

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KATEDRA GEOLOGIE

**Komplexní zhodnocení vlivu odkaliště Bělov na životní
prostředí**

diplomová práce

Ludmila Nejeschlebová

Environmentální geologie (N1201)

prezenční studium

Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

Olomouc

Bibliografická identifikace:

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Ludmila Nejeschlebová

Název práce: Odkaliště Bělov

Typ práce: diplomová

Pracoviště: Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta, katedra geologie

Vedoucí práce: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2013

Abstrakt: Tato práce se zabývá zhodnocením vlivu odkaliště Bělov na životní prostředí. Jejím cílem je shrnutí poznatků o dané lokalitě a určení rozsahu kontaminace, v širším pojetí také popsání principů vyluhování toxických prvků z popílků, chování jednotlivých prvků a stručný přehled legislativních předpisů.

Klíčová slova: odkaliště, popílek, arsen, toxicita, kontaminace, sediment, Chříby.

Počet stran: 53

Počet příloh: 7

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Autor's first name and surname: Ludmila Nejeschlebová

Title: Sludge bed Bělov

Type of thesis: dissertation

Institution: Palacký University in Olomouc, Faculty of Science, Department of Geology

Supervisor: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

The year of presentation: 2013

Abstract: This thesis deals with evaluation of sludge bed Bělov influence on the environment. Its result is summary of knowledges about this locality and determination of extent contamination, also describing principles of toxic elements leaching from the fly ash, behaviour of toxic elements and short view of legislative regulation.

Keywords: sludge bed, fly ash, arsenic, toxicity, contamination, Chřiby.

Number of pages: 53

Number of appendices: 7

Language: Czech

Poděkování:

Ráda bych poděkovala RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. za odborné vedení, vstřícný přístup a cenné rady při zpracování mé diplomové práce.

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem zadanou diplomovou práci vypracovala samostatně pod odborným vedením RNDr. Petra Sulovského, Ph.D. a že všechna použitá literatura je řádně citována.

V Újezdě u Uničova dne

Obsah

Úvod.....	1
Geografie a geomorfologie.....	2
Geologie.....	2
Vnější Západní Karpaty	3
Vnitřní (magurská) skupina příkrovů.....	3
Geologické poměry na lokalitě Bělov	4
Hydrogeologické poměry.....	5
Hydrologické poměry	5
Široký potok.....	5
Bezejmenný tok.....	6
Historický vývoj, současný a plánovaný stav na lokalitě odkaliště Bělov	6
Historický vývoj a současný stav.....	6
Změny geologických, hydrogeologických a hydrologických podmínek na lokalitě.....	7
Projekt „Ekologické uzavření odkaliště Bělov“	8
Certifikovaný výrobek OTOSAN.....	8
Monitoring kontaminace.....	10
Popílky, jejich složení a vyluhovatelnost.....	15
Složení popílku.....	15
Vyluhovatelnost popílků.....	15
Vyluhovatelnost vybraných rizikových prvků a jejich toxicita	16
Vyluhovatelnost arsenu z popílku	16
Arsen v akvatickém prostředí.....	18
Arsen v půdě	20
Chování arsenu.....	21
Vyluhovatelnost rtuti z popílku	22
Chování rtuti	22
Vyluhovatelnost molybdenu z popílku	23
Chování molybdenu	23
Vyluhovatelnost selenu z popílku.....	24
Chování selenu	24
Legislativní předpisy.....	25
Vyhláška č. 294/2005 Sb.....	25

Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.	26
Metodický pokyn č. 8/1996 Kritéria znečištění zemin a podzemní vody.....	27
Metodika.....	29
Metodika terénních prací	29
Odběr vzorků půd, popílkových směsí a sedimentů	29
Odběr vzorků povrchových vod	30
Odběr vzorků podzemních vod.....	30
Metodika laboratorních prací	30
Zpracování vzorků vod.....	30
Zpracování vzorků zemin, sedimentů a popílkových směsí.....	31
Zpracování hydrogeochemických dat pomocí programu PHREEQC.....	32
Výsledky analýz vod.....	33
Výsledky červnového odběru vod	33
Výsledky březnového odběru vod	34
Modelování v programu PHREEQC	36
Výsledky analýz vodných výluhů.....	37
Výsledky sekvenčních extrakcí.....	38
Výsledky sekvenčních extrakcí pro arsen.....	39
Výsledky sekvenčních extrakcí pro selen	40
Výsledky sekvenčních extrakcí pro molybden	40
Výsledky sekvenčních extrakcí pro rtuť	41
Složení materiálu Otosan	41
Diskuse.....	43
Zhodnocení technické a biologické rekultivace odkaliště.....	43
Vyhodnocení výsledů analýz vod	43
Zhodnocení analyzovaných vodných výluhů.....	44
Diskuse výsledků sekvenčních extrakcí.....	45
Závěry.....	47
Internetové zdroje:.....	53
Ostatní zdroje a legislativa:	53

Úvod

Tato diplomová práce se zabývá odkalištěm Bělov, jeho dopadem na životní prostředí a v širším pojetí i chováním toxických prvků z teplárenských popílků. Tuto konkrétní lokalitu jsem vybrala z důvodu značně rozporuplných výsledků výzkumů, které zde byly prováděny pro podezření z úniku arsenu a dalších toxických prvků do povrchových vod a sedimentů. Cílem mojí práce je podat ucelený pohled na problematiku projektu „Ekologické uzavření odkaliště Bělov“. V rešeršní části jsou shrnuty dosavadní poznatky o dané lokalitě, její geografické a geologické zařazení a členění, principy vyluhování toxických prvků z popílků, toxikologie jednotlivých prvků a stručný přehled legislativních předpisů. Cílem terénních a laboratorních prací je potom určit rozsah kontaminace v prostoru odkaliště Bělov a jeho přilehlého okolí, provést rekognoskaci terénu, vyhodnotit do jaké míry je prováděná technická rekultivace schopna zabránit šíření kontaminantů do životního prostředí a zhodnotit dílčí výsledky biologické rekultivace.

Geografie a geomorfologie

Studovaná oblast – odkaliště Bělov spadá do provincie Západních Karpat, subprovincie Vnějších Západních Karpat, oblasti Středomoravských Karpat a celku Chříby. Chříby jsou členitá vrchovina, o rozloze 355 km², se střední výškou 342,6 m, nejvyšší vrchol je Brdo (586,7 m n.m.). Jedná se o kernou vrchovinu přibližně elipsovitého tvaru, s intenzivními neotektonickými zdvihy (Demek et al., 1987). Vrchovinu tvoří dva rovnoběžné hřbety, táhnoucí se od jihozápadu k severovýchodu, které odděluje říčka Kyjovka, severozápadní hřbet je vyšší (vrchol Brdo), jihovýchodní je širší a nižší (<http://www.chriby.cz/>). Pro tuto oblast jsou typické úzké, většinou strukturně podmíněné rozvodní hřbety, hluboká údolí a výrazná periglaciální modelace s četnými skalními útvary (skalní stěny, mrazové sruby) (Demek et al., 1987).

Chříby jsou zajímavé nejen z hlediska geomorfologického, ale i historického. Nachází se zde četné archeologické lokality (nálezy pazourkových nástrojů z Bělova, Žlutavy a Nové Dědiny a kosterní pozůstatky velkých kvartérních obratlovců) a také 12 maloplošných zvláště chráněných území (4 přírodní rezervace - Holý kopec, Moravanské louky, Stará hráz, Záskalí a 8 přírodních památek - Barborka, Drážov, Kamenec, Kazatelna, Komínky, Kozel, Obora, Pískovcové skály a jeskyně Budačina a 2 přírodní parky – Chříby a Stříbrnické paseky (<http://www.chriby.cz/>)).

Chříby se řadí mezi mírně teplé oblasti, průměrné teploty se v zimním období pohybují v intervalu od -2 do -4°C, v letním potom od 16 – 18°C. Počet dnů se sněhovou pokrývkou je 50 - 60, počet letních dnů je 40 – 50, průměrný srážkový úhrn ve vegetačním období je 350 – 400 mm, v zimním období 200 – 250 mm (Tolazs et al., 2007).

Geologie

Z regionálně geologického hlediska náleží Chříby a širší okolí zájmové lokality račanské jednotce magurského flyše, která je součástí Vnějších Západních Karpat. Vnější Západní Karpaty tvoří společně s vídeňskou pánví Západní Karpaty (Chlupáč et al. 2002).

Vnější Západní Karpaty

Vnější Západní Karpaty jsou na území České republiky zastoupeny karpatskou předhlubní, dvěma flyšovými komplexy a bradlovým pásmem. Mladší flyšový komplex je reprezentován vnější (krosněnskou) skupinou příkrovů a starší flyšový komplex vnitřní (magurskou) skupinou příkrovů přiléhající přímo k bradlovému pásmu na východě (Chlupáč et al. 2002).

Vnitřní (magurská) skupina příkrovů

Magurská skupina příkrovů se skládá ze tří dílčích příkrovových jednotek: račanské, bystrické a bělokarpatské. Tato skupina příkrovů buduje Chřiby, Hostýnské vrchy, Vizovickou vrchovinu, Javorníky a Bílé Karpaty (Stráník et al. 1993). Chřiby náleží račanské jednotce, kterou tvoří soláňské, belovežské, kauberské a zlínské souvrství. Sedimentace zde probíhala od hauterivu po cenoman (Stráník et al. 1993). V okolí Bělova se konkrétně vyskytuje soláňské a belovežské souvrství.

Soláňské souvrství se dělí do dvou facií, první je psamiticko-pelitická, tvořená ráztockými a hostýnskými vrstvami. Druhá facie je psamitická a tvoří lukovské vrstvy reprezentované lavicovitými drobovými a arkózovými pískovci a slepenci (Chlupáč et al. 2002).

Belovežské souvrství tvoří rudé a zelené jílovce, místy doprovázené hrubě lavicovitými arkózovými pískovci, tato horninová asociace reflektuje klidné hlubokovodní prostředí (Chlupáč et al. 2002).

Kauberské souvrství je typické převahou pelagických až hemipelagických rudohnědých a zelenošedých jílovců místy flyšového charakteru (Chlupáč et al. 2002).

Zlínské souvrství je nejmladší jednotkou magurské skupiny příkrovů. Střídají se zde glaukonitické pískovce a šedé jílovce, které se ukládaly od středního eocénu až do spodního oligocénu (Stráník et al. 1993).

Geologické poměry na lokalitě Bělov

Jak již bylo zmíněno, zájmové území spadá do račanské jednotky vnitřní magurské skupiny příkrovů Vnějších Západních Karpat (obr. 1). Soláňské souvrství je zde reprezentováno jílovcovo-pískovcovým (spodní oddíl) a slepenco-pískovcovým (svrchní oddíl) vývojem. Belovežské souvrství je budováno zelenošedými a rudohnědými jílovci a jemnozrnnými pískovci (Hruban, 2007). Předkvartérní podklad údolních svahů se litologicky různí. Pravý svah (blíže obci Nová Dědina) tvoří především značně zvětralé jílovce, jedná se v podstatě o tektonické poruchové pásmo s mocností 120 až 150 m. Levý svah (na straně obce Bělov) je tvořen zejména pískovci, které jsou jak mechanicky, tak chemicky porušené. Mocnost kvartérních sedimentů a eluvia je značně variabilní, povrch pískovců byl zjištěn v hloubkách 1,8 m, 3,5 m a 16 m, povrch jílovců v 6-8 m. V údolí Širokého potoka se vyskytují pestré jílovce střídající se s lavicemi křemito-vápnitých pískovců (Smejkal, Chrbolka, 1968).

Z kvartérních pokravných útvarů jsou v oblasti zastoupeny deluviofluviální písčité hlíny a hlinité písky, deluviální hlinité písky až hlinitokamenité sedimenty, fluviální a nivní sedimenty (obr. 1, 2 – fototabule 1) (Smejkal, Chrbolka, 1968).

Sklony svahů v původním údolí se pohybovaly v intervalu od 10 do 30 %. Prostor byl v minulosti zasažen dvěma menšími svahovými sesuvy, na straně u Nové Dědiny byl zjištěn sesuv z roku 1917, na svahu u Bělova je pozorovatelný sesuv z roku 1947, terén při těchto sesuvech poklesl až o 1 m. Na dně původního údolí se ukládaly sedimenty bezejmenného toku, jednalo se o šedé, lokálně silně písčité hlíny a drobné štěrky (Chrbolka, 1968).

Obr. 1: Geologická situace na lokalitě (www.cgu.cz)



Legenda:

- 3 - fluviální sedimenty
- 6 - deluviofluviální písčité hlíny a hlinité písky
- 7 - deluviální hlinité písky až hlinitokamenité sedimenty
- 36 - bělovežské souvrství (zelenošedé jílovce)
- 38 - soláňské souvrství (pískovce)
- 44 - soláňské souvrství (pískovce, jílovce)

Hydrogeologické poměry

Zájmová oblast spadá do hydrogeologického rajónu č. 3230-Středomoravské Karpaty (severní část). Tento rajón obsahuje flyšové sedimenty Vnějších Západních Karpat. Kolektory svahů mají vodící funkci a jsou poměrně rychle odvodňovány. Infiltrované vody odtékají jako hypodermický odtok, hlouběji potom jako voda první zvodně. Proudění podzemní vody kopíruje terénní geomorfologii a sleduje povrch méně propustné vrstvy po směru sklonu svahů do údolí přibližně JZ směrem. Ve svazích se tvoří ojedinělé prameny a vývěry (Michlíček, 1986).

Hydrogeologický oběh hlubší podzemní vody je predisponován puklinovou propustností, zvětráním a rozpukáním pískovců a jílovců. Podzemní vody přípovrchové (první zvodně) jsou dle Kurlova řazení chemického typu kalcium-hydrogenuhličitanového, zřídka se na mineralizaci vod podílí hořečnaté, dusíkaté a síranové ionty (Michlíček, 1986).

Hydrologické poměry

Z vodopisného hlediska zájmová oblast spadá do hlavního povodí Dunaje, dílčího povodí Haná a Morava od Hané po Dřevnici a drobného povodí Široký potok nad Moravou (www.vuv.cz)

Široký potok

Plocha povodí Širokého potoka je 2,86 km², průměrný roční úhrn srážek na povodí je 668 mm, průměrný roční průtok je 9,0 l/s. Široký potok je pravostranným přítokem Moravy, jeho správcem je Zemědělská vodohospodářská správa ve Zlíně, správcem vodního toku Moravy je Povodí Moravy s.p. Dle Nařízení vlády č. 103/2003 Sb. neleží zájmová oblast ve vyhlášeném záplavovém území, ani není součástí CHOPAV (chráněná oblast přírodní akumulace vod). Nejbližším CHOPAV je Kvartér řeky Moravy, který leží cca 2,5 km severozápadně proti proudu Moravy (ČHMÚ).

Bezejmenný tok

Bezejmenný tok protéká původním údolím, kde je nyní situováno odkaliště Bělov. V roce 1990 byly pro tento tok stanoveny základní hydrologické údaje (to znamená již pro stav s existujícím odkalištěm). Plocha povodí bezejmenného toku je 1,17 km², průměrný roční úhrn srážek na povodí je 640 mm a průměrný roční průtok 3,8 l/s (HMÚ Brno).

Historický vývoj, současný a plánovaný stav na lokalitě odkaliště Bělov

Historický vývoj a současný stav

Odkaliště Bělov se nachází ve Zlínském kraji, na pomezí katastrálního území Nová Dědina (okres Kroměříž) a Bělov (okres Zlín). Odkaliště je klasifikováno jako vodní dílo. Odkaliště Bělov je odkaliště údolního typu (obr. 3, 4, 5, 6 – fototabule 1), je situováno v údolí s orientací SZ-JV se základní sypanou hrází a dalšími navyšovacími hrázemi (Peková 2009).

Odkaliště bylo uvedeno do provozu v roce 1970 (obr. 7, 8 – fototabule 2), do roku 1997 zde probíhalo hydraulické ukládání popílků z teplárny Otrokovice, vzdálené 5 km. Odpadní popílek a struska byly splavovány do jímky bagrovací čerpací stanice, odkud byly ve formě hydrosměsi čerpány do potrubí a dopravovány na odkaliště. Na odkališti následně docházelo k sedimentaci a odsazená dopravní voda s průsakovou vodou z odkaliště a hráze byla odváděna do rozdělovací komory a odtud jímána a odváděna zpět do areálu teplárny. Celkem bylo na odkaliště naplaveno 1,78 mil. m³ materiálu. Plocha odkaliště bez hrázového systému je 15,25 ha. Hrázový systém tvoří základní hráz a 10 navyšovacích hrází, celková výška činí 41 m. Kóta koruny nejvyšší hráze je 248,5 m n. m. (bez pokryvu rekultivační směsí) (Peková 2009).

Základní hráz je sypaná z hlinité zeminy, v koruně je široká 5 m a je ukončena na kótě 218 m n. m. Na návodní a vzdušné patě hráze jsou přítěžovací lavice, návodní lavice je široká 20 m a vzdušná 30 m. Hráz je drénována systémem tvořeným plošným drenážním kobercem, obsahujícím svodné drenážní potrubí, které je zaústěno do jímky čerpací stanice drenážní vody pod hrází u Širokého potoka (Peková 2009).

Hráze jsou vysoké 3-4 m a byly zakládány na zhutněných popílkových náplavech ve vzdálenosti 20-44 m. Jejich konstrukce je shodná a tvoří ji šterkopískový drenážní koberec, vzdušní patní drén se svodným potrubím a násyp z místního hlinitého materiálu odtěženého v průběhu výstavby odkaliště (Peková 2009).

Odvodňovací systém se skládá z prvků, které byly používány při původním provozu odkaliště a skládá se z přepadových věží (sloužily k regulaci hladiny vody a rovnoměrnému plavení popílků, nyní jsou funkční 2 z původních 6), odpadního potrubí (2 systémy potrubí, které jsou svedeny do výpustního V-profilu a jímky čerpací stanice drenážní vody), odvodňovacích příkopů (vedou po pravé a levé straně prostoru odkaliště a jsou svedeny do jímky a výpustního V-profilu), drenážního systému (je zabudován v každé navyšovací hrázi a skládá se z drenážního koberce a drenážního potrubí) a výpustního V-profilu (přes tento objekt jsou do Širokého potoka odváděny drenážní a odpadní vody) (Peková 2009).

Změny geologických, hydrogeologických a hydrologických podmínek na lokalitě

Při výstavbě odkaliště došlo ke změnám geologických, hydrogeologických a hydrologických poměrů. Před začátkem samotného ukládání popílků bylo podloží odvodněno systémem drénů a zhutněno pojezdy těžké techniky. Prostor deponie popílků neobsahuje žádné těsnění, pouze vrstvu zhutněných zemin (Peková 2009).

Naplavováním popílků se změnil režim podzemních vod, prameny a vývěry z první zvodně jsou stahovány do umělé deprese – jezírka, které současně slouží i zachycování srážek a do nějž ústí kanalizace z Nové Dědiny a bezejmenný potok. Tyto vody odtud prosakující přes deponovaný materiál k patě hráze, což je urychleno systémem drenážních prvků ve dně odkaliště a jsou odváděny odpadním potrubím do Širokého potoka (Peková 2009).

V prostoru složiště se nachází dva samostatné horizonty podzemní vody. První leží ve vrstvě poměrně propustných teplárenských popílků a její hladina je závislá na úrovni hladiny přítoku do odkaliště. Na těchto popílcích je uložena nepropustná vrstva, atmosférické srážky tedy neprosakují do podzemní vody, ale odpařují se ze zeminy ležící nad touto nepropustnou vrstvou. V případě vyššího množství srážek je tato voda odváděna svodným drenážním systémem do Širokého potoka. Druhý horizont je hydrostatický napjatý a nachází se v podložním souvrství bazálních šterkovitých

a hlinitopísčitych štěrků, jejich stropním izolátorem jsou povodňové sedimenty, ty však nejsou přítomny v celém prostoru odkaliště (Peková 2009).

Projekt „Ekologické uzavření odkaliště Bělov“

Dle Pekové (2009), byl v roce 1999 firmou Aquatis a.s. vypracován dokument projektu na sanaci „Ekologické uzavření odkaliště Bělov“. Od roku 2000, kdy bylo získáno stavební povolení, tento projekt probíhá. Sanace probíhá navážením stabilizovaného materiálu (certifikovaný výrobek OTOSAN) na povrch odkaliště, kde má sloužit k utěsnění a izolaci povrchu původního popílkového náplavu a k modelaci terénu. Otosan je směs popílku, strusky, produktu odsíření a vzdušného vápna, poměry jednotlivých složek se liší v závislosti na tom, o který typ Otosanu se konkrétně jedná (viz kapitola Certifikovaný výrobek OTOSAN). Projekt předpokládá základní hráz, 10 navyšovacích hrází a 8 kazet, které jsou odděleny dělicími hrázkami. Maximální kóta povrchu celkového materiálu je projektována na 250 m n. m. a objem stabilizované směsi na 0,736 mil. m³. Po uzavření odkaliště bude probíhat technická a biologická rekultivace. Technická rekultivace zahrnuje navezení zemního materiálu na upravený a stabilizovaný povrch a následná biologická rekultivace spočívá v osázení lesními dřevinami a osetí travinami. Konečné uzavření odkaliště, technická a biologická rekultivace je předpokládána v roce 2020 (obr. 9 – fototabule 2), kdy by měl prostor odkaliště sloužit jako místo veřejné zeleně s vodní plochou.

Certifikovaný výrobek OTOSAN

Otosan je certifikovaný výrobek v souladu s nařízením vlády č. 163/2002 Sb., kterým se stanoví technické požadavky na vybrané stavební výrobky ve znění nařízení vlády č. 313/2005 Sb. a dle vyhlášky č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady.

Stabilizace odpadu je dle vyhlášky 294/2005 Sb. technologie úpravy odpadu spočívající ve využití fyzikálních, chemických nebo biologických postupů vedoucích k trvale omezenému uvolňování škodlivin z odpadu do jednotlivých složek životního prostředí v souladu s požadavky tohoto i dalších zvláštních právních předpisů. Jestliže je výrobek, který

má být certifikován, solidifikován pak se podle technického návodu podle nařízení vlády č. 163/2002 Sb. ve znění nařízení vlády č.312/2005 Sb. neprovádí zkoušky rozboru sušiny ani výluhové zkoušky.

Popílková směs je stabilizována a solidifikována. Principem stabilizace je smíchání popílkové směsi s pojivy, které v daném případě způsobují změnu fyzikálních a chemických vlastností. Solidifikací se rozumí uzavření kontaminovaného materiálu v mechanicky odolném monolitickém obalu s omezenou propustností (Růžička, Matic 2006). K vlastní solidifikaci materiálu dochází až na lokalitě mechanickým utěsněním pojezdem válcem.

Směs tvoří popílek, struska, produkt odsíření a vzdušné vápno, které plní účel hydraulického pojiva. Směs je vlhčena vodou a měla by mít nízkou vyluhovatelnost škodlivin. Výsledná zvlhčená směs je sypká a zrnitostí odpovídá jemnozrnnému až středně zrnitému písku, po zhutnění je tvrdá a tuhá. Požadovaných užitných vlastností dosahuje po 6 až 8 týdnech. Složení směsi se měnilo v průběhu zavážení odkaliště, zatím byly vyrobeny a použity tři typy směsí: OTOSAN, OTOSAN 1, OTOSAN 3. Složení jednotlivých směsí je uvedeno v tabulce č. 1. OTOSAN je popelová malta pro uzavírací vrstvy, technickou rekultivaci, stavbu hrází a krajinotvorbu skládek odpadů. Byl certifikován v roce 1999 certifikátem č. 06-6458 a v roce 2002 certifikátem č. 06-14396. OTOSAN 1 je popelová směs pro uzavírací těsnící vrstvy odkaliště popela Bělov, certifikace proběhla v roce 2007, certifikát č. 204/C5/2007/060-025584 a v roce 2008. Zpráva o dohledu nad certifikovaným výrobkem č. 060-028936. OTOSAN 3 je popelová směs pro uzavírání těsnící vrstvy odkališť a složišť popela, certifikát č. 204/C5/2008/060-028525 je z roku 2008.

Tabulka 1

Směs	Obsah sušiny vstupních surovin v % hmotnosti			
	Popílek	Produkt odsíření	Vzdušné vápno	Struska
OTOSAN	52-56	35-45	-	3-13
OTOSAN 1	45-60	30-45	0-5	3-20
OTOSAN 3	-	40-60	0-5	40-60

Monitoring kontaminace

Monitoring kontaminace v areálu odkaliště Bělov probíhá od roku 1997, v této práci jsou shrnuty všechny průzkumné práce, které byly na odkališti provedeny do roku 2010. V tabulce č. 2 jsou uvedeny odpovědné osoby, objekty a materiály, kterých se analýzy týkaly, četnost sledování a zjištěné kontaminanty.

Tabulka 2

Odpovědná osoba	Objekt	Monitoring	Četnost sledování	Zjištěná kontaminace
Hygiena ovzduší zdravotního ústavu v Brně (Ing. Kapounek, Csc.), 2002-2008	Nová Dědina, Kopaniny, Bělov, Bělov-Zapletal	ovzduší - prašný spad	1 x měsíčně (2002-2008)	uspokojivá úroveň (nepřekračuje limit 12,5 g/m ² za 30 dní, dle NV 350/2002 Sb.), mírné zvýšení v letních měsících
Ecopprogress, a.s., Ing. Piša, Ing. Gulíková, 2007	měřicí body při příjezdu a vykládce OTOSANu v areálu odkaliště, a na okraji Nové Dědiny	ovzduší - koncentrace polétavého prachu a meteorologické podmínky	srpen a listopad 2007	po krátkou dobu zvýšená prašnost v areálu odkaliště na okraji Nové Dědiny zvýšená prašnost nebyla prokázána
Aquatis (nyní Poyry environment a.s.), 2000-2008	vrty: P1001, P1002, P1003	podzemní vody	1 x ročně (2000-2008)	P1002 navýšení koncentrace chloridů (117mg/l) nad kritérium B (100 mg/l) dle MP MŽP 8/1996 As dlouhodobě pod mezí detekce (tj. 0,005 mg/l), ojediněle zvýšené hodnoty, nedosaženo kritérium B dle MP MŽP 8/1996

Aquatis (nyní Poyry environment a.s.), 2000-2008	Široký potok - nad odkalištěm Široký potok -odtok z odkaliště Morava - nad jezem Bělov	povrchová voda	1 x ročně (2000-2008)	překročení limitních hodnot BSK ₅ (8,7 mg/l) daných vodoprávním úřadem (max. 3,1mg/l)
Teplárna Otrokovice a.s., (2002-2009)	Široký potok - nad odkalištěm Široký potok -odtok z odkaliště Morava - nad jezem Bělov	povrchová voda	1 x měsíčně (2002-2009)	překročení limitních hodnot BSK ₅ (až 11,4 mg/l) daných vodoprávním úřadem (max. 3,1mg/l) a CHSK _{Cr} (31 mg/l) daných vodoprávním úřadem (max. 30 mg/l)
Teplárna Otrokovice a.s.-odběr/ Vodní zdroje Holešov-analýza	nádrž 2, potrubí a jímka od věže 5, CV1 – drenáž, CV2 – V2 profil vrty: P1001, P1002, P1003 Široký potok - nad odkalištěm Široký potok -odtok z odkaliště Morava - nad jezem Bělov	povrchová a podzemní voda	1 x čtvrtletně	nadlimitní koncentrace As (až 1500 µg/l) u povrchových a průsakových vod dle NV 229/2007 Sb. (limit-20 µg/l)
Poyry Environment a.s./GEOtest Brno a.s.	nádrž 2, potrubí a jímka od věže 5, CV1 – drenáž, CV2 – V2 profil vrty: P1001, P1002, P1003 Široký potok - nad odkalištěm Široký potok -odtok z odkaliště Morava - nad jezem Bělov	povrchová a podzemní voda	1 x ročně	nadlimitní koncentrace As (až 212 µg/l) u povrchových a průsakových vod dle NV 229/2007 Sb. (limit-20 µg/l)
ZVHS Kroměříž, (1997 - 2008)	Široký potok - před vyústěním do Moravy	povrchová voda	1 x měsíčně (1997 - 2008)	překročení limitních koncentrací NH ₄ , P, As, BSK ₅ , CHSK _{Cr} , TOC, nerozpuštěných látek, pH, termotolerantních kolidiformních bakterií a entorokoků dle NV č. 229/2007 Sb.
ZVHS Kroměříž, (1997 a 1999)	Široký potok - před vyústěním do Moravy	sediment	1 x měsíčně (1997 a 1999)	zvýšená koncentrace As (66,3 mg/kg-90,54 mg/kg), hodnota B dle MP MZP 8/1996-65 mg/kg _{suš.}
Dr. Ing. Sánka, Laboratoř Morava, 2008	vzorky půdy a zemědělské produkty	vyhodnocení vlivu odkaliště na vstupy As a Hg do potravních řetězců	2008	zvýšený obsah As v rostlinných porostech v okolí odkaliště, nedošlo k překročení limitu dle vyhlášky 451/2000 Sb.

Vodovody a kanalizace Kroměříž, 2008	VO1, VO2	odpadní voda z kanalizace Nové dědiny, koncentrace BSK ₅ , CHSK _{Cr} , NL	čtvrtletí data z roku 2008	nezjištěny nadlimitní koncentrace BSK ₅ , CHSK _{Cr} , NL
Dr. Ing. Sářka, Laboratoř Morava, 2008	OTOSAN P1 - P11 R1-R7 V1, V2 (nádrž, odtok z odkaliště)	povrchová voda stabilizovaná popílková směs orná půda rostliny atmosférická depozice	2008	zvýšená koncentrace As (32-60,8 µg/l) u povrchových vod dle NV 229/2007 Sb. (limit-20 µg/l) zvýšená koncentrace Mo ve výluhu popílkové směsi (III.třída) dle vyhlášky 294/2005 Sb. v sušině- zvýšená koncentrace As a Hg dle vyhlášky 294/2005 Sb překročení roční depozice MP ₁₀ dle NV 350/2002 Sb.
Poyry Environment, a.s., 2003-2010	nádrž 2, potrubí a jímka od věže 5, CV1 - drenáž, CV2 - V2 profil vrty: P1001, P1002, P1003 Široký potok - nad odkalištěm Široký potok - odtok z odkaliště Morava - nad jezem Bělov	povrchové vody podzemní vody	čtvrtletně, 2003-2010	povrchové vody- nadlimitní koncentrace překračující kritérium C (100 µg/l) dle MP MŽP 8/1996 podzemní vody-mírně zvýšené koncentrace As, nedošlo k překročení kritéria B dle MP MŽP 8/1996

Amec s.r.o (Peková), 2009	zeminy v prostoru i mimo prostor odkaliště vrty (P1001, P1002, P1003) a jezírko v prostoru odkaliště, studny v okolních obcích, V-profil, Široký potok, Morava popílková směs rozptylová studie	zeminy podzemní voda povrchová voda odpadní voda z odkaliště sedimenty stabilizovaná popílková směs	jednorázové měření v r. 2009	<p>zeminy-mírně zvýšená koncentrace As (12 mg/kg), dle vyhlášky 294/2005 Sb.- 10 mg/kg_{suš.}, kritérium B dle MP MŽP 8/1996 nedosaženo</p> <p>podzemní voda-zvýšená koncentrace PAU nad hodnotu C dle MP MŽP 8/1996</p> <p>povrchová voda-mírně nadlimitní koncentrace As (27 µg/l-Široký potok, 78µg/l-jezírko) dle NV 229/2007 Sb. (limit-20 µg/l) mírně nadlimitní koncentrace P (210 µg/l) dle NV 229/2007 Sb. (limit-200 µg/l) nadlimitní koncentrace ropných látek C₁₀-C₁₆ (362 µg/l) dle NV 229/2007 Sb. (limit-100 µg/l)</p> <p>sedimenty-zvýšená koncentrace As nad hodnotu C (až 10 x) dle MP MŽP 8/1996 mírně zvýšené koncentrace PAU nad hodnotu B dle MP MŽP 8/1996</p> <p>OTOSAN-zvýšené koncentrace As, Hg a EOX nad IIa. třídou vyluhovatelnosti dle vyhlášky č. 294/2005 Sb.</p> <p>limitní hodnoty pro atmosférickou depozici jsou zachovány, nadlimitní hodnoty jsou pouze v místě vykládky stabilizovaného materiálu</p>
---------------------------	--	--	------------------------------	--

Studované podklady si do značné míry odporují a jsou těžko srovnatelné, jelikož ve většině zpráv (s výjimkou prací Sáňky, 2008 a Pekové, 2009) nebyla popsána metodika práce.

V samotných pracích potom dochází k nesrovnalostem, např. Roční monitoring Aquatis a.s., 2000-2008 uvádí že, obsah As je dlouhodobě pod mezí detekce, zvýšené obsahy jsou krátkodobého rázu a v žádném z případů nebylo dosaženo kritéria B dle MP MŽP 8/1996, ale As není uveden v seznamu prvků, které byly analyzovány.

Výsledky některých posudků jsou uvedeny v nereprezentativní a neinformativní podobě, např. Benda (2010) využívá k prezentaci výsledků pouze grafy a tabulky, bez jejich detailnějšího komentáře, případně takto prezentovaná data vzájemně nekorelují.

Situaci dále komplikuje fakt, že Teplárna Otrokovice neposkytuje v některých případech potřebná data, jak uvádí Sáška (2008), „teplárnou Otrokovice nebyly poskytnuty informace o elementárním složení depozice, což je pro hodnocení rizik informace podstatná“. Z měření atmosférické depozice vyplývá, že depoziční limit je překračován, ale bez údajů o obsahu As v depozicích a imisní koncentrace není možné usuzovat na zdravotní rizika, i za předpokladu, že je jejich vznik možný.

Na základě vyhodnocení studovaných materiálů byl jako potenciální primární kontaminant určen arsen, jako další rizikové prvky selen, molybden, a rtuť. Jako hlavní zdroj znečištění (As, Se, Mo, Hg) se jeví vrstvy hydraulicky ukládaného popílku (Peková, 2009). Vzhledem k analýzám sušiny, vodných a kyselinových výluhů je v některých pracích laboratorně analyzována také stabilizovaná popílková směs OTOSAN. Dosavadním monitoringem zjištěná kontaminace toxickými prvky se váže především na povrchové vody a sedimenty, v menší míře na okolní půdy, u podzemních vod nebyla kontaminace zjištěna.

Zdrojem znečištění nerozpuštěnými látkami, BSK₅, CHSK_{-Cr}, termotolerantními koliformními bakteriemi a enterokoky je pravděpodobně kanalizace z obce Nová Dědina, která vyúsťuje do jezírka odkaliště (Sáška, 2008). Dalším zdrojem znečišťujících látek (P, TOC, NH₄, PAU, ropné látky) může být zemědělská činnost, hnojení polí a splach z komunikací (Peková, 2009). Nadlimitní hodnoty atmosférické depozice uvádí pouze Sáška, 2008, který současně zjistil zvýšené koncentrace As v travních porostech v okolí odkaliště, jak je, ale uvedeno v tabulce č. 2 nejedná se o překročení limitů dle vyhlášky 451/2000 Sb., přílohy č. 3 Maximální přípustné obsahy nežádoucích látek v krmivech.

Na odkališti byly rovněž zjištěny nedostatky v prováděné technické a biologické rekultivaci. Na vrstvu zhutněné stabilizované popílkové směsi byla navážena zemina z výstavby železničního koridoru Otrokovice-Napajedla. Jde o antropogenní, značně skeletovitý materiál s podezřením z kontaminace, na který by měla být dle normy ČSN 83 8035 Skládání odpadů - uzavírání a rekultivace skládek navezena vrstva kvalitnější zeminy (Sáška, 2008), nicméně podle dostupných materiálů tento bod projektu dosud nebyl naplněn. Rovněž by měly být tyto materiály chemicky analyzovány, podle zprávy k technické rekultivaci jsou tyto analýzy provedeny, ale nejsou k dispozici (Sáška, 2008). Mocnost navezené vrstvy není ve všech rekultivovaných částech odkaliště dostačující, směrem k příjezdové cestě se požadovaná mocnost 1m snižuje na 40-80 cm (Sáška, 2008).

Popílky, jejich složení a vyluhovatelnost

Složení popílku

Popílky vznikají spalováním pevných komunálních odpadů, hnědého a černého uhlí a jsou zachycovány z unikajících plynů na elektrostatických nebo mechanických odlučovačích topenišť elektráren. Popílky se skládají z organické a anorganické složky (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , CaSO_4 , Fe_2O_3 a MgO). Jako příměs se v popílcích často vyskytují zvýšené obsahy toxických prvků, jedná se především o Cr, Pb, Ba, Zn, Ag, Mo, Se, Hg a As (Hower, 2012).

U popílků vzniklých při spalování komunálních odpadů se poměry jednotlivých prvků liší především na základě složení původního materiálu, na ročním období, geografické pozici a místě oddělení pevných zbytků od spalovací linky (Šulc, Svoboda, 2008).

Popílky ze spalování černého a hnědého uhlí se dělí do třídy F a třídy C. Převažující složkou popílků třídy F je SiO_2 a Al_2O_3 , s obsahem CaO do 20 %, svým složením se podobají přírodním pucolánům, popílky třídy C obsahují nad 20 % CaO a navíc CaSO_4 , tyto složky mají funkci hydraulicky aktivní minerální fáze (Hower, 2012). Z hlediska toho, z jaké technologie spalování paliva popílky pocházejí, se dá říct, že popílky třídy F odpovídají popílkům z vysokoteplotního spalování v roštových či tavných kotlech, zatímco popílky třídy C odpovídají popílkům ze spalování ve fluidním loži.

Odpadní popílky se uplatňují při výrobě stavebních hmot (betonu, pórobetonu, tvárnice a geopolymérů), největší množství je však využito k výrobě popílkových stabilizátů (např. OTOSAN), jejichž praktické použití tkví pouze v uzavírání a technické rekultivaci popílkových odkališť (2008/98/ES). U takto stabilizovaných a solidifikovaných směsí dochází k hydrataci jednotlivých komponent, během níž jsou ionty stopových prvků začleněny do matric, po vytvrnutí vykazují tyto směsi velmi nízkou vyluhovatelnost (MŽP, 1996).

Vyluhovatelnost popílků

Popílek je heterogenní materiál, a tudíž jsou v něm jednotlivé prvky distribuovány nepravidelně. Minerální frakce prodělává při a po skončení samotného procesu hoření rozklad, vytěkávání a odpařování volatilních prvků, tavení, aglomeraci a kondenzaci (Jones, 1995). Během chladnutí spalin kondenzují volatilní prvky jako As, Cd, Ge, Mo, Pb, Sb, Tl a Zn na povrchu částic popílku, zatímco Ba, Co, Cr, Mn, Ni a P se koncentrují spolu s hlavními

prvky v uhlí se vyskytujícími aluminosilikátů (Si, Al, Ca, K, Fe, Ti) spíše v hlavní hmotě částic. Prvky v jádře popílkových částic nejsou přímo vystaveny působení okolního prostředí, a proto jejich distribuce a difúze závisí především na stupni rozpustnosti povrchových vrstev. Prvky vázané na povrch částic jsou v akvatických systémech tedy více vyluhovatelné než prvky koncentrované uvnitř (Kukier et al., 2003).

Nejvíce vyluhovatelné jsou Ca a SO₄, dále Cl, Na a K a nakonec řada stopových prvků, které jsou vyluhovatelné v obsazích do 10 mg/kg (Hjelmar, 1990). Schopnost vyluhování prvků je závislá na jejich koncentraci v popílku, úloze sorpce/desorpce, redoxních podmínkách a nejvíce na pH (de Groot et al., 1989).

Ve směsných systémech popílek-voda je pH určováno poměrem S a Ca, v menší míře i Mg. Podle poměru obsahu Ca/S a pH se popílků dělí na silně alkalické, středně alkalické a kyselé. Silně alkalické popílků vykazují pH 11-13, mají vysoký obsah Ca⁺ iontů a poměr Ca/S je > 1. Středně alkalické popílků mají pH 8-9 a vyrovnaný obsah Ca a S (Querol et al., 2001). U kyselých popílků je obsah CaO a MgO velmi nízký, převažují síranové ionty a výluh má povahu roztoku kyseliny sírové (Swaine, 1990).

pH není ve směsi vody a popílku stálé, ale v průběhu času se mění, během migrace prvků ovlivňujících pH (S, Ca, Mg) se projevuje výrazná tendence k dosažení neutrálních hodnot pH, což ovlivňuje mobilitu dalších zúčastněných prvků (Izquierdo, Querol, 2011). Stopové prvky se mohou z popílků uvolňovat za vzniku sekundárních méně rozpustných a stálějších sraženin. Běžná je např. imobilizace prvků navázáním prvků na různé komplexy Ca nebo Fe oxidy (Izquierdo, Querol, 2011).

Vyluhovatelnost vybraných rizikových prvků a jejich toxicita

Vyluhovatelnost arsenu z popílku

Arsen je v uhlí vázán na pyrit, při hoření se pyrit rozkládá, tím dochází k uvolňování As a jeho navázání na povrchové struktury prachových částic, kde tvoří snadno rozpustné arseničnanové sloučeniny (Goodarzi et al., 2008). Schopnost vyluhování As závisí na charakteru popílku a pH, přičemž As je vyluhovatelný ve značně širokém rozsahu hodnot pH. V kyselých popílcích jeho vyluhovatelnost roste se vzrůstajícím pH, u alkalických popílků je opačný trend (van der Hoek et al., 1994). Obecně se As ze silně alkalických popílků vyluhuje

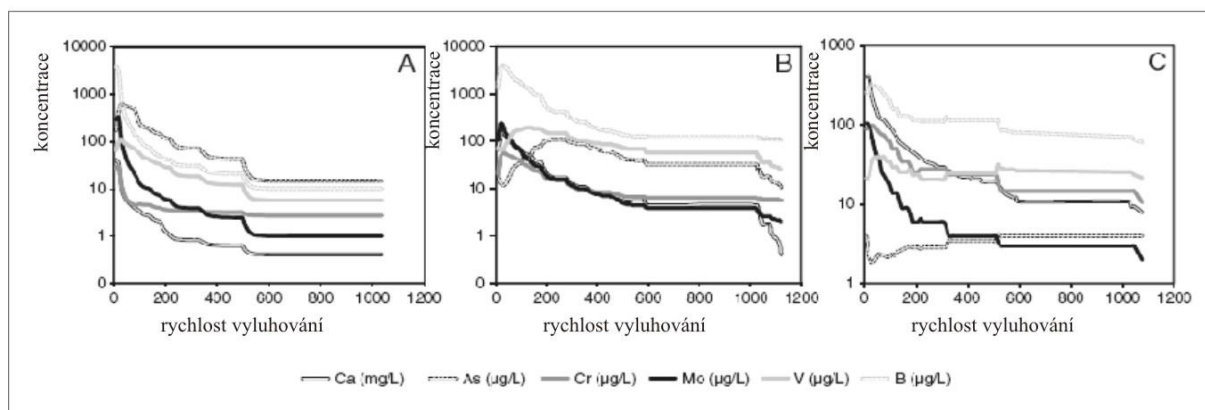
málo (<0.01 mg/kg), v případě středně alkalických popílků je vyluhované množství větší (0.6–3 mg/kg) (Izquierdo, Querol, 2011).

Variabilita vyluhování je přisuzována adsorpčním procesům, vzájemným interakcím s dalšími prvky a sloučeninami, významnou roli zde hraje působení iontů vápníku, srážení ettringitu, oxy-hydroxidy Fe, oxidy Al a Mn, fosfáty a karbonáty. Vliv Ca na vyluhování As je nejlépe patrný při použití kolonového („column leaching“) testu. Jak je patrné z grafu 1, vyluhování As z mírně alkalického popílku s nízkým obsahem Ca dosahuje maximálních hodnot v iniciálních fázích testu a s časem klesá (Querol et al., 2001). Při alkalickém pH a významném zastoupení Ca iontů se maximální hodnoty rozšiřují a posouvají směrem k vyššímu poměru L/S (kapalina/pevná látka). Taková reakce ukazuje na zadržování As v sekundárních sloučeninách (Ca-arsenát), které kontrolují jeho rozpustnost. As se nevyluhuje, dokud množství uvolněného Ca není desetkrát nižší a výluh není podsyčený Ca-arsenátem. V případě vysokého obsahu Ca v popílku se píky posouvají dále k vyššímu poměru L/S, rychlost vyluhování je extrémně nízká a As se uvolňuje jen velmi pomalu. Tvorba nerozpustného Ca-arsenátu je běžná ve vápenatých popílcích, v popílcích s nízkých obsahem Ca je tvorba tohoto komplexu málo častá (Yudovich, Ketris, 2005).

Srážení ettringitu probíhá při $\text{pH} > 11,5$ a dramaticky snižuje obsah As, Al, S, Si a dalších iontů. As je ve své oxyanionické formě příliš velký, aby byl zabudován do struktury ettringitu, proto se váže na povrch již vytvořeného minerálu (Hassett et al., 2005).

Mullit může být významným adsorpčním minerálem při neutrálním pH. Při kyselém pH (3-8) hrají klíčovou roli oxy-hydroxidy Fe, oxidy Al a Mn, afinita As k těmto prvkům klesá při pH nad 8, při této hodnotě pH se opět začíná zvyšovat vyluhovatelnost (van der Hoek et al., 1994).

Graf č. 1- Rychlost vyluhování As v závislosti na koncentraci (upraveno podle Querol et al., 2001)



Arsen v akvatickém prostředí

V akvatických systémech je arsen v sedimentech zastoupen obvykle více (jednotky ppm) než v povrchových vodách nad sedimentem (ppb), protože se snadno váže na pevné částice, které sedimentují na dně (Cullen, Reimer, 1989).

Nejčastěji se arsen váže na oxidy železa a manganu, další potenciální adsorbenty jsou organická hmota, sulfidy, karbonáty, Al-oxidy a hydroxidy a jílové minerály (Stollenwerk, 2003). Z jílových minerálů váže největší množství As^{5+} halloysit a chlorit, takové chování je přisuzováno většímu vnějšímu povrchu u halloysitu a přítomnosti Fe u chloritu (Lin a Puls, 2000).

Arsen je v akvatickém prostředí přítomen v obou oxidačních formách, tedy jako As^{3+} a As^{5+} . V oxidačním prostředí může být As adsorbován na oxidy a hydroxidy Fe. Afinita k adsorpci je pro As^{5+} silnější za nižších pH podmínek, pro As^{3+} za vyššího pH. Ve velmi redukčním prostředí, ve kterém se redukce účastní SO_4 , mohou sekundární sulfidické minerály (pyrit s obsahem As, auripigment) adsorbovat As (Šráček et al., 2004).

Koncentraci As^{5+} kationtů ve vodě ovlivňuje skorodit ($FeAsO_4 \cdot 2H_2O$), tento minerál je stálý při pH okolo 4,5 a jeho vysrážení podmiňuje velmi vysoká koncentrace rozpuštěných iontů As^{5+} a Fe^{3+} (Pierce a Moore, 1982).

Důležitější roli v kontrole obsahu As hrají oxidy a hydroxidy Fe^{3+} . Srážení Fe-hydroxidu se dá vyjádřit následující rovnicí:



Tato reakce má klíčový význam pro migraci arsenu, protože na $\text{Fe}(\text{OH})_3$ se váže jak As^{3+} , tak As^{5+} . V alkalickém oxidačním prostředí je arseničnan nebo As^{5+} přítomen zejména ve formě HAsO_4^{2-} , v kyselém oxidačním prostředí jako H_2AsO_4^- . V redukčním prostředí je arsenitan přítomen ve formě H_3AsO_3^0 při $\text{pH} < 9,2$. Ionizovaná forma As^{3+} (H_2AsO_3^-) se objevuje pouze při $\text{pH} > 9,2$ (Stollenwerk, 2003). Dle Pierce a Moorea (1982) je optimální pH pro adsorpci arsenitanu 7, pro adsorpci arseničnanu 4 (obr.2).

Oxidy a hydroxidy Fe^{3+} se mohou rozpouštět za podmínek klesajícího Eh a pH a uvolňovat tak adsorbovaný As. Oxidačně – redukční proces často ovlivňuje i vysoký podíl organické hmoty v sedimentech a také kontaminace uhlovodíky (např. BTEX) (Šrámek et al., 2004).

Další faktor vedoucí k desorpci arsenu je vytěsnění z adsorpčního místa aniontem s vyšší afinitou jako je fosfát (Welch and Lico, 1998). Aplikace fosfátových hnojiv tedy může způsobit kontaminaci podzemních vod arsenem.

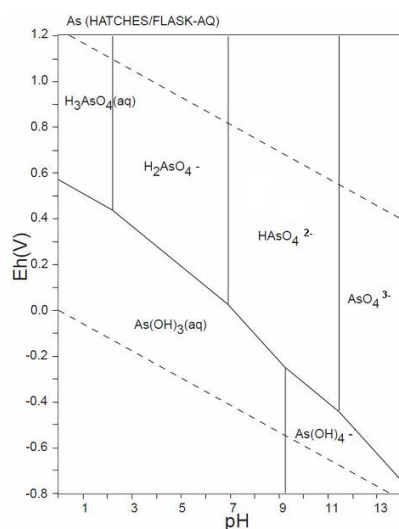
Vzhledem k rozdílným oxidačně-redukčním podmínkám dochází v hlubších vodách ke stratifikaci arsenu do tří redoxních zón.

První je mělká oxidační zóna s rozpuštěným O_2 , ve které jsou stabilní Fe^{3+} oxidy a hydroxidy, na něž se adsorbuje As.

Druhá střední zóna bez O_2 je typická mírně redukčními podmínkami, Fe^{3+} oxidy a hydroxidy a jsou rozpouštěny a As se uvolňuje. V této zóně mohou být vysoké koncentrace rozpuštěného Fe^{2+} a As (Nickson et al., 1998), koncentrace Fe^{2+} může být kontrolována srážením sideritu a vivianitu.

Ve třetí hluboké redukční zóně je redukován SO_4 na H_2S . V této zóně se může As vázat do sekundárních sulfidů (pyritu s obsahem As). Pokud je ale koncentrace SO_4 a H_2S nízká, nedochází ke srážení sulfidických minerálů a As je mobilní (Šrámek et al., 2004).

Obr. 2: Speciace As jak funkce pH a Eh (Takeno, 2005)



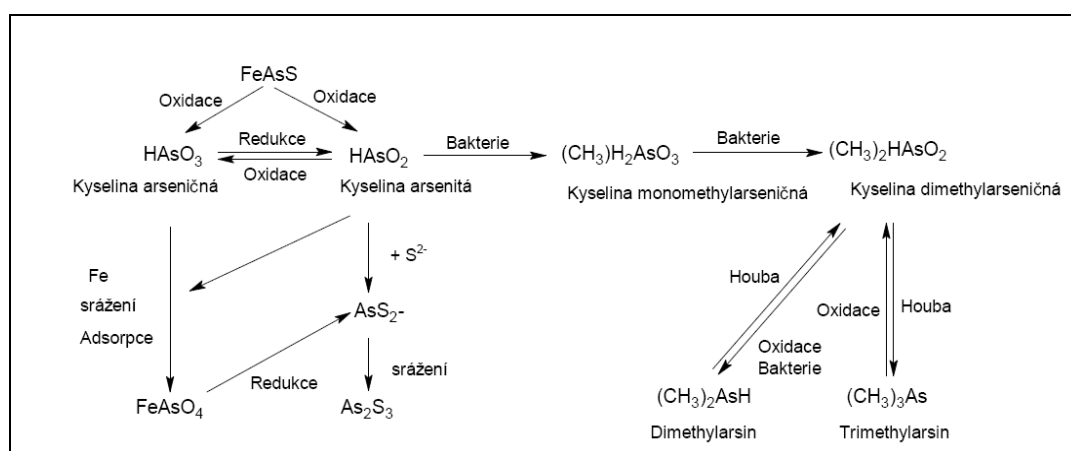
Arsen v půdě

Hlavními zdroji arsenu v půdě jsou sulfidy s obsahem As: arsenopyrit, pyrit s příměsí As nebo löllingit. Po rozkladu sulfidů obsahujících vázaný As se As^{3+} uvolňuje do prostředí a je oxidován na As^{5+} , poté může být adsorbován nebo vázán (v závislosti na jeho koncentraci v půdě) na oxy-hydroxidy Fe. Mezi nejdůležitější sorbenty As v půdě patří podobně jako v případě sedimentů oxy-hydroxidy Fe, Al a jílové minerály (Száková et al., 2007).

Arsen je v půdě poměrně málo mobilní. V oxidačním půdním prostředí je přítomen hlavně jako As^{5+} a v určitém množství i ve formě metylovaných sloučenin. S poklesem redoxního potenciálu pod 0mV se vyskytuje většinou pouze As^{3+} . Na mobilitu As (obr.3) v půdě má vliv půdní typ, koncentrace As v půdě, konkrétní přítomná sloučenina As a přítomnost půdních bakterií. Půdní mikroorganismy a houby jsou schopny redukovat arseničnany na arsenitany a poté je přeměnit na dimethylarsan (Marin et al., 1993).

Možné riziko pro kontaminaci půd As představuje těžba rud s obsahem As, např. na lokalitě Mokrsko, kde jsou zvýšené obsahy As v půdě a vodách, jednak přírodního charakteru (matečné horniny obsahují minerály As) a jednak antropogenního charakteru, tedy kontaminace těžbou rudy (Drahota, Pertold, 2005), (Drahota et al., 2009) a používání pesticidů s obsahem organických a anorganických sloučenin As v zemědělství (Jackson, 2001).

Obr. 3 : Mobilita As v půdě (Nriagu, 1994)



Chování arsenu

Arsen je šedý lesklý polokovový pevný prvek s protonovým číslem 33, atomovou hmotností 74,92160 a hustotou 5,27 g/cm³, klarkový obsah v zemské kůře je 1,7 ppm, světové zásoby jsou přibližně 1,05 mil. t (www.usgs.gov).

Arsen je přirozeně zastoupen ve všech složkách životního prostředí, vyskytuje se v horninách, půdách, vodě, vzduchu i v živých organismech. V zemské kůře jsou jeho zvýšené koncentrace vázány na ložiska některých minerálů, zejména na hydrotermální ložiska zlata, mědi, olova a na uhlí. V České republice se jedná např. o ložiska zlata (Čelina a Mokrsko), ložiska pětiprvkové formace - U-Ag-As-Bi-Co-Ni (Jáchymov, Horní Slavkov), greisenová ložiska Sn-W (Cínovec, Krásno u Horního Slavkova) a uhlí (Ostravsko, Mostecko), kde je arsen vázán na sulfidy (Havelka et al., 1990).

Emise arsenu do prostředí jsou jak přírodního, tak antropogenního charakteru, přirozeně se arsen uvolňuje vulkanickou aktivitou, erozí hornin a lesními požáry. Mezi antropogenní zdroje arsenu se řadí hutnický a chemický průmysl, používání umělých hnojiv a pesticidů, konzervace dřeva a spalování fosilních paliv (především hnědého uhlí) (www.epa.gov).

Arsen má prokazatelné toxické vlastnosti, a to jak elementární, tak ve sloučeninách. Míra toxicity arsenu závisí především na jeho oxidačním čísle, přičemž As³⁺ je toxicitější než As⁵⁺. Arsen je prokázaný karcinogen u lidí (rakovina plic, jater, kůže a ledvin), dále má teratogenní a mutagenní účinky. Expoziční limit dle WHO pro anorganický arsen je 0,015 mg na kg tělesné hmotnosti za týden. Limitní hodnota pro akutní otravu je 1 mg na kg tělesné hmotnosti, ta se projevuje křečemi v břiše, zvracením, potížemi s polykáním, krvavými průjmy a smrtí, dochází k poškozením nervové soustavy, jater, ledvin, žaludku, střev a pokožky. Chronická otrava se projevuje změnami na pokožce, vypadáváním vlasů a nehtů, anémií a cirhózou jater (www.epa.gov).

Vyluhovatelnost rtuti z popílku

Bez ohledu na formu v jaké je rtuť v uhlí přítomna se jako extrémně těžký prvek uvolňuje při jeho spalování. Nejdůležitější úlohu při sorpci rtuti na povrch částic popílku hraje chlór a síra, chlór tvoří se rtutí ve vodě dobře rozpustnou sloučeninu HgCl_2 , která může představovat potenciální riziko kontaminace podzemních vod. Koncentrace rtuti ve výluhu bývají velmi nízké, ve většině případů pod $0.2 \mu\text{g/l}$ (často pod $0.02 \mu\text{g/l}$) a nezávislé na pH, běžné rozmezí hodnot pH je 4.5–13 (Pflughoeft a Hassett, 2004). Vzhledem ke své toxicitě i nízké koncentrace rtuti spouští regulační reakce. Avšak dosavadní výzkumy uváděné v literatuře nepředpokládají vyluhování rtuti z uhelného popílku jako významný environmentální problém. Vzájemné souvislosti mezi absolutní koncentrací Hg a vyluhovatelnou Hg nejsou zcela objasněné, stejně jako rozdíly mezi krátkodobým a dlouhodobým vyluhováním nebo poměr L/S (Pflughoeft a Hassett, 2004). Vyluhování rtuti je pravděpodobně kontrolováno adsorpcí rtuti na hydratační fázi a silným vzájemným působením mezi adsorbovanými molekulami Hg (Sanchez et al., 2006).

Chování rtuti

Rtuť je stříbrošedý lesklý kovový prvek, který je za normálních podmínek kapalný. Protonové číslo rtuti je 80, atomová hmotnost 200,59 a hustota $13,534 \text{ g/cm}^3$, klarkový obsah v zemské kůře je 0,083 ppm, světové zásoby jsou přibližně 67 tis. t (www.usgs.gov).

Hlavními ložiskotvornými a těžnými minerály rtuti jsou cinabarit (HgS), ryzí rtuť a schwartzit. Ve světě jsou nejvýznamnější naleziště ve Španělsku, USA a Slovinsku (Zimák, 2005).

Rtuť se do životního prostředí, stejně jako arsen a molybden, dostává přirozeně (opět se jedná o erozi a zvětrávání hornin) a antropogenně (hutnictví, spalování fosilních paliv-uhlí a nebezpečných odpadů, výroba chlóru a chemický průmysl) (www.epa.gov).

Rtuť patří k nejtoxičtějším prvkům, jedná se o kumulativní jed, který se z těla odstraňuje velmi obtížně a pomalu, koncentruje se zejména v ledvinách, játrech a slezině. Nejtoxičtější je rtuť ve formě dvoumocných sloučenin a organosloučenin - metylrtuť, u které je smrtelná akutní expozice pro dospělého člověka 0,1 ml. Rtuť a její sloučeniny jsou toxické

při požití, vdechování par i dermálním kontaktu. Chronická otrava se projevuje kožními změnami, vypadáváním vlasů, obtížemi zažívacího traktu a anémií (www.epa.gov).

Vyluhovatelnost molybdenu z popílku

Molybden se většinou koncentruje na povrchu popílkových částic. Molybden je v této formě třikrát rozpustnější než Mo vázaný na magnetickou frakci popílku (Kukier et al., 2003). Rozpustnost molybdenu je konstantní při hodnotách pH 7-12, při pH 11,5 dochází k mírnému poklesu a při poklesu pH pod 5 vykazuje molybden významný pokles rozpustnosti. To je pravděpodobně způsobeno zvýšenou sorpcí na Fe oxy-hydroxidy (maximum při pH 3-4) a Al oxy-hydroxidy (maximum při pH 4-5) (Jones, 1995).

Chování molybdenu

Molybden je stříbrolesklý pevný kovový prvek s protonovým číslem 42, atomovou hmotností 95,94 a hustotou 10,28 g/cm³, klarkový obsah v zemské kůře je 1,1 ppm, světové zásoby jsou přibližně 8,7 mil. t (www.usgs.gov).

Molybden je v lidském těle přítomen jako stopový prvek, je součástí enzymů, které ovlivňují metabolismus železa. V zemské kůře se vyskytuje ve formě molybdenitu (MoS₂), ve které je nejčastěji těžen nebo je vázán na ložiska mědi. Ve světě jsou nejvýznamnější naleziště v USA, Norsku a Kazachstánu, v České republice je to např. Černá Voda, Krupka nebo Horní Slavkov (Zimák, 2005).

Molybden se do okolního prostředí emituje jednak přírodní (eroze a zvětvávání hornin) a jednak antropogenní cestou (chemický průmysl a metalurgie) (www.epa.gov).

Toxické vlastnosti molybdenu jsou zjišťovány na základě účinků na zvířata (savce), u kterých vyšší obsahy molybdenu vedou k průjmům, anémii a ztrátě hmotnosti a mohou způsobit i smrt (Friberg et al., 1975). Toxicita molybdenu u lidí není příliš prozkoumaná, s výjimkou studií Akopajana (1964), které prokazují, že u lidí, kteří byli vystaveni vyšším koncentracím molybdenu dochází ke zvýšenému obsahu kyseliny močové v moči a krvi.

Vyluhovatelnost selenu z popílku

Selen je nejvíce zastoupen v uhlí, proto je jeho spalování považováno za hlavní zdroj toho prvku. Selen se v uhlí většinou vyskytuje vázán na organické sloučeniny (dominantní v uhlí s nízkým obsahem síry) a sulfidy (pyrit), může být zastoupen ve formě selenátů (v oxidovaném uhlí) a také jako součást Fe-oxidů (Riley et al., 2007).

Slabé vazby Se v pyritu a organických sloučeninách umožňují takřka kompletní vytěkání během hoření. Se může reagovat s Ca a vytvářet stabilní sloučeniny, např. CaSeO_3 , které kondenzují na povrchu prachových částic. Oxyanionty Se se podobají sulfátům a dochází tak k jejich zastupování a vytváření částečně rozpustných sloučenin $\text{CaSeO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Freyer, Voigt, 2003).

Nejčastější forma výskytu selenu v popílcích i jejich výluzích je Se^{4+} . Sloučeniny Se (seleničnany a selenáty) jsou ve srovnání s jinými sloučeninami polokovů poměrně mobilní a vyznačují se vyšší rozpustností (Cornelis et al., 2008).

Vyluhovatelnost Se závisí na pH, při pH 1-2 je dominantní H_2SeO_3 , která se neváže na povrch prachových částic, ale zůstává v roztoku. Se vzrůstajícím pH se H_2SeO_3 rozpouští na HSeO_3^- a SeO_3^{2-} , které se již mohou adsorbovat na povrch částic a jsou tak odstraňovány z roztoku. Maximální sorpce je dosaženo při neutrálním pH, se vzrůstajícím pH se schopnost sorpce snižuje, proto je mobilita selenu v prostředí kyselého popílku nižší než alkalického (Freyer, Voigt, 2003).

Chování selenu

Selen se vyskytuje v několika alotropických modifikacích, lišících se barvou (červená, šedá, černá) a krystalovou soustavou (monoklinická, hexagonální a amorfní). Protonové číslo selenu je 34, atomová hmotnost 78,94 a hustota 4.28- 4.81 g/cm^3 v závislosti na typu modifikace, klarkový obsah v zemské kůře je 0,005–0,09 ppm, světové zásoby jsou přibližně 88 tis. t (www.usgs.gov).

Selen se vyskytuje jako příměs na ložiscích mědi a teluru a také je obsažen v uhlí. Naleziště těchto rud jsou např. USA, Rusko a Chile, v České republice byly zjištěny zvýšené obsahy selenu v sulfidech polymetalických rud na lokalitě Zlaté Hory-Jih, selenidová mineralizace se vyskytuje např. na hydrotermálních ložiscích uranu, především Rožná-Olší (<http://geologie.vsb.cz>).

Selen se přirozeně uvolňuje erozí a zvětráváním hornin a antropogenně hutnictvím, chemickým průmyslem a spalováním fosilních paliv - uhlí a ropy (www.usgs.gov).

Selen je stopový prvek, je přítomen ve formě enzymů i neenzymatických systémů, působí synergicky s vitamínem E. M antioxidantní účinky a působí jako ochrana buněk a tkání. Průměrná potřebná denní dávka pro dospělého jedince je do 0,1 mg, ve větším množství působí toxicky. Při vyšší expozici dochází k podráždění sliznic, nevolnosti, bolestem trávicího traktu, zvýšené teplotě, hromadění vody v plicích a zvětšení jater (www.lenntech.com).

Legislativní předpisy

Vyhláška č. 294/2005 Sb.

Vyhláška č. 294/2005 Sb. o ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu a změně vyhlášky č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady, příloha č. 2 – Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti, příloha č. 10 – požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu.

Tato vyhláška zpracovává příslušné předpisy Evropských společenství a v souladu v nimi upravuje technické požadavky na skládky odpadů a podmínky jejich provozování, seznam odpadů, které je zakázáno ukládat na skládku, případně, které lze ukládat jen za určitých podmínek, způsob hodnocení odpadů podle vyluhovatelnosti a mísitelnosti a způsob prokazování přijatelnosti odpadu do zařízení k využívání a odstraňování odpadů, technické požadavky pro nakládání s odpady vzniklými při spalování nebezpečných odpadů, požadavky na ukládání odpadů z azbestu na skládky, požadavky na ukládání odpadů jako technologického materiálu na zajištění skládky, způsob vytváření a čerpání finanční rezervy, obsah plánu úprav skládky a dále stanoví technické požadavky a podmínky pro využívání odpadů na povrchu terénu.

Dle této vyhlášky jsou posuzovány výluhu z OTOSANu. V tabulce č. 3 jsou uvedeny třídy vyluhovatelnosti a v tabulce č. 4 požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu.

Tabulka 3 - Příloha č. 2 – Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti

Ukazatel [mg/l]	I	IIa	IIb	III
As	0,05	2,5	0,2	2,5
Mo	0,05	3	1	3
Hg	0,001	0,2	0,02	0,2
Se	0,01	0,7	0,05	0,7
pH	>6	=6	>6	=6

Tabulka 4- Příloha č. 10 – Požadavky na obsah škodlivin v odpadech využívaných na povrchu terénu - Nejvýše přípustné koncentrace škodlivin v sušině odpadů

Ukazatel	Jednotka	Limitní hodnota
As	mg/ kg sušiny	10
Mo	mg/ kg sušiny	nestanoveno
Hg	mg/ kg sušiny	0,8
Se	mg/ kg sušiny	nestanoveno

Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.

Nařízení vlády č. 229/2007 Sb., kterým se mění nařízení vlády č. 61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech.

Toto nařízení v souladu s právem Evropské unie stanoví: ukazatele vyjadřující stav vody ve vodním toku, ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, ukazatele a hodnoty přípustného znečištění odpadních vod, ukazatele a hodnoty přípustného znečištění odpadních vod pro citlivé oblasti a pro vypouštění odpadních vod do povrchových vod ovlivňujících kvalitu vody v citlivých oblastech, ukazatele a hodnoty přípustného znečištění pro zdroje povrchových vod, které jsou využívány nebo u kterých se předpokládá jejich využití jako zdroje pitné vody, ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, které jsou vhodné pro život a reprodukci původních druhů ryb a dalších vodních živočichů, ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, které jsou využívány ke koupání osob, náležitosti a podmínky povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a kanalizace, seznam prioritních látek a prioritních nebezpečných látek, a v souladu s právem Evropské unie vymezuje citlivé oblasti.

Podle tohoto nařízení jsou orientačně (jedná se o imisní standardy) porovnávány obsahy kontaminujících látek v povrchových vodách odkaliště Bělov (jezíčko v areálu odkaliště, odpadní voda vypouštěná do Širokého potoka, Široký potok a Morava). Imisní standardy jsou uvedeny v tabulce č. 5.

Tabulka 5 – Imisní standardy: ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod

Ukazatel	Značka	Jednotka	Obecné požadavky
Arsen	As	µg/l	20
Molybden	Mo	µg/l	35
Rtuť	Hg	µg/l	0,1
Selen	Se	µg/l	4

Metodický pokyn č. 8/1996 Kritéria znečištění zemin a podzemní vody

Metodický pokyn č. 8/1996 byl využíván státními a samosprávnými orgány životního prostředí a odbornou veřejností při hodnocení míry znečištění kontaminovaných lokalit a stanovení sanačních limitů na základě kritérií A, B, C, která byla stanovena jako limitní

koncentrace uvedených chemických látek v zemině a podzemní vodě. Tento metodický pokyn byl v praxi využíván až do ledna 2012, kdy byl nahrazen. Vzhledem k tomu, že všechny dostupné práce používaly k porovnávání získaných dat kritéria uvedená v původním metodickém pokynu, byl v rámci zpracování DP použit tento, dnes již neplatný metodický pokyn. V tabulce č. 6 jsou uvedeny kritéria A, B, C pro zeminy a v tabulce č. 7 pro podzemní vody.

Tabulka 6– Kritéria A, B, C pro zeminy

	A mg/kg _{suš}	B mg/kg _{suš}	C mg/kg _{suš}
As	30	65	140
Hg	0,4	2,5	20
Mo	0,8	50	240
Se	-	-	-

Tabulka 7– Kritéria A, B, C pro podzemní vody

	A µg/l	B µg/l	C µg/l
As	5	50	100
Hg	0,1	2	5
Mo	5	180	350
Se	-	-	-

V uvedeném metodickém pokynu nebyla stanovena kritéria pro výskyt Se v zeminách a podzemních vodách, nicméně kritérium A by v daném případě mělo odpovídat průměrným přirozeným obsahům tohoto prvku v horninách a podzemní vodě na lokalitě a kritérium B, resp. C pak hodnotám, které již mohou znamenat ohrožení zdraví člověka či jednotlivých složek životního prostředí.

Metodika

Metodika terénních prací

Odběr vzorků půd, popílkových směsí a sedimentů

Odběr vzorků zemin, popílkových směsí a sedimentů proběhl ve dvou etapách. V první etapě v listopadu 2011 bylo odebráno 6 vzorků (1a-6a), ve druhé fázi v listopadu 2012 celkem 9 vzorků (1c-6c a 1p, 3p, 4p). Materiály byly odebírány jako porušené směsné vzorky, v místě odběru bylo vždy odebráno 5 až 6 dílčích vzorků, které byly smíchány a následně kvartovány, v případě potřeby i několikanásobně, a materiál vzniklý kvartací byl následně uložen do vzorkovnic. Místa odběru vzorků jsou zaznamenána na obr. 10, 11 – fototabule 2. Vzorek 1a byl odebrán jako srovnávací materiál, nekontaminovaný ukládanou směsí, jedná se o písčitou zeminu okrové barvy z výchozu nad odkalištěm. 2a, 3a a 4a jsou vzorky Otosanu z neuzavřených kazet odkaliště, přičemž vzorky 2a a 4a reprezentují čerstvý Otosan, 3a již „zestařelý“ Otosan (obr. 18 – fototabule 3). Vzorek 5a pochází z již uzavřené kazety, jde o směs zeminy použité k překrytí odkaliště a popílku (vrstva zeminy byla v tomto místě slabá a popílek vycházel na povrch). 6a je jílovitá půda z hráze odkaliště.

Vzorky s označení „c“ jsou sedimenty odebírané ze dna Širokého potoka, případně z jezírka v odkališti. Vzorek 1c byl odebrán u výpustního V profilu (obr. 14 – fototabule 3), 2c v prostoru nad odkalištěm a měl by tedy reprezentovat prostor bez kontaminace (obr. 13 – fototabule 3), 3c a 4c na dolní části toku pod mostem u obce Bělov, vzorek 3c byl odebrán za výpustí kanalizace obce, 4c před výpustí (obr. 16 – fototabule 3), vzorky 5c a 6c jsou lokalizovány v prostoru jezírka odkaliště (obr. 17 – fototabule 3), 5c je dnový sediment jezírka (směs sedimentu a plaveného popílku/ Otosanu), 6c je materiál na kontaktu sedimentu a naváženého Otosanu.

Vzorek 1p byl odebrán z břehu Širokého potoka nad odkalištěm, jedná se o jílovitou zeminu, 3p je půda z uzavřené kazety a 4p je směs Otosanu a půdy.

Odběr vzorků povrchových vod

Povrchové vody byly odebrány ve dvou etapách, první etapa proběhla v červnu 2012, druhá v březnu 2013, s ohledem na porovnání distribuce rizikových prvků v jednotlivých vzorcích v letním a zimním období. Vzorky vod (1v-5v a 1w-6w) byly stejně jako vzorky sedimentů byly odebrány z Širokého potoka a z jezírka v odkališti. Konkrétní rozmístění odběrových míst je patrné z obr. 12 – fototabule 2. Vzorky vod byly odebírány pomocí odběrného válce z hloubky 10-30 cm pod hladinou, s ohledem na místo odběru a eliminaci zvíření sedimentu. Po přelití do připravených vzorkovnic bylo změřeno pH a teplota vzorku a vzorky byly fixovány 10 % kyselinou dusičnou.

Odběr vzorků podzemních vod

Vzorky podzemních vod (obr. 12 – fototabule 2) byly odebírány společně s povrchovými vodami, tedy v červnu 2012 a březnu 2013. Vzhledem k výsledkům předchozích prací, které kontaminaci podzemních vod na odkališti a jeho okolí neprokázaly, byl v každém kole vzorkování odebrán jen jeden kontrolní vzorek z vrtu I3. Vzorky byly získány statickým odběrem, přelity do vzorkovnic (změřeno pH a teplota vzorku) a konzervovány kyselinou dusičnou a neprodleně dopraveny k analytickému zpracování.

Metodika laboratorních prací

Zpracování vzorků vod

Odebrané vzorky vod byly analyzovány na Katedře analytické chemie, PŘF UPOL na ICP-MS. Zjištěné hodnoty byly porovnávány s Nařízením vlády č. 229/2007 Sb. v případě povrchových vod a s Metodickým pokynem č. 8/1996 - Kritéria znečištění zemin a podzemní vody v případě podzemních vod.

Zpracování vzorků zemin, sedimentů a popílkových směsí

Z odebraných vzorků zemin, sedimentů a popílkových směsí byly zhotoveny vodné výluhy, které byly posouzeny dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. Dále byly vzorky podrobeny sekvenčním extrakcím dle Tessiera et al. (1979), podle kterých bylo určeno množství rizikových prvků vázaných na jednotlivé složky materiálu. Získané výluhy a roztoky z dílčích kroků sekvenčních extrakcí byly analyzovány na Katedře analytické chemie, PřF UPOL, na ICP-MS. Na základě výše zmíněných analýz byly vybrány 4 vzorky (2a, 3a, 4a a 10), které byly analyzovány v Regionálním Centru Pokročilých Technologí a Materiálů, PřF UPOL metodou WD- XRF s cílem zjistit zastoupení jednotlivých prvků.

Postup při zhotovování vodných výluhů

Při zhotovování vodných výluhů jsem postupovala dle Metodického pokynu odboru odpadů Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů. Všechny vzorky byly vysušeny při 50 °C po dobu 24 hodin, aby došlo k odstranění přebytečné vlhkosti, poté byly přesítovány na sítu s průměrem oka 4 mm. Z každého vzorku jsem odvážila 100 g, které jsem následně přesypala do vzorkovnic a doplnila 1 l destilované vody. Vzorky byly poté umístěny do třepačky, kde byly 24 h protřepávány „přes hlavu“, po uplynutí této doby byly přefiltrovány přes filtrační papír s velikostí póru 0,45 µm a analyzovány na Katedře analytické chemie na ICP-MS.

Postup sekvenčních extrakcí

Metodika sekvenčních extrakcí vychází z Tessierova postupu (Tessier et al. 1979). V první fázi se analyzuje vyměnitelné množství vázaných prvků, v mém případě As, Se, Mo a Hg. Ze všech analyzovaných vzorků jsem odvážila 2 g vzorku, které byly při pokojové teplotě 1 hodinu protřepávány s 20 ml 1 M roztoku octanu sodného (pH=8,2). Po uplynutí této doby a odsazení zvrženého materiálu bylo odebráno 15 ml výluhu pro následující analýzu.

Při druhém kroku je zjišťováno množství vybraných prvků vázaných na karbonáty. Zbytek po 1. kroku bylo při pokojové teplotě vyluhováno 20 ml 1 M roztoku octanu sodného, který byl upraven kyselinou octovou na pH=5,0. Připravené výluhy byly protřepávány až do rozpuštění karbonátů, po odsazení bylo odebráno 15 ml roztoku pro analýzu.

Ve třetím kroku se zjišťuje množství prvků vázaných na Fe-Mn oxidy a hydroxidy. Reziduum po druhém kroku bylo extrahováno 20 ml 0,04 M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ v 25 % kyselině octové. Vzorky byly ponechány ve vodní lázni (100°C) za občasného promíchání až do rozpuštění Fe-Mn oxidů a hydroxidů. Pro analýzu bylo opět použito 15 ml výluhu.

Ve čtvrtém kroku je zjišťováno množství prvků vázaných na organickou hmotu. Zbytek po předchozím kroku byl smíchán se 3 ml 0,02 M HNO_3 a 5 ml 30 % H_2O_2 o pH=2 (upraven HNO_3) a při teplotě 86°C 2 hodiny vyluhován. Následně byly přidány 3 ml 30 % H_2O_2 o pH=2 (upraven HNO_3) a opět 3 hodiny za občasného míchání vyluhováno. Po ochlazení vzorků bylo přidáno 5 ml 3,2 M octanu amonného ve 20 % HNO_3 , vzorky byly zředěny redestilovanou vodou na 20 ml a 30 minut míchány. Pro potřeby analýzy bylo odebráno 15 ml výluhu.

V pátém kroku probíhá totální rozklad vzorků. Reziduum vzorků po doplnění redestilovanou vodou do 25 ml bylo trojnásobně odkouřeno se směsí $\text{HF}\text{-}\text{HClO}_4$ (1. 2 ml HClO_4 + 10 ml HF, 2. 1ml HClO_4 + 10 ml HF, 3. 1ml HClO_4). Zbytek byl rozpuštěn ve 12 ml HCl a zředěn redestilovanou vodou na 20 ml. Pro analýzu bylo použito 15 ml výluhu.

Všechny zhotovené výluhy byly analyzovány na Katedře analytické chemie PřF UP na ICP-MS. K analyzované sadě vzorků byly zhotoveny dva kontrolní vzorky obsahující standardizovaný říční sediment, první kontrolní vzorek prošel všemi 5 kroky a druhý kontrolní vzorek byl podroben pouze poslednímu kroku.

Zpracování hydrogeochemických dat pomocí programu PHREEQC

Program PHREEQC (Parkhurst a Appelo, 1999) byl použit pro výpočet speciálních analýz. Do programu se zadávají hodnoty pH, p_e (aktivita elektronů), teplota vody a koncentrace jednotlivých iontů v mg/l. Do programu se zadávaly koncentrace následujících iontů: sodík (Na^+), draslík (K^+), vápník (Ca^{2+}), hořčík (Mg^{2+}), železo (Fe^{2+} , Fe^{3+}), mangan (Mn^{2+} , Mn^{3+} ,

Mn⁶⁺, Mn⁷⁺), hydrogenuhličitan (HCO³⁻), chloridy (Cl⁻), sírany (SO₄²⁻), arsen (As³⁺, As⁵⁺), selen (Se²⁻, Se⁴⁺, Se⁶⁻) a molybden (Mo⁶⁺). Po zadání těchto dat je vypočtena speciace a saturační indexy pro určitý vzorek.

Saturační index (SI) určuje rovnováhu mezi daným minerálem a roztokem. Nulová hodnota saturačního indexu značí, že minerál je s roztokem v rovnováze. Kladná hodnota SI indikuje přesycení roztoku vůči minerálu, minerál se může z roztoku srážet. Záporná hodnota SI naznačuje, že roztok je minerálem nenasycený, minerál se bude dále rozpouštět (Parkhurst a Appelo 1999).

Výsledky analýz vod

Výsledky červnového odběru vod

Vzorky 1v- 4v byly porovnávány s imisními limity (ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod dle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb), vzorek 5v dle Metodického pokynu pro podzemní vody č. 8/1996.

Jak je patrné z tabulky č. 8, hodnotu přípustného znečištění přesahují v případě As tři vzorky (2v, 3v a 4v), nejvyšší hodnoty dosahuje vzorek 2v, který byl odebrán z Širokého potoka, bezprostředně pod výpustním V profilem. U vzorku 3v, který byl odebrán z Širokého potoka pod mostem je již patrné značně snížené množství As, které ale ani tak nesplňuje hodnoty dané nařízením vlády 229/2007 Sb..

Nadlimitní hodnota obsahu As byla zaznamenána i v případě vzorku 4v, který byl odebrán z výpusti v hrázi, u tohoto (jako jediného) vzorku byla zjištěna i nadlimitní koncentrace Mo.

Zvýšené koncentrace Se nebyly v žádném ze vzorků zachyceny.

Oproti tomu obsah Hg byl zvýšen ve všech vzorcích, včetně vzorku odebraného z toku nad odkalištěm, nejvyšší hodnoty byly zjištěny u vzorku z výpusti v hrázi.

U vzorku vody odebrané z vrtu I3 byly zjištěny zvýšené hodnoty As, Mo a Hg, v případě As a Mo se jedná o mírně zvýšené hodnoty, překračující kritérium A, v případě Hg jde o hodnoty překračující kritérium B.

Tabulka 8 – Analýza vod z června 2012

jednotka [µg/l]	1v	2v	3v	4v	5v	imisní limity dle NV 229/2007 Sb	kritéria A/B/C pro podzemní vody dle Metodického pokynu č. 8/1996
teplota [°C]	18	17,5	18	15	13	-	-
pH	7,5	7,55	7,48	7,9	7,62	-	-
As	0,94	101,19	21,35	25,06	22,18	20	5/ 50/ 100
Se	0,41	0,72	0,48	0,08	0,05	4	-
Mo	10,21	33,76	11,33	80,68	17,09	35,00	5/ 180/ 350
Hg	4,47	4,71	1,51	7,45	2,35	0,1	0,1/ 2/ 5

Výsledky březnového odběru vod

Vzorky 1w- 6w byly porovnávány s imisními limity (ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod dle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb), vzorek 5w s Metodickým pokynem pro podzemní vody č. 8/1996.

Imisní standardy dle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb nesplňuje v některém z parametrů všech 5 vzorků povrchových vod.

Limitní hodnoty pro As nesplňují dva vzorky - 2w (V-profil) a 6w (jezíčko v odkališti), vzorek 3w vykazuje také zvýšené množství As, ale kritické hodnoty 20 µg/l nedosahuje.

Obsah Se nepřekračuje v žádném z odebraných vzorků limitní hodnotu 4 µg/l. Nadlimitních koncentrací Mo dosahují 2 vzorky- 4w (Široký potok- most) a 6w.

Množství Hg obsažené ve všech vzorcích povrchových vod překračuje limitní hodnoty dané NV č. 229/2007 Sb.

Nadlimitních hodnot je pro vzorek 6w dosaženo i v případě iontů Ca, NH₄ a síranů, pro vzorek 3w je překročena limitní hodnota pro Mn.

Vzorek vody z vrtu I3 vykazuje mírně zvýšené hodnoty As a Mo (nad kategorii A) a zvýšený obsah Hg (nad kategorii B).

Tabulka 9 – Analýza vod z března 2013 (Pozn. parametr označený pomlčkou není v NV č. 229/2007

Sb., ani dle Metodického pokynu č. 8/1996 stanoven)

parametr	jednotky	1W	2W	3W	4W	5W	6W	imisní limity dle NV 229/2007 Sb.	kritéria pro podzemní vody dle Metodického pokynu č. 8/1996
teplota	[°C]	4,2	4,5	3,5	3,1	2,8	5	-	-
pH	-	7,83	7,89	8,01	7,56	7,71	7,96	-	-
KNK-alkalita	mmol/l	2,55	2,67	2,67	2,67	2,67	1,75	-	-
Ca	mg/l	69,9	130	130	95,3	142	258	250	-
Mg	mg/l	10,5	24,3	30,5	15,0	32,5	11,1	150	-
K	mg/l	1,64	6,39	9,60	3,43	8,50	28,5	-	-
Na	mg/l	12,7	30,6	30,9	20,0	30,4	47,0	-	-
Fe	mg/l	0,33	0,80	1,28	0,44	17,6	0,16	2	-
Mn	mg/l	0,07	0,77	0,45	0,18	2,82	0,41	0,5	-
Cu	mg/l	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	< 0,05	0,025	20/ 200/ 500
Cd	mg/l	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	0,0007	1,5/ 5/ 20
Ni	mg/l	0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,008	< 0,002	0,04	20/ 100/ 200
chloridy	mg/l	16,8	20,05	54,28	18,09	60,59	140	250	100/ 500/ 5000
N-NO ₃	mg/l	3,8	2,78	4,19	3,94	4,82	5,15	7	-
N-NO ₂	mg/l	20,01	18,23	8,5	17,71	2,19	0,45	-	25/200/400
N-NH ₄	mg/l	0,02	0,01	0,33	0,04	0,41	0,56	0,5	120/ 1200/ 2400
sírany	mg/l	66,7	81,34	90,4	70,12	99,6	346	300	-
As	µg/l	0,31	34,7	18,09	13,24	20,42	234,65	20	5/ 50/ 100
Se	µg/l	0,18	0,56	0,01	0,37	0,02	2,01	4	-
Mo	µg/l	6,92	25	6,44	57,39	14,23	42,26	35	5/ 180/ 350
Hg	µg/l	3,84	4,08	2,18	3,09	1,57	1,92	0,1	0,1/ 2/ 5

Modelování v programu PHREEQC

S využitím programu PHREEQC byla vypočtena speciace a zjištěny saturační indexy vybraných minerálů pro roztok (Tabulka 10). Povrchové vody i vzorek podzemní vody jsou nasycené vzhledem ke karbonátům a hydroxidům a oxidům Fe(III) a Mn(III), což znamená, že tyto minerály se mohou z roztoku srážet. Naopak saturační indexy pro minerály stopových prvků (skorodit, CaMoO_4 a $\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) jsou záporné a nemůže tedy docházet k jejich srážení, přičemž se ale mohou sorbovat na povrchu minerálů jako jsou např. goethit nebo ferrihydrit.

Tabulka 10 - Saturační indexy vybraných minerálů pro roztok

vzorek/fáze	kalcit	dolomit	ferrihydrit	goethit	hematit	manganit
1w	0,38	0,29	3,73	6,43	15,27	4,81
2w	0,67	0,97	4,14	6,84	16,09	5,92
3w	0,77	1,28	4,40	7,10	16,61	5,89
4w	0,25	0,05	3,68	6,38	15,16	4,67
5w	0,49	0,71	5,38	8,08	18,56	6,12
6w	0,73	0,46	3,47	6,17	14,75	5,67

vzorek/fáze	sádrovec	skorodit	CaMoO_4	$\text{CaSeO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
1w	-1,74	-8,84	-2,30	-8,73
2w	-1,50	-6,64	-1,54	-8,04
3w	-1,48	-6,93	-2,15	-9,80
4w	-1,63	-6,78	-1,27	-8,31
5w	-1,42	-5,30	-1,78	-9,48
6w	-0,75	-6,65	-1,16	-7,32

Výsledky analýz vodných výluhů

Výsledky analýz vodných výluhů byly srovnávány s Vyhláškou č. 294/2005 Sb. - Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti.

Z níže uvedených tabulek je zřejmé, že do třetí kategorie tříd vyluhovatelnosti spadá pouze jeden vzorek a to čistý neupravený popílek, této nadlimitní hodnoty je dosaženo v případě obsahu As.

Do druhé kategorie z hlediska vyluhovatelnosti rizikových látek patří tři vzorky: čistý popílek, vzorek 2a, odebraný z otevřené kazety odkaliště a 4a, odebraný na pomezí uzavřené a otevřené kazety. Nadlimitních hodnot je dosaženo v případě As (vzorky 2a a 4a), Se (čistý popílek) a Hg (čistý popílek a 4a).

Hodnot první kategorie dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. dosahují téměř všechny vzorky, s výjimkou vzorků 6a, 1c a 4p.

Tabulka 11 – Analýza vodných výluhů zemin a popílkových směsí

jednotka [mg/l]	čistý popílek	1a	2a	3a	4a	5a	6a	vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. I /II/ III
As	2,470	0,022	0,683	0,034	0,538	0,016	0,013	0,05/ 0,2/ 2,5
Se	0,050	0,003	0,018	0,002	0,022	0,001	0,001	0,01/ 0,05/ 0,7
Mo	0,210	0,055	0,180	0,026	0,067	0,009	0,008	0,05/ 1/ 3
Hg	0,024	0	0,003	0,004	0,062	0,002	0,001	0,001/ 0,02/ 0,2

Tabulka 12 – Analýza vodných výluhů sedimentů

mg/l	1c	2c	3c	4c	5c	6c	vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. I /II/ III
As	0,012	0,030	0,036	0,143	0,165	0,013	0,05/ 0,2/ 2,5
Se	0,009	0,015	0,021	0,029	0,029	0,021	0,01/ 0,05/ 0,7
Mo	0,003	0,009	0,011	0,049	0,134	0,005	0,05/ 1/ 3
Hg	0	0	0	0	0,007	0	0,001/ 0,02/ 0,2

Tabulka 13 – Analýza vodných výluhů zemin a popílkových směsí

mmg/l	1p	3p	4p	vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. I /II/ III
As	0,010	0,096	0,004	0,05/ 0,2/ 2,5
Se	0,027	0,018	0	0,01/ 0,05/ 0,7
Mo	0,001	0,009	0	0,05/ 1/ 3
Hg	0	0	0	0,001/ 0,02/ 0,2

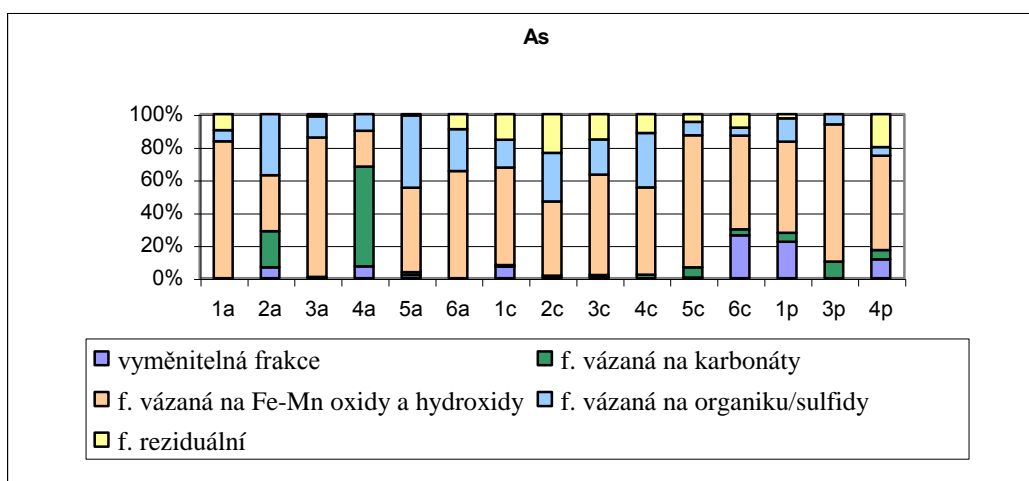
Výsledky sekvenčních extrakcí

V následujících grafech je zobrazeno procentuální zastoupení zájmových rizikových prvků v jednotlivých složkách analyzovaných vzorků, tabulky pro tyto analýzy jsou uvedeny ve fototabuli 2, tabulka 1-4.

Výsledky sekvenčních extrakcí pro arsen

Ve většině sledovaných vzorků je největší množství arsenu vázáno na oxidy železa a manganu, organickou hmotu, případně na sulfidy. Výjimku tvoří vzorky 2a, 4a, 6c, 1p a 4p. V případě vzorků 2a a 4a je velký podíl arsenu vázán na karbonáty (kromě As vázaného na Fe-Mn oxidy a hydroxidy, organickou hmotu a sulfidy), tyto dva vzorky reprezentují čerstvý Otosan, jehož značnou část tvoří rozemletý vápenec a sádrovec. U vzorku 6c, 1p a 4p je poměrně výrazně zastoupena první – vyměnitelná frakce. Vzorek 6c je směs Otosanu a dnového sedimentu z jezírka v odkališti, 1p je zemina odebraná z břehu Širokého potoka a 4p směs Otosanu a zeminy.

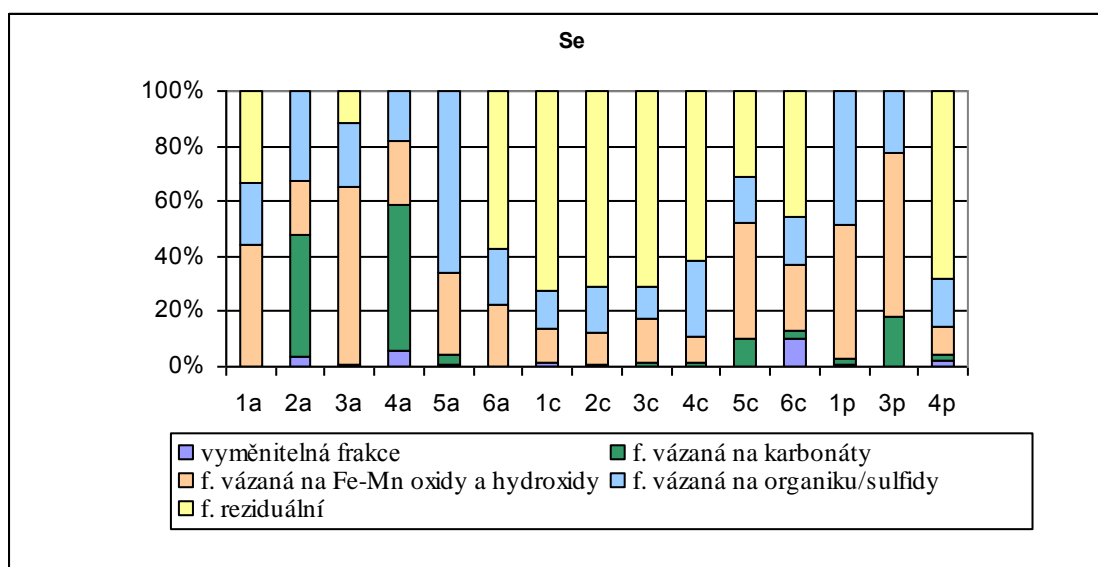
Graf 2 – Výsledky sekvenčních extrakcí pro arsen



Výsledky sekvenčních extrakcí pro selen

Množství selenu vázaného na jednotlivé frakce je více rozkolísané než u arsenu, ale i u tohoto prvku je u všech vzorků značné množství vázáno na oxidy železa a manganu, organickou hmotu a sulfidy. Oproti As je velký podíl Se vázán na reziduální frakci a u tří vzorků (2a, 4a a 3p) je značné množství selenu vázáno na karbonáty, přičemž se opět jedná o vzorek Otosanu (2a, 4a) a vzorek zeminy – 3p.

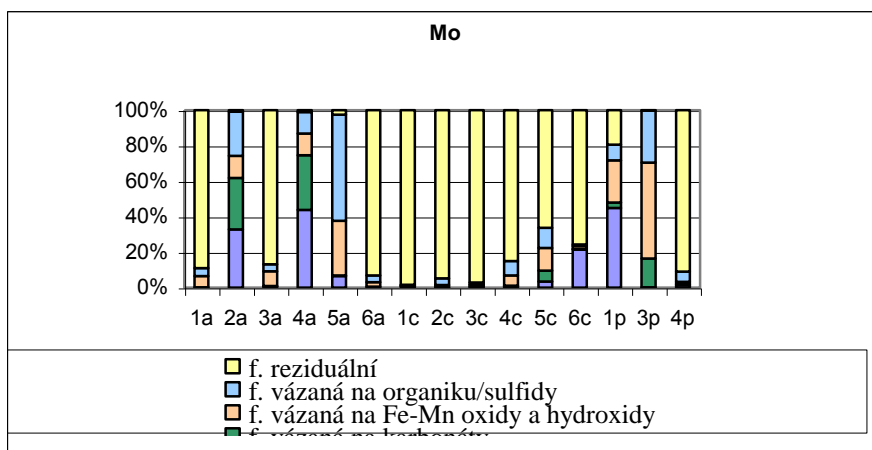
Graf 3 – Výsledky sekvenčních extrakcí pro selen



Výsledky sekvenčních extrakcí pro molybden

V případě molybdenu je nejvíce zastoupená reziduální frakce, s výjimkou vzorků 2a, 4a (Otosan), 5a, 1p a 3p (zemina) u kterých se reziduální podíl neobjevuje vůbec nebo jen v malém procentuálním zastoupení. Další nejvíce zastoupenou frakcí je u těchto vzorků vyměnitelná frakce a frakce vázaná na karbonáty.

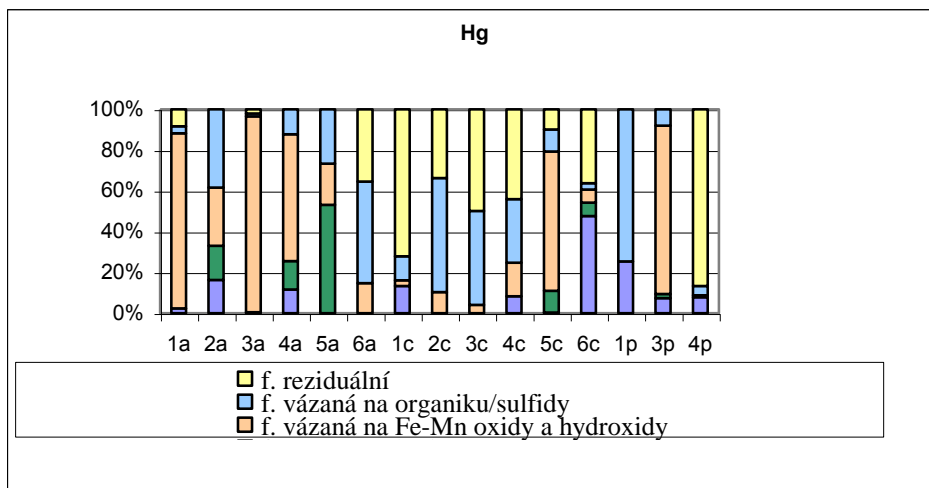
Graf 4– Výsledky sekvenčních extrakcí pro molybden



Výsledky sekvenčních extrakcí pro rtuť

V případě rtuti je nejvíce zastoupena frakce vázaná na Fe-Mn oxidy a hydroxidy, organiku a sulfidy a reziduální frakce.

Graf 5– Výsledky sekvenčních extrakcí pro rtuť



Složení materiálu Otosan

Celkové složení materiálu Otosan bylo analyzováno na XRF spektrometru v Regionálním Centru Pokročilých Technologií a Materiálů, PŘF UPOL, za účelem zjištění podílů jednotlivých komponent. K analýze byly vybrány 3 vzorky Otosanu různého stáří a rozdílných makroskopických vlastností a 1 vzorek tvořený směsí Otosanu a sedimentu.

Složení jednotlivých vzorků je poměrně variabilní, největší rozdíly ve složení oproti ostatním vzorkům jsou patrné u vzorku 3a, naopak vzorky 2a, 4a a 6c jsou si svým složením podobné a korelují s výsledky zjištěnými při sekvenčních extrakcích. Ve vzorku 3a je výrazný podíl SiO_2 , Al_2O_3 a Fe_2O_3 , naopak obsah CaO je velmi nízký, což dokazuje i absence frakce vázané na karbonáty a výrazné zastoupení frakce vázané na Fe oxidy a hydroxidy zjištěné při sekvenční extrakci tohoto vzorku.

Tabulka 14 – složení vybraných vzorků materiálu Otosan

hmotnostní %				
	2a	3a	4a	6c
SiO₂	34,19	46,81	23,17	20,07
Al₂O₃	17,73	25,69	12,53	9,893
CaO	11,91	1,774	19,05	21,35
H₂O	11,8	5,46	10,4	11,2
SO₃	8,705	0,183	13,08	13,24
Fe₂O₃	5,047	11,95	5,689	3,976
K₂O	1,572	1,41	1,24	1,03
TiO₂	1,06	1,743	0,904	0,763
MgO	0,592	0,676	0,518	0,431
Na₂O	0,382	0,248	0,279	0,221
Cl	0,197	0	0,297	0,221
P₂O₅	0,154	0,0614	0,207	0,227
As₂O₃	0,0731	0,024	0,0404	0,0436
BaO	0,047	0,0621	0	0

	2a	3a	4a	6c
MnO	0,0381	0,05	0,0578	0,0316
SrO	0,0351	0,033	0,0338	0,0294
Cr₂O₃	0,0234	0,0271	0,019	0,021
ZrO₂	0,0222	0,0329	0,0192	0,0171
ZnO	0,0145	0,0087	0,0185	0,0119
Rb₂O	0,0135	0,0129	0,0113	0,0102
NiO	0,0122	0,0146	0,0114	0,0116
CuO	0,0121	0,0134	0,0104	0,0105
Nb₂O₅	0,0044	0,0065	0,004	0
CoO	0	0,0059	0	0
Y₂O₃	0	0,0023	0	0
V₂O₅	0	0,052	0	0
Σ	93,4591	96,0915	87,4044	82,6656

Diskuse

Zhodnocení technické a biologické rekultivace odkaliště

Technická a biologická rekultivace odkaliště Bělov, tedy projekt „Ekologické uzavření odkaliště Bělov“, probíhá od roku 2000.

K technické rekultivaci je používán výrobek Otosan s účelem uzavření tělesa odkaliště a jeho utěsnění vůči vodám stékajícím do původního údolí. Tento cíl evidentně není splněn, neboť vody vytékající z odkaliště nesplňují ani po naředění s vodou z Širokého potoka kritéria pro koncentraci As dle Nařízení vlády č. 229/2007 Sb. Další problém představuje vodní plocha v prostoru odkaliště, která způsobuje průsak vod přes těleso odkaliště. Toto „jezíčko“ bylo v únoru 2012 vypuštěno s úkolem odstranit výše zmíněný problém. Při vypouštění vody však bylo v nádrži ponecháno množství ryb (obr. 27,28 fototabule 7), které zde lekly. Do počátku dubna 2012 byla vodní plocha opět obnovena.

Biologická rekultivace odkaliště spočívá v překrytí uzavřených kazet vrstvou zeminy, ta však na většině plochy není dostatečně mocná (obr. 29,30 fototabule 7). To lze hodnotit jako zcela zásadní pro úspěšné dokončení projektu. Nedostatečná mocnost a kvalita zeminy vede k usychání a úhynu rostlin, které jsou vysazovány v rámci druhého kroku.

Dalším nedostatkem v provádění rekultivace je přítomnost komunálního odpadu, starých pneumatik apod. ve vrstvách rekultivační směsi (obr. 30, 31 fototabule 7). V rámci realizace projektu Ekologického uzavření odkaliště Bělov, tak bylo pravděpodobně porušeno množství legislativních předpisů (zejména zákon o odpadech, či zákon o ochraně přírody), i vlastní projektová dokumentace.

Vyhodnocení výsledů analýz vod

Při terénní etapě bylo odebráno celkem 11 vzorků vod ve dvou kolech. Při prvním-červnovém kole vzorkování (označení „v“) bylo odebráno 5 vzorků, ve druhém-březnovém (označení „w“) 6 vzorků.

Kontaminace zájmovými rizikovými prvky (As, Mo, Hg) se váže na povrchové vody, přičemž ve vzorcích z vrtu I3 nebyly zjištěny nadlimitní koncentrace žádného z těchto prvků a jejich hodnoty byly maximálně mírně zvýšené a nepřesahovaly kategorii B. Další zájmový prvek – Se nebyl v žádném ze vzorků vod obsažen v nadlimitní koncentraci.

Nejvyšší zaznamenané koncentrace rizikových prvků byly v jezírku v tělese odkaliště, např. v případě As byla limitní hodnota překročena více než desetinásobně. K takto extrémním hodnotám dochází pravděpodobně díky relativně dlouhé době vyluhování (jezírko leží přímo na naplavených vrstvách popílku a Otosanu), která souvisí se špatným obměňováním vody. Jezírko je dotováno bezejmenným tokem, atmosférickými srážkami, případně vodou stékající z údolních svahů a je prakticky bezodtoké, přičemž úbytek vody je zajištěn pouze odparem a infiltrací vody přes vrstvy popílkového materiálu.

Kontaminace zmíněnými prvky se však váže i na vodoteč (Široký potok) protékající pod odkalištěm, zatímco zvýšené hodnoty As a Mo jsou zaznamenány až po zaústění odpadních vod z odkaliště a nadlimitní koncentrace Hg je patrná již od prvního odběrného místa, nad prostorem odkaliště. Kontaminace Hg není tedy spojená pouze se samotným odkalištěm, ale dochází zde i ke znečištění z jiného zdroje, což je pravděpodobně zemědělská činnost. Nad Širokým potokem jsou v současné době louky a pole, příčinou znečištění by tedy mohlo být používání Hg - pesticidů, mořidel apod.

Vzorky odebrané v červnu vykazují obecně vyšší koncentrace analyzovaných rizikových prvků než vzorky odebrané v březnu.

Zhodnocení analyzovaných vodných výluhů

Vodné výluhy byly prováděny podle Metodického pokynu odboru odpadů Ministerstva životního prostředí k hodnocení vyluhovatelnosti odpadů) a porovnávány s Vyhláškou č. 294/2005 Sb. Vyluhovatelnost odpadů a třídy vyluhovatelnosti. Výluhy byly zhotoveny z celkem 15 vzorků odebraných ve dvou etapách vzorkování.

Při porovnávání zjištěných výsledků bylo zjištěno, že kontaminace půd a sedimentů rizikovými prvky se váže především na prostor samotného odkaliště. Nejvyšší hodnoty byly naměřeny ve výluzích Otosanu z otevřených kazet a v čistém popílku. Ze čtyř odebraných

vzorků Otosanu nesplňují limity pro I. a II. třídu vyluhovatelnosti dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb. vzorky 2a a 4a, pouze pro I. třídu vyluhovatelnosti vzorek 3a .

U vzorku půdy odebraného z výchozu nad odkalištěm a vzorku půdy a sedimentu z koryta Širokého potoka mimo kontaminační prostor odkaliště byly naměřeny pouze mírně zvýšené hodnoty Se a Mo.

Ve vzorcích, reprezentujících širší okolí odkaliště, které by potenciálně mohlo být zasaženo kontaminací, byly zjištěny zvýšené hodnoty kontaminantů, které ale nepřesahují I. třídu vyluhovatelnosti dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb.

Diskuse výsledků sekvenčních extrakcí

Sekvenčním extrakcím bylo podrobena 15 vzorků. Jedná se o totožné vzorky, které byly použity i ke zhotovení vodných výluhů. Při sestavování metodiky bylo využito Tessierova postupu (Tessier et al., 1979).

Z hlediska negativního ovlivnění životní prostředí jsou nebezpečné zejména prvky vázané ve větším množství na první dvě frakce – vyměnitelnou a vázanou na karbonáty, méně potom na Fe-Mn oxidy a hydroxidy.

Prvky vázané na vyměnitelnou frakci představují snadno uvolnitelný podíl, který je volně vázán na povrch částic půdy, sedimentu či popílkové směsi. V případě analyzovaných vzorků jsou takto vázané prvky zastoupeny především ve vzorcích 2a, 4a, 6c, 1p a 4p (průměrně 20 %), s výjimkou vzorku 1p který byl odebrán z koryta Širokého potoka a jedná se o jílovitou půdu, představují zbývající čtyři vzorky Otosan nebo směs Otosanu a sedimentu (6c). Ze zájmových prvků jsou v této frakci ve srovnatelném množství obsaženy As, Mo a Hg, Se je zastoupen ve výrazně nižším množství.

Frakce vázaná na karbonáty se rozpouští v mírně acidním prostředí, o pH=5. V reálném prostředí může k uvolňování této frakce docházet působením deště, průměrné pH dešťových srážek je přibližně 5,7 (Šrámek, Zeman, 2004). Frakce vázaná na karbonáty je poměrně vysoká u vzorků 2a, 4a, 5c, 3p (25 %) a 5a (50 %) v případě Hg. Stejně jako v předchozím případě se jedná o vzorky Otosanu - 2a, 4a nebo směs Otosanu s jiným

materiálem - vzorek 5c (sediment+Otosan/ naplavený popílek) a 5a (půda+Otosan) a jeden vzorek půdy z uzavřené kazety – 3p.

Prvky vázané na Fe-Mn oxidy a hydroxidy se uvolňují v redukčním prostředí, kdy dochází k jejich rozpouštění. Tato frakce má největší zastoupení v případě As, v průměru se jedná o 65 % u každého vzorku, nižší je u Se (průměrně 35 %), u Hg a Mo jsou podíly frakce vázané na Fe-Mn oxidy a hydroxidy značně rozkolísané (od 0-80%).

Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy se uvolňuje za silně oxidačních podmínek, při kterých dochází k rozkladu organické hmoty a sulfidických minerálů (Ettler et al., 2008). Procentuální zastoupení této frakce je pro As a Se průměrně 30 %, ale u Mo a Hg se opět projevují výrazné výkyvy (0- 65%).

V reziduální frakci jsou obsaženy minerály vázané na silikátové reziduum. Tato frakce je nejvíce zastoupena v případě Mo a Se, podstatně méně u As, u Hg dochází ke kolísání hodnot v rozmezí od 0 do 80 %.

Závěry

Cílem mojí diplomové práce bylo zmapovat aktuální stav kontaminace na lokalitě odkaliště Bělov a zhodnotit jeho reálný dopad na životní prostředí. S tímto cílem bylo odebráno celkem 11 vzorků vod, a 15 vzorků pevných materiálů, z toho 4 vzorky Otosanu, 4 vzorky půd, 4 vzorky dnových sedimentů a 3 vzorky tvořené směsí Otosanu a půdy případně sedimentu.

V současné době probíhá v areálu odkaliště Bělov technická a biologická rekultivace. Uzavřené kazety jsou zaváženy směsí Otosan a následně zhutňovány, takto připravená plocha je překryta půdou a osazena vegetací. Krycí vrstva zeminy není ve všech částech odkaliště dostatečně mocná (požadovaná mocnost je 1m) a kvalitní, následkem toho dochází k osychání a úhynu sazenic. Jezírko je v prostoru odkaliště i nadále přítomno, ale jeho poloha se v průběhu rekultivačních prací mění.

U vzorků povrchových vod dochází k překročení imisních standardů pro As, Hg a v menší míře i Mo. Kontaminace As a Mo se týká především nádrže v tělese odkaliště a výpustního V profilu pod odkalištěm, v navazující části vodoteče, jsou naměřené hodnoty již výrazně nižší, ale přesto nesplňují imisní limit daný nařízením vlády 229/2007 Sb. Kontaminace vod rtutí se týká celého vzorkovaného prostoru a je jí zasažena část vodoteče Širokého potoka i mimo předpokládaný kontaminační prostor odkaliště. Jako zdroj znečištění tedy nelze označit pouze uložisko popílku, ale jeho zdroj je třeba hledat i jinde, pravděpodobně v zemědělství. U odebraných vzorků je dobře patrné kolísání obsahu prvků během letních měsíců reprezentovaných červnovým odběrem a zimních měsíců zastoupených odběrem vzorků na počátku března.

Vzorky podzemní vody odebrané z vrtu I3 vykazují zvýšené obsahy As, Mo a Hg, které sice přesahují kritérium A, ale nepředstavují závažnou kontaminaci a odpovídají spíše pozad'ovým hodnotám na lokalitě. Vzorek odebraný v červnu překračuje limitní hodnotu B stanovenou pro obsah Hg dle Metodického pokynu č. 8/1996, která již představuje určité znečištění a ohrožení životního prostředí.

Při analýzách pevných materiálů bylo potvrzeno, že kontaminace rizikovými prvky se váže na vrstvy plaveného popílku a Otosan, které jsou současně i zdrojem kontaminace. Otosan v řadě sledovaných parametrů nesplňuje limitní hodnoty dle Vyhlášky č. 294/2005 Sb.

o ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Obsahy rizikových prvků kolísají v závislosti na konkrétním složení vzorku a jeho stáří.

Vzhledem ke své toxicitě a podílu vázanému na snadno uvolnitelnou frakci (vyměnitelná, vázaná na karbonáty a vázaná na Fe-Mn oxidy) se jako nejnebezpečnější jeví As a Hg. Další sledované prvky, tedy Se a Mo nepředstavují s ohledem na biotoxicitu a větší afinitu k méně rozpustné frakci (frakce vázaná na organiku/ sulfidy a reziduální) výrazné nebezpečí, ale jejich zvýšené množství nelze podceňovat.

Použitá literatura:

- Akopjan, O. A., (1964): Some biochemical shifts in the bodies of workers in contact with molybdenum containing dust, In: Information on the 2nd Scientific Conference of the Institute of Labor Hygiene and Occupational Diseases on problems of labor hygiene and occupational pathology
- Akopjan, O. A., (1964): The disturbance of purine metabolism in the rat caused by the action of molybdenum concentrate (molybdenit), In: Information on the 2nd Scientific Conference of the Institute of Labor Hygiene and Occupational Diseases on problems of labor hygiene and occupational pathology
- Benda, Š., (2010): Návrh řešení opatření vedoucí k zamezení odtoku kontaminovaných vod arsenem z odkaliště Bělov, Poyry Environment a.s
- Cornelis, G., Johnson, C.A., Gerven, T.V., Vandecasteele, C., (2008): Leaching mechanisms of oxyanionic metalloids and metal species in alkaline solid wastes: a review. *Applied Geochemistry* 23, 955–976
- Cullen WR, Reimer K.J., (1989): Arsenic speciation in the environment. *Chem Rev* 1989;89:713-764
- Demek, J., Balatka, B., Czudek, T., Dědečková, M., Hrádek, M., Antonín, I., Lacina, J., Loučková, J., Raušer, J., Stehlík, O., Sládek, J., Vaněčková, L., Vašátko, J., (1987): *Zeměpisný lexikon ČSR – Hory a nížiny* – Academia. Praha
- Deutsch W.J., (1997): *Groundwater Geochemistry. Fundamentals and Applications to Contamination*, Lewis Publishers, Boca Raton, New York.
- Drahota, P., Pertold, Z., (2005): Weathering of As-rich rocks in the Čelina-Mokrsko gold district, Bohemian Massif (CZ) . In *Securing the future : international conference on mining and the environment, metals and energy recovery : proceedings : June 27- July 1, 2005, Skellefteå, Sweden*. Stockholm : SveMin, 2005. s. 242-251
- Drahota, P., Rohovec, J., Filippi, M., Mihaljevič, M., Rychnovský, P., Červený, V., Pertold, Z. (2009): Mineralogical and geochemical controls of arsenic speciation and mobility under different redox conditions in soil, sediment and water at the Mokrsko-West gold deposit, Czech Republic, Institute of Geochemistry, Mineralogy and Mineral Resources, Faculty of Science, Charles University, Prague 2, 128 43, Czech Republic, *Sci Total Environ* 407:3372-84. 2009

- Ettler, V., Šebek, O., Mihaljevič, M., Strnad, L., Rychlovský, P., Rohovec, J., Řanda, Z., Grygar, T., Příkryl, R., (2008): Moderní analytické metody v geologii, VŠCHT, Praha
- Freyer, D., Voigt, W., (2003): Crystallization and phase stability of CaSO_4 and CaSO_4 -based salts. *Monatshefte für Chemie* 134, 693–719
- Friberg L., Boston P., Nordberg G., Piscator M., Robert K.H., (1975): Molybdenum-a toxicological appraisal, *Environmental Health Effects Research Series*
- Goodarzi, F., Huggins, F.E., Sanei, H., (2008): Assessment of elements, speciation of As, Cr, Ni and emitted Hg for a Canadian power plant burning bituminous coal. *International Journal of Coal Geology* 74, 1–12
- de Groot, G.J., Wijkstra, J., Hoede, D., Van der Sloot, H.A., (1989): Leaching characteristics of selected elements from coal fly ash as a function of the acidity of the contact solution and the liquid/solid ratio. In: Cote, P.L., Gilliam, T.M. (Eds.), *Environmental aspects of stabilization and solidification of hazardous and radioactive wastes*. American Society for Testing and Materials, USA, pp. 170–183
- Hassett, D.J., Pflughoeft, H., D.F., Heebink, L.V., (2005): Leaching of CCBs: observations from over 25 years of research. *Fuel* 84, 1378–1383
- Havelka, J., Rozložník, L., (1990): *Ložiska rud*. Praha: SNTL, 389 s
- Hjelm, O., (1990): Leachate from land disposal of coal fly ash. *Waste Management & Research* 8, 429–449
- Hower J., C., (2012): Petrographic examination of coal-combustion fly ash, *International Journal of Coal Geology*, University of Kentucky Center for Applied Energy Research, 2540 Research Park Drive, Lexington, KY 40511, United States
- van der Hoek, E.E., Bonouvrie, P.A., Comans, R.N.J., (1994): Sorption of As and Se on mineral components of fly ash: relevance for leaching processes. *Applied Geochemistry* 9, 403–412
- Chlupáč I., Brzobohatý R., Kovanda J., Stráník Z. (2002): *Geologická minulost České republiky*. Academia Praha
- Izquierdo, M., Querol, X., (2011): Leaching behaviour of elements from coal combustion fly ash: An overview, *Int. J. Coal Geol.*, doi:10.1016/j.coal.2011.10.006
- Jackson B. P., Bertsch P. M. (2001): Fate of arsenic compounds in poultry litter upon land application. *Sci. Technol.* 35, 4868
- Jones, D.R., (1995): The leaching of major and trace elements from coal ash

- Kukier, U., Ishak, C.F., Sumner, M.E., Miller, W.P., (2003): Composition and element solubility of magnetic and non-magnetic fly ash fractions. *Environmental Pollution* 123, 255–266
- Lin, Z., Puls, R.W., 2000. Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging process. *Environ. Geol.* 39, 753–759.
- Marin A. R, Masscheleyn P. H, Patrick W. H. Jr. (1993): Uptake Kinetics of Arsenic Species in Rice Plants *Plant Soil* 152, 245
- Michlíček, (1986): Hydrogeologické rajony ČSR – svazek 2- Povodí Moravy a Odry, Geotest Brno
- Nickson, R.T., McArthur, J.M., Burgess, W.G., Ahmed, K.M., Ravenscroft, P., Rahman, M., (1998): Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature* 395, 338.
- Nriagu, J. O.(1994): Arsenic in the environment, Wiley Series. 1994, 26.
- 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. *Water-Resources Investigations Report 99-4259*, Denver, 326
- Peková, L., (2009): Teplárna Otrokovice - odkaliště Bělov - Analýza rizik kontaminovaného území, Amec s.r.o
- Pflughoeft, H., Hassett, D.F., (2004): Leaching characteristics of fly ash-activated carbon from mercury control technologies. Final report 2004-EERC-12-03. Energy & Environmental Research Center, Grand Forks, ND
- Pierce M.L., Moore C.B., (1982): Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Hydroxide, *Water Res.*, 16, pp. 1247–1253
- Querol, X., Umaña, J.C., Alastuey, A., Ayora, C., Lopez-Soler, A., Plana, F., (2001): Extraction of soluble major and trace elements from fly ash in open and closed leaching systems. *Fuel* 80, 801–813.
- Riley, K.W., French, D.H., Lambropoulos, N.A., Farrell, O.P., Wood, R.A., Huggins, F.E., 2007. Origin and occurrence of selenium in some Australian coals. *International Journal of Coal Geology* 72, 72–80
- Růžička, Matic, (2006): Kompendium sanačních technologií, Vodní zdroje Ekomonitor spol. s.r.o., Chrudim

- Sanchez, F., Keeney, R., Kosson, D., Delapp, R., (2006): Characterization of mercury-enriched coal combustion residues from electric utilities using enhanced sorbents for mercury control, Contract No. EP-C-04-023, Work Assignment, pp. 1–31. EPA-600/R-06/0008
- Smejkal, Chrbolka (1968): závěrečná zpráva o stavebně-geologickém průzkumu složiště strusky u Bělova pro teplárnu v Otrokovicích
- Stráník Z., Menčík E., Eliáš M., Adámek J. (1993): Flyšové pásmo Západních Karpat, autochtonní mesozoikum a paleogén na Moravě a ve Slezsku. Geologie Moravy a Slezska, 31 – 65 .Moravské zemské muzeum a Sekce geol. věd PřF MU, Brno
- Swaine, D.J., (1990): Trace Elements in Coal. Butterworth-Heinemann Ltd, London.
- Sánka, M., (2008): Odkaliště popílku Bělov, Laboratoř Morava
- Šrámek, O., Bhattacharya, P., Jacks, G., Gustafsson, J., P., von Brömssen M., (2004): Behavior of arsenic and geochemical modeling of arsenic enrichment in aqueous environments, Applied Geochemistry 19 (2004) 169–180
- Šrámek, O., Zeman, J. (2004): Introduction to environmental hydrogeochemistry, Masaryk University in Brno, Faculty of science, Brno
- Stollenwerk, K.G., (2003). Geochemical processes controlling transport of arsenic in groundwater: a review of adsorption. In: Welch, A.H., Stollenwerk, K.G. (Eds.), Arsenic in Ground Water: Geochemistry and Occurrence. Kluwer Academic Publishers, Boston, MA, pp. 67–100.
- Száková, J., Mihaljevič, M., Tlustoš, P. (2007): Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. Chemické listy. 2007, roč. 101, č. 5, s. 397-405.
- Šulc R., Svoboda S. (2008): Bezcementový beton s pojivem z úletového popílku. In 15. betonářské dny – sborník příspěvků konference [online]. Praha : ČBS Servis, s.r.o., 2008
- Takeno, N., (2005): Atlas of Eh-pH diagrams, Intercomparison of thermodynamic databases, Geological Survey of Japan Open File Report No.419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Research Center for Deep Geological Environments
- Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M., (1979): Sequential Extraction Procedure for the Speciation of Particulate Trace Metals, Analytical Chemistry

- Tolazs, R., (2007): Atlas podnebí Česka. Český hydrometeorologický ústav a Univerzita Palackého v Olomouc, Praha a Olomouc
- Welch A.H., Lico M.S., (1998): Factors Controlling As and U in Shallow Groundwater, Southern Carson Desert, Nevada, Appl. Geochem. 13(4), pp. 521–539.
- Yudovich, Y.E., Ketris, M.P., (2005): Arsenic in coal: a review. International Journal of Coal Geology 61, 141–196
- Zimák, J., (2005): Ložiska nerostných surovin, Univerzita Palackého v Olomouc, Praha a Olomouc

Internetové zdroje:

- Hruban, R. (www.moravske-karpaty.cz)
- Houser, M., Slávik, M. (<http://www.denik.cz/regiony/ve-zbytcich-vody-vypusteneho-odkaliste-umiraji.html>)
- <http://www.chriby.cz/>
- www.epa.gov
- ČHMÚ
- WWW.VUV.CZ
- www.lenntech.com
- www.usgs.gov
- <http://geologie.vsb.cz>
- www.cgu.cz

Ostatní zdroje a legislativa:

- Společný výklad EURELECTRIC/ECOBA: Klasifikace vedlejších energetických produktů podle revidované rámcové směrnice o odpadech (2008/98/ES)
- Statistická ročenka životního prostředí ČR, str. 337. MŽP ČR, ČÚ Praha 1996.
- Vyhláška č. 294/2005 Sb.
- Nařízení vlády č. 229/2007 Sb.
- Metodický pokyn č. 8/1996 Kritéria znečištění zemin a podzemní vody