

**Univerzita Karlova v Praze**  
**Přírodovědecká fakulta**

Studijní program: Geologie  
Studijní obor : Geotechnologie



**Jaroslava Řáhová**

Dekontaminace důlních vod bohatých arsenem

Treatment of mine waters rich in arsenic

Bakalářská práce

Vedoucí závěrečné práce: Mgr. Petr Dražba, PhD.

Praha, 2014

**Prohlášení:**

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

V Praze, 14.8.2014

Podpis

Úvodem práce děkuji svému školiteli Mgr. Petru Drahotovi, PhD. za přátelský a trpělivý přístup, podnětné připomínky a cenné rady, které mi udělil během konzultací bakalářské práce. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Ondřeji Šebkovi a Prof. RNDr. Martinu Mihaljeviči, CSc. za pomoc s analytickou částí. Velké poděkování patří také Ing. Ladislavu Svobodovi za umožnění vstupu do areálu ČDV a odběr vzorků. Závěrem bych ráda poděkovala svým rodičům, kteří mě po celou dobu studia podporovali.

## **Abstrakt:**

Tato bakalářská práce se zabývá dekontaminací důlních vod bohatých arsenem. První část je koncipována jako přehled dekontaminačních metod využívaných pro odstraňování arsenu z vody; důraz je přitom kladen na adsorpci arsenu na oxidy a hydroxidy železa, které mohou vznikat v důlních vodách a představení nejužívanější technologie pro dekontaminaci důlních vod, ODAS. Ve druhé, experimentální, části práce jsme pomocí analytických metod studovali chování arsenu během dekontaminačního procesu v ČDV Kaňk. Kyselé vody v jámě bývalého dolu Turkaňk obsahují extrémně vysoké koncentrace arsenu (77,72 mg/L). Výsledky naší práce nasvědčují tomu, že arsen a jiné prvky rozpuštěné v důlní vodě během dekontaminace přechází do sekundárně vznikajících oxyhydroxidů železa.

## **Summary:**

This bachelor thesis deals with treatment of mine waters rich in arsenic. First part is an overview of decontamination methods used for elimination of arsenic from water. Emphasised parts are focused on arsenic adsorption on Fe-oxides and hydroxides, particles which may be formed in mine waters; as well as on treatment system ODAS, widely used for mine waters decontamination. The experimental part is a study of decontamination process at mine treatment plant waters in Kaňk, Kutná hora. Extremely high concentrations of arsenic (77,72 mg/L) are found in acid mine drainage from closed Turkaňk mine. Results of this thesis signifies incorporation of arsenic and other elements dissolved in mine water into secondary forming Fe-oxyhydroxides within the decontamination process.

# OBSAH

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>GEOCHEMIE ARSENU</b> .....	<b>2</b>
2.1	CHEMICKÉ VLASTNOSTI.....	2
2.2	VÝSKYT ARSENU.....	2
2.2.1	<i>Minerály arsenu</i> .....	2
2.2.2	<i>Přírodní zdroje arsenu</i> .....	3
2.2.3	<i>Antropogenní zdroje arsenu</i> .....	4
2.3	ARSEN VE VODĚ.....	4
2.3.1	<i>Výskyt As ve vodách</i> .....	4
2.3.2	<i>Formy arsenu ve vodě</i> .....	5
2.3.3	<i>Distribuce arsenu ve vodě</i> .....	7
2.3.4	<i>Arsen v kyselých důlních vodách</i> .....	8
<b>3</b>	<b>METODY ODSTRAŇOVÁNÍ ARSENU Z VODY</b> .....	<b>11</b>
3.1	OXIDACE.....	11
3.1.1	<i>Oxidace pomocí kyslíku</i> .....	12
3.1.2	<i>Oxidace pomocí železa</i> .....	12
3.2	SRÁŽECÍ METODY .....	13
3.3	ADSORPCE .....	14
3.3.1	<i>Adsorpce arsenu na oxyhydroxidy železa</i> .....	15
3.3.2	<i>Adsorpce arsenu na jílové minerály</i> .....	18
<b>4</b>	<b>ODAS</b> .....	<b>19</b>
<b>5</b>	<b>ARSEN V DŮLNÍCH VODÁCH NA KAŇKU</b> .....	<b>23</b>
5.1	KUTNOHORSKÝ REVÍR.....	23
5.2	GEOLOGIE TURKAŇSKÉHO PÁSMA.....	25
5.3	HISTORIE TĚŽBY NA TURKAŇKU .....	25
5.4	ZMĚNY OBSAHU ARSENU V DŮLNÍ VODĚ JÁMY DOLU TURKAŇK.....	26
<b>6</b>	<b>DEKONTAMINACE DV JÁMY DOLU TURKAŇK</b> .....	<b>27</b>
6.1	TECHNOLOGIE DEKONTAMINACE DŮLNÍ VODY .....	28
6.2	ZPŮSOB ODBĚRU A ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ.....	29
6.3	INTERPRETACE DAT.....	30
6.3.1	<i>Změna fyzikálních veličin v průběhu dekontaminačního procesu</i> .....	30
6.3.2	<i>Výsledky RTG difrakce pevných fází vzniklých v průběhu dekontaminace</i> .....	32
6.3.3	<i>Změna koncentrace prvků ve vodě v průběhu dekontaminace</i> .....	33
<b>7</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>36</b>
<b>8</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>37</b>

## Seznam použitých zkratk

AA	aktivovaný hliník, $\text{Al}_2\text{O}_3$
AC	aktivovaný uhlík
AMD	acid mine drainage- kyselá důlní vody
As III	trojmocný arsen, $\text{H}_3\text{AsO}_3$ a jeho disociované formy
As V	pětimocný arsen, $\text{H}_3\text{AsO}_4$ a jeho disociované formy
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
Eh	Energie získaná přenosem 1 molu elektronů z oxidačního činidla na $\text{H}^+$
GFO/H	granulární železité oxidy/hydroxidy
mg/L	miligramy na litr
KH	Kutná Hora
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových kationtů
pKa	hodnota pH, při které je disociovaná právě jedna polovina množství výchozí látky
TSS	celkové množství pevných částic suspendovaných v roztoku
WHO	světová zdravotnická organizace
ZVI	železo s mocenstvím nula

# 1 Úvod

Arsen je polokov toxický pro živočichy i rostliny. Jeho lokální vysoké koncentrace jsou celosvětovým problémem, proto se jeho studiem zabývá celá řada medicínských a environmentálních studií (Vaughan, 2006). Světová zdravotnická organizace snížila v roce 2001 doporučenou mezní koncentraci arsenu v pitné vodě na hodnotu 10 µg/L (WHO, 2001). Legislativa jednotlivých států však může stanovovat jinou hraniční hodnotu. Ta se podle Smith a kol. (2002) pohybuje v rozmezí od 7 µg/L (Austrálie) do 50 µg/L (např. Srí Lanka, Vietnam, Omán).

Celosvětově je vodou nevyhovující WHO standardu zasaženo několik desítek milionů lidí ve více než 20 zemích světa (Trimble, 2008). Nejvíce postiženou oblastí jsou státy východní Asie. Závažnost kontaminace podzemní vody klesá v pořadí: Bangladéš > Západní Bengál - Indie > Čínská lidová republika > Tchajwan (Trimble, 2008). V české legislativě stanovuje limit pro obsah arsenu v pitné vodě vyhláška 252/2004 Sb.

Zdroje arsenu ve vodě mohou být jak přírodního, tak antropogenního původu. I když jsou antropogenní zdroje oproti rozsáhlým přírodním zdrojům většinou lokálního až bodového charakteru, mohou zde naměřené hodnoty koncentrace As dosahovat extrémně vysokých hodnot (jednotky až stovky mg/L, Smedley a Kinniburgh, 2002). Zřejmě nejvýznamnějším antropogenním zdrojem arsenu v životním prostředí je těžba kovů a uhlí, které jsou častou příčinou vzniku kyselých důlních vod. Tyto vody se kromě vysokých koncentrací arsenu vyznačují vysokým obsahem  $\text{SO}_4^{2-}$ , Fe a těžkých kovů. Významným specifíkem těchto zdrojů je jejich rozšíření po celém světě (Akcil a Koldas, 2006).

## **2 Geochemie arsenu**

### **2.1 Chemické vlastnosti**

Arzen je prvek 15. skupiny vyskytující se pouze v jednom přírodním izotopu. Z elektronové konfigurace  $Ar3d^{10} 4s^2 4p^3$  vyplývá, že může tvořit oxidačních stavy -3, 0, +3, +5. V přírodě se však převážně vyskytuje ve stavech +3, +5, oxidační stavy -3, 0 tvoří vzácně (Greenwood a Earnshaw, 1993). Elektronegativita arsenu je v porovnání k blízkým prvkům ve skupině vyšší než u dusíku a blízká hodnotě fosforu. Oxidační potenciál arsenu je však vyšší než mají oba uvedené prvky, což zvyšuje jeho kationtový charakter (Jones a Heslop, 1982). Navzdory kationtové povaze tvoří arzen převážně kovalentní vazby (Cotton a Wilkinson, 1988). Arsen je chemickou povahou polokovem, stejně jako síra. V přírodě arzen nejčastěji tvoří sloučeniny s kyslíkem a sírou. Nalézt ho však můžeme i v komplexech s kovy.

### **2.2 Výskyt arsenu**

#### **2.2.1 Minerály arsenu**

Arsen tvoří v přírodě více než 400 minerálů, z nichž 58 % tvoří arseničnany a 24 % jsou sulfidy a sulfosole, 8 % oxidy a arsenitany a zbytek náleží arzenidům a ryzím formám (Drahota a Filippi, 2009). I když je As všudypřítomným prvkem, nejvíce se akumuluje v mineralizovaných zónách ložisek Au a polymetalických kovů jako komponenta rudních minerálů a v produktech jejich zvětrávání. Nejběžnějším rudním minerálem arsenu je arsenopyrit, mnohem významnějším zdrojem As je však pyrit (Majzlan a kol., 2014). Ten může arzen začleňovat do krystalové mřížky na místo atomů síry. Konečný obsah As v pyritu bohatém arsenem může být až 10 hm. %. Mezi další hojné sulfidické minerály arsenu patří auripigment, realgar a kobaltin. Z arzenidů je vhodné zmínit lollingit a nikelín; sulfosoli jsou zastoupeny enargitem a proustitem (O'Day, 2006). Elementární arzen se vyskytuje vzácně, převážně v okolí hydrotermálních rud (Cotton and Wilkinson 1988).

Výše zmíněné minerály jsou v atmosférických podmínkách nestabilní a poměrně rychle zvětrávají. Uvolněný As se může stát hlavní komponentou celé řady nových minerálů, které nejčastěji patří do rozsáhlé skupiny arseničnanů. Nejrozšířenějším minerálem této skupiny je skorodit (Drahota a Filippi, 2009). V prostředích s vysokým obsahem substrátů s dobrými adsorpčními vlastnostmi sekundární minerály As obvykle nevznikají a uvolněný As ze zvětrávání sulfidů je obvykle zachycen na jejich površích. Dobrymi adsorbenty As



v přírodních systémech jsou oxidy a hydroxidy Fe, Mn a Al a také jílové minerály (Lin a Puls, 2000 a 2003).

## 2.2.2 Přírodní zdroje arsenu

V porovnání s ostatními 88 přirozeně se vyskytujícími prvky je arsen přibližně 20. nejhojnějším prvkem (Vaughan, 2006). Průměrný obsah arsenu v zemské kůře je přibližně 1,5 mg/kg (Vaughan, 2006). Ve zvýšené míře se vyskytuje zejména v břidlicích, fylitech a jílech. V některých ložiskách uhlí dosahuje jeho obsah také značných hodnot (viz Tab. 1). Dalším prostředním, ve kterém se as obvykle vyskytuje ve zvýšené míře, jsou přímořské sedimenty. Významně zvýšený obsah arsenu může být zejména ve zrudnělých oblastech, kde je vlivem své chalkofilní povahy vázán do rudních minerálů.

V celosvětovém měřítku je arsenem obohacených oblastí relativně vysoký počet, z českých lokalit zmiňme alespoň území Kašperských Hor (obsah arsenu 300 mg/kg), Roudného a Mokrska (obsah As kolem 300- 400 mg/kg, lokálně až 1000 mg/kg – podle Pertolda (1998).

Tab. 1 (převzato z Vaughan (2006) a doplněno podle Pertolda (1998))

typ horniny (zeminy)	průměrná koncentrace As (mg/kg)	rozmezí koncentrace As (mg/kg)
<i>bazalt</i>	2,3	0,18-113
<i>andezit</i>	2,7	0,5-5,8
<i>granit</i>	1,3	0,2-15
<i>fylit</i>	18	0,5-143
<i>pískovec</i>	4,1	0,6-120
<i>břidlice</i>	10	
<i>vápenec/dolomit</i>	2,6	0,1-20,1
<i>evapority</i>	3,5	0,1-10
<i>uhlí</i>	-	0,3-35 000
<i>říční sedimenty (světový průměr)</i>	5	-

Celá řada geochemických anomálií ve svrchní litosféře není přírodního původu, ale jsou způsobené lidskou činností. Ačkoli jsou tyto anomálie četné, obecně svým plošným rozsahem nebývají (v porovnání s přirozenými zdroji) příliš významné.

### **2.2.3 Antropogenní zdroje arsenu**

Nejvýznamnějším antropogenním zdrojem As je těžba a zpracování nerostných surovin. Vstup As do životního prostředí může také spojen s aktivitami v: zemědělství arsen je složkou některých herbicidů (například MSMA-methylarsonát sodný, DSMA-methylarsonát disodný, dimethylarsinová kyselina); ve formě  $H_3AsO_4$  se využívá pro vysoušení bavlníkových lusků a konzervaci dřeva; roxarsonem se předchází nákaze kokcidiózou u hospodářských zvířat. Dalším zdrojem arsenu je jeho průmyslové využití. Oxid arsenitý se používá k odbarvování lahvového skla, některé sloučeniny arsenu se využívají při výrobě organických barviv. Elementární arsen bývá přidáván do slitin s olovem a v menší míře do slitin s mědí (Cotton a Wilkinson, 1988; Oremland a Stolz, 2003; Pertold, 1998).

I když zvýšené koncentrace arsenu v půdě mohou být důsledkem antropogenní činnosti, v celosvětovém měřítku je kontaminace zvodní a půd způsobena převážně přírodními zdroji.

## **2.3 Arsen ve vodě**

### **2.3.1 Výskyt As ve vodách**

Obsah As v přírodních vodách je velmi variabilní veličinou, což je dáno zejména silnou závislostí na interakci vody s horninovým materiálem. Nejnížší koncentrace bývají v čerstvých vodách. Ve vodních tocích jsou nejběžnější hodnoty 0,1-0,8  $\mu\text{g/L}$ , koncentrace však může dosáhnout až 2  $\text{mg/L}$  (Smedley a Kinniburgh, 2002). Jezerní voda je ve většině případů arsenem stejně chudá jako voda z řek, obecně nepřesahuje hodnoty 1  $\mu\text{g/L}$ . Obsah As mořských vod se pohybuje kolem hodnoty 1,5  $\mu\text{g/L}$  (Smedley a Kinniburgh, 2002). Čerstvé vody jsou náchylné na změny fyzikálních podmínek a aktivitu mikroorganismů, na což reagují sezónními variacemi v obsahu As případně stratifikací vody.

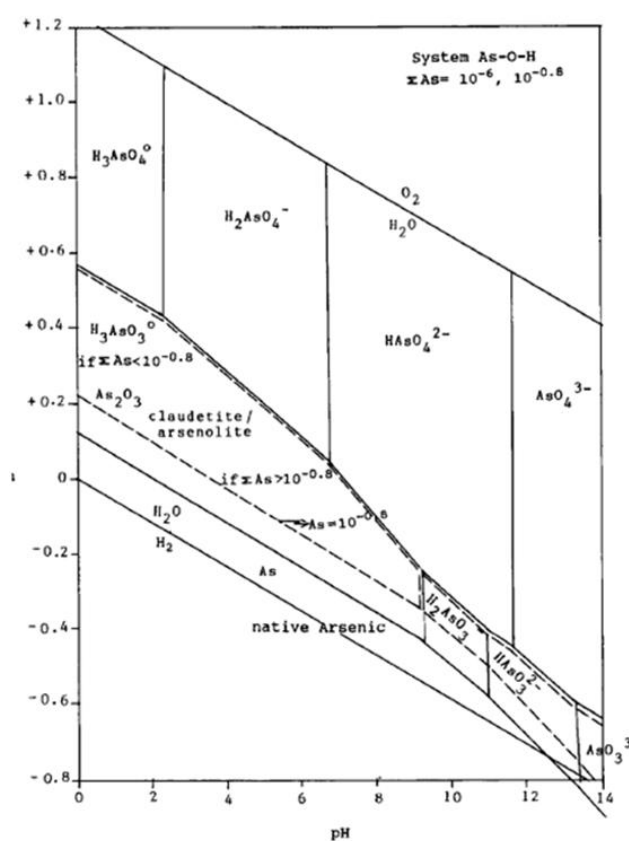
V podzemních vodách bývají koncentrace obvykle vyšší, než ve vodě povrchové, ve většině oblastí však nepřesahují hodnotu 10  $\mu\text{g/L}$ . Množství arsenu udávané pro podzemní vody bývá v rozsahu od 0,5 do 5000  $\mu\text{g/L}$  (Smedley a Kinniburgh, 2002); extrémní hodnoty se vyskytují jak v oxidačním, tak v redukčním prostředí.

Podle Smedley a Kinniburgh (2002) jsou arsenem bohaté zejména rozsáhlé zvodně typické pro geologicky mladé sedimenty plochého reliéfu s klidným vodním režimem (pomalým tokem). Tyto oblasti jsou buď uzavřené plochy vyskytující se v semiaridních a aridních oblastech, nebo zvodně aluvií charakteristické redukčním prostředím.

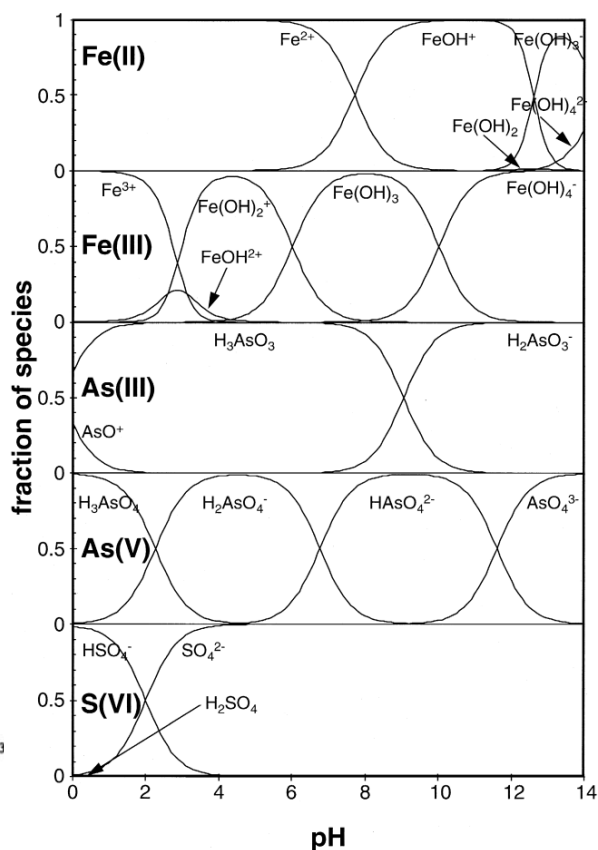
Dalším charakteristickým prostředím s vysokými koncentracemi As bývají zvodně v geotermálně aktivních zónách či místa, kde dochází či docházelo k oxidaci sulfidických minerálů. Právě do poslední kategorie spadají kontaminované vody důlních děl, která najdeme po celém světě (Bednar a kol. 2005; Williams, 2001).

### 2.3.2 Formy arsenu ve vodě

Kvantitativně ve vodě převažuje arsen vázaný v anorganických sloučeninách, v menší míře se však mohou vyskytovat i organosloučeniny. Ty jsou buď produktem metabolismu bakterií, nebo pocházejí z antropogenních zdrojů (Oremland, 2003). Arsen se ve vodě vyskytuje téměř výhradně v oxidačních stavech 3 a 5. Ty jsou zastoupeny slabými kyselinami  $\text{H}_3\text{As}^{3+}\text{O}_3$ , resp.  $\text{H}_3\text{As}^{5+}\text{O}_4$ , a jejich disociovanými stavy (oxoanionty). Stabilita jednotlivých forem arsenu je závislá na fyzikálních parametrech vody pH a Eh (Giles a kol., 2011).



Obr. 1: Eh-pH diagram systému As-O-H, Převzato z Welham a kol., 2000



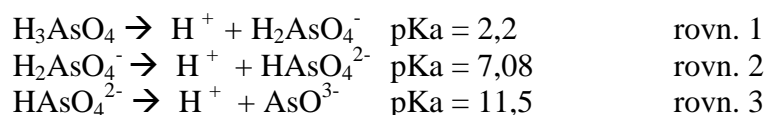
Obr. 2: Distribuční diagram Fe, As a S specií v závislosti na pH; Převzato z Welham a kol., 2000

Nejstabilnější formy pro jednotlivé kombinace Eh-pH podmínek se graficky znázorňují pomocí Eh-pH diagramů. Eh-pH diagramy pro těžké kovy bývají konstruovány pro jednotlivé systémy na základě rovnic rovnováhy pro celkové složení vody (Vink, 1996). Eh-pH diagram pro nejjednodušší systém arsenu (As-O-H) je na Obr. 1. V následujících odstavcích je diskutován význam pH a Eh podmínek pro stabilitu jednotlivých forem As v prostředí.

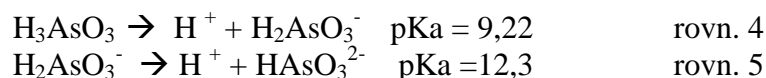
### *Vliv hodnot pH*

Jak již bylo uvedeno, ve vodě se arsen vyskytuje ve formě kyselin  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  a  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ . Tyto kyseliny při určité hodnotě pH disociují a tvoří oxyanionty. Tato přechodná hodnota pH, při které je poměr disociované a nedisociované formy kyseliny 1:1, se nazývá disociační konstanta (pKa). Disociace obou kyselin je uvedena v následujících rovnicích (podle Lizama a kol., 2011):

#### *Disociace $\text{H}_3\text{AsO}_4$ :*



#### *Disociace $\text{H}_3\text{AsO}_3$ :*



Mimo tyto hodnoty převládá v systému vždy jeden disociační stupeň pro každou z kyselin. Pro jednotlivé disociační stavy tedy můžeme určit interval hodnot pH, ve kterém jsou nejstabilnější formou. V tomto rozmezí pH podmínek za předpokladu termodynamické rovnováhy daná forma nad dalšími disociačními stavy kyseliny převládá, viz Obr. 2.

Na základě uvedených hodnot pKa můžeme odvodit, že za běžných pH hodnot oxické vody (tj. do pH 8) je přítomen pětimocný As v disociovaném stavu. To je poznatek důležitý pro aplikaci dekontaminačních metod, které pro účinnost vyžadují disociovanou formu arsenu. Této problematice se nadále věnuje kapitola 3.1.

### *Vliv hodnot Eh*

Vliv Eh je z diagramu systému As-O-H zřejmý. Trojmocný arsen je stabilní za redukčních (anaerobních) podmínek, pětimocný arsen za podmínek oxidačních, tj. za přístupu vzduchu (O`Day, 2006). Převažující formou As v povrchových vodách a zemních rostlinách je arseničný iont, ačkoli i v oxických prostředích půd se může v malé míře vyskytovat arsen trojmocný. Citlivost obou redoxních forem As na změny redoxního potenciálu je třeba zdůraznit, neboť arsen odlišuje od ostatních těžkých (polo)kovů a prvků vyskytujících se ve

vodě jako oxyanionty<sup>1</sup> (např. Cr, U, Se) a předurčuje ho ke zvýšené mobilitě za pH podmínek typických pro redukční prostředí podzemních vod (6,5-8,5). Oba anionty se při změně Eh podmínek prostředí ochotně transformují na stabilnější formy, tudíž se většinou nacházejí společně. Smedley a Kinniburgh (2002) uvádějí, že podle propočtů termodynamické rovnováhy by pětimocný arsen měl svojí koncentrací převyšovat As(III) ve všech typech přírodních vod s výjimkou silně redukčního prostředí (například podzemní vody kde dochází k redukci síranu), kde převládá jeho trojmocná specie.

Při popisu důlních vod je třeba používat složitějších Eh-pH diagramů, které berou v úvahu další majoritní prvky geochemického systému. V závislosti na chemismu lokality je vhodné užít diagram systému As-O-H-S, As-O-H-S-Fe, As-O-H-S-Fe-Mn atd.

### **2.3.3 Distribuce arsenu ve vodě**

Při distribuci As v životním prostředí hrají hlavní roli následující faktory: zdroj kontaminace As, mobilita a míra transportu.

Zdroj arsenu se liší nejenom původem (přirozený/antropogenní), ale i svým rozsahem. Obecně lze říci, že přirozené zdroje arsenu, např. sedimentární pánve a geotermálně aktivní zóny, bývají rozlehlejší (Smedley a Kinniburgh, 2002). Naproti tomu kontaminace způsobena důlní činností bývá spíše bodového či lokálního charakteru (Bowell a Crow, v tisku; Cornell a Schwertmann, 1996).

S charakterem zdroje kontaminace úzce souvisí způsob, jakým se kontaminant do vodného prostředí uvolní. Pro uvedený příklad sedimentární pánve bude příznačná desorpce As z oxidů, či jejich rozpouštění vlivem mikrobiální redukce (Oremland, 2003). Z rudních zón se arsen uvolňuje hlavně oxidací sulfidů (Jennings, 2008, Williams, 2001).

Posledním faktorem je transport. Ten je závislý jak na hydrogeologických podmínkách, tak na mineralogicko-geochemickém charakteru okolního prostředí, které může být příčinou opětovného navázání As do sekundárně vznikajících minerálů inkorporací do struktury (Drahota a Filippi, 2009) či vazbou na povrchy adsorpcí (Lin a Puls, 2000).

---

<sup>1</sup> Většina toxických kovů (Pb, Cu, Ni, Cd, Co, Zn,...) se ve vodě vyskytují jako kationty, které mají s rostoucím pH prostředí tendenci přecházet do pevné fáze, což limituje jejich obsah ve vodě. Naproti tomu prvky vstupující do oxyaniontů se vyskytují i za vyššího pH v roztoku, jsou tedy v těchto podmínkách často hlavními stopovými kontaminanty vody (Smedley a Kinniburgh, 2002)

### 2.3.4 Arsen v kyselých důlních vodách

Arsen se v důlních vodách vyskytuje v důsledku uvolňování z mineralizované zóny ložiska nebo z důlního odpadu. Jak již bylo uvedeno, As je asociován s výskytem Au a jiných kovů, neboť je spojuje jejich geneze (Bernard a Pouba, 1986, Holub a kol., 1982) Například výskyt arsenu související s rudami zlata se vysvětluje podobnou rozpustností arsenu a zlata v hydrotermálních fluidech. Vlivem velké afinity k síře se arsen váže hlavně do arsenopyritu a pyritu. Jejich zvětrávání na ložisku či v důlních odpadech může vést ke vzniku kyselých důlních vod, které jsou pak často charakteristické zvýšenými koncentracemi arsenu (Williams, 2001). To je typické např. pro důlní vody sulfidických rud Au, Co-Au, Pb-Zn a vzácněji uranových rud.

#### *Kyselé důlní vody*

Kysele důlní vody jsou častým průvodním jevem těžební činnosti a jejich pozůstatků. I když nebývají charakteristické pro jediný typ ložisek (nejčastěji jsou to však ložiska kovů, např. Au, Pb-Zn, Sn či uhlí s vysokým obsahem sulfidů), jejich společným znakem je nízké pH a vysoký obsah železa, hliníku, manganu a těžkých kovů (Johnson, 2005). Hodnoty pH důlních vod bývá nejčastěji v rozsahu 1 až 4, některé lokality však vykazují i pH v negativních hodnotách (nejnižší pH dosahuje hodnoty -3,6 a bylo naměřeno v Iron Mountains, Kalifornie (Nordstrom a kol., 2000). Vody bývají charakteristicky zabarveny oranžovou až žlutooranžovou barvou naznačující vysoký obsah železa. Kromě rozpuštěných kovů bývá pro AMD příznačný vysoký obsah arsenu uvolněného ze zvětralých sulfidů. Obsah As bývá značný, nejvyšší hodnoty koncentrace bývají uváděny pro Richmond Mine v Iron Mountains, Kalifornie - 340 mg/L podle (Nordstrom a kol., 2000). Nově byla nejvyšší koncentrace rozpuštěného arsenu v AMD zaznamenána v dole Svornost v rudním revíru Jáchymov. Koncentrace As zde dosahují 136 g/L (Majzlan a kol., 2014).

Podle (Akcil a Koldas, 2006; Williams, 2001) a k faktorům klíčovým pro vznik AMD patří:

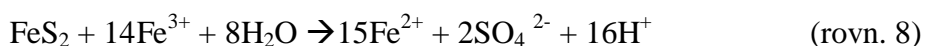
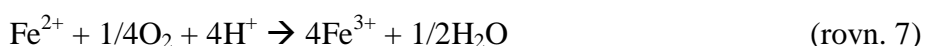
- pH
- teplota
- obsah kyslíku rozpuštěné ve vodě (v případě saturace nižší než 100% také obsah kyslíku v plynné fázi)
- míra saturace vodou
- koncentrace železitých iontů
- velikost povrchu sulfidů kovů vystavených zvětrávání

- množství energie potřebné k iniciaci vzniku kyseliny
- aktivita bakterií
- v případě ložisek obklopených bazickými horninami (karbonáty, aluminosilikáty, hydratované oxidy) míra jejich rozpuštění a následný neutralizační účinek na vznik AMD

### *Zvětrávání pyritu a vznik sekundárních oxidů železa*

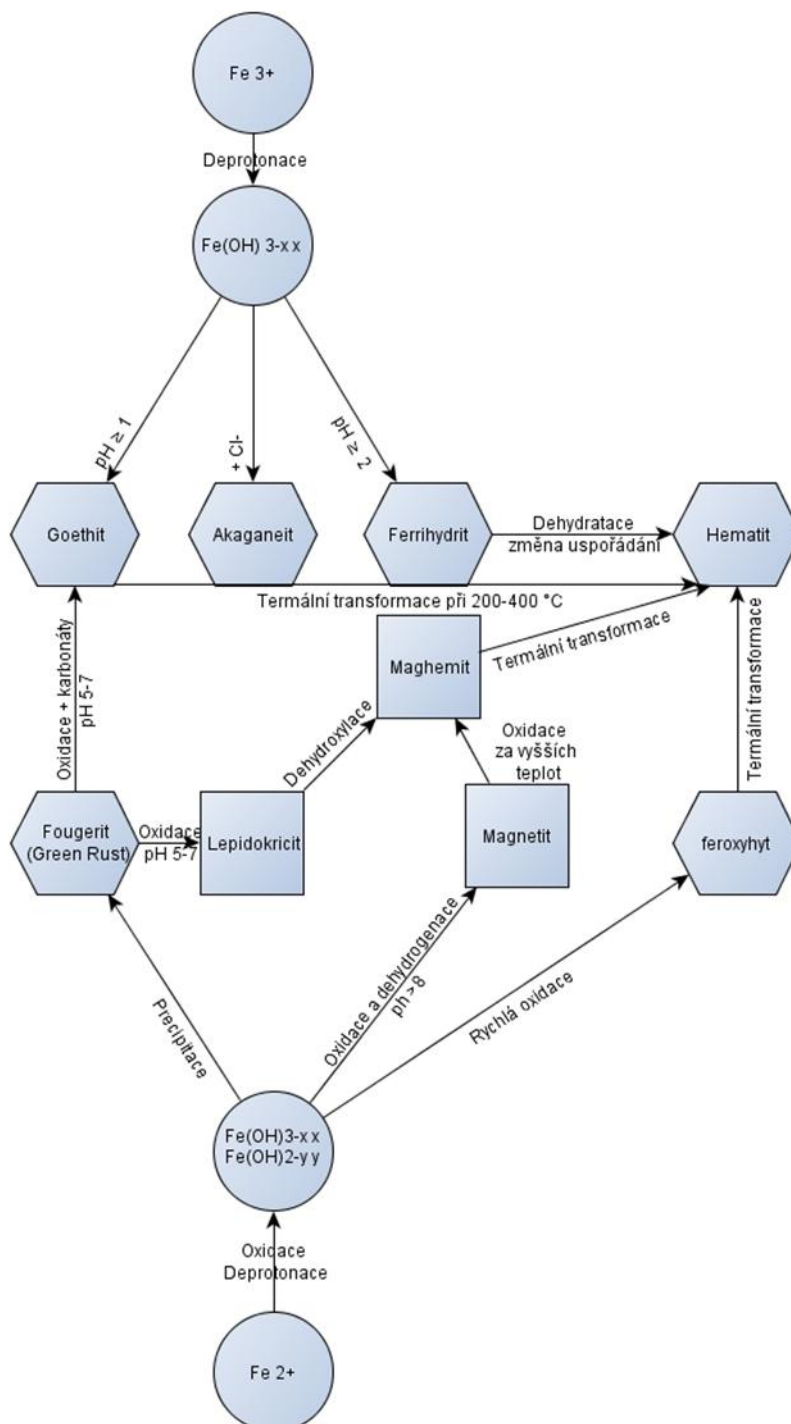
Mechanismem vzniku kyselých důlních vod je zvětrávání pyritu, případně dalších sulfidických minerálů s obsahem Fe, např. pyrhotinu a markazitu. K oxidaci, tedy zvětrávání, dochází výhradně v případě, kdy je pyrit vystavený vodnému prostředí a vzdušnému kyslíku, který do reakce vystupuje jako oxidační činidlo. Proces oxidace pyritu je přirozeným procesem geochemického cyklu Fe, v oblastech zasažených těžbou však obvykle dochází ke zvětrávání v mnohem větší míře, protože je podmínkám příznivým reakci exponována větší plocha horninového materiálu obnažená během těžby. Tento materiál navíc obsahuje vyšší obsah sulfidický minerálů, než je v kontinentální kůře běžné. Lze tedy konstatovat, že vznik AMD je funkcí plochy povrchu materiálu vystaveného zvětrávání, jeho mineralogického složení (resp. obecně geologických podmínek) a hydrologických podmínek (Akcil a Koldas, 2006; Jennings a kol., Johnson, 2005; Williams, 2001).

Následující idealizované rovnice popisují vznik AMD vlivem zvětrávání pyritu.



Ke zvětrávání pyritu dochází ve vlhkém či vodném prostředí za přítomnosti oxidačního činidla, které v první reakci zastupuje vzdušný kyslík či kyslík rozpuštěný ve vodě. Produkty reakce se nadále vyskytují ve vodě v iontové formě a železnatý kation ochotně vstupuje do redoxní reakce, kde se jako akceptor elektronu opět uplatní ve vodě rozpuštěný kyslík (rovnice 7). Tato reakce v abiotických podmínkách probíhá pomalu, za přítomnosti některých acidofilních bakterií, například *Acidithiobacillus ferrooxidans* či *Thiobacillus ferrooxidans* bývá však značně urychlena (Akcil a Koldas, 2006; Jennings a kol., 2008). Vzniklý železitý kation může vstupovat do dvou reakcí: buď působí jako oxidační činidlo při rozpouštění

pyritu (rovn. 9) nebo se hydrolytickou reakcí sráží do žlutooranžové pevné fáze oxyhydroxidu Fe, která se často vyskytuje v koloidních částicích.



Obr. 3: Schéma vzniku oxyhydroxidů a oxidů železa, podle Cornell and Schwertmann, 1996

Produktem hydrolyzy může být celá řada oxidů, hydroxidů a hydroxosíranů železa (například goethit, lepidokrokit, akaganeit či hematit, viz Tab. 2) nebo jejich směsi. Způsob vzniku



těchto fází železa je naznačen na Obr. 3. Kinetika srážení oxidů železa se pohybuje řádově v minutách až rocích, je však závislá na fyzikálních podmínkách prostředí (Cornell a Schwertmann, 1996).

Tab. 2: Oxidy a oxyhydroxidy železa, podle Cornell a Schwertmann, 1996

<i>oxyhydroxidy Fe</i>		<i>oxidy Fe</i>	
<b>název</b>	<b>Vzorec</b>	<b>název</b>	<b>vzorec</b>
<i>goethit</i>	$\alpha$ -FeOOH	<i>hematit</i>	$\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>lepidokrokit</i>	$\gamma$ -FeOOH	<i>magnetit</i>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>
<i>akaganeit</i>	$\beta$ -FeOOH	<i>maghemit</i>	$\gamma$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
<i>schwertmannit</i>	Fe <sub>8</sub> O <sub>8</sub> (OH) <sub>6</sub> (SO <sub>4</sub> ) $\times$ H <sub>2</sub> O	<i>wüstit</i>	FeO
<i>feroxyhyt</i>	$\delta'$ -FeOOH		
<i>ferrihydrit</i>	Fe <sub>5</sub> HO <sub>8</sub> $\times$ 4H <sub>2</sub> O		

### 3 Metody odstraňování arsenu z vody

Metod pro odstraňování arsenu z vody byla vyvinuta celá řada. Podle principu je lze rozdělit do devíti skupin: oxidačně-redukční procesy, precipitace (srážení) a koprecipitace, filtrace, adsorpce, elektrolyza a cementace, iontová výměna, membránová separace a biologické procesy; poslední skupinu tvoří ostatní dekontaminační postupy, nezařaditelné dle principu do předchozích kategorií.

#### 3.1 Oxidace

V kyselé důlní vodě je As velmi často přítomen v oxidačním stavu +3. Většina dekontaminačních metod je však mnohem účinnější při odstraňování pětimocného arsenu. To je dáno odlišným chováním As(V) a As(III) za stejných hodnot pH. Trojmocný As se za běžných hodnot pH vyskytuje jako nenabitá elektroneutrální specie H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>. Záporně nabitě oxyanionty As(III) převažují ve vodách s hodnotou pH vyšší než 9 (H<sub>2</sub>AsO<sub>3</sub><sup>-</sup>), resp 11 (HAsO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) a 13,5 (AsO<sub>3</sub><sup>3-</sup>). Narozdíl od As(III) se oxyanionty As(V), tj. H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup> či HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, vyskytují v širším intervalu hodnot pH, čehož lze vzhledem k náboji využít pro iontovou výměnu, srážení či sorpci (Lizama, 2011). To je důvod proč samotnému odstranění As z vody předchází obvykle proces oxidace As(III) na As(V).

K tomu to účelu se používají různá oxidační činidla, z nichž k nejběžnějším patří kyslík, ozon, chlor, kyselina manganistá a její deriváty, peroxid vodíku nebo chlornany (Ahmed, 2001). Využit lze také Fentovo činidlo ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ). V následujících odstavcích jsou diskutovány výhody a nevýhody použití jednotlivých oxidačních činidel.

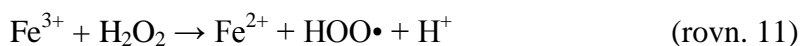
### 3.1.1 Oxidace pomocí kyslíku

Oxidace As(III) pomocí  $\text{O}_2$  je pomalým procesem. Literatura udává dobu oxidace vzdušným kyslíkem řádově ve dnech až týdnech (Ahmed, 2001). V případě důlních vod je důležité zdůraznit, že oxidaci mohou zároveň masivně podstupovat další prvky. Například železo podléhá oxidaci kyslíkem mnohem snáze a rychleji než arsen což vyplývá z hodnot standardního oxidačního potenciálu obou prvků. Proto lze předpokládat, že při oxidaci důlní vody dojde nejprve k oxidaci Fe(II), jejichž obsah obvykle několikanásobně převyšuje koncentraci As, a teprve potom se bude oxidovat arsen. Tuto skutečnost je třeba brát v úvahu při určování množství oxidačního činidla. Z praktického hlediska je navíc vhodné použít oxidační činidla, která zvýší kinetickou rychlost reakce. Například oxidace ozonem je mnohem rychlejší a probíhá řádově v desítkách minut. Z důvodu energetické náročnosti a tedy i vyšší ceny je však tato metoda v mnoha provozech nevhodná. Poměrně dobrým oxidačním činidlem je  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Podle Dong a kol.(2011) dojde k oxidaci 50 % z původního obsahu 40 mg/L AsIII během 10 minut, pokud je poměr As k činidlu 1:1. S nadbytkem činidla roste efektivita reakce, při poměru trojmocného As vůči peroxidu 1:4 je do 10 minut oxidovaný všechn arsen. Nevýhodou použití peroxidu vodíku je účinnost pouze za vysokých pH hodnot, neboť oxidace probíhá jen u disociovaných forem As(III).

### 3.1.2 Oxidace pomocí železa

Často se využívá oxidace arsenu v přítomnosti Fe(II). Železo v tomto případě však nevstupuje do reakce jako oxidační činidlo, nýbrž katalyzuje oxidaci pomocí peroxidu vodíku či kyslíku. Železo samo je během reakce oxidováno, (rovn. 10) a vzniklý radikál katalyzuje další oxidaci As nebo Fe (rovn.11). Se spotřebováváním výchozích látek vznikají hydroxidy FeIII, které posléze slouží jako sorbent pro navázání arsenu (Giles a kol., 2001). V případě použití Fentonova činidla dosahuje činidlo nejvyšší efektivity při poměru  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  v intervalu 2 až 3. Možnou modifikací reakce je použití elektroneutrálního Fe, které se nejprve oxiduje na Fe(II) a následně katalyzuje oxidaci arsenu.





Šestimocné železo je slibným činidlem pro oxidaci arsenu hlavně z hlediska rychlosti reakce. Podle Sharma a kol. (2007) je v porovnání s dalšími činidly užívanými pro oxidaci As(III)-ozonem, chloraminem, peroxidem vodíku a chlornany- nejrychlejším oxidačním činidlem v kyselém prostředí.

V případě oxidace in situ je oxidační činidlo vháněno přímo do horninového prostředí. ze kterého se voda následně čerpá. Arsen se následně sráží ve formě As(V).

Další techniky oxidace, jako například pasivní sedimentace či solární oxidace jsou vhodné spíše pro použití v mnohem menším rozsahu, než při dekontaminaci AMD. Tyto finančně nenáročné metody jsou doporučovány zejména pro dekontaminaci vody užívané pro osobní účely v rozvojových zemích. Podle Ahmeda (2001) navíc nejde o příliš efektivní metody: Pro pasivní sedimentaci většina studií ukázala snížení obsahu As ve vodě maximálně o 25%; solární oxidací bylo většinou docíleno snížení as o 1/3 (Ahmed, 2001). Oblíbenou metodou hojně užívanou v rozvojových zemích pro odstraňování As z vody, užívanou hlavně ve venkovských sídlech, je pasivní sedimentace. Pasivní sedimentace je založená na oxidaci arsenu během uskladňování vody. Metoda je závislá na celkovém chemismu vody, respektive na srážení železa ve vodě (Ahmed, 2001).

### **3.2 Srážecí metody**

Srážecí metody převádí rozpuštěný kontaminant do pevné fáze. Účinnost odstraňování arsenu pomocí srážecích metod z vody závislí na několika faktorech. Kromě typu a množství přidávaného koagulantu, závisí také na rychlosti jeho míšení s kontaminovanou vodou a na kvalitě vody. Rozhodující je pH vody, koncentrace arsenu a jeho mocenství a koncentraci dalších rozpuštěných složek. Produkt srážení může být v následujících krocích oddělen od roztoku sedimentací a/nebo filtračními metodami (Lizama, 2011).

Podle původní formy rozpuštěného kontaminantu a způsobu vzniku pevné fáze lze rozlišit několik druhů srážecích reakcí. Jsou to precipitace, koprecipitace, koagulace, flokulace.

Jako precipitace či srážení bývá označován chemický děj, během něhož ionty rozpuštěné v roztoku vytvoří pevnou nerozpustnou látku. Koagulace je proces, během něhož se již sražený kontaminant shlukuje do větších částic. Charakteristickým je pro ni postupný růst „vloček“ pevné fáze. Pod termín koagulace bývá často zahrnována i flokulace, která však

vyjadřuje spojování vložek kontaminantů do větších agregátů, které posléze snadněji sedimentují. Termín koprecipitace označuje srážecí reakci, během které kontaminant vytvoří nerozpustnou látku (komplex) s přidanou chemikálií- koagulantem (Clifford, 2014; Murcott a Adams, 2014).

Pro odstraňování arsenu z vody se nejčastěji využívá srážení za přítomnosti hliníku či železa. Výsledkem těchto reakcí bývají relativně nerozpustné arseničnany  $\text{Al}(\text{AsO}_4)$  či  $\text{Fe}(\text{AsO}_4)$ .

### **3.3 Adsorpce**

Adsorpce je jedním z nejpoužívanějších mechanismů pro odstraňování arsenu z vody. Podstatou technologií využívajících adsorpci je vázání kontaminantu na povrch porézního materiálu. To může být zprostředkováno buď působením fyzikálních, nebo chemických sil. Hlavním rozdílem mezi adsorpcí způsobenou fyzikálními silami a chemickou vazbou je potřeba dodání rozdílného množství energie pro interakci kontaminantu a adsorbentu a tedy i rozdílná síla výsledné „vazby“ (Clifford, 2014). Při fyzikální adsorpci je látka vázaná k povrchu fáze van der Waalsovými silami. Oproti chemické vazbě jsou to slabší interakce, které však nejsou specifické a na sorbent může být navázána více než jedna vrstva adsorbátu. Chemická adsorpce, nebo-li chemisorpce, je zprostředkována elektronovými vazbami. Ty jsou specifické a poměrně silné. Adsorpční kapacita chemisorpce je však menší než v případě fyzikální adsorpce, neboť se pomocí ní může navázat pouze jedna vrstva adsorbátu (Pitter, 2009). Třetí možnou interakcí, která způsobí přilnutí adsorbátu na pevnou fázi, je elektrostatická adsorpce, při které se uplatňují coulombovské síly (Pitter, 2009). Pod metodu adsorpce bývá někdy členěna i metoda iontové výměny.

Vlastnostmi dobrého sorbentu arsenu je vysoká adsorpční kapacita a nízká míra zpětné desorpce při dalším styku s vodou (Mohapatra a kol., 2007). Na efektivitu adsorpce arsenu na sorbent může mít vliv řada faktorů. Kromě typu interakce, kterou je adsorpce zprostředkována, je dalším rozhodujícím faktorem velikost povrchu adsorbantu. Tomu je přímo úměrná kapacita vazebných míst a tedy i potenciálně množství navázaného kontaminantu (Cornell a Schwertmann, 1996). Této tradičně přijímané tezi však neodpovídají výsledky laboratorních měření adsorpce arsenu na oxyhydroxidy Fe a funkcionalizované jíly. V těchto případech nebylo množství odstraněného arsenu přímo úměrné ploše sorbentu (Lenoble a kol., 2002), a tudíž velikost aktivní plochy sorbentu nebyla hlavním faktorem kontrolující sorpci. Velký vliv na účinnost adsorpce má také samotný sorbát, resp. speciace a koncentrace arsenu v roztoku, ze kterého přechází arsen na pevnou fázi a pH a teplota

prostředí. Posledním faktorem, který ovlivňuje účinnost adsorpce As, může být kompetitivní adsorpce. O obsazení vazebných míst většinou usiluje více než jeden druh iontu, čímž dochází ke konkurenci.

Pro odstraňování arsenu z vody byla vyvinuta celá řada syntetických sorbentů, většinou vycházející z chitosanu (Wei a kol., 2011); využívány bývají však i materiály přirozeně se vyskytující v životním prostředí. Celá řada studií se zabývá například sorpcí na jílové minerály, hydroxidy železa či zeolity (Murcott a Adams, 2014).

Adsorpční materiály nejčastěji zmiňované v souvislosti s odstraňování As jsou:

- (a) jílové minerály (kaolinit, montmorillonit, illit, bentonit)
- (b) oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy železa a hliníku
- (c) aktivovaný uhlík (GAC), ZVI, zirkonium, aktivovaný hliník (AA)
- (d)  $MnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $SiO_2$
- (e) bauxit, živec, zeolity
- (f) celulóza
- (g) syntetické adsorpční látky- polymerové adsorbanty atd.

### 3.3.1 Adsorpce arsenu na oxyhydroxidy železa

#### *Adsorpce arsenu na ferrihydrit*

Ferrihydrit je podle (Giles a kol., 2011) jedním z nejstudovanějších adsorbentů pro odstraňování arsenu. Cornell a Schwertmann (1996) udávají povrch ferrihydritu v rozmezí 100 až  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . V literatuře můžeme najít rozdílné vzorce minerálu, například  $(Fe^{3+}O_3 \cdot 0.5(H_2O))$  dle Raven a kol. (2005) či  $Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$  (Cornell a Schwertmann, 1996). V následujících odstavcích je diskutována efektivita adsorpce As v závislosti na původu ferrihydritu, pH prostředí a rozdíly v adsorpci As(V) a As(III).

Pro adsorpci arsenu se ferrihydrit využívá buď jako předem syntetizovaný sorbent, nebo vzniká přímo v systému, ze kterého odstraňuje arsen (viz kapitola 5). Jia a Demopoulos (2005) zkoumali účinnost odstraňování arsenu adsorpcí na ferrihydrit vzniklý oběma způsoby. Uvádí, že za všech hodnot pH a poměrů Fe/As dosahuje vyšší efektivity použití in situ vznikajícího ferrihydritu. Největší rozdíl v efektivitě se podle něj projevuje při použití nízkého poměru

Fe/As. Úplného odstranění arsenu je bez ohledu na původ ferrihydritu dosaženo až při poměru Fe/As=8.

Vlivem koncentrace arsenu a hodnot pH na adsorpci As(III) a As(V) se zabývali Jain a kol., (1999) a Raven a kol., (1998). Při nízkém pH či nízké koncentraci As se sorboval rychleji As(V), naopak při vyšším pH došlo k rychlé sorpci As(III). Obě formy arsenu mají k ferrihydritu silou afinitu, za vysokých hodnot pH či vysoké koncentrace As je však As(III) vázán mnohem pevněji než As(V) a dochází u něj tedy k mnohem menší desorpci. Podle Jain a kol. (1999) dochází v závislosti na pH prostředí a koncentraci arsenu k rozdílné adsorpci As(III) a As(V).

#### *Adsorpce arsenu na fougérit, goethit a lepidokrokit*

Jako fougérit (GR) se označují hydroxidy železa obecně vyjádřené vzorcem  $[\text{Fe}_{(1-x)}^{\text{II}}\text{Fe}_x^{\text{III}}(\text{OH})_2]^{x+} \cdot \left[ \left( \frac{x}{n} \right) \text{A}^{n-} \right] \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , (kde  $x = \frac{\text{Fe}^{\text{III}}}{\text{Fe}_{\text{celk}}}$ ,  $\text{A}^{n-}$  jsou mezivrstevné anionty o náboji  $n$ , a  $m$  značí množství vázané vody v molech, studované fáze mívají poměr Fe(II)/Fe(III) mezi 1 až 3), které se formují do vrstevnaté struktury. Ta má vlivem iontů  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  kationtový charakter, který má tendenci vyrovnávat včleňováním aniontů, jak anorganického ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  a další), tak organického původu.

Nejvíce prozkoumanou skupinou GR je forma obsahující včleněné anionty  $\text{SO}_4^{2-}$ , obvykle označovaná jako GR- $\text{SO}_4$ . Ta je součástí některých geoenvironmentálních systémů- například vzniká jako součást koroze oceli vystavené působení mořské vody bohaté sulfáty. Dalším typickým prostředím, kde GR- $\text{SO}_4$  vzniká, je rozhraní oxického a anoxického prostředí v hydromorfních zeminách (Ahmed a kol., 2010; Bednář a kol., 2005; Doušová a Koloušek, 2005; Randall a kol., 2000; Smedley & Kinniburgh, 2002).

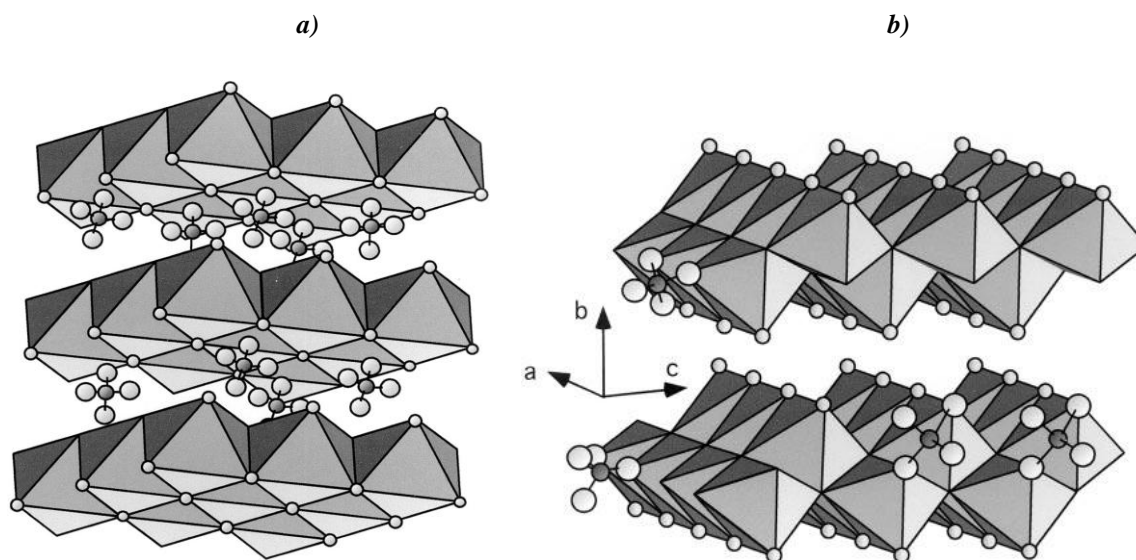
Fougérity jsou nestabilní fáze vznikající jako meziprodukt při tvorbě stabilnějších oxyhydroxidů železa. Těmi jsou například lepidokrokit a goethit, které při odlišných podmínkách prostředí vznikají z fougéritů oxidací (viz kapitola 2.4.3).

Fougérity disponují velkým povrchem, na který můžou adsorbovat nejrůznější kontaminanty, například Cr, Se či As. Podle Randall a kol. (2001) se oxyanionty arsenu vážou na částice GR- $\text{SO}_4$  jako povrchové komplexy (Obr. 4) místo výměny za sulfátové skupiny. Zároveň uvádí, že na rozdíl od jiných kontaminantů, jako je například Se(VI), nedochází u navázaných arseničných aniontů k redukci na anionty arsenité. Tomu odpovídá i studie autorů Lin a Puls

(2003), podle nichž u částic arsenu adsorbovaných na hydroxidy železa dochází převážně k oxidaci (65-80% As(III) bylo oxidováno na As(V)) než k redukci (méně než 5% As(III) bylo redukováno na As(V)). Navzdory tomu že mají oxyanionty As(V) větší afinitu k fougéritu než oxyanionty As(III), zůstává arsen i po oxidaci na lepidokrokít součástí povrchových komplexů.

Lin a Puls (2003) porovnávali schopnost fougéritu, goethitu a lepidokrokítu adsorbovat arseničné a arsenité anionty a míru jejich následné desorpce. Všechny tři zkoumané hydroxidy železa sorbují As(V) až do jejich vyčerpání z roztoku (resp. v množství 99% pro GR a goethit a 97% pro lepidokrokít). Při zpětné desorpci dochází k uvolňování navázaných aniontů As(V) v množství 6,7%, 7% a 15,3% pro GR, goethit a lepidokrokít. Při adsorpci arsenitého aniontu naváhou struktury GR, goethitu a lepidokrokítu 15,8%, 21,5% a 30,9% As(III) přítomného v iniciálním roztoku a při zpětné desorpci uvolňují As(III) v množství 7,3%, 5,7% a 5,6%. Z uvedeného vyplývá, že všechny tři minerály jsou dobrými sorbenty arsenu, a to především v jeho pětimocné formě. Podle závěrů (Lin a Puls (2000 a 2003) jsou hydroxidy železa mnohem lepší sorbenty arsenu, než jílové minerály, neboť adsorbují arsen v množství o 2 až 3 řády větším, než je tomu u jílu. Lin a Puls (2003) ve své práci uvádí, že běžná adsorpce arsenu na hydroxidy železa dosahuje obvykle 75 mg/g pro adsorpci As(V) a 10-20 mg/g pro adsorpci As(III).

Fougérit dlouhodobě vystavený za anoxických podmínek vysoké koncentraci arsenu přechází v parasymphesit. Podle Lin a Puls (2003) naváže fougérit při přeměně na parasymphesit 95% arsenu z vody.



**Obr. 4: Komplexy oxyaniontů adsorbovaných na fougérit (a) a lepidokrokít (b), převzato z Randal a kol., 2000**

### 3.3.2 Adsorpce arsenu na jílové minerály

Jíly jsou hojně užívaným sorpčním materiálem pro odstraňování bakterií, organických polutantů a těžkých kovů z vody (Lenoble a kol., 2002). Z části je to dáno tím, že jsou lehce dostupným materiálem (hojně se vyskytují jak ve vodném tak v suchozemském prostředí) a z části tím, že poskytují velkou plochu povrchu vhodného k navázání arsenu a ochotně vážou jak ionty, tak nenabitě částice (Mohan a Pittman, 2007).

Vliv pH na adsorpci As je znám z celé řady prací. Mohan a Pittman (2007) uvádí, že adsorpčního maxima pro As(V) o vysoké koncentraci v iniciačním roztoku dosáhneme za pH 5 pro kaolinit, 6 pro montmorillonit a 6,5 pro illit Mohapatra a kol. (2007) dosáhli nejvyšší adsorpce arsenu na uvedené jílové minerály při pH 5. Lenoble a kol. (2002), kteří zkoumali vliv pH na adsorpci As funkcionalizovanými jíly, dochází v kyselém prostředí při pH 3-5 k úplné adsorpci arsenu bez ohledu na speciaci. Při adsorpci v prostředí s přibližně neutrálním pH (6-7) se sorbuje lépe As(III). Lenoble a kol.,(2002) uvádějí, že v zásaditém prostředí (pH>10) dochází k destrukci funkcionalizovaných jíků, s čímž je spojená i desorpce navázaného arsenu.

Mohapatra a kol. (2007) zkoumali vliv teploty prostředí na sorpci arseničnanů jílovými minerály (kaolinit, montmorillonit a illit). Měření adsorpce As(V) na všech uvedených minerálech ukázalo, že s růstem teploty klesá množství navázaného As(V). Z tohoto důvodu se domnívají, že adsorpce na jílové minerály je exotermickou reakcí. Maximální adsorpční kapacita je podle Langmuirovy rovnice 0,86 mg As(V)/g kaolinitu, 0,64 mg As(V)/g montmorillonitu a 0,52 mg As(V)/g illitu. Doba potřebná pro dosažení navázání maximálního množství arsenu na jílové částice bývá řádově v hodinách. Lenoble a kol. (2002) uvádí maximální adsorpci po 4 hodinách, Mohapatra a kol. (2007) po 3 hodinách.

Nejúčinnějším jílovým sorbentem je kaolinit (Mohapatra a kol., 2007), který však kromě nejlepších adsorpčních schopností také nejochotněji uvolňuje adsorbovaný As(V) a to až do množství 22,8% navázaného As(V). Oproti tomu desorpce As(V) z montmorillonitu dosahovala maximálně 15% adsorbovaného množství. To podle Mohapatra a kol. (2007) znamená, že arsen se na kaolinit sice váže ve větším množství než je tomu u montmorillonitu, síla vazeb je u něj však podstatně menší.

Tato míra desorpce montmorillonitu je však pravděpodobně závislá také na druhu montmorillonitu. Montmorillonit funkcionalizovaný hliníkem (TixHy-Montm) je špatným



adsorpčním materiálem, protože v experimentech navázal málo rozpuštěného arsenu; vykazuje ale silnou retenční kapacitu (Lenoble a kol., 2002 a 2007). Naopak montmorillonity funkcionalizované železem ( $\text{Fe}_x(\text{OH})_y\text{-Montm}$ ) či titanem ( $\text{Ti}_x\text{Hy-Montm}$ ) ochotně desorbují arsen. Desorpce navázaného arsenu byla pro Fe-montmorillonit 95% a pro Ti-montmorillonit 40%. Navíc mají oba zkoumané montmorillonity mnohem silnější adsorpční sílu pro As(III) než As(V). Poměr navázaného arsenu v poměru As(III):As(V) byl 13:4 pro Fe-montmorillonit a 13:3 pro Ti-montmorillonit.

## 4 ODAS

Kyselá důlní vody mají značný a dlouhotrvající negativní vliv na prostředí. Za dekontaminační metody vhodné pro úpravu AMD považujeme všechny děje, během nichž dojde ke snížení obsahu železa, arsenu a dalších prvků pod požadovaný limit a zároveň ke zvýšení pH na hodnoty blízké neutrálnímu pH (Younger a kol., 2002).

Systém ODAS je nejpoužívanější aktivní metodou pro čištění kyselých důlních vod. Metoda je založena na kombinaci několika po sobě jdoucích kroků úpravy vody: O = oxidace, DA = neutralizace („dosing with alkalii“) a S = sedimentace. V závislosti na charakteru důlní vody mohou tyto kroky být různě seřazeny. Výsledná voda by měla mít přibližně neutrální pH, TSS <50 mg/L a obsah železa menší než 1 mg/L. Například velmi kyselá důlní vody bývají čištěny v pořadí kroků DA-O-S, vysoký obsah karbonátů vyžaduje preaeraci pro odstranění  $\text{CO}_2$  (O-DA-O-S) atd.

Význam jednotlivých kroků je následující:

- pomocí oxidace se převádí ionty rozpuštěné v v důlní vodě do jejich méně rozpustných forem ( $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ ;  $\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+} \rightarrow \text{As}^{5+}$ )
- přidáním alkálií se dosáhne zvýšení pH a zamezení jeho klesání při tvorbě hydroxidových částic
- sedimentací dochází k usazení suspendovaných složek (hlavně hydroxidů kovů) z vody

Oxidační krok může být realizován pomocí různých technologií, z nichž nejčastěji se využívá kaskádové a mechanické aerace. Méně často se užívá aerace chemickou a biologickou cestou či aerace pomocí liniově uspořádaných difuzérů.

Nejčastějším systémem pro oxidaci vody je technologie kaskádová. Tradičně je to skupina 3-4 za sebou řazených nádrží zakončených vertikální přetokovou hranou. Při přepadu vody přes hranu dochází k turbulenci, čechení vody a oxidaci vzdušným kyslíkem. Pomocí kaskádové aerace bývá běžně oxidováno přibližně 50 mg/L Fe(II).

Metoda mechanické aerace se vyskytuje v mnoha modifikacích, základem je však mechanické míchání důlní vody v aeračním kontejneru. Ten může být osázen provzdušňovacími elementy či doplněný podtlakový přívod důlní vody.

Pro oxidaci chemickou cestou se nejčastěji využívá 35% roztok peroxidu vodíku, který se přidává do tekoucí důlní vody v poměru 0,35 mL roztoku na 1 gram rozpuštěného Fe(II). Pro dodatečnou oxidaci zbytkového množství neoxidovaného manganu se zavádí druhá oxidace pomocí NaOCl o koncentraci 10 %. Jak již bylo zmíněno v kapitole 3.1, jako oxidační činidlo lze použít také chlor či ozon, z ekonomických důvodů se však tyto látky příliš nevyužívají.

Dekontaminační krok „neutralizace“ se pro kyselé důlní vody zavádí nejen z důvodu požadavku přibližně neutrálního pH vyčištěné vody, nýbrž i proto, že vysoké pH omezuje rozpustnost kationtů železa a je příznivým faktorem pro flokulaci hydroxidů železa. Podobný efekt má vyšší pH i na hliník, který je nerozpustný v pH rozmezí 3,5-8,5. Zvýšením pH se tedy nejen vysráží částice železa, ale zamezí se i výskytu hliníku ve vodě, který je v disociované formě velmi toxický (Younger a kol., 2002).

Pro zvýšení pH se používají většinou činidla obsahující vápňovou či sodíkovou komponentu. Vůbec nejužívanější alkálií je  $\text{Ca(OH)}_2$ . Ten se používá buď ve formě vápenného mléka, nebo se přisypává jako prášek. Levnější alternativou je použití CaO, jehož nevýhoda spočívá v potřebě hydratace před přidáním do kontaminované vody. Vápenec není příliš vhodným reagentem, neboť pro zvýšení pH vody vyžaduje kontakt s vodou po dobu přibližně 12ti hodin a není pomocí něj možné dosáhnout vyššího pH vody než 7,5 (Younger a kol., 2002).

Z činidel obsahujících Na se nejčastěji používá NaOH. V porovnání s  $\text{Ca(OH)}_2$  je silnějším hydroxidem, při stejné navážce tedy jeho použitím docílíme většího zvýšení pH než při použití  $\text{Ca(OH)}_2$ . Další jeho výhodou je i snadnější manipulace. Posledním běžně užívaným reagentem je  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Pro určení spotřeby neutralizačního reagentu je třeba znát pH důlní vody a její chemické složení (obzvláště aciditu a obsah  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{HCO}_3^-$ ). Pro jednotlivé reagenty lze odvodit jednoduché vzorce pro výpočet potřebného množství, například pro  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  platí:

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 \text{ [mg/L]} = \{(\text{celková acidita [meq/L]} + ((1000 \times 10^{-\text{pHt}}) - 0,001) \times 37)\} / E \quad ,$$

rov. 12

kde E je factor efektivity (hodnota v rozmezí 0,5-0,95); t je teplota ve  $^{\circ}\text{C}$

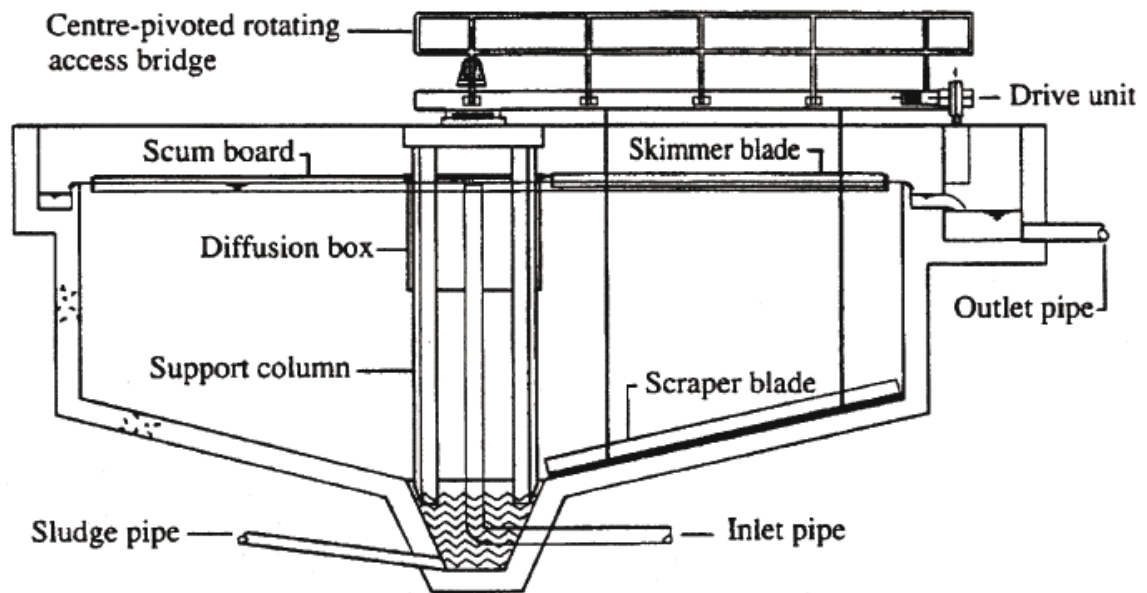
Sedimentace se používá pro odstranění vysrážených částic suspendovaných ve vodě. V závislosti na složení důlní vody a prostorových možnostech je možné zvolit buď pasivní či aktivní sedimentaci v sedimentačních nádržích nebo sedimentaci podpořenou kónickým tvarem sedimentační nádrže (viz Obr. 5) či dokonce přidáním flokulantu (Younger a kol., 2002).

Sedimentace v sedimentačních nádržích je vhodná pro dekontaminaci vod, které mají po aeračním kroku pH větší než 6,5 a zároveň jsou znečištěny pouze železem. Rychlost sedimentace hydroxidů železa bývá velmi pomalá, neboť velikost částic bývá většinou menší než  $2,5\mu\text{m}$ . Ze Stokesova zákona vyplývá (rovn. 13), že sedimentace novotvořených částic bude velmi pomalá:

$$u_{\text{sed}} = \frac{2}{9} \frac{\rho_i - \rho_{\text{voda}}}{\eta_{\text{voda}}} r_i^2 g \quad \text{rovn.13}$$

kde  $u_{\text{sed}}$  je rychlost sedimentace; hustota  $\rho_i$  dispergovaných částic o poloměru  $r_i$  a  $\eta_o$  je viskozita prostředí o hustotě  $\rho_o$ .

Koagulanty a flokulanty jsou látky, které podporují vznik pevné fáze z roztoku. Mechanismem účinku koagulantu je potlačení odpuzujících elektrostatických sil mezi částicemi. Tím dochází k agregaci částic a jejich spojování do drobných, makroskopicky viditelných vloček, které následně sedimentují. Typický koagulant obsahuje ve svém složení síran hliníku, který po přidání do důlní vody vytváří částice, na jejichž povrch se vážou kovy. Flokulanty jsou látky, většinou polymerního charakteru, které podporují agregaci drobných vysrážených vloček do větších částic s vyšší hustotou. Ta podporuje rychlejší sedimentaci (Younger a kol., 2002).



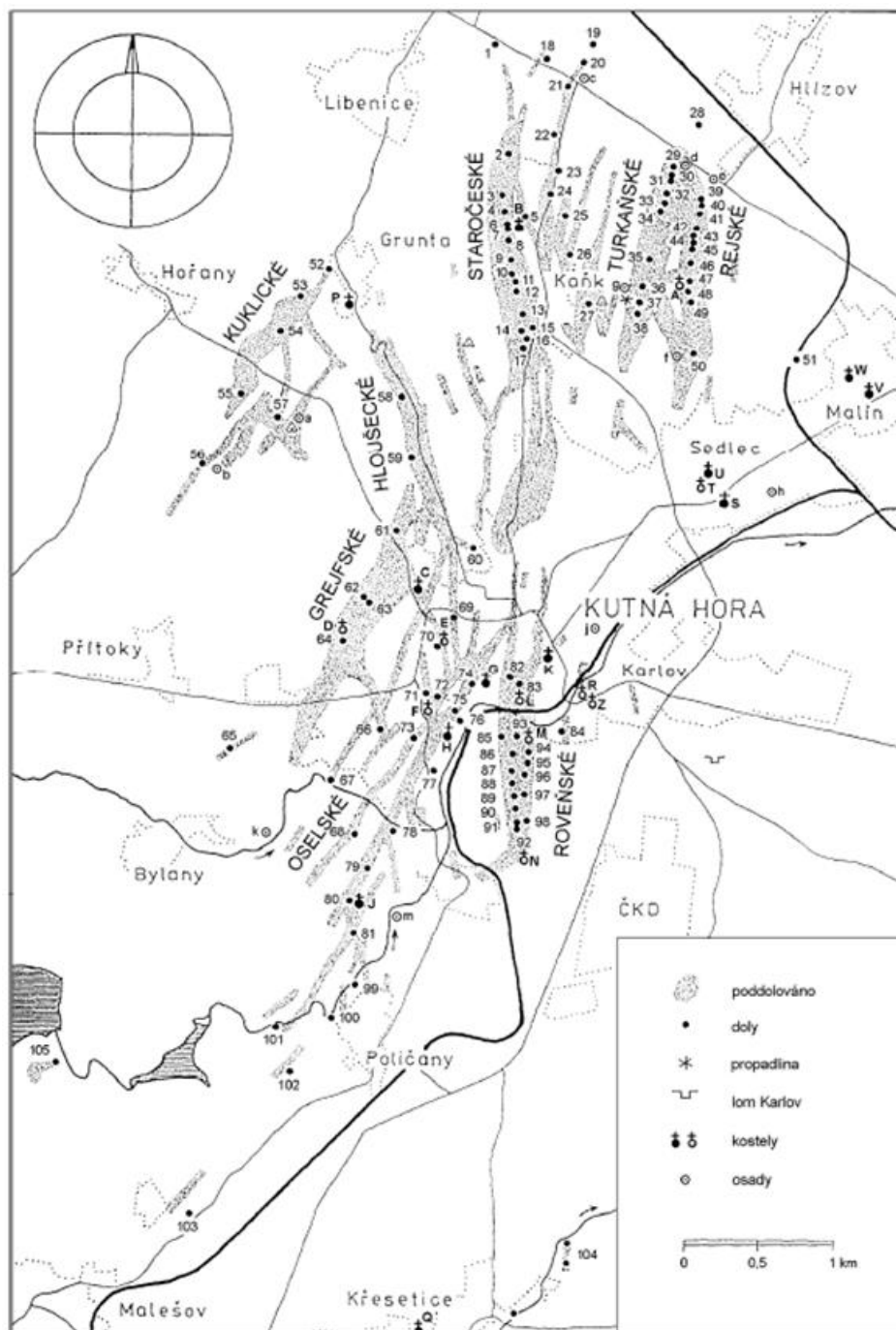
Obr. 5: Schéma radiální sedimentační nádrže; převzato z Younger a kol., 2002

## 5 Arsen v důlních vodách na Kaňku

### 5.1 Kutnohorský revír

Kutná Hora (KH) byla jednou z nejvýznamnějších oblastí důlní činnosti na území České republiky. První zmínky o dobývání nerostných surovin pochází již ze 13. století. Kvůli obrovskému množství stříbra vytěženého v Kutné Hoře v následujících stoletích se KH stala oporou ekonomiky českého státu a vysloužila si statut královského horního města. Přes několik přestávek v těžbě byla těžba polymetalických rud ukončena již zřejmě definitivně v roce 1991. V této době bylo v provozu jen ložisko Pb-Zn rud v Turkaňském pásmu východně od obce Kaňk (Ettler a kol., 2010).

Celý revír zaujímá plochu o rozloze přibližně 30 km<sup>2</sup> a prochází jím cca 10-14 žilných pásem polymetalických rud (viz Obr. 6), které se v minulosti dělily podle rozdílného obsahu stříbra na pásma „kyzová“ a „stříbrná“. Nejvýznamnějších 7 pásem můžeme rozlišit podle polohy v revíru. „Stříbrná“ pásma probíhající přímo městem Kutná Hora nebo vyskytující se v jeho bezprostředním okolí (tj. pásmo Kuklické, Grejfské, Oselské a Roveňské) byla těžena již od 13. století. Naproti tomu oblast severního a jižního svahu Kaňku (pásmo Rejzské, Turkaňské a Staročeské) se stala předmětem zájmu o těžbu stříbra až na konci 15. století, do té doby se ložiska využívala jen za účelem těžby pyritu a pyrhotinu využívaných k tavení stříbronosných rud. Tato oblast s pásmy „kyzovými“ je oproti centrální a jižní části revíru mineralogicky mnohem pestřejší (výjimku v centrální části tvoří žíly v lomu Karlov a rudní haldy štoly sv. Antonína Paduánského), obsah stříbra v nich byl však znatelně menší (Bílek, 1968; Bernard a Pouba, 1986).



**Obr. 6:** Důlní díla kotnohorského rudního revíru; převzato z Bartoš, 2008

Žíly jsou tvořeny hlavně nerudními složkami, z nichž převládá křemen. K němu se přidává kutnohorit, uhličitan charakteristický pro celý revír kromě jeho nejsevernější části, kde zcela chybí. Naopak ankerit a siderit se vyskytují právě v oblasti Kaňku. Kalcit je nejhojněji zastoupen v nejsevernějších a nejjižnějších pásmech revíru, v centrální části je jeho

nepřítomnost nebo malý obsah způsoben pravděpodobně snadným zvětráváním (Bartoš, 2008; Holub, 1968).

Nejvyšší obsah sulfidických rudních minerálů, pyritu, sfaleritu, arsenopyritu, galenitu a pyrhotinu, je v severních pásmech. Obsah některých sulfidických minerálů (např. arsenopyritu, chalkopyritu, pyrhotinu, staninu) vykazuje klesající tendenci v severojižním směru, množství jiných sulfidů naopak od severu k jihu stoupá (např. berthierit, antimonit).

Celá oblast i jednotlivá pásma se vyznačují zonálností minerálů: s rostoucí hloubkou bývá pyrit nahrazován pyrhotinem, Pb-Sb sulfolsoli ubývají a na úkor karbonátů přibývá křemene. V Rejzském a Turkaňském pásmu lze také vyzorovat zonálnost india; s rostoucí hloubkou a směrem na sever roste jeho obsah ve sfaleritu. Obecně lze říci, že žíly se s hloubkou vytrácejí (Bílek, 1968).

## **5.2 Geologie Turkaňského pásma**

Zájmová oblast, náležící Turkaňskému rudnímu pásmu, se nachází v severní části kutnohorského revíru. Turkaňské pásmo je oblast zrudnění dlouhá cca 1,2 km a široká několika málo metrů až 30 m, protkaná žilami mocnými 1-5 metrů. Stejně jako ostatní rudní pásma KH je Turkaňské pásmo orientováno v severojižním směru. Podle mapy poddolovaného území bylo pásmo rozfáráno deseti doly, směrem od severu k jihu jsou to doly: Kaple, Pumpařská šachta (Kunstschacht), Šmitna, Prostřední, Naděje, Holuby, Turkaňk, Vidrhol, Kříž a Anna. (Bartoš, 2008). Severní část revíru je odvodňována Turkaňskou dědičnou štolou.

Mineralogicky je ruda Turkaňského pásma tvořena především křemenem, arsenopyritem, pyritem, sfaleritem a pyrhotinem, které doplňují vzácnější markazit, dolomit a galenit. Akcesoricky se v oblasti vyskytuje celá řada minerálů, za všechny uvedme alespoň kasiterit, stanin, chalkopyrit, freibergit či akantit (Holub a kol., 1982).

## **5.3 Historie těžby na Turkaňku**

Těžba na Turkaňském pásmu probíhala s přestávkami pravděpodobně již od konce 13. století a ustala až v roce 1991, kdy byl důl Turkaňk uzavřen jako poslední důl činný v kutnohorském rudním revíru. Během celého období bylo z pásma vytěženo 150 tun stříbra a dosaženo hloubky 550 metrů.

První písemné zmínky o důlních aktivitách na Turkaňském pásmu pochází z 2. poloviny 14. století. Po odmlce těžby během husitských válek bylo dobývání obnoveno v 70. letech 15. století a kontinuálně pokračovalo do století 16., které je z hlediska intenzity důlní činnosti nejaktivnějším obdobím dolu. Na přelomu 16. a 17. století postihl celý revír úpadek, který byl způsoben vstupem levnějšího stříbra z Ameriky na Evropský trh. S pokračováním krize byla těžba stále více omezována. V této době se na turkaňském pásmu těžilo pouze v jeho jižní části (jen v úseku šachet Šmitna, Prostřední a Naděje), většina severní části pásma byla již zatopena. V druhé polovině 17. století došlo i přes dotace a snahu povzbudit dobývání k dalšímu úpadku těžby, která se soustředila pouze na rabování a paběrkování. Pokus o oživení těžby na přelomu 17. a 18. století nedosáhl kýženého výsledku (Bartoš, 2008; Bílek, 1968; Pauliš a Malec, 2002).

Poslední etapa prací na Turkaňku nastala s příchodem druhé světové války, kdy vzrostla poptávka po strategických surovinách. V souvislosti s KH šlo zejména o zinek, olovo a měď. V roce 1939 byla otevřena štola 14 pomocníků a započaly práce na zmáhání Turkaňské a následně i Panské jámy. Po osvobození zájem o těžbu přetrvával a po provedení průzkumných prací došlo k vybudování povrchové zástavby dolu a flotační úpravny (rok 1951) a prohloubení Turkaňské jámy na 550 metrů (rok 1954). Kompletní těžba byla spuštěna ž v roce 1958 a ukončena v roce 1991, neboť s pokračující těžbou prudce klesala kovnatost rud. Během provozu bylo z dolu Turkaňk odtěženo 2100 kt rudniny s obsahem 2 % Zn (Pauliš a Malec, 2002).

#### **5.4 Změny obsahu arsenu v důlní vodě jámy dolu Turkaňk**

Na základě geochemických dat získaných dlouhodobým monitoringem důlních vod v Turkaňské jámě vytvořili Kopřiva a kol. (2005) model vývoje chemismu a distribuce arsenu během zaplavování důlní jámy.

Podstatou uvolňování As do důlní vody je změna redoxních podmínek prostředí vlivem stoupající hladiny vody. Během důlní činnosti byl čerpáním vody vytvořen hluboký depresní kužel hladiny podzemní vody. V oblasti dolu v této době převládaly oxidační podmínky, během kterých docházelo k oxidaci sulfidů. Arsen uvolněný z arsenopyritu se z části vázal na povrch novotvořených oxidů a hydroxidů železa a z části se vysrážel v sekundárních minerálech (skorodit, kaňkit, bukovskýit). V této etapě byl tedy arsen vázaný v pevné fázi.



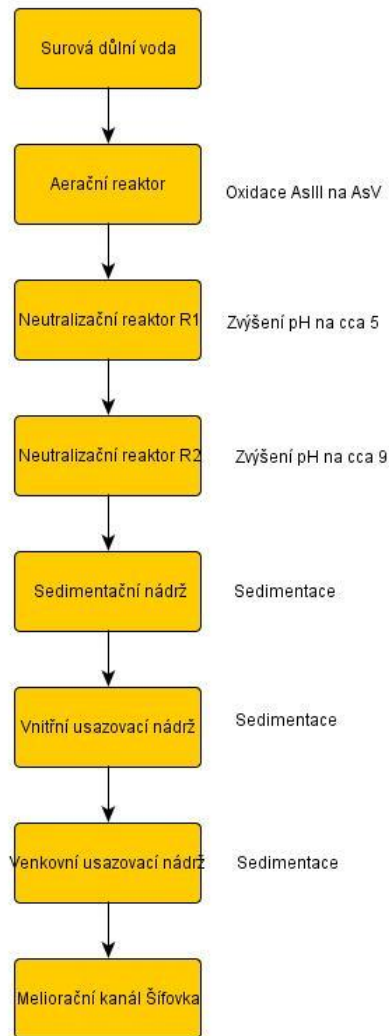
Po ukončení důlní činnosti v roce 1991 byl důl uzavřen a hladina vody v dole začala stoupat vlivem obnovení přirozeného režimu proudění podzemních vod. Při zaplavování dolu se změnilы podmínky z oxidačního prostředí na redukční, sekundární minerály arsenu a oxidy železa se postupně rozpouštěly a uvolňovaly ionty As a Fe do důlní vody (Kopřiva a kol., 2005). V této etapě docházelo ke geochemické stratifikaci vody. V blízkosti stoupající hladiny se důlní voda ředila slabě mineralizovanou vodou prosakující prasklinami ve stěnách dolu. Tato „nadložní“ vrstva vody tedy obsahovala relativně nízké množství rozpuštěného arsenu. Naproti tomu vrstva na dně jámy byla již extrémně kontaminovaná arsenem a dalšími prvky (Kopřiva a kol., 2005).

Ve třetí etapě dosáhla hladina důlní vody odvodňovací štoly (Dědičná). V první fázi ze štoly začala vytékat vrchní, méně kontaminovaná vrstva stratifikované důlní vody s obsahem As do 30 mg/L. V další fázi zaplavování důlního díla dosáhlo úrovně Dědičné štoly rozhraní vrstev vody s odlišnou koncentrací rozpuštěného As a následně došlo k vytékání silně kontaminované důlní vody ze štoly s koncentracemi okolo 60 mg As/L (Kopřiva a kol., 2005). Přibližně ve stejné době začala důlní voda prosakovat i do sklepních prostor zástavby v obci Malín. Počátek této havárie se datuje do listopadu 2001.

## **6 Dekontaminace DV jámy dolu Turkaňk**

Pro zamezení výtoku důlních vod do veřejné vodoteče byla v areálu bývalé úpravny dolu Kaňk zbudována čistička důlních vod. Důlní voda je čerpána vrtem propojeným s dolem a po vyčištění je odváděla přes meliorační kanál Šifovka do vodního toku Klejnarka. Kontaminanty odstraněné z vody jsou ve formě zahuštěného kalu odváženy z areálu na skládku nebezpečného odpadu. Pro udržování stabilní výšky hladiny v dole pod úrovní dědičné štoly je čerpáno v průměru 3,8 L/s; v závislosti na množství srážek může být vyžadován odběr až 7 L/s (o.z. Geam, 2010).

Technologie dekontaminace je založena na několika na sebe navazujících procesech, jimiž jsou aerace, neutralizace; sedimentace a filtrace. V jednotlivých krocích je měřeno pH, na základě jehož hodnot je proces optimalizován přidáváním odpovídajícího množství chemikálií (vápenného mléka pro neutralizaci a flokulantu). Dekontaminační postup je znázorněn na Obr. 7. Fotodokumentace jednotlivých dekontaminačních kroků je vyobrazena v Příloze 1.



Obr. 7: Schéma dekontaminačního procesu, popsáno dle o.z. Geam (2010)

## 6.1 Technologie dekontaminace důlní vody

### *Aerace a neutralizace*

V prvním kroku je kontaminovaná voda čerpána jedním z dvojice vrtů propojených s dolem, obvykle z hloubky cca 11 metů pod úrovní prvního patra. Voda je následně vedena přes vyrovnávací nádrž do aerátoru umístěného v ČDV. Po aeraci je voda odváděna přepadem do dvou sériově uspořádaných reaktorů pro dvojstupňovou neutralizaci. Zde dochází k míšení důlní vody s vápenným mlékem, naváženým dle pH vody na výstupu z reaktorů, a k dalšímu provzdušňování. Předepsané hodnoty pH vody vytékající z jednotlivých reaktorů jsou 5,0 až 5,5 pro první, resp. 8,5-9,2 pro druhý reaktor (o.z. Geam, 2010).

### *Sedimentace a filtrace*

Z neutralizačních reaktorů je voda vedena do rozdělovací nádrže a dále vypuštěna do třech sedimentačních nádrží. Před samotným rozdělením je pro zvýšení rychlosti sedimentace do vody přidáván flokulant (výrobní název Praestol 2510). Zde dochází k sedimentaci a zahušťování pevné fáze, která je ve formě kalu odčerpána do kalových nádrží. Z těch je čerpadlem kal odváděn do kalolisů, kde je zbaven co největšího množství vody.

Vyčrepaná voda je ze sedimentačních nádrží přiváděna do společné usazovací nádrže. Ta slouží pro dodatečné zachycení kalů z přepadu sedimentačních nádrží, případně k dočištění filtrátu z kalolisů.

V posledním kroku je voda vedena retenčním žlabem do venkovní usazovací nádrže a dále pryč z areálu ČDV do přírodní vodoteče. Pevná fáze je z kalových nádrží načerpána do komor tvořených filtračními deskami kalolisů. Ty oddělí pomocí tlaku vyvíjeného na kal a filtrační tkaniny pevnou fázi od filtrátu, který je odváděn mimo lis. Produkovaný zahuštěný kal je stlačován, sušen a následně odvážen z ČDV na skládku nebezpečného odpadu (o.z. Geam, 2010).

## **6.2 Způsob odběru a zpracování vzorků**

Pro analytické účely jsme během jednodenní vzorkovací kampaně v roce 2013 odebrali vzorky surové důlní vody, vody a sraženiny z různých kroků dekontaminačního postupu a vyčištěnou vodu odtékající z areálu ČDV (viz Tab. 3). Pro RTG analýzu jsme uchovali sraženinu na filtrech použitých v průběhu odbírání vody, případně odebrali pevné fáze ulpěné na dekontaminačních cisternách (neutralizační reaktor R2). Analýza proběhla pomocí práškového difraktografu zn. PANalytical X'Pert Pro se zdrojem záření  $\text{CuK}\alpha$ . Podmínky měření byly následující: 40 kV, 30 mA, krok posunu  $0,02^\circ/200$  v rozsahu  $3-70^\circ$  2Th. Zároveň s odběrem vzorků jsme in situ změřili fyzikální parametry (teplotu vody, konduktivitu, obsah kyslíku, Eh a pH) a vizuálně zhodnotili barvu vody a množství koloidů. K měření fyzikálních parametrů jsme použily zkalibrované elektrody pomocí komerčních pufrů zn. WTW a multimetrů od téže firmy.

Vodu jsme odebrali do čistých polyethylenových lahví za účelem stanovení hlavních kationtů, bikarbonátů a stopových prvků. Vodu jsme hned po odběru nejprve přefiltrovali pomocí filtračního zařízení Sartorius s nitrocelulózovými filtry ( $0,45 \mu\text{m}$ ). Vzorky na stanovení kationtů a stopových prvků jsme okyselili pomocí 2M  $\text{HNO}_3$  (suprapur, Merck). Množství kationtů bylo změřeno pomocí ICP-OES (iCAP 6500 Thermo Scientific s radiálním

pozorováním plazmy; operátor Ondřej Šebek). Obsah bikarbonátů byl stanoven titrací 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Titro Line Easy, Schott). Stanovení koncentrace stopových prvků bylo provedeno pomocí ICP-MS (ThermoScientific XSeries II; operátor Martin Mihaljevič).

*Tab. 3: Seznam odběrných míst vzorků*

<b>VZ. 1</b>	surová důlní voda
<b>VZ. 2</b>	voda v aeračním reaktoru
<b>VZ. 3</b>	voda v neutralizačním reaktoru R1
<b>VZ. 4</b>	voda v neutralizačním reaktoru R2
<b>VZ. 5</b>	voda v sedimentační nádrži
<b>VZ. 6</b>	voda ve vnitřním usazovací nádrži
<b>VZ. 7</b>	voda ve venkovním usazovací nádrži

### **6.3 Interpretace dat**

Surová důlní voda má pH 3,5. Koncentrace arsenu je 77,72 mg/L, což je přibližně stejně jako hodnoty zjištěné na této lokalitě v nedávné minulosti (Kopřiva, 2005). V porovnání s dalšími lokalitami se jedná o jedny z nejvyšších koncentracích arsenu ve vodách nejen v ČR ale i ve světě. Podle očekávání se ve vodě vyskytuje velké množství rozpuštěných kationtů kovů (Fe, Zn, Mn a Al). Z anionů je ve velké míře přítomen síran. Ze stopových prvků je ve vysoké koncentraci přítomno zejména Cd a In. Oba tyto prvky pochází ze zvětrávání sfaleritu, který obsahuje oba prvky substituované za Zn ve své struktuře.

#### **6.3.1 . Změna fyzikálních veličin v průběhu dekontaminačního procesu**

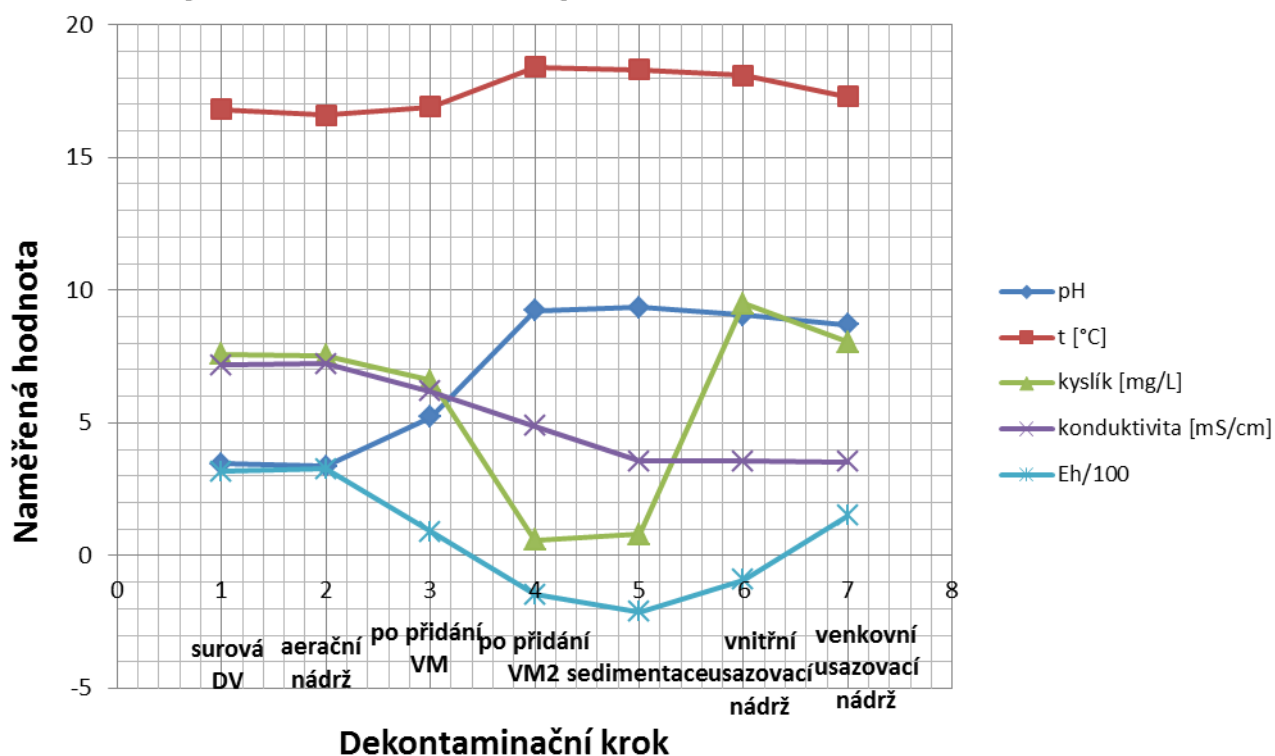
V průběhu dekontaminačního procesu prokazatelně dochází ke zdatelnému poklesu iontové síly, což dokazuje i kontinuálně klesající konduktivita (viz graf na Obr. 8). Největší změnu tato veličina vykazuje v hlavních krocích dekontaminace, tj. po přidání vápenného mléka či flokulantu. V těchto etapách dekontaminace tedy dochází k tvorbě pevných částic, do nichž rozpuštěné ionty vstupují. Tomu odpovídá jak vizuální zhodnocení odebírané vody (dochází k nápadnému zbarvení a zahuštění vody z důvodu masivního vzniku koloidů Fe fází, viz Obr. 11 v Příloze 1), tak markantní úbytek stopových prvků v našich analýzách a výsledky rentgenové analýzy (Příloha 3).

V průběhu všech „aktivních“ dekontaminačních kroků (tj. kroky 2-5) dochází k poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku. V aeračním reaktoru se dodaný kyslík spotřebovává zřejmě k oxidaci Fe(II) a snad i As(III); výsledné množství kyslíku ve vodě se však příliš neliší od hodnoty naměřené v surové důlní vodě.

Podle grafu na Obr. 8 k růstu pH v krocích 3 a 4, tedy po přidání vápenného mléka. Hodnota pH v neutralizačních reaktorech je 5,2 a 9,2 pro reaktor R1 resp. R2, což je v souladu s manipulačním řádem ČDV. Stoupající pH je příznivé pro vznik sekundárních fází a minerálů Fe: fougéritu (GR-SO<sub>4</sub>), goethitu, lepidokrokitu a zřejmě dvou liniového ferrihydritu (RTG záznamy v přílohách). To dokládají i Cornell a Schwertmann (1996). Podle nichž vzniká GR precipitací částic se sumárním vzorcem Fe(OH)<sup>3-x</sup><sub>x</sub> nebo Fe(OH)<sup>2-y</sup><sub>y</sub>, který se při vystavení pH hodnot prostředí v intervalu 5-7 a současně oxidačních podmínkách transformuje v lepidokrokit. Pokud jsou v prostředí přítomné karbonáty, dojde ke vzniku goethitu. V tomto případě je vznik goethitu iniciován přidáním vápenného mléka, které je zdrojem karbonátové složky goethitu.

Parametr Eh má klesající tendenci v krocích 3 až 5, tedy po přidání vápenného mléka a flokulantu. Změna teploty v průběhu remediačního procesu je minimální a pro samotný průběh dekontaminace nevýznamná.

## Změna fyzikálních veličin v průběhu dekontaminace



Obr.8: Změna fyzikálních veličin v průběhu dekontaminačního procesu

### 6.3.2 Výsledky RTG difrakce pevných fází vzniklých v průběhu dekontaminace

V průběhu dekontaminačního procesu dochází ke tvorbě koloidních látek a sraženin (viz Tab. 4). V iniciálním roztoku důlní vody se ve velmi malé míře vyskytuje amorfní fáze železa, pravděpodobně ferrihydrit ( Příloha 3). Protože během samotné oxidace nedochází ke srážení žádných novotvořených fází, neukazuje RTG spektrum sraženiny na filtru významnější změny oproti RTG sraženiny filtrátu důlní vody.

První novotvořená fáze vzniká v neutralizačním reaktoru R1, kde změnou podmínek prostředí dochází k precipitaci fougeritu (green rust). Fázi jsme identifikovali jak na RTG spektru precipitátu odebraného ze stěny reaktoru tak na spektru sraženiny z filtru. Se zvýšením oxidačně-redukčního potenciálu se fougerit přeměňuje na amorfní Fe oxyhydroxid, který zřejmě odpovídá ferrihydritu. Množství této fáze zcela dominuje všem následujícím krokům dekontaminačního provozu. Krystalické oxidy Fe (goethit a lepidokrokit) jsme identifikovali pouze ve sraženině odebrané z odstavené nádrže R3 (druhá neutralizační nádrž); na precipitátu filtru vody odebrané z činného, paralelně zapojeného reaktoru se krystalické fáze nevyskytovaly. Zde byl přítomen pouze ferrihydrit. Důvodem jejich absence v koloidním

meziprojektu je zřejmě pomalá transformace amorfního ferrihydritu na stabilní krystalické oxidy (Cornell a Schwertmann, 1996).

Srážení sádrovce jsme identifikovali ve všech RTG spektrech po přidání vápenného mléka kromě spekter náležíících surové důlní vodě a vodě v oxidační nádrži. Vznik sádrovce je průvodním jevem dekontaminačního procesu, neboť je způsoben přidáním vápenného mléka  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Vápenné mléko po přimíchání do vody zvyšuje pH roztoku. Jeho kationtová složka  $\text{Ca}^{2+}$  se slučuje se síranovým aniontem a sráží se za vzniku sádrovce. Tento precipitát se usazuje v okolí všech sedimentačních a usazovacích nádrží; největší agregáty se však vyskytují v okolí vnitřní usazovací nádrže a dosahují velikosti několika centimetrů.

*Tab. 4: Výsledky RTG analýzy*

<i>vzorky</i>	<i>Popis</i>	<i>pevná fáze</i>
<b>1</b>	žluto-oranžová sraženina na filtru	amorfní fáze (ferrihydrit)
<b>2</b>	žluto-oranžová sraženina na filtru	amorfní fáze (ferrihydrit)
<b>3</b>	tmavá Fe sraženina na filtru	amorfní fáze (ferrihydrit), sádrovec, green rust II
<b>3A</b>	Fe sraženina z okraje nádrže	amorfní fáze (ferrihydrit), sádrovec, green rust II
<b>4</b>	tmavá Fe sraženina na filtru	amorfní fáze (ferrihydrit), sádrovec
<b>4A</b>	krusta s Fe precipitátem z vyschlé nádrže	sádrovec, goethit, lepidokrokit, kalcit
<b>5A</b>	Fe sraženina ze dna sedimentační nádrže	amorfní fáze (ferrihydrit), sádrovec
<b>POTOK1</b>	světlá krusta s řasou	sádrovec
<b>POTOK4</b>	polopevná Fe sraženina	sádrovec
<b>6</b>	polopevná sraženina z venkovního bazénu	sádrovec

*Podmínky měření: 40kV; 30 mA; Cu K $\alpha$ ; 0,02°/150 s; 3-70° 2 Theta*

### 6.3.3 Změna koncentrace prvků ve vodě v průběhu dekontaminace

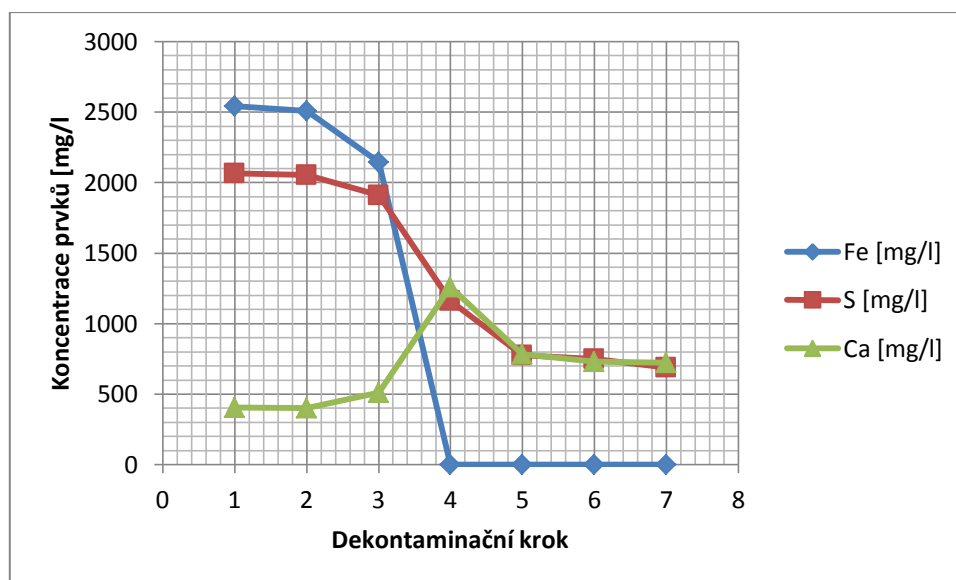
Během dekontaminačního procesu dochází k výraznému poklesu koncentrace naprosté většiny prvků rozpuštěných ve vodě. Prvky zastoupené v důlní vodě ve vysokých koncentracích, tj. 2543 mg/L železa a 2065 mg/L síry, přechází během procesů probíhajících

v neutralizačních nádržích do sekundárních minerálů. Železo tvoří sekundárně vznikající pevné oxyhydroxidy: ferrihydrit, meziprodukt fougerit a vzácně goethit a lepidokrokit.

Síranové anionty se sráží spolu s přidaným vápenným mlékem za vzniku sádrovce. Jeho vysrážení je patrné i ve změně koncentrace vápníku (Obr. 9).

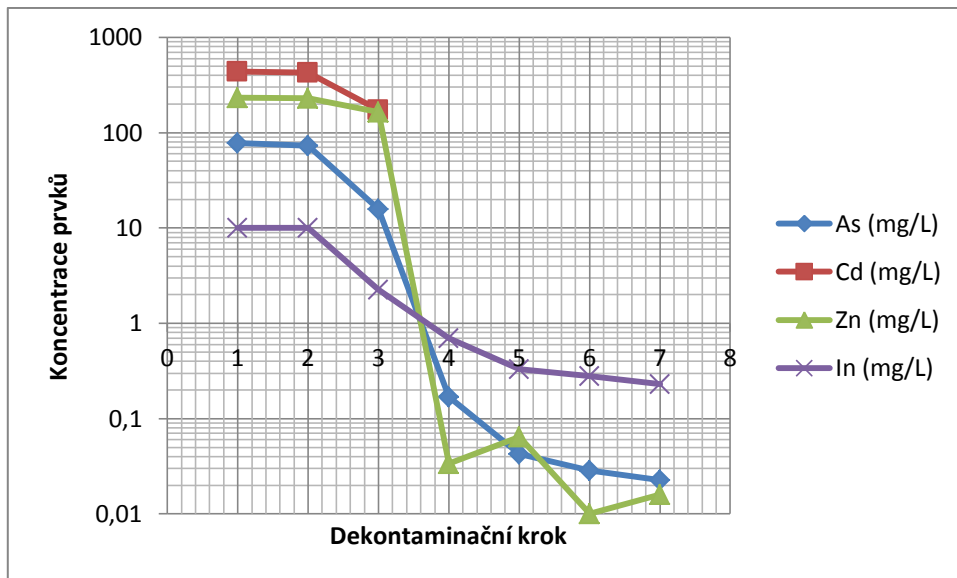
Koncentrace většiny ostatních prvků, například manganu, arsenu, hořčíku a zinku, klesá nejvíce mezi prvním a druhým neutralizačním krokem (Obr. 10), kdy dochází k jejich inkorporaci do sekundárně vznikajících minerálů. K mírnějšímu poklesu koncentrace rozpuštěných stopových prvků (např. As) pak ještě probíhá v sedimentačních nádržích, kde dochází k jejich další adsorpci do nově vznikajících sekundárních fází (ferrihydrit a sádrovec)

Vyčištěná voda odváděná z areálu ČDV obsahuje arsen v množství 0,023 mg/L, což je hodnota odpovídající přibližně dvojnásobku limitu pro pitné vody. Velmi nízké koncentrace ve vodě odváděné z areálu ČDV byly zjištěny i pro ostatní potenciálně škodlivé prvky -Cd, Zn, S, Fe (viz Příloha 2).



Obr. 9: Změna koncentrace železa, síry a vápníku v průběhu dekontaminačního procesu





*Obr. 10: Změna koncentrace arsenu, kadmia, zinku a india v průběhu dekontaminačního procesu, ( v logaritmickém měřítku)*

## 7 Závěr

Výskyt arsenu dalších kontaminantů v důlních vodách opuštěných i činných dolů je problémem převážně v oblastech zaměřených na těžbu kovů či uhlí, kde dochází k oxidaci sulfidických minerálů a následné tvorbě AMD. Navzdory tomu že existuje celá řada dekontaminačních metod, bývá při úpravě kyselých důlních vod využíváno převážně systému ODAS, který je díky vícekrokovému procesu a celé řadě možných modifikací nejspolehlivějším úpravářenským postupem. Většina ostatních metod se podle dostupných pramenů využívá hlavně k úpravě vody pro pitné účely, kde výchozí surová voda obsahuje podstatně méně rozpuštěných látek než tomu je u vod důlních.

Důlní vody z jámy bývalého dolu Turkaňk obsahují vysoké koncentrace rozpuštěných prvků. Námi zjištěná koncentrace arsenu v odebrané surové důlní vodě byla 77,72 mg/L, což je extrémní a zcela ojedinělá hodnota. Z výsledků analýz prvků ve vodě a RTG spekter pevných fází odebraných v jednotlivých krocích dekontaminačního procesu ČDV vyplývá, že prvky rozpuštěné v důlní vodě přecházejí během úpravných kroků do novotvořených minerálů: ferrihydritu, sádrovce a méně fougeritu, goethitu a lepidokrokitu.

V návaznosti na výsledky této práce se otevírá řada otázek, kterým by stálo za to věnovat další studium. Zajímavým tématem může být otázka (1) vlivu pH na vstup jednotlivých prvků do novotvořených fází, (2) distribuce stopových prvků v novotvořených fázích (ferrihydrit a sádrovec), (3) krátkodobé a dlouhodobé stability inkorporovaných stopových prvků v novotvořených fázích a stability fází samotných a (4) chování india ve vodě, které je zde obsaženo zřejmě v dosud nejvyšších koncentracích, které kdy byly ve světě zjištěny.

## 8 Seznam použité literatury

Ahmed M. F., 2001. An Overview of Arsenic Removal Technologies in Bangladesh and India., str. 251- 269, čerpáno z <http://archive.unu.edu/env/Arsenic/Ahmed.pdf>, [Přístup získán 18.3. 2014].

Akcil A. a Koldas S., 2006. Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *Journal of Cleaner Production* 14, str. 1139-1145.

Bartoš M., 2008. *Kutnohorsko -vlastivědný sborník 9/08. Příspěvky k dějinám dolování stříbra* 2. Kutná Hora: Vydavatelství a nakladatelství Martin Bartoš (Kuttna).

Bednar A., Garbarino J., Ranville J., Wildeman T., 2005. Effects of iron on arsenic speciation and redox chemistry in acid mine water. *Journal of Geochemical Exploration* 85 (2), str. 55-62.

Bernard J., Pouba Z. a další, 1986. Rudní ložiska metalogeneze československé části Českého masívu. Praha: Ústřední ústav geologický v Akademii, nakladatelství Československé akademie věd.

Bílek J. a kol., 1968. *Kutná Hora v báňské historii*. Kutná Hora: Oblastní muzeum Kutná Hora.

Bowell R. a Craw B., in press. The Management of Arsenic in the Mining Industry. 2014

Clifford D.,  
<http://www.epa.gov/nrmrl/wswrd/dw/arsenic/pubs/FundamentalsofAdsorptionforArsenicRemovalfromWater.pdf>. [Online]  
[Přístup získán 24.4.2014].

Cornell R. a Schwertmann U., 1996. The Iron oxides- Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

Cotton F.A. a Wilkinson G., 1988. Advanced Inorganic Chemistry (5th ed.), New York: Wiley-Interscience

Doušová B.; Koloušek D., Kovanda F., Machovič V., Novotná M., 2005. Removal of As(V) species from extremely contaminated mining water. *Applied Clay Science* 28, str. 31-42.

- Dong H., Guan X., Wang D., Li Ch., Yang X., Dou X., 2011. A novel application of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Fe(II) process for arsenate removal from synthetic acid mine drainage (AMD) water, *Chemosphere* 85 (7), str. 1115-1121
- Drahota P. a Filippi M., 2009. Secondary arsenic minerals in the environment: A review. *Environment International* 35, str. 1243-1255.
- Ettler V., Sejkora J., Drahota P., Litochleb J., Pauliš P., Zeman J., Novák M., Pašava J., 2010: Příbram and Kutná Hora mining districts – from historical mining to recent environmental impact. *Acta Mineralogica-Petrographica, Field Guide Series*, 7, 23 str.
- Giles D., Mohapatra M., Issa T.B., Ananda S., Singh P., 2011. Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *Journal of Environmental Management*, str. 3011-3022.
- Greenwood N. a Earnshaw A., 1993. Chemie prvků- svazek I. Informatorium, str. 670-682.
- Holub M., Hoffman V., Mikuš M., Trdlička Z., 1982. Polymetalická mineralizace kutnohorského revíru. *Sbor. geologických Věd, Ložiskové geologie a Mineralogie*, str. 69-123.
- Jain A., Raven K.P., Loeppert R.H., 1999., Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Surface Charge Reduction and Net OH<sup>-</sup> Release Stoichiometry, *Environmental Science and Technology* 3(8)3, str. 1179–1184
- Jennings S., Neuman D., Blicher P., 2008. Acid Mine Drainage and Effects on Fish Health and Ecology: A Review. Reclamation Research Group Publication, Bozeman, MT.
- Jia Y.F., Demopoulos G.P., 2005. Adsorption of arsenate onto ferrihydrite from aqueous solution: influence of media (sulfate vs. nitrate), added gypsum, and pH alteration. *Environmental Science and Technology* 39, str.9523-9527
- Johnson, D. a Hallberg, K., 2005. Acid mine drainage remediation options: a review. *Environment, Science of the Total Environment*, str. 3-14.
- Jones K. a Heslop R., 1982. *Anorganická chemie- průvodce pro pokročilé studium*. Praha: SNTL.
- Kopřiva A., Zeman J., Šrámek O., High arsenic concentrations in mining waters at Kaň, Czech Republic. *Natural Arsenic in Groundwater: Occurrence, Remediation and Management*. London, UK: A.Aa Balkema Publishers, str. 49-55
- Lenoble V. a kol., 2002. Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides. *Journal of Colloid and Interface Science* 231, str. 52-58.

Lin Z. and Puls R.W., 2000. Adsorption, Desorption and Oxidation of Arsenic Affected by Clay Minerals and Aging. *Process. Environmental Geology* 39(7): str. 753-759.

Lin Z. and Puls R.W., 2003. Potential Indicators for the Assessment of Arsenic Natural Attenuation in the Subsurface. *Advances in Environmental Research*, 7, str. 825-834.

Lizama K., Fletcher T., Sun G., 2011. Removal processes for arsenic in constructed wetlands. *Chemosphere* 84, str. 1032-1043.

Majzlan J., Drahota P., Filippi M. (2014). Parageneses and crystal chemistry of arsenic minerals. In: Bowell R., Alpers C.N., Jamieson H.E., Nordstrom D.K., Majzlan J. (eds.) Environmental mineralogy and bio-geochemistry of arsenic. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry* 79, in press

Mohan D. a Pittman C. J., 2007. Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- A critical review. *Journal of Hazardous Materials* 142 (1-2), str. 1-53.

Mohapatra D., Mishra D., Chaudhury G., Das R., 2007. Arsenic adsorption mechanism on clay and its dependence in temperature. *Korean Journal of Chemical Engineering*, str. 426-430.

Murcott S. a Adams E., 2014.  
[http://web.mit.edu/watsan/tech\\_watertreatment\\_arsenicremoval.html](http://web.mit.edu/watsan/tech_watertreatment_arsenicremoval.html). [Online]  
[Přístup získán 25.4. 2014].

Nordstrom D.K., Alpers Ch.N., Ptacek C.J., Blowes D.W., 2000. Negative pH and Extremely Acidic Mine Waters from Iron Mountain, *California Environmental and Science Technology* 34, str. 254-258

O'Day P., 2006. Chemistry and Mineralogy of Arsenic. *Elements* 2 (2), str. 77-83.

Oremland R. a Stolz J.F., 2003. The Ecology of Arsenic. *Science* 300, 9 květen, str. 939-944.

o.z. Geam: Manipulační a provozní řád a plán havarijních opatření pro čistírnu důlních vod Kutná Hora-Kaňk, 2010.

Pauliš P., Malec, J., Kutnohorský rudní revír- exkurze ČGS, jaro 2002, *ČGS, Praha*.

Pertold Z., 1998. Arzen v životním prostředí- Přírodní i jiné zdroje arzenu. *Vesmír* 77, červen, str. 323-325.

Pitter P., 2009, 4.vydání. Hydrochemie, VŠCHT.

Randall S.R.; Shermann D.M., Ragnarsdóttir K.V., 2001. Sorption of As(V) on green rust (Fe<sub>4</sub>(II)Fe<sub>2</sub>(III)(OH)<sub>12</sub>SO<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O) and lepidocrocite (γ-FeOOH): Surface complexes from EXAFS spectroscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65, str. 1015-1023.

Raven K.P., Jain A., Loeppert R.H., 1998., Arsenite and Arsenate Adsorption on Ferrihydrite: Kinetics, Equilibrium, and Adsorption Envelopes. *Environmental Science and Technology* 32, str. 344–349

252/2004 Sb., Vyhláška ze dne 22. dubna 2004 kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody.

Sharma V.K., Dutta P.K., Ray A.K., 2007. Review of kinetics of chemical and photocatalytical oxidation of arsenic(III) as influenced by pH. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 42, str. 997–1004

Smedley P. a Kinniburgh D., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry* 17, str. 517-568.

Smith A.H., Lopipero P.A., Bates M.N., Steinmaus, C.M., 2002. Arsenic Epidemiology and Drinking Water Standards. *Science* 296 , str. 2145-2146

Trimble W. S., 2008. *Encyclopedia of Water Sciences- Volume I, second edition*. CRC Press-Taylor & Francis Group.

Vaughan D. J., 2006. Arsenic. *Elements* 2 (2), duben, str. 71-75.

Vink B., 1996. Stability relations of antimony and arsenic compounds in the light of revised and extended Eh-pH diagrams. *Chemical Geology* 130(1-2), str. 21-30.

Younger P.L., Banwart S.A. a Hedin R.S., 2002. Mine Water Hydrology, Pollution, Remediation *SPRINGE, B.V.*

Wei Y.T., Zheng Y.M. , Chen J.P., 2011. Enhanced efficiency of adsorption of arsenate onto a natural polymer-based sorbent by surface atom transfer radical polymerization. *Journal of Colloid and Interface Science* 356. str. 234-239

Welham N.J., Malatt K.A., Vukcevic S., 2000. The effect of solution speciation on iron–sulphur–arsenic–chloride systems at 298 K. *Hydrometallurgy* 57, str. 209-223

Williams S., 2001. Arsenic in mine waters:. *Environmental Geology* 40, leden, str. 267-287.

WHO, 2001. [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/arsenic.pdf), [Online] [Přístup získán 23.4. 2014].

# PŘÍLOHY

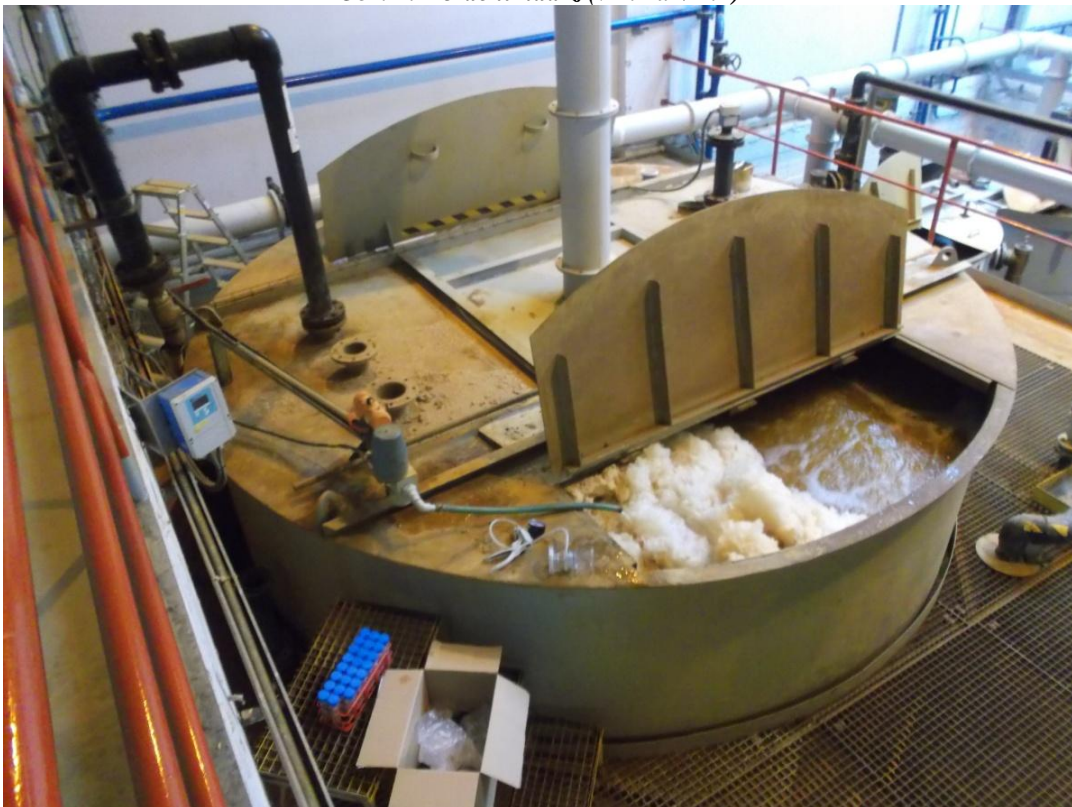
## Příloha 1

Fotodokumentace dekontaminačních kroků

*Obr. 1: Přívod surové důlní vody (hadice)- VZ.1:*



*Obr. 2: Aerační nádrž (VZ.1 a VZ.2)*





*Obr. 3: Neutralizační nádrž R1 (VZ.3)*



*Obr. 4: Prázdné zařízení R1 (pro VZ.3)*



*Obr. 5: Sraženina na boku stěny neutralizační nádrže R2 (VZ.4)*



*Obr. 6: Pohled na neutralizační nádrže R1a R2 – odběrná místa VZ.3 a VZ.4*



*Obr. 7: Prostřední sedimentační nádrž*



*Obr. 8: Vnitřní sedimentační nádrž; po stranách vyrostlice sádrovce*



**Obr. 9: Retenční žlab přivádějící vodu do venkovní sedimentační nádrže**  
(na stěnách pevná fáze železa porostlá řasami)



**Obr. 10: Venkovní sedimentační nádrž (VZ.7)**



**Obr. 11: Sedimentace koloidních částic**

(odběr VZ.4)



**Příloha 2. Koncentrace prvků ve vodě v průběhu dekontaminace**

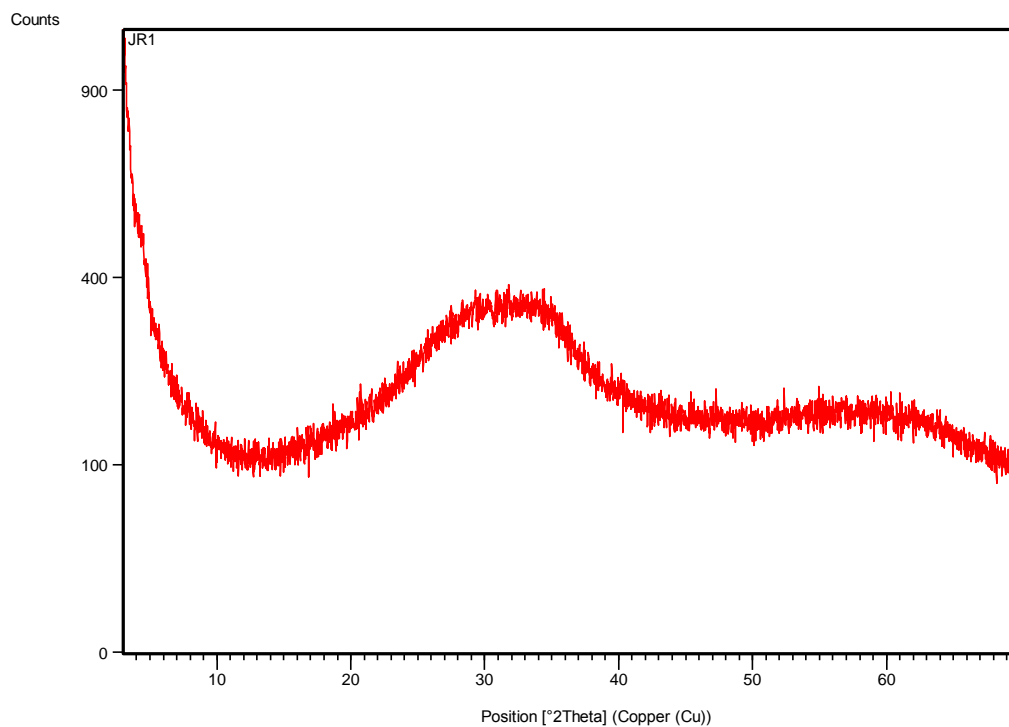
	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES
	Ca	Mg	Na	K	Sr	Fe	Mn	Al
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>VZ1</b>	407	251	105	16.6	0.74	2543	50	11.8
<b>VZ2</b>	401	252	106	15.5	0.74	2510	50	12.0
<b>VZ3</b>	510	247	104	16.4	0.83	2147	48	3.4
<b>VZ4</b>	1260	130	99	15.5	0.97	0.49	0.52	<0,03
<b>VZ5</b>	785	135	100	15.7	0.74	0.09	0.23	<0,03
<b>VZ6</b>	729	133	99	15.4	0.70	0.06	0.19	<0,03
<b>VZ7</b>	722	132	90	14.1	0.65	0.36	0.19	<0,03

	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-OES	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
	S	Si	Zn	Cd	Pb	As	Co
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>VZ1</b>	2065	25	233	438.00	2.11	77.72	17.95
<b>VZ2</b>	2054	25	230	427.00	1.77	72.95	17.41
<b>VZ3</b>	1909	18	165	174.00	1.95	15.8	15.93
<b>VZ4</b>	1161	0.29	0.03	<10	1.08	0.1693	1.1
<b>VZ5</b>	777	0.26	0.06	<10	1.49	0.04278	0.72
<b>VZ6</b>	751	0.31	<0,01	<10	1.04	0.02848	0.7
<b>VZ7</b>	689	0.29	0.02	<10	0.97	0.02258	0.71

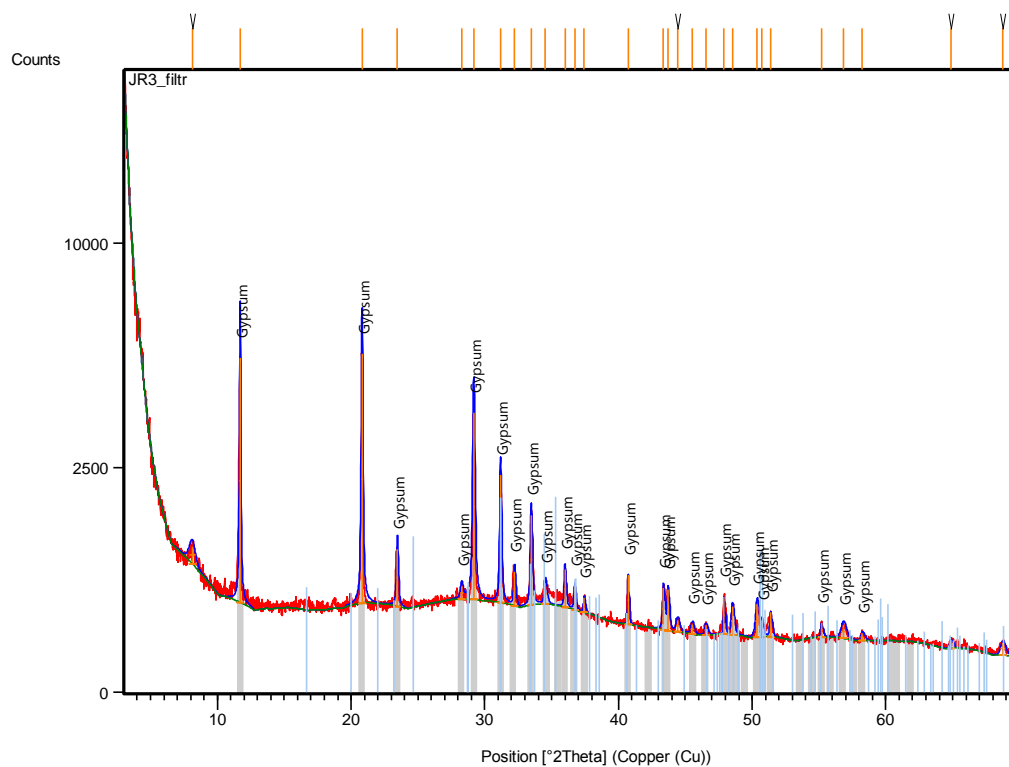
	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS	ICP-MS
	Ni	Cu	Ga	Ge	Ag	In	Sn
	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l	mg/l
<b>VZ1</b>	120.3	220.1	0.57	0.93	1.28	10.11	1.71
<b>VZ2</b>	117.2	214.3	0.51	0.88	0.36	10.01	1.24
<b>VZ3</b>	109.1	40.01	0.26	0.68	0.22	2.26	0.02
<b>VZ4</b>	21.44	5.25	-0.04	0.01	0.28	0.7	-0.04
<b>VZ5</b>	16.32	4.21	-0.06	0.03	0.22	0.33	-0.13
<b>VZ6</b>	15.54	4.11	-0.07	0	0.21	0.28	-0.06
<b>VZ7</b>	14.55	4.6	-0.05	0	0.19	0.23	-0.06

### Příloha 3: RTG záznamy pevných fází

Obr. 1: RTG spektrum sraženiny na filtru ze surové důlní vody



Obr. 2: RTG spektrum sraženiny na filtru z vody odebrané v první neutralizační nádrži



Obr. 3: RTG spektrum krusty s Fe precipitátem z odstavené nádrže R1

