

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## MONITORING KONTAMINACE VOD A SEDIMENTŮ PO TĚŽBĚ URANOVÉ RUDY

MONITORING OF WATER AND SEDIMENTS CONTAMINATION AFTER URANIUM ORE MINING

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

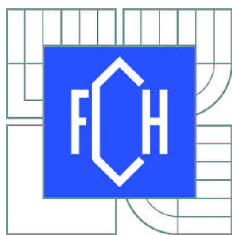
Bc. VLASTIMIL KURFÜRST

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. JOSEF ČÁSLAVSKÝ, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0496/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Vlastimil Kurfürst</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.</b>	
Konzultanti:	Ing. Jaroslav Chocholáč	

### Název diplomové práce:

Monitoring kontaminace vod a sedimentů po těžbě uranové rudy

### Zadání diplomové práce:

Monitoring kontaminace vod a sedimentů v lokalitě uzavřeného ložiska Olší- Drahonín. Vyhodnocení kontaminace vod, vypouštěných do recipientu řeky Hadůvka, vyhodnocení sedimentů v recipientu řeky dle emisních limitů dané zákonem.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Vlastimil Kurfürst  
Student(ka)

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 15.1.2011

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## **ABSTRAKT**

Práce se zabývá monitoringem kontaminace vod a sedimentů v lokalitě uzavřeného ložiska Olší - Drahonín. V prvním kroku je provedeno vyhodnocení kontaminace důlních vod vypouštěných do recipientu řeky Hadůvka. Ve druhém kroku je provedeno vyhodnocení obsahu těžkých kovů v sedimentech v recipientu řeky a monitoring povrchových vod v toku. Dále je proveden popis technologie čištění důlních vod a odběrů vzorků. Je proveden popis separačních metod a výběr standardní metody.

## **ABSTRACT**

This papers deals with the monitoring of water contamination and sediments in the area of Olší - Drahonín. Firstly, the water contamination released into the river Hadůvka is evaluated. Secondly, the sediments in the river are monitored and the surface water flow is evaluated. Finally, the water treatment technology and sampling is described. A description of the separation methods and choice of standard methods is outlined.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Monitoring, kontaminace vod, ložisko, uranová ruda, radionuklidy, sedimenty, těžké kovy

## **KEYWORDS**

Monitoring, Contamination water, Closed deposits, radionuclides, sediment, heavy metals.

KURFÜRST, V. Monitoring kontaminace vod a sedimentů po těžbě uranové rudy . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 82 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

podpis studenta

## **DECLARATION**

I declare that the diploma thesis has been worked out by myself and that all the quotations from the used literary sources are accurate and complete. The content of the diploma thesis is the property of the Faculty of Chemistry of Brno University of Technology and all commercial uses are allowed only if approved by both the supervisor and the dean of the Faculty of Chemistry, BUT.

.....

student's signature

## **Poděkování:**

Děkuji doc. Ing. Josefovi Čáslavskému za vedení diplomové práce. Dále bych rád poděkoval Ing. Jaromíru Chocholáčovi za odborné rady a řediteli o.z. GEAM Ing. Pavlu Koscielniakovi za umožnění provedení laboratorních zkoušek na přístrojové technice umístěné v prostorách o.z. GEAM Dolní Rožínka. Rovněž tak Miloši Vránovi za neocenitelné rady při zpracování vzorků. Mé srdečné poděkování patří rodině, zejména Haně Rejhové, synu Ing. Jiřímu Kurfürstovi a rodičům, za neochvějnou podporu při dlouholetém studiu. Děkuji HZS Kraje Vysočina za umožnění studia a vytvoření vhodných podmínek při studiu. Děkuji bohu za sílu, kterou mě obdařil.

# OBSAH

<b>Obsah.....</b>	<b>1</b>
<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>3</b>
<b>Seznam tabulek.....</b>	<b>4</b>
<b>1 Úvod.....</b>	<b>6</b>
1.1 Geologická charakteristika .....	6
1.2 Geografická charakteristika sledované lokality.....	7
<b>2 Teoretická část.....</b>	<b>9</b>
2.1 Historie a současný stav .....	9
2.2 Ložisko Rožná v literatuře.....	14
2.3 Legislativa .....	15
2.4 Normy.....	15
2.5 Učební texty v literatuře .....	15
<b>3 Teoretický rozbor problému .....</b>	<b>17</b>
3.1 Popis technologie .....	17
3.2 Odběry vzorků.....	23
3.2.1 SOP odběru vzorků odpadních vod.....	25
3.2.2 SOP odběru vzorků povrchových vod.....	25
3.2.3 Odběr vzorků sedimentů.....	25
3.3 Metody stanovení radionuklidů a těžkých kovů.....	25
3.4 Emisní limity, standardy, referenční úrovně .....	26
3.4.1 Emisní limity .....	26
3.4.2 Referenční úrovně .....	27
<b>4 Zvolená metodika řešení a její popis .....</b>	<b>28</b>
4.1 Radioanalytické stanovení objemové aktivity <sup>226</sup> Ra z vody.....	28
4.1.1 Podstata radiometrické metody se scintilátorem ZnS(Ag) .....	28
4.2 Fotometrické stanovení uranu z vody.....	33
4.2.1 Podstata fotometrické metody .....	33
4.3 ICP - MS pro stanovení těžkých kovů z vody .....	35
4.3.1 Podstata metody ICP- MS .....	35
4.4 Stanovení aktivit radionuklidů ve vzorcích sedimentů.....	43
4.4.1 Rozklad sedimentů .....	43
4.4.2 Metody stanovení radionuklidů po rozkladu sedimentů.....	43
4.4.3 Metody stanovení koncentrací těžkých kovů ve vzorcích sedimentů .....	43
4.5 Monitoring kontaminace .....	44
<b>5 Experimentální část.....</b>	<b>45</b>
5.1 Odběrná místa vzorků: .....	45

5.2	Popis měření a stanovení koncentrací kontaminantů ve vodách .....	45
5.2.1	Radioanalytické stanovení objemové aktivity $^{226}\text{Ra}$ z vody .....	45
5.2.2	Fotometrické stanovení uranu z vody.....	47
5.2.3	ICP-MS pro stanovení těžkých kovů z vody .....	52
5.3	Popis měření a stanovení koncentrací kontaminantů v sedimentech po rozkladu.....	60
5.3.1	Radioanalytické stanovení objemové aktivity $^{226}\text{Ra}$ ze sedimentů po rozkladu.....	63
5.3.2	Fotometrické stanovení koncentrace uranu v sedimentu po rozkladu .....	64
5.3.3	Stanovení těžkých kovů ze sedimentů po rozkladu .....	65
<b>6</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>67</b>
6.1	Vyhodnocení přítomnosti radionuklidů a těžkých kovů ve vodách .....	67
6.1.1	Radium .....	67
6.1.2	Uran .....	68
6.1.3	Těžké kovy .....	69
6.2	Vyhodnocení přítomnosti radionuklidů a těžkých kovů v sedimentech.....	71
6.2.1	Radium .....	71
6.2.2	Uran .....	72
6.2.3	Těžké kovy .....	73
<b>7</b>	<b>Závěr.....</b>	<b>75</b>
	<b>Seznam zdrojů .....</b>	<b>77</b>
	<b>Seznam zkratk.....</b>	<b>81</b>

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1-1: Mapa zájmového území, [16] .....	8
Obrázek 2-1: Existence ložiska Olší, [23] .....	9
Obrázek 2-2: Schéma úpravy uranové rudy z ložiska Rožná [15] .....	10
Obrázek 2-3: Uranový koncentrát diuranát amonný $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ [19] .....	11
Obrázek 2-4: Světové zásoby uranu při ceně 130 US\$ za 1 kg U [19] .....	12
Obrázek 2-5: Cenový vývoj uranu do roku 2007 [19] .....	12
Obrázek 2-6: Cenový vývoj U po roce 2007 [19] .....	13
Obrázek 2-7: Schéma propojení jam ložiska Olší [23] .....	14
Obrázek 3-1: Schéma základních principů jímání, čerpání a odvádění důlních vod [18] .....	17
Obrázek 3-2: Řez hrázové soustavy [18] .....	18
Obrázek 3-3: Čistírna důlních vod z ložiska Olší [23] .....	21
Obrázek 3-4: Obsah uranu v důlních vodách $[\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}]$ [19] .....	21
Obrázek 3-5: Schéma technologie čištění kontaminovaných vod [23] .....	22
Obrázek 4-1: Uranová řada, převzato [48] .....	29
Obrázek 4-2: Scintilační počítač, upraveno [52] .....	30
Obrázek 4-3: EMS 3 alfa, beta automat, foto Vlastimil Kurfürst .....	31
Obrázek 4-4: Chromatografická kolonka, převzato [45] .....	34
Obrázek 4-5: Spektrofotometr DR/4000V, foto Vlastimil Kurfürst .....	34
Obrázek 4-6: Zjednodušené schéma ICP-MS [43] .....	36
Obrázek 4-7: Kompletní schéma ICP-MS, převzato a upraveno [42] [44] .....	37
Obrázek 4-8: Schéma ICP hořáku, převzato [42] [44] .....	37
Obrázek 4-9 Měřicí pracoviště: a) ICP-MS, b) Plasmatická komora; c) Turbomolekulární pumpa .....	41
Obrázek 5-1: Odběrná místa vzorků .....	45
Obrázek 5-2: Graf kalibrace, foto Vlastimil Kurfürst .....	50
Obrázek 5-3: Graf kalibrace .....	50
Obrázek 5-4: Hmotová kalibrace s detailem na prvky .....	53
Obrázek 5-5: Rozlišení a TRIM - optimalizace, vlevo prvek $^9\text{Be}$ a vpravo $^{232}\text{Th}$ .....	54
Obrázek 5-6: Kalibrační grafy .....	58
Obrázek 5-7: Filtrace přes Büchnerovy baňky .....	61
Obrázek 5-8: Turbula, foto Vlastimil Kurfürst .....	61
Obrázky 5-9: Mikrovlnný systém pro tlakový rozklad CEM MARS, foto Vlastimil Kurfürst .....	62
Obrázek 6-1: Porovnání aktivity $^{226}\text{Ra}$ ve vzorcích vod .....	67
Obrázek 6-2: Porovnání koncentrace U ve vzorcích vod .....	68
Obrázky 6-3 Porovnání koncentrací sledovaných prvků jednotlivých vzorcích s imisními standardy 71	71

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 2-1: Světová produkce uraninitu $U_3O_8$ v tunách [22] .....	11
Tabulka 3-1: Limity stanovené KU Jihomoravského kraje, SUJB Praha .....	22
Tabulka 4-1: Hodnoty součinitele $K_t$ [46] .....	33
Tabulka 4-2: Důležité izobarické rušivé vlivy u vybraných prvků .....	39
Tabulka 5-1: Regulační meze KV pro $^{226}Ra$ .....	47
Tabulka 5-2: Stanovení aktivity $^{226}Ra$ vzorového měření ze dne 17.1.2011 .....	47
Tabulka 5-3: Kalibrační body U .....	50
Tabulka 5-4: Kontrolní vzorek U .....	51
Tabulka 5-5: Regulační meze KV pro U .....	51
Tabulka 5-6: Stanovení koncentrace U, datum: 17. 1. 2011 .....	51
Tabulka 5-7: Stanovení koncentrace U, datum: 1. 2. 2011 .....	51
Tabulka 5-8: Stanovení koncentrace U, datum: 14. 2. 2011 .....	52
Tabulka 5-9: Stanovení koncentrace U, datum: 1. 3. 2011 .....	52
Tabulka 5-10: Stanovení koncentrace U, datum: 11. 3. 2011 .....	52
Tabulka 5-11: Stanovení koncentrace U, datum: 21. 3. 2011 .....	52
Tabulka 5-12: Stanovení koncentrace U, datum: 4. 4. 2011 .....	52
Tabulka 5-13: Detail Instrument - Mass Calibration .....	54
Tabulka 5-14: Přehled koncentrací kalibračních roztoků .....	54
Tabulka 5-15: Nastavení iontové optiky ICP - MS .....	55
Tabulka 5-16: Nastavení času zdržení ICP-MS .....	55
Tabulka 5-17: Nastavení proplachu ICP-MS .....	55
Tabulka 5-18: ICP-MS, impulsy za 1 sekundu [ $c.s^{-1}$ ] .....	56
Tabulka 5-19: Hodnoty naměřené [ppb] .....	56
Tabulka 5-20: Regulační meze KV pro stanovení těžkých kovů .....	58
Tabulky 5-21: Série naměřených hodnot, dle data odběru vzorku .....	58
Tabulka 5-22: Hodnoty koncentrací sledovaných prvků v profilu HVP - DR .....	60
Tabulka 5-23: Hodnoty koncentrací sledovaných prvků v profilu HAD - NAD .....	60
Tabulka 5-24: Navážky .....	61
Tabulka 5-25: Sušina při 105 °C .....	62
Tabulka 5-26: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočítání na suchý stav .....	63
Tabulka 5-27: Stanovení aktivity $^{226}Ra$ po rozkladu vzorové měření 1. 2. 2011 .....	63
Tabulka 5-28: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočítání na suchý stav .....	64
Tabulky 5-29: Stanovení $^{226}Ra$ po rozkladu .....	64
Tabulka 5-30: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočítání na suchý stav .....	65
Tabulky 5-31: Stanovení U po rozkladu .....	65
Tabulky 5-32: Série naměřených hodnot koncentrací těžkých kovů .....	65



Tabulka 5-33: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočet na suchý stav .....	66
Tabulky 5-34: Série výsledků koncentrací iontů těžkých kovů ze sedimentů.....	66
Tabulka 6-1: Aktivita <sup>226</sup> Ra ve vzorcích vod.....	67
Tabulka 6-2: Koncentrace U ve vzorcích vod .....	68
Tabulka 6-3: Hodnoty koncentrací sledovaných prvků v profilu HAD - POD .....	69
Tabulka 6-4: Imisní standardy-ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod .....	69
Tabulky 6-5: Porovnání <sup>226</sup> Ra v sedimentech nad a pod výpustným profilem.....	71
Tabulky 6-6: Porovnání U v sedimentech nad a pod výpustným profilem .....	72
Tabulky 6-7: Série výsledků koncentrací iontů těžkých kovů ze sedimentů.....	73
Tabulka 6-8: Porovnání limitních hodnot a hodnot naměřených těžkých kovů [54] .....	73

# 1 ÚVOD

V létě a na podzim roku 1956 byla nalezena uranová ložiska Rožná a Olší, v říjnu 1957 bylo zahájeno hloubení jámy R1 na ložisku Rožná a koncem roku byly vytěženy první tuny uranové rudy.

Těžba a zpracování rudy samozřejmě přináší také negativní dopady na blízké okolí provozů. Sanace následků těžby a zpracování nejen uranové rudy, ale veškerého rudného a částečně uhelného hornictví je v současné době hlavní činností státního podniku DIAMO. Proces útlumu těžby a úpravy uranových rud v ČR je velmi složitý a vyžaduje současné řešení řady závažných technických, technologických, ekonomických, ekologických a sociálních otázek. Program útlumu těžby a úpravy uranových rud je tvořen souborem vládních usnesení a konkretizován technickými projekty likvidace jednotlivých těžebních oblastí a lokalit. K zahlazování následků hornické činnosti ložiskové oblasti Rožná bylo vydáno souhlasné stanovisko k dokumentaci a posudku EIA „Sanace a rekultivace odkališť Dolní Rožínka“ po veřejném projednání, které se uskutečnilo v dubnu 1999.

V oblasti Dolní Rožínky byla a stále je prováděna těžba klasickým způsobem, jejímž následkem jsou vydobyté podzemní prostory, odvaly hlušiny na povrchu, místní poklesy povrchu spojené s praskáním stěn budov, vozovek či jiných staveb a povrchové objekty dolů.

V rámci zahlazování následků těžby uranu jsou tedy prováděny demolice již nevyužívaných objektů, opravy popraskaných budov, jsou rekultivovány odvaly a je prováděno čerpání a čištění důlní vody, a to jak z provozovaného dolu Rožná, tak i ze zlikvidovaného dolu Olší, kde je vydobytý podzemní prostor zatopen.

Čištění důlních vod čerpaných ze zatopeného dolu je dlouhodobý, a tedy i nákladný proces. V průběhu exploatace<sup>1</sup> ložiska dochází k oxidaci minerálů vzdušným kyslíkem, a tedy převedení potenciálních kontaminantů do formy ve vodě rozpustné. Po uzavření a přirozeném zatopení dolu jsou tedy tyto zoxidované minerály louženy a koncentrace kontaminantů v důlní vodě řádově vzroste v porovnání se stavem v době exploatace. Koncentrace kontaminantů v zatopeném dole se s hloubkou mění, dochází k tzv. zonální stratifikaci<sup>2</sup>. Tuto skutečnost je nutné zohlednit při návrhu čerpacího místa a konečného řešení odvodnění dolu, aby nedocházelo k nekontrolovaným výronům kontaminované důlní vody a doba, po kterou je nutné důlní vodu čistit, byla co nejkratší [18].

Voda jako nejvýznamnější sloučenina na zemi se podílí na procesech získání uranového koncentrátu i na sanačních procesech uzavřeného dolu Olší. Voda je nejcennější tekutinou na Zemi, která hraje nezastupitelnou roli v životním prostředí. Je naprosto nenahraditelnou tekutinou. Tvoří součást všech organismů, je základní lidskou potravinou, je potřebná i k přípravě a výrobě téměř všech druhů potravin, je nenahraditelná pro osobní i veřejnou hygienu. Člověk využívá vodu v zemědělství, v průmyslu, voda je využívána k výrobě a přenosu energie. Bez vody není života [17].

## 1.1 Geologická charakteristika

Vznik uranového ložiska Rožná je způsoben tvorbou západoevropských a středoevropských variscidů<sup>3</sup>, Těmito horotvornými pochody vznikla soustava pohoří nazývaných variscidy neboli hercynidy (tj. variský orogén). V Evropě se tento orogén skládá z tzv. větve armorické vybíhající z francouzského Centrálního masívu do Bretaně a jižní Anglie a větve hercynské neboli variské,

<sup>1</sup> Exploatace - hospodářské zužitkování, v našem případě v době těžby

<sup>2</sup> Pásmové, oblastní vrstvení koncentrace kontaminantů.

<sup>3</sup> Variské vrásnění neboli hercynské vrásnění (orogeneze) je vyvrcholení paleozoického orogenního cyklu. Probíhalo v devonu až permu a zahrnuje více tektonických fází.

vybíhající z Centrálního masívu opačným směrem, přes Vogézy, Harc do Českého masívu. Část Evropy budovaná variscidami bývá nazývána Mezevropa [1] a je známa výskytem celé řady uranových ložisek, která vznikala ve svrchním karbonu<sup>4</sup> [8] v permu<sup>5</sup> [9] a mezozoiku<sup>6</sup> [10]. Přitom fanerozoikum je pojem označující dobu od cca 540 milionů let před naším letopočtem, až po současnost. Zjednodušeně se dá říci, že označuje dobu rozvinutého života na Zemi [11]. Nejvýznamnějšími uranovými provinciemi variscid jsou Centrální, Armorický a Český masiv. V oblasti Českého masívu lze velká uranová ložiska schematicky rozdělit na vrstveně vázaná ve slabě metamorfovaných horninách spodního paleozoika<sup>7</sup> [12] (Königstein, Hamr, Stráž), ložiska, na kterých je mineralizace převážně na karbonátové žíly (Jáchymov, Příbram, Niederschlemma-Alberoda, Aue, Johanngeorgenstadt) a ložiska zónového typu, kde se mineralizace vyskytuje hlavně v rozptýlené formě na zónách mylonitizace<sup>8</sup> [13] a kataklázy<sup>9</sup> [7], obvykle spjaté s dynamometamorfismem<sup>10</sup> [6], v granitoidech<sup>11</sup> [14] či v metamorfovaných horninách (Vítkov, Rožná, Olší, Zadní Chodov, Okrouhlá Radouň). V rudném poli Rožná-Olší, ve kterém se nalézá studované ložisko Rožná a již opuštěné ložisko Olší a Slavkovice – Petrovice, bylo vytěženo 21 000 tun uranu, tj. přibližně 18 % celkové produkce uranu v České republice. Tato ložiska jsou vázána na zóny mylonitizace a kataklázy [15].

## 1.2 Geografická charakteristika sledované lokality

Řeka Bobruvka pramení u Rokytna v nadmořské výšce 725 m, ústí zprava do řeky Svratky u Tišnova v nadmořské výšce 260 m, plocha povodí je 389,9 m<sup>2</sup>, délka toku 60,1 km, průměrný průtok u ústí 2,11 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>. Hydrologická stanice Skryje s limnigrafem z roku 1940. Dolní Loučky s limnigrafem z roku 1924 a vodočtem z roku 1914. Vodohospodářsky významný tok, pstruhová voda, celý tok vodácky využívaný. Chráněná horní část toku na území CHKO Žďárské vrchy [4].

Řeka Hadůvka protéká nížinou mezi geomorfologickými útvary: Pohledeckoskalská vrchovina, Novoměstská pahorkatina, Bobrovská pahorkatina, Vířská vrchovina a Pernštejská vrchovina [2].

Sledovaná lokalita se nachází severozápadně od Tišnova. Říčka Hadůvka pramení u obce Olší v prostorách nad bývalým uranovým dolem. U obce Skryje se vlévá do řeky Loučky, délka toku je asi 3,5 km. V současné době oblast spadá pod Jihomoravský kraj. Na obrázku 1 je tok Hadůvky zvýrazněn tmavě modrou barvou [3].

---

<sup>4</sup> Karbon je geologickým útvarem prvohor (paleozoikum) a je tedy také součástí eónu fanerozoika. Počátek karbonského útvaru se klade 354 milionů let zpět do minulosti.

<sup>5</sup> Perm je geologickým útvarem prvohor (paleozoikum) a je tedy také součástí eónu fanerozoika. Počátek permského útvaru se klade 298 milionů let zpět do minulosti.

<sup>6</sup> Mezozoikum je geologická éra druhohor, spadající do eónu fanerozoikum. Zahrnuje 3 periody: (od nejstarší) trias, jura, křída.

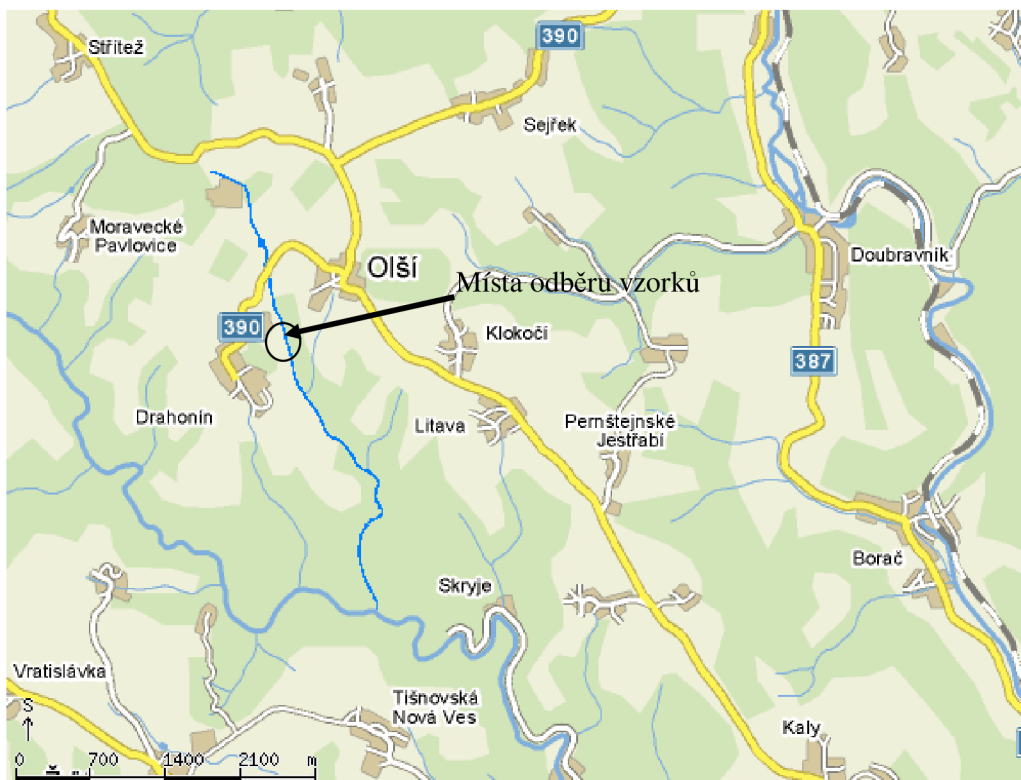
<sup>7</sup> Paleozoikum (česky prvohory) je geologická éra, spadající do eónu fanerozoikum. Podle v současnosti obecně uznávaného datování trvala tato éra asi 291 milionů let (před 542 až 251 n. l.).

<sup>8</sup> Milonit – tektonicky rozdrčená a potom různě zpevněná hornina. Ke vzniku mylonitizace dochází u vyvřelých nebo přeměněných hornin podél tektonických zón.

<sup>9</sup> Katakláza je mechanické porušení (drcení) hornin

<sup>10</sup> Metamorfismus je přeměna hornin účinkem teploty, tlaku a chemicky aktivních kapalin, nebo zlomovou tektonikou.

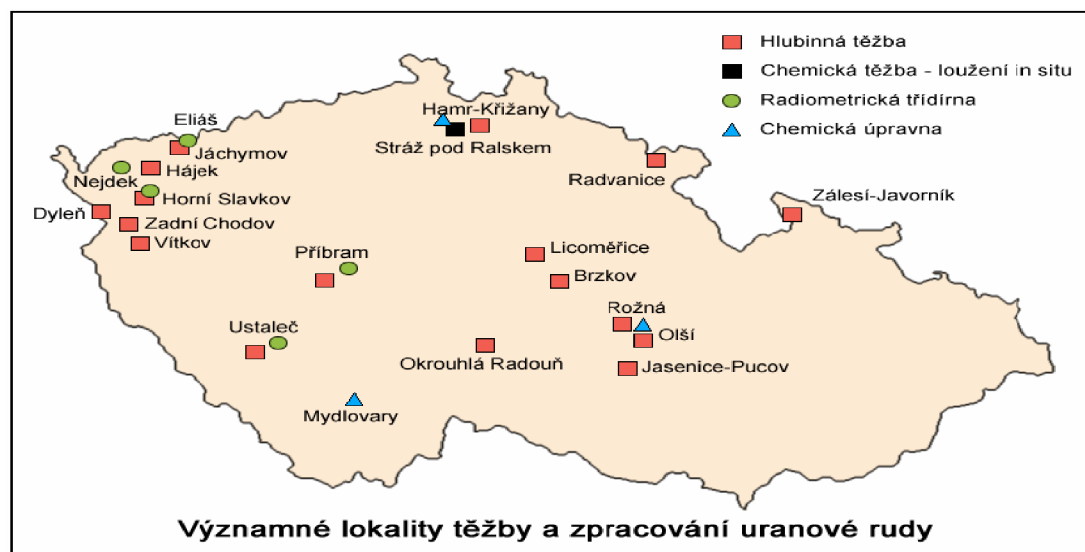
<sup>11</sup> Granitoidy je souborné označení hornin granitového až křemenodioritového složení. Vznikají krystalizací magmatu v hlubších částech kontinentální zemské kůry.



Obrázek 1-1: Mapa zájmového území, [16]

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Historie a současný stav



Obrázek 2-1: Existence ložiska Olší, [23]

Za počátek uranového hornictví v České republice lze považovat zahájení těžby na ložisku Jáchymov, kde v roce 1945 vzniká předchůdce dnešního státního podniku DIAMO, těžební organizace Československý uranový průmysl. V té době úplně nové průmyslové odvětví se rychle rozvíjelo a se zvyšujícím se požadavkem na těžbu uranové rudy byla vyhledávána a předávána k těžbě další ložiska uranu. V létě a na podzim roku 1956 byla nalezena uranová ložiska Rožná a Olší, v říjnu 1957 bylo zahájeno hloubení jámy R 1 na ložisku Rožná a koncem roku byly vytěženy první tuny uranové rudy.

Otvírka ložiska Rožná, které je posledním exploatovaným ložiskem uranu v České republice, byla postupně provedena až do úrovně 24. patra. Souběžně, od roku 1959, se dobývalo ložisko Olší (Obrázek 2-1), až do března 1989, kdy byla zahájena jeho likvidace. Do roku 2009 bylo v oblasti Dolní Rožínky vyraženo 9,9 km těžebních a průzkumných jam, 653,0 km překopů, směrných překopů, chodeb a rozrážek, a 158,5 km větracích, těžebních a dopravních komínů. Celkově bylo vytěženo 40,8 milionů tun rubaniny (z toho je 18,7 milionů tun uranové rudy).

Jedná se o nízkoteplotní hydrotermální ložiska s rudními tělesy lokalizovanými v žilách a zónách. Složení uranové mineralizace je tvořeno převážně uraninitem ( $UO_2 \cdot UO_3$ ) a coffinitem ( $USiO_4$ ). Rudní tělesa mají průměrnou mocnost 2,5 m (někdy až 8 m) a plochu až v desítkách hektarů. V horninovém komplexu je zastoupena pestrá skupina hornin strážeckého moldanubika<sup>12</sup>. Jedná se o biotit-plagioklasové ruly, amfibolity<sup>13</sup> s vložkami erlanů<sup>14</sup> a mramorů (tyto horniny tvoří okolní horninový masív).

Pro exploataci ložiska Rožná je od roku 1998 praktikována jediná dobývací metoda, a to “sestupné lávkování na zával pod umělým stropem”, která spočívá v odpracování bloku sestupně řazenými lávkami výšky 3 m pod umělým stropem. Vydobyté prostory jsou zaplňovány závalem průvodních hornin. Prostorové vymezení bloku je 60 – 65 m (výška) krát 50 – 60 m (délka) s tím, že patrová

<sup>12</sup> Moldanubikum je geologická jednotka Českého masivu.

<sup>13</sup> Amfibolit je regionálně metamorfovaná hornina vyznačující se střední až hrubou velikostí zrna

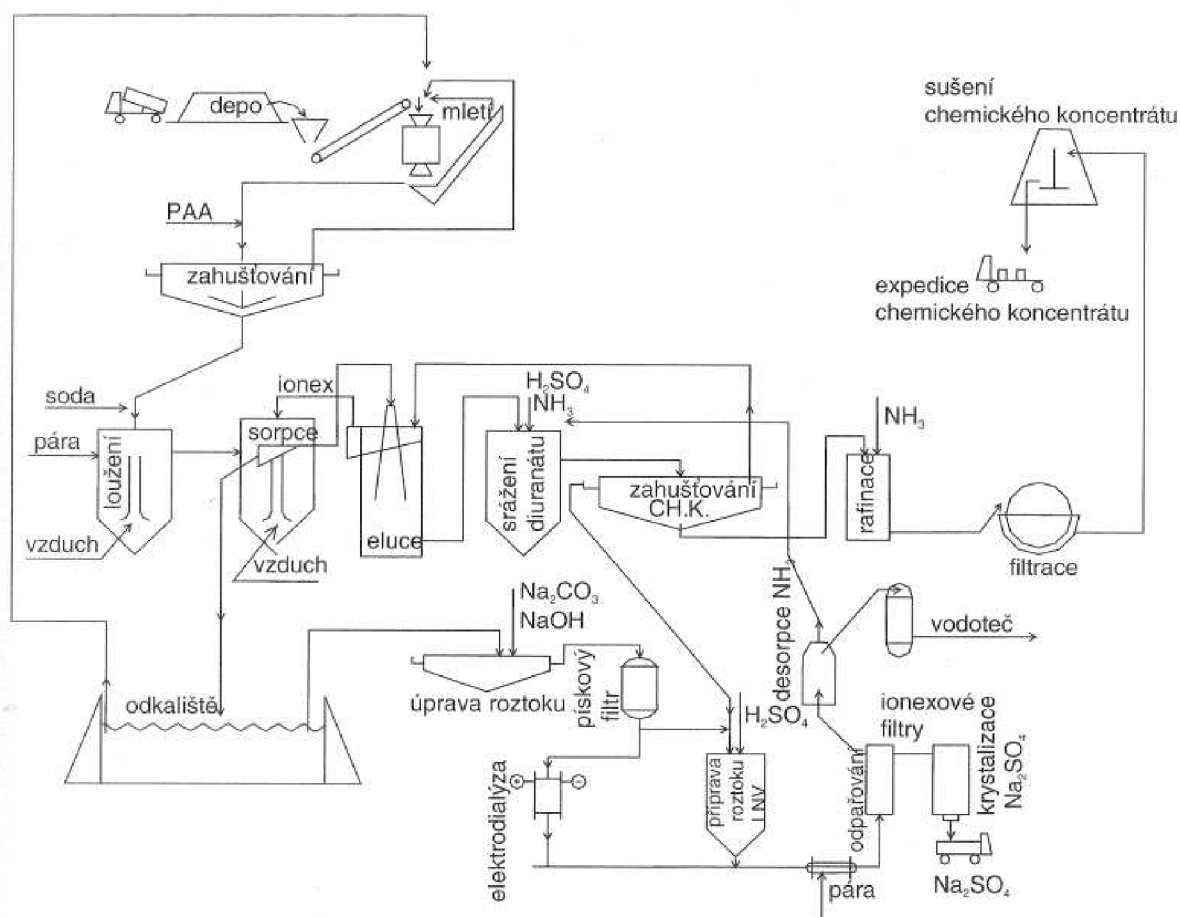
<sup>14</sup> Erlan je regionálně nebo kontaktně metamorfovaná hornina. Pyroxenická rula, taktit, vápenato-silikátový rohovec.

rozrážka je situována uprostřed bloku. Po vydobytí lávky, jejíž šířka závisí na průběhu zrudnění, je na urovnanou počvu položen umělý strop z kulatiny a drátěného pletiva. Zával průvodních hornin je vyvolán destrukcí dřevěné výztuže lávky (použitím trhací práce). Při mocnostech nad 4 m je lávka rozdělena na pásy o šířce maximálně do 4 m, které jsou dobývány a postupně zavalovány od nadloží směrem do podloží.

Pro zpracování těžené rudy je v Dolní Rožince od roku 1968 v provozu chemická úpravna, v počátcích těžby byla produkce z oblasti Dolní Rožinky přepravována ke zpracování do úpravný v Mydlovarech (Obrázek 2-2).

Technologie zpracování rudy, vzhledem k chemickému složení těžené rudy, využívá proces alkalického loužení. Konečným produktem je koncentrát uranu chemického složení diuranát amonný  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Základní proces výroby po vytěžení rudy a jejím drcení a mletí je rozdělen do tří technologických okruhů:

- převod kovu z rudy do roztoku loužením
- separace kovu z roztoku iontovou výměnou na ionexech<sup>15</sup>
- vysrážení kovu do formy diuranátu amonného [18].



Obrázek 2-2: Schéma úpravy uranové rudy z ložiska Rožná [15]

<sup>15</sup> Ionex je měnič iontů. Jedná se o vysokomolekulární látku s dostatečnou pórovitostí, jejíž základní skelet na povrchu nese funkční skupiny iontové povahy. V uvedeném případě byl využíván silně bazický anex obsahující benzylypyridinové funkční skupiny [34].



Obrázek 2-3: Uranový koncentrát diuranát amonný  $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$  [19]

Těžba a zpracování rudy samozřejmě přináší, vedle spousty pozitiv, také negativní dopady na blízké okolí provozů. Sanace následků těžby a zpracování nejen uranové rudy, ale veškerého rudného a částečně uhelného hornictví je v současné době hlavní činností státního podniku DIAMO. Proces útlumu těžby a úpravy uranových rud v ČR je velmi složitý a vyžaduje současné řešení řady závažných technických, technologických, ekonomických, ekologických a sociálních otázek [18].

Tabulka 2-1: Světová produkce uraninitu  $\text{U}_3\text{O}_8$  v tunách [22]

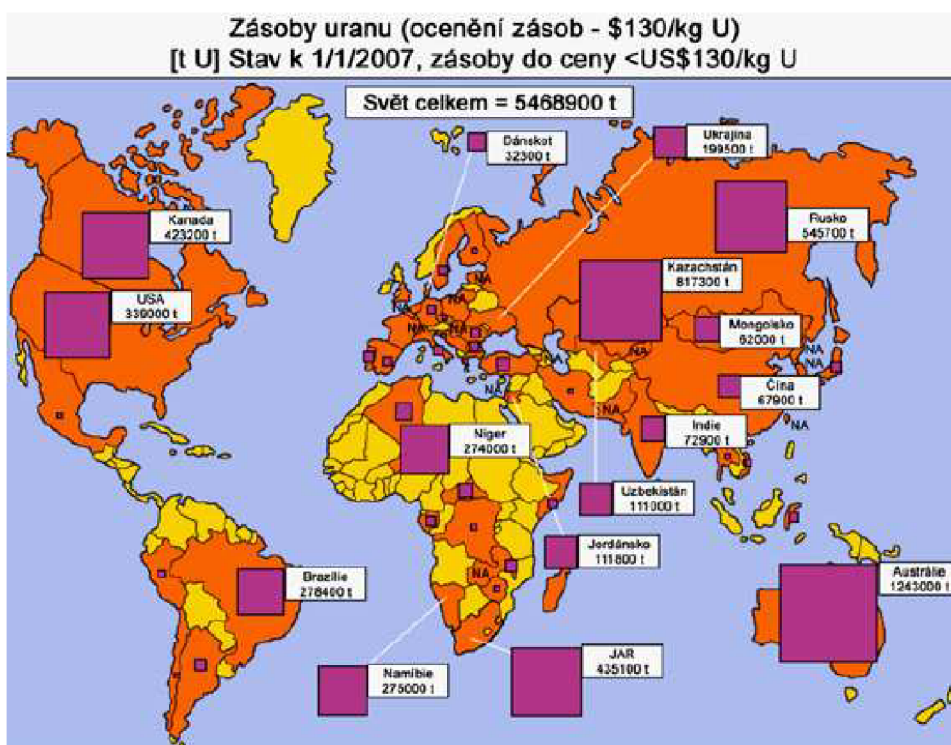
Země	Těžba od roku 2001 -2009								
	2001	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009
Austrálie	9102	8081	8928	10624	11223	8953	10153	9940	9411
Brazílie	68	318	366	354	130	224	352	389	407
Kanada	14757	13686	12329	13673	13710	11629	11173	10612	11995
Čína	590	861	884	884	884	884	839	907	884
<b>Česká republika</b>	<b>540</b>	<b>566</b>	<b>407</b>	<b>486</b>	<b>481</b>	<b>421</b>	<b>361</b>	<b>294</b>	<b>304</b>
Francie	177	21	0	8	8	0	5	6	10
Německo	24	295	177	91	91	59	45	91	0
Indie	236	271	271	271	271	271	318	320	342
Kazachstán	2404	3341	3891	4385	5137	6224	7825	10047	16294
Malawi	0	0	0	0	0	0	0	0	122
Namibie	2640	2753	2400	3582	3711	3628	3395	5148	5454
Nigerie	3442	3627	3706	3869	3647	4049	3717	3575	3824
Pákistán	27	45	53	53	53	53	53	53	59
Portugalsko	5	2	0	0	0	0	0	0	0
Rumunsko	136	106	106	106	106	106	91	91	88
Rusko	2358	3419	3714	3773	4045	4009	4024	4151	4202
Jihoafrická republika	1029	971	894	879	795	643	635	772	664
Španělsko	36	44	0	0	0	0	0	0	0
Ukrajina	590	943	943	943	943	943	997	943	990
USA	1193	1063	1010	1010	1220	1862	2056	1759	1713
Uzbekistán	2830	2193	2087	2377	2712	2677	2736	2756	2864
<b>Úhrn v tunách</b>	<b>42183</b>	<b>42608</b>	<b>42166</b>	<b>47370</b>	<b>49166</b>	<b>46636</b>	<b>48776</b>	<b>51854</b>	<b>59629</b>

$\text{U}_3\text{O}_8$  uraninit neboli smolinec je směs  $\text{UO}_3$  a  $\text{UO}_2$

### Výhled světové jaderné energetiky:

- 30 jaderných reaktorů je ve výstavbě
- dalších 30 reaktorů je naplánováno vybudovat
- výkon jaderných reaktorů vzroste na 470 - 750 GWe do roku 2030

Budou zajištěny dostatečné zdroje přírodního uranu pro očekávané potřeby jaderných elektráren?

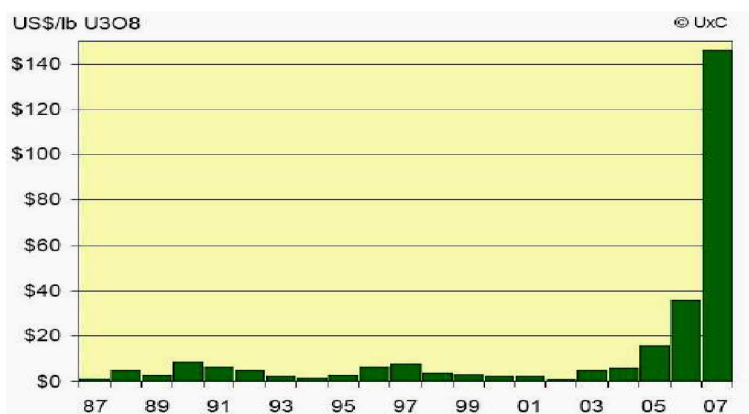


Obrázek 2-4: Světové zásoby uranu při ceně 130 US\$ za 1 kg U [19]

Světové zásoby uranu se odhadují na 5 468 900 t.

### Vývoj ceny uranu

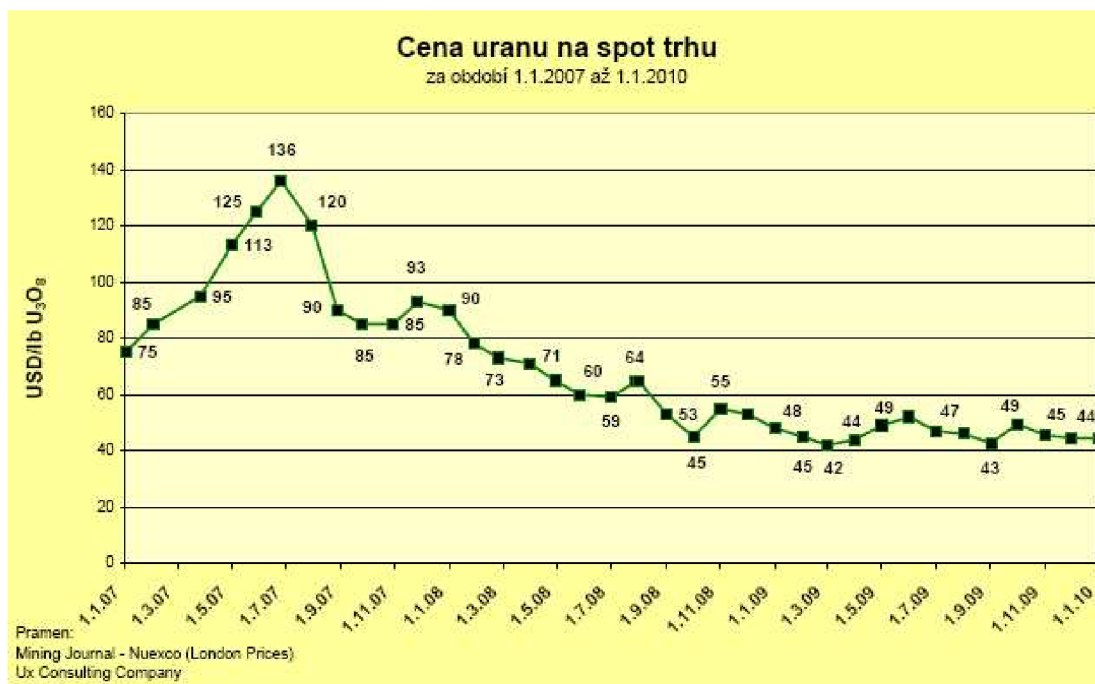
S přihlédnutím k přetrvávajícímu rozdílu mezi disponibilním množstvím uranu k prodeji a reaktorovými požadavky ve světě lze předpokládat výhledově stabilizaci ceny uranu na dostatečně vysoké úrovni umožňující efektivní těžbu a výrobu uranu i v České republice [19].



Obrázek 2-5: Cenový vývoj uranu do roku 2007 [19]



V roce 2007 se cena uranu pohybovala okolo 140 US \$ za 1 libru (0,454 kg). Cena 1 kg uranu se pohybovala okolo 308 US \$. V současnosti má cenový vývoj klesající úroveň. Koncem roku 2010 se cena uranu pohybovala okolo 40 US za libru, což je 88 US \$ za kg, (Obrázek 2-6).



Obrázek 2-6: Cenový vývoj U po roce 2007 [19]

### ***Těžba uranu z ložiska Rožná do konce roku 2009***

Vytěženo 16,048 mil. tun rudy.

Průměrný obsah: 1,18 kg U/tunu rudy

Celkem vytěženo 18 965 tun U, z toho 2916 tun z dobývacího prostoru Olší.

### ***Historie ložiska Olší***

Existence ložiska byla potvrzena geologickým průzkumem prováděným v letech 1954-1956. Ložisko bylo otevřeno dvěma hlavními těžebními jámami do úrovně 10. patra a třemi slepými jámami. Centrální část ložiska byla předána k těžbě k 1. 7. 1959. Nejnižší úrovní bylo 18. patro v hloubce cca 900 metrů pod povrchem.

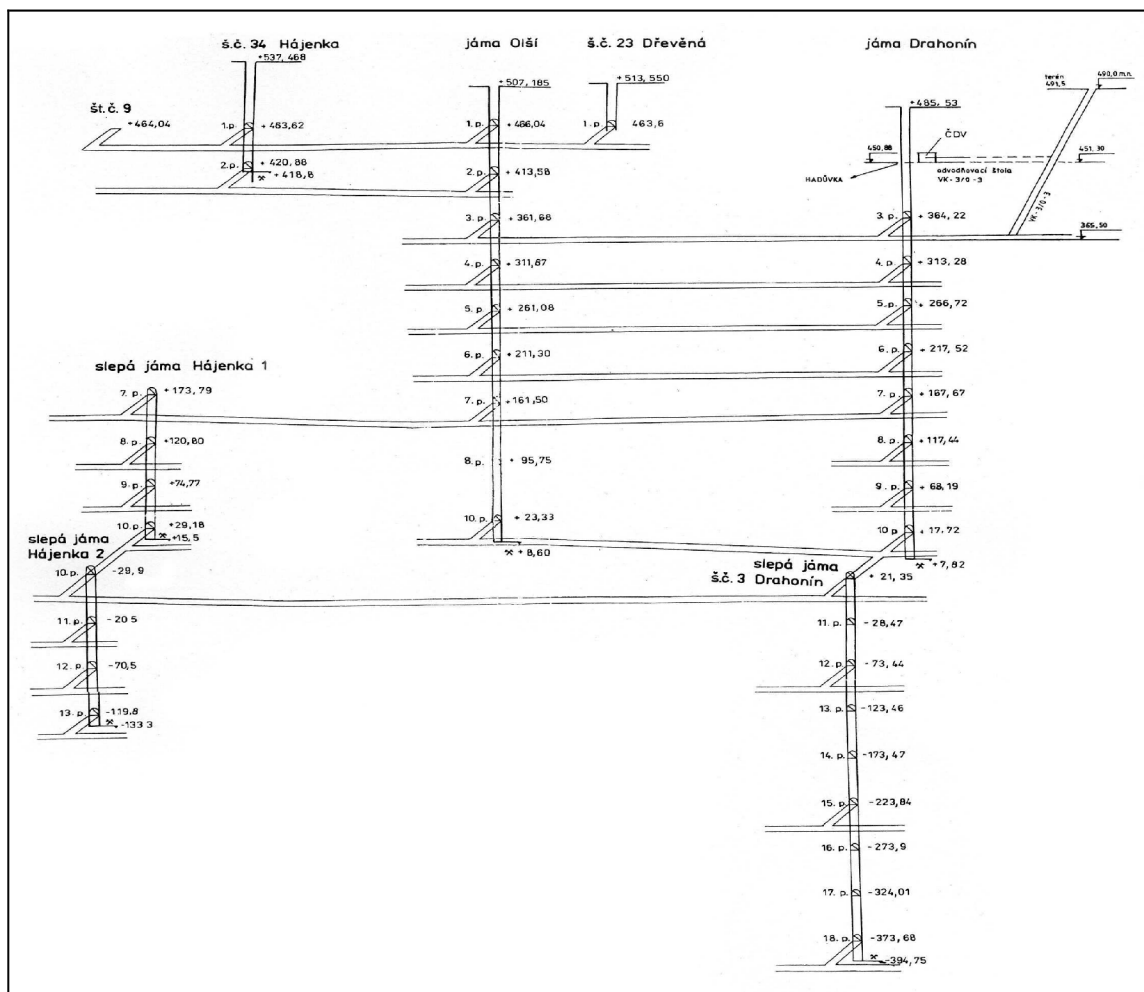
Hloubení jámy Olší bylo zahájeno v listopadu 1958 a ukončeno v r. 1959.

Jáma Drahonín byla vyhloubena v r. 1960.

Objem těžby na ložisku Olší kulminoval v letech 1966 – 67, v roce 1970 – 71 došlo k výraznému poklesu těžby.

Mínérální složení uranové mineralizace je coffinit (USiO<sub>4</sub>) a uraninit (UO<sub>2</sub>, UO<sub>3</sub>). Okolní horniny na ložisku jsou převážně tvořeny středně zrnitými biotitickými pararulami s pevností v tlaku 70 – 90 MPa.

Těžba na ložisku byla ukončena v roce 1989. Dobývací prostor byl zrušen OBÚ Liberec 5.4. 1994 [23].



Obrázek 2-7: Schéma propojení jam ložiska Olšín [23]

## Bilance ložiska

Těžba na ložisku byla ukončena v roce 1989. Dobývací prostor byl zrušen OBÚ Liberec 5. 4. 1994.

Na ložisku byly vylomeny následující objemy důlních děl:

- hloubení jam - 1.884,6 bm
- horizontální ražby - 183.666,0 bm
- vertikální ražby (komíny) - 49.096,2 bm
- dobývky - 2.883.328 t rudniny
- průměrný obsah U - 0,101 %
- celkem kovu - 2916,5 t U

## 2.2 Ložisko Rožná v literatuře

Publikace Uranové ložisko Rožná od autorů Petr Dobeš a kolektiv sestavuje genetický model vzniku pozdně variských a povariských mineralizací na ložisku Rožná a jejich začlenění do geotektonického vývoje Českého masívu v období svrchního paleozoika a mezozoika. Obsahuje schéma úpravy uranové rudy z ložiska Rožná na chemické úpravně DIAMO, s.p.,o.z. GEAM v Dolní Rožínce a představuje použité metody pro studium vzorků hornin a rud [15]. Publikace Studijní podklady k péči o životní prostředí s tématem ochrana krajiny a vod před zemědělským znečištěním

od autorů Jiří Šilar, Jiří Štiblar a Ladislav Žitný předkládá základní informace týkající se oběhu vody v přírodě, jejího využití a ochrany [17]. Článek Sanace následků těžby a úpravy uranové rudy v oblasti Dolní Rožínky od autora Jiřího Ježe popisuje historii od počátku těžby uranové rudy, metody dobývání uranové rudy, problematiku čištění důlních vod po těžbě uranové rudy a sanaci in-situ odkaliště [18]. Prezentace s názvem Současný stav těžby uranu v České republice a její další perspektivy a možnosti autora Bedřicha Michálka popisuje současný stav těžby uranové rudy v České republice a její další perspektivy, roční světovou produkci uranu za rok 2009, výhled jaderné energetiky, vývoj cen uranu, vytěžení ložiska Rožná, jaderný palivový cyklus, popisuje obsah uranu v důlních vodách a princip využití důlních vod [19]. V knize Vznik a vývoj stratifikace důlních vod od kolektivu autorů Antonín Kopřiva, Jiří Jež a Josef Zeman je představena problematika stratifikace důlních vod [20]. Internetový článek korporace Mining Journal Uranium price increases pojednává o vzrůstající ceně uranu [21]. Webové stránky korporace Trade Tech Uranium. info poukazují na cenu uranu a jeho světovou těžbu v období roku 2001-2009 [22]. Prezentace Ložisko Olší-Drahonín od autora Bedřicha Michálka popisuje historii ložiska Olší - Drahonín, jeho sanaci a čištění důlních vod [23].

## 2.3 Legislativa

Sanace a monitoring jsou prováděny na základě platné legislativy ČR: Vyhláška státního úřadu pro jadernou bezpečnost 307/2002 Sb. o radiační ochraně [24], Nařízení vlády 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: novelizace 229/2007 Sb., 23/2011Sb. [25], Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a o změně některých zákonů: novelizace 150/2010 Sb. [26], Nařízení vlády 416/2010 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních [31]. Zákon č. 9/2009 Sb. o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů poukazuje na přípustné limity těžkých kovů v sedimentech vodních toků [54].

## 2.4 Normy

ČSN ISO 5667-1 Návod pro návrh programu odběru vzorků a způsoby odběru vzorků [27], ČSN ISO 5667-3 Návod pro konzervaci vzorků a manipulace s nimi [28], ČSN ISO 5667-10 Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod [29], ČSN ISO 5667-14 Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi [30], ČSN EN ISO 5667-5 Pokyny pro odběr vzorků pitné vody a vody užívané při výrobě potravin a nápojů [32], ČSN ISO 5667-6 Návod pro odběr vzorků z řek a potoků [33], ČSN EN ISO 17294-1,2 Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem [35], [36]. ČSN EN 13656 popisuje mikrovlnný rozklad směsí kyselin fluorovodíkové (HF), dusičné (HNO<sub>3</sub>) a chlorovodíkové (HCl) k následnému stanovení prvků [53]. ČSN EN 13656. Charakterizace odpadů - Mikrovlnný rozklad směsí kyselin fluorovodíkové (HF), dusičné (HNO<sub>3</sub>) a chlorovodíkové (HCl) k následnému stanovení prvků popisuje rozklad sedimentů [53].

## 2.5 Učební texty v literatuře

Učební texty autorů Karla Štamberga a Rostislava Silbera pojednávají o principech úpravárenských technologií a aplikace měničů iontů pro úpravu vod [34]. Kniha ICP-MS a možnosti jejího využití v

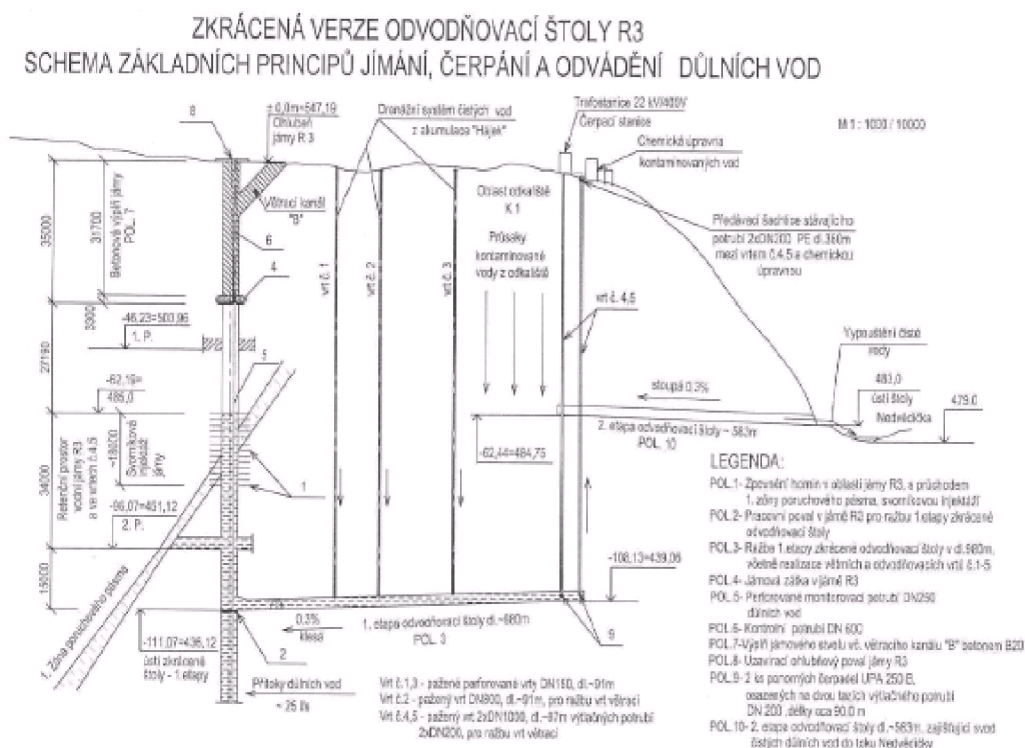
analýzách vzorků životního prostředí, o metodách stanovení polutantů v ekosystému a jejich stanovení metodou ICP-MS pojednávají autoři Karel Jakubec a Jiří Bendl [37]. V otevřené encyklopedii Wikipedie je popsána funkce ICP-MS [38]. Autoři: Jarvis K. E., Gray A. L., a Houk R. S. popisují v příručce Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry ICP-MS [39]. Stejně téma popisují autoři Eiden G. C., Baringa C. J. a Koppelaar, D. W. v deníku Journal of Analytical Atomic Spectrometry inovační výzkum základní teorie a aplikace spektrometrických technik [40]. Optickou hmotnostní spektrometrii popisuje ve stejnojmenné knize Eduard Plšek [41]. Rovněž tak Chemické listy 98 z roku 2004 č. 3 od autorů Martina Michaljeviče, Ladislava Strnada a Ondřeje Šebka popisují využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii [42]. Studium laserové ablace oceli ve spojení ICP-MS popisuje v diplomové práci Veronika Možná [43]. Výskyt uranu v pitné vodě a jeho stanovení řeší diplomová práce Venduly Hanouskové [44]. Stanovení uranu a stanovení rádia 226 popisují standardní operační postupy (SOP) 02 a 06 státního podniku DIAMO [45] [47]. Popis emanometrických metod stanovení rádia je v učebních textech ČVUT v podobě úloh [48]. ČSN EN ISO 5667-12 popisuje odběr vzorků dnových sedimentů [49] a ČSN 75 7614 popisuje stanovení uranu [50]. Analytická příručka od autorů Jaroslav Zýka a kolektivu pojednává o optických metodách a spektrálních analýzách radiačních přeměn [51]. Podobný náhled do základů fyzikálně chemických metod uvádí autor Vítěz Kalous [52].

### 3 TEORETICKÝ ROZBOR PROBLÉMU

Voda, která vyvěrá ze zatopeného důlního díla Olší - Drahonín, musí být čištěna a zbavována především radionuklidů uranu a <sup>226</sup>Ra. Následující kapitoly pojednávají o technologiích čištění, odběrech vzorků, povolených limitech znečištění a metodách stanovení koncentrací kovů, uranu a radia.

#### 3.1 Popis technologie

Výše uvedené poznatky získané monitoringem zatopených dolů jsou podkladem pro návrh odvodnění dolu Rožná. Návrh předpokládá vyražení odvodňovací štoly ve dvou časově oddělených etapách, (Obrázek 3-1).

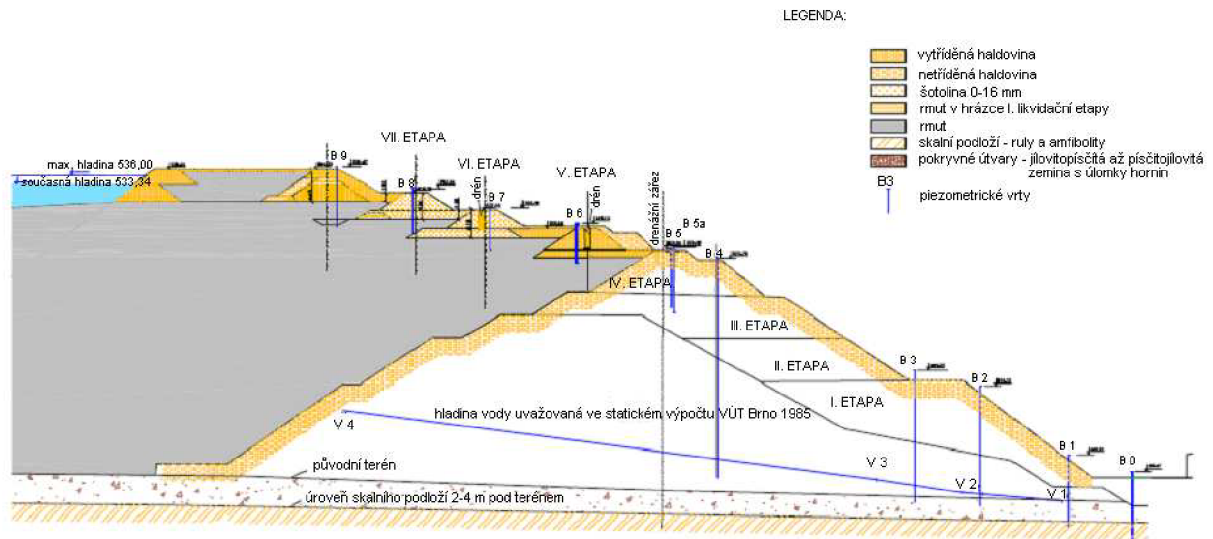


Obrázek 3-1: Schéma základních principů jímání, čerpání a odvádění důlních vod [18]

V první etapě, pro kterou je nutné zajistit provoz jámy R3, bude vyražen z jámy R3 překop v celkové délce 980 m (na kótě cca 111 m od ohlubené jámy R3) do místa napojení na čerpací vrty u závodu Chemické úpravy (dále jen ZCHÚ). Pro gravitační odvod vod, které v současné době dotují odkaliště K1 z oblasti dolu Jasan, budou realizovány do překopu drenážní (perforované) vrty. V prostoru před ZCHÚ budou provedeny do překopu dva zapažené vrty, kterými budou důlní vody čerpány k čištění na ZCHÚ. V době, kdy bude možno vypouštět důlní vody z ložiska bez čištění, bude vyražena 2. etapa odvodňovací štoly – v původně navržené trase, ve zbývajícím délce 580 m pro gravitační odvod v té době již nekontaminovaných důlních vod do toku Nedvědička.

Z hlediska zahlazování následků zpracování uranové rudy v oblasti Dolní Rožínky je technicky a finančně nejnáročnější akcí sanace odkališť, která prakticky běží již nyní, byť odkaliště K1 je stále provozováno.

Odkaliště K1 slouží pro ukládání vylouženého rmutu, bylo postaveno v nevýrazné údolnici bezejmenné vodoteče mezi areálem závodu Chemická úpravna a areálem jámy R3. Výstavba probíhala etapovitě tak, že údolí bylo postupně uzavřeno hrázemi po celém obvodu. Obvodový hrázový systém byl průběžně zvyšován mezi minimální úrovní paty hráze v nadmořské výšce 485 m po úroveň nadmořské výšky 525 m (tzv. 4. etapa výstavby odkaliště) hutněnou haldovinou ukládanou vně sedimentačního prostoru. Mezi úrovní 525 m nadmořská výšky a konečnou úrovní koruny 1. etapy likvidace odkaliště K1 v nadmořské výšce 539 m byly vybudovány čtyři haldovinové obvodové hráze, jejichž základové spáry byly umísťovány na plázech uloženého rmutu (tzv. „proti vodě“). Celková maximální výška hrázového systému odkaliště K1 je 54 m.



Obrázek 3-2: Řez hrázové soustavy [18]

Hrázový systém K1 byl budován z haldoviny jako propustný. Průsakové vody z odkaliště jsou jímány obvodovým patním drénem a přečerpávány zpět do sedimentačního prostoru. Hrázový systém je těsně naplaveným rmutem. Naplavování rmutu bylo prováděno z obvodových hrází. Od roku 1992 byla změněna koncepce naplavování rmutu, a to tak, že na plázech byly realizovány mezhřázky po celém obvodu odkaliště a byl vyplavován prostor mezi obvodovou hrází a mezhřázkami. Odvodňování rmutu přitom probíhalo do laguny odkaliště přes mezhřázky. Tento systém je uplatňován dosud a umožňuje vytvořit dostatečný akumulací prostor pro volné vody v odkališti. K čerpání drenážních vod odkaliště slouží několik čerpacích stanic, které drenážní vody přečerpávají zpět do odkaliště. Odtud jsou odkalištní vody čerpány plovoucí čerpací stanicí do chemické úpravy do technologie úpravy uranových rud nebo do technologie čištění volných vod. Technologie uzavírání odkališť K1, K2 je v principu stejná a spočívá v přetvarování a vyplnění tělesa odkaliště do projektovaného tvaru (K1 – střešovitý tvar, K2 – úžlabí), ve vybudování krycí, těsnící a biologicky oživitelné vrstvy nad tělesem odkaliště a zatravněním celé plochy s hnízdovitou výsadbou mělce kořenících dřevin, (Obrázek 3-2).

Uzavírání odkališť lze dokončit až po odstranění všech volných vod ze sedimentačního prostoru odkaliště.

***K likvidaci volných vod z odkališť jsou využívány tři technologie:***

- Odpařování vod v odpařovací stanici s následnou krystalizací síranu sodného ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Výsledným produktem odpařovací stanice je čistá voda, která je vypouštěna do vodoteče, a krystalický síran sodný v objemu cca 8000 t za rok, který je prodáván jako surovina pro výrobu pracích prášků.
- Další metoda čištění vod využívá membránové procesy, při kterých dochází k separaci nabitých částic solí přes iontově selektivní membrány působením stejnosměrného elektrického pole (elektrodialýza – ED) nebo tlaku (reverzní osmóza – RO). Výsledkem těchto technologií je na jedné straně voda s minimální koncentrací solí (je vypouštěna spolu s vodou z odpařovací stanice do vodoteče), na druhé straně procesu silně koncentrovaný roztok, který je následně zpracováván v odpařovací stanici. V roce 2007 byla dokončena investiční akce „Rozšíření kapacity čištění volných vod odkališť Rožná“ zahrnující výstavbu předúpravy, elektrodialýzy a reverzní osmózy s celkovým výkonem 220 000 m<sup>3</sup> vyčištěných vod za rok.
- Poslední technologií – iontovou výměnou jsou čištěny zejména srážkové vody z areálu chemické úpravy slabě kontaminované radionuklidy.

V současné době tedy chemická úprava využívá technologie s čistící kapacitou 500 000 m<sup>3</sup> za rok, z čehož tvoří:

- odpařovací stanice: 210 000 m<sup>3</sup> / rok
- membránové procesy: 220 000 m<sup>3</sup> / rok
- iontová výměna: 70 000 m<sup>3</sup> / rok

***Uzavření a překrytí odkališť má za cíl následující:***

- odstranit prašnost
- odstínit gama záření
- snížit výdajnost radonu
- výrazně snížit infiltraci srážkových vod do tělesa odkaliště
- začlenit odkaliště do okolní krajiny

Pro izolaci odkališť je navrženo použití minerálního těsnění v podobě bentonitových rohoží (bentofix). Pokládání těsnícího prvku bude předcházet úprava tvaru těles odkališť a úprava základové spáry pod těsnícím prvkem. Bude respektován stávající tvar vzdušných líců obvodových hrází, což zamezí možnosti případného poškození stávajících etážových drenážních systémů. Pro vyrovnání základové spáry pod těsnícím prvkem bude sloužit vlastní jemnozrnný materiál (kontaminované podloží pod odvaly, materiál prosívek, rmut apod.) Krycí a těsnící vrstva je popsána dle postupu výstavby od spodu nahoru:

Těsnící prvek ve formě bentonitových matrací o šířkách 4,5 m bude pokládán s přesahy 0,25 m na upravené podloží. Propustnost těchto matrací je garantována v řádu nižším než 10<sup>-9</sup> m.s<sup>-1</sup>

Drenážní prvek je navržen geokompozitní o tloušťce 1,8 cm s oboustrannou geotextilií, a to pouze pro plochu nad těsnícím prvkem. Vzhledem k horizontální pružnosti tohoto prvku není vhodný pro poměrně strmé svahy obvodových hrází, proto je na svazích navržen drenážní prvek z drceného kameniva 16 – 63 mm o tloušťce 0,2 m.

Separáčnı geotextilie (300 g.m<sup>-2</sup>) bude položená jen na povrchu drenážnıho prvku z drčeného kameniva, který chrání proti znehodnocení prosypáním zeminou krycí vrstvy.

Krycí vrstva inertnı zeminı o tloušťce 0,6 m chrání spolu s výše položenou biologicky oživitelnou vrstvou těsnıcı prvek proti promrzání a spolupodílí se na stınicím efektu gama záření a vıdajnosti radonu. Je podkladnı vrstvou biologické rekultivace.

Biologicky oživitelná vrstva o tloušťce 0,2 m tvoří povrch krycího prvku a je podkladem biologické rekultivace. Na svazích ve směsi 3 objemové díly zeminı a 1 díl inertnıho kameniva frakce 16 – 63 mm (omezení eroze povrchu).

Biologická rekultivace povrchu odkališť se navrhuje zatravněním v celé ploše s následnou hnızdovitou vısadbou (15 % plochy) mělce kořenıcıch keřovitých dřevin.

Odvodňování zapouzdřených odkalištńnıch těles je dlouhodobý proces, který bude probíhat i po ukončení rekultivace odkališť. Způsob sanace a rekultivace odkališť zachovává funkci stávajıcıch systémů odběru kontaminovaných drenážnıch vod, způsob jejich transportu k čištění a následné vypuštění do toku Nedvědíčky.

V okolí těžebně-úpravárenských provozů je prováděn pravidelný podrobný monitoring všech složek životnıho prostředí, jehož vısledky jsou publikovány formou hodnotıcıch zpráv. Zprávy dokumentují rozsah ovlivnění životnıho prostředí těžební činností a zároveň hodnotí účinnost prováděných sanačnıch opatření [18].

### ***Obsah uranu v důlnıch vodách a jejich čištění***

Na ložisku je 112 horizontálnıch důlnıch děl (dále jen HDD). Neztlikvidována zůstala pouze odvodňovací štola do větracího komína VK – 30 –3, kterou jsou čerpány kontaminované vody ze zatopeného ložiska k čištění na čistírně důlnıch vod (dále jen ČDV).

Pod odvalem jámy Drahonín byla v letech 1991 – 92 vyražena 110 m dlouhá odvodňovací štola, která je proražená do bývalého větracího komína VK-3/0-3.

Kontaminované oplachové vody z areálu a odvalu bývalé jámy č. 1 – Olší jsou zachycovány v akumuláčnı nádrži a z ní jsou vedeny spádovým potrubím 1x PE Ø 80 mm v délce cca 1000 m do důlnıch vod v komíně VK-3/0-3 (přepouštění vod je v provozu od roku 1992).

U ústı odvodňovací štoly do VK-3/0-3 byla vybudována čistírna důlnıch vod, na které jsou čištěny kontaminované oplachové a důlnı vody celého ložiska Olší.

K zatopenı dolu Olší po úroveň štoly (cca 451 m n. m.) a zahájení čištění důlnıch vod došlo v lednu 1996.

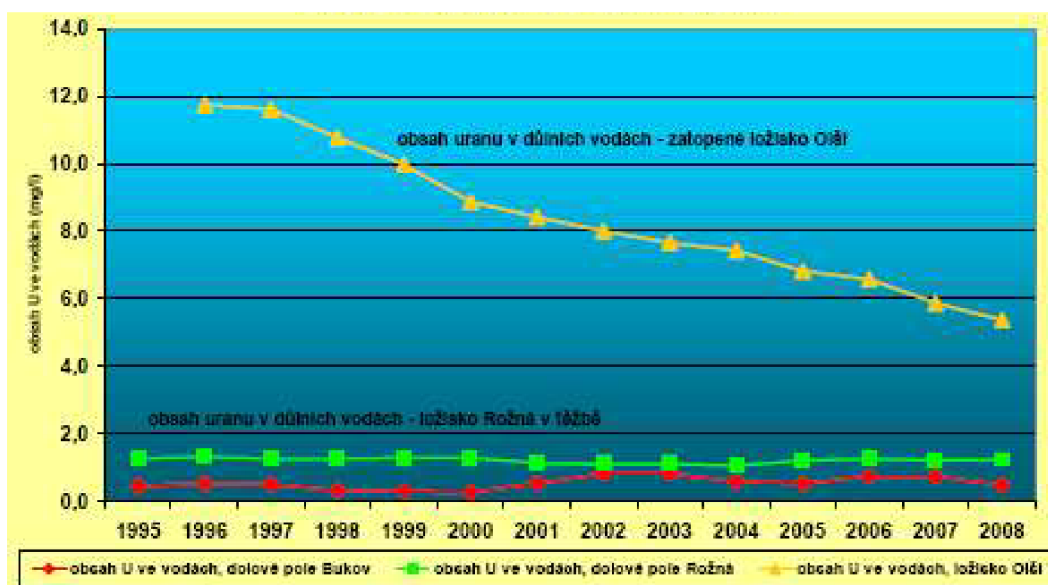
Vyčištěné důlnı vody jsou vypouštěny do veřejné vodoteče Hadůvka, která je levostranným pńtokem řeky Loučky.





Obrázek 3-3: Čistírna důlních vod z ložiska Olší [23]

V ložisku Olší je akumulováno cca 2,2 mil. m<sup>3</sup> důlních vod. Postupně dochází ke snižování koncentrace uranu. Klesající tendence je způsobena samovolným přírodním procesem rozpouštění uranových minerálů v důlních vodách, (Obrázek 3-4).



Obrázek 3-4: Obsah uranu v důlních vodách [mg.l<sup>-1</sup>] [19]

### Technologie čištění kontaminovaných vod

Technologie čištění vod je navržena tak, aby umožňovala snížení koncentrace kontaminantů pod limity stanovené rozhodnutím KU Jihomoravského kraje pro vypouštění důlních vod do vod povrchových. Pro uvolňování radionuklidů prostřednictvím vypouštění důlních vod jsou stanoveny podmínky v rozhodnutí SUJB Praha:

Tabulka 3-1: Limity stanovené KU Jihomoravského kraje, SUJB Praha

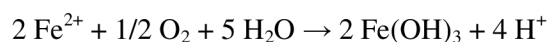
radionuklid	vyšetřovací úroveň	zásahová úroveň
uran	0,25 mg.l <sup>-1</sup>	0,30 mg.l <sup>-1</sup>
radium	700 mBq.l <sup>-1</sup>	1000 mBq.l <sup>-1</sup>
kontaminant	hodnota „p“	hodnota „m“
nerozpuštěné látky	25 mg.l <sup>-1</sup>	40 mg.l <sup>-1</sup>

Čištění spočívá v odstranění uranu jeho sorpcí na silně bazickém iontoměničím umístěném ve stacionárních tlakových kolonách (Obrázek 3-5).

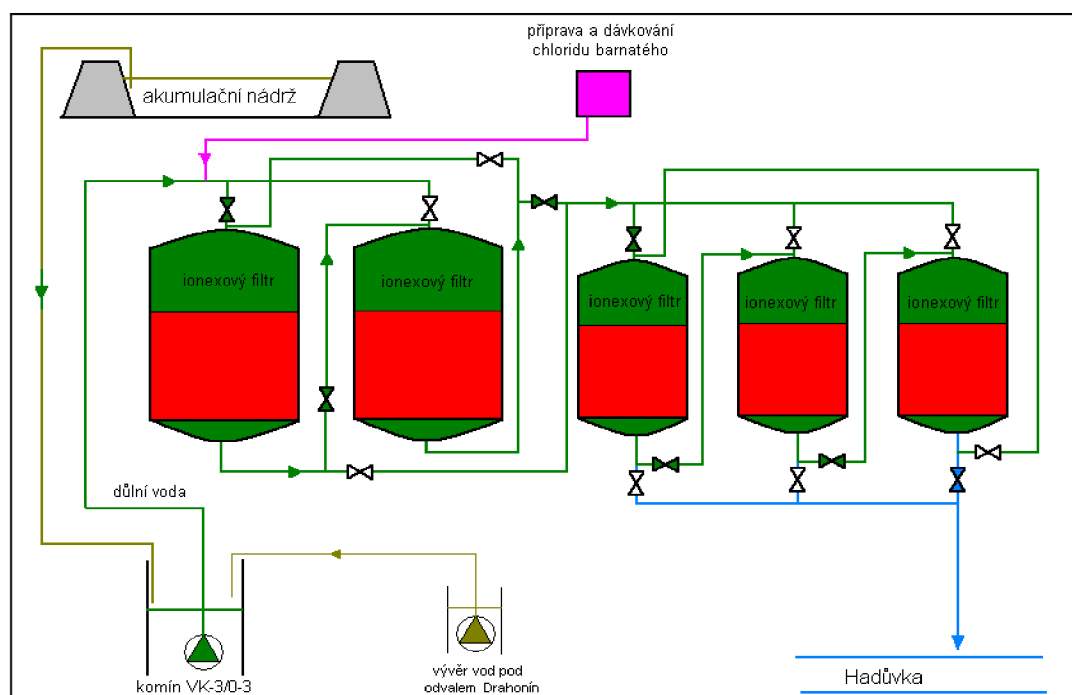
Koncentrace radia jsou snižovány spolusrážením se síranem barnatým, po předchozím přidavku chloridu barnatého a následnou filtrací sraženiny na ionexovém loži.



Železo je z vod odstraňováno oxidací a následnou filtrací sraženiny na ionexovém loži.



Nerozpuštěné látky jsou z čerpaných vod odstraňovány filtrací na ionexovém loži.



Obrázek 3-5: Schéma technologie čištění kontaminovaných vod [23]

Důlní vody společně s vodami oplachovými z akumulací nádrže jsou čerpány z komína VK-3/0-3 ponorným čerpadlem FLYGHT do technologie ČDV.

Koncentrace uranu ve vodách jsou postupně snižovány sorpcí na ionexu umístěném v pěti v sérii zapojených kolonách.

Filtry obsahují celkem cca 25 m<sup>3</sup> silně bazického anexu (Varion AP, AMP)<sup>16</sup>.

Vyčerpaný ionex je z kolony odčerpán a odvezen k regeneraci na chemickou úpravnu DIAMO s. p. Kolona je následně naplněna ionexem zregenerovaným nebo novým.

Uspořádání a zapojení ionexových filtrů umožňuje měnit jejich pořadí, a tím využít maximálně sorpční kapacitu ionexové náplně.

Čistírna důlních vod vyčistila od roku 1994 do roku 2009 3199907 m<sup>3</sup> vody.

Od počátku čištění kontaminovaných vod bylo k výrobě uranového koncentráту na ZCHÚ využito 22960,4 kg uranu zachyceného na ionexu technologie ČDV[23].

### 3.2 Odběry vzorků

Dle zákona o vodách<sup>17</sup> jsou jako odpadní vody klasifikovány vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských, zdravotnických a jiných stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, pokud mají po použití změněnou jakost (složení nebo teplotu), jakož i jiné vody z těchto staveb, zařízení nebo dopravních prostředků odtékající, pokud mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod. Odpadní vody jsou i průsakové vody z odkališť, s výjimkou vod, které jsou zpětně využívány pro vlastní potřebu organizace, a vod, které odtékají do vod důlních, a dále jsou odpadními vodami průsakové vody ze skládek odpadu. A dále, kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen v souladu s rozhodnutím vodoprávního úřadu měřit objem vypouštěných vod a míru jejich znečištění a výsledky těchto měření předávat vodoprávnímu úřadu, který rozhodnutí vydal, příslušnému správci povodí a pověřenému odbornému subjektu. Vodoprávní úřad tímto rozhodnutím stanoví místo a způsob měření objemu a znečištění vypouštěných odpadních vod a četnost předkládání výsledků těchto měření. Odběry a rozborů ke zjištění míry znečištění vypouštěných odpadních vod mohou provádět jen odborně způsobilé osoby oprávněné k podnikání (dále jen „oprávněná laboratoř“) [26].

Důlní vody nejsou vodami odpadními. Přesto je k jejich vypouštění do vod povrchových nutný souhlas příslušného vodoprávního úřadu, ve kterém jsou provozovateli stanoveny podmínky pro jejich vypouštění. Provozovatel má na základě povolení vodoprávního úřadu o vypouštění důlních vod do vod povrchových nařízeno monitorovat a provádět účinná opatření pro dodržení emisních limitů, emisních standardů a referenčních úrovní dle zákona<sup>18</sup>. (Kapitola 3.4).

**Odběry vzorků** se řídí standardními operačními postupy (dále jen SOP). Program odběru vzorků musí být zpracován před odběrem vzorků, tzv. vzorkovací plán, a vzorkaři s ním musí být seznámeni. V programu musí být určeny cíle, ke kterým mají být výsledky rozborů vzorků použity. Na základě určení cílů je stanoveno: přesné místo odběru, četnost, časové údaje, způsob vzorkování, následná úprava vzorků i analytické požadavky. Zároveň je třeba určit způsob dokumentování odběru, zejména s přihlédnutím k možnému požadavku opakovaného odběru ze stejného bodu. Dokumentace musí být zřetelná a přesná [27].

<sup>16</sup> Strukturální jednotka silně bazického anexu s pyridiniovými funkčními skupinami (např. AMP, příp. Varion AP) na bázi styren-divinylbenzénového kopolymeru.

<sup>17</sup> Zákon č. 254/2001 Sb. o vodách a (vodní zákon) ve znění pozdějších předpisů, novelizace č. 150/2010 Sb.

<sup>18</sup> Nařízení vlády č. 61/2003 Sb., ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostí povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb., 23/2011 Sb. a Vyhláška č. 307/2002Sb. o radiační ochraně (ruší vyhlášku č. 184/1997Sb.) ve znění vyhlášky č. 499/2005Sb., kterou se mění vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 307/2002 Sb.

Odběr vzorků je jeden z nejdůležitějších faktorů ovlivňujících správnost a spolehlivost výsledků dané analýzy. Požadavky na samotný odběr vzorků se liší dle charakteru vzorku vody a typu rozboru. Při odběru vzorku vody je kladen důraz na odebrání reprezentativního vzorku v dostatečném objemu tak, aby mohlo dojít ke stanovení přesně definovaných ukazatelů. Odebrané vzorky mají v co největší míře reprezentovat celek, který má být charakterizován, přičemž je třeba zajistit neměnnost vzorku během odběru, transportu a rozboru. Než je navržen jakýkoliv program odběru vzorků, je velmi důležité určit cíle, protože ty jsou významnými činiteli pro určení místa odběru, četnosti, časových údajů i způsoby vzorkování a následné úpravy vzorku a analytického rozboru. Cílem této práce je vyhodnocení přítomnosti radionuklidů a těžkých kovů ve vyčištěných důlních vodách vypouštěných do recipientu řeky Hadůvky, vyhodnocení obsahu těžkých kovů v sedimentech v recipientu řeky a monitoring povrchových vod v toku [28].

**Místo odběru** vzorku se liší dle typu vody. Podobně i typ odběru se volí dle účelu vzorkování, požadovaného stanovení a místních podmínek, přičemž platí, že materiál vzorkovnice či vzorkovače nikdy nesmí ovlivnit složení vzorku ve stanovovaných parametrech. Pro stanovení fyzikálních a chemických ukazatelů vody se vzorkovnice musí zcela naplnit tak, aby nevznikly vzduchové bubliny. Tím se zamezí interakcím s plynnou fází během otřesů, které mohou vznikat během dopravy. Vzorek se zpravidla uchovává při teplotě nižší, než je během plnění. Chlazení, popř. zmrazení vzorku, je nejúčinnější, proběhne-li ihned po jeho odběru [27] [28].

Při samotném odběru je nutná přesná a nezaměnitelná identifikace odebraného vzorku vody, čímž se zpravidla rozumí popis všech vzorkovnic číslem vzorku nebo uvedení čísel vzorkovnic do odběrového protokolu. Ihned po odběru vzorku musí být vzorkovnice řádně označena a je vypracován tzv. protokol o odebrání vzorku (odběrový list), který poskytuje všechny možné dostupné informace o odběru (kdy, kde a jakým způsobem byl odebrán vzorek, důvody odběru vzorku vody, hodnoty ukazatelů stanovených přímo na místě odběru atd.) [27] [28].

**Zabezpečení kvality odběru vzorků** je důležitá činnost, která musí být zavedena v každé laboratoři zabývající se odběrem vzorků a jejich rozbořem, aby bylo možno pokládat výsledky za věrohodné. Zabezpečení kvality musí být zajištěno při odběru vzorků, během transportu vzorků až po jejich předání do laboratoře. Kvalita odběru, podmínek transportu a uchovávání vzorků je prověřována pomocí kontrolních vzorků. K prověřování lahví, filtrů, skladovacích a transportních úkonů se zavádí systém slepých vzorků, v nichž se užívá destilovaná voda namísto normálně odebíraných vzorků [32].

**Konzervace vzorků.** Náchylnost odebraných vzorků vod ke změnám jejich kvality probíhá především v důsledku fyzikálních, chemických a biochemických reakcí a biologických dějů, které probíhají ve vzorku v době od jeho odběru do jeho rozboru. Povaha a rychlost těchto reakcí jsou často takové, že nejsou-li realizována nezbytná opatření před odběrem a během dopravy, stejně jako během doby, po kterou jsou vzorky uchovávány v laboratoři, budou se stanovené hodnoty ukazatelů lišit od hodnot charakterizujících vzorek v době jeho odběru. Rychlé změny probíhající v odebraných vzorcích závisí nejen na druhu vody, ale i sezónních podmínkách [28].

Některé složky lze stabilizovat přidávkou chemických sloučenin buď přímo do vzorku po odběru, anebo předem do vybrané vzorkovnice. Ke konzervaci jsou navrhovány různé sloučeniny (kyseliny, zásady atd.) v různých koncentracích [27] [28].

Mezi další faktory ovlivňující charakter vzorku patří chemické a biologické složení vody, teplota vzorku, osvětlení a v neposlední řadě materiál použité vzorkovnice [28].

**Vzorkovnice, jejich výběr, příprava a čištění.** Výběr vhodné vzorkovnice pro stanovení vybraných ukazatelů je popsán normou ČSN EN ISO 5667-2. Tato norma je již nahrazena normou ČSN EN ISO

5667-1. Vzorkovnice včetně jejího uzávěru, ve které má být vzorek uchován, nesmí být zdrojem znečištění, absorbovat či adsorbovat stanovované ukazatele nebo reagovat s určitými složkami vzorku (např. fluoridy reagují se sklem) [28] [44].

### **3.2.1 SOP odběru vzorků odpadních vod**

Tento SOP vychází z následujících norem:

- 1) ČSN EN ISO 5667-1 ODBĚR VZORKŮ část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků [27].
- 2) ČSN EN ISO 5667-3 ODBĚR VZORKŮ část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi [28].
- 3) ČSN ISO 5667-10 ODBĚR VZORKŮ část 10 Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod [29].
- 4) ČSN ISO 5667-14 ODBĚR VZORKŮ část 14: akosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi [30].

### **3.2.2 SOP odběru vzorků povrchových vod**

Tento SOP vychází z následujících norem:

- 1) ČSN EN ISO 5667-1 ODBĚR VZORKŮ část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků [27].
- 2) ČSN EN ISO 5667-3 ODBĚR VZORKŮ část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi [28].
- 3) ČSN ISO 5667-4 ODBĚR VZORKŮ část 4: Pokyny pro odběr vzorků z vodních nádrží.
- 4) ČSN ISO 5667-6 ODBĚR VZORKŮ část 6: Pokyny pro odběr vzorků z řek a potoků [33].
- 5) ČSN ISO 5667-14 ODBĚR VZORKŮ část 14: Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi [30].

### **3.2.3 Odběr vzorků sedimentů**

Odběr vzorků sedimentů z toků byl prováděn dle ČSN EN ISO 5667-12 ODBĚR VZORKŮ část 12: Pokyny pro odběr vzorků dnových sedimentů.

## **3.3 Metody stanovení radionuklidů a těžkých kovů**

ČSN 75 7600 určuje všeobecná ustanovení platná pro běžná stanovení celkových objemových aktivit, objemových aktivit jednotlivých radionuklidů a koncentrací radioaktivních prvků ve vodách.

ČSN 75 7610 je použitelná pro stanovení celkové objemové aktivity alfa srážecí metodou ve vodách s koncentrací veškerých látek větší než  $500 \text{ mg.l}^{-1}$ , např. ve vzorcích minerálních vod.

ČSN 75 7612 platí pro stanovení hodnoty celkové objemové aktivity beta ve vodách.

ČSN 75 7614 určuje jakost vod - Stanovení uranu 238.

Stanovení uranu ve vodných vzorcích za použití analyzátoru Fluorat 02-2M.

ČSN 75 7622- Jakost vod stanovení radia 226.

ČSN 75 7623 Jakost vod - Stanovení radia 226 emanometricky bez koncentrování. Tato norma platí pro stanovení objemové aktivity radia 226 ve vodách scintilačně emanometrickou metodou bez koncentrování  $^{226}\text{Ra}$  srážením. Metoda je určena ke stanovení objemové aktivity  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorcích s velmi nízkou koncentrací nerozpuštěných látek, např. ve vzorcích podzemních a pitných vod.

ČSN 75 7611 Jakost vod - Stanovení celkové objemové aktivity alfa.

ČSN 75 7381 Jakost vod - stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou.

ISO 8288 Jakost vod - Metody plamenové atomové absorpční spektrometrie, stanovení kobaltu, niklu, mědi, zinku, kadmia a olova.

ČSN 75 7388 Jakost vod - použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (dále jen ICP-MS).

PNU 83 0501<sup>19</sup> Stanovení objemové aktivity <sup>226</sup>Ra ve vodách radiometrickou metodou se scintilátorem ZnS(Ag).

Spektrometrie s nízkým rozlišením- čtyřkomponentní analýza - stanovení U, Ra, Th, a K pomocí spektrometrie záření gama s nízkým rozlišením.

Spektrometrie s vysokým rozlišením- spektrometrie záření alfa, polovodičová spektrometrie záření gama.

### 3.4 Emisní limity, standardy, referenční úrovně

K vypouštění důlních vod do vod povrchových je nutný souhlas příslušného vodoprávního úřadu. V něm jsou stanoveny emisní limity (nejvyšší přípustné ukazatele znečištění odpadních vod). Rozhodnutí je vydáno na základě žádosti provozovatele (v tomto případě o. z. GEAM), ve kterém jsou charakterizovány vypouštěné vody, určené místo, kde k tomu bude docházet (název vodního toku, číslo). V rozhodnutí je rovněž specifikován typ a četnost vzorků odebíraných za účelem dodržování stanovených limitů a způsob měření množství vypouštěných vod.

#### 3.4.1 Emisní limity

Pro každou výpusť odpadních nebo jiných vod do vod povrchových jsou stanoveny emisní limity, které musí provozovatel této výpusť dodržovat. Závisí zde na druhu vypouštěné vody a na jejím množství. Nařízení vlády č. 61/2003Sb.<sup>20</sup> ve znění pozdějších předpisů, 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 § 7 zná dva druhy emisních limitů, jedná se o standard „p“, jenž je uveden v příloze č. 1 tohoto nařízení. Emisní limity podle tohoto standardu se považují za dodržené, jestliže míra jejich překročení nepřesáhne hodnoty uvedené v příloze č. 5 tohoto nařízení. Hodnota závisí na počtu měření za poslední rok. Čím vyšší je počet měření, tím vyšší je i přípustné množství vzorků nevyhovujících. Například pokud bude měření prováděno každý den jednou, tak je přípustný počet 25 vzorků.

Druhý standard „m“, je uveden v tabulce 1a v příloze č. 1. Emisní limity „m“ jsou nepřekročitelné. Jejich nedodržení je sankcionováno.

Odběry vzorků musejí být rovnoměrně rozloženy v průběhu celého kalendářního roku. Počet měření je dán povolením k vypouštění vod, jedná se o minimální hodnotu, která musí být dodržena. Rozbory musí být prováděny akreditovanou laboratoří [25].

<sup>19</sup> Podniková norma Československého uranového průmyslu 30. 8. 1978

<sup>20</sup> 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, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb., 23/2011 Sb.

Prostřednictvím vypouštěných, vyčištěných důlních vod dochází k uvolňování radionuklidů do životního prostředí. Pro tuto činnost je nutné vlastnit souhlas SUJB dle vyhlášky č. 307/2002 Sb.<sup>21</sup>, o radiační ochraně, ve kterém jsou stanoveny referenční úrovně uranu a rádia[24].

### 3.4.2 Referenční úrovně

V rozhodnutí SUJB jsou stanoveny tzv. referenční úrovně pro U a <sup>226</sup>Ra. Jedná se o úroveň záznamovou, vyšetřovací a zásahovou. (Tabulka 3-1: Limity stanovené KU Jihomoravského kraje, SUJB Praha)

*Záznamová úroveň*, dle § 75 odst. (2) vyhlášky SUJB č.307/2002 Sb. ve znění pozdějších předpisů o radiační ochraně, je záznamová úroveň hodnota, která stojí za záznam a evidování, odděluje hodnoty zasluhující pozornost od hodnot bezvýznamných. Zpravidla se stanovuje jako 1/10 limitu. Volí se tak, aby nejmenší rozpoznatelná hodnota byla menší než tato hodnota.

*Vyšetřovací úroveň*, dle § 75 odst. (3) stejné vyhlášky se obvykle stanovuje jako 3/10 limitu, či jako horní mez obvykle se vyskytujících hodnot.

*Zásahová úroveň* - Dle § 75 odst. (4) stejné vyhlášky je zásahová úroveň taková hodnota, jejíž překročení je podmínkou pro zahájení opatření k nápravě daného stavu. Zaznamenává se, o jaký zásah šlo a jakým postupem se o něm rozhodovalo [24].

Jiným emisním limitem jsou hodnoty ukazatele přípustného znečištění povrchových vod, které ustanovuje nařízení vlády č.61/2003Sb. ve znění pozdějších předpisů., příloha č. 3. Zde jsou uvedené hodnoty pro různé druhy znečištění, nejen radioaktivní, které upřesňují referenční úrovně.

---

<sup>21</sup> Vyhláška SUJB č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně (ruší vyhlášku č. 184/1997Sb.) ve znění vyhlášky č. 499/2005Sb., kterou se mění vyhláška Státního úřadu pro jadernou bezpečnost č. 307/2002 Sb.

## 4 ZVOLENÁ METODIKA ŘEŠENÍ A JEJÍ POPIS

### Stanovení aktivity rádia a koncentrace těžkých kovů z důlní a povrchové vody

Pro stanovení objemové aktivity  $^{226}\text{Ra}$  z vyčištěné důlní vody výpustného profilu Olší - Drahonín a povrchových vod byla vybrána radioanalytická metoda, konkrétně metoda radiometrická, srážecí se scintilátorem  $\text{ZnS}(\text{Ag})$ , dle PNU 83 0501 [46].

Pro stanovení uranu z vyčištěné důlní vody výpustného profilu Olší - Drahonín a povrchových vod byla vybrána spektrofotometrická metoda s dělením na silikagelu, dle SOP [45].

Pro stanovení těžkých kovů z vyčištěné důlní vody výpustného profilu Olší - Drahonín a povrchových vod byla vybrána metoda (ICP - MS) (metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem), dle ČSN 75 7388 [35] [36].

### Stanovení aktivity rádia a koncentrace těžkých kovů ze sedimentů

Rozklad sedimentů se provede s návazností na ČSN EN 13656. Charakterizace odpadů - Mikrovlňný rozklad směsí kyselin fluorovodíkové (HF), dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) a chlorovodíkové (HCl) k následnému stanovení prvků [53].

Pro stanovení objemové aktivity Radia 226 ze sedimentů v recipientu řeky Hadůvka byla vybrána metoda radioanalytická, přesněji metoda radiometrická se scintilátorem  $\text{ZnS}(\text{Ag})$ , po rozkladu sedimentů, dle PNU 83 0501 [46].

Pro stanovení uranu ze sedimentů v recipientu řeky Hadůvka byla vybrána metoda spektrofotometrická s dělením na silikagelu, po rozkladu sedimentů dle ČSN 75 7614 [50].

Pro stanovení kovů ze sedimentů byla zvolena metoda ICP-MS po rozkladu sedimentu, dle ČSN 75 7388 [35] [36].

## 4.1 Radioanalytické stanovení objemové aktivity $^{226}\text{Ra}$ z vody

Stanovení se provede z vyčištěné důlní vody a vody povrchové.

### 4.1.1 Podstata radiometrické metody se scintilátorem $\text{ZnS}(\text{Ag})$

Z radiohygienického hlediska patří radium a radon mezi významné zdroje radiačního zatížení populace. Do životního prostředí se dostávají ze zemské kůry, jejich koncentrace je proto závislá na geologickém složení lokality a meteorologických podmínkách. K významnému zvýšení jejich koncentrace ve vodách či v ovzduší dochází často v souvislosti s lidskou činností. Jako příklad lze uvést vliv zvýšené objemové aktivity radia v odpadních vodách z těžby a zpracování uranové rudy na jeho koncentraci v povrchových a podzemních vodách. Z hlediska svých fyzikálních a chemických vlastností je radium, jako nejtěžší prvek skupiny vzácných zemin, nejbližší baryu. Vystupuje výlučně v oxidačním stavu dvojmocných kationtů, v roztoku vytváří bezbarvý kationt  $\text{Ra}^{2+}$ . Z celé řady známých isotopů radia se v přírodě vyskytují čtyři:

$^{223}\text{Ra}$  (AcX,  $T_{1/2} = 11,434$  dne),

$^{224}\text{Ra}$  (ThX,  $T_{1/2} = 3,62$  dne),

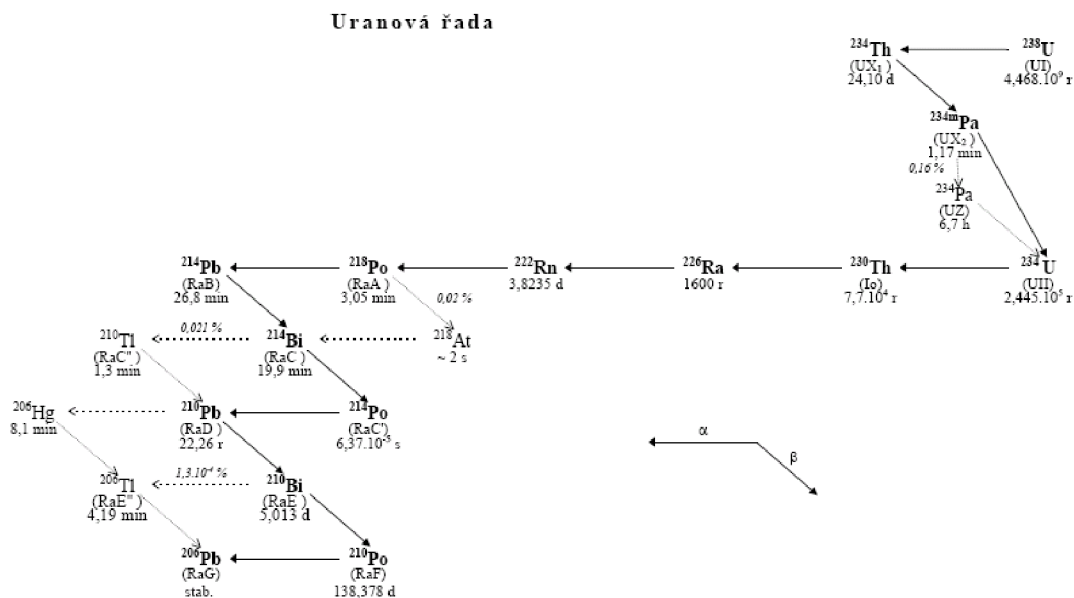
$^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1600$  r) a

$^{228}\text{Ra}$  (MsTh1,  $T_{1/2} = 5,75$  r).

Až na poslední z nich, který je zářičem  $\beta^-$ , jsou všechny uvedené izotopy zářiči  $\alpha$ . Všechny přirozené izotopy radia v přírodě vznikají postupnou radioaktivní přeměnou z mateřských nuklidů



přirozených rozpadových řad. Vzhledem ke svému dlouhému poločasů radioaktivní přeměny a korpuskulárnímu charakteru emitovaného záření je z uvedených isotopů radia radiohygienicky nejvýznamnějším  $^{226}\text{Ra}$ . Přeměnou přirozených isotopů radia vznikají další radionuklidy, z nichž největší význam mají izotopy vzácného plynu radonu. Genetické souvislosti radionuklidů v uranové řadě, jejímž členem je i  $^{226}\text{Ra}$  (Obrázek 4-1), [48].



Obrázek 4-1: Uranová řada, převzato [48]

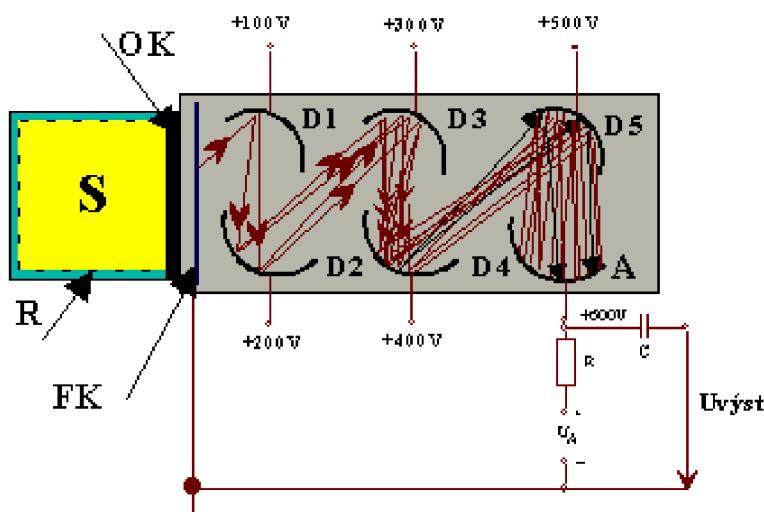
Nejcitlivější a nejpoužívanější jsou metody využívající detekce záření  $\alpha$ . Lze je rozdělit na metody přímé, v nichž se měří jen  $^{226}\text{Ra}$  nebo  $^{226}\text{Ra}$  v rovnováze s rozpadovými produkty, a nepřímé, v nichž se měří pouze záření  $\alpha$  rozpadových produktů  $^{226}\text{Ra}$ . Obecnou nevýhodou těchto metod je nutnost separovat, případně i koncentrovat  $^{226}\text{Ra}$ . U přímých (nespektrometrických) metod je další nevýhodou interference ostatních isotopů radia. Korekce na isotopické složení je totiž v případě radia složitá, protože na rozdíl od stabilních elementů není zastoupení isotopů radia v přirozené směsi konstantní, ale závisí na poměru koncentrací uranu [48].

V této práci je použito nepřímé stanovení detekce záření alfa. Je založeno na měření záření alfa vysílaného radionuklidu obsaženými v látkách ze vzorku vody. Veškeré látky, popř. rozpuštěné látky, se ze vzorku koncentrují odpařením. Detekčním zařízením se měří počet impulsů způsobených odparkem ve směsi se scintilátorem  $\text{ZnS}(\text{Ag})^{22}$ .

Dopadá-li ionizující záření na určité látky, vyvolává v nich slabé světelné záblesky (scintilace). Scintilace jsou podmíněny existencí luminiscenčních center, která vznikají vniknutím iontů cizího prvku do krystalové mřížky iontového krystalu. Taktó vzniká aktivovaný scintilátor, např.  $\text{ZnS}(\text{Ag})$ ,  $\text{ZnS}(\text{Cu})$ ,  $\text{NaI}(\text{Tl})$ ,  $\text{LiI}$  atd. Vedle uvedených anorganických látek lze využít i scintilačních vlastností dalších druhů látek. Používají se scintilátory organické (naftalen, stilben, antracen), kapalně (roztoky scintilačních látek v organických rozpouštědlech, např. v xylenu, benzenu ap.) a plastické. Scintilační počítač se sestavuje ze scintilátoru, fotonásobiče a registračního zařízení.

<sup>22</sup> Sulfid zinečnatý aktivovaný stopou stříbra

Schéma detekčního systému (Obrázek 4-2). S = scintilátor, R = reflektor, FK = fotokatoda, OK = optický kontakt, Dn = dynody, A = anoda



Obrázek 4-2: Scintilační počítač, upraveno [52]

Jaderné záření dopadá na scintilátor a vyvolává v něm scintilace. Směr pohybu fotonů těchto scintilací je náhodný, proto se scintilátor obklopuje reflektorem, který odráží unikající fotony zpět do krystalu. Sebrané fotony dopadají po průchodu optickým kontaktem na fotokatodu fotonásobiče, uvolňují z ní elektrony, které se po urychlení elektrickým polem dostávají na první elektrodu fotonásobiče (dynodu). Povrch dynod je pokryt materiálem s vysokým koeficientem sekundární emise elektronů. Vlivem toho je počet elektronů, které dynodu opouštějí, větší, než je počet elektronů, které na dynodu dopadají. Následkem tohoto násobícího procesu vyvolává každý fotoelektron celkem  $10^5 - 10^9$  elektronů, které dopadnou na anodu. Na připojeném zatěžovacím odporu tak vznikne napěťový impuls, který se dále zpracovává v registračním bloku. Před registrační jednotku je zařazen diskriminátor, který při integrálním způsobu měření umožňuje potlačit energeticky slabší impulsy. Scintilační počítače mají velkou účinnost pro všechny druhy záření a krátkou rozlišovací dobu. Další jejich předností je možnost snadné a rychlé výměny scintilátoru podle druhu měřeného záření. Pro měření záření alfa se jako scintilátoru nejčastěji používá sirník zinečnatý aktivovaný stopami stříbra. Nanáší se v tenké vrstvě na kotouček z organického nebo obyčejného skla. Strana blíže k preparátu se světlotěsně zakryje hliníkovou folií. Má velkou citlivost a daleko větší hodnotu koeficientu světelného využití pro záření  $\alpha$  než pro záření  $\beta$  a  $\gamma$ , pro které se při vhodné volbě podmínek stává necitlivým. Je vhodný pro měření pevných vzorků i plynů [51].

1) **Standardní operační postup** (dále jen SOP) stanovení  $^{226}\text{Ra}$  z důlní vody metodou radiometrickou se scintilátorem Zn (Ag)

**Účel:** SOP stanovuje podmínky pro zkoušku objemové aktivity  $^{226}\text{Ra}$  ve vodě radiochemickou metodou se scintilátorem ZnS (Ag).

**Podstata metody:** Radium se odděluje a koncentruje spolusrážením se síranem barnatým a olovnatým. Sírany se rozpouštějí v roztoku Chelatonu 3 a síran radnatobarnatý se znovu sráží ledovou kyselinou octovou. Oddělená sraženina se promíchá se scintilátorem ZnS(Ag) detekující částice alfa. Stanovení je založeno na měření aktivity vysušené směsi. Účinnost měření se určí měřením vzorku o známé aktivitě  $^{226}\text{Ra}$ .

**Odběr a úprava vzorků:** Vzorky vody se odebírají a upravují podle ČSN EN ISO 5667-3. Co nejdříve po odběru se okyselí na pH menší než 2,0 kyselinou dusičnou ( $1,40 \text{ g.ml}^{-1}$ ). Před

zpracováním se vzorky filtrují. Protože konzervace nechrání odebrané vzorky před probíhajícími změnami dokonale, je nutno zahájit analýzy co nejdříve po odběru.

## 2) Přístroje, pomůcky

- laboratorní odstředivka umožňující práci s objemem nejméně 50 ml
- alfabet automat EMS 3



Obrázek 4-3: EMS 3 alfa, beta automat, foto Vlastimil Kurfürst

- měřicí misky (nejlépe o průměru 50 mm)
- sedimentační prstence
- filtrační nálevky
- filtrační papír střední pórovitosti
- horkovzdušný sterilizátor
- vaříč
- odstředivka s kyvetami o objemu nejméně 50 ml
- běžné odměrné laboratorní sklo
- pístoventilové a skleněné dávkovače chemikálií

## 3) Výpočty:

Objemová aktivita  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorku:

$$A = 1000 \cdot \frac{\frac{N_v}{t_v} - \frac{N_p}{t_p}}{\eta \cdot K_{(t)} \cdot V} \quad [\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}]$$

$A$  objemová aktivita  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorku [ $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ]

$t_v$  a  $t_p$  doba měření vzorku a doba měření pozadí [s]

$N_v$  a  $N_p$  počet impulzů za dobu měření vzorku a pozadí [imp]

$V$  objem vzorku [l]

$\eta$  účinnost měření kalibračního roztoku

$K_{(t)}$  součinitel, vyjadřující porušení rovnováhy  $^{226}\text{Ra}$  a jeho dceřiných produktů

na měřicí misce v okamžiku měření, tj. za dobu  $t$  od okamžiku srážení ledovou kyselinou octovou

**Účinnost měření** kalibračního roztoku se vypočte podle vzorce:

$$\eta = \frac{\frac{N_k}{t_k} - \frac{N_p}{t_p}}{A_k \cdot K_{(t)}}$$

$\eta$	účinnost měření kalibračního roztoku
$A_k$	aktivita kalibračního roztoku $^{226}\text{Ra}$ [Bq]
$t_k$	doba měření kalibračního roztoku [s]
$N_k$	počet impulzů za dobu měření [imp]

Účinnost měření se stanovuje nejméně  $1 \times$  za měsíc.

**Součinitel**  $K_{(t)}$  se odečte z tabulky (Tabulka 4-1). Kompletní tabulka hodnot jednotlivých  $K_t$  je obsažená v softwarovém vybavení EMS 3.

**Vyjadřování výsledků:** Vypočte se mez detekce a mez stanovitelnosti. Je-li hodnota výsledku stanovení menší než mez stanovitelnosti, uveďte se jako výsledek stanovení nižší než koncentrace  $A$  ( $<A$ ). Je-li větší, uveďte se hodnota vypočtená.

**Mez detekce** se vypočte podle vzorce:

$$NVA = 1000 \cdot u \cdot \frac{\sqrt{N_p \cdot \left(1 + \frac{t_p}{t_v}\right)}}{\eta \cdot t_p \cdot V} \quad [\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Mez detekce  $NVA$  je objemová aktivita odpovídající nejmenšímu počtu impulzů, který ještě lze při daném měřicím uspořádání pokládat s pravděpodobností  $1 - \alpha = 0,95$  za hodnotu přesahující pozadí.

**Mez stanovitelnosti**  $NDA$  se vypočte podle vzorce:

$$NDA = 1000 \cdot \left( \frac{u^2}{\eta \cdot t_v \cdot V} + 2a_{NV} \right) \quad [\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}]$$

kde  $u$  je kvantil normálního rozdělení pro  $\alpha = 0,05$ . Podle ČSN 75 7600 je  $u = 1,645$ . Je-li mez stanovitelnosti větší než  $30 \text{ Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ , musí se stanovení opakovat. Mez stanovitelnosti je taková objemová aktivita, která s pravděpodobností větší než  $1 - \beta = 0,95$  při daném uspořádání ještě způsobí počet impulzů větší, než odpovídá mezi detekce.

Výsledek stanovení objemové aktivity  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorku se vyjadřuje v bequerelech na kubický metr [ $\text{Bq} \cdot \text{m}^{-3}$ ] a zaokrouhluje se na desítky. Typ použitého přístroje se uvede v protokolu o zkoušce.

## Řízení kvality

Pro 1 litr zpracovávaného vzorku je běžně dosahovaná hodnota meze stanovitelnosti  $30 \text{ Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ . Povolený rozdíl výsledků paralelních vzorků je 10%. Je-li rozdíl větší, je třeba měření zopakovat. Pokud se rozdíl výsledků potvrdí, uvádíme do protokolu hodnotu vyšší. V každé sérii vzorků bude jeden kontrolní vzorek. Jako kontrolní vzorek se používá referenční materiál bez platného certifikátu.

Součinitel  $K_{(t)}$

Tabulka 4-1: Hodnoty součinitele  $K_t$  [46]

t (hod)		1. den	2. den	3. den	4. den	5. den	6. den	7. den	8. den
0	1,0000	1,4561	1,8365	2,1539	2,4187	2,6396	2,8238	2,9775	3,1058
1	1,0207	1,4733	1,8509	2,1659	2,4287	2,6479	2,8308	2,9834	3,1106
2	1,0412	1,4905	1,8652	2,1779	2,4387	2,6562	2,8377	2,9891	3,1154
3	1,0616	1,5075	1,8794	2,1897	2,4485	2,6645	2,8446	2,9949	3,1202
4	1,0819	1,5244	1,8935	2,2014	2,4583	2,6726	2,8514	3,0006	3,1250
5	1,1019	1,5411	1,9075	2,2131	2,4681	2,6808	2,8582	3,0062	3,1297
6	1,2190	1,5577	1,9214	2,2247	2,4777	2,6888	2,8649	3,0118	3,1343
7	1,4170	1,5742	1,9351	2,2362	2,4873	2,6968	2,8716	3,0174	3,1390
8	1,6120	1,5906	1,9488	2,2476	2,4968	2,7047	2,8782	3,0229	3,1436
9	1,1808	1,6069	1,9623	2,2589	2,5062	2,7126	2,8848	3,0284	3,1482
10	1,2001	1,6230	1,9758	2,2701	2,5156	2,7204	2,8913	3,0338	3,1527
11	1,2193	1,6390	1,9892	2,2812	2,5249	2,7282	2,8977	3,0392	3,1572
12	1,2384	1,6549	2,0024	2,2923	2,5341	2,7359	2,9042	3,0446	3,1617
13	1,2573	1,6707	2,0156	2,3033	2,5433	2,7435	2,9105	3,0499	3,1661
14	1,2760	1,6863	2,0286	2,3142	2,5524	2,7511	2,9169	3,0551	3,1705
15	1,2947	1,7019	2,0416	2,3250	2,5614	2,7586	2,9231	3,0604	3,1749
16	1,3131	1,7173	2,0544	2,3357	2,5703	2,7661	2,9294	3,0656	3,1792
17	1,3315	1,7326	2,0672	2,3464	2,5792	2,7735	2,9355	3,0707	3,1835
18	1,3497	1,7478	2,0799	2,3569	2,5880	2,7808	2,9417	3,0758	3,1878
19	1,3677	1,7629	2,0925	2,3674	2,5968	2,7881	2,9478	3,0809	3,1920
20	1,3857	1,7778	2,1049	2,3778	2,6055	2,7954	2,9538	3,0860	3,1962
21	1,4035	1,7927	2,1173	2,3882	2,6141	2,8026	2,9598	3,0910	3,2004
22	1,4211	1,8074	2,1296	2,3984	2,6226	2,8097	2,9658	3,0959	3,2046
23	1,4387	1,8220	2,1418	2,4086	2,6311	2,8168	2,9717	3,1009	3,2087
24	1,4561	1,8365	2,1539	2,4187	2,6396	2,8238	2,9775	3,1058	3,2127

Objemová aktivita (A)  $^{226}\text{Ra}$  je počet jaderných rozpadů [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ] za 1 sekundu [46].

## 4.2 Fotometrické stanovení uranu z vody

Stanovení se provede z vyčištěné důlní vody a vody povrchové.

### 4.2.1 Podstata fotometrické metody

Uran může být ve vodě obsažen v rozpuštěné a nerozpuštěné formě. Každá z forem výskytu se stanovuje zvlášť. U vzorků s velmi nízkými obsahy nerozpuštěných látek lze použít pouze postup pro stanovení uranu v rozpuštěné formě.

Uran se zkoncentruje a oddělí od doprovodných prvků adsorpcí na širokopórním silikagelu. Po eluci kyselinou octovou reagují v tomto prostředí uranylové ionty s činidlem Arsenazo III za vzniku modrozeleného komplexu, jehož absorbance se měří při vlnové délce 650 nm proti slepému stanovení.

1) **Standardní operační** postup (dále jen SOP) stanovení fotometrickou metodou.

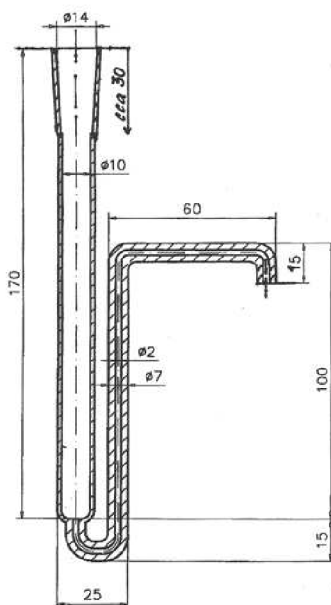
**Účel:** Tento Standardní operační postup vychází z ČSN 75 7614 Jakost vod – Stanovení uranu. Je vhodný pro stanovení uranu v roztocích a v pevné fázi, zejména v minerálech a rudách ložiska Rožná a v meziproduktech zpracování uranové rudy ložiska Rožná.

**Podstata zkoušky:** Uran se zkoncentruje a oddělí od doprovodných prvků adsorpcí na širokoporézním silikagelu. Po eluci kyselinou octovou reagují v tomto prostředí uranylové ionty s činidlem Arsenazo III za vzniku modrozeleného komplexu, jehož absorbance se měří při vlnové délce 650 nm proti slepému stanovení.

**Rušivé vlivy:** Stanovení uranu ruší organické látky (huminové kyseliny a oxykyseliny). Thorium ruší v koncentracích 10× vyšších, zirkon v koncentracích 50× vyšších, ostatní prvky ruší v koncentracích 5000× vyšších, než je koncentrace stanovovaného uranu.

2) **Přístroje a pomůcky:**

- Filtrační zařízení. Běžné filtrační nálevky s papírovými filtry o střední hustotě pórů.
- Chromatografické kolonky (Obrázek 4-4).



Obrázek 4-4: Chromatografická kolonka, převzato [45]

- Spektrometr DR/4000V. Kyvety optické délky 50 mm. Obrázek 4-5



Obrázek 4-5: Spektrofotometr DR/4000V, foto Vlastimil Kurfürst

- Magnetická míchačka. Slouží k úpravě pH vzorků

### 3) Úprava a uchování vzorku před analýzou

- Pro stanovení se užívají vzorky konzervované podle ČSN EN ISO 5667 – 3. Ke konzervaci lze použít i kyselinu chlorovodíkovou.
- Vzorky vod, pokud jsou čiré, není třeba upravovat. Pokud je vzorek zakalený, je třeba ho zfiltrovat na filtračním zařízení. Pokud se požaduje stanovit celkový uran (včetně nerozpustného podílu), pak se vzorek zpracuje podle úpravy (rozklad) pevných vzorků.

### 4) Výpočet

Výsledek, který odečteme z displeje spektrofotometru, je v  $\mu\text{g}$  uranu, který byl v podílu vzorku odměřeném k analýze. Podle rovnice 1 tento údaj přepočítáme na konečný výsledek.

Vypočte se **koncentrace uranu**:

$$x = \frac{c}{1000} \times \frac{1000}{V} \quad [\text{mg.l}^{-1}]$$

$x$  koncentrace uranu [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]

$c$  množství uranu v objemu vzorku vzatého do práce (údaj z fotometru) [ $\mu\text{g}$ ]

$V$  objem vzorku vzatého do práce [ml]

Výsledky uvádíme v  $\text{mg.l}^{-1}$  na tři platné číslice.

### 5) Řízení kvality

V každé sérii vzorků, ve které se vyskytuje vzorek z monitorování výпустí, je nezbytné provést novou kalibrační křivku. V ostatních případech je nutná nová kalibrační křivka při přípravě roztoku Arzenazo III při změně laboranta a při použití nového silikagelu. V každé sérii vzorků bude jeden kontrolní vzorek. Jako kontrolní vzorek se používá referenční materiál o vhodné koncentraci. Výsledek analýzy kontrolního vzorku se zadává do regulačního diagramu v programu Labsys [45].

## 4.3 ICP - MS pro stanovení těžkých kovů z vody

Stanovení se provede z vyčištěné důlní vody a vody povrchové.

### 4.3.1 Podstata metody ICP- MS

ICP-MS je analytická spektrální technika kombinující ICP (Inductively Coupled Plasma – indukčně vázané plazma) a hmotnostní spektrometrie (MS – Mass Spectrometry). V této souvislosti je plazma malý mrak horkého ( $6000^\circ\text{K}$  až  $10\,000^\circ\text{K}$ ) a částečně ionizovaného (přibližně 1%) plynného argonu. Chladná plazmata mají teplotu pouze přibližně  $2500\text{K}$ . Plazma je vytvářeno radiofrekvenčním polem (RF). Vzorek je zaveden do plazmatu jako aerosol. Kapalně vzorky jsou převáděny na aerosol s použitím zmlžovače. V plazmatu se rozpouštědlo ze vzorku odpaří a přítomné sloučeniny jsou rozloženy na atomy (disociace, atomizace). Atomy analytu jsou ve většině případů úplně ionizovány [36].

V hmotnostním spektrometru jsou ionty separovány a prvky jsou identifikovány podle svých poměrů hmotnosti k nábojovému číslu,  $m/z$ , zatímco koncentrace prvků je úměrná počtu iontů.

Kapalně vzorek nebo odpařený pevný vzorek je v plazmatu atomizován a ionizován. Malým otvorem ionty vstupují do evakuovaného prostoru s iontovou optikou, kvadrupólovým hmotnostním

filtrem a elektronásobičovým detektorem. Úlohou iontové optiky je rozostření iontového svazku tak, aby obešel pohlcovač fotonů (destička v ose přístroje, chránící detektor před dopadem fotonů) a poté ho opět zaostří. Ionty jsou posléze v kvadrupólovém filtru rozkmitány tak, že při určitém stejnosměrném napětí a frekvenci radiofrekvenčního napětí na tyčích kvadrupólu projdou pouze ionty o určitém poměru  $m/z$ . Ionty s jiným poměrem  $m/z$  jsou vychýleny z dráhy letu a odčerpány nebo se vybijí na tyčích kvadrupólu. Kvadrupólem prošlé ionty vybudí v elektronásobiči signál, který je zesílen a elektronicky zpracován. A protože lze rychle a přesně měnit napětí na elektrodách kvadrupólového filtru, lze v krátkých intervalech vpouštět na detektor ionty o různém  $m/z$  (podíl hmotnosti a náboje). Výsledkem stanovení je hmotnostní spektrum – závislost odezvy detektoru (intenzity iontového proudu) na hodnotě  $m/z$  [38] [39] [44].

Metoda ICP - MS je poměrová metoda. Koeficient úměrnosti mezi odezvou a koncentrací analytu souvisí s tím, že pouze zlomek atomů analytu, které jsou naneseny, dosáhne detektor ve formě iontů. Tento koeficient úměrnosti se stanoví měřením kalibračních roztoků (kalibrací) [36] [44].

Metoda umožňuje analýzu jak kapalných vzorků, rozpuštěných pevných látek, tak i pevných vzorků. Metodami zavádění pevných vzorků do výboje jsou elektrotermická vaporizace, jiskrová abraze, laserová ablace, nebo postupy přímého vnášení pevného vzorku do plazmatu technikou suspenzí, generováním těkavých hydridů a další [42].

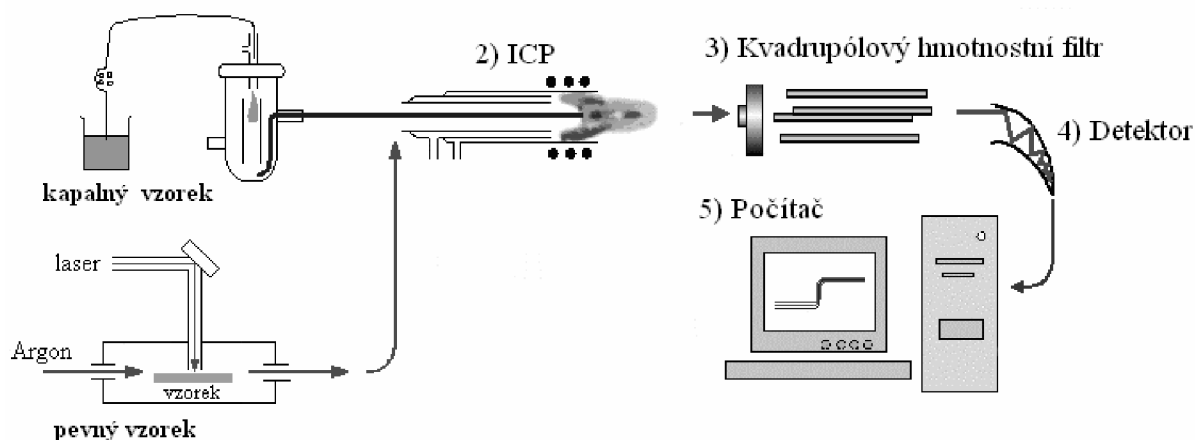
Technika ICP-MS zajišťuje velmi citlivou analýzu přibližně 90 prvků, včetně zastoupení jednotlivých izotopů daného prvku ve vzorku, a používá se pro analýzu vzorků nejrůznějšího druhu. Její praktické uplatnění nalézáme především v oblastech zahrnujících analýzy vzorků životního prostředí, geologie, biologie a v neposlední řadě i medicíny. Dále je využívána pro analýzu průmyslových výrobků (polovodiče, sklo, keramika, atd.), kontrolu zemědělských plodin a výrobků potravinářského průmyslu [38] [40] [44].

Hlavní předností metody ICP-MS je rychlá analýza a velmi nízké detekční limity (na koncentrační úrovni  $\text{ng.l}^{-1}$  a u některých prvků pak  $\text{pg.l}^{-1}$ ). V současné době představuje jednu z nejmodernějších a nejcitlivějších metod prvkové analýzy [38].

O rostoucím významu této techniky svědčí každoroční nárůst počtu publikací z tohoto oboru a především stále větší počet komerčně využívaných přístrojů na celém světě [17].

Základní schéma přístroje ICP-MS (Obrázek 4-6).

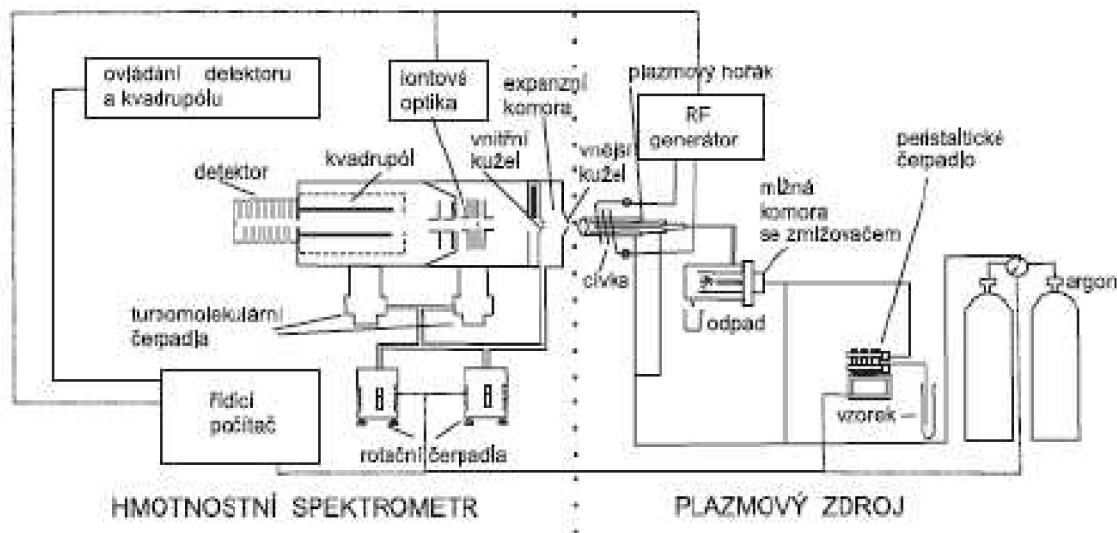
### 1) Vzorkovací systém



Obrázek 4-6: Zjednodušené schéma ICP-MS [43]



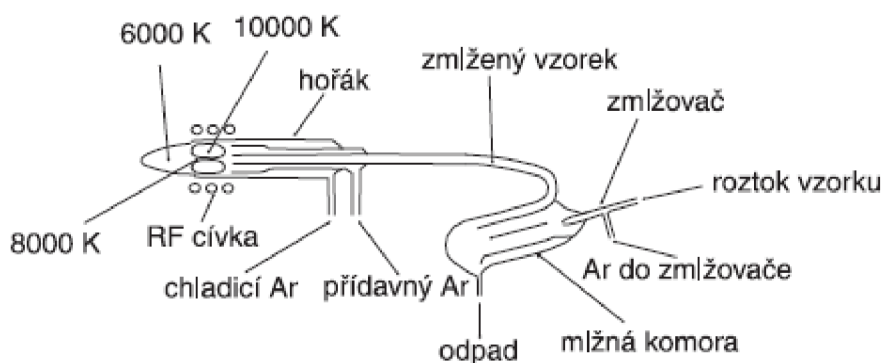
Přístroj řeší a umožňuje pohyb nabitých iontů z prostředí atmosférického tlaku (ve kterém se nachází plazmový hořák) do prostředí s vysokým vakuem (ve kterém je umístěn hmotnostní analyzátor a následně detektor iontů). Toto spojení umožňuje konstrukce přístroje ICP-MS (Obrázek 4-7).



Obrázek 4-7: Kompletní schéma ICP-MS, převzato a upraveno [42] [44]

Základní součásti přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení neboli přechodnou část tvoří tzv. expanzní komora. Dále následuje hmotnostní spektrometr, jenž je tvořený iontovou optikou, kvadrupolovým analyzátozem a detektorem. Všechny tyto součásti pracují ve vakuu tak, aby byl umožněn pohyb nově vzniklých iontů z plazmatu do analyzátoru a zároveň aby částice vzduchu nerušily vlastní stanovení [42] [44].

Plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním (RF) generátorem a indukční cívkou, plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem (Obrázek 4-8) [42].



Obrázek 4-8: Schéma ICP hořáku, převzato [42] [44]

Metodou ICP-MS jsou stanoveny těžké kovy: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, a Fe. Těžké kovy se vyskytují ve vypouštěných důlních vodách a sledování jejich koncentrací není stanoveno ve vodoprávním rozhodnutí. Po dohodě s oddělením ekologie o. z. GEAM bylo pro hodnocení případného ovlivnění vodního toku Hadůvka vybráno těchto 9 prvků. V toku Hadůvka bylo hodnoceno ovlivnění povrchových vod a dnových sedimentů vypouštěnými, vyčištěnými důlními vodami. Kromě těžkých kovů byly ve vzorcích pro porovnání stanoveny i koncentrace uranu a radia (samostatně o. z. GEAM provádí tyto analýzy v souladu s platným povolením).

1) **Metodika ICP-MS**, podle ČSN EN ISO 17294-1 a ČSN EN ISO 17294-2 [35]

Učel: Víceprvkové stanovení 62 prvků hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem

**Podstata stanovení:**

- Zavedení měřeného roztoku do vysokofrekvenčního plazmatu (například pneumatickým zmlžováním), kde pochody přenosu energie z plazmatu vyvolají odpaření, atomizaci a ionizaci prvků.
- Extrakce iontů z plazmatu průchodem diferenciálně čerpaným vakuovým rozhraním s integrovanou iontovou optikou a separace hmotnostním spektrometrem (například čtyřpólový MS) na základě jejich poměru hmotnosti k náboji.
- Převod iontů jednotkou hmotnostní separace (například čtyřpólovou) a detekce, zpravidla zařízením kontinuálního dynodového elektronového násobiče, a zpracování informace o iontech systémem pro zpracování dat.
- Stanovení po kalibraci s použitím vhodných kalibračních roztoků.
- Vztah intenzity signálů (odezvy) k hmotnostní koncentraci je obvykle lineární v rozsahu nejméně pěti řádů.

**Rušivé vlivy, všeobecně**

- V určitých případech se mohou vyskytovat izobarické nebo neizobarické rušivé vlivy. Nejdůležitějšími rušivými vlivy v tomto ohledu jsou shodné hmotnosti a fyzikální vlivy z matrice vzorku.
- Běžné izobarické rušivé vlivy (Tabulka 4-2). K detekci těchto rušivých vlivů se doporučuje stanovovat několik různých izotopů prvku. Všechny výsledky by měly být podobné. Pokud tomu tak není a daný prvek nemá izotop, který by bylo možno měřit bez rušivých vlivů, je nutná matematická korekce.
- Malé kolísání nebo výkyvy intenzit by měly být korigovány technikou referenčních prvků. Aby byly vyloučeny fyzikální a spektrální rušivé vlivy, nesmí většinou hmotnostní koncentrace rozpuštěných látek (obsah solí) překročit  $2 \text{ g.l}^{-1}$
- Za podmínek chladného plazmatu k některým rušivým vlivům nedochází. Je však třeba počítat s nevyhnutelnou menší stabilitou chladného plazmatu. Některé rušivé vlivy lze zvládnout přístrojem s reakční celou (například DRC ICP-MS)
- Izobarické jednoprvkové rušivé vlivy vyvolávají izotopy různých prvků stejného jmenovitého poměru hmotnosti k náboji, které není možno oddělit vzhledem k nedostatečnému rozlišení použitého hmotnostního spektrometru (například  $^{114}\text{Cd}$  a  $^{114}\text{Sn}$ ).
- Prvkové rušivé vlivy je možno korigovat s přihlédnutím ke vlivu rušivého prvku. V tomto případě musí být izotopy použité ke korekci stanovitelné bez rušivých vlivů a s dostatečnou přesností. Možné návrhy korekce jsou často obsaženy v programovém vybavení přístroje.

**Tabulka 4-2: Důležité izobarické rušivé vlivy u vybraných prvků**

Prvek	Izotop	Meziprvkové rušivé vlivy vyvolané izobarami a ionty s nábojovým číslem 2	Rušivé vlivy působené polyatomovými ionty
As	<sup>75</sup> As	-	ArCl, Ca, Cl
Cd	<sup>111</sup> Cd	-	MoO, MoOH, ZrOH
	<sup>114</sup> Cd	Sn <sup>+</sup>	MoO, MoOH
Cr	<sup>52</sup> Cr	-	ArO, ArC, ClOH
	<sup>53</sup> Cr	Fe <sup>+</sup>	ClO, ArOH
Cu	<sup>63</sup> Cu	-	ArNa, POO, MgCl
	<sup>65</sup> Cu	-	SOOH
Mn	<sup>55</sup> Mn	-	NaS, ArOH, ArNH
Ni	<sup>58</sup> Ni	Fe <sup>+</sup>	CaO, CaN, NaCl, MgS
	<sup>60</sup> Ni	-	CaO, CaOH, MgCl, NaCl
Zn	<sup>64</sup> Zn	Ni <sup>+</sup>	AlCl, SS, SOO, CaO
	<sup>66</sup> Zn	Ba <sup>++</sup>	PCl, SS, FeC, SOO
	<sup>68</sup> Zn	Ba <sup>++</sup> , Ce <sup>++</sup>	FeN, PCl, ArS, FeC, SS, ArNN, SOO

- Izobarické rušivé vlivy způsobené polyatomovými ionty vznikají koincencí složek plazmového plynu, činidel a matrice vzorku (například rušivý vliv relativní hmotnosti <sup>75</sup>As působením <sup>40</sup>Ar<sup>35</sup>Cl a <sup>40</sup>Ca<sup>35</sup>Cl). Tento rušivý vliv je zvláště významný u některých prvků (například As, Cr, Se, V).
- Doporučuje se, aby analytik u konkrétního přístroje pravidelně ověřoval velikost tohoto rušivého vlivu. V případě matematických korekcí se musí přihlídnout k tomu, že velikost rušivého vlivu závisí jak na nastavení plazmatu (například rychlost tvorby oxidu), tak na hmotnostní koncentraci rušivého prvku, která obvykle bývá proměnlivou složkou roztoku vzorku

## 2) Chemikálie a činidla

- Chemikálie a činidla ke stanovení stopových a ultrastopových koncentrací musí být náležitě čisté. Koncentrace analytu nebo rušivých látek v chemikáliích a činidlech a ve vodě by měly být zanedbatelné v porovnání s nejnižšími stanovenými koncentracemi.
- Ke konzervaci a rozkladu by měla být používána kyselina dusičná, aby byly minimalizovány rušivé vlivy polyatomů.

### Víceprvkový kalibrační roztok

- Zvolí se hmotnostní koncentrace kalibračního roztoku, která by umožnila dostatečnou shodnost a reprodukovatelnost a zajistí se pokrytí pracovního rozsahu.
- Stabilita kalibračních roztoků by se měla pravidelně kontrolovat. Tyto roztoky se vzhledem k relativně nízkým koncentracím mají nahrazovat čerstvě připravenými roztoky alespoň jednou měsíčně, nebo častěji u prvků, které jsou náchylné k hydrolyze. Ve zvláštních případech se musí roztok připravovat denně čerstvý.
- Kalibrační roztok se převede do vhodných skladovacích lahví.
- Kalibrační roztok se připraví zředěním víceprvkového roztoku standardu nebo smícháním jednoprvkových roztoků standardů tak, aby pokrýval požadovaný pracovní rozsah. Přidá se 10 ml. kyseliny dusičné na litr a objem se doplní po rysku vodou.

### **Kalibrační roztoky pro slepé stanovení (Blank)**

- Musí být uplatněny vysoké nároky na čistotu. Uživatel by měl zajistit, aby se koncentrace pozadí analytů významně neuplatňovaly ve srovnání s analytickými výsledky. Do odměrné baňky na 100 ml, vyrobené například z perfluoralkoxy (PFA), nebo z hexafluorethenpropenu (FEP), se odpipetuje 0,5 ml kyseliny dusičné<sup>23</sup> a objem se doplní po rysku vodou<sup>24</sup>. Pokud se stanovení provádí po předběžném rozkladu, musí být vzhledem k tomu upravena matrice víceprvkového kalibračního roztoku.

### **Optimalizační roztok**

- Optimalizační roztok slouží k hmotnostní kalibraci a k optimalizaci provozních podmínek, například k nastavení maximální citlivosti vzhledem k minimální rychlosti tvorby oxidu a k minimální tvorbě iontů s nábojovým číslem 2.
- Roztok by měl obsahovat prvky pokrývající celý hmotnostní rozsah, a také prvky náchylné k rychlé tvorbě oxidu nebo tvorbě iontů s nábojovým číslem 2. Vhodný je například optimalizační roztok s obsahem Mg, Cu, Rh, In, Ba, La, Ce, U, a Pb. Li, Be a Bi nejsou tak vhodné, neboť mají tendenci vyvolávat paměťové efekty.
- Hmotnostní koncentrace prvků používaných pro optimalizaci by měly být volena tak, aby umožňovaly rychlost počítání impulzů větší než 10 000 hodnot za sekundu.

### **3) Přístroje a pomůcky**

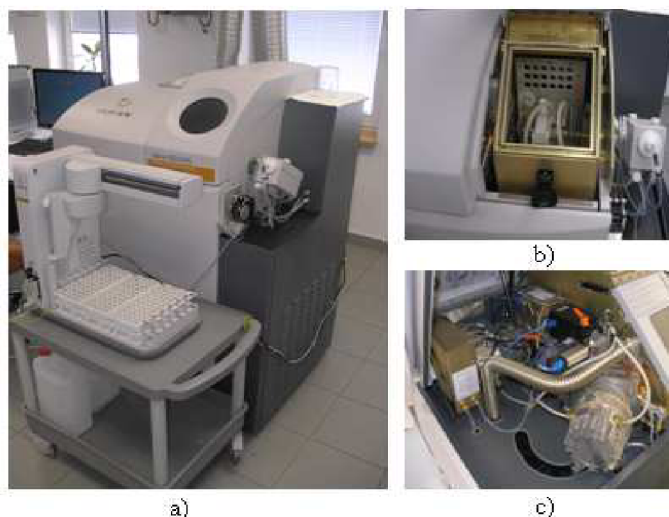
- Stabilita vzorků a měřených i kalibračních vzorků závisí do značné míry na materiálu nádob. Tento materiál musí být prověřován podle specifického účelu použití. Ke stanovení prvků velmi nízkých koncentrací by nemělo být používáno sklo nebo polyvinylchlorid (PVC). Místo toho se doporučuje pracovat s nádobami z perfluoralkoxy (PFA), nebo z hexafluorethenpropenu (FEP) nebo z křemene, čištěnými horkou koncentrovanou kyselinou dusičnou v uzavřeném systému. Ke stanovení prvků ve vyšším koncentračním rozsahu je dovoleno pracovat také s nádobami z lineárního polyethylenu (HDPE) nebo z polytetrafluorethenu (PTFE), určenými k odběru vzorků.
- Krátce před použitím se všechno laboratorní sklo důkladně promyje teplou zředěnou desetiprocentní kyselinou dusičnou a potom několikrát vodou<sup>25</sup>.
- Použití pístových pipet je dovoleno a umožňuje také přípravu menších objemů kalibračních roztoků. Je také dovoleno používat dilutory. Každá šarže pipetových špiček a plastových nádob pro jedno použití musí být zkoušena na přítomnost nečistot.
- Hmotnostní spektrometr VARIAN ICP-MS 800

---

<sup>23</sup> Koncentrace (HNO<sub>3</sub>) 1,4 mg.l<sup>-1</sup>

<sup>24</sup> Stupeň 1 podle ISO 3696:1987, k přípravě vzorku a k ředění.

<sup>25</sup> Stupeň 1 podle ISO 3696:1987, k přípravě vzorku a k ředění.



Obrázek 4-9 Měřicí pracoviště: a) ICP-MS, b) Plasmatická komora; c) Turbomolekulární pumpa

- K práci se vyžaduje hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem (ICP) vhodný pro víceprvkovou a izotopovou analýzu. Spektrometr by měl být schopen skenovat hmotnost v rozsahu od 5 m/z (AMU) do 240 m/z (AMU) s rozlišením alespoň 1 m/z šířky píku při 5% výšce píku. Přístroj může být vybaven běžným nebo rozšířeným detekčním systémem dynamického rozsahu. Doporučuje se regulátor hmotnostního toku při dodávce plynu do zmlžovače. Užitečné jsou také regulátory hmotnostního toku pro plazmový<sup>26</sup> a pomocný plyn. Vodou chlazená zmlžovací komora může posloužit při tlumení některých druhů rušivých vlivů (například polyatomových druhů oxidů). Zmlžovač je vybaven peristaltickým čerpadlem s volitelnou rychlostí dávkování kapaliny..
- Plynný argon, vysoce čistý > 99,99%
- Laboratorní sklo
- Pístové pipety s pevným objemem 10 ml
- Skladovací nádoby pro zásobní a kalibrační roztoky, vzorky a roztoky standardů

#### 4) Odběry vzorků

- Vzorky se odebírají podle ISO 5667-1, ISO 5667-3. V důsledku extrémně vysokých požadavků na čistotu při stopové a ultrastopové analýze nesmí být přítomny žádné nečistoty.
- Hmotnostní koncentrace se mohou po odběru měnit poměrně rychle vzhledem k adsorpčním nebo desorpčním vlivům. To je obzvláště důležité, například jde-li o Ag, As, B, Se, a Sn. Volba materiálu vzorkovnice závisí na hmotnostní koncentraci stanovených prvků.
- Ke stanovení rozpuštěných podílů prvků se vzorek filtruje membránovým filtrem jmenovité velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$ . Každá šarže membránových filtrů musí být zkoušena na přítomnost znečištění. Vhodná dávka vzorku se použije k promytí filtračního zařízení, filtrát se vylije, a pak se jímá požadovaný objem filtrátu.

<sup>26</sup> Plazma je velmi citlivé na změny průtokové rychlosti plynu.

- Na 100 ml vzorku se přidá 0,5 ml kyseliny dusičné<sup>27</sup>. Zkontroluje se, zda hodnota pH je menší než 2; jinak se podle potřeby přidá kyselina dusičná.

## 5) Všeobecný postup

- Je známo, že u metod ICP-MS je vztah mezi změřenými intenzitami signálů a hmotnostními koncentracemi prvku lineární v rozsahu několika řádů. Proto lze ke stanovení využít lineární kalibrační křivky. Při rutinním měření se linearita kalibrační křivky ověřuje v pravidelných intervalech. Toto ověření může být podle ISO8466-1.
- Parametry přístroje systému ICP-MS se nastaví podle návodu výrobce.
- Přibližně 30 minut před měřením se nastaví pracovní podmínky přístroje.
- Před každou řadou měření by se měla zkontrolovat citlivost a stabilita systému s použitím optimalizačního roztoku. Rozlišení a hmotnostní kalibrace se kontrolují tak často, jak vyžaduje výrobce.
- Přístroj se nastaví s pomocí optimalizačního roztoku tak, aby byly minimalizovány rušivé vlivy (například tvorba oxidů, tvorba iontů s nábojovým číslem 2).
- Definují se doby promývání, které závisejí na délce toku; při výskytu značného kolísání hmotnostních koncentrací v měřených roztocích se umožní delší promývací doby.

### Kalibrace systému ICP-MS

- Při prvním vyhodnocení analytického systému a v dalších intervalech se pro každý stanovený prvek sestrojí kalibrační křivka. K tomu se použije nejméně pět měřících měřících bodů (například kalibrační roztok pro slepé stanovení a čtyři kalibrační roztoky).

### Měření vzorků

- Po sestrojení kalibrační křivky se měří roztoky pro slepé stanovení a vzorky.
- V dostatečně malých intervalech (například po každých deseti vzorcích) se ověřuje přesnost nejméně jednoho certifikovaného referenčního vzorku, nebo jednoho vzorku standardu, nebo jednoho vnitřního kontrolního vzorku. Je-li třeba, provede se kalibrace.

## 6) Výpočet

- Hmotnostní koncentrace každého prvku se určí pomocí programového vybavení přístroje. U každého prvku se postupuje dále uvedenými jednotlivými kroky.
- Intenzity signálů z kalibrace pro slepé stanovení kalibračních roztoků se uvedou do vztahu k intenzitám signálu referenčních prvků. Určí se směrnice a průsečík na ose souřadnic.
- Hmotnostní koncentrace ve vzorcích se stanoví s pomocí intenzity signálů a kalibračních grafů.
- Výsledky se korigují s přihlédnutím k hmotnostním koncentracím z kalibračního roztoku pro slepé stanovení a do výpočtu se vloží oprava na všechny ředící kroky. Je-li vzorek rozkládán, musí se korigovat na hodnotu slepého stanovení, pokud je třeba (roztok slepého stanovení po rozkladu).

<sup>27</sup> Koncentrace (HNO<sub>3</sub>) 1,4 mg.l<sup>-1</sup>

- Podle požadavku (analytického) řízení jakosti musí být stanovení hmotnostních koncentrací s použitím programového vybavení přístroje verifikovatelné a musí být dokumentováno. Za všech okolností musí být jasné, jaké korektury byly provedeny s pomocí programového vybavení.
- Výsledky se uvádějí na tolik platných číslic, které jsou přijatelné podle shodnosti změřených hodnot. Například měď (Cu)  $0,142 \text{ mg.l}^{-1}$  (0,142 ppm), kadmium (Cd)  $0,50 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  (0,50 ppb) [35].

#### 4.4 Stanovení aktivit radionuklidů ve vzorcích sedimentů

Rozkladem známého množství vzorku sedimentu směsí kyselin dusičné a chlorovodíkové jsou přítomné radionuklidy převedeny do roztoku. K jejich stanovení je potom možné použít stejné metody jako pro analýzy radionuklidů ve vodách, tj. metody radioanalytické a fotometrické.

##### 4.4.1 Rozklad sedimentů

Mikrovlnný rozklad sedimentů směsí kyselin dusičné ( $\text{HNO}_3$ ) a chlorovodíkové (HCl) k následnému stanovení prvků:

- 1) **Podstata rozkladu:** Navážka vzorku se vaří po určenou dobu v kyselině nebo směsi kyselin pomocí mikrovln. Tím dojde k destrukci původní chemické struktury některých látek. Látky jsou převedeny do kapalného stavu a je možné příslušnými analytickými metodami stanovovat jednotlivé prvky.
- 2) **Bezpečnost:** Při této činnosti se pracuje s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky, proto je nutno dodržovat všeobecné zásady pro bezpečnou práci v laboratoři v souladu s pravidly o bezpečnosti, ochraně zdraví a ochraně životního prostředí při práci s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky.
- 3) **Chemikálie**
  - Demineralizovaná voda<sup>28</sup>
  - Kyselina chlorovodíková – HCl, konc. p. a.
  - Kyselina dusičná –  $\text{HNO}_3$ , konc. p. a.
- 4) **Přístroje a pomůcky:** Běžné laboratorní vybavení a dále:
  - Mikrovlnný systém pro tlakový rozklad CEM MARS
  - Analytické váhy s váživostí na čtyři desetinná místa [53].

##### 4.4.2 Metody stanovení radionuklidů po rozkladu sedimentů

K stanovení  $^{226}\text{Ra}$  je použito metody popsané v Kapitole 4.1 Radioanalytické stanovení objemové aktivity  $^{226}\text{Ra}$ . Pro stanovení uranu je použito metody uvedené v Kapitole 4.2 Fotometrické stanovení .

##### 4.4.3 Metody stanovení koncentrací těžkých kovů ve vzorcích sedimentů

Stanovení těžkých kovů: Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, a Fe, dle kapitoly 4.3 ICP - MS pro stanovení těžkých kovů.

<sup>28</sup> Voda, vyčištěná demineralizací o vodivosti maximálně  $0,2 \text{ } \mu\text{S.cm}^{-1}$ .

## 4.5 Monitoring kontaminace

Zákon č.254/2001 Sb., o vodách nařizuje: Kdo vypouští odpadní vody do vod povrchových nebo podzemních, je povinen v souladu s rozhodnutím vodoprávního úřadu měřit objem vypouštěných vod a míru jejich znečištění a výsledky těchto měření předávat vodoprávnímu úřadu, který rozhodnutí vydal, příslušnému správci povodí a pověřenému odbornému subjektu. Vodoprávní úřad tímto rozhodnutím stanoví místo a způsob měření objemu a znečištění vypouštěných odpadních vod a četnost předkládání výsledků těchto měření. Odběry a rozbory ke zjištění míry znečištění vypouštěných odpadních vod mohou provádět jen odborně způsobilé osoby oprávněné k podnikání (dále jen „oprávněná laboratoř“) [26].

V rozhodnutí SUJB jsou stanoveny tzv. referenční úrovně pro U a <sup>226</sup>Ra. Jedná se o úroveň záznamovou, vyšetřovací a zásahovou, dle vyhlášky č. 307/2002Sb<sup>29</sup>. o radiační ochraně, ve znění pozdějších předpisů

Důlní vody nejsou vodami odpadními ve smyslu vodního zákona. Přesto má provozovatel na základě povolení vodoprávního úřadu o vypouštění důlních vod do vod povrchových nařízeno monitorovat a provádět účinná opatření pro dodržení emisních limitů, emisních standardů a referenčních úrovní dle nařízení vlády č. 61/2003 Sb.<sup>30</sup> v platném znění.

Pro porovnání případného ovlivnění dnových sedimentů těžkými kovy přítomnými ve vypouštěných důlních vodách byly použity ukazatele uvedené v příloze k zákonu č. 9/2009 Sb.<sup>31</sup> v platném znění.

---

<sup>29</sup>Vyhláška číslo č. 307/2002Sb. o radiační ochraně (ruší vyhlášku č. 184/1997Sb.) ve znění vyhlášky č. 499/205Sb.

<sup>30</sup>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, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb. a dle vyhlášky č. 307/2002Sb., o radiační ochraně.

<sup>31</sup>Zákon č. 9/2009 Sb o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů



## 5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

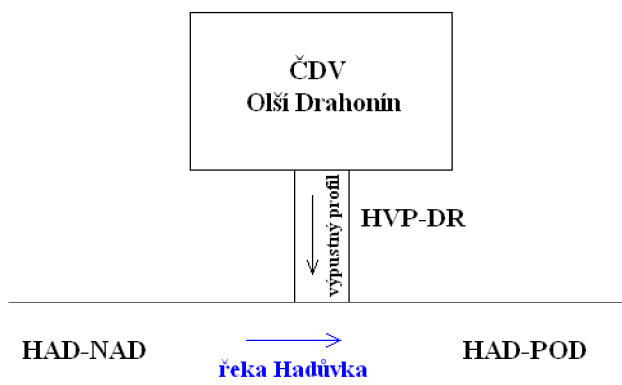
Vzorky byly odebrány v termínech leden, únor, březen, duben v roce 2011 podle standardních operačních postupů, dle kapitoly 3.2 Odběry vzorků. Voda a sedimenty byly podrobeny analytickému rozboru na přítomnost radionuklidů a těžkých kovů. Zajímá nás, jak ovlivňuje voda vypouštěná z hlavního výpustného profilu uzavřeného ložiska Olší - Drahonín recipient toku Hadůvka. Stanovení byla provedena v akreditované laboratoři DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM, Dolní Rožínka

### 5.1 Odběrná místa vzorků:

Hlavní výpustný profil Drahonín (dále jen HVP - DR) - vyčištěná důlní voda.

Recipient řeky Hadůvky nad výpustným profilem (dále jen HAD - NAD) - povrchová voda.

Recipient řeky Hadůvky pod výpustným profilem (dále jen HAD - POD) - povrchová voda ovlivněná vyčištěnou důlní vodou.



Obrázek 5-1: Odběrná místa vzorků

### 5.2 Popis měření a stanovení koncentrací kontaminantů ve vodách

Stanovení uranu,  $^{226}\text{Ra}$  a stanovení těžkých kovů z vody bude měřeno z profilů HAD - NAD, HAD - POD a HVP - DR bylo prováděno dle SOP platných v laboratoři DIAMO s. p. (Obrázek 5-1)

Stanovení uranu,  $^{226}\text{Ra}$  a stanovení těžkých kovů ze sedimentů bude měřeno z profilů HAD - NAD, HAD - POD (Obrázek 5-1)

#### 5.2.1 Radioanalytické stanovení objemové aktivity $^{226}\text{Ra}$ z vody

##### Chemikálie:

K přípravě následných roztoků byla použita demineralizovaná voda o vodivosti max.  $5 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

- Kyselina dusičná koncentrace  $1,40 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .
- Síran amonný 50% roztok koncentrace 50 g na 100 ml.
- Kyselina sírová koncentrace  $1,84 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ , zředěná (1:1).
- Hydroxid amonný koncentrace  $0,91 \text{ g}\cdot\text{ml}^{-1}$ .
- Dusičnan olovnatý roztok: 166 g dusičnanu olovnatého bylo rozpuštěno ve vodě s přidavkem několika kapek kyseliny dusičné a doplněno vodou do 1 litru.

- Dusičnan barnatý roztok: 13,07 g dusičnanu barnatého bylo rozpuštěno ve vodě s přidávkem několika kapek kyseliny dusičné a doplněno vodou do 1 litru.
- Citrátový pufr: 210 g kyseliny citronové a 1 g fenolu bylo rozpuštěno ve vodě, za chlazení bylo přidáno 500 ml hydroxidu amonného doplněno vodou do 1 litru.
- Chelaton 3 amoniakální roztok: 93 g chelatonu 3 bylo rozpuštěno ve vodě za přidání 150 ml hydroxidu amonného a doplněno vodou do 1 litru.
- Kyselina octová ledová o koncentraci  $1,07 \text{ g.ml}^{-1}$ .
- Methyloranž, roztok indikátoru 0,1% v destilované vodě.
- Bromkresolová zeleň, nasycený roztok indikátoru v destilované vodě.
- Scintilátor ZnS (Ag): musel být vybrán a vyzkoušen tak, aby při použitém postupu a měřícím zařízení závažnou měrou nezvyšoval pozadí.
- $^{226}\text{Ra}$ , etalonový roztok, typu EB podle ČSN 40 4418 s platným certifikátem.
- $^{226}\text{Ra}$ , kalibrační roztok: v kádince s předloženými asi 20 ml ředícího roztoku byla rozdrvena otevřená ampule s etalonovým roztokem (certifikovaný referenční materiál 1802 [ $\text{Bq.m}^{-3}$ ]). Obsah kádinky převeden do kalibrované odměrné baňky.
- Ředící roztok: 2 g dusičnanu barnatého byl rozpuštěn v 1 litru kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $1,18 \text{ g.ml}^{-1}$  zředěné (1:99), připravuje se vždy čerstvý.

#### **Postup stanovení:**

- a. Do kádinky se odměří vhodný objem zfiltrovaného vzorku (1000 ml) a případně doplní na 1000 ml demineralizovanou vodou. Objem a označení vzorku se zaznamenají. Přidá se několik kapek methyloranže a pH se upraví hydroxidem amonným zředěným 1:1 na přechod indikátoru. Na 1000 ml vzorku se přidají 1 ml roztoku dusičnanu barnatého a 2 ml roztoku dusičnanu olovnatého a přidá se 5 ml citrátového pufru. Po přidání každé chemikálie se obsah kádinky důkladně promíchá.
- b. Ke vzorku se za stálého míchání se přidává kyselina sírová zředěná 1:1 do stálého červeného zbarvení a přebytek asi 0,25 ml.
- c. Sraženina v roztoku se nechá usazovat do vyčiření přes noc, čirá kapalina se odsaje, zbytek se převede do skleněné kyvety 50 ml a odstředí.
- d. Sraženina se promyje asi 10 ml vody a odstředí. Přidá se 10 ml amoniakálního roztoku chelatonu 3, intenzívně se míchá, aby se co největší podíl rozpustil, a přidá se 10 ml vody.
- e. Roztok se zahřeje k varu na vodní lázni, až se sraženina rozpustí. Přidá se 1 ml roztoku síranu amonného (50%), 3 kapky bromkresolové zeleně a ledovou kyselinou octovou se za míchání sráží síran radnatobarnatý na barevný přechod indikátoru. Zaznamená se čas srážení. Sraženina se oddělí odstředěním, promyje asi 10 ml vody a znovu se odstředí.
- f. Do kyvety se přidá scintilátor ZnS(Ag), směs se rozmíchá proudem vody ze stříčky a převede se za současného vymývání kyvety do sedimentačního prstence s měřicí miskou. Navážka scintilátoru je taková, že na  $1 \text{ cm}^2$  plochy měřicí misky připadne nejméně 7,0 mg scintilátoru. Lze postupovat tak, že se odměří objem scintilátoru odpovídající předepsané hmotnosti. Při použití misek o průměru 5 cm je třeba nejméně 137,5 mg scintilátoru. Suspenze se vysuší ve vodorovné poloze misky při teplotě přibližně  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  v horkovzdušném sterilizátoru.
- g. Pro měření pozadí se zpracuje vzorek destilované vody.

- h. Při použití přístroje alfabeta automat EMS 3 byl použit etalon radionuklidu  $^{241}\text{Am}$ , typ EM X s platným certifikátem.
- i. Měřicí miska byla přenesena do světlotěsného měniče vzorků, poté bylo vyčkáno na vyhasnutí zpožděných luminiscencí, nejméně však 2 minuty. Misky se měří těsně za sebou za stejných podmínek po dobu nejméně 1000 sekund. Pro měření pozadí je doporučená doba měření 2000 sekund.
- j. Měření se provádělo na přístroji EMS 3 TCM 441/00-3325.
- k. K výpočtům byl použit počítačový program, který je součástí přístroje a vyhodnocuje již konkrétní výsledky (Tabulka 5-2).
- l. Byl použit kalibrační roztok CRM - certifikovaný referenční materiál 1802 [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]. pro stanovení účinnosti měření. Do kádinky 1000 ml vody se odpipetuje takový objem kalibračního roztoku, aby aktivita  $^{226}\text{Ra}$  řádově odpovídala aktivitě  $^{226}\text{Ra}$  vzorku, Dále se s ním postupovalo jako u vzorků. Běžně se pipetuje 1ml.
- m. Kontrolní vzorek, který je měřen při každém stanovení, musí být v povolené toleranci horních a dolních regulačních mezí (dále jen HVR, DVR) a horních a dolních výstražných mezí (HVR, DVR) podle Shewhartova diagramu včetně kontroly pravidel.

**Tabulka 5-1: Regulační meze KV pro  $^{226}\text{Ra}$**

HRM [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	DRM [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	HVM [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	DVM [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]
2157	1655	2074	1739

## NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝPOČTY:

Čas odběru 15. 1. 2011 07:00, čas srážení 16. 1. 2011 08:30, den startu 17. 1. 2011

**Tabulka 5-2: Stanovení aktivity  $^{226}\text{Ra}$  vzorového měření ze dne 17.1.2011**

Místo odběru vzorku	$A^{226}\text{Ra}$ [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$\eta$	$NVA$ [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$NDA$ [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	$K_{(t)}$	$N_v$ [imp]	$N_p$ [imp]	$t_v$ [s]	$t_p$ [s]	$t_{start}$
HVP-DR	68,630	0,7690	8,2800	20,0900	1,4211	85	11	1000	1000	06:32
HAD-NAD	4,580	0,7690	8,2800	20,0900	1,4211	15	11	1000	1000	06:49
HAD-POD	36,160	0,7690	8,2800	20,0900	1,4387	50	11	1000	1000	07:07
KV-1761 [ $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$ ]	1911	0,7690	16,5700	40,1800	1,4387	1067	11	1000	1000	08:30

Kontrolní vzorek (KV) A  $^{226}\text{Ra}$  1911  $\text{Bq}\cdot\text{m}^{-3}$  splňuje podmínky Shewhartova diagramu (Tabulka 5-1)

## 5.2.2 Fotometrické stanovení uranu z vody

### Chemikálie:

K přípravě následných roztoků byla použita demineralizovaná voda o vodivosti max. 5  $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$

- o Kyselina chlorovodíková o koncentraci 1,18  $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  zředěná demineralizovanou vodou v objemovém poměru 1: 1.
- o Kyselina chlorovodíková o koncentraci 1,18  $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$  zředěná demineralizovanou vodou v objemovém poměru 1: 4.

- Kyselina octová o koncentraci  $1,06 \text{ g.ml}^{-1}$  zředěná demineralizovanou vodou v objemovém poměru 1: 4.
- Amoniak o koncentraci  $0,91 \text{ g.ml}^{-1}$  zředěný demineralizovanou vodou v objemovém poměru 1: 1.
- Peroxid vodíku 30%, o koncentraci  $1,11 \text{ g.ml}^{-1}$ .
- Kyselina vinná rozpuštěná v demineralizované vodě tak, aby výsledná koncentrace byla  $100 \text{ g.l}^{-1}$ . Roztok byl připraven vždy čerstvý.
- Kyselina boritá rozpouštěná v demineralizované vodě při laboratorní teplotě až do nasycení roztoku.
- Fluorid sodný.
- Chelaton 3 (EDTA dihydrát) rozpouštěný v demineralizované vodě při laboratorní teplotě až do nasycení roztoku.
- Chlorid amonný rozpouštěný v demineralizované vodě při laboratorní teplotě až do nasycení roztoku.
- Hydroxid sodný  $1 \text{ g.l}^{-1}$ .
- Bromthymolová modř. Roztok indikátoru v ethanolu  $0,4 \text{ g.l}^{-1}$ .
- Promývací roztok: 20 g Chelatonu 3 (EDTA dihydrát), 8 g kyseliny vinné, 6 g chloridu amonného bylo rozpuštěno v 800 ml demineralizované vody, hodnota pH roztoku se upravila zředěným roztokem amoniaku na přechod bromthymolové modři a roztok se doplnil vodou do 1 litru.
- Směsný roztok: Roztok EDTA a roztok chloridu amonného se smísil v poměru 1 : 1.
- Maskovací roztok: 770 ml roztoku EDTA a 770 ml roztoku kyseliny borité se smísilo v poměru 1 : 1, dále se přidal 1 g fluoridu sodného, a doplnilo do 2 litrů demineralizovanou vodou. Roztok se uchovává v láhvi z PE.
- Arsenazo III, činidlo. Preparát s obsahem min. 85% účinné složky.
- Arsenazo III, roztok: 0,5 g činidla Arsenazo III rozpustěný v roztoku hydroxidu sodného a doplněný tímto roztokem do 1 litru.
- Širokopórní silikagel. Zrnitost 0,2 mm až 0,4 mm.
- Uran, zásobní roztok o koncentraci  $1000 \text{ mg.l}^{-1}$  uranu s platným certifikátem.
- Kalibrační roztok o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  byl připraven tak, že se 1,0 ml zásobního roztoku uranu odpipetuje do 100 ml odměrné baňky a doplní po rysku zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Roztok se uchovává ve 100 ml skleněné lahvičce s dobře těsnícím zábrusovým uzávěrem. K pipetování se použila automatická pipeta o objemu 1 ml s novou špičkou.
- Zásobní roztok kontrolního vzorku o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$
- Alkalický promývací roztok: Do 1 litru demineralizované vody se přidal roztok amoniaku do přechod bromthymolové modři.

## Postup stanovení

### a. Příprava chromatografických kolonek

Nový, dosud nepoužitý silikagel: Nový silikagel bylo třeba před prvním použitím dekantovat v roztoku kyseliny chlorovodíkové s přídavkem několika kapek 30% peroxidu vodíku. Roztok nad silikagelem byl slit a dekantace byla opakována do úplného odbarvení kapaliny nad silikagelem. Potom byl silikagel několikrát promyt demineralizovanou vodou.

Plnění kolonek: Kolonka se naplnila alkalickým promývacím roztokem a vložil se do ní malý kousek vaty, který se skleněnou tyčinkou přitlačil k odtokové kapiláře. Tím se zabránilo ucpání kapiláry silikagelem. Kolonka se naplnila novým nebo zregenerovaným silikagelem tak, aby výška sloupce byla 70 až 100 mm. Naplněná kolonka byla promyta asi 20 ml alkalického promývacího roztoku tak, aby nad sloupcem silikagelu zůstala vrstva roztoku vysoká asi 10 mm.

Při plnění kolonek bylo nutné dávat pozor na to, aby ve sloupci silikagelu nezůstaly bubliny vzduchu. Stejně i při sorpci, eluci a nasávání roztoku do kolonky nesměla hladina roztoku klesnout pod horní úroveň sloupce silikagelu.

### b. Kalibrační roztok

Do kádinek 250 ml bylo odměřeno 0; 0,2; 0,3; 0,5; 1,0; 2,0; a 3,0 ml kalibračního roztoku uranu, což odpovídá absolutnímu množství 0,0; 2,0; 3,0; 5,0; 10,0; 20,0; a 30,0 µg uranu. Dále bylo přidáno přibližně 100 ml demineralizované vody. Roztoky se zpracovaly stejně jako vzorky. Roztok v první kádince (bez uranu) byl použit jako slepé stanovení.

### c. Objem vzorku

Objem vzorku pro stanovení uranu závisí na předpokládané koncentraci uranu a musí být dostatečný pro potřebný rozsah rozboru. Bylo zvoleno 100 ml u HVP-DR a 200 ml u HAD - NAD a HAD - POD. Pro dosažení nejvyšší přesnosti stanovení bylo vhodné, aby obsah uranu ve zpracovávaném objemu vzorku byl v rozmezí 10 – 20 µg.

### d. Sorpce na silikagelu.

Vzorek se nechal volně protékat (odpor vaty a silikagelu brzdí průtok roztoku na hodnotu, která je vyhovující). Po skončení sorpce se obsah kolonky promyl 100 ml promývacího roztoku a 100 ml alkalického promývacího roztoku.

### e. Eluce

Zachycený uran se eluuje 35 až 40 ml roztoku kyseliny octové přidávané nejméně v 5 podílech. První podíl se nechá volně vtéci do sloupce silikagelu tak, aby hladina dosahovala nad silikagel, a nechá se asi 10 minut působit. Po této době se nechají propouštět další podíly. Eluát se jímá do odměrné baňky 50 ml.

### f. Vybarvení a měření

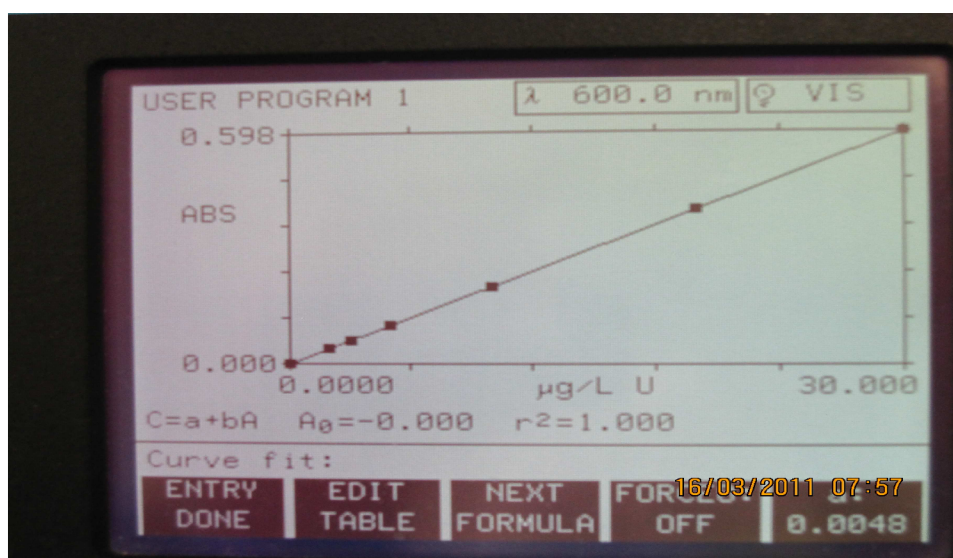
K eluátu v odměrné baňce bylo přidáno 5 ml maskovacího roztoku a 2 ml roztoku arsenazo III. Roztok v baňce se doplnil roztokem kyseliny octové po rysku a promíchal. Po 30 minutách se měřila absorbance roztoku při vlnové délce 650 nm v květáčích délky 50 mm proti slepému vzorku.

## NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝPOČTY:

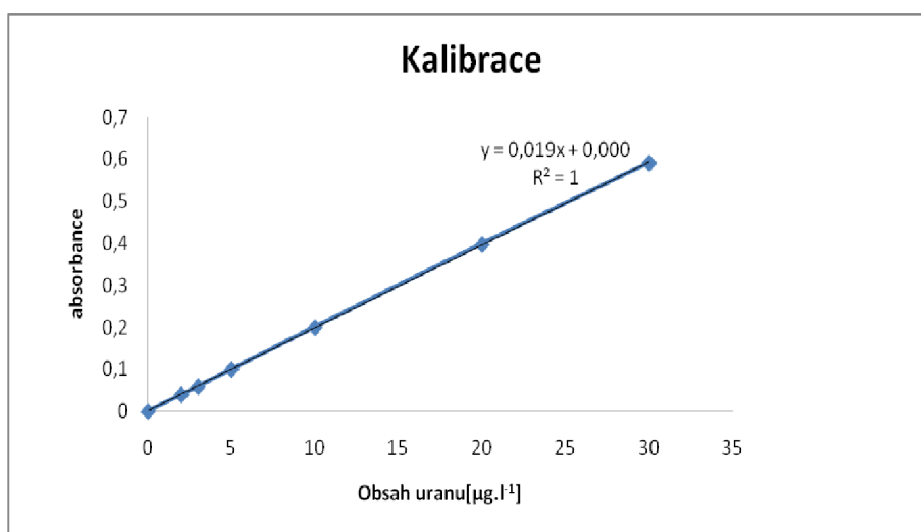
Sestrojení kalibračních bodů: Do kádinek 250 ml jsem pipetoval z připraveného zásobního kalibračního roztoku o koncentraci 10 mg.l<sup>-1</sup> U a přidal 100 ml vody (Tabulka 5-3).

Tabulka 5-3: Kalibrační body U

Kalibrační body	[ml]	[μg]	absorbance
0	0	0	0
1	0,2	2	0,040
2	0,3	3	0,059
3	0,5	5	0,100
4	1	10	0,200
5	2	20	0,398
6	3	30	0,592



Obrázek 5-2: Graf kalibrace, foto Vlastimil Kurfürst



Obrázek 5-3: Graf kalibrace

**Výpočet kontrolního vzorku.** Do kádinky 250 ml se napipetuje 0,15 ml připraveného zásobního roztoku kontrolního vzorku o koncentraci 100 mg.l<sup>-1</sup>

$$x = \frac{c}{V} \quad [\text{mg.l}^{-1}]$$

- x* koncentrace uranu  
*c* množství uranu v objemu vzorku vzatého do práce (údaj z fotometru) [μg], převedeno na [mg]  
*V* objem vzorku vzatého do práce [ml], převedeno na [l]

**Tabulka 5-4: Kontrolní vzorek U**

Místo	(V) Objem vzorku [ml]	(c) Obsah U[μg]	(x)Koncentrace U[mg.l <sup>-1</sup> ]
KV	0,15	15	100

Kontrolní vzorek, který je měřen při každém stanovení, musí být v povolené toleranci horních a dolních regulačních mezí (dále jen HVR, DVR) a horních a dolních výstražných mezí (HVR, DVR) podle Shewhartova diagramu včetně kontroly pravidel.

**Tabulka 5-5: Regulační meze KV proU**

HRM [μg]	DRM [μg]	HVM [μg]	DVM [μg]
15,45	14,55	15,3	14,7

### Výpočet koncentrace U

$$x = \frac{c}{V} \quad [\text{mg.l}^{-1}]$$

- x* koncentrace uranu [mg.l<sup>-1</sup>]  
*c* obsah uranu [mg]  
*V* objem vzorku vzatého do práce [l]

**Tabulka 5-6: Stanovení koncentrace U, datum: 17. 1. 2011**

Místo	(V) Objem vzorku [ml]	(c) Obsah U[μg]	(x)Koncentrace U[mg.l <sup>-1</sup> ]
HVP - DR	100	3,205	0,032
HAD - NAD	200	2,008	0,010
HAD - POD	200	2,822	0,014
Kontrolní vzorek	0,15	14,800	98,666

**Tabulka 5-7: Stanovení koncentrace U, datum: 1. 2. 2011**

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U[μg]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]
HVP - DR	100	4,711	0,047
HAD - NAD	200	2,427	0,012
HAD - POD	200	6,010	0,030
Kontrolní vzorek	0,15	14,815	98,766

**Tabulka 5-8: Stanovení koncentrace U, datum: 14. 2. 2011**

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U[ $\mu\text{g}$ ]	Koncentrace U [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
HVP - DR	100	4,935	0,049
HAD - NAD	200	2,223	0,011
HAD - POD	200	6,017	0,030
Kontrolní vzorek	0,15	15,100	100,666

**Tabulka 5-9: Stanovení koncentrace U, datum: 1. 3. 2011**

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U[ $\mu\text{g}$ ]	Koncentrace U [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
HVP - DR	100	3,610	0,036
HAD - NAD	200	1,805	0,009
HAD - POD	200	6,601	0,033
Kontrolní vzorek	0,15	15,000	100

**Tabulka 5-10: Stanovení koncentrace U, datum: 11. 3. 2011**

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U[ $\mu\text{g}$ ]	Koncentrace U [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
HVP - DR	100	3,840	0,038
HAD - NAD	200	1,760	0,0088
HAD - POD	200	4,253	0,021
Kontrolní vzorek	0,15	14,908	99,3

**Tabulka 5-11: Stanovení koncentrace U, datum: 21. 3. 2011**

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U[ $\mu\text{g}$ ]	Koncentrace U [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
HVP - DR	100	3,657	0,037
HAD - NAD	200	2,130	0,011
HAD - POD	200	3,296	0,016
Kontrolní vzorek	0,15	15,235	101,5

**Tabulka 5-12: Stanovení koncentrace U, datum: 4. 4. 2011**

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U[ $\mu\text{g}$ ]	Koncentrace U [ $\text{mg.l}^{-1}$ ]
HVP - DR	100	2,961	0,030
HAD - NAD	200	2,420	0,012
HAD - POD	200	3,417	0,017
Kontrolní vzorek	0,15	15,230	101,5

### 5.2.3 ICP-MS pro stanovení těžkých kovů z vody

#### Chemikálie a činidla

- Voda<sup>32</sup>
- Kyselina dusičná<sup>33</sup> o koncentraci  $1,4 \text{ mg.l}^{-1}$
- Víceprvkový zásobní roztok standardu, který obsahuje.
  - koncentrace (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Fe)  $10 \text{ mg.l}^{-1}$
  - koncentrace (Mn)  $6 \text{ mg.l}^{-1}$

<sup>32</sup> Stupeň 1 podle ISO 3696:1987, k přípravě vzorku a k ředění

<sup>33</sup> Kyselina dusičná je dostupná jako  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,40 \text{ g.ml}^{-1}$  [ $w(\text{HNO}_3) = 650 \text{ g.kg}^{-1}$ ] a jako  $\rho(\text{HNO}_3) = 1,42 \text{ g.ml}^{-1}$  [ $w(\text{HNO}_3) = 690 \text{ g.kg}^{-1}$ ]. Obě jsou vhodné k použití v této metodě, pokud obsahují minimální koncentraci stanovených analytů.



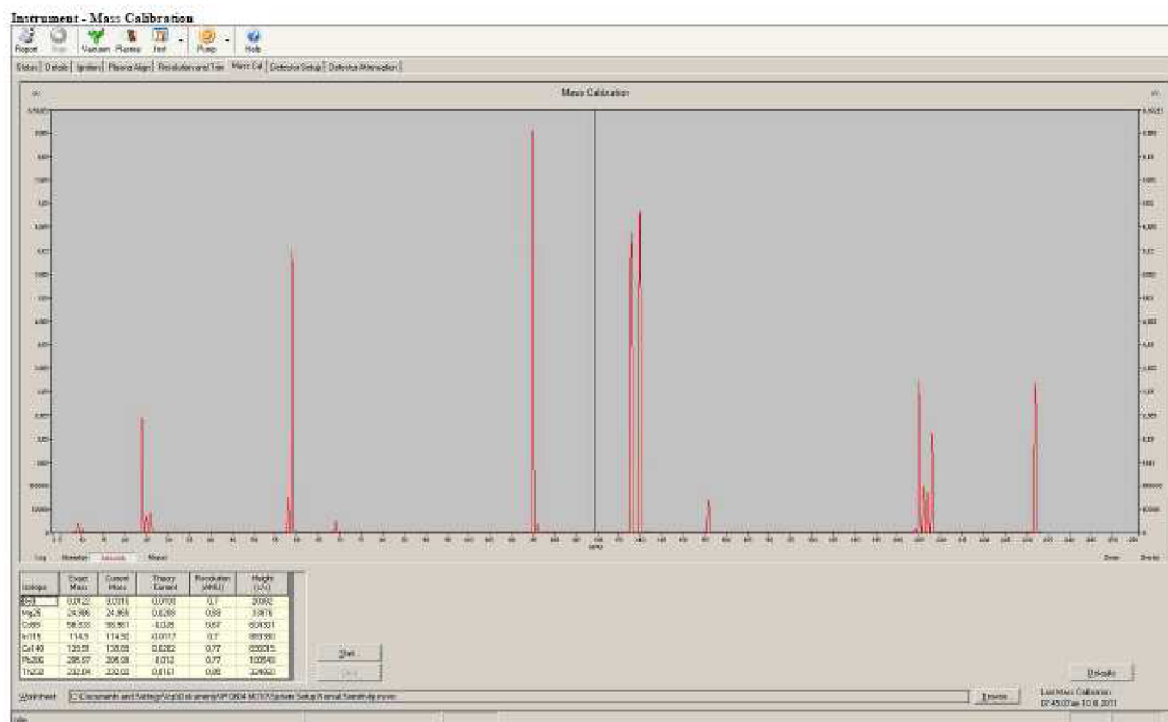
- Prvky, zásobní roztoky o koncentraci 1000 mg.l<sup>-1</sup> pro Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, a Fe - certifikovaný referenční materiál (dále jen CRM) Analytika, spol. s r.o. s certifikací Českého metrologického institutu.
- Zásobní optimalizační roztok o koncentraci 1 mg.l<sup>-1</sup> pro Ba, Be, Ce, Co, In, Mg, Pb, Tl, U
- Zásobní roztok kontrolního vzorku o koncentraci 100 mg.l<sup>-1</sup> pro Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, a Fe .

## Postup stanovení

- Vzorky se zfiltrovaly přes modrý filtrační papír s číslem 391.
- Víceprvkový zásobní kalibrační roztok standardu, do odměrné baňky na 1000 ml bylo odpipetováno po:
  - 10 ml (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Fe) ze zásobních roztoků.
  - 6 ml (Mn) ze zásobního roztoku.

Výsledná koncentrace (Cr, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb, Fe) 10 mg.l<sup>-1</sup> pro každý prvek a (Mn) 6 mg.l<sup>-1</sup>, bylo přidáno 10 ml kyseliny dusičné o koncentraci 1,4 mg.l<sup>-1</sup>. Objem byl doplněn po rysku vodou.
- Roztok kontrolního vzorku: do odměrné baňky na 100 ml se odpipetuje 500 µl ze zásobního roztoku kontrolního vzorku, vznikne koncentrace 20 ppb.
- Optimalizační roztok: do odměrné baňky na 100 ml se odpipetuje 500 µl ze zásobního optimalizačního roztoku, vznikne koncentrace 5 ppb.
- Hmotová kalibrace přístroje pomocí optimalizačního roztoku.

**VARIAN**

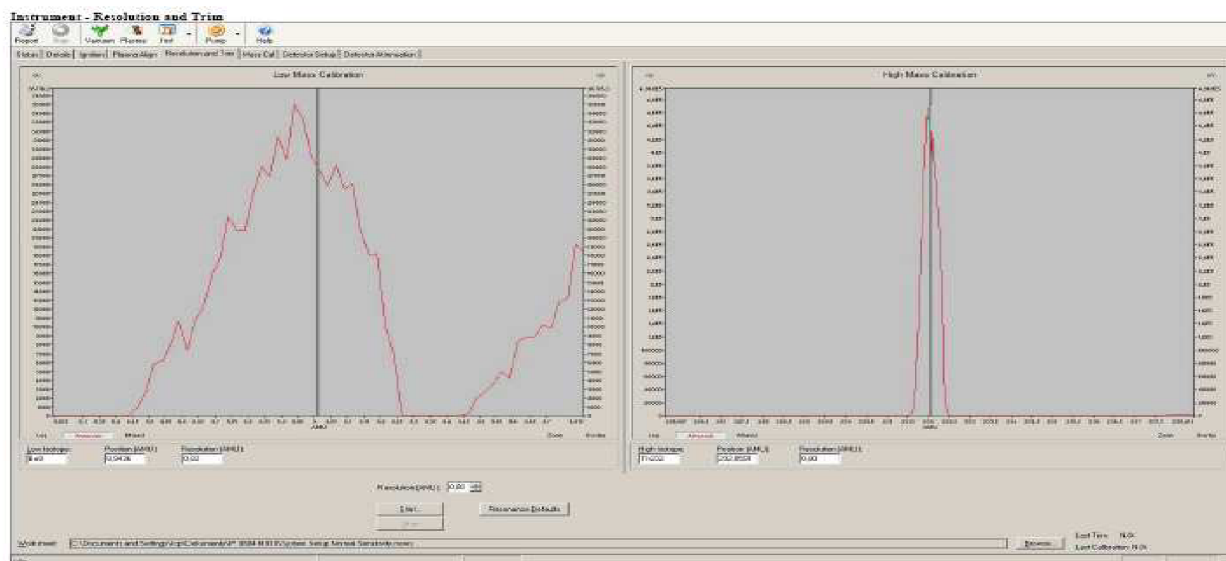


Obrázek 5-4: Hmotová kalibrace s detailem na prvky

**Tabulka 5-13: Detail Instrument - Mass Calibration**

Isotope	Exact Mass	Current Mass	Theory - Current	Resolution [AMU]	Height [c.s <sup>-1</sup> ]
<sup>9</sup> Be	9,0122	9,0315	-0,0193	0,7	20328
<sup>25</sup> Mn	24,986	24,965	0,0208	0,68	33876
<sup>59</sup> Co	58,933	58,961	-0,028	0,67	604301
<sup>115</sup> In	114,9	114,92	-0,0117	0,7	869380
<sup>140</sup> Ce	139,91	139,89	0,0202	0,77	696015
<sup>206</sup> Pb	205,97	205,99	-0,012	0,77	100549
<sup>232</sup> Th	232,04	232,02	0,0161	0,85	324860

**VARIAN**



**Obrázek 5-5: Rozlišení a TRIM - optimalizace, vlevo prvek <sup>9</sup>Be a vpravo <sup>232</sup>Th**

- f. Víceprvkové kalibrační roztoky: do odměrných baněk na 100 ml jsem odpipetoval 50, 100, 200, 500, 750, 1000 µl z víceprvkového zásobního kalibračního roztoku.

**Tabulka 5-14: Přehled koncentrací kalibračních roztoků**

Kalibrační body	Cr [ppb]	Fe [ppb]	Ni [ppb]	Cu [ppb]	Zn [ppb]	As [ppb]	Cd [ppb]	Pb [ppb]	Mn [ppb]
1	5	5	5	5	5	5	5	5	3
2	10	10	10	10	10	10	10	10	6
3	20	20	20	20	20	20	20	20	12
4	50	50	50	50	50	50	50	50	30
5	75	75	75	75	75	75	75	75	45
6	100	100	100	100	100	100	100	100	60

- g. Kalibrační roztok pro slepé stanovení, (Blank): 0,5 ml HNO<sub>3</sub> a doplní se po rysku vodou<sup>34</sup>  
 h. Nastavení ICP – MS

<sup>34</sup> stupeň 1 podle ISO 3696:1987, k přípravě vzorku a k ředění

**Tabulka 5-15: Nastavení iontové optiky ICP - MS**

	STUDENÉ PLAZMA Fe,Cr	NORMÁLNÍ PLAZMA Mn, Ni, Cu, Zn, As, Cd, Pb,
Plasma Flow	17,5	16,5
Auxiliary Flow	1,8	1,65
Sheath Gas	0,35	0,15
Nebulizer Flow	1	0,98
Sampling Depth	6	6
RF Power (kW)	0,9	1,4
Pump Rate (rpm)	10	4
First Extraction Lens	-7	-3
Second Extraction Lens	-160	-202
Third Extraction Lens	-205	-211
Corner Lens	-195	-188
Mirror Lens Left	25	28
Mirror Lens Right	17	17
Mirror Lens Bottom	35	30
Entrance Lens	-3	0
Fringe Bias	-2,5	-2,9
Entrance Plate	-36	-34
Pole bias	0	-0,5
Skimmer Gas Source	OFF	He
Sampler Gas Source	He	He
Skimmer Flow	20	10
Sampler Flow	100	100

**Tabulka 5-16: Nastavení času zdržení ICP-MS**

Prvek	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>56</sup> Fe	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>111</sup> Cd	<sup>206</sup> Pb	<sup>207</sup> Pb	<sup>208</sup> Pb
Čas zdržení [μs]	10000	12500	10000	5000	5000	12500	5000	10000	10000	10000	10000

- i. Nastavení času zdržení
- j. Proplach

**Tabulka 5-17: Nastavení proplachu ICP-MS**

Sample uptake		30 s
Rinse time		30 s
Cooling spraychamber		4 °C

## NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝPOČTY:

Vzorové měření ze 17. 1. 2011

**Tabulka 5-18: ICP-MS, impulsy za 1 sekundu [c.s<sup>-1</sup>]**

Sample Label	<sup>55</sup> Mn [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [c.s <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [c.s <sup>-1</sup> ]
KV 1	1101297,0	206216,9	489361,2	91214,3	84357,3	67900,4	380101,6	75249,0	133283,7
HAD - NAD	759528,9	50484,9	222779,6	18211,1	2433,3	276,0	94848,3	737,5	102829,3
HAD-POD 20 x	2191816,0								
HAD - POD		115539,4	226104,0	31362,2	2410,7	461,3	36595,0	490,2	69483,1
HVP - DR		149154,3	216293,5	68054,2	15667,7	909,4	31675,5	496,1	93890,3
HVP-DR 100 x	627071,5								
BLANK	5969,0	1486,6	6216,8	2690,1	105,2	12,0	4622,3	554,7	3015,1

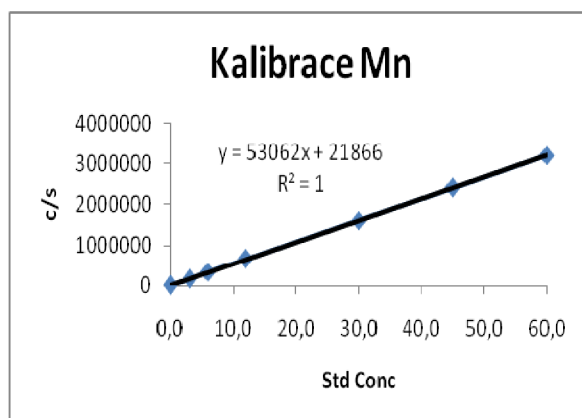
**Tabulka 5-19: Hodnoty naměřené [ppb]**

Sample Label	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	20,45	20,16	20,38	20,95	20,31	19,98	20,82	19,97	20,78
HAD - NAD	14,04	4,743	9,037	3,570	<1	<0,2	4,854	<1	15,91
HAD-POD 20 x	41,05								
HAD - POD		11,18	9,178	6,587	<1	<0,2	1,593	<1	10,57
HVP - DR		14,51	8,761	15,01	3,745	0,263	1,317	<1	14,48
HVP DR 100 x	11,56								
BLANK	-0,097	-0,106	-0,179	0,013	-0,008	-0,001	-0,197	0,065	-0,073

Kalibrační grafy

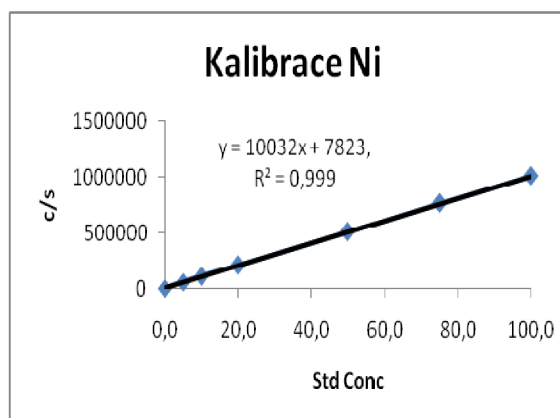
Vzorové grafy ze 17. 1. 2011

Blank Equivalent Concentracion: 0,2087 ppb



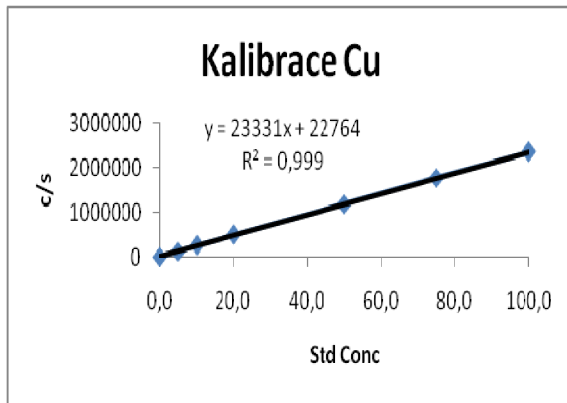
Correlation Coefficient: 0,999977

Blank Equivalent Concentracion: 0,2535 ppb



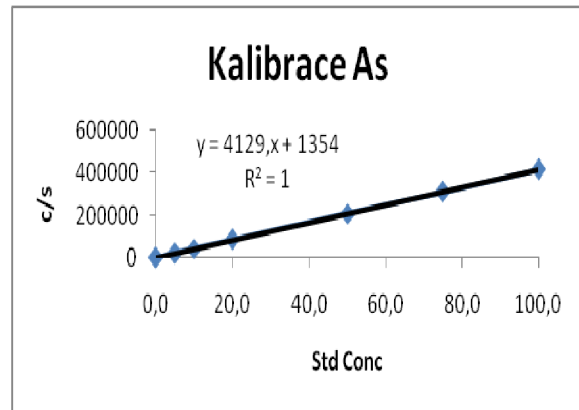
Correlation Coefficient: 0,999961

Blank Equivalent Concentracion: 0,4430 ppb



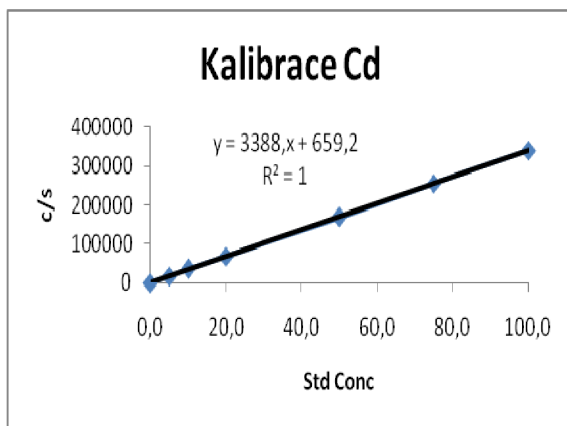
Correlation Coefficient: 0,999943

Blank Equivalent Concentracion: 0,0335 ppb



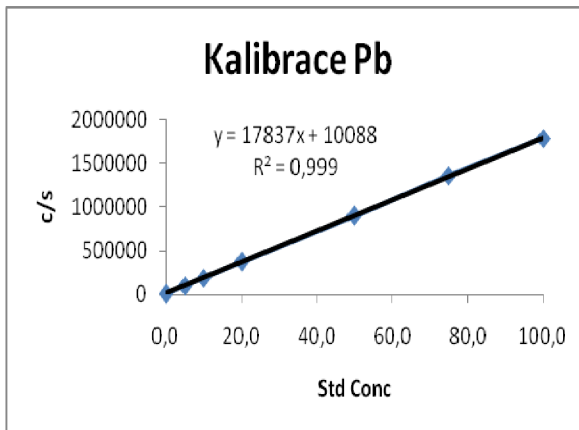
Correlation Coefficient: 0,999979

Blank Equivalent Concentracion: 0,0043 ppb



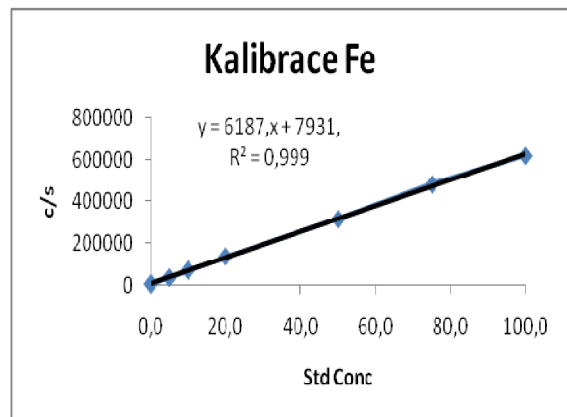
Correlation Coefficient: 0,999979

Blank Equivalent Concentracion: 0,4560 ppb



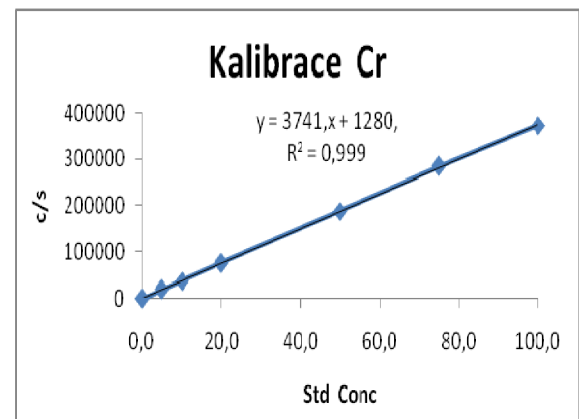
Correlation Coefficient: 0,999960

Blank Equivalent Concentracion: 0,5552 ppb



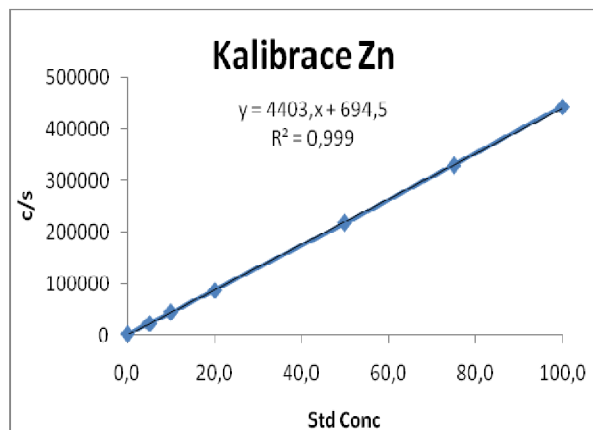
Correlation Coefficient: 0,999533

Blank Equivalent Concentracion: 0,0826 ppb



Correlation Coefficient: 0,999919

Blank Equivalent Concentration: 0,6042 ppb



Correlation Coefficient: 0,9999

Obrázek 5-6: Kalibrační grafy

Kontrolní vzorek, který je měřen při každém stanovení, musí být v povolené toleranci horních a dolních regulačních mezí (dále jen HRM, DRM) a horních a dolních výstražných mezí (HVM, DVM) podle Shewhartova diagramu včetně kontroly pravidel.

Tabulka 5-20: Regulační meze KV pro stanovení těžkých kovů

Prvek	HRM	DRM	HVM	DVM
<sup>55</sup> Mn	23,0965	17,8519	22,2224	18,726
<sup>60</sup> Ni	24,6005	16,8913	23,3156	18,1761
<sup>63</sup> Cu	25,7299	14,9082	23,9263	16,7119
<sup>66</sup> Zn	28,9827	13,3664	26,38	15,9692
<sup>75</sup> As	26,7134	15,0827	24,775	17,0212
<sup>111</sup> Cd	25,9839	13,7782	23,9496	15,8125
<sup>208</sup> Pb	26,5105	15,0605	24,6021	16,9688
<sup>52</sup> Cr	29,7311	14,9962	27,2753	16,7119
<sup>56</sup> Fe	24,608	17,6971	22,2224	18,726

### Tabulky měření

Naměřené hodnoty KV vyhovují regulačním mezím.

Tabulka 5-21: Série naměřených hodnot, dle data odběru vzorku.

17. 1. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	20,45	20,16	20,38	20,95	20,31	19,98	20,82	19,97	20,78
HAD - NAD	14,04	4,743	9,037	3,570	<1	<0,2	4,854	<1	15,91
HAD - POD	820,00	11,18	9,178	6,587	<1	<0,2	1,593	<1	10,57
HVP - DR	1156,00	14,51	8,761	15,01	3,745	0,263	1,317	<1	14,48
BLANK	-0,097	-0,106	-0,179	0,013	-0,008	-0,001	-0,197	0,065	-0,073

1. 2. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	20,96	23,85	22,19	23,85	17,76	16,18	23,71	22,61	19,68
HAD - NAD	16,30	4,990	8,980	2,870	<1	<0,2	<1	<1	12,30
HAD - POD	539	12,10	8,450	<0,2	<1	<0,2	2,870	<1	98,30
HVP - DR	1070	18,90	11,10	<0,2	<1	0,320	1,540	<1	140,0
BLANK	-0,106	-0,080	-0,097	-0,093	-0,097	0,094	0,088	-0,097	-0,094

14. 2. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	20,19	18,34	17,55	18,77	24,55	23,55	22,71	19,37	22,73
HAD - NAD	39,10	7,560	4,760	3,980	<1	<0,2	<1	<1	20,60
HAD - POD	523,0	12,60	4,230	5,780	<1	<0,2	<1	<1	80,60
HVP - DR	913	16,70	8,98	11,2	<1	0,23	<1	<1	98,1
BLANK	-0,096	0,013	-0,001	-0,106	-0,097	0,012	0,054	-0,017	0,099

1. 3. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	19,13	24,65	22,49	21,00	22,63	17,37	18,55	23,52	21,75
HAD - NAD	13,3	5,12	6,56	2,12	<1	<0,2	2,65	<1	24,12
HAD - POD	492	9,98	4,67	<0,2	<1	<0,2	<1	<1	110
HVP - DR	950,0	14,70	9,80	<0,2	<1	<0,2	<1	<1	70,50
BLANK	-0,179	-0,080	0,088	-0,001	0,099	0,012	-0,106	-0,179	0,134

11. 3. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	20,16	21,00	20,12	20,50	21,58	21,14	20,60	26,37	20,87
HAD - NAD	16,9	6,18	5,98	2,45	<1	<0,2	1,11	<1	15,9
HAD - POD	114	8,76	5,49	2,13	<1	<0,2	1,12	<1	127
HVP - DR	1034	12,1	10,3	4,98	2,72	<0,2	<1	<1	58,2
BLANK	0,015	0,094	0,088	0,056	0,054	0,026	-0,034	-0,189	0,015

21. 3. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	20,98	20,55	20,10	20,78	21,28	21,26	20,54	20,05	20,70
HAD - NAD	27,90	6,530	5,530	2,560	<1	<0,2	<1	<1	32,50
HAD - POD	215,0	10,900	5,110	5,080	<1	<0,2	<1	<1	114,0
HVP - DR	910	21,1	6,08	14,3	<1	0,36	<1	<1	193
BLANK	0,015	0,024	0,084	0,095	0,057	0,003	0,005	0,134	0,000

4. 4. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
KV 1	21,23	19,42	18,95	21,19	22,42	21,12	22,16	24,05	19,27
HAD - NAD	11,8	4,1	6,32	4,64	<1	<0,2	<1	<1	112
HAD - POD	529	11,1	7,38	5,39	<1	<0,2	<1	<1	180
HVP - DR	1198	16,3	8,2	14,3	<1	<0,2	<1	<1	201
BLANK	-0,016	0,030	0,062	-0,095	-0,071	0,015	-0,097	0,019	0,023

Tabulka 5-22: Hodnoty koncentrací sledovaných prvků v profilu HVP - DR

HVP- DR	Prvek [ppb]								
Datum	<sup>55</sup> Mn	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>111</sup> Cd	<sup>208</sup> Pb	<sup>52</sup> Cr	<sup>56</sup> Fe
17. 1. 2011	1156	14,51	8,76	15,01	3,75	0,26	1,32	<1	14,48
1. 2. 2011	1070	18,90	11,1	<0,2	<1	0,32	1,54	<1	140
14. 2. 2011	913	16,70	8,98	11,2	<1	0,23	<1	<1	98,1
1. 3. 2011	950	14,70	9,80	<0,2	<1	<0,2	<1	<1	70,50
11. 3. 2011	1034	12,1	10,3	4,98	2,72	<0,2	<1	<1	58,2
21. 3. 2011	910	21,1	6,08	14,3	<1	0,36	<1	<1	193
4. 4. 2011	1198	16,3	8,2	14,3	<1	<0,2	<1	<1	201

Tabulka 5-23: Hodnoty koncentrací sledovaných prvků v profilu HAD - NAD

HAD - NAD	Prvek [ppb]								
Datum	<sup>55</sup> Mn	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>111</sup> Cd	<sup>208</sup> Pb	<sup>52</sup> Cr	<sup>56</sup> Fe
17. 1. 2011	14,04	4,74	9,04	3,57	<1	<0,2	4,85	<1	15,91
1. 2. 2011	16,3	4,99	8,98	2,87	<1	<0,2	<1	<1	12,3
14. 2. 2011	39,1	7,56	4,76	3,98	<1	<0,2	<1	<1	20,6
1. 3. 2011	13,3	5,12	6,56	2,12	<1	<0,2	2,65	<1	24,12
11. 3. 2011	16,9	6,18	5,98	2,45	<1	<0,2	1,11	<1	15,9
21. 3. 2011	27,9	6,53	5,53	2,56	<1	<0,2	<1	<1	32,5
4. 4. 2011	11,8	4,1	6,32	4,64	<1	<0,2	<1	<1	112

Hodnoty HAD – POD (Kapitola 6.1)

### 5.3 Popis měření a stanovení koncentrací kontaminantů v sedimentech po rozkladu

Vzorky sedimentů byly rozloženy za použití kyselin dusičné a chlorovodíkové v mikrovlnné peci. Sledované kontaminanty (prvky) byly takto převedeny do roztoku a analyzovány stejnými metodami jako při analýzách vzorků vod. Stanovené množství sledovaného prvku bylo potom přepočteno na jeho obsah v sušině vzorku.



## Chemikálie

- Demineralizovaná voda<sup>35</sup>,
- Kyselina chlorovodíková – HCl, konc. p.a.
- Kyselina dusičná – HNO<sub>3</sub>, konc. p. a.

## Postup zkoušky

- Vzorky byly filtrovány přes modrý filtr, (Obrázek 5-7).
- Vzorky byly rozloženy na fotografické misky, kde prosychaly za pokojové teploty po dobu 2 dnů.
- Vzorky byly převedeny do PE nádob se širokým hrdlem.
- Vzorky byly zhomogenizovány na 3D přístroji Turbula, (Obrázek 5-8).



Obrázek 5-7: Filtrace přes Büchnerovy baňky



Obrázek 5-8: Turbula, foto Vlastimil Kurfürst

- Dále byly naváženy do rozkladných nádobek vzorky na analytických vahách.

Tabulka 5-24: Navážky

Místo	Datum	Navážka [g]
HAD-NAD	1. 2. 2011	8,8969
HAD-NAD	1. 3. 2011	8,8766
HAD-NAD	4. 4. 2011	8,7369
HAD-POD	1. 2. 2011	8,7245
HAD-POD	1. 3. 2011	10,1613
HAD-POD	4. 4. 2011	8,6743

- Do nádoby bylo postupně pipetováno 10 ml koncentrace. HNO<sub>3</sub>, 5 ml demineralizované vody a 1 ml konc. HCl.
- Na nádobku bylo nasazeno víčko, poté byla vložena do ochranného pláště a upevněna do držáku.
- Šroub na držáku bylo nutné utáhnout momentovým klíčem „na první cvaknutí“.
- Do bezpečnostního uzávěru víčka byla vložena membránka a uzávěr byl rukou dotáhnut.
- Takto připravená nádobka byla nasazena do karuselu a karusel vložen do mikrovlnné pece.
- Na kontrolní nádobku byla nasazeno čidlo tlaku a čidlo teploty.
- Bylo nutné vybrat správný program a spustit mineralizační proces.

<sup>35</sup> Voda, vyčištěná demineralizací o vodivosti maximálně 0,2 μS.cm<sup>-1</sup>.

- (1) Teplotní rampa ke 130 °C po dobu 10 min.
- (2) Zdržení po dobu 10 min.
- (3) Teplotní rampa ke 150 °C po dobu 5 min.
- (4) Zdržení po dobu 10 min.
- (5) Chladnutí



a)



b)



c)



d)

**Obrázky 5-9: Mikrovlnný systém pro tlakový rozklad CEM MARS, foto Vlastimil Kurfürst**

- m) Rozkladné nádoby byly po vychladnutí vyjmuty z držáku.
- n) Obsah nádobek včetně oplachu krycího víčka byl analyticky převeden do 100 ml odměrných baněk.
- o) Dále byly vzorky přefiltrovány přes modrý filtr pro odstranění nerozpuštěného zbytku, tím byla ukončena příprava laboratorních vzorků.
- p) Dále jsem u pevných vzorků stanovil sušinu při 105 °C na elektromechanických vahách se sušící jednotkou Sartorius MA30.

**Tabulka 5-25: Sušina při 105 °C**

Místo	Datum	Sušina [%]
HAD - NAD	1. 2. 2011	97,07
HAD - NAD	1. 3. 2011	98,08
HAD - NAD	4. 4. 2011	71,23
HAD - POD	1. 2. 2011	99,94
HAD - POD	1. 3. 2011	98,37
HAD - POD	4. 4. 2011	91,78

**Tabulka 5-26: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočítání na suchý stav**

Místo	Datum	Sušina suš [%]	Navážka mv [g]	Navážka v suchém stavu ms [g]	Baňka [ml]
HAD - NAD	1. 2. 2011	97,07	8,8969	8,6363	100
HAD - NAD	1. 3. 2011	98,08	8,8766	8,7065	100
HAD - NAD	4. 4. 2011	71,23	8,7369	6,2234	100
HAD - POD	1. 2. 2011	99,94	8,7245	8,7189	100
HAD - POD	1. 3. 2011	98,37	10,1613	9,9958	100
HAD - POD	4. 4. 2011	91,78	8,6743	7,9614	100

### Výpočet navážky

$$m_s = m_v \times \frac{\text{suš}}{100} \quad [\text{g}]$$

$m_s$	navážka v suchém stavu [g]
$m_v$	navážka [g]
suš	sušina [%]

### 5.3.1 Radioanalytické stanovení objemové aktivity $^{226}\text{Ra}$ ze sedimentů po rozkladu

Po rozkladu je postup shodný jako u stanovení  $^{226}\text{Ra}$  z vody. Radioanalytické stanovení objemové aktivity  $^{226}\text{Ra}$  z vody (Kapitola 5.2.1) [46].

#### NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝPOČTY:

**Tabulka 5-27: Stanovení aktivity  $^{226}\text{Ra}$  po rozkladu vzorové měření 1. 2. 2011**

Místo odběru vzorku	Vzato do práce [l]	$A^{226}\text{Ra}$ [Bq.l <sup>-1</sup> ]	$\eta$	NVA [Bq.l <sup>-1</sup> ]	NDA [Bq.l <sup>-1</sup> ]	$K(t)$	$N_v$ [imp]	$N_p$ [imp]	$t_v$ [s]	$t_p$ [s]	$t_{start}$
HAD-NAD	0,04	6,825	0,769	0,207	0,502	1,524	330	0,010	1000	1000	06:32
HAD-POD	0,04	12,098	0,769	0,207	0,502	1,507	571	0,010	1000	1000	06:49
KV-1,761 [Bq.l <sup>-1</sup> ]	0,001	1,914	0,769	0,393	0,954	1,490	1074	0,010	1000	1000	07:07

### Výpočet aktivity

$$x = c \times \frac{V_b}{m_s} \quad [\text{Bq.kg}^{-1}]$$

$x$	výsledek aktivity $^{226}\text{Ra}$ [Bq.kg <sup>-1</sup> ]
$m_s$	suchá navážka [kg]
$V_b$	objem baňky (objem vzorku po rozkladu) [l]
$c$	aktivita [Bq.l <sup>-1</sup> ]

**Tabulka 5-28: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočet na suchý stav**

Místo	Datum	Sušina suš [%]	Navážka $m_v$ [g]	Navážka v suchém stavu $m_s$ [g]	Objem vzorku po rozkladu [ml]
HAD - NAD	1. 2. 2011	97,07	8,8969	8,6363	100
HAD - NAD	1. 3. 2011	98,08	8,8766	8,7065	100
HAD - NAD	4. 4. 2011	71,23	8,7369	6,2234	100
HAD - POD	1. 2. 2011	99,94	8,7245	8,7189	100
HAD-POD	1. 3. 2011	98,37	10,1613	9,9958	100
HAD-POD	4. 4. 2011	91,78	8,6743	7,9614	100

**Tabulky 5-29: Stanovení  $^{226}\text{Ra}$  po rozkladu**

1. 2. 2011

Místo	(c) Aktivita $^{226}\text{Ra}$ [Bq.l <sup>-1</sup> ]	(x)Aktivita[Bq.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	6,825	79,03
HAD - POD	12,098	138,76

1. 3. 2011

Místo	(c) Aktivita[Bq.l <sup>-1</sup> ]	(x)Aktivita[Bq.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	7,13	81,89
HAD - POD	16,464	164,71

4. 4. 2011

Místo	(c) Aktivita[Bq.l <sup>-1</sup> ]	(x)Aktivita[Bq.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	31,284	502,68
HAD - POD	16,72	210,01

### 5.3.2 Fotometrické stanovení koncentrace uranu v sedimentu po rozkladu

Fotometrické stanovení uranu z vody (Kapitola 5.2.2) [45].

#### NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝPOČTY:

##### Výpočet koncentrace

$$x = \frac{c \times V_b}{V \times m_s} \quad [\text{mg.kg}^{-1}]$$

- x      výsledek [mg.kg<sup>-1</sup>]
- V      objem vzorku vzatého do práce[l]
- $m_s$     navážka v suchém stavu [kg]
- $V_b$     objem baňky (objem vzorku po rozkladu) [l]
- c      naměřená hmotnost uranu ve vzorku o objemu V [mg]

**Tabulka 5-30: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočet na suchý stav**

Místo	Datum	Sušina suš [%]	Navážka m <sub>v</sub> [g]	Navážka v suchém stavu m <sub>s</sub> [g]	Objem vzorku po rozkladu [ml]
HAD - NAD	1. 2. 2011	97,07	8,8969	8,6363	100
HAD - NAD	1. 3. 2011	98,08	8,8766	8,7065	100
HAD - NAD	4. 4. 2011	71,23	8,7369	6,2234	100
HAD - POD	1. 2. 2011	99,94	8,7245	8,7189	100
HAD - POD	1. 3. 2011	98,37	10,1613	9,9958	100
HAD - POD	4. 4. 2011	91,78	8,6743	7,9614	100

**Tabulky 5-31: Stanovení U po rozkladu**

1. 2. 2011

Místo	(V) Objem vzorku [ml]	(c) Obsah U [μg]	(x) Koncentrace U [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD- NAD	25	19,407	8,989
HAD - POD	25	29,791	13,667

3. 1. 2011

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U [μg]	(x) Koncentrace U [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD- NAD	25	33,274	15,287
HAD - POD	25	28,505	11,407

4. 4. 2011

Místo	Objem vzorku [ml]	Obsah U [μg]	(x) Koncentrace U [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD- NAD	5	23,193	74,535
HAD - POD	25	18,301	9,195

### 5.3.3 Stanovení těžkých kovů ze sedimentů po rozkladu

Bylo použito stejného postupu jako u metody ICP-MS pro stanovení těžkých kovů z vody (Kapitola 5.2.3) [35].

### NAMĚŘENÉ HODNOTY A VÝPOČTY:

**Tabulky 5-32: Série naměřených hodnot koncentrací těžkých kovů**

1. 2. 2011      Hodnota      c

Místo	<sup>55</sup> Mn. [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
HAD - NAD	43633,00	2212,931	1257,830	3679,305	365,859	16,466	426,528	2965,816	1106518
HAD - POD	126581,00	2530,30	1937,83	3264,08	365,07	22,33	466,17	2367,50	900921,00

1. 3. 2011      Hodnota      c

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
HAD - NAD	29755,00	2204,262	1164,968	3522,290	338,714	15,150	468,674	3164,286	992347,00
HAD - POD	109359,00	2346,59	1961,96	3976,36	406,14	23,03	535,02	2343,28	1001611,00

4. 4. 2011      Hodnota      c

Místo	<sup>55</sup> Mn [ppb]	<sup>60</sup> Ni [ppb]	<sup>63</sup> Cu [ppb]	<sup>66</sup> Zn [ppb]	<sup>75</sup> As [ppb]	<sup>111</sup> Cd [ppb]	<sup>208</sup> Pb [ppb]	<sup>52</sup> Cr [ppb]	<sup>56</sup> Fe [ppb]
HAD - NAD	32712,00	3771,658	2240,448	7145,638	808,361	42,071	1199,936	5351,083	2055690,00
HAD - POD	237978,0	4124,11	2021,52	4499,79	507,32	31,06	658,31	3968,86	1476537,00

### Výpočet

$$x = c \times \frac{V_b}{m_s} \quad [\text{mg.kg}^{-1}]$$

- x                      koncentrace iontů v sušině vzorku [mg.kg<sup>-1</sup>]  
m<sub>s</sub>                    navážka v suchém stavu [kg]  
V<sub>b</sub>                    objem vzorku po rozkladu[l]  
c                        koncentrace iontu těžkého kovu v rozloženém vzorku [mg.l<sup>-1</sup>]

**Tabulka 5-33: Navážka rozkládaného vzorku a její přepočet na suchý stav**

Popis	Datum	Sušina suš [%]	Navážka m <sub>v</sub> [g]	Navážka v suchém stavu m <sub>s</sub> [g]	Objem vzorku po rozkladu [ml]
HAD-NAD	1. 2. 2011	97,07	8,8969	8,6363	100
HAD-NAD	1. 3. 2011	98,08	8,8766	8,7065	100
HAD-NAD	4. 4. 2011	71,23	8,7369	6,2234	100
HAD-POD	1. 2. 2011	99,94	8,7245	8,7189	100
HAD-POD	1. 3. 2011	98,37	10,1613	9,9958	100
HAD-POD	4. 4. 2011	91,78	8,6743	7,9614	100

**Tabulky 5-34: Série výsledků koncentrací iontů těžkých kovů ze sedimentů**

1. 2. 2011      Výsledek      x

Místo	<sup>55</sup> Mn. [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	505,23	25,62	14,56	42,60	4,24	0,19	4,94	34,34	12812,37
HAD - POD	1451,81	29,02	22,23	37,44	4,19	0,26	5,35	27,15	10333,02

1. 3. 2011      Výsledek      x

Místo	<sup>55</sup> Mn. [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	341,76	25,32	13,38	40,46	3,89	0,17	5,38	36,34	11397,79
HAD - POD	1094,05	23,48	19,63	39,78	4,06	0,23	5,35	23,44	10020,34

4. 4. 2011      Výsledek      x

Místo	<sup>55</sup> Mn. [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	525,63	60,60	36,00	114,82	12,99	0,68	19,28	85,98	33031,84
HAD - POD	2989,16	51,80	25,39	56,52	6,37	0,39	8,27	49,85	18546,28

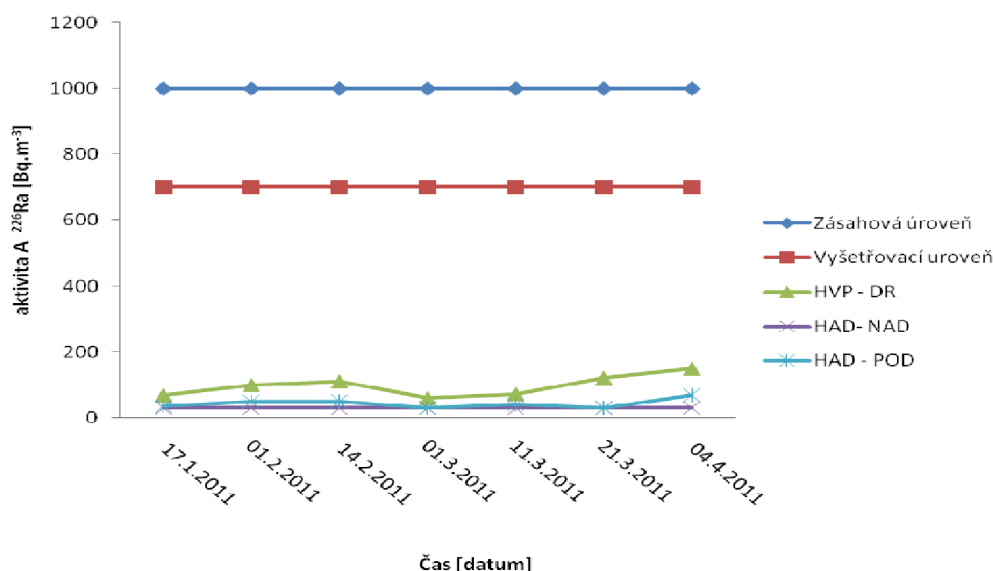
## 6 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 6.1 Vyhodnocení přítomnosti radionuklidů a těžkých kovů ve vodách

#### 6.1.1 Radium

Tabulka 6-1: Aktivita  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorcích vod

Místo	Datum 17.1.2011	Datum 1.2.2011	Datum 14.2.2011	Datum 1.3.2011	Datum 11.3.2011	Datum 21.3.2011	Datum 4.4.2011
	aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]	aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]	aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]	aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]	Aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]	aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]	aktivita A $^{226}\text{Ra}$ [Bq.m <sup>-3</sup> ]
HVP - DR	69	100	110	60	72	121	150
HAD - NAD	<30	<30	<30	<30	<30	<30	<30
HAD - POD	36	50	50	<30	40	30,1	70
Kontr. vzorek	1911	1870	1902	2029	1908	1806	2011



Obrázek 6-1: Porovnání aktivity  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorcích vod

Hodnoty aktivity  $^{226}\text{Ra}$  v důlní vodě HVP - DR, nedosahují vyšetřovací referenční úrovně  $^{226}\text{Ra}$  700 Bq.m<sup>-3</sup>. Z porovnání hodnot aktivit  $^{226}\text{Ra}$  ve vzorcích HAD - NAD a HAD - POD uvedených v (Tabulka 6-1) je zřejmé, že ovlivnění povrchových vod toku Hadůvka vypouštěnými důlními vodami je nepatrné.

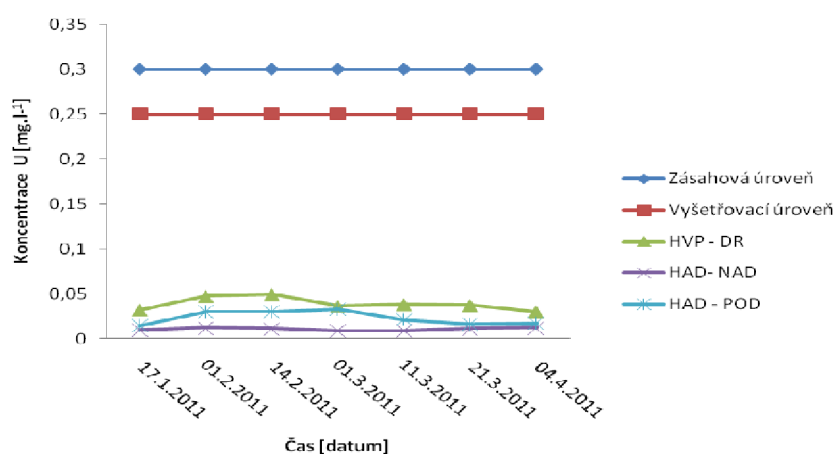
Nejvyšší aktivita  $^{226}\text{Ra}$  ve vypouštěné důlní vodě byla naměřena ve vzorku HVP - DR ze dne 4. 4. 2011. Její hodnota byla 150 Bq.m<sup>-3</sup>. Ani tato hodnota nedosahuje limitu povoleného znečištění povrchových vod 300 Bq.m<sup>-3</sup> (300 mBq.l<sup>-1</sup>) dle NV č. 61/2003Sb.<sup>36</sup> ve znění pozdějších předpisů.

<sup>36</sup> 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, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb., 23/2011 Sb.

## 6.1.2 Uran

Tabulka 6-2: Koncentrace U ve vzorcích vod

Místo	datum 17.1.2011	datum 1.2.2011	datum 14.2.2011	datum 1.3.2011	datum 11.3.2011	datum 21.3.2011	datum 4.4.2011
	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]	Koncentrace U [mg.l <sup>-1</sup> ]
HVP - DR	0,032	0,047	0,049	0,036	0,038	0,037	0,030
HAD - NAD	0,010	0,012	0,011	0,009	0,009	0,011	0,012
HAD - POD	0,014	0,030	0,030	0,033	0,021	0,016	0,017
Kontrolní vzorek	98,666	98,766	100,666	100	99,3	101,5	101,5



Obrázek 6-2: Porovnání koncentrace U ve vzorcích vod

Hodnoty koncentrací uranu ve vzorcích vod HVP – DR zdaleka nedosahují vyšetřovací referenční úrovně uranu 0,25 mg.l<sup>-1</sup> platné pro vypouštěnou vodu, pro kterou je tento limit stanoven (Obrázek 6-2), dle vyhlášky SUJB<sup>37</sup>.

Z porovnání hodnot koncentrací U ve vzorcích HAD - NAD a HAD - POD uvedených v Tabulka 6-2 je zřejmé, že ovlivnění povrchových vod toku Hadůvka vypouštěnými důlními vodami je nepatrné.

Nejvyšší koncentrace U ve vypouštěné důlní vodě byla naměřena ve vzorku HVP - DR ze dne 14. 2. 2011 s hodnotou 0,049 mg.l<sup>-1</sup>. Tato hodnota nedosahuje povoleného znečištění vody 0,050 mg.l<sup>-1</sup>, dle NV č. 61/2003Sb.<sup>38</sup> ve znění pozdějších předpisů. Příloha č.1 - Emisní standardy ukazatelů přípustného znečištění odpadních vod, kde přípustná hodnota U je stanovena z hlediska chemické toxicity.

<sup>37</sup> Vyhláška č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně

<sup>38</sup> 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, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb., 23/2011 Sb.



### 6.1.3 Těžké kovy

Tabulka 6-3: Hodnoty koncentrací sledovaných prvků v profilu HAD - POD

HAD - POD	Prvek [ppb]								
Datum	<sup>55</sup> Mn	<sup>60</sup> Ni	<sup>63</sup> Cu	<sup>66</sup> Zn	<sup>75</sup> As	<sup>111</sup> Cd	<sup>208</sup> Pb	<sup>52</sup> Cr	<sup>56</sup> Fe
17. 1. 2011	820	11,18	9,18	6,59	<1	<0,2	1,59	<1	10,57
1. 2. 2011	539	12,1	8,45	<0,2	<1	<0,2	2,87	<1	98,3
14. 2. 2011	523	12,6	4,23	5,78	<1	<0,2	<1	<1	80,6
1. 3. 2011	492	9,98	4,67	<0,2	<1	<0,2	<1	<1	110
11. 3. 2011	114	8,76	5,49	2,13	<1	<0,2	1,12	<1	127
21. 3. 2011	215	10,9	5,11	5,08	<1	<0,2	<1	<1	114
4. 4. 2011	529	11,1	7,38	5,39	<1	<0,2	<1	<1	180

**Imisní standardy**<sup>39</sup> ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod dle přílohy č. 3 k nařízení vlády č. 61/2003 Sb.<sup>40</sup> ve znění pozdějších předpisů [25].

Tabulka 6-4: Imisní standardy-ukazatele a hodnoty přípustného znečištění povrchových vod

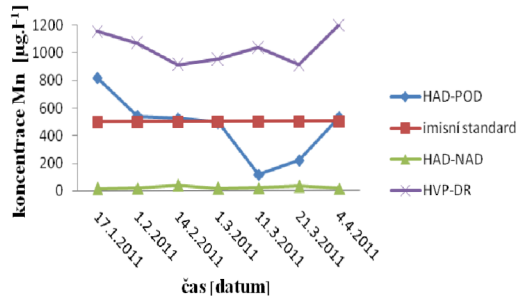
P. č.	Ukazatel	Symbol	Jednotka	Hodnoty
22	mangan celkový	Mn	mg.l <sup>-1</sup>	0,5
92	nikl	Ni	μg.l <sup>-1</sup>	50
88	měď	Cu	μg.l <sup>-1</sup>	30
124	zinek	Zn	μg.l <sup>-1</sup>	200
45	arsen	As	μg.l <sup>-1</sup>	20
82	kadmium	Cd	μg.l <sup>-1</sup>	1
96	olovo	Pb	μg.l <sup>-1</sup>	15
78	chrom	Cr	μg.l <sup>-1</sup>	50
23	železo celkové	Fe	mg.l <sup>-1</sup>	2

Porovnáním stanovených hodnot koncentrací jednotlivých sledovaných prvků ve vzorcích profilu HAD - POD (Tabulka 6-3) s ukazateli přípustného znečištění povrchových vod (Tabulka 6-4) je možné konstatovat, že vypouštěnými důlními vodami nedochází, s výjimkou manganu, k ovlivnění povrchových vod Hadůvky v takovém rozsahu, že by byly překračovány ukazatele přípustného znečištění.

<sup>39</sup> Imisní standardy vyjadřují přípustné znečištění povrchových vod při průtoku Q 355, popřípadě při minimálním zaručeném průtoku vody v toku, nebo hodnotu, která je dodržena, nebude-li roční počet vzorků nevyhovujících tomuto standardu větší než 5%.

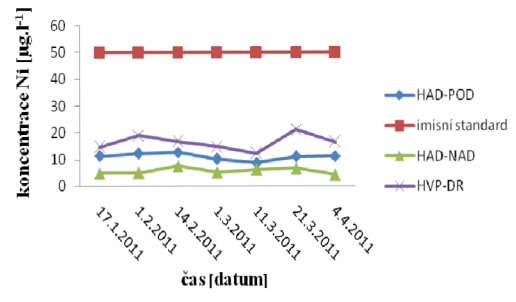
<sup>40</sup> Nařízení vlády č.61/2003 Sb. o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb., 23/2011 Sb.

**Průběh koncentrace  $^{55}\text{Mn}$ , porovnáno s imisním standardem**



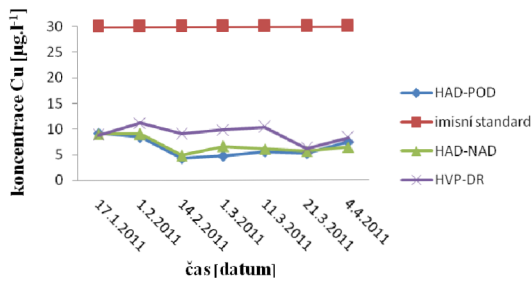
a)

**Průběh koncentrace  $^{60}\text{Ni}$ , porovnáno s imisním standardem**



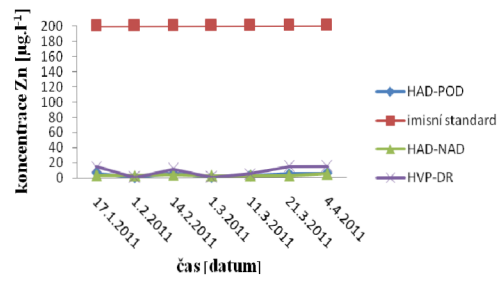
b)

**Průběh koncentrace  $^{63}\text{Cu}$ , porovnáno s imisním standardem**



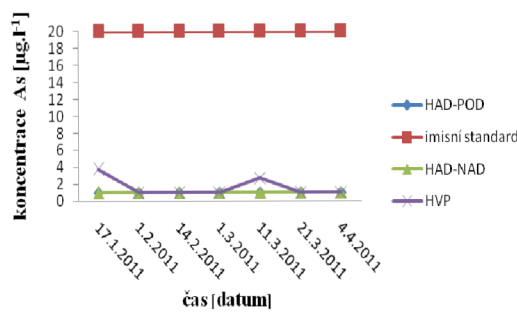
c)

**Průběh koncentrace  $^{66}\text{Zn}$ , porovnáno s imisním standardem**



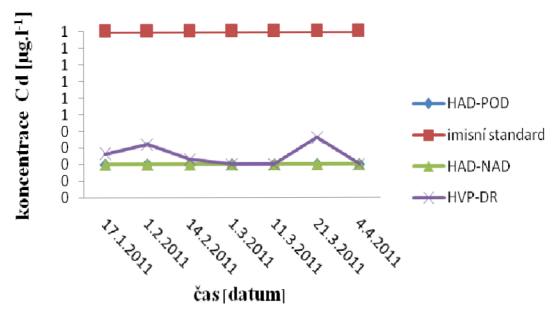
d)

**Průběh koncentrace  $^{75}\text{As}$ , porovnáno s imisním standardem**



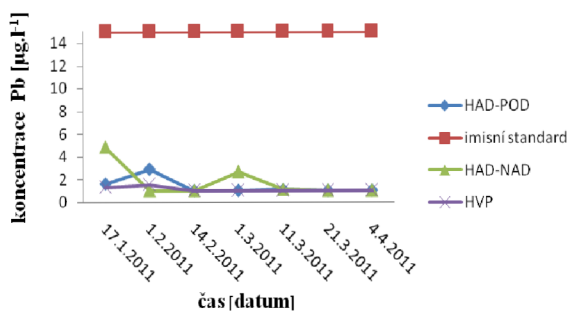
e)

**Průběh koncentrace  $^{111}\text{Cd}$  porovnáno s imisním standardem**



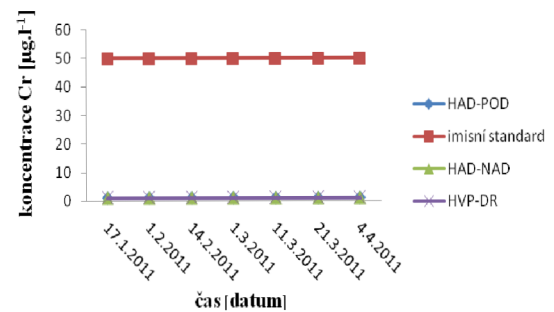
f)

**Průběh koncentrace  $^{208}\text{Pb}$ , porovnáno s imisním standardem**



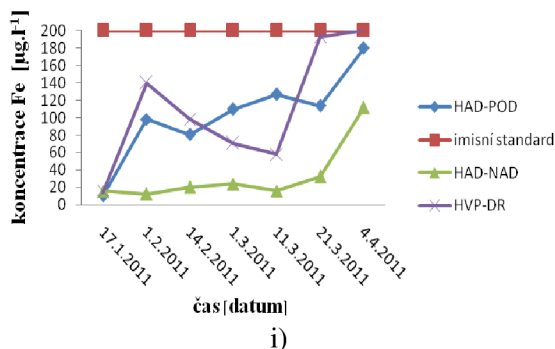
g)

**Průběh koncentrace  $^{52}\text{Cr}$ , porovnáno s imisním standardem**



h)

**Průběh koncentrace  $^{56}\text{Fe}$ , porovnáno s imisním standardem**



**Obrázky 6-3 Porovnání koncentrací sledovaných prvků jednotlivých vzorcích s imisními standardy**

Vyšší hodnoty koncentrací manganu v profilu HAD - POD (Obrázky 6-3 a)) souvisejí s vypouštěnými důlními vodami. Naměřené hodnoty v několika případech překročily hodnotu přípustného znečištění stanovenou v nařízení vlády č.61/2003 Sb. Překročení nejsou příliš vysoká, pohybují se na hraně povoleného limitu  $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$  a jsou závislá především na průtoku vod v Hadůvce. Koncentrace manganu ve vypouštěných důlních vodách není v platném vodoprávním rozhodnutí limitována a v toku Loučka, do kterého se Hadůvka vlévá, jsou již koncentrace manganu pod přípustnou hodnotou znečištění.

Nejvyšší hodnoty byly naměřeny u profilu HVP - DR u prvků  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{66}\text{Zn}$ ,  $^{75}\text{As}$ ,  $^{111}\text{Cd}$ ,  $^{56}\text{Fe}$ . Hodnoty  $^{52}\text{Cr}$  byly na všech profilech stejné  $<1$ . Pouze hodnoty  $^{208}\text{Pb}$  viz: (Obrázky 6-3 g)) byly změřeny větší na profilu HAD - NAD než HVP - DR. Nejsou v nich však výrazné rozdíly a pro jednoznačné stanovisko by bylo nutné provést dlouhodobější sledování. Vzhledem k tomu, že změřené hodnoty koncentrací jsou řádově nižší než hodnota přípustného znečištění povrchových toků v nařízení, není nutné prozatím tento prvek podrobněji sledovat.

## 6.2 Vyhodnocení přítomnosti radionuklidů a těžkých kovů v sedimentech

### 6.2.1 Radium

**Tabulky 6-5: Porovnání  $^{226}\text{Ra}$  v sedimentech nad a pod výpustným profilem**

1. 2. 2011

Místo	Aktivita [ $\text{Bq.kg}^{-1}$ ]
HAD - NAD	79,03
HAD - POD	138,76

1. 3. 2011

Místo	Aktivita [ $\text{Bq.kg}^{-1}$ ]
HAD - NAD	81,89
HAD - POD	164,71

4. 4. 2011

Místo	Aktivita [Bq.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	502,68
HAD - POD	210,01

Hodnoty aktivity <sup>226</sup>Ra v sedimentech profilu HAD - POD jsou vyšší ve dvou případech než v profilu HAD - NAD. Tato skutečnost odpovídá tomu, že prostřednictvím důlních vod je radium vypouštěno do toku a dochází ke zvýšení jeho koncentrace v sedimentech v tomto profilu. U vzorku odebraného 4. 4. 2011, je oproti předchozím vzorkům, několikanásobně vyšší aktivita <sup>226</sup>Ra v profilu HAD - NAD, přičemž aktivita <sup>226</sup>Ra v profilu HAD - POD odpovídá přibližně hodnotám stanoveným v předchozích vzorcích. Z výsledku u jednoho vzorku není možné vyvodit odpovídající závěry a bylo by nutné dlouhodobější sledování. Dlouhodobě jsou sledovány sedimenty v několika profilech toku Hadůvka v rámci monitoringu prováděného o. z. GEAM, tato anomálie nebyla v jejich výsledcích zjištěna. Vyšetřovací úroveň pro aktivitu radia v sedimentu, která je schválena SÚJB v programu monitoringu okolí, je 600 Bq.kg<sup>-1</sup>.

## 6.2.2 Uran

Tabulky 6-6: Porovnání U v sedimentech nad a pod výpustným profilem

1. 2. 2011

Místo	Koncentrace U [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	8,989
HAD - POD	13,667

3. 1. 2011

Místo	Koncentrace U [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	15,287
HAD - POD	11,407

4. 4. 2011

Místo	Koncentrace U [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	74,535
HAD - POD	9,195

Hodnoty koncentrací uranu v sedimentech profilu HAD - POD jsou nižší ve dvou případech než v profilu HAD - NAD. Tato skutečnost odpovídá tomu, že prostřednictvím důlních vod nedochází ke zvýšení koncentrace uranu v sedimentech v tomto profilu. U vzorků odebraných 1. 2. 2011, je hodnota koncentrace U opačná, i když se nejedná o výrazný rozdíl koncentrací. Na základě tohoto výsledku by tedy bylo možné usuzovat na ovlivnění koncentrace uranu v říčním sedimentu vypouštěnými důlními vodami. Z výsledku u jednoho vzorku však není možné vyvodit odpovídající závěry a bylo by nutné dlouhodobější sledování.

### 6.2.3 Těžké kovy

Tabulky 6-7: Série výsledků koncentrací iontů těžkých kovů ze sedimentů

1. 2. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn. [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	505,23	25,62	14,56	42,60	4,24	0,19	4,94	34,34	12812,37
HAD - POD	1451,81	29,02	22,23	37,44	4,19	0,26	5,35	27,15	10333,02

1. 3. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	341,76	25,32	13,38	40,46	3,89	0,17	5,38	36,34	11397,79
HAD - POD	1094,05	23,48	19,63	39,78	4,06	0,23	5,35	23,44	10020,34

4. 4. 2011

Místo	<sup>55</sup> Mn. [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>60</sup> Ni [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>63</sup> Cu [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>66</sup> Zn [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>75</sup> As [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>111</sup> Cd [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>208</sup> Pb [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>52</sup> Cr [mg.kg <sup>-1</sup> ]	<sup>56</sup> Fe [mg.kg <sup>-1</sup> ]
HAD - NAD	525,63	60,60	36,00	114,82	12,99	0,68	19,28	85,98	33031,84
HAD - POD	2989,16	51,80	25,39	56,52	6,37	0,39	8,27	49,85	18546,28

Porovnání koncentrací iontů těžkých kovů ve vzorcích sedimentů odebraných v profilech HAD-NAD a HAD - POD.

Hodnoty koncentrací <sup>55</sup>Mn v sedimentu profilu HAD - POD jsou výrazně vyšší než ve srovnávacím profilu HAD - NAD. Tato skutečnost souvisí s vyššími koncentracemi manganu ve vypouštěných důlních vodách. U tohoto prvku, jako u jediného z monitorovaných, je možné na základě provedených měření konstatovat ovlivnění sedimentů v toku Hadůvka vypouštěnými důlními vodami. Pro koncentrace ostatních iontů kovů v sedimentech takto jednoznačný závěr není možné přijmout. V mnoha případech se totiž koncentrace iontů kovů v profilu HAD – NAD a HAD - POD téměř shodují, v několika případech jsou dokonce v profilu HAD - NAD i vyšší. Ovlivnění sedimentů vypouštěnými důlními vodami v těchto případech je obtížně prokazatelné i z důvodu poměrně nízkých koncentrací sledovaných iontů kovů ve vypouštěných důlních vodách.

Tabulka 6-8: Porovnání limitních hodnot a hodnot naměřených těžkých kovů [54]

ukazatel	jednotka	limit	Naměřená nejvyšší hodnota
Mn	mg.kg <sup>-1</sup>	není stanoveno	2989
Ni	mg.kg <sup>-1</sup>	80	60,6
Cu	mg.kg <sup>-1</sup>	100	36
Zn	mg.kg <sup>-1</sup>	600	114,82
As	mg.kg <sup>-1</sup>	30	12,99
Cd	mg.kg <sup>-1</sup>	2,5	0,68
Pb	mg.kg <sup>-1</sup>	100	19,28
Cr	mg.kg <sup>-1</sup>	není stanoveno	85,98
Fe	mg.kg <sup>-1</sup>	není stanoveno	33031,84

Pro porovnání naměřených koncentrací iontů těžkých kovů ve vzorcích sedimentů byly zvoleny limitní hodnoty uvedené v příloze zákona č. 9/2009 Sb.<sup>41</sup>. Jedná se o koncentrace kovů v sušině, při kterých mohou být sedimenty z vodních nádrží a koryt potoků, vytěžené zeminy a hlušiny použity k zavážení podzemních prostor a úpravám povrchu terénu. Z Tabulka 6-8 je zřejmé, že zjištěné nejvyšší koncentrace těžkých kovů ve vzorcích sedimentů byly ve všech sledovaných ukazatelích nižší než jejich limitní hodnoty.

---

<sup>41</sup> Zákon č. 9/2009 Sb., kterým se mění zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů.

## 7 ZÁVĚR

Těžba na ložisku byla ukončena v roce 1989. Dobývací prostor byl zrušen OBÚ Liberec 5. 4. 1994. V ložisku Olší je akumulováno cca 2,2 mil. m<sup>3</sup> důlních vod. Postupně dochází ke snižování koncentrace uranu. DIAMO s. p., odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, čistí vody vyvěrající ze zatopeného ložiska Olší - Drahonín.

Práce se zabývala experimentálním měřením odebraných vzorků vod a dnových sedimentů z toku Hadůvka, a vzorků vyčištěných důlních vod. Vzorky byly odebírány na přesně určených místech a postupně vyhodnocovány. Použité metody, postupy měření, vyhodnocování měření jsou zpracovány v příslušných kapitolách. Analýzy byly prováděny za účelem zjištění koncentrací vybraných těžkých kovů, uranu a radia. Hlavní pozornost byla věnována koncentracím těžkých kovů, které se ve vodách a sedimentech toku v takovémto rozsahu o.z. GEAM nesledují. Koncentrace uranu a radia byly sledovány z pohledu nejvýznamnějších kontaminantů důlních vod vypouštěných z ložiska Olší - Drahonín. Jejich koncentrace jsou v těchto vodách provozovatelem monitorovány v rozsahu stanoveném v rozhodnutí vodoprávního úřadu a rozhodnutí SÚJB. Hodnoty koncentrací uranu a radia stanovené v diplomové práci sloužily především pro porovnání s imisními standardy dle NV č. 61/2003 Sb.

Hodnoty aktivity <sup>226</sup>Ra v důlní vodě profilu HVP - DR nedosahují vyšetřovací referenční úrovně pro <sup>226</sup>Ra 400 Bq.m<sup>-3</sup> stanovené dle vyhlášky SUJB č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně.

Hodnoty koncentrací U v důlní vodě profilu HVP - DR nedosahují vyšetřovací referenční úrovně pro U 0,25 mg.l<sup>-1</sup> stanovené pro vypouštěnou vodu dle vyhlášky SUJB č. 307/2002 Sb. o radiační ochraně.

Porovnáním stanovených hodnot koncentrací prvků Mn, Ni, Cr, As, Cd, Cu, Pb, Zn a Fe ve vzorcích vody profilu HAD - POD s ukazateli přípustného znečištění povrchových vod je možné konstatovat, že vypouštěnými důlními vodami nejsou ovlivňovány vody v toku tak, že by docházelo k překračování imisních standardů. Nadlimitní je pouze Mn. Imisní standardy jsou definovány v příloze NV 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, novela nařízení vlády č. 229/2007 Sb., 23/2011 Sb. Porovnání bylo prováděno s hodnotami přípustného znečištění povrchových vod uvedenými v příloze č.3 NV 61/2003 Sb. před jeho novelizací NV č.23/2011 Sb., která pro ukazatele vyjadřující stav vody ve vodním toku zavádí pojem norma environmentální kvality. Pro těžké kovy sledované v této práci je norma environmentální kvality vyjádřena jako celoroční průměrná hodnota. Rozumí se tím, že aritmetický průměr koncentrací naměřených v různých časech v průběhu roku. V žádném reprezentativním monitorovacím místě ve vodním útvaru nepřekračuje dotyčnou normu. Pro účely práce bylo vzhledem k časovému úseku, po který byla měření prováděna, vhodnější porovnání s limitními hodnotami uváděnými v NV č.61/2003 Sb. před jeho novelizací. Imisní standardy jsou zde uvedeny jako nejvýše přípustné hodnoty ukazatelů přípustného znečištění povrchových vod, které by neměly být v toku překročeny.

Z hodnot koncentrací uranu a radia zjištěných v jednotlivých vzorcích vod odebraných z toku řeky Hadůvky nad a pod výpustným profilem HVP - DR nevyplývá, že by docházelo k výraznějšímu ovlivňování povrchových vod Hadůvky vypouštěnými důlními vodami. Porovnáním s hodnotami imisních standardů těchto prvků uvedenými v NV č. 61/2003 Sb. je možné konstatovat, že ve sledovaných vzorcích povrchových vod nebyly překročeny jejich hodnoty.

Z porovnání naměřených koncentrací těžkých kovů a radionuklidů v sedimentech odebraných z toku Hadůvky nad a pod výpustí vyčištěných důlních vod je možné vyvodit jednoznačný závěr pouze pro mangan. Ke zvýšení koncentrace manganu v sedimentu dochází vlivem vypouštěných důlních vod. U ostatních sledovaných prvků nejsou rozdíly ve zjištěných koncentracích v sedimentu nad a pod výpustí důlních vod tak výrazné, což souvisí i s jejich nízkými koncentracemi v důlních vodách. Je však pravděpodobné, že především v případě radia a uranu k určitému zvýšení jejich koncentrace v sedimentu pod výpustí důlních vod dochází.



## SEZNAM ZDROJŮ

- [1] PETRÁNEK, Jan. Variské vrásnění [online]. Česká geologická služba 2007 1993 [cit. 2011-02-03]. Geologická encyklopedie. Dostupné z WWW: <[geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?variske\\_vrasneni](http://geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?variske_vrasneni)>.
- [2] DEMEK, Jaromír; MACKOVČIN, Peter . *Hory a nížiny : Zeměpisný lexikon ČR*. II. Brno 2006 : Agentura ochrany přírody a krajiny Nuselská 39 Praha 4, 2006. 582 s. ISBN 80-86064-99-9, CD s mapovou přílohou.
- [3] ŠIMONOVÁ, Eva . *Gamaspektrometrický výzkum recentních sedimentů říčky Hadůvky* [online]. [s.l.], 2008. 28 s. Bakalářská práce. Masarykova univerzita , přírodovědecká fakulta.
- [4] KESTŘÁNEK, Jaroslav, et al. *Vodní toky a nádrže: Zeměpisný lexikon ČSR*. 1. Praha 1984 : Akademia, nakladatelství České akademie věd , 1984. 316 s.,119 obr. s. ISBN 02/69-2200,21-107-84.
- [5] PETRÁNEK, Jan. *Geologická encyklopedie : on-line* [online].Česká geologická služba 2007 , 1993, 2007 [cit. 2011-02-03]. Variské vrásnění. Dostupné z WWW: <[geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?variske\\_vrasneni](http://geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?variske_vrasneni)>.
- [6] PETRÁNEK, Jan. *Metamorfismus* [online]. Česká geologická služba 2007 1993 [cit. 2011-02-03]. Geologická encyklopedie. Dostupné z WWW: <[geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?metamorfismus](http://geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?metamorfismus)>.
- [7] PETRÁNEK, Jan. *Katakláza* [online].Česká geologická služba 2007 , 1993 [cit. 2011-02-03]. Geologická encyklopedie. Dostupné z WWW: <[geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kataklaza](http://geology.cz/aplikace/encyklopedie/term.pl?kataklaza)>.
- [8] *Karbon* [online]. 2002, 8. 1. 2011 [cit. 2011-02-03]. Wikipedie. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Karbon>>.
- [9] *Perm* [online]. 2002, 8. 1. 2011 [cit. 2011-02-04]. Wikipedie. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Perm>>.
- [10] *Mezozoikum* [online]. 2002, 8. 1. 2011 [cit. 2011-02-04]. Wikipedie. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Mezozoikum>>.
- [11] *Fanerozoikum* [online]. 2002, 1. 11. 2010 [cit. 2011-02-04]. Wikipedie. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Fanerozoikum>>.
- [12] *Paleozoikum* [online]. 2002, 3. 2. 2011 [cit. 2011-02-04]. Wikipedie. Dostupné z WWW <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Paleozoikum>>.
- [13] BORK, Pavel. *Metamorfóza hornin* [online]. Geologický informační server, 8. 2. 2004 [cit. 2011-02-04]. GeoWeb. Dostupné z WWW: <<http://www.gweb.cz/clanky/clanek-42/>>.
- [14] PETRÁNEK, Jan. *Granitoidy* [online]. Česká geologická služba, 2007, 1993 [cit. 2011-02-04]. Geologická encyklopedie. Dostupné z WWW: <<http://www.gweb.cz/clanky/clanek-42/>>.
- [15] DOBEŠ, Petr, et al. *Uranové ložisko Rožná: Model pozdně variských a povariských mineralizací*. Praha 2005 : Česká geologická služba, 2005. 98 s. obrázková příloha, ISBN 80-7075-629-2, editoři: Bohdan Křibek a Antonín Hájek.
- [16] *Mapy.cz : lokalita obce Olší*. [s. l.] : Copyright, 1996-2011. 1 mapa. Dostupné z WWW: <[http://www.mapy.cz/#mm=ZTtTcP@sa=s@st=s@ssq=ol%C5%A1%C3%AD@sss=1@ssp=125148268\\_128036556\\_145431660\\_145305292@x=137424896@y=133606912@z=11](http://www.mapy.cz/#mm=ZTtTcP@sa=s@st=s@ssq=ol%C5%A1%C3%AD@sss=1@ssp=125148268_128036556_145431660_145305292@x=137424896@y=133606912@z=11)>.
- [17] ŠILAR, Jiří; ŠTIBLAR, Jiří; ŽITNÝ, Ladislav. *Studijní podklady k péči o životní prostředí: Ochrana krajiny a vod před zemědělským znečištěním*. I. vydání, informační a publikační komise Rady pro životní prostředí při vládě ČSR. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, středisko interních publikací, 1984. 154 s. ISBN 07-107-84 04/40, Publikace 3743.
- [18] JEŽ, Jiří. Sanace následků těžby a úpravy uranové rudy v oblasti Dolní Rožínky. In JEŽ, Jiří. [online]. [s. l.] : [s. n.], 2010 [cit. 2011-02-03]. Dostupné z WWW: <<http://slon.diamo.cz/hpvt/2008/sanace/S01.pdf>>.

- [19] MICHÁLEK, Bedřich. Současný stav těžby uranu v České republice a její další perspektivy a možnosti: Konference „Zelená“ podnikatelská strategie Mladá Boleslav 4. března 2010. In MICHÁLEK, Bedřich. [online]. elektronická prezentace. Mladá Boleslav: [s. n.], 2010 [cit. 2011-02-03]. Dostupné z WWW: <[http://www.msf.cz/ke\\_stazeni/konference/1k2010\\_Zelena\\_podnikatelska\\_strategie/Michalek\\_Soucasny\\_stav\\_tezby\\_uranu\\_v\\_CR\\_a\\_jeji\\_dalsi\\_perspektivy\\_a\\_moznosti.pdf](http://www.msf.cz/ke_stazeni/konference/1k2010_Zelena_podnikatelska_strategie/Michalek_Soucasny_stav_tezby_uranu_v_CR_a_jeji_dalsi_perspektivy_a_moznosti.pdf)>.
- [20] KOPŘIVA, Antonín; JEŽ, Jiří; ZEMAN, Josef. Vznik a vývoj stratifikace důlních vod. In *Geochémia* 2004. 2004. vyd. Bratislava: Štátní geologický ústav Dionáza Štúra, 2004. od s. 97-99, 3 s. ISBN 80-88974-59-3.
- [21] Mining Journal. Uranium price increases: Production and Markets. *Mining Journal* [online]. 19. Oct. 2007, 19/10/07, [cit. 2011-02-03]. Dostupný z WWW: <<http://www.mining-journal.com/production-and-markets/uranium-price-increases>>.
- [22] TradeTech. *TradeTech URANIUM. INFO: the source for the uranium prices & industry news since 1968* [online]. 2011 [cit. 2011-02-03]. World Uranium Production & Requirements. Dostupné z WWW: <<http://www.uranium.info/index.cfm?go=c.page&id=48#5>>. Prezentace
- [23] MICHÁLEK, Bedřich. Ložisko Olší - Drahonín : elektronická prezentace. In MICHÁLEK, Bedřich. Ložisko *Olší - Drahonín : elektronická prezentace* [online]. vyd.1. DIAMO s. p. o. z. GEAM Dolní Rožinky: [s. n.], 2009, 21. 1. 2009 [cit. 2011-02-03]. interní materiál DIAMO s. p.
- [24] Česko. Vyhláška státního úřadu pro jadernou bezpečnost 307/2002 Sb. o radiační ochraně: změna 499/2005 Sb. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 13. června 2002, 113/2002 Sb., s. 6362-6540.
- [25] Česko. Nařízení vlády 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: novelizace 229/2007 Sb. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 29. ledna 2003, 24/2003 Sb., s. 898. Novelizace 23/2011 Sb. Dostupný také z WWW: <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/ea92dcbcb98365b0c1256d64003e24f0?OpenDocument>>
- [26] Česko. Zákon č.254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů: novelizace 150/2010 Sb. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 28. června 2001, 98/2001 Sb., s. 5617. Dostupný také z WWW: <<http://www.mzp.cz/www/platnalegislativa.nsf/d79c09c54250df0dc1256e8900296e32/20F9C15060CAD3AEC125>>.
- [27] ČSN EN ISO 5667-1(757051) : *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 1: Návod pro návrh programu odběru vzorků a pro způsoby odběru vzorků*. Praha: Český normalizační institut, srpen 2007. 31 s.
- [28] ČSN ISO 5667-3 (757051) : *Jakost vod - odběr vzorků - Část 3: Návod pro konzervaci vzorků a manipulace s nimi*. Praha: Český normalizační institut, září 2004. 36 s.
- [29] ČSN ISO 5667-10 (757051) : *Jakost vod - odběr vzorků - Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod*. Praha: Český normalizační institut, leden 1996. 16 s.
- [30] ČSN ISO 5667-14(757051) : *Jakost vod - odběr vzorků - Část 14: Pokyny k zabezpečování jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi*. Praha: Český normalizační institut, květen 2001. 23 s.
- [31] Česko. Nařízení vlády 416/2010 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění odpadních vod a náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod podzemních. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 1. ledna 2011, 146/2010 Sb., s. 5452-5455. Dostupný také z WWW: <[http://eagri.cz/public/web/file/95093/sb0146\\_2010\\_416\\_2010.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/95093/sb0146_2010_416_2010.pdf)>.
- [32] ČSN EN ISO 5667-5(757051) : *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 5: Pokyny pro odběr vzorků pitné vody a vody užívané při výrobě potravin a nápojů*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 11 s.
- [33] ČSN ISO 5667-6 (757051) : *Jakost vod - odběr vzorků - Část 6: Návod pro odběr vzorků z řek a potoků*. Praha: Český normalizační institut, 1994. 20 s.

- [34] ŠTAMBERG, Karel; SILBER, Rostislav. Chemie provozu jaderných elektráren: Učební texty- přepracované vydání. *Učební texty* [online]. 11. června 2007, 64 stran, strana 13, [cit. 2011-02-07]. Dostupný z WWW: <<http://www.fjfi.cvut.cz/kjch/pc/predmety/materialy/CHPJEFinal2.pdf>>.
- [35] ČSN EN ISO 17294-2 : Jakost vod-Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)-Část 2: Stanovení 62 prvků. Praha: Český normalizační institut, 2005. 23s.
- [36] ČSN EN ISO 17294-1 : Jakost vod-Použití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)-Část 1: Všeobecná směrnice. Praha: Český normalizační institut, 2007. 29s.
- [37] JAKUBEC, Karel, BENDL, Jiří.: ICP-MS a možnosti jejího využití v analýzách vzorků životního prostředí: Polutanty v ekosystému I. Praha, 1996. 82 s.
- [38] ICP-MS: Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. In [online]. [s. l.]: Wikipedie otevřená encyklopedie, 2010, 11. 11. 2010 [cit. 2011-02-09]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/ICP-MS>>.
- [39] JARVIS, K. E., GRAY, A. L., HOUK, R. S.: Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. 1992th edition. USA: Chapman and Hall, c1992. 377s.
- [40] EIDEN, G. C.; BARINAGA, C. J.; KOPPENAL, D. W. Journal of Analytical Atomic Spectrometry: Analytical performance of the plasma source RF quadrupole ion trap in elemental and isotopic MS. *RSC Publishing Logo: J. Anal. At. Spectrom.*. 1999, 14, s. 1129-1132. Dostupný také z WWW: <<http://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/1999/JA/a806433d>>.
- [41] PLŠEK, Eduard: *Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. 1994. vyd. Český Těšín: 2 THETA, 1994. 224 s.
- [42] MICHALJEVIČ, Martin, STRNAD, Ladislav, ŠEBEK, Ondřej.: Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy* 98. 2004, č. 3, s. 123-130.
- [43] MOŽNÁ, Veronika. Studium *laserové ablace ocelí ve spojení s ICP-OES a ICP-MS* [online]. Brno, 2006. 91 s. Diplomová práce. Masarykova univerzita, Přírodovědecká univerzita. Dostupné z WWW: <[http://is.muni.cz/th/63704/prif\\_m/Studium\\_laserove\\_ablace\\_oceli\\_ve\\_spojzeni\\_s\\_ICPMS\\_ICPOES.pdf](http://is.muni.cz/th/63704/prif_m/Studium_laserove_ablace_oceli_ve_spojzeni_s_ICPMS_ICPOES.pdf)>.
- [44] HANUSKOVÁ, Vendula. *VÝSKYT URANU V PITNÉ VODĚ JIHOMORAVSKÉHO KRAJE A JEHO STANOVENÍ*. Brno, 2008. 57 s. Diplomová práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ Fakulta chemická. Dostupné z WWW: <[http://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=4730](http://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=4730)>.
- [45] SOP č. 02. *Stanovení uranu: metoda fotometrická, standardní operační postup č. 02*. Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří, vydání č. 04, platnost 1. 2. 202, účinnost od 2. 3. 2009. 9 s.
- [46] SOP č. 06. *Stanovení objemové aktivity <sup>226</sup>Ra ve vodách: metoda emanometrická, standardní operační postup č. 06*. Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří, vydání č. 4, platnost od 1. 5. 2002, účinnost od 1. 9. 2008. 7 s.
- [47] SOP č. 51. *Stanovení prvků v CHKU – ICP/MS: metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, standardní operační postup č. 51.*, Dolní Rožínka: DIAMO, státní podnik odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka, středisko zkušebních laboratoří, vydání č. 1, platnost od 1. 9. 2009, účinnost od 1. 9. 2009. 11s.
- [48] EMANOMETRICKÉ STANOVENÍ RADIA, STANOVENÍ RADONU. In *EMANOMETRICKÉ STANOVENÍ RADIA, STANOVENÍ RADONU* [online]. [s. l.]: [s. n.], 200? [cit. 2011-02-11]. Dostupné z WWW: <<http://www.fjfi.cvut.cz/kjch/materialy/RCHP/Eman.pdf>>.
- [49] ČSN EN ISO 5667-12(757051): *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 12: Pokyny pro odběr vzorků dnových sedimentů*. Praha: Český normalizační institut, prosinec 1997. 48 s.
- [50] ČSN 75 7614 (757614): *Jakost vod - Stanovení uranu*. Praha: Český normalizační institut, srpen 1998. 8 s.
- [51] ZÝKA, Jaroslav, et al. *Analytická příručka: Díl II.*, čtvrté, upravené vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988. 831 s. ISBN 04-611-88.

- [52] KALOUS, Vítěz. *Základy fyzikálně chemických metod*. Druhé, přepracované a doplněné vydání. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1975. 477 s. ISBN 04-603-75.
- [53] ČSN EN 13656. *Charakterizace odpadů - Mikrovlnný rozklad směsí kyselin fluorovodíkové (HF), dusičné (HNO<sub>3</sub>) a chlorovodíkové (HCl) k následnému stanovení prvků*. Praha: Český normalizační institut, 2003. 10 s.
- [54] Česko. Zákon č.9/2009 Sb.: kterým se mění zákon č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů, a další související zákony. In *Sbírka zákonů, Česká republika*. 23. 1. 2009, částka 3/2009 Sb., s. 100-108.

## SEZNAM ZKRATEK

AMU	atomic mass unit
AMP	Komerční označení silně bazického anexu.
AP	Komerční označení silně bazického anexu, doplněno varion.
As	Arsen
bm	běžný metr
CHKO	Chráněná krajinná oblast
ČSN	Česká státní norma
Cd	Kadmium
CRM	Certifikovaný referenční materiál
Cr	Chrom
Cu	Měď
ČDV	Čistírna důlních vod
DIAMO	Zkratka diuranit amonný, nyní označení pro státní podnik DIAMO.
DVM	Dolní výstražná mez
DRM	Dolní regulační mez
ED	Elektrodialýza
Fe	Železo
GWe	Giga Wat elektrický
HDD	Horizontální důlní díla
HRM	Horní regulační mez
HVM	Horní výstražná mez
ICP - MS	Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
OECD	Organizace pro hospodářskou spolupráci a rozvoj (Organization for Economic Co-operation and Development)
ISO	International Organization for Standardization
imp	impulsy
K	Komín
KV	Kontrolní vzorek
Mn	Mangan
Ni	Nikl
OBÚ	Obvodní báňský úřad
p. a.	Pro analytické účely
Po	Polonium
Pb	Olovo
PNU	Podniková norma
Ra	Radium

RF	Radiofrekvenční pole
RO	Reverzní osmóza
R3	Jáma Rožná 3
SOP	Standardní operační postup
SÚJCHBO	Státní ústav jaderné, chemické a biologické ochrany
SUJB	Státní úřad pro jadernou bezpečnost
Th	Thalium
US	Spojené státy
VK	Větrací komín
WNA	World nuclear association, Světová nukleární asociace
ZCHÚ	Závod chemické úpravy
Zn	Zinek