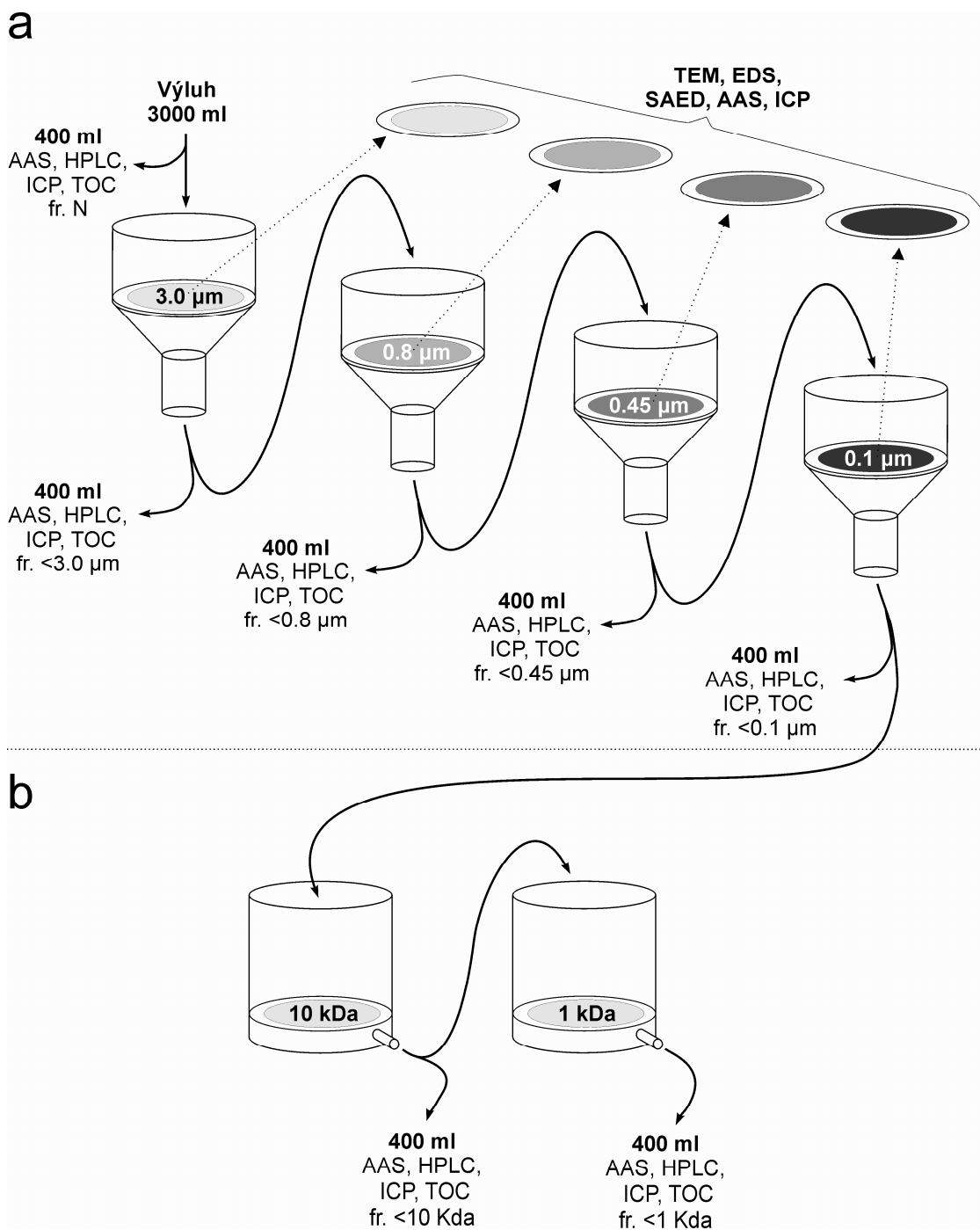
Výluhy ze skládek jsou obecně značně mineralizované, hodnoty vodivosti se mohou v závislosti na dalších parametrech skládky pohybovat mezi 2500-35000  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  (Christensen *et al.*, 2001). Odebrané výluhy byly proto ihned po odběru převezeny do laboratoře, kde byly zpracovány v nejkratším možném čase.

Měření fyzikálně chemických parametrů probíhalo opět souběžně s odběrem vzorků přímo na lokalitě. Byly použity stejné přístroje a metodika jako v případě měření teploty, vodivosti, pH a Eh u vzorků z monitorovacích kampaní.

### 3.2.2 Frontální kaskádová filtrace (CF)

Pro separaci jednotlivých velikostních frakcí částic a koloidů v roztoku byla použita frontální (jednosměrná) kaskádová filtrace. Prvním důvodem pro výběr této metody je její relativní dostupnost. Nákup vybavení není extrémně finančně náročný a provozování filtračních sestav nevyžaduje vybavení pracoviště komplexním zázemím (včetně přístrojového), jako je tomu například v případě filtrace s příčným tokem (CFF) nebo separace pomocí pole (FFF) a jejich obměn (problematika separace koloidů viz kapitola 2). Filtrace bez tangenciálního toku je také dostatečně sensitivní vůči velikosti částic v roztocích, které mají vyšší iontovou sílu a nedochází u nich k redukci průchodnosti pórů pro koloidy vlivem překryvu elektrické dvojvrstvy. Dalším důležitým aspektem, který vedl k výběru právě této metody, je fakt, že při frontální filtraci (bez tangenciálního toku filtrovaného roztoku) dochází k hromadění tenké vrstvy materiálu na povrchu membrány (někdy označované jako “filtrační koláč”) a k postupnému zanášení membrány (“fouling”). Tento jev sice zvyšuje spotřebu membrán, které se musí pravidelně vyměňovat, aby nedocházelo ke koncentrační polarizaci, ale zároveň umožňuje studium tohoto materiálu dalšími metodami (SEM, TEM). Výměna membrán nepředstavuje větší problém. Je však potřeba pečlivě hlídat tok permeátu skrz filtrační membránu. Zpomalení průtoku indikuje snížení průchodnosti membrány vlivem zatěsňování pórů (Huang *et al.*, 2007) a vytváření pseudo-membrány ze zachyceného materiálu. Pokud ke zpomalení dojde, je třeba membránu ihned vyměnit. Uvedený postup byl důkladně vyzkoušen na vzorku CH0 a pečlivě dodržován v průběhu všech filtrací, které byly provedeny v rámci této studie.

Schéma frontální kaskádové filtrace a ultrafiltrace je popsáno na Obr. 6. Ze zásobního 10-L kanystru bylo ihned po příjezdu a po homogenizaci odděleno 3000 ml výluhu do HDPE lahve vymyté 2 %  $\text{HNO}_3$ , vypláchnuté a vypařené deionizovanou vodou. Před začátkem filtrací bylo odebráno z tohoto množství 400 ml výluhu a stejné množství bylo odděleno z filtrátu mezi každým filtračním a ultrafiltračním krokem.



**Obr. 6** Schéma frontální kaskádové filtrace (a) a ultrafiltrace (b). Celková doba filtrace se pohybovala od 5 do 7 hodin. Filtry byly pečlivě vyměňovány v dostatečném předstihu před tím, než mohlo dojít k jejich zanesení a zpomalení průtoku filtrátu. Při filtraci vzorků ze skládky v Dolních Chabrech bylo možné přes jeden filtr přefiltrovat až dvojnásobné množství výluhu (max. 400 ml pro nejhrubší filtr 3 μm) než v případě vzorků z Ďáblické skládky (max. 200 ml pro filtr 3 μm).

Z důvodů zachování homogenity byly alikvotní části vzorku odebírány vždy po přefiltrování celé frakce. Vzorky a odebrané filtráty byly naředěny a připraveny k analýze a skladovány v čistých 10 ml HDPE vialkách (AAS, ICP, HPLC) a vzorky pro stanovení TOC ve skleněných lahvích o objemu 100 ml.

Filtrace (Obr. 6a) probíhala na podtlakových polykarbonátových filtračních sestavách Sartorius® při podtlaku 0,4-0,8 bar. Protože byly popsány případy, kde v roztocích s vysokou mineralizací roste také poloměr látek, které mají charakter koloidů (například Gustafsson & Gschwend, 1997) a vodivost výluhu z Chaberské skládky (až 3,9 mS.cm<sup>-1</sup>) a Ďáblické skládky (až 21,9 mS.cm<sup>-1</sup>) ukazovala na vysokou mineralizaci vzorků z obou lokalit, byly pro filtraci výluhů zvoleny membránové filtry Millipore® (Ø 47 mm) o následujících nominálních velikostech pórů:

**3,0 µm** - frakce obsahuje nejjemnější částice, které mohou mít charakter koloidů,

**0,8 µm** - frakce koloidů a rozpuštěných látek,

**0,45 µm** - rozměr udávaný historicky a v řadě oborů jako horní hranice velikosti rozpuštěných látek; například v biochemických oborech je filtr o této velikosti pórů používán pro oddělení nerozpuštěných částí před aplikací vzorku do separačních kolon; při stanovení organického uhlíku je tento rozměr udáván jako “cut-off“ mezi POC a DOC (částicový a rozpuštěný organický uhlík),

**0,1 µm** - frakce nanočástic a rozpuštěných látek.

Při ultrafiltraci (Obr. 6b) bylo použito přetlakové ultrafiltrační zařízení Amicon o objemu 50 ml s míchadlem (Millipore® SU Cell, 8050). Přetlak v zařízení byl generován pomocí čistého dusíku N<sub>2</sub>, hnaného z tlakové láhve. Jelikož zvýšení průtoku vzorku membránou nemá patrně na její zatěsňování výrazný vliv (Huang *et al.*, 2007), probíhala filtrace při maximálním možném tlaku 75 psi (~ 5.2 bar), který uvádí výrobce pro dané zařízení a filtrační membrány. I tak probíhala ultrafiltrace pomalu, což komplikovalo zpracovávání více vzorků v těsném sledu. Při ultrafiltraci byly použity membrány z regenerované celulózy (Millipore®, Ø 47 mm) o nominálních velikostech pórů:

**10 kDa** (~ 3-5 nm) – oddělení nejjemnější koloidní frakce,

**1 kDa** (~ 0,5-1 nm) – obecně přijímaný “cut-off” pro zcela rozpuštěné látky ve vodných roztocích [truly dissolved matter].

Filtry byly před použitím vymyty a připraveny k použití v souladu s instrukcemi výrobce (Millipore®). Každý filtr pro první čtyři kroky kaskádové filtrace (3,0 µm, 0,8 µm, 0,45 µm, 0,1 µm) byl po vypláchnutí usušen do konstantní hmotnosti při teplotě 30 °C a zvážen s přesností ± 0,05 mg. Při filtraci bylo pečlivě zaznamenáno množství filtrátu, které prošlo daným filtrem (± 2,5 ml). Poté, co byl filtr vyjmut z filtrační sestavy, byl při teplotě 30 °C usušen do konstantní hmotnosti a opět zvážen. Z rozdílu hmotností filtru před a po filtraci byla určena hmotnost zachycené pevné fáze ( $m_f$ ). Připravené filtry byly zcela rozloženy za tepla pomocí koncentrované kyseliny dusičné (HNO<sub>3</sub>) a posléze odpařeny do kapky. Případný nerozpustný zbytek byl rozkládán směsí 3ml HF a 0,2ml HClO<sub>4</sub> a opět odpařen do sucha. Rozpuštěné filtry byly následně doplněny deionizovanou vodou na objem 25 ml. Ke každému filtračnímu kroku byly stejným způsobem připraveny slepé filtry, přes které bylo přefiltrováno ekvivalentní množství deionizované vody. Filtry pro ultrafiltraci (nominální velikost pórů 1 a 10 kDa) nebylo po předepsaném vypláchnutí již znovu možné sušit do konstantní hmotnosti. I při velmi pomalém schnutí se filtry intenzivně kroutily a křehly a po usušení nebyly použitelné. Jejich rozklady proto nebyly realizovány.

Koncentrace jednotlivých prvků v pevné fázi zachycené na filtrech byla na základě analytických dat vypočtena následovně:

a) V prvním kroku bylo potřeba přepočítat koncentrace získané analýzou použitého a slepého filtru ( $C_{fs}$  [mg.L<sup>-1</sup>] = použitý filtr;  $C_{fb}$  [mg.L<sup>-1</sup>] = slepý filtr) na koncentrace v objemu vzorku získaného rozkladem tohoto filtru ( $C_{sVdec}$ ,  $C_{bVdec}$  [mg.Vdec]; kde  $V_{dec}$  [ml] je objem vzorku po rozkladu filtru, většinou 25 ml. Koncentrace ve slepém filtru byly normalizovány váhovým poměrem mezi hmotností čistého filtru použitého při filtraci vzorku ( $m_{fs}$  [g]) a hmotností slepého filtru ( $m_{fb}$  [g]):

$$\text{Použitý filtr} \quad C_{sVdec} = \left( C_{fs} \frac{1000}{V_{dec}} \right) \quad (3)$$

$$\text{Slepý filtr} \quad C_{bVdec} = \left( C_{fb} \frac{1000}{V_{dec}} \right) \left( \frac{m_{fs}}{m_{fb}} \right) \quad (4)$$



b) Ve druhém kroku byly hodnoty  $C_{bVdec}$  odečteny od hodnot pro použitý filtr  $C_{sVdec}$ , a získaná koncentrace  $C_{ret}$  v materiálu zachyceném na použitém filtru byla převedena na  $mg.kg^{-1}$  (ppm):

$$C_{ret} = (C_{sVdec} - C_{bVdec}) \left( \frac{1000}{m_{ret}} \right) \quad (5)$$

Hmotnost zachycené pevné fáze (retentátu -  $m_r$ ) na použitých filtrech se pohybovala v řádech 1-10 mg na filtr. Toto množství neumožňovalo provést kompletní analýzu organických látek, a nebylo tedy ani možné provádět složitější výpočty hmotnostní bilance. Získané údaje o koncentraci prvků v pevné fázi ale vhodně doplňují informace o koncentraci prvků ve výluzích a analýzu pomocí TEM.

### 3.2.3 Nanesení vzorku pevné fáze výluhu na mřížku TEM

Sedimentace materiálu na povrchu membrán během filtrace (vznik “filtračního koláče”) bylo s úspěchem využito při přípravě vzorků pro transmisní elektronový mikroskop (TEM). Patrně nejběžnější metodou pro převod koloidů a částic z roztoku na mřížku TEM je centrifugování vzorků. Ve špičce vialky se vzorkem je vložena mřížka TEM, která zachycuje částice a koloidy pohybující se během centrifugace kolmo na plochu mřížky (například Perret *et al.*, 1991; Lienemann *et al.*, 1998; Chanudet & Filella, 2008). Velikost zachycených látek se odvíjí od intenzity otáček centrifugy a od tvaru částic a koloidů. Vzhledem k tomu, že centrifugace prodlužuje dobu, po kterou je vzorek zpracováván, byl v rámci této studie vyzkoušen postup, kdy byla mřížka pro TEM umístěna přímo na filtrační membránu. Koloidy a částice se během filtrace usazovaly také na mřížce TEM. Přestože tato metoda není v literatuře popsána, ukázalo se, že je dostatečně účinná a lze ji použít. Množství vzorku, které bylo nutné filtrovat přes mřížku, aby se na ní zachytilo dostačující množství částic, bylo stanoveno empiricky. U žádného vzorku nepřekročilo potřebné množství 500 ml. Po filtraci bylo nutné nechat mřížku zhruba 15 minut oschnout, než ji bylo možné vložit do držáku a do mikroskopu. Částice a koloidy byly na mřížce TEM zachyceny ve vyhovujícím množství, aniž by se příliš překrývaly a vytvářely neanalyzovatelné vrstvy. Přestože u této metody pravděpodobně může docházet k přednostní orientaci některých minerálů při dopadu na mřížku TEM (zejména u fylosilikátů k přednostní orientaci rovinou 001 rovnoběžně s rovinou mřížky), není důvod předpokládat, že k tomu dochází ve větší míře, než je tomu při použití

centrifugy. Výhodou metody je (kromě zkrácení času zpracování vzorku) přímé zachycení aktuálně filtrované frakce na mřížku TEM.

### 3.2.4 Analytické postupy a přístroje

#### *Výluhy a rozklady*

Ke stanovení alkality byl použit první podíl z každé filtrační frakce a titrace 0,05 M HCl do pH 4,5 probíhala na automatickém titrátoru Schott TitroLine Easy. Stanovení hlavních aniontů bylo provedeno metodou vysoce účinné kapalinové chromatografie (High Performace Liquid Chromatography - HPLC) na přístroji Dionex ICS-2000. Pomocí přístroje Skalar Formacs<sup>HT</sup> TOC analyzer byly stanoveny obsahy celkového a rozpuštěného organického uhlíku (Total Organic Carbon – TOC, resp. Dissolved Organic Carbon – DOC). Paralelně byla v souladu s normou ISO 15705 (ISO, 2002) provedena stanovení chemické spotřeby kyslíku (Chemical Oxygen Demand - COD<sub>Cr</sub>), přičemž spotřeba dichromanu při oxidaci byla stanovena fotometricky na přístroji MPM 3000 Photometer (WTW GmbH). Obsahy hlavních kationtů ve výluzích byly stanoveny z acidifikovaných (HCl) vzorků pomocí plamenové atomové absorpční spektrofotometrie (FAAS - Flame Atomic Absorption Spectrophotometry) na přístroji Varian SpectraAA 280 FS. Stanovení obsahu stopových prvků probíhalo ve vzorcích acidifikovaných HNO<sub>3</sub> pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry - ICP-MS) na přístroji ThermoScientific X Series 2.

Pro ověření kvality instrumentálních stanovení byly použity následující standardní referenční materiály: Merck IV ICP multielement (AAS), NIST 1640 (stopové prvky v přírodních vodách - ICP-MS), Analytika CRM CZ910 – MIX 022-IC (HPLC).

#### *Pevná fáze*

Při studiu částic a koloidů byl využit transmisní elektronový mikroskop s vysokým rozlišením (High Resolution Transmisson Electron Microscopy – HRTEM) JEOL JEM-3010 vybavený energiově disperzním spektrometrem (Energy Dispersive X-ray Spectrometer - EDS) firmy Oxford Instruments. Difrakční spektra studovaných koloidů a částic byla získána pomocí prostorově selektivní elektronové difrakce (Selected Area Electron Diffraction - SAED). Vyhodnocení spekter EDS a difrakcí SAED bylo provedeno pomocí softwarového kompletu INCA (UK), respektive softwarového balíku ProcessDiffraction.

### 3.3 Vyhodnocení dat a termodynamické modelování

Data získaná v průběhu studie byla podrobena statistické analýze. V první fázi byla pomocí softwarové sady NCSS provedena multivariační analýza vztahů mezi koncentrací prvků, fyzikálně-chemickými parametry a srážkovými úhrny a míra korelace jednotlivých parametrů byla vyjádřena pomocí Pearsonových koeficientů (PŘÍLOHA I).

Statistické vyhodnocení dat získaných instrumentální analýzou filtračních frakcí výluhů bylo provedeno v programovém prostředí MATLAB za použití nástrojů ze sady Statistics Toolbox. Byla provedena jednocestná analýza variancí (ANOVA) s využitím Kruskal-Wallisova testu variance, mnohonásobného porovnání, analýzy regrese a korelace (s Pearsonovými i Spearmanovými koeficienty). Aby bylo možné kvantifikovat vazbu stopových prvků na koloidní frakci, byl v prostředí MATLABu vytvořen jednoduchý model pro srovnání poklesu koncentrací stopových prvků a hlavních komponent (PŘÍLOHA II).

Termodynamické výpočty byly prováděny pomocí programu PHREEQC-2, v. 2.16 pro Windows (Parkhurst & Appelo, 1999). Vzhledem k vysokému obsahu organických látek ve skládkových výluzích byla k výpočtům použita termodynamická databáze Minteq.v4.dat, do které byly z databáze T&H.DAT doplněny data pro Rb a také distribuční konstanty a údaje pro organickou hmotu ve formě fulvokyselin (fulvate). Databáze T&H.DAT byla stažena z webové stránky autora programu (Tony Appelo) <http://www.xs4all.nl/~appt/a&p/7/T&H.DAT>. Organická hmota byla do modelu zadávána ve formě fulvokyselin s ohledem na to, že se podle klíčových studií jedná o nejběžnější formu organických látek ve skládkových výluzích (Christensen *et al.*, 1998). Termodynamické výpočty vazby stopových prvků na organickou hmotu byly v rámci dlouhodobého sledování kvality výluhu z uzavřené skládky provedeny pomocí programu WHAM 6 s databází MODEL VI (Tipping, 1998). Pro potřeby termodynamického modelování jsou vlastnosti organické hmoty definovány pomocí koncentrace volných komplexačních míst na jejím povrchu [eq.L<sup>-1</sup>]. V rámci této studie byly koncentrace komplexačních míst vypočteny z obsahů TOC, resp. DOC na základě hodnot a v souladu s postupy, které pro organickou hmotu ve vodách kontaminovaných skládkovými výluhy udávají Christensen *et al.* (1999).

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Vliv vnějších faktorů na obsah a reakce stopových prvků ve výluhu

V souladu s tím, že vyluhování odpadu je dynamický proces závislý na hydrometeorologických podmínkách (množství průsakové vody, infiltraci podzemní vody, teplotě) a na jejich sezónních výkyvech (Johnson *et al.*, 1998, Durmusoglu & Yilmaz, 2005), je nezbytné se před realizací studie zaměřené na interakce kovů s koloidní frakcí ve výluzích z TKO, seznámit se základními rysy variací, ke kterým může docházet v rámci studovaného systému. Znalost základních principů, kterými výluh a jeho komponenty reagují na srážkové události, a hlubší povědomí o sezónních variacích v kvalitě skládkového výluhu umožňují nejen správně interpretovat data získaná v rámci následujících odběrů, ale také predikovat fáze roku, které jsou vhodné pro odběry vzorků určených pro realizaci dalších studií. Současné jsou tyto informace nezbytné při řešení aktuálních problémů spojených s regulací čistících a degradačních procesů ve skládkách (oxidace, fyzikálně chemické odstraňování), jejichž výluh není recyklován zpět do odpadového tělesa (Renou *et al.*, 2008). Také sanační postupy v případě infiltrace prostředí v okolí skládky by měly být realizovány s ohledem na možné změny v kvalitě výluhu.

Sezónní a krátkodobé změny v koncentracích a ve vazbě stopových prvků na minerální fáze v závislosti na kvalitách výluhu byly studovány na skládce v Dolních Chabrech. Přestože nebylo možné provést “sondu” do režimu vyluhování také na skládce TKO v Ďáblicích, je pravděpodobné, že (a) vzhledem k malé vzdálenosti obou lokalit vykazuje hydrologický režim v okolí skládky v Ďáblicích podobné variace jako v okolí Chaberské skládky a (b) reakce výluhu z Ďáblické skládky na srážkové události je mnohem méně výrazná, než je tomu u skládky v Chabrech. Těleso skládky v Ďáblicích je na povrchu zakryto hydroizolační vrstvou (Mertl, 2007). Významný vstup srážek do tělesa odpadu je proto možný pouze na malé ploše, kde aktuálně dochází k ukládání odpadu. Minoritní vliv kapalin z aktivní části skládky na celkové vlastnosti výluhu byl pozorován i na jiných lokalitách (Sletten *et al.*, 1995).

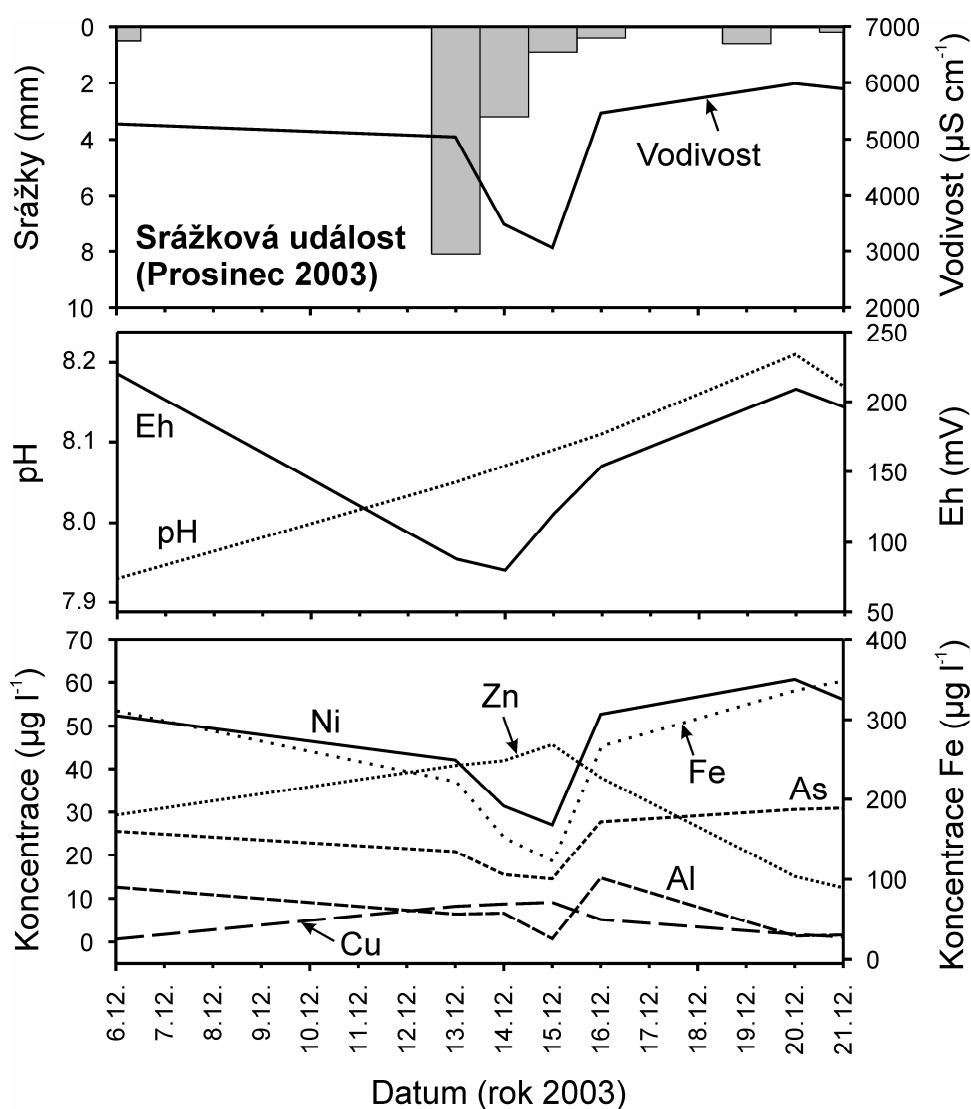
V rámci studie zaměřené na sezónní variace v kvalitě výluhu z Chaberské skládky byly vyhodnocovány vztahy jednotlivých naměřených parametrů v závislosti na aktuálních klimatických podmínkách. Získaná data a interpretace vzájemných poměrů byly podpořeny statistickými výpočty v programu NCSS (PŘÍLOHA I). Relativně široká rozpětí naměřených dat v rámci všech odběrů znovu potvrzují, že vliv aktuálních klimatických podmínek na kvalitu výluhu může být značný a že je potřeba tento faktor zahrnout do úvah při přípravě experimentů a vyhodnocování dat.

Koncentrace hlavních komponent je závislá zejména na ředění výluhu, podobně jako na dalších lokalitách (např. Johnson *et al.*, 1999). Obsahy hlavních kationtů a aniontů klesaly v průběhu období, která byla srážkově bohatá i přímo během srážkových událostí a v souladu s tím vykazují pozitivní korelace s celkovou vodivostí roztoku a negativní korelace s intenzitou srážek. Stopové prvky lze rozdělit do dvou skupin. Obsahy Ba, Sr, Fe, Mn, Co, Ni, V, As, Se, U, Li, Rb a Cs korelují s obsahy hlavních prvků pozitivně a jejich koncentrace se odvíjí také převážně od ředění výluhu. Druhá skupina se z dlouhodobého hlediska chová nezávisle na obsahu hlavních komponent a vykazuje svými obsahy ve výluhu různou míru korelace se srážkovými událostmi. Patří sem Pb, Zn, Cu, Cr a Sb. Modelová data získaná pomocí PHREEQC-2 a WHAM 6 ukazují, že většina prvků, s výjimkou Zn, Ni, Pb a Cr a Cu, se nachází ve výluhu zejména ve formě volných iontů. To je v souladu s tím, jak výrazně tyto prvky reagují na ředění výluhu. Převážně ve formě karbonátových komplexů se ve výluhu vyskytují Zn, Ni a Pb a hydroxokomplexy tvoří zejména Al, Fe a Cr. Uvedené komplexy představují prekurzory pro srážení karbonátů a oxyhydroxidů z výluhu. Mimo období s výraznými srážkami vykazují ve výluhu pozitivní saturační indexy jak oxidy železa, tak kalcit, které mohou být přítomné i v koloidní frakci. Na rozpuštěnou organickou hmotu jsou významnou měrou vázány Cu a Pb, což je ve shodě s mnoha jinými lokalitami (Kersten *et al.*, 1997; Klein & Niessner, 1998; Christensen *et al.*, 1999). S organickou hmotou jsou asociovány v podobě komplexů částečně také Zn a Cd.

V závislosti na hydrometeorologických podmínkách se neprojevují výraznější změny v poměrném zastoupení jednotlivých forem (specií) stopových prvků ve výluzích. Výjimku tvoří slabý pokles podílu Zn a Pb vázaného na karbonáty a procentuálního nárůstu iontových forem těchto prvků v průběhu srážek.

V rámci dlouhodobého sledování kvality výluhu z Chaberské skládky byl také detailně popsán princip uvolňování jednotlivých prvků do výluhu na základě podrobného vzorkování během srážkové události. Průběh měření ukazuje Obr. 7. Je z něj patrné, že ředění výluhu se projevuje nárazovým poklesem vodivosti během několika hodin po nástupu srážek. Tento parametr velmi dobře odráží ředění hlavních komponent roztoku (Na, K, Ca, Cl,  $\text{HCO}_3^-$ ). Vliv ředění a pokles koncentrace je v průběhu srážek patrný také u většiny stopových prvků. Výjimku tvoří Zn, Cu a Cd, u kterých je patrný nárůst koncentrace během srážek (Obr. 7). Předchozí studie na této lokalitě ukázaly, že hlavní fází, která kontroluje mobilitu uvedených prvků je kalcit a oxidy a hydroxidy železa (Ettler *et al.*, 2006a; Ettler *et al.*, 2006b; Matura, 2003). Během srážek je z tělesa skládky vymýván čerstvý výluh s vyšším obsahem organických látek, který má značné redukční vlastnosti, což se projevuje výrazným poklesem hodnot Eh naměřených na výtoku

(Obr. 7). Snížení Eh a současně výrazný pokles koncentrace iontů  $\text{HCO}_3^-$  (alkalinity), může vést ke zvýšenému rozpouštění oxidů a hydroxidů Fe a také kalcitu. Výsledkem je zvýšení koncentrace těch kovů v roztoku, které byly na uvedené fázi vázány. Zde se nabízí otázka, zda je část takto uvolněných kovů přítomna v podobě koloidů. Pokud by tomu tak bylo, jednalo by se patrně o nejmenší koloidní frakci, která může být značně mobilní. V případě mědi připadá v úvahu také tvorba komplexů s rozpuštěnou organickou hmotou, která je dominantní komponentou redukčních roztoků.



**Obr. 7** Srážkové úhrny, fyzikálně-chemické vlastnosti a koncentrace vybraných stopových prvků v průběhu vybraného srážkového období (zdroj PŘÍLOHA I).

Výsledky získané studiem sezónních variací v obsahu stopových prvků ve výluzích z uzavřené skládky v Dolních Chabrech (CH) umožnily rozpoznat následující implikace pro studium koloidů v těchto roztocích:

- (i) Pokud budou koloidy studovány pouze na několika odběrech izolovaných v rámci hydrologického roku, je vzhledem k intenzivnímu ředění většiny hlavních komponent a stopových prvků potřeba vyhnout se odběrům v rámci období, která jsou srážkově aktivní. Řada pevných fází i v rámci koloidní frakce by nemusela být přítomná vůbec a v souvislosti se změnou oxidačně-redukčních parametrů výluhu by mohlo docházet k výrazným změnám v sorpčních vlastnostech ostatních fází (např. upřednostňováním sorpce stopových prvků na organickou hmotu, nebo obsazováním sorpční kapacity minerálních fází organickými látkami – viz kapitola 2 a Obr. 3).
- (ii) Období typická extrémním nedostatkem srážek mohou vést ke změně v průměrné koncentraci obsažených prvků vzhledem ke zvýšení saturačních indexů některých anorganických fází, které jsou přítomné v roztoku a mezi sedimenty v kontaktu s výluhem. Příkladem může být masivní precipitace kalcitu pozorovaná ve výluzích z TKO v Dolních Chabrech v několika obdobích. Dlouhodobé srážkové průměry pro tuto oblast a období jsou 22,6 mm (únor) a 28,1 mm (březen). V únoru a v březnu 2003 činil srážkový úhrn 3,8 mm (16 %) a 6,0 mm (21 %). V tomto období byla precipitace kalcitu natolik masivní, že krystaly zůstávaly v podobě kompaktních povlaků na hladině výluhu (Matura, 2003; data ČHMÚ). Kromě kalcitu může v uvedených obdobích stejným způsobem narůstat podíl  $\text{Fe}^{\text{III}}$  vázaného v goethitu a ferrihydritu. Protože další studie ukázaly, že kalcit je spolu s oxidy a hydroxidy hlavní fází, která je odpovědná za imobilizaci kovů z roztoku (Ettler *et al.*, 2006a; Ettler *et al.*, 2006b), a vzhledem k tomu, že skládky jsou obecně systémy víceméně pufrované kalcitem (Mostbauer, 2003), je zřejmé, že roztoky odebrané v takto suchých obdobích nebudou dostatečně reprezentativní.
- (iii) Odběry vzorků pro analýzu koloidních frakcí by měly být odebrány opakovaně v různých obdobích hydrologického roku. Pokud to technické a další podmínky nedovolují (jako v případě této studie) je k odběru třeba vybrat období srážkově průměrné (max.  $\pm 20\%$ ) a nepříliš intenzivní (mimo srážkové události). Jako ideální se jeví podzimní část roku. Vzhledem k výše uvedeným mechanismům degradace vzorku, je nutné odebrané výluhy zpracovat v nejkratším možném čase.

Rozsahy fyzikálně-chemických parametrů a analytických dat výluhů odebraných za účelem studia koloidních částic (CH1, CH2 a D1, D2) ukazuje Tab. 4. Odběry vzorků proběhly ve srážkově průměrném období (CH1 a D1 v listopadu 2007 – 86 % srážkového průměru; CH2 a D2 v listopadu 2008 – 112 % srážkového průměru pro danou oblast a měsíce; data ČHMÚ). Některé parametry výluhu z uzavřené skládky v Dolních Chabrech (CH) přesto vykazují odchylky od průměrných hodnot naměřených během dlouhodobého sledování v letech 2001-2006 (Tab. 4 - CH<sub>01-6</sub>). To může být způsobené degradací a částečným “vyčerpáním” materiálu uloženého na uzavřené skládce, přirozeným ředěním výluhu v delším časovém horizontu a také postupným útlumem biodegradačních procesů, které ve skládce probíhají. Současně může v tělese skládky dojít ke změně preferenčních toků a následně i ke změně vyluhovacích poměrů (Johnson *et al.*, 1999). Terminální fázi vývoje Chaberské skládky dokládá výrazný posun výluhu směrem k oxidačním podmínkám – hodnoty Eh vykazují zhruba desetiprocentní nárůst oproti hodnotám z let 2001-2006. Současně byl zaznamenán pokles vodivosti (CH<sub>01-6</sub> průměrně 4,5 mS.cm<sup>-1</sup>, CH průměrně 3,65 mS.cm<sup>-1</sup>), který souvisí s nižší koncentrací některých hlavních komponent – zejména K a Mg, iontů HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> a částečně také Cl a organických látek. Mezi stopovými prvky vykazují ve srovnání s CH<sub>01-6</sub> nižší obsahy Cr, Ni, Pb, Rb, Se. Naopak vzrostly koncentrace Cu, V a Zn. Změny v koncentracích jsou značně podobné změnám v obsahu uvedených prvků při srážkové události, která je popsána v odd. 4.1.1 (Obr. 7) a v PŘÍLOZE I. Je pravděpodobné, že nižší koncentrace Cr, Ni, Pb, Rb a Se ve vzorcích CH je důsledkem postupného ředění výluhu, ke kterému dochází vlivem útlumu vyluhování v tělese skládky. Vyšší obsahy Cu, V a Zn ve vzorcích CH ale nelze vysvětlit jednoduchým srovnáním se srážkovou událostí, protože při dlouhodobém ředění výluhu nedochází k posunu směrem k redukčním podmínkám (srov. Obr. 7 a Tab. 4, Eh). Ve vzorcích CH tedy nelze předpokládat zvýšené uvolňování redukčních organických látek do výluhu, jako tomu je v případě srážkové události. Jak je ale vidět v Tab. 4, je ve vzorcích CH v průměru zhruba o 50 % nižší obsah iontů HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> oproti CH<sub>01-6</sub> (CH<sub>01-6</sub>HCO<sub>3</sub> = 1108 mg.L<sup>-1</sup>; průměr CH<sub>HCO<sub>3</sub></sub> = 575 mg.L<sup>-1</sup>). Výsledky modelování pomocí programu PHREEQC-2 ukazují, že nízká koncentrace HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> vede ke stejnému snížení saturačních indexů u fází klíčových pro vazbu stopových prvků jako v případě poklesu Eh. Tab. 5 ukazuje saturační indexy (SI) kalcitu, ferrihydritu a goethitu ve vzorcích CH<sub>01-6</sub> v suchém i deštivém období a SI stejných fází ve vzorcích CH. Je vidět že SI těchto fází pro vzorky CH odpovídají spíše hodnotám pro srážkově intenzivní období ve vzorcích CH<sub>01-6</sub>. Je potřeba znovu zdůraznit, že vzorky CH nebyly odebírány během srážek ani v období, které by bylo srážkově nadprůměrné.



**Tab. 4** Parametry výluhů ze skládky v Dolních Chabrech (CH) a v Ďáblicích (D). Hodnoty CH<sub>01-6</sub> jsou průměry z dlouhodobého sledování skládkových výluhů z let 2001-2006. Zdroj: PŘÍLOHA I a PŘÍLOHA II.

Parameter	Jednotky	CH <sub>01-6</sub>	CH	D
<b>Fyzikálně – chemické parametry</b>				
T	°C	-	11,5 - 13,3	19,2 - 19,4
pH	Stand. jednotky	7,8	7,8 - 7,9	8,4 - 8,5
Eh	mV	407	452 - 454	162 - 212
Vodivost	mS.cm <sup>-1</sup>	4,5	3,4 - 3,9	19,1 - 21,9
<b>Hlavní kationty</b>				
Na	mg.L <sup>-1</sup>	231	214 - 307	2321 - 2816
K	mg.L <sup>-1</sup>	307	76,7 - 91,4	829 - 1010
Ca	mg.L <sup>-1</sup>	226	218 - 223	54,2 - 69,4
Mg	mg.L <sup>-1</sup>	78	49,5 - 68,6	54,4 - 69,0
Si	mg.L <sup>-1</sup>	8,6	8,44 - 8,75	34,3 - 40,2
Fe	mg.L <sup>-1</sup>	0,23	0,20 - 0,30	2,60 - 3,70
<b>Hlavní anionty</b>				
F	mg.L <sup>-1</sup>	-	2,50 - 4,76	9,5 - 13,8
Cl	mg.L <sup>-1</sup>	768	629 - 695	2837 - 3018
HCO <sub>3</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	1108	444 - 706	8951 - 11462
SO <sub>4</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	146	103 - 226	10,0 - 167
NO <sub>3</sub>	mg.L <sup>-1</sup>	23	17,1 - 126	< DL* - 11,8
<b>Organické látky</b>				
DOC	mg.L <sup>-1</sup>	59	40,3 - 52,0	1450 - 1740
COD	mg.L <sup>-1</sup>	-	93 - 124	4997**
<b>Stopové prvky</b>				
Al	μg.L <sup>-1</sup>	40	6,9 - 49,7	250 - 336
As	μg.L <sup>-1</sup>	19	9,7 - 11,2	196 - 233
Ba	μg.L <sup>-1</sup>	148	125 - 133	489 - 786
Co	μg.L <sup>-1</sup>	6,6	5,6 - 11,1	40,7 - 56,9
Cr	μg.L <sup>-1</sup>	16	5,22 - 8,22	594 - 1005
Cu	μg.L <sup>-1</sup>	5,7	9,7 - 13,3	8,9 - 63,3
Mn	μg.L <sup>-1</sup>	365	275 - 481	162 - 163
Ni	μg.L <sup>-1</sup>	67	40,3 - 43,8	311 - 381
Pb	μg.L <sup>-1</sup>	2,8	< DL* - 0,46	3,03 - 7,30
Rb	μg.L <sup>-1</sup>	95	59,3 - 66,3	930 - 1067
Sb	μg.L <sup>-1</sup>	0,67	0,78 - 1,30	25,5 - 26,4
Se	μg.L <sup>-1</sup>	19	7,56 - 7,64	26,6 - 34,9
Sr	μg.L <sup>-1</sup>	1535	1311 - 1555	358 - 595
V	μg.L <sup>-1</sup>	13	20,0 - 24,8	261 - 358
Zn	μg.L <sup>-1</sup>	19	24,1 - 42,1	104 - 122

\*Naměřené hodnoty byly menší než detekční limit (DL). Pb<sub>DL</sub> = 0,03 μg.L<sup>-1</sup>; NO<sub>3DL</sub> = 1 mg.L<sup>-1</sup>

\*\*Hodnoty byly naměřeny pouze pro jednu kampaň (D2)

(symboly iontů jsou v tabulce uvedeny pro zjednodušení bez nábojů)

**Tab. 5** Saturační indexy (SI) vybraných fází ve výluzích z dlouhodobého monitoringu výluhu ze skládky v Dolních Chabrech (CH<sub>01-6</sub>, suché období a období srážkově vydatné) a ve výluzích pro studium koloidních částic ze skládky v Dolních Chabrech (CH). Upraveno podle PŘÍLOHY I.

Fáze	CH <sub>01-6</sub> Období sucha	CH <sub>01-6</sub> Období srážek	CH
Kalcit	1,51	0,97	1,05
Ferrihydrit	3,38	2,91	2,88
Goethit	6,08	5,62	5,69

Na základě obsahu jednotlivých prvků ve výluzích z uzavřené skládky a modelových dat bylo zjištěno, že nízká alkalita může vést k rozpouštění některých minerálních fází, aniž by nutně docházelo ke zvýšenému přísunu látek s redukčními schopnostmi (zejména organické hmoty) do roztoku. Tento mechanismus pak vede ke zvýšení obsahu některých stopových prvků a kovů ve studovaném výluhu, jako je tomu v případě Cu, V a Zn ve výluzích z Chaberské skládky TKO. To by mělo být zohledněno při sanaci zátěží, jakou je uzavřená skládka v Dolních Chabrech a ředění výluhu by mělo být v maximální míře zamezeno.

Z aktuálních fyzikálně-chemických parametrů výluhů CH a D (Tab. 4) je patrné, že spadají do rozmezí typických pro starší skládky ve stadiu metanogeneze (D) nebo pro skládky v terminální fázi tohoto stadia (CH). Teplota výluhu z Ďáblické skládky (v průměru 19,3 °C) odpovídá intenzitě biodegradčních procesů, které ve skládce probíhají. Naproti tomu teplota výluhu z uzavřené skládky (průměrně 12,4 °C) odráží spíše teplotu srážkových a podzemních vod, které těleso skládky infiltrují. Hodnota pH odpovídá v obou výluzích slabě alkalickým podmínkám. Slabě redukční podmínky vykazuje výluh D, což je důsledek zvýšeného obsahu organických látek a vyšší intenzity biodegradčních procesů, ke kterým dochází v aktivní skládce (Christensen *et al.*, 2000). V souladu s očekáváním je vodivost výluhů z aktivní skládky (D) řádově vyšší, než u výluhů z uzavřené skládky (CH). Tomu odpovídá i vyšší obsah hlavních aniontů a kationtů ve výluhu D s výjimkou Ca, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Obsahy stopových prvků a kovů nevybočují z rozmezí, která jsou pro skládkové výluhy typická (Christensen *et al.*, 2001).

#### 4.2 Analýza asociace stopových prvků a koloidů pomocí frontální F/UF

Frontální kaskádová filtrace (CF) umožnila určit zastoupení hlavních a stopových prvků v jednotlivých frakcích výluhu a na základě studia filtračního koláče také poměry, v jakých jednotlivé prvky vstupují do koloidů různých velikostí. Kombinací obou přístupů lze relativně dobře zhodnotit, jaká velikost koloidů je pro vazbu daného prvku klíčová a zároveň v jakém měřítku se koloidy této velikosti ve výluhu vyskytují.

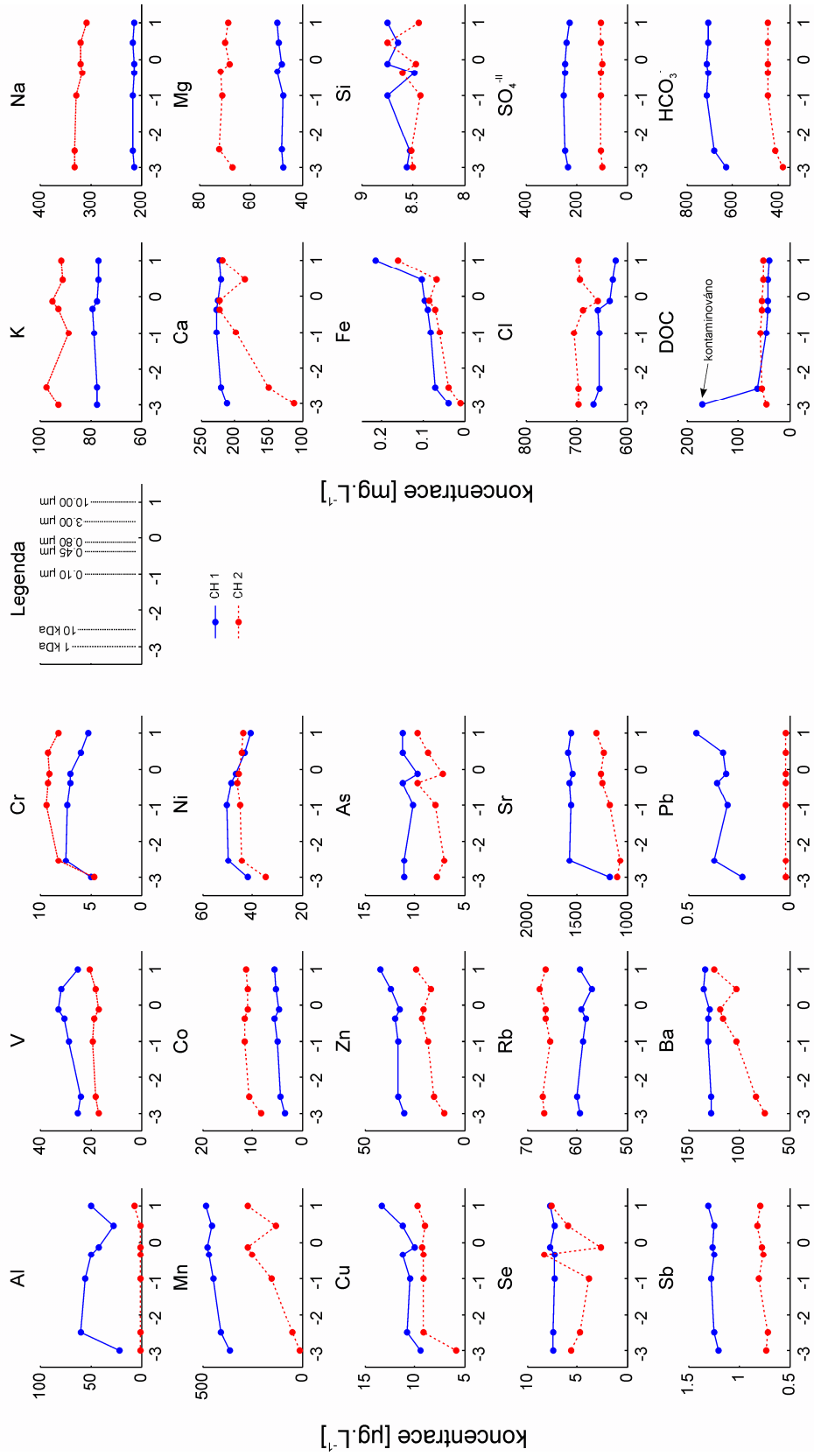
Vývoj koncentrace hlavních a stopových prvků v jednotlivých frakcích výluhů CH a D je zobrazen na Obr. 8a Obr. 9. Obsah prvků v dané frakci je určen rozdílem koncentrací ve frakci předcházející a aktuální, tj. v obrázku vertikální vzdáleností bodu dané frakce od nejbližšího bodu napravo (v textu vyjádřeno v %). Čím větší je rozdíl mezi oběma body, tím větší podíl prvku ve výluhu je vázán na koloidy v dané velikostní frakci. Rozdíl v koncentracích naznačuje sklon křivky, která směřuje k bodu frakce zprava. Podle trendů ve vývoji koncentrace prvků ve výluhu, lze prvky rozdělit do tří skupin (Tab. 6).

#### 4.2.1 Hlavní a stopové prvky ve frakci rozpuštěných látek

V první skupině (rozpuštěná forma) jsou prvky, jejichž koncentrace se během filtrace nemění a které se pravděpodobně váží na koloidy pouze minimálně. Patří sem většina hlavních komponent výluhů z uzavřené i aktivní skládky (Obr. 8 a 9 - Na, K, Na, Mg, Cl,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), což je v souladu s konzervativním chováním hlavních kationtů a aniontů skládkových výluhů (Christensen *et al.*, 2001) a také ve shodě s výsledky získanými frakcionací výluhů ze skládek TKO v Dánsku (Jensen & Christensen, 1999). Kromě vzorků z prvního odběru na aktivní skládce (Obr. 9) nebyl zaznamenán významný pokles během filtrace ani v obsahu organické hmoty (DOC). Protože přítomnost organických koloidů nebyla potvrzena při studiu pevné fáze pomocí TEM, je pravděpodobné, že organické látky jsou přítomné převážně v podobě fulvokyselin jako v případě většiny dalších skládek (Jensen *et al.*, 1999; Christensen *et al.*, 1998; Baumann *et al.*, 2006). Výsledky modelování pomocí programu PHREEQC-2 nenaznačují vazbu kovů na tyto fáze, a proto lze předpokládat, že organická hmota není z hlediska vazby stopových prvků významná ani pro aktivní (D), ani pro uzavřenou skládku (CH).

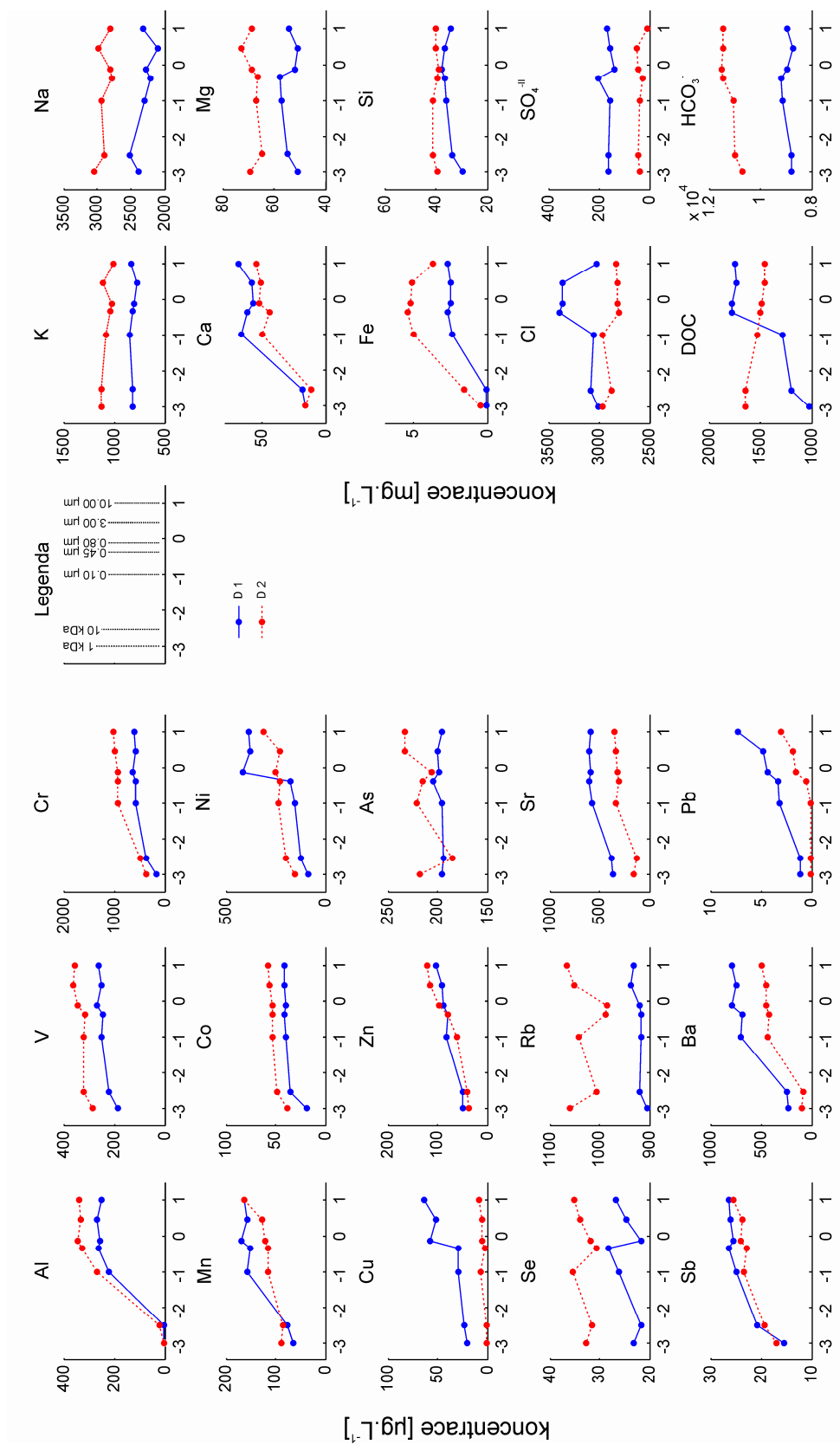
**Tab. 6** Rozdělení hlavních a stopových prvků do skupin podle vývoje koncentrace ve výluhu během filtrace a ultrafiltrace (symboly iontů jsou v tabulce uvedeny pro zjednodušení bez nábojů)

koncentrace ve výluhu (frakce výskytu)	neklesá (< 1 kDa)	klesá v poslední frakci (< 1 kDa - 10 kDa)	klesá postupně (< 1 kDa - > 3 $\mu\text{m}$ )
<b>CH</b> - uzavřená skládka	As, Se, Rb, K, Na, Mg, Si, Cl, $\text{SO}_4$ , DOC	Co, Cr, Ni, (Sr), (Cu)	Mn, Cu, Zn, Fe, Al, $\text{HCO}_3$ , Pb, Ca, Sr, Ba, V
<b>D</b> - aktivní skládka	As, Se, Rb, K, Na, Mg, Si, Cl, $\text{SO}_4$ , DOC	Co, V	Mn, Cu, Zn, Fe, Al, $\text{HCO}_3$ , Pb, Ca, Sr, Ba, Sb, Ni, Cr, (DOC)



velikost pórů [µm] (log scale)

**Obr. 8** Obsahy hlavních a stopových prvků v jednotlivých frakcích výluhu z uzavřené skládky (CH) (zdroj PŘÍLOHA II).



velikost pórů [ $\mu\text{m}$ ] (log scale)

**Obr. 9** Obsahy hlavních a stopových prvků v jednotlivých frakcích výluhu z aktivní skládky (D) (zdroj PŘÍLOHA II).

Podobný vývoj jako hlavní komponenty a DOC vykazují během filtrace také některé stopové prvky – As, Se, Rb (Sb). Vyskytují se kontinuálně ve všech frakcích výluhu, což ukazuje na značnou mobilitu těchto prvků. Výpočty provedené pomocí programu PHREEQC-2 ukazují, že se tyto prvky ve výluzích z obou skládek vyskytují převážně ve vyšším oxidačním stavu ve formě aniontů ( $\text{HAsO}_4^{-2}$ ,  $\text{SeO}_3^-$ ). To je v souladu s výsledky publikovanými pro As ve výluzích ze skládek TKO ve Francii (Pinel-Raffaitin *et al.*, 2007). Přestože toxicita  $\text{As}^{\text{V}}$  je řádově nižší než  $\text{As}^{\text{III}}$ , je nutné zabývat se možnostmi imobilizace tohoto prvku, jehož koncentrace ve studovaném výluhu z aktivní skládky přesahují limity stanovené v rámci EU pro pitné vody (Rada EU, 1998).

#### 4.2.2 Koloidy a stopové prvky ve frakci 1-10 kDa

Minoritní skupinu tvoří ve výluhu z aktivní skládky stopové prvky Co, V a ve výluhu z uzavřené skládky také Cr a Ni, které jsou vázány zčásti (cca 30 %) na nejmenší nanočástice (1-10 kDa) a z větší části (do 70 %) přítomné ve frakci rozpuštěných látek. Vzhledem k tomu že modelová data pro výluhy z aktivní skládky přisuzují těmto prvkům převážně volnou iontovou formu, jsou pravděpodobně adsorbovány na povrch drobných organických koloidů (zejména v rámci výluhu D1) nebo na nejjemnější frakci kalcitu. Zároveň lze předpokládat, že některé stopové prvky (např. Cr) by mohly být vázány na nejjemnější koloidy tvořené oxidy Fe. Přítomnost hydratovaných oxidů Fe v této frakci by mohl naznačovat i pokles v obsahu Fe mezi posledními dvěma filtračními kroky (Obr. 8). Chrom i Co byly identifikovány ve stejné koloidní frakci (1-10 kDa) také ve výluzích ze skládky v německém Augsburgu a Gallenbachu (Baumann *et al.*, 2006), kde byly tyto prvky asociovány převážně s koloidní organickou hmotou.

#### 4.2.3 Koloidy a stopové prvky ve frakci > 10 kDa

Poslední a největší skupinu tvoří hlavní a stopové prvky, které jsou alespoň částečně vázány na různé koloidy větší než 10 kDa (Tab. 6). V průběhu filtrace se obsahy těchto prvků snižují buďto pozvolně až do nejjemnějších frakcí (CH – Al, Mn, Sr, Ba, Pb, Ca, V a  $\text{HCO}_3^-$ ; D – Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Sb, Pb,  $\text{HCO}_3^-$ ), nebo dochází ke skokovému snížení koncentrace v rámci konkrétních frakcí (CH - Cu, Zn, Fe; D – Al, Ba, Ca, Fe). V koloidní frakci > 10 kDa se nejvýrazněji projevují rozdíly mezi uzavřenou (CH) a aktivní skládkou (D). Proto budou v následujících oddílech pojednány oba výluhy samostatně.

### *Uzavřená skládka (výluh CH1 a CH2)*

Pravděpodobně vlivem celkově nižší koncentrace většiny komponent jsou trendy v zachytu stopových prvků v rámci jednotlivých frakcí méně výrazné na uzavřené skládce v Dolních Chabrech. Jak navíc vyplývá ze srovnání vlastností výluhů CH odebraných za účelem studia koloidů s dlouhodobě sledovanými výluhy z let 2001-2006 (Tab. 4), jedná se o systém velmi citlivý na změnu vnějších podmínek (na rozdíl od výluhu z aktivní skládky). Kromě srážkových úhrnů a pokročilé fáze vyluhování odpadu má patrně vliv na kvalitu výluhu také složení podložních hornin a hornin kolektoru, který je v kontaktu s uloženým odpadem.

Výrazný podíl (> 70 %) v koloidní frakci výluhu z uzavřené skládky vykazuje zejména Fe (Obr. 8), které by mohlo být přítomné ve formě hydratovaných oxidů ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), jak vyplývá z výpočtů provedených pomocí PHREEQC-2. Téměř 50 % Fe je přítomno koncentrováno ve frakci > 3  $\mu\text{m}$ . Kladné saturační indexy vykazuje goethit i ferrihydrit. Železo bylo přítomné také v hrubších frakcích (částice a > 0,4  $\mu\text{m}$ ) výluhu v některých dánských skládkách (Jensen & Christensen, 1999) a ve vyluzích ze skládek v Německu (Klein & Niessner, 1998; Baumann *et al.*, 2006). Odlišné výsledky byly prezentovány pro čerstvý výluh ze skládek v Norsku, kde bylo Fe přítomno převážně ve frakci < 0,45  $\mu\text{m}$  (Øygard *et al.*, 2007) nebo bylo částečně asociováno s koloidy < 0,1  $\mu\text{m}$  (podobně jako v případě aktivní skládky D, Obr. 9). Je zajímavé, že velmi podobná distribuce Fe jako ve výluhu z uzavřené skládky (CH) byla zaznamenána také ve vodách sibiřských a karelských řek (Pokrovsky & Schott, 2002; Pokrovsky *et al.*, 2006). Železo je v těchto přírodních systémech přítomno z velké části ve vazbě na nejhrubší koloidní frakci (0,22-5  $\mu\text{m}$ ). Chanudet & Filella (2008) studovali přírodní jezerní vody a předpokládají, že hydratované oxidy Fe se v nejhrubší koloidní frakci vyskytují díky vazbě na alumosilikáty. Vzhledem k výsledkům analýzy pevné fáze z filtračních koláčů (odd. 4.2.4), která potvrdila asociaci Fe a Al je pravděpodobné, že se tento princip uplatňuje i v případě výluhů z uzavřené skládky v Dolních Chabrech. Pro výluhy z uzavřené skládky byly pomocí PHREEQC-2 vypočteny kladné saturační indexy pro kaolinit a analýza koloidů pomocí TEM umožnila jílové minerály identifikovat přímo (viz odd. 4.3). Stopové prvky, které by mohly být částečně asociovány s oxidy Fe a alumosilikáty, jsou Mn, Ba, Sb a také As, což vyplývá z analýzy pevné fáze zachycené na filtračních membránách (viz odd. 4.2.4), a dále Zn, který vykazuje podobný vývoj koncentrací ve výluhu v průběhu filtrace jako Fe a jehož asociace s touto fází byla popsána i na jiných lokalitách (Øygard *et al.*, 2007). Je třeba zdůraznit, že koncentrace koloidů bohatých Fe ve vyluzích z uzavřené skládky je relativně nízká a vazba uvedených prvků na oxidy Fe proto nemusí nutně ovlivnit jejich koncentraci v roztoku.

Předchozí práce na uzavřené skládce v Dolních Chabrech již ukázaly, že z hlediska vazby stopových prvků na pevnou fázi je významný také kalcit (Ettler *et al.*, 2006a). Předložená práce navíc přítomnost kalcitu prokázala i ve většině koloidních frakcí. Podobně vysoké obsahy karbonátových koloidů byly identifikovány také ve výluhu ze skládky v německém Augsburgu (Baumann *et al.*, 2006). V průběhu filtrace je patrný postupný pokles obsahu Ca a postupné snižování koncentrace iontů  $\text{HCO}_3^-$  (Obr. 8). Kladné saturační indexy byly pro kalcit i aragonit vypočteny pomocí programu PHREEQC-2 opět pro všechny filtrační frakce. Kalcit byl ve výluzích také identifikován přímo pomocí TEM (viz odd. 4.3). Stopové prvky Mn, Sr, Ba, Pb a Cu vykazují postupný pokles koncentrací během filtrace podobně jako Ca a  $\text{HCO}_3^-$  a jsou pravděpodobně adsorbovány na povrch kalcitu nebo mohou vstupovat do jeho struktury (Mn) v souladu s tím, jak interakce stopových prvků a kalcitu popsali např. Zachara *et al.* (1991) nebo Godelitsas *et al.* (2003). Kladné saturační indexy byly pomocí PHREEQC-2 vypočteny pro rodochrozit  $[\text{MnCO}_3]$  a dolomit  $[\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2]$ . Vzhledem k celkově nízkým koncentracím stopových prvků bylo možné jejich vazbu na kalcit doložit pomocí EDS pouze částečně. Další výsledky, které naznačují, že k asociaci stopových prvků a kalcitu dochází, byly získány analýzou pevné fáze na filtračních membránách (odd. 4.2.4).

Charakter výluhů v uzavřené skládce je v určitých ohledech velmi blízký přírodním vodám, snadno reaguje na vlivy okolního prostředí a vzhledem k nízkým koncentracím většiny stopových prvků nevykazuje dobře vysledovatelné trendy v závislosti na frakcionaci. Z hlediska vazby stopových prvků jsou nejdůležitějšími koloidy pro většinu frakcí kalcit a v nejhrubší frakci hydratované oxidy Fe vázané na povrch alumosilikátů.

#### *Aktivní skládka (výluhy D1 a D2)*

V aktivní skládce jsou v koloidní frakci  $> 10$  kDa významně zastoupeny Al, Ca, Fe, Ba, Pb ( $> 70$  %) a také stopové prvky Mn, Ni, Cu, Zn, Sr, Sb a ionty  $\text{HCO}_3^-$  (25-70 %). Největší podíl Al, Ca, Fe a Ba se nachází ve frakci 10 kDa – 100 nm ( $\sim 55$ -70 %), koncentrace ostatních prvků klesá během filtrace postupně, a jsou tedy rovnoměrně rozděleny mezi jednotlivé frakce koloidů.

Vzhledem k vysoké koncentraci iontů  $\text{HCO}_3^-$ , je přítomnost karbonátů v koloidní frakci velmi pravděpodobná. Precipitace karbonátů ve výluzích D byla předpovězena na základě výpočtů provedených pomocí PHREEQC-2. Kladné saturační indexy vykazoval kalcit, magnezit a dolomit. Vysoká koncentrace Ca oproti ostatním prvkům (s výjimkou Na a K) byla zaznamenána také v pevné fázi zachycené na ultrafiltračních membránách (Obr. 9), což je také nepřímý doklad o přítomnosti kalcitu (viz odd. 4.2.4). Jak se dalo očekávat, byla tato fáze ve velkém měřítku identifikována ve výluhu z aktivní skládky



také pomocí TEM (viz odd. 4.3). Vzhledem k tomu, že podobný trend v rámci filtrace a ultrafiltrace jako Ca vykazují také Al, Fe a Ba, je pravděpodobné, že dochází k jejich adsorpci na povrch kalcitu. Hodnoty pH výluhu D1 i D2 ( $> 8,0$ ) a koncentrace některých prvků (Ba, Zn, Mn;  $> 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ ) by podle výsledků, které publikovali Zachara *et al.* (1991), měly umožňovat také vznik pevných roztoků s kalcitem a tedy inkorporaci uvedených prvků do jeho struktury v průběhu krystalizace. Pokud by distribuce prvků Ca, Al, Fe a Ba odrážela do určité míry i koncentraci karbonátových koloidů, pak by se vyskytovaly v největší míře ve velikostech okolo  $0,1 \mu\text{m}$  (viz Obr. 9). Až na stopy Fe se vzhledem k celkově nízkým koncentracím nepodařilo identifikovat tyto prvky v karbonátových koloidech pomocí EDS, ale jejich asociace s kalcitem byla opět potvrzena pomocí analýzy pevné fáze z filtračních membrán (4.2.4).

Kromě kalcitu vykazovaly ve výluzích z aktivní skládky kladné saturační indexy také kaolinit a goethit. Alumosilikáty ani oxidy Fe nebyly ale ve větší míře zaznamenány pomocí TEM (max. 10 %, odd. 4.3). V pevné fázi zachycené na membránách také nejsou Fe a Al zastoupeny v takových koncentracích jako Ca. Nízké zastoupení těchto kovů v koloidní frakci může být způsobeno převažující vazbou Fe a Al na karbonáty. Na tuto variantu by ukazoval pokles obou prvků ve výluhu společně s Ca (Obr. 9). Druhá možnost je, že alumosilikáty jsou již při vyluhování v tělese skládky pokryty vrstvou oxihydroxidů Fe. Vzniklé komplexní koloidy pak mohou v důsledku vysoké mineralizace výluhu intenzivně agregovat a být imobilizovány uvnitř skládky. Tento mechanismus imobilizace a snižování koncentrace Fe a Al byl pozorován v oblastech mísení sladkých a slaných vod v estuáriích (Stolpe & Hassellöv, 2007). Je možné, že podobného efektu je dosaženo, pokud se mísí čerstvý, relativně málo mineralizovaný výluh ze srážkových vod a starý výluh, který je ve skládce systematicky recyklován a je proto značně mineralizovaný.

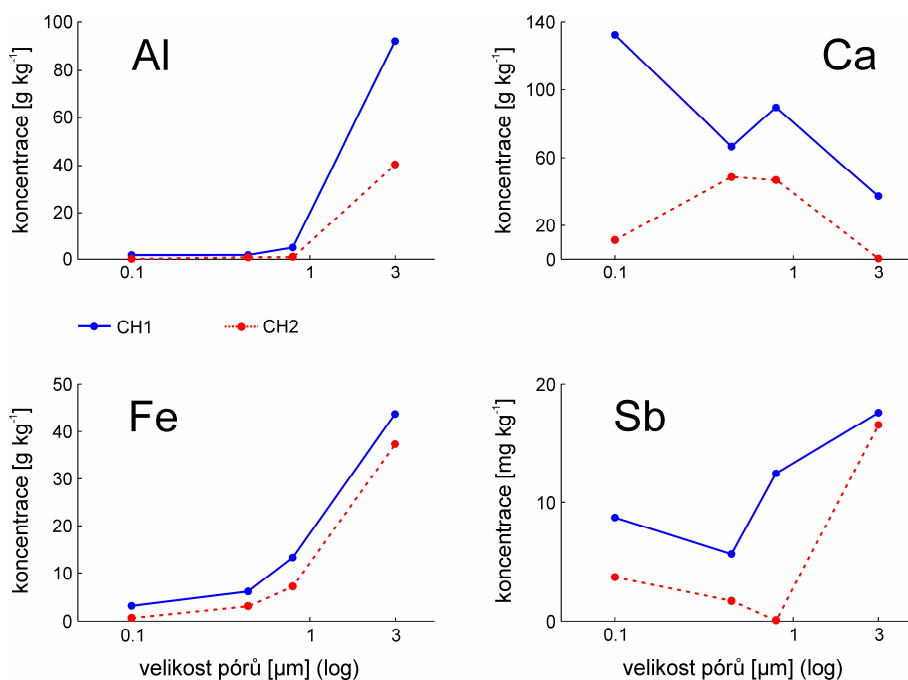
#### 4.2.4 Hlavní a stopové prvky v pevné fázi zachycené na filtračních membránách

V tomto oddíle jsou diskutovány výsledky analýzy pevné fáze, která byla zachycena na filtrech  $3,0\text{-}0,1 \mu\text{m}$ . Pouze prvky reprezentující určitý trend jsou vyneseny v grafické podobě. Na Obr. 10 a 11 jsou koncentrace Al, Ca, Fe a Sb v pevné fázi výluhu z uzavřené skládky v Dolních Chabrech (CH) a koncentrace Al, Ca, Fe, Sb, Pb a Cu z aktivní skládky v Ďáblicích (D). Data k dalším prvkům lze nalézt v Tab. 7 na konci tohoto oddílu. Přestože z praktických důvodů nebyla provedena analýza filtračních koláčů z filtrů o velikosti pórů  $10 \text{ kDa}$  a  $1 \text{ kDa}$  (viz odd. 3.2.2), poskytují tato data důležitou informaci o tom, v jakých poměrech se stopové prvky váží na pevnou fázi ve frakcích  $> 0,1 \mu\text{m}$ . Je třeba zdůraznit, že koncentrace v pevné fázi nevyjadřují, do jaké

míry je daný prvek zastoupen v určité frakci výluhu. Je to dáno tím, že koncentrace pevné fáze (koloidů a částic), ve které je prvek obsažen (třeba i významně), může být ve výluhu celkově nízká. Pokud je například Al významně koncentrován v pevné fázi  $> 3 \mu\text{m}$  (výluh CH, Obr. 10) a jeho obsahy v pevné fázi menších rozměrů výrazně klesají (téměř o 90 %), neznamená to, že ve výluhu CH se nachází Al pouze v nejhrubší frakci. Pouze to vypovídá o tom, že mezi nejhrubšími koloidy a částicemi dominují ty, které obsahují Al. Koncentrace v jednotlivých frakcích výluhu pak naznačují, že Al se pravděpodobně nachází i v asociaci s velmi jemnými koloidy, které prochází studovanými filtry, a díky tomu na nich v pevné fázi nejsou zachyceny.

#### *Hlavní a stopové prvky v pevné fázi z uzavřené skládky (CH)*

Výšší koncentraci v nejhrubší koloidně-částicové frakci ( $> 3 \mu\text{m}$ ) pevné fáze z výluhu CH vykazují zejména Al, Fe, Ca (Obr. 10) a hlavní kationty Na, K, které však na filtrech patrně zůstávají se zbytkovou vlhkostí výluhu a krystalizují na nich v podobě solí až během schnutí preparátu. Výluhy nejsou přesyceny vůči halitu (dle výpočtu pomocí PHREEQC-2) a je tedy nepravděpodobné, že by se tato značně rozpustná fáze vyskytovala ve výluhu. Jak ukazují výsledky z TEM (PŘÍLOHA III; odd. 4.3), vznikaly artefakty solí také při vysychání preparátu na Cu-mřížce.



**Obr. 10** Obsahy vybraných prvků v pevné fázi zachycené na membránách jednotlivých filtračních frakcí ve výluhu z uzavřené skládky (CH1 a CH2).

Vysoké koncentrace Al, Fe, Ca na nejhrubších filtrech potvrzují přítomnost všech tří hlavních fází, které byly v tomto výluhu identifikovány (viz odd. 4.2.3 a PŘÍLOHA II), tj. karbonáty, alumosilikáty a oxidy Fe. Jak je vidět na Obr. 10, poměr prvků se mění směrem k jemnějším frakcím. Podíl fází bohatých Al a Fe klesá ihned v následující frakci (0,8-3,0  $\mu\text{m}$ ). Výsledky tedy potvrzují asociaci obou prvků, která byla diskutována společně s analýzou výluhu a která je typická pro některé přírodní systémy (Pokrovsky *et al.*, 2006; Chanudet & Filella, 2008). Vzhledem k tomu, že pokles Fe je spojen se snížením obsahu tohoto prvku ve výluhu (Obr. 9), je pravděpodobné, že oxidy Fe se skutečně vyskytují zejména v nejhrubší koloidní frakci. Naopak, protože snížení koncentrace Al v pevné fázi směrem do jemnějších frakcí není provázeno intenzivním poklesem v koncentraci Al ve výluhu, jsou alumosilikáty nebo jiné fáze obsahující Al ve výluhu přítomné i po odfiltrování nejhrubší frakce. Tyto koloidy s obsahem Al musí být alespoň v jednom směru natolik jemné ( $< 0,1 \mu\text{m}$ ), aby prošly membránami 0,1-0,8  $\mu\text{m}$  bez zachycení.

V rámci pevné fáze naopak stoupá nebo stagnuje směrem do jemnějších frakcí koncentrace Ca (až  $132 \text{ g}\cdot\text{kg}^{-1}$ ). Modelování pomocí PHREEQC-2 ukazuje, že Ca je ve výluhu přítomen převážně v karbonátových komplexech a jako  $\text{Ca}^{2+}$  a nejběžnější karbonátovou fází s kladným saturačním indexem je kalcit. Z toho je patrné, že v jemnějších frakcích mezi koloidy kalcit dominuje, což bylo nezávisle potvrzeno i pomocí TEM (viz PŘÍLOHA III a odd. 4.3). Podobně významné obsahy kalcitu ve výluhu a mezi koloidy byly pozorovány i na dalších lokalitách (Manning, 2001, Baumann *et al.*, 2006).

Pro stopové prvky lze na základě dat získaných analýzou pevné fáze filtrů určit, zda je pro ně některá koloidní frakce ve výluhu z hlediska vazby významná, či zda se jejich obsahy dělí rovnoměrně mezi pevné fáze všech velikostí. Do první skupiny lze zařadit Ba, Mn, Sb, V a také As (Obr. 10 - Sb). Tyto prvky vykazují nejvyšší koncentrace v nejhrubší frakci pevné fáze, tj. na filtru o hrubosti 3  $\mu\text{m}$  (Tab. 7) a jejich obsahy klesají na následující filtrační membráně (0,8  $\mu\text{m}$ ) o více jak polovinu. Barium, Mn, Sb a V jsou tedy pravděpodobně schopny vázat se na oxidy Fe nebo na jílové minerály. Protože s výjimkou As vykazují během filtrace pozvolný pokles koncentrací ve výluhu (Obr. 8) musí být tyto prvky významně vázány i na pevné fáze s menším rozměrem, tedy na karbonáty. Arzen je také patrně schopen významně se vázat na oxidy Fe (Pitter, 2009), ale hlavní část tohoto prvku je přítomna v iontové formě, protože jeho koncentrace ve výluhu jsou stabilní až do frakce rozpuštěných látek. Vazbu As na karbonáty lze na základě těchto výsledků vyloučit. Je pravděpodobné, že pokud by ve výluhu byla výrazně vyšší koncentrace oxyhydroxidů Fe, podíl As v rozpuštěné formě by se zmenšil. Ostatní

stopové prvky v pevné fázi nevykazují významné změny mezi jednotlivými frakcemi a lze tedy předpokládat, že jsou převážně vázány na karbonáty, jejichž koncentrace je ve všech velikostních frakcích poměrně značná. Jak bylo diskutováno v odd. 4.2.3 pro skládkový výluh CH, je možné očekávat také u Zn vazbu na oxidy Fe. Jelikož koncentrace Zn v pevné fázi nejhrubšího filtru je značná, nelze tuto vazbu vyloučit. Na druhou stranu nárůst podílu Zn v pevné fázi jemnějších frakcí je natolik výrazný, že Zn je s jistotou významně vázán také na karbonáty, zejména v jemnější frakci ( $< 3 \mu\text{m}$ ).

#### *Hlavní a stopové prvky v pevné fázi z aktivní skládky (D)*

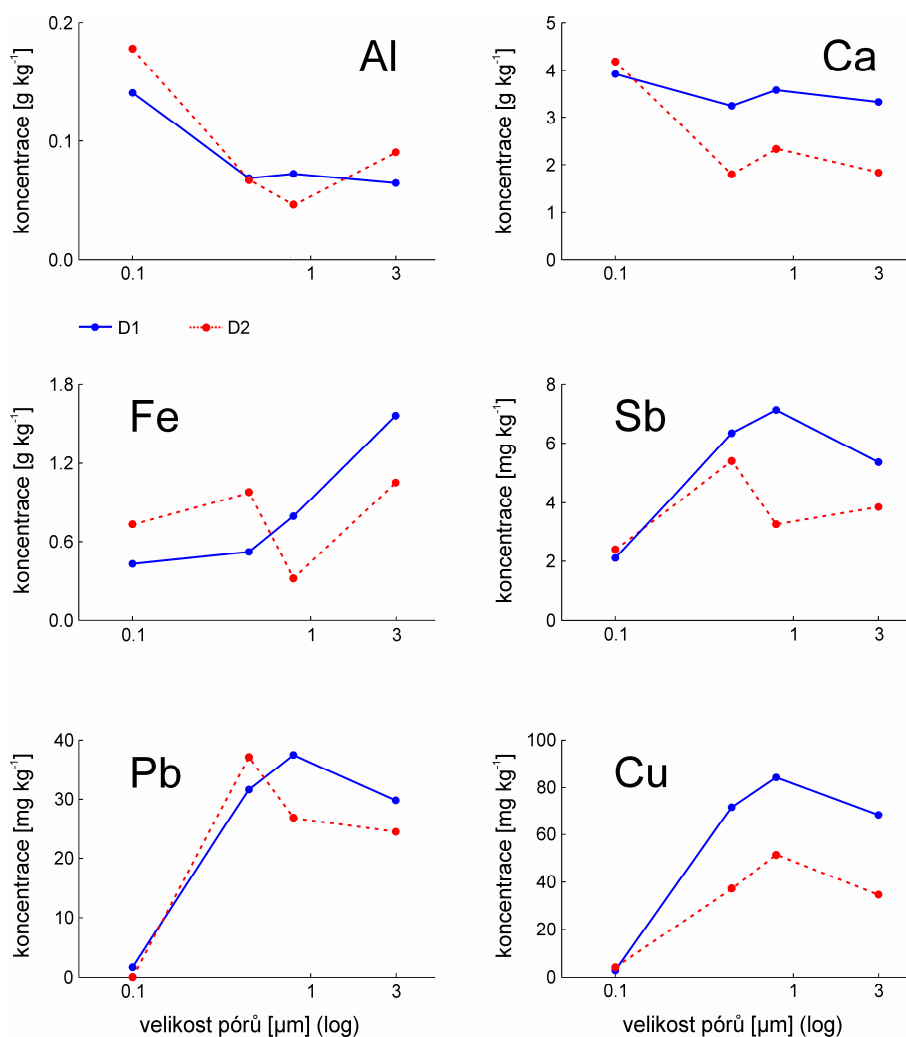
Pro pevnou fázi zachycenou filtrováním výluhu z aktivní skládky v Ďáblicích je typický vysoký obsah Na a K (Obr. 11). Tyto prvky jsou pravděpodobně opět artefakty schnutí filtrů, jsou přítomné v podobě solí a jejich koncentrace ve výluhu je natolik vysoká, že nebylo možné přítomnosti těchto fází na filtrech předejít. Vápník je v pevné fázi zastoupen v nejhrubší frakci ( $> 3 \mu\text{m}$ ) a směrem do jemnějších frakcí jeho obsahy postupně rostou. Obsah vápníku opět nepřímo ukazuje na přítomnost kalcitu v pevné fázi výluhu D a na to, že koncentrace koloidů tvořených karbonáty roste směrem k frakci  $0,1 \mu\text{m}$ . Podobně jako ve výluhu CH, je i ve výluhu D v pevné fázi  $> 3 \mu\text{m}$  zastoupeno Fe a Al. Celkový obsah těchto prvků je ale velmi nízký ve srovnání s pevnou fází z výluhu CH. Koncentrace částic a koloidů obsahujících Al a Fe by tedy měla být výrazně nižší, než ve výluhu CH, což bylo potvrzeno i studiem pevné fáze pomocí TEM. Pokles obsahu Fe v menších koloidních frakcích je vzhledem k celkově nízké koncentraci Fe relativně nevýznamný (Obr. 11).

Bohužel, největší poklesy v koncentraci Ca, Al a Fe byly ve výluhu zaznamenány po filtraci přes membránu o velikosti pórů  $10 \text{ kDa}$  a tuto membránu a pevnou fázi na ní se nepodařilo analyzovat. Proto nelze z uvedených dat odhadnout, jak se vyvíjí poměry v pevné fázi výluhu D v této klíčové frakci. Vzhledem k výsledkům analýzy výluhů lze ale předpokládat, že Al a Fe jsou do značné míry adsorbovány na povrch kalcitu.

Jak je vidět na Obr. 11 a v Tab. 7, klesají výrazně obsahy stopových prvků Pb, Sb, Cu a Zn v pevné fázi  $0,1-0,45 \mu\text{m}$  (Pb o více jak 90 %, Cu, Zn a Sb o 50-80 %). Tyto prvky jsou do značné míry vázány na koloidní částice  $> 0,45 \mu\text{m}$ . Olovo se patrně na menší koloidy váže pouze minimálně, protože pokles obsahu Pb ve výluhu je nejvýraznější v prvních třech frakcích. Naproti tomu analýza výluhu ukazuje, že se Zn a Cu částečně váží také na větší nanočástice ( $10 \text{ kDa}-0,1 \mu\text{m}$ ) nebo jsou přítomny i v rozpuštěné frakci, protože jejich obsahy ve výluhu při filtraci nadále klesají. Uvedené výsledky pro Cu, Pb a Zn jsou v souladu s výsledky analýzy vazby stopových prvků na koloidy ve výluzích ze skládek v Norsku, kde se olovo z 90 % vyskytuje v koloidní frakci  $> 0,45 \mu\text{m}$ , zatímco Cu a Zn jsou s touto frakcí asociovány ze 70-90 % (Øygard *et al.*, 2007). Vzhledem

k celkově nízké koncentraci Fe ve frakci  $> 0,45 \mu\text{m}$  bude hlavní podíl těchto prvků vázán pravděpodobně na karbonáty.

Arzen také vykazuje vyšší koncentrace v koloidech  $> 0,45 \mu\text{m}$ . Přesto jeho koncentrace ve výluhu nevykazují výraznější pokles, což potvrzuje, že As není významně vázán na koloidy, ale je výrazně mobilní a proniká při filtraci až do frakce rozpuštěných látek. Výsledky výpočtu pomocí PHREEQC-2 ukazují, že As bude ve výluhu přítomen převážně ve formě arzeničnanů, což je forma běžná i na jiných lokalitách (Pinel-Raffaitin *et al.*, 2007). Přítomnost As v pevné fázi  $> 0,45 \mu\text{m}$  by mohla být důsledkem asociace s hydratovanými oxidy Fe v těchto frakcích, podobně jako v případě uzavřené skládky (CH). Bohužel se v alkalických podmínkách arzeničnany na povrch



**Obr. 11** Obsahy vybraných prvků v pevné fázi zachycené na membránách jednotlivých filtračních frakcí ve výluhu z aktivní skládky (D1 a D2).

hydratovaných oxidů sorbují s nižší intenzitou, protože tato aniontová forma vyžaduje na povrchu sorbentu převažující kladný náboj. Vzájemná asociace Fe a As v pevné fázi potvrzuje, že přítomnost oxyhydroxidů Fe by za určitých podmínek mohla být klíčem ke snižování mobility tohoto prvku.

Koncentrace Cr jako jediného prvku systematicky narůstají v pevné fázi směrem do frakce 0,1-0,45  $\mu\text{m}$ , patrně v asociaci s kalcitem, který v této frakci převažuje. Ve výluhu D je Cr nejvíce zastoupen ve frakci 10 kDa-0,1  $\mu\text{m}$ . To odpovídá výsledkům publikovaným pro Cr ve výluzích z norských skládek (Øygaard *et al.*, 2007), kde je chrom z 30-70 % zastoupen ve frakci  $> 0,45 \mu\text{m}$ . Ostatní prvky (Mn, Ni, Sr), nevykazují v pevné fázi výluhu z aktivní skládky výraznější posun a jejich distribuce je v souladu s výsledky analýzy výluhu rovnoměrně rozdělena mezi jednotlivé frakce koloidů nebo převažují mezi rozpuštěnými látkami (Se, Rb).

**Tab. 7** Koncentrace hlavních kationtů a stopových prvků v materiálu zachyceném na filtrech během frontální kaskádové filtrace.

		CH1				CH2			
		3,00 $\mu\text{m}$	0,80 $\mu\text{m}$	0,45 $\mu\text{m}$	0,10 $\mu\text{m}$	3,00 $\mu\text{m}$	0,80 $\mu\text{m}$	0,45 $\mu\text{m}$	0,10 $\mu\text{m}$
Na	g.kg <sup>-1</sup>	15,4	83,1	55,4	140	10,8	61,6	54,8	22,3
K	g.kg <sup>-1</sup>	14,9	74,0	23,5	50,6	15,5	19,3	17,3	5,06
Ca	g.kg <sup>-1</sup>	37,4	89,4	66,5	132	0,44	46,9	48,7	11,3
Mg	g.kg <sup>-1</sup>	8,68	19,8	14,5	32,8	11,0	13,0	14,1	3,66
Fe	g.kg <sup>-1</sup>	43,7	13,3	6,14	3,17	37,3	7,19	3,13	0,68
Si	g.kg <sup>-1</sup>	Err*	37,5	16,7	35,6	Err*	7,55	3,45	2,05
Al	g.kg <sup>-1</sup>	91,9	4,94	1,78	1,76	40,0	1,01	0,78	0,19
As	mg.kg <sup>-1</sup>	80,7	45,4	33,7	31,5	15,0	14,6	11,3	1,68
Ba	mg.kg <sup>-1</sup>	485	627	155	173	619	75,5	68,6	13,5
Co	mg.kg <sup>-1</sup>	10,7	5,70	3,21	17,7	10,5	0,90	1,58	0,79
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	112	343	352	440	93,3	149	192	74,9
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	114	140	55,6	151	167	49,8	60,4	12,1
Mn	mg.kg <sup>-1</sup>	774	515	350	526	940	195	200	44,3
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	52,9	95,4	27,2	103	44,8	36,1	56,5	30,9
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	124	163	65,0	240	81,2	8,85	8,38	29,3
Rb	mg.kg <sup>-1</sup>	86,3	31,2	18,9	43,6	76,7	16,1	16,4	4,49
Sb	mg.kg <sup>-1</sup>	17,6	12,5	5,61	8,70	16,6	0,07	1,67	3,66
Se	mg.kg <sup>-1</sup>	< DL	21,0	19,3	30,7	< DL	4,30	3,92	0,48
Sr	mg.kg <sup>-1</sup>	321	706	528	1137	268	321	335	78,4
V	mg.kg <sup>-1</sup>	37,0	22,8	8,79	7,10	123	11,2	3,05	< DL
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	911	1932	991	715	745	664	576	62,1

		D1				D2			
		3,00 $\mu\text{m}$	0,80 $\mu\text{m}$	0,45 $\mu\text{m}$	0,10 $\mu\text{m}$	3,00 $\mu\text{m}$	0,80 $\mu\text{m}$	0,45 $\mu\text{m}$	0,10 $\mu\text{m}$
Na	g.kg <sup>-1</sup>	54,0	85,3	82,1	66,6	57,5	140	130	70,3
K	g.kg <sup>-1</sup>	22,9	36,8	33,4	27,3	22,0	41,9	49,8	25,3
Ca	g.kg <sup>-1</sup>	3,33	3,58	3,24	3,92	1,83	2,33	1,80	4,19
Mg	g.kg <sup>-1</sup>	2,52	2,90	2,77	3,48	2,61	1,65	4,20	3,72
Fe	g.kg <sup>-1</sup>	1,56	0,80	0,52	0,43	1,05	0,32	0,98	0,73
Si	g.kg <sup>-1</sup>	< DL	< DL	< DL	< DL	< DL	1,36	1,15	2,72
Al	g.kg <sup>-1</sup>	0,06	0,07	0,07	0,14	0,09	0,05	0,07	0,18
As	mg.kg <sup>-1</sup>	14,9	15,5	14,4	5,93	18,1	19,6	21,8	7,61
Ba	mg.kg <sup>-1</sup>	65,6	57,8	65,1	60,1	90,1	87,0	103	107
Co	mg.kg <sup>-1</sup>	4,71	3,41	2,49	1,36	2,75	1,14	0,76	1,46
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	40,1	75,9	85,0	170	41,9	84,3	144	114
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	68,3	84,3	71,6	2,88	34,7	51,4	37,3	4,17
Mn	mg.kg <sup>-1</sup>	28,4	21,6	16,2	12,4	20,5	15,4	17,1	17,7
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	15,7	13,3	7,76	8,07	10,5	2,87	< DL	5,74
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	29,8	37,5	31,7	1,68	24,4	26,8	37,2	< DL
Rb	mg.kg <sup>-1</sup>	19,9	29,9	26,6	25,6	28,3	46,6	50,2	27,5
Sb	mg.kg <sup>-1</sup>	5,37	7,11	6,34	2,11	3,85	3,26	5,41	2,40
Se	mg.kg <sup>-1</sup>	8,95	3,42	6,51	3,48	3,71	5,76	5,99	1,72
Sr	mg.kg <sup>-1</sup>	18,5	19,6	20,3	28,2	18,7	22,8	26,6	34,9
V	mg.kg <sup>-1</sup>	14,7	19,1	18,3	14,6	9,48	11,3	14,8	13,5
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	255	409	396	74,1	270	352	487	116

Err\*: chyba stanovení (sd > 100)

< DL: pod mezí detekce (Si = 0,5 mg.L<sup>-1</sup>; Ni = 0,05  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; Pb = 0,03  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; Se = 1  $\mu\text{g.L}^{-1}$ ; V = 0,01  $\mu\text{g.L}^{-1}$ )

#### 4.2.5 Zhodnocení výsledků získaných pomocí frontální filtrace a ultrafiltrace

Výsledky analýzy jednotlivých frakcí výluhu z obou skládek umožnily získat přehled o vlastnostech koloidů/částic a o asociaci jednotlivých prvků s koloidy a částicemi různých velikostí. Studium pevné fáze výluhů z uzavřené i aktivní skládky podporuje a rozšiřuje informace získané analýzou výluhu. Přehled rozdělení prvků na rozpuštěné, částečně vázané a převážně vázané na pevnou fázi uvádí Tab. 8. V pevné fázi byl v rámci většiny frakcí dominantní kalcit, což je v souladu s předchozími výsledky publikovanými pro uzavřenou skládku (Ettler *et al.*, 2006a) a v souladu s výsledky publikovanými pro další lokality (Manning, 2001). Koloidní kalcit spolu s oxidy Fe váže v rámci různých koloidních frakcí (1 kDa-3 nm) více než 70 % Al, Mn, Fe a Pb. Dále je s pevnou fází asociováno přibližně 20-50 % Co, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Ba (v obou výluzích) a V a Sb (pouze výluh D). Prvky As, Se a Rb se koncentrují převážně mezi rozpuštěnými látkami, a pokud dochází k jejich vazbě na pevnou fázi, pak převážně na oxihydroxidy Fe.

Analýza pevné fáze potvrdila přítomnost oxidů Fe v asociaci s alumosilikáty v nejhrubší koloidní frakci uzavřené skládky (CH) a v menším měřítku také v koloidní frakci > 0,45  $\mu\text{m}$  u aktivní skládky. Podobná asociace byla pozorována zejména v přírodních vodách (Pokrovsky *et al.*, 2006, Chanudet & Filella, 2008). Jak ukázala analýza pevné fáze, jsou na tyto fáze s největší pravděpodobností vázány Ba, Mn, Zn, Sb, a V (ve výluhu z uzavřené skládky CH) a do určité míry As (v obou výluzích), přičemž vlivem nízké koncentrace koloidů tohoto typu nemusí být obsah uvedených stopových prvků ve výluhu příliš ovlivněn. V nejjemnější koloidní frakci mohou být na oxidy vázány také Co, Cr a Ni. Uvedené výsledky jsou v souladu s výsledky publikovanými o výluzích z dánských a norských skládek (Baumann *et al.*, 2006; Øygaard *et al.*, 2007).

**Tab. 8** Rozdělení stopových prvků a některých kovů do skupin podle míry asociace (%) s fázemi bohatými Fe/Al, s kalcitem, nebo s rozpuštěnými (případně organickými) látkami.

koloidy	Fáze Al a Fe		kalcit		rozpuštěné/organické látky	
	CH	D	CH	D	CH	D
skládky						
podíl prvku vázaného na fázi	> 70 %	Fe, (Al)	Mn	Al, Pb, Fe, Ba	<b>As, Se, Rb,</b> Co, V, Ni, Cr, Sb	<b>As, Se, Rb,</b> Co, V
	> 20 %	Ba, Zn, K	(Zn), (Cu), (Pb)	Cu, Pb, Ba, Sr, Sb, Zn, Fe, Al	Mn, Ni, Cu, Cr, Zn, Sr, Sb, Mg	Ba, Zn, Sr, Pb, Cu, Cr, Ni, Cu, Zn, Sr, Sb
	< 20 %	Co, Cr, Ni, As, Mn, Al, V, Rb	Fe, Al, As, Co, V	Cr, Co, Mg	Co, V	Fe, Al, Mn Al, Pb, Fe, Ba



### 4.3 Výsledky analýzy koloidů a částic pomocí HRTEM-EDS-SAED

Pomocí TEM bylo celkem analyzováno přes 150 částic a koloidů v rozmezí velikostí od 0,1  $\mu\text{m}$  do max. 5  $\mu\text{m}$ . Menší objekty byly na mřížku TEM zachyceny pouze v případě, že tvořily větší agregáty. Detailní analýza pomocí EDS-SAED byla provedena na 45 koloidech, resp. částicích. Dalších více než sto objektů bylo identifikováno na základě shody ve spektrální analýze a významné tvarové podobnosti, ale nebyly pro ně pořízeny difrakční záznamy. Celkově nízké koncentrace stopových prvků (viz odd. 4.1 a 4.2) neumožnily ve většině případů jejich identifikaci v analyzovaných částicích a koloidech. I tak ale detailní studium jednotlivých typů koloidních částic velmi vhodně doplňuje analýzu výluhu pomocí CF a analýzu pevné fáze zachycené při filtraci na membránách. Transmisní elektronová mikroskopie s vysokým rozlišením (HRTEM) v spojení s EDS-SAED umožnila ověřit, zda a do jaké míry se mezi koloidy vyskytují fáze, jejichž přítomnost byla odvozena nepřímo pomocí analýzy výluhu a materiálu zachyceného na filtračních membránách.

Celkem bylo ve výluzích z obou skládek identifikováno šest skupin koloidů a částic. Jsou to (a) karbonáty, (b) fylosilikáty, (c) křemen, (d) oxidy, (e) ostatní (fosfáty a soli) a (f) fragmenty organické hmoty. Relativní zastoupení jednotlivých skupin fází ve výluhu z uzavřené (CH) a aktivní skládky (D), které bylo stanoveno na základě počtů částic studovaných pomocí TEM, ukazuje Tab. 9. Vybrané fotografie typických zástupců jednotlivých skupin fází spolu se spektry EDS a difrakčními obrazci jsou na Obr. 12 na konci tohoto oddílu. Další fotografie, spektra a také podrobnější vyhodnocení difrakčních záznamů SAED lze najít v PŘÍLOZE III.

#### *Karbonáty*

Karbonáty tvořily drtivou většinu částic a koloidů studovaných ve vzorcích z aktivní skládky. Větší karbonátové koloidy a částice tvořily zhruba 20 % analyzovaných zrn také

**Tab. 9** Zastoupení jednotlivých skupin fází mezi koloidy a částicemi (přibližná %) stanovené na základě počtu studovaných objektů pomocí HRTEM-EDS-SAED.

Fáze	Uzavřená skládka (CH)	Aktivní skládka (D)
Karbonáty	20	90
Fylosilikáty	40	< 2
Oxidy	15	5-10
Křemen	10	< 5
Ostatní (fosfáty, chloridy)	< 5	0
Organické fragmenty	< 10	0

ve vzorcích z uzavřené skládky. V obou případech je přítomnost kalcitu v souladu s výsledky analýzy výluhů a pevné fáze zachycené na filtračních membránách (viz odd. 4.2). Kalcit byl navíc identifikován i ve výluhách ze skládek v Německu (Klein & Niessner, 1998), kde převažoval ve frakci  $> 1 \mu\text{m}$ , tj. v podobě větších koloidů, nebo částic. V porovnání více skládek různého stáří autoři ukázali, že čím je skládka starší, tím větší koloidy jsou přítomné ve výluhu. Tomu odpovídá i rozdílná morfologie kalcitu z aktivní skládky (D) a uzavřené skládky (CH). Zatímco ve výluhu z aktivní skládky mají zrna kalcitu protáhle vejčitý tvar (delší rozměr  $\sim 500 \text{ nm}$ , kratší rozměr  $100\text{-}200 \text{ nm}$ , Obr. 12a), tvoří kalcity z uzavřené skládky většinou velmi dobře ohraničené klence o velké variabilitě rozměrů ( $0,1 \mu\text{m}$  až  $5 \mu\text{m}$ , Obr. 12b). V PŘÍLOZE III je možné najít interpretaci difrakčního záznamu kalcitu z aktivní skládky (D), který ukazuje, že kalcity jsou částečně asociovány s halitem (NaCl). Halit patrně krystalizuje na mřížce TEM během schnutí (cca 15 min.), vzhledem k vysoké rozpustnosti této fáze totiž nelze krystalizaci přímo ve výluhu předpokládat (také viz odd. 4.2). Spektrum získané pomocí EDS pro kalcit z aktivní skládky ukazuje na přítomnost stopových prvků Mn, Fe, Mg. Jak bylo diskutováno v odd. 4.2, jsou ve výluhu podmínky pro vstup Mn přímo do struktury kalcitu (Zachara *et al.*, 1991). Vstup Mn do struktury kalcitu by byl doprovázen současným rozpouštěním kalcitu. Ve velkém rozlišení byly na povrchu kalcitu z aktivní skládky pozorovány tmavé zóny, které by mohly být místy, kde k současnému rozpouštění kalcitu a rekrystalizaci Mn-kalcitu dochází (foto viz PŘÍLOHA III). Kladné saturační indexy (*SI*) vypočtené pomocí PHREEQC-2 pro dolomit a magnezit ukazují, že i Mg může být součástí krystalové struktury karbonátů. Železo je pravděpodobně sorbováno na povrch kalcitu. V kalcitu z uzavřené skládky byla přítomnost stopových prvků pomocí EDS potvrzena (Co, Fe) také, ale vzhledem k nízkým koncentracím stopových prvků ve výluhu nebyly signály příliš zřetelné.

#### *Fylosilikáty*

Fylosilikáty byly zastoupeny jílovými minerály a slídkami převážně v uzavřené skládce (CH), kde tvořily téměř 40 % analyzovaných koloidů větších rozměrů ( $> 0,5 \mu\text{m}$ ). Zastoupení jílu mezi hrubšími koloidy a částicemi koresponduje s vysokým podílem hliníku v pevné fázi zachycené na nejhrubším filtru během frontální filtrace vzorků z uzavřené skládky. Vzhledem k tomu, že fylosilikáty se na membránu usazují přednostně podle roviny 001, mohou i zrna, která jsou v některém dalším směru menší než  $1 \mu\text{m}$  zůstat na této membráně zachycena. Relativně rychlé zanášení membrány, které bylo u těchto frakcí výluhu z uzavřené skládky pozorováno, je toho důsledkem. Také na dalších skládkách byly jílové minerály zachyceny zejména v největší koloidní ( $> 0,45 \mu\text{m}$ ) a částicové frakci (Klein & Niessner, 1998; Jensen & Christensen, 1999;

Baumann *et al.*, 2006). Mezi jílovými minerály se podařilo pomocí EDS-SAED přímo identifikovat pyrofylyt [ $\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] (Obr. 12c), zatímco ostatní fylosilikáty spadají vzhledem k zastoupení prvků v EDS spektru patrně do skupiny illitu [ $\text{K}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ] (PŘÍLOHA III). Mezi koloidy se v menší míře vyskytovala také slída (biotit, [ $\text{K}(\text{Mg},\text{Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ ]) o velikosti zrn řádově do 600 nm. Zastoupení jílových minerálů mezi koloidy ve výluhu z uzavřené skládky (CH) odhalila také analýza výluhu a pevné fáze filtrů. Zároveň bylo ale zjištěno, že vazba stopových prvků na tyto minerály je méně častá než jejich asociace s kalcitem (viz Tab. 8). Jílové minerály byly velmi vzácně zastoupeny také ve výluhu z aktivní skládky (D). Nízká koncentrace koloidních fylosilikátů by mohla být důsledkem agregace, jejíž princip byl popsán v odd. 4.2 a díky níž by mohly být fylosilikáty imobilizovány již v tělese skládky.

#### *Oxidy*

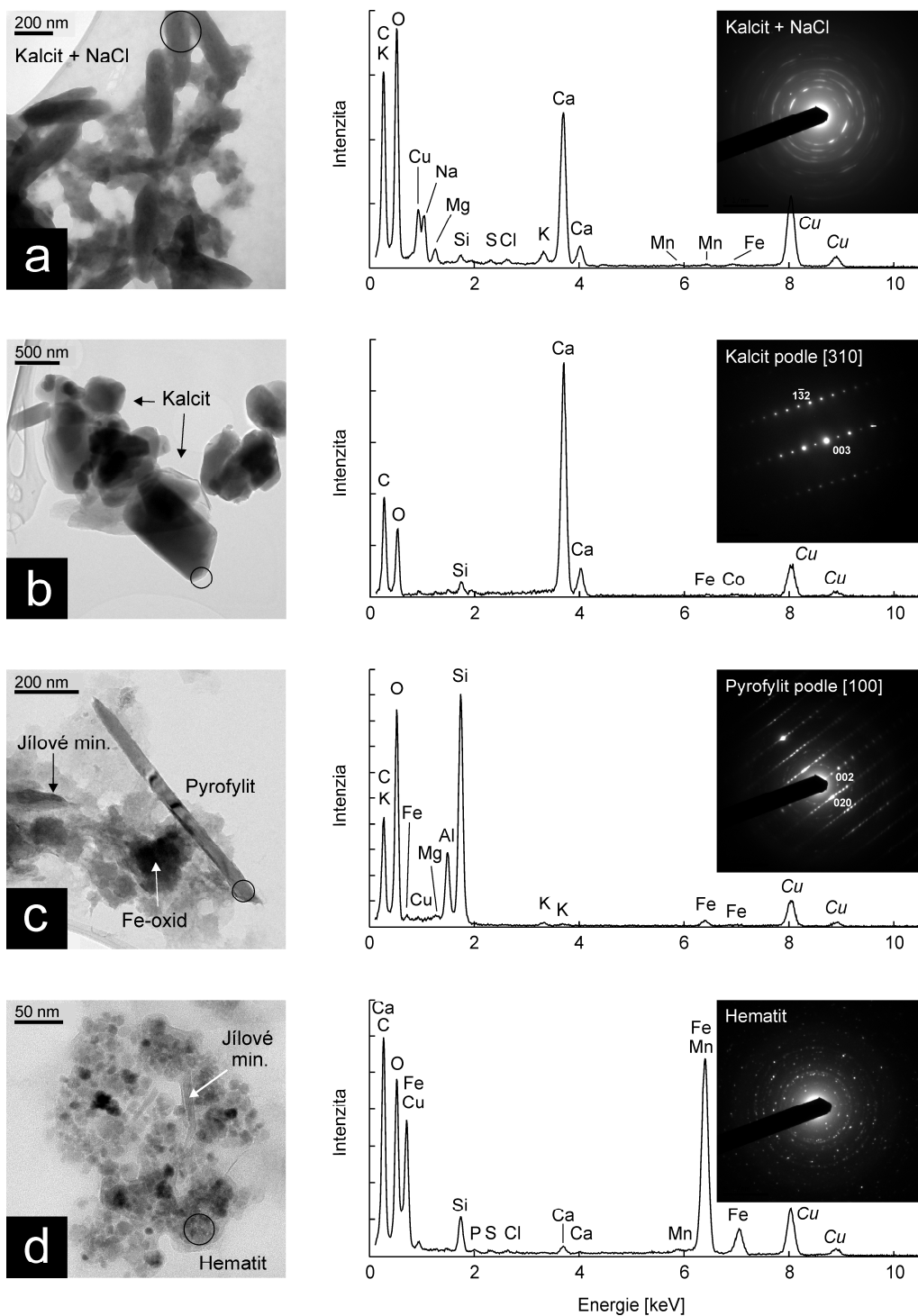
V odd. 4.2.2 a 4.2.3 bylo ukázáno, že by oxidy Fe měly být přítomné jednak mezi nejhrubšími koloidy  $> 0,8 \mu\text{m}$  a částečně také ve frakci 10-100 nm. Na základě výsledků získaných pomocí TEM-EDS-SAED bylo zjištěno, že koloidní oxidy Fe (a částečně Mn) ve frakci  $> 0,8 \mu\text{m}$  jsou tvořeny agregáty drobnějších zrn (Obr. 12c a 12d). Tato zrna mohou být pravděpodobně přítomna ve výluhu samostatně (i když takto nebyla identifikována pomocí TEM) a jejich zachycení je pak identifikováno poklesem v obsahu Fe ve výluhu v průběhu další filtrace (Obr. 8 a 9). Agregáty Fe oxidů z uzavřené skládky navíc obsahují zrna jílových minerálů. Ta jsou buď podobné velikosti jako Fe oxidy (Obr. 12d), nebo se jedná o větší zrna jako v případě pyrofylytu na Obr. 12c. Asociace obou minerálních skupin popsali pro přírodní vody Chanudet & Filella (2008). Uvedení autoři pozorovali v peri-alpínských řekách a jezerech intenzivní tvorbu povlaku Fe oxyhydroxidů na jílových minerálech. Přitom pH jezerní vody bylo v průměru o tři desetiny standardní jednotky vyšší, než v případě výluhu z uzavřené skládky. Je proto pravděpodobné, že podobný princip může úspěšně fungovat i zde. Oxyhydroxidy byly v nejhrubší frakci koloidů pozorovány také ve skládkových výluzích na dalších lokalitách (např. Jensen & Christensen, 1999, Klein & Niessner, 1998, Baumann *et al.*, 2006).

#### *Křemen a ostatní fáze*

Křemen byl zastoupen pouze ojediněle ve výluzích z obou skládek (Tab. 9). Byla identifikována zrna nepravidelného tvaru o velikosti max.  $1 \mu\text{m}$  (PŘÍLOHA III). Význam této fáze je ovšem z hlediska vazby stopových prvků malý (Baun & Christensen, 2004), což vzhledem ke sporadickému výskytu platí i pro skládkové výluhy CH a D.

Další fází, která byla v obou výluzích zastoupena, je halit (NaCl). Ve výluhu z aktivní skládky byl asociován s kalcitem, jak vyplývá z vyhodnocení difrakcí (PŘÍLOHA III), zatímco ve výluhu z uzavřené skládky tvořil halit izolovaná jádra, která se pod elektronovým paprskem velmi rychle rozpadala. Krystalizaci halitu nelze očekávat v čerstvém výluhu – tato fáze vykazuje záporné saturační indexy (*SI*) ve všech studovaných vzorcích. Kromě toho také výpočty provedené pomocí PHREEQC-2 ukazují, že nejstabilnější je pro Na a Cl ve výluhu iontová forma a díky tomu se prvky koncentrují ve frakci rozpuštěných látek (Obr. 8 a 9). Halit na Cu-mřížce TEM tedy pravděpodobně krystalizuje během přípravy preparátu, podobně jako v případě filtračních membrán (odd. 4.2.4). Kromě výluhů z německých skládek (Baumann *et al.*, 2006) není přítomnost chloridů mezi koloidy v literatuře zmiňována ani pro další lokality.

Ve výluhu z uzavřené skládky byly identifikovány také fosfáty se zrny < 1 μm (PŘÍLOHA III). Pro vazbu stopových prvků mohou mít tyto fáze určitý význam (Baun & Christensen, 2004), ale ve skládkových výluzích se vyskytují velmi výjimečně a většina autorů fosfáty ani nezmiňuje. Naproti tomu byly podobné částice identifikovány například v kolektoru kontaminovaném splaškovými vodami (Gschwend & Reynolds, 1983). Antropogenními zdroji fosforu jsou detergenty a výkaly (a tedy splaškové vody), rozkládající se organická hmota a fosforečnanová hnojiva (Pitter, 2009). Stáří skládky je příliš velké na to, aby se fosfor uvolňoval z organické hmoty, která byla součástí uložených odpadů. Protože skládka je v přímém kontaktu s podzemní vodou, jsou zdrojem fosfátů pravděpodobně hnojiva aplikovaná na pole v blízkosti skládky. Přestože vazba stopových prvků na fosfáty obsažené ve výluhu z uzavřené skládky byla částečně prokázána pomocí analýzy EDS (PŘÍLOHA III), je význam této fáze, vzhledem k nízkému zastoupení, pouze minimální.



**Obr. 12** Vybrané fotografie pořízené pomocí (HR)TEM spolu se spektry EDS a difrakčními záznamy (SAED). [a] kalcit z aktivní skládky (D) s příměsí halitu (vyhodnocení SAED viz PŘÍLOHA III); [b] klencová zrna kalcitu z uzavřené skládky (CH); [c] protáhlý monokrystal pyrophyllitu v kontaktu s agregátem drobných zrn Fe-oxidů a jílových minerálů (CH); [d] kulovitý agregát velmi jemných zrn hematitu a jílových minerálů z uzavřené skládky (CH). Upraveno podle PŘÍLOHY III.

#### 4.4 Možnosti imobilizace stopových prvků ve výluzích ze skládek TKO

U řady stopových prvků ve výluhu z uzavřené i aktivní skládky byla prokázána vazba na koloidní částice (viz kap. 4 a Tab. 8). Mobilita těchto prvků je tedy do značné míry ovlivněna charakterem koloidních částic a jejich pohyblivostí ve výluhu nebo ve výluhem kontaminovaném prostředí. Jak vyplývá z laboratorních studií a z výsledků získaných na přírodních i užitkových vodách, lze za nejvíce mobilní považovat kovy a stopové prvky v iontové formě (“truly dissolved matter“) a koloidy  $< 0,1 \mu\text{m}$  (Grolimund *et al.*, 1996; Kretzschmar & Schäfer, 2005; Baumann *et al.*, 2006), zatímco mobilita výrazně klesá u koloidů a částic  $> 1 \mu\text{m}$ . Klíčem k imobilizaci stopových prvků a dalších kontaminantů vázaných na koloidy je nalezení a udržení takových podmínek, za kterých dochází ve výluhu k agregaci menších koloidů a ke vzniku částic  $> 1 \mu\text{m}$ , které mohou sedimentovat a lze je z výluhu mechanicky odstranit například v sedimentačních nádržích (Renou *et al.* 2008).

Z výsledků studia koloidů ve výluhu z uzavřené (CH) a aktivní (D) skládky TKO pomocí frontální kaskádové filtrace (CF), TEM-EDS-SAED a analýzy pevných látek zachycených na filtračních membránách vyplývá, že nejvýznamnější koloidní fáze, které se podílí na vazbě stopových prvků ve výluhu z uzavřené a aktivní skládky TKO, jsou kalcit a oxidy Fe, které jsou pravděpodobně sorbované na povrch jílových minerálů. Většina těchto fází tvoří ve výluhu koloidy  $> 0,1 \mu\text{m}$ , přičemž dominují koloidy  $> 0,5 \mu\text{m}$ . Přestože koloidy o velikostech 10 kDa –  $0,1 \mu\text{m}$  nebyly identifikovány přímo, lze jejich přítomnost očekávat ve výluhu z uzavřené skládky na základě identifikace agregátů velmi malých koloidů tvořených Fe oxidy (viz odd. 4.3 a Obr. 12). Vzhledem k masivnímu poklesu obsahu Ca, Pb, Fe a Ba při filtraci přes membrány o nominální velikosti pórů 10 kDa (Obr. 9) jsou koloidy (karbonáty)  $< 0,1 \mu\text{m}$  přítomné také ve výluhu z aktivní skládky (viz odd. 4.2). Procesy, které by mohly vést ke zvýšené produkci a následné agregaci obou typů koloidů ve výluzích, jsou diskutovány v následujících odstavcích.

##### *Oxyhydroxidy Fe a alumosilikáty*

Vlivem výrazně rozdílných  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  může k adsorpci oxidů a hydratovaných oxidů Fe na jílové minerály a k následné agregaci docházet v širokém rozmezí pH (viz Tab. 1), což je v souladu s výsledky publikovanými pro přírodní vody (Chanudet & Filella, 2008). Navíc, jak na příkladu mísení sladkých a slaných vod v estuáriích ukázali Stolpe & Hassellöv (2007), vede zvýšení celkové mineralizace roztoku k zintenzivnění agregace oxyhydroxidů Fe a potenciálně také jílových minerálů, které jsou s nimi asociovány. Těchto procesů by bylo možné při nakládání s výluhy ze skládek TKO využít několika způsoby. Předně lze doporučit systematickou recyklaci výluhu zpět do

tělesa skládky. Tento postup vede k mísení čerstvého výluhu s vysoce mineralizovaným recyklovaným výluhem, při kterém dochází ke snížení síly elektrické dvojvrstvy na povrchu koloidů a k jejich koagulaci, podobně jako v přírodních estuáriích (také viz odd. 4.2.3). Pozitivní efekt recyklace výluhu byl popsán i na dalších lokalitách (Renou *et al.*, 2008) v souvislosti s urychlením stabilizace odpadu a rovnoměrnou distribucí nutričních látek potřebných pro biodegradční procesy. V případě uzavřené skládky v Dolních Chabrech by mohla ke zvýšené tvorbě agregátů oxidů a jílových minerálů přispět v prvním kroku důkladná izolace povrchu skládky proti průniku srážkových vod, která by omezila ředění výluhu. Protože celkové obsahy Fe v obou studovaných výluzích jsou ve srovnání s dalšími lokalitami relativně nízké (např. Christensen *et al.*, 2001), mohlo by být druhým krokem ke zvýšení precipitace koloidních Fe oxidů a oxyhydroxidů přidání vhodné železité soli (například chloridu železitého,  $\text{FeCl}_3$ ). Uvedená sůl působí také jako koagulační činidlo. Jak ukázala analýza pevné fáze zachycené na filtračních membránách, na oxyhydroxidy je schopen se vázat také As, který se jinak kumuluje mezi rozpuštěnými látkami v podobě arzeničnanů (viz odd. 4.2 a 4.3). Zvýšení obsahu koloidních Fe oxyhydroxidů by tedy mohlo současně přispět také k imobilizaci tohoto významného kontaminantu. Ke zvýšení adsorpce arzeničnanů na oxyhydroxidy Fe by přispěl také pokles pH, ke kterému by po přidání  $\text{FeCl}_3$  pravděpodobně došlo.

### *Kalcit*

Kalcit je dominantní fází, která byla identifikována pomocí TEM-EDS-SAED ve výluhu z aktivní skládky TKO v Ďáblicích. Přítomnost karbonátů a bikarbonátů ve výluhu je důsledkem degradace odpadu a bakteriální oxidace vznikajících fulvokyselin na bikarbonát (Manning, 2001). Současně je ve výluhu produkován také oxid uhličitý a metan, oba plyny v menší míře než karbonáty. V souladu s těmito závěry byly ve výluhu z aktivní skládky stanoveny vysoké koncentrace iontů  $\text{HCO}_3^-$  (Tab. 4). Tyto ionty mohou posléze reagovat s Ca, který se do roztoku uvolňuje rozpouštěním odpadů bohatých na tento prvek (např. stavební odpad, papír) a produktem těchto reakcí je kalcit. Přestože nízké obsahy stopových prvků a kovů ve výluhu znemožňují jejich detailní analýzu v kalcitu z aktivní skládky (D) pomocí EDS, řada prací ukazuje, že je tato fáze schopná vázat některé prvky jak adsorpcí na povrch (Gaskova *et al.*, 2009, Mettler *et al.*, 2009), tak vytvářením pevných roztoků s arzenem ( $\text{As}^{3+}$ ) (Román-Ross *et al.*, 2006), kadmíem ( $\text{Cd}^{2+}$ ) (Stipp *et al.*, 1992), olovem ( $\text{Pb}^{2+}$ ) (Godelitsas *et al.*, 2003) a kobaltem ( $\text{Co}^{2+}$ ) (Katsikopoulos *et al.*, 2008). Navíc byla vazba kovů do struktury kalcitu potvrzena také u výluhu z uzavřené skládky v Dolních Chabrech (Ettler *et al.*, 2006b). Kontrolované zvýšení produkce hrubě koloidního kalcitu ( $> 1 \mu\text{m}$ ) ve skládkovém

výluhu by tedy mohlo přispět k imobilizaci uvedených kovů a stopových prvků. Jednoduchým způsobem jak zvýšit produkci kalcitu ve výluhu je rovnoměrná distribuce snadno rozpustných odpadů s vyšším obsahem Ca v rámci tělesa skládky. Vrstvy standardního TKO by měly být v pravidelných intervalech (max. po 2 m) překrývány tenkou vrstvou (v řádu jednotek cm) inertního stavebního materiálu na bázi sádry, vápna nebo cementu (malty, omítky, betony apod.) s vysokým obsahem Ca. Překryv odpadu inertním materiálem je na skládkách částečně aplikován, ale je vnímán a používán primárně jako mechanická imobilizace polévatého materiálu, který je na skládce uložen (např. Mertl, 2007). Z určité části je proto TKO překrýván inertními struskami a škvárami s nízkou rozpustností a nízkým obsahem Ca. Řízená distribuce inertního materiálu s ohledem na obsah Ca by rozšířila přínos překrývání odpadu také na imobilizaci kontaminantů na úrovni výluhu.

Vzhledem ke snížení koncentrace iontů  $\text{HCO}_3^-$  a saturačních indexů kalcitu v průběhu srážkových událostí by prvním krokem k sanaci starších zátěží (jako je uzavřená skládka TKO v Dolních Chabrech) měla být izolace odpadu proti průniku srážkových vod. Pokud je odpad uložený na skládce v kontaktu s podzemními vodami, bylo by teoreticky možné vytvořit nad skládkou (z pohledu proudění podzemní vody) a přímo v tělese skládky hustou síť sanačních vrtů s perforovanou výstrojí, které by dosahovaly hladiny podzemní vody a které by bylo možné plnit inertním odpadem s vysokým obsahem Ca. V případě uzavřené skládky v Dolních Chabrech protíná těleso skládky shodou okolností vrstvu druhohorních opuk, které přirozeně dotují skládkový výluh jak vápníkem, tak přímo ionty  $\text{HCO}_3^-$  a největším přínosem pro krystalizaci koloidního kalcitu (ale i oxyhydroxidů Fe)  $> 1 \mu\text{m}$  by proto v případě této skládky byla důkladná izolace proti průsaku srážkových vod. Alternativou k soustavě vrtů by mohlo být provedení izolace většiny povrchu skládky proti průsakům srážkových vod, s výjimkou infiltrační oblasti překryté masivní vrstvou stavební drtě s obsahem Ca. Infiltrační oblast by měla být otevřena v horní části skládky z hlediska převažujícího proudění podzemní vody.



## 5 ZÁVĚR

Výsledky předložené studie lze na závěr shrnout v odpovědi na otázky položené v úvodu při vymezení záměru této práce.

*(i) Jaká je variabilita v koncentracích stopových prvků a kovů ve skládkových výluzech různého původu?*

Obsahy kovů a stopových prvků ve výluzech z uzavřené i aktivní skládky TKO nevybočují z průměrů, které jsou pro podobné lokality typické. Vyšší obsahy většiny hlavních a stopových prvků vykazoval výluh z aktivní skládky v Ďáblicích. Koncentrace stopových prvků a kovů většinou nepřekračovaly limity stanovené radou Evropské unie (Rada EU, 1998) pro pitnou vodu. Nadlimitní obsahy vykazují pouze As ( $> 10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), Cr ( $> 50 \mu\text{g.l}^{-1}$ ); Ni ( $> 20 \mu\text{g.l}^{-1}$ ), Sb ( $> 5 \mu\text{g.l}^{-1}$ ); Se ( $> 10 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Nejvýraznější proměny vykazují v závislosti na sezónních podmínkách obsahy hlavních i stopových prvků ve výluhu z uzavřené skládky TKO v Dolních Chabrech (CH).

*(ii) Jakým způsobem se obsahy stopových prvků a přítomnost pevných fází ve výluhu mění v dlouhodobém měřítku a v závislosti na klimatických podmínkách? Je možné určit sezónní a klimatické podmínky, které jsou optimální pro realizaci dalších studií na vybrané lokalitě?*

Hlavním faktorem, který ovlivňuje obsahy stopových prvků ve výluhu z uzavřené skládky (CH) v krátkodobém měřítku (hodiny-dny), je intenzita ředění prosakujícími srážkovými vodami. Nástup a průběh srážkových událostí lze ve výluhu z uzavřené skládky velmi dobře zachytit pomocí měření fyzikálně-chemických parametrů (výrazný pokles Eh a vodivosti, pozvolný růst pH). Vedle většiny stopových prvků, jejichž obsah (ale nikoliv mobilita) se během srážkových událostí snižuje vlivem prostého ředění, dochází ve výluhu naopak ke zvýšení koncentrace Zn, Cu a Cd. Pravděpodobně se jedná o důsledek rozpouštění oxyhydroxidů Fe a kalcitu v tělese skládky v reakci na zvýšený přísun čerstvého výluhu s redukčními schopnostmi souběžně s výrazným poklesem koncentrace iontů  $\text{HCO}_3^-$  během srážek. Rostoucí intenzita ředění negativně ovlivňuje také tvorbu koloidních částic (oxidy a kalcit), které jsou schopné vázat stopové prvky včetně kovů. Snížení mineralizace výluhu v důsledku průsaku srážkových vod současně znesnadňuje agregaci vysoce mobilních koloidů menších než 100 nm.

Studium vazby stopových prvků na koloidní fázi ve výluhu nebylo z technických důvodů možné realizovat na větší sérii vzorků v čase. Díky dlouhodobému sledování kvality výluhu a reakcí pevné fáze v roztoku na hydrometeorologické podmínky se však podařilo

vytipovat maximálně vhodné období pro izolované odběry. Důležité požadavky na dobu takového odběru jsou (i) průměrný srážkový úhrn alespoň měsíc před odběrem (odchylka max.  $\pm 20\%$  od dlouhodobého průměru), (ii) minimální srážková aktivita v den odběru vzorku a (iii) maximální zkrácení doby zpracování vzorku.

V dlouhodobém měřítku (roky) byl ve výluhu z uzavřené skládky v Dolních Chabrech pozorován značný úbytek iontů  $\text{HCO}_3^-$ . Přestože tato změna nebyla doprovázena poklesem Eh, došlo opět ke zvýšení koncentrace některých stopových prvků (Zn, Cu) ve výluhu. Pro tvorbu koloidních karbonátů a také pro imobilizaci stopových prvků je tedy koncentrace iontů  $\text{HCO}_3^-$  zásadní.

*(iii) Jak se liší koloidní frakce, složení a parametry výluhů ze staré, uzavřené skládky a z aktivní skládky TKO?*

Výluh z uzavřené skládky v Dolních Chabrech vykazuje nižší koncentrace v obsazích většiny hlavních komponent i stopových prvků, vyjma Ca, Sr,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{NO}_3^-$ . Skládky se evidentně nachází v terminální fázi metanogenního stádia. Výluh citlivě reaguje na změny v hydrologickém režimu okolního prostředí a nabývá stále výrazněji oxidačních vlastností (Eh  $\sim 450$  mV). Současně klesá jeho celková mineralizace (hodnoty vodivosti výluhu  $\sim 3,6$  mS.cm<sup>-1</sup>). Výluh z aktivní skládky v Ďáblicích je vysoce mineralizován ( $\sim 21$  mS.cm<sup>-1</sup>) a vykazuje pouze slabě oxidační charakter (Eh  $\sim 200$  mV) a také vyšší koncentrace většiny studovaných stopových prvků.

Koloidní frakce aktivní a uzavřené skládky se liší zejména v zastoupení minerálních fází. Ve výluhu z uzavřené skládky dominují jílové minerály v asociaci s oxidy Fe. Pomocí TEM byly zastiženy pouze oxidy Fe  $> 0,2$   $\mu\text{m}$ , ovšem v podobě agregátů složených z koloidů o velikosti 10-100 nm. Tyto velmi jemné koloidy jsou ve výluhu částečně přítomné i samostatně, jak vyplývá z analýzy filtračních frakcí. Druhou nejvýznamnější fází v koloidní frakci výluhu z uzavřené skládky je kalcit. Tvoří pravidelná klencová zrna, zpravidla větší než 0,5  $\mu\text{m}$ . Jílové minerály v koloidní frakci mají původ pravděpodobně v okolních horninách, od kterých není uložený odpad žádným způsobem oddělen. Přestože se jedná o minerál, který je obecně dobrým měničtem kationtů, jeho význam pro vazbu kovů obsažených ve výluhu z uzavřené skládky roste zejména v asociaci s oxidy Fe. Oxidy Fe a kalcit z větší části krystalizují přímo v roztoku. Význam oxidů Fe a kalcitu z hlediska vazby stopových prvků je značný.

Mezi koloidy ve výluhu z aktivní skládky v Ďáblicích převažuje kalcit. V důsledku oxidace jednoduchých organických látek na bikarbonát a jeho reakce s Ca přítomným v odpadu krystalizuje přímo ve výluhu. Ostatní fáze nejsou příliš zastoupeny. Buď

z důvodů agregace a imobilizace, která probíhá přímo v tělese skládky (oxidy a hydroxidy Fe) nebo proto, že skládka je důkladně izolována od přírodních zdrojů minerálů v okolních horninách (alumosilikáty). Kalcit je z hlediska vazby kovů a stopových prvků klíčovou fází a jeho precipitaci během provozu skládky nebo při revitalizaci uzavřených lokalit je vhodné podporovat.

Organické látky se vyskytují ve vyluzích z uzavřené i aktivní skládky převážně v rozpuštěné frakci. Pomocí TEM-EDS-SAED bylo mezi koloidy identifikováno pouze malé množství rostlinných nebo mikrobiálních fragmentů a jejich význam z hlediska vazby stopových prvků je pro obě lokality pravděpodobně zanedbatelný.

*(iv) Jaké environmentální implikace má vazba stopových prvků na koloidní částice ve skládkových vyluzích aktivních skládek a v situaci, kdy výluh uniká do prostředí mimo skládkové těleso?*

Vazba na koloidní částice byla v různé míře prokázána u převažující většiny stopových prvků (> 70 % Pb, Ba, Al, Fe, Mn; > 20 % Co, Cr, Ni, Zn, Sr, V, Sb, Cu). I pro prvky, které se v maximální míře vyskytují mezi rozpuštěnými látkami (As, Se, Rb) byla prokázána tendence vázat se přednostně na některé minerální koloidy (As – oxidy Fe). K imobilizaci prvků vázaných na koloidy a ke zvýšení účinnosti adsorpce u prvků z rozpuštěné frakce lze přispět několika způsoby:

- recyklací výluhu v aktivní skládce (zvýšení mineralizace výluhu a podpora agregace částic, zejména oxyhydroxidů Fe; urychlení stabilizace odpadu a rovnoměrná distribuce nutričních látek mikrobiální degradace)
- aplikací vhodné železité soli přímo do výluhu (zvýšení produkce oxyhydroxidů Fe schopných adsorbovat mj. arzeničnany; podpora koagulace koloidů)
- efektivním zamezením průsaku srážkových vod do tělesa skládky (snížení ředění výluhu, snížení přísunu redukčních látek, snížení dynamiky výluhu při průtoku preferenčními toky a zvýšení produkce a agregace některých minerálních fází přímo v roztoku)
- rovnoměrným prokládáním odpadu stavebními (inertními) materiálem bohatým Ca (aktivní skládka – podpora produkce koloidního kalcitu přímo v roztoku, podpora růstu velikostí koloidních částic, omezení úletů)
- zřízením omezené a vhodně položené infiltrační oblasti dotované materiálem bohatým Ca na povrchu uzavřené skládky (dotace průsakových vod ionty  $\text{HCO}_3^-$  zvýšení saturačních indexů kalcitu a produkce koloidů ze skupiny karbonátů)

(v) *Je studium koloidních frakcí ve výluhu pomocí frontální kaskádové filtrace (CF) dostatečně efektivní a lze jej použít jako alternativu vůči dalším dělicím technikám (např. FFF)? Lze v rámci filtrace pořídit vyhovující preparát pro studium pomocí TEM-EDS-SAED?*

Frontální kaskádová filtrace a ultrafiltrace se ukázala být dostatečně účinným nástrojem při studiu koloidních frakcí v rámci výluhů ze skládky TKO. Při dodržení některých kroků v rámci postupu (příprava a pravidelná výměna filtrů) umožňuje studium chemických vlastností jednotlivých frakcí roztoku (výluhu), ale také studium pevné fáze. V rámci této studie byla úspěšně provedena kvantitativní analýza pevné fáze zachycené na filtračních membránách. Výsledky vhodně doplňují poznatky o distribuci prvků mezi jednotlivé koloidní frakce (získané studiem výluhu) o informaci o podílu minerálních fází v rámci těchto frakcí a také o přítomnosti stopových prvků a jejich asociaci s určitými minerálními fázemi. Během frontální kaskádové filtrace lze umístěním Cu-mřížky pro TEM přímo na filtrační membránu pořídit vyhovující preparáty pro studium koloidů pomocí TEM-EDS-SAED. S ohledem na koncentraci koloidů ve výluhu je nutné testovat, jaké množství filtrátu je třeba vést přes mřížku, aby byla optimálně obsazena.

## 6 LITERATURA

- Ambrožová J. (2008): Mikrobiologie v technologii vod. Vydavatelství VŠCHT Praha, 2. vydání, 252 str.
- Appelo C.A.J. and Postma D. (2007): Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2<sup>nd</sup> Edition. Third, corrected reprint: 2007. A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands, a member of Taylor & Francis Group plc, 649 str.
- Baalousha M., Lead J.R. (2007): Size fractionation and characterization of natural aquatic colloids and nanoparticles. *Science of the Total Environment* 386, 93-102.
- Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T., Niessner R. (2006): Colloid and heavy metal transport at landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Research* 40, 2776-2786.
- Baun, D.L., Christensen, T.H., 2004. Speciation of heavy metals in landfill leachate: a review. *Waste Management and Research* 22, 3–23.
- Buffle J., Leppard G.G. (1995): Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 1. Structure and Behavior of Collodial Material. *Environmental Science and Technology* 29, 2169-2175.
- CENIA (2008): Statistická ročenka životního prostředí České republiky 2008. Publikace Ministerstva životního prostředí a Českého statistického úřadu, Praha, 628 str.
- Chanudet V., Filella M. (2006): A Non-Perturbing Scheme for the Mineralogical Characterization and Quantification of Inorganic Colloids in Natural Waters. *Environmental Science and Technology* 40, 5045-5051.
- Chanudet V., Filella M. (2007): The fate of inorganic colloidal particles in Lake Brienz. *Aquatic Science* 69, 199-211.
- Chanudet V., Filella M. (2008): Size and composition of inorganic colloids in a peri-alpine, glacial flour-rich lake. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 72, 1466-1479.
- Christensen J.B., Jensen D.L., Christensen T.H. (1996): Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater. *Water Research* 30, 3037-3049.
- Christensen J.B., Jensen D.L., Grøn C., Filip Z., Christensen T.H. (1998): Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Water Research* 32, 125-135.
- Christensen J.B., Botma J.J., Christensen T.H. (1999): Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: a comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2). *Water Research* 33, 3231-3238.

- Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G., Albrechtsen H.-J. (2000): Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *Journal of Contaminant Hydrology* 45, 165-241.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J., Heron G. (2001): Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16, 659-718.
- ČHMÚ: data zveřejněná na webových stránkách <http://www.chmi.cz/meteo/ok/infklim.html> v letech 2001-2010.
- Dai M., Martin J.-M., Cauwet G. (1995): The significant role of colloids in the transport and transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in the Rhone delta (France). *Marine Chemistry* 51, 159-175.
- Dahlqvist R., Benedetti M.F., Andersson K., Turner D., Larsson T., Stolpe B., Ingri J. 2004: Association of calcium with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, No. 20, pp. 4059-4075
- Dowling, A., (Chair of Working Group, 2005). *Nanoscience and Nanotechnologies: Opportunities and Uncertainties*. Royal Society & The Royal Academy of Engineering, London.
- Durmusoglu E. and Yilmaz C. (2006): Evaluation and temporal variation of raw and pre-treated leachates quality from an active solid waste landfill. *Water, Air and Soil Pollution* 171, 359-382.
- Ekpo B.O., Ibok U.J., Umoh N.D. (2000): Geochemical evaluation of suitability of sites for hazardous waste disposal: a case study of recent and old waste-disposal sites in Calabar Municipality, SE Nigeria. *Environmental Geology* 39, 1286-1294.
- Ettler V., Matura M., Mihaljevič M., Bezdička P. (2006a): Metal speciation and attenuation in stream waters and sediments contaminated by landfill leachate. *Environmental Geology* 49, 610-619.
- Ettler V., Zelená O., Mihaljevič M., Šebek O., Strnad L., Coufal P., Bezdička P. (2006b): Removal of trace elements from landfill leachate by calcite precipitation. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 28-31.
- Everett D.H. (1988): *Basic principles of colloidal science*. The Royal Society of Chemistry.
- Eyrolle F., Benedetti M.F., Benaim J.Y., Février D. (1996): The distributions of colloidal and dissolved organic carbon, major elements, and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60, 3643-3656.
- Filella M. (2007): Colloidal Properties of Submicron Particles in Natural Waters. In *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, eds Wilkinson K.J., Lead J.R., IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems 10, 17-93.

- Gaskova O.L., Bukaty M.B., Shironosova G.P., Kabannik V.G. (2009): Thermodynamic model for sorption of bivalent heavy metals on calcite in natural-technogenic environments. *Russian Geology and Geophysics* 50, 87-95.
- Gschwend P.M., Reynolds D.M. (1987): Monodisperse ferrous phosphate colloids in an anoxic groundwater plume. *Journal of Contaminant Hydrology* 3, 309-327.
- Godelitsas A., Astilleros J.M., Hallam K., Harissopoulos S., Putnis A. (2003): Interaction of Calcium Carbonates with Lead in Aqueous Solutions. *Environmental Science and Technology* 37, 3351-3360.
- Goldberg E.D., Baker M., Fox D.L. (1952): Microfiltration in oceanographic research. I. Marine sampling with the molecular filter. *Journal of Marine Research* 11, 194-204.
- Gounaris V., Anderson P.R., Holsen T.M. (1993): Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environmental Science and Technology* 27, 1381-1387.
- Grolimund D., Borkovec M., Barmettler K., Sticher H. (1996): Colloid-Facilitated Transport of Strongly Sorbing Contaminants in Natural Porous Media: A Laboratory Column Study. *Environmental Science and Technology* 30, 3118-3123.
- Grolimund D., Elimelech M., Borkovec M. (2001): Aggregation and deposition kinetics of mobile colloidal particles in natural porous media. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* 191, 179-188
- Guéguen C., Dominik J. (2003): Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry* 18, 457-470.
- Gustafsson Ö., Gschwend P.M. (1997): Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges. *Limnology and Oceanography* 3, 519-528.
- Huang H., Lee N., Young T., Gary A., Lozier J.C., Jacangelo J.G. (2007): Natural organic matter fouling of low-pressure, hollow-fiber membranes: Effects of NOM source and hydrodynamic conditions. *Water Research* 41, 3823-3832.
- ISO (2002): ISO/FDIS 15705, Water quality - Determination of the chemical oxygen demand index (ST-COD) - Small-scale sealed-tube method. ISO, Geneva, 2002.
- IUPAC (eds. Everett D.H., Koopal L.K.), 2001: Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units. Appendix II – Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I. Internet edition of IUPAC manual at:  
[http://old.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t.pdf](http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf)
- Jeanneau L., Faure P., Jardé E. (2007): Influence of natural organic matter on the solid-phase extraction of organic micropollutants. Application to the water-extract from highly contaminated river sediment. *Journal of Chromatography A* 1173, 1-9.

- Jensen D.L. and Christensen T.H. (1999): Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Water Research* 33, 2139-2147.
- Jensen D.L., Ledin A., Christensen T.H. (1999): Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Water Research* 33, 2642-2650.
- Johnson C.A., Richner G.A., Vitvar T., Schittli N., Eberhard M. (1998): Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part I: The hydrology of Landfill Lostorf, Switzerland. *Journal of Contaminant Hydrology* 33, 361-376.
- Johnson C.A., Kaeppli M., Brandenberger S., Ulrich A., Baumann W. (1999): Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part II. The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland. *Journal of Contaminant Hydrology* 40, 239-259.
- Jones D.L., Williamson K.L., Owen A.G. (2006): Phytoremediation of landfill leachate. *Waste Management* 26, 825-837.
- Katsikopoulos D., Fernandez-Gonzalez A., Prieto A.C., Prieto M. (2008): Co-crystallization of Co(II) with calcite: Implications for the mobility of cobalt in aqueous environments. *Chemical Geology* 254, 87-100.
- Kersten M., Moor H.C.H., Johnson C.A. (1997): Speciation of trace metals in leachate from a MSWI bottom ash landfill. *Applied Geochemistry* 12, 675-683.
- Kida A., Noma Y., Imada T. (1996): Chemical speciation and leaching properties of elements in municipal incinerator ashes. *Waste Management* 16, 527 - 536.
- Kjeldsen P., Christophersen M. (2001) Composition of leachate from old landfills in Denmark. *Waste Management and Research* 19, 249-256.
- Kjeldsen P., Barlaz M.A., Rooker A.P., Baun A., Ledin A., Christensen T.H. (2002): Present and Long-Term Composition of MSW Landfill Leachate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32, 297-336.
- Klein T., Niessner R. (1998): Characterization of Heavy-Metal-Containing Seepage Water Colloids by Flow FFF, Ultrafiltration, ELISA and AAS. *Microchimica Acta* 129, 47-55.
- Kretzschmar R., Schäfer T. (2005): Metal retention and Transport on Colloidal Particles in the Environment. *Elements* 1, 205-210.
- Lead J.R., Wilkinson K.J. (2007): Environmental Colloids and Particles: Current Knowledge and Future Developments. In *Environmental Colloids and Particles: Behaviour, Separation and Characterisation*, eds. Wilkinson K.J., Lead J.R., IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental Systems 10, 1-16.
- Lienemann CH.-P., Heissenberger A., Leppard G.G., Perret D. (1998): Optimal preparation of water samples for the examination of colloidal material by transmission electron microscopy. *Aquatic Microbial Ecology* 14, 205-213.



- Manning D.A.C. (2001): Calcite precipitation in landfills: an essential product of waste stabilization. *Mineralogical Magazine* 65, 603-610.
- Matura M. (2003): Procesy záchytu kovů ve výluzích ze skládky TKO. Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Česká republika.
- Mertl A., ed. (2007): Ďáblice, II. etapa rozšíření skládky odpadů. Oznámení záměru, A.S.A. spol. s r.o.
- Mettler S., Wolthers M., Charlet L., von Gunten U. (2009): Sorption and catalytic oxidation of Fe(II) at the surface of calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73, 1826-1840.
- Moon J., Kim S-H, Cho J. (2006): Characterizations of natural organic matter as nano particle using flow field-flow fractionation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 287, 232-236
- Nakamura K., Kinoshita S., Takatsuki H. (1996): The origin and behaviour of lead, cadmium and antimony in MSW incinerator. *Waste Management* 16, 509–517.
- Nowack B., Bucheli T.D. (2007): Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment. *Environmental Pollution* 20, 1-18.
- Øygard J.K., Måge A., Gjengedal E. (2004): Estimation of the mass-balance of selected metals in four sanitary landfills in Western Norway, with emphasis on the heavy metal content of the deposited waste and the leachate. *Water Research* 38, 2851-2858.
- Øygard J.K., Gjengedal E., Røyset O. (2007): Size charge fractionation of metals in municipal solid waste landfill leachate. *Water Research* 41, 47-54.
- 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. US Geological Survey report 99-4259, Denver, Colorado
- Perret D., Leppard G.G., Muller M., Belzile N., De Vitre R., Buffle J. (1991): Electron microscopy of aquatic colloids: Non-perturbing preparation of specimens in the field. *Water Research* 25, 1333-1343.
- Persson L., Alsberg T., Ledin A., Odham G. (2006): Transformations of dissolved organic matter in a landfill leachate – A size exclusion chromatography/mass spectrometric approach. *Chemosphere* 64, 1093-1099
- Pinel-Raffaitin P., Le Hecho I., Amoroux D. and Potin-Gautier M. (2007): Distribution and Fate of Inorganic and Organic Arsenic Species in Landfill Leachates and Biogases. *Environmental Sciences and Technology* 41, 4536-4541.
- Pitter P. (2009): *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT Praha, 4. aktualizované vydání, 579 str.
- Pokrovsky O.S., Schott J. (2002): Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). *Chemical Geology* 190, 141-179.

- Pokrovsky O.S, Dupré B., Schott J. (2005): Fe-Al-Organic Colloids Control of Trace Elements in Peat Soil Solutions: Results of Ultrafiltration and Dialysis. *Aquatic Geochemistry* 11, 241-278.
- Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B. (2006): Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewaters of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 3239-3260.
- Pope R.M., Weidemann A.D., Fry E.S. (2000) Integrating Cavity Absorption Meter measurements of dissolved substances and suspended particles in ocean water, *Dynamics of Atmospheres and Oceans* 31, 307-320.
- Pourret O., Davranche M, Gruau G., Dia A. (2007): Organic complexation of rare earth elements in natural waters: Evaluating model calculations from ultrafiltration data. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 2718-2735.
- Rada EU (1998): SMĚRNICE RADY 98/83/ES ze dne 3. listopadu 1998 o jakosti vody určené k lidské spotřebě. Úřední věstník evropských společenství L 330, Lucemburk, 90-112.
- Rada EU (2008): SMĚRNICE EVROPSKÉHO PARLAMENTU A RADY (ES) 98/2008 ze dne 19. listopadu 2008 o odpadech a o zrušení některých směrnic. Úřední věstník evropských společenství L 312, Štrasburk, 3-30.
- Renou S., Givaudan J.G., Poulain S., Dirassouyan F., Moulin P. (2008): Landfill leachate treatment: Review and opportunity. *Journal of Hazardous Materials* 150, 468-493.
- Román-Ross G., Cuello G.J., Turrillas X., Fernandez-Martinez A., Charlet L. (2006): Arsenite sorption and co-precipitation with calcite. *Chemical Geology* 233, 328-336.
- Schäfer T., Chanudet V., Claret F., Filella M. (2007): Spectromicroscopy Mapping of Colloidal/Particulate Organic Matter in Lake Brienz, Switzerland. *Environmental Science and Technology* 41, 7864-7869.
- Schimpf M.E. (1996): Tutorial: Field-Flow Fractionation. *The Chemical Educator* 1, 1-10.
- Seijo M., Ulrich S., Filella M., Buffle J., Stoll S. (2009): Modeling the Adsorption and Coagulation of Fulvic Acids on Colloids by Brownian Dynamics Simulations *Environmental Science and Technology* 43, 7265-7269
- Seredyńska-Sobecka B., Bakre A., Lead J.R. (2007): Characterisation of colloidal and particulate organic carbon in freshwaters by thermal fluorescence quenching. *Water Research* 41, 3069-3076.
- Sletten R.S., Benjamin M.M., Horng J.J., Ferguson J.F. (1995): Physical-chemical treatment of landfill leachate for metals removal, *Water Research* 29, 2376-2386.
- Stolpe B., Hassellöv M. (2007): Changes in size distribution of fresh water nanoscale colloidal matter and associated elements on mixing with seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71, 3292-3301.

- Tosiani T., Loubet M., Viers J., Valladon M., Tapia J., Marrero S., Yanes C., Ramirez A, Dupré B. (2004): Major and trace elements in river-borne materials from the Cuyuni basin (southern Venezuela): evidence for organo-colloidal control on the dissolved load and element redistribution between the suspended and dissolved load. *Chemical Geology* 211, 305-334.
- Tipping E. (1998): Humic ion-binding Model VI: an improved description of the interactions of protons and metal ions with humic substances. *Aquatic Geochemistry* 4, 3-48.
- Wigginton N.S., Haus K.L., Hochella M.F. Jr. (2007): Aquatic environmental nanoparticles. *Journal of Environmental Monitoring* 9, 1306-1316.
- Zachara J. M., Cowan C. E., Resch C. T. (1991): Sorption of divalent metals on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 55, 1549-1562.



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

Praha, 2010