

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra geologie

Diplomová práce

Dmitrii Lisovoi

Chování, mobilita a environmentální dopad manganu na
odkališti v Kanye, jihovýchodní Botswana

Olomouc 2020

Vedoucí práce: prof. Ing. Ondřej Šráček, Ph.D., M.Sc.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení: Dmitrii Lisovoi

Název práce: Chování, mobilita a environmentální dopad manganu na odkališti v Kanye, jihovýchodní Botswana

Typ práce: diplomová práce

Pracoviště: Katedra geologie, Přírodovědecká fakulta UP v Olomouci

Vedoucí práce: prof. Ing. Ondřej Šráček, Ph.D., M.Sc.

Rok obhajoby: 2020

Klíčová slova: mangan, geochemie manganu, oxi-hydroxidy manganu, manganová odkaliště, sorpce těžkých kovů, Kanye, geologie Botswany

Počet stran: 79

Počet příloh: 0

Jazyk: Český jazyk

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Dmitrii Lisovoi

Title: Behavior, mobility and environmental impact of manganese on a tailings dump in Kanye, South-Eastern Botswana

Type of work: Diploma work

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

Supervisor: prof. Ing. Ondřej Šráček, Ph.D., M.Sc.

The year of presentation: 2020

Key words: manganese, geochemistry of manganese, manganese oxi-hydroxides, manganese mine tailings, sorption of heavy metal, Kanye, geology of Botswana

Number of pages: 79

Number of appendices: 0

Language: Czech language

Abstrakt.

Tato práce je zaměřena na studium mobility a chování manganu a dalších kontaminantů v odkališti flotačních Mn-rud ložiska Kanye, jihovýchodní Botswana. Geochemie manganu je silně závislá na pH a Eh podmínkách a řada minerálů manganu se vyskytuje v amorfním nebo špatně krystalickém stavu. Jsou schopny adsorbovat kontaminanty jako jsou arzen, olovo a další stopové prvky. Z odkaliště a z přilehlého potoku byla odebrána řada vzorků pro stanovení celkových obsahů prvků. Vzorky z odkaliště byly také zkoumány za pomoci RTG-difrakce a analýzy na mikrosondě pro určení mineralogického složení a stupňů krystaličnosti minerálů. Dosažené výsledky byly zpracovány statistickými metodami, jako jsou faktorová analýza a shluková analýza. Výsledky studia ukázaly, že hlavními prvky v odkališti a potoku jsou Mn, Fe a Al. Oxi-hydroxidy Mn a Fe mají rozměry $n \cdot 10 \mu\text{m}$. Nejvyšší koncentrace prvků v odkališti odpovídá hloubkám 0,2 a 0,9-1,2 m. Na mangan v odkališti se vážou převážně Co, Sr, Ba, Cu a Pb, na železo se vážou As, V a Ni a na hliník se vážou Cr, Mg a Rb. V potoku ve vzdálenosti cca 600 m od odkaliště dochází k nárůstu koncentrací Mn, Fe a prvků na ně vázaných. V potoku se akumulují rezistentní ilmenit a rutil. Malé rozměry oxihydroxidů Mn a Fe jim dovolují migrovat v roztoku společně s adsorbovanými kovy a polokovy v podobě suspenze, přičemž sorpce je závislá na hodnotě pH roztoku, která podmiňuje povrchový náboj sorbentu. Na základě dosažených výsledků byla dána doporučení ohledně dekontaminace životního prostředí v okolí odkaliště, která spočívají v přidávání koagulačních činidel do suspenze a tím navýšení její zásaditosti a také v zakrytí odkaliště štěrkem, aby se omezila jeho eroze.

Abstract.

This work aimed at the studying of the mobility and behavior of manganese and other contaminants in the flotation manganese mine tailings from the Kwakgwe Deposit near Kanye, Southeastern Botswana. The geochemistry of manganese is highly dependent on pH and Eh conditions, and some manganese minerals are in an amorphous or poorly crystalline state. They can adsorb pollutants such as arsenic, lead, and some other trace elements. Samples were taken from the mine tailings pond and the adjacent stream sediments to determine the total content of elements. Also, samples of sludge were studied using X-ray diffraction and microprobe microanalysis to determine the mineralogical composition and degree of crystallinity of minerals. The results were processed using statistical methods such as factor analysis and cluster analysis. The results of the study showed that the main elements in the mine tailings and stream are Mn, Fe and Al. The oxyhydroxides Mn and Fe have dimensions $n \geq 10$ microns. High concentrations of elements in the mine tailings correspond to depths of 0.2 and 0.9-1.2 m. Manganese is mainly associated with Co, Sr, Ba, Cu and Pb, iron is associated with As, V, and Ni, Cr, Mg, and Rb are associated with aluminum. In the stream at about 600 m from the tailings pond, there is an increase in concentrations of Mn, Fe, and associated elements. Stable ilmenite and rutile accumulate in the stream. Due to their small size, oxides and hydroxides of Mn and Fe can migrate in solution together with the adsorbed metals and semimetals in the form of suspension, and sorption depends on the pH value of the solution and, thus on surface charge of the adsorbent. Based on the results obtained, recommendations were made for decontamination of the environment in the vicinity of the mine tailings, which consist in adding coagulants to the suspension, to increase its alkalinity, and in implementation of gravel layer on the surface of mine tailings to limit erosion.

Prohlašuji, že tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškerou literaturu a ostatní prameny, z nichž jsem při přípravě práce čerpal, řádně cituji a uvádím v seznamu použité literatury. Souhlasím s veřejným půjčováním práce.

V Olomouci dne 2020

(podpis)

Poděkování: Rád bych poděkoval vedoucímu své diplomové práce, panu prof. Ing. Ondřeji Šráčkovi, Ph.D., M.Sc, za rady a pomoc při vypracovávání této práce. Také bych rád poděkoval panu RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D., za pomoc s faktorovou analýzou a panu Mgr. Jaroslavu Kapustovi za pomoc s prováděním instrumentálních analýz.

OBSAH

1. Úvod.....	8
TEORETICKÁ ČÁST	9
2. Geologická charakteristika studované oblasti.....	9
2.1 Popis manganových rud ložiska Kanye.....	11
3. Základy termodynamiky a primární fyzikálně-chemické procesy.....	13
3.1 Termodynamika systému a řídicí rovnice.....	13
3.2 Primární fyzikálně-chemické procesy	14
3.2.1 <i>Rozpouštění a srážení</i>	14
3.2.2 <i>Oxidačně-redukční procesy</i>	15
3.2.3 <i>Acidobazické reakce</i>	16
4. Základy geochemie manganu.....	17
4.1 Geochemie procesů vzniku oxidů a hydroxidů Mn.....	17
4.1.1 Počáteční oxidace Mn (II) do Mn (III).....	17
4.1.2 Hlavní procesy: oxidace Mn (II) do Mn (III) a Mn (IV).....	20
4.2 Mangan v důlních vodách	25
4.2.1 Mechanismy odstraňování manganu z kontaminovaných vodotoků	25
4.2.2 Role Fe při oxidaci manganu	28
4.2.3 Vliv teploty na srážení Mn	29
4.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti kalů z manganových odkališť'	29
5. Vliv manganu na organismus savců	34
5.1 Dlouhodobý deficit manganu	34
5.2 Škodlivé (toxické) účinky manganu.....	35
5.2.1 Toxické působení Mn na laboratorní zvířata	35
5.2.2 Toxické působení Mn na člověka (přírodní expozice)	36
5.2.3 Toxické působení Mn na člověka (pracovní expozice).....	37
PRAKTICKÁ ČÁST.....	40
6. Metodika práce.....	40
6.1 Vzorkování.....	40
6.2 Analýzy.....	41
6.2.1 Stanovení celkových obsahů.....	41
6.2.2 RTG-difrakce.....	41

6.2.3	Analýzy na mikrosondě	42
6.2.4	Statistické zpracování dat.....	42
7.	Výsledky	42
7.1	Celkové obsahy prvků ve vzorcích	42
7.2	Výsledky RTG-difrakce.....	48
7.3	Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMPA).....	54
7.4	Shluková analýza.....	58
7.5	Faktorová analýza.....	60
8.	Diskuse	65
	Doporučení ohledně dekontaminace životního prostředí v okolí odkaliště	68
9.	Závěry	70
10.	Seznam použité literatury.....	71

1. Úvod

Každoročně se do odkališť úpravárenských kombinátů ukládají miliony tun odpadů, vyschlých a kapalných zbytků po zpracování rud. Vytěžené obrovské masy hornin jsou buď inertní nebo obsahující toxické látky a minerály negativně působící na okolní prostředí, floru a faunu. Monitorování úpravárenských kombinátů ukazuje, že odkaliště důlních odpadů mají významný vliv na životní prostředí. V důsledku geochemických reakcí na odkalištích se porušuje přírodní reliéf krajiny, režim toku povrchových a podzemních vod, a zhoršuje se složení atmosféry, půd, flory a fauny. Odkaliště jsou významnými zdroji znečištění dlouhodobého působení, způsobující závažné ekologické problémy na rozsáhlých územích. V důsledku povrchového odtoku a infiltrace je možný transport znečištění za hranice odkaliště. Infiltrace srážek negativně ovlivňuje ekologickou situaci kolem odkališť, zhoršuje stav podzemních vod a vodních nádrží, což při dostatečné časové expozici způsobuje škody pro zdraví obyvatelstva.

Tato práce je zaměřená na studium mobility a chování manganu na odkališti v Kanye v jihovýchodní Botswaně. Zatímco odkaliště flotačních odpadů se sulfidickými minerály byla už dříve intenzivně studována, mnohem méně je známo o odkalištích s minerály manganu. Geochemie manganu je poměrně komplikovaná a závisí na Eh a pH podmínkách. Řada minerálů je amorfních nebo špatně krystalických, což komplikuje jejich určení. Na odkališti v okolí města Kanye je uloženy flotační odpady z ložiska oxidických manganových rud, které se nachází v jejich těsné blízkosti.

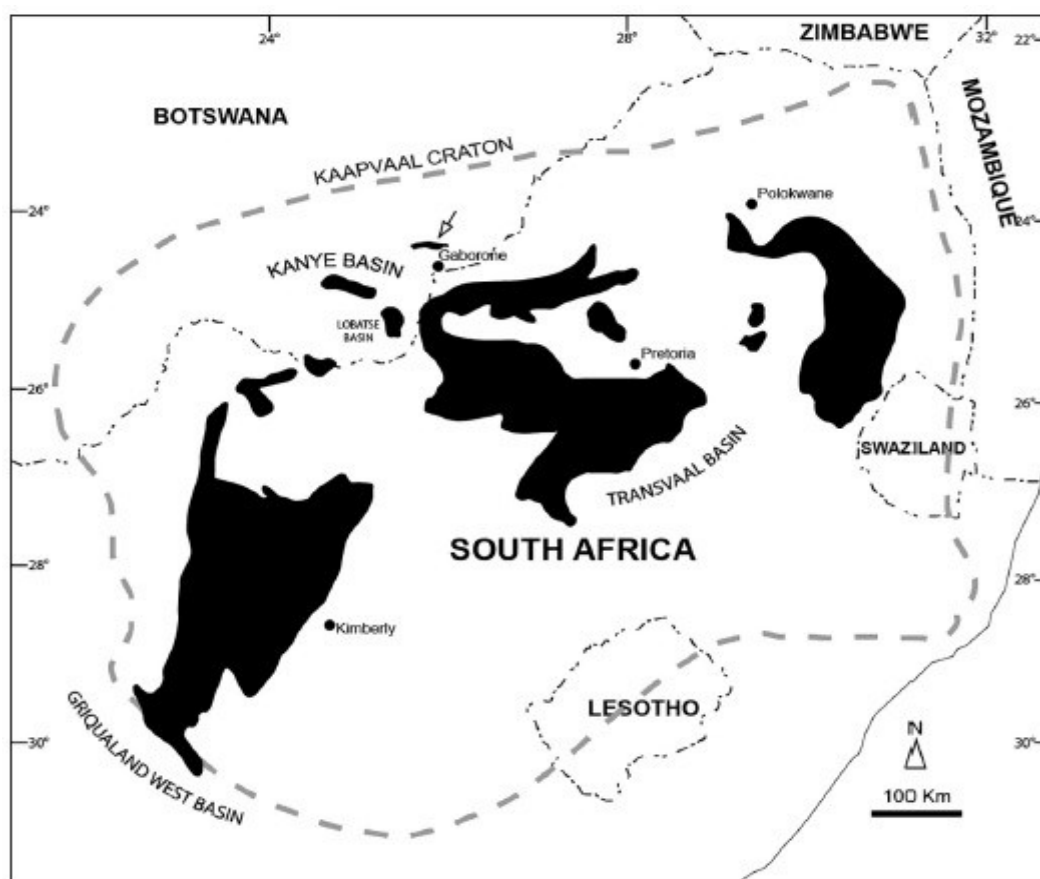
Cílem práce je určit chování manganu, jeho mobilitu a environmentální dopady. Spolu s manganem se vyskytují i další kontaminanty jako arzen a olovo, které bývají na minerály manganu adsorbovány a které budou studovány spolu s ním.

TEORETICKÁ ČÁST

2. Geologická charakteristika studované oblasti

Studované území se nachází v jihovýchodní Botswaně několik kilometrů na jihozápad od města Kanye v těsné blízkosti ložiska oxidických manganových rud Kgwakgwe, které patří k hypergennímu typu ložisek ve zvětralinovém plášti manganově-železitých rud. Z geologického hlediska studovaná oblast patří k Transvaalské horninové superskupině.

Horniny Transvaalské superskupiny jsou rozšířeny ve třech oblastech, kde diskordantně spočívají na krystalických horninách Kaapvaalského kratonu: jsou to «Transvaal Basin» a «Griqualand West Basin» v JAR a «Kanye Basin» v jiho-východní Botswaně (e.g., Bumby et al., 2012). Horniny Transvaalské superskupiny představují mocnou vulkano-sedimentární sekvenci se stářím od 2.7 do 2.0 miliard let (e.g., Catuneanu and Eriksson, 1999).

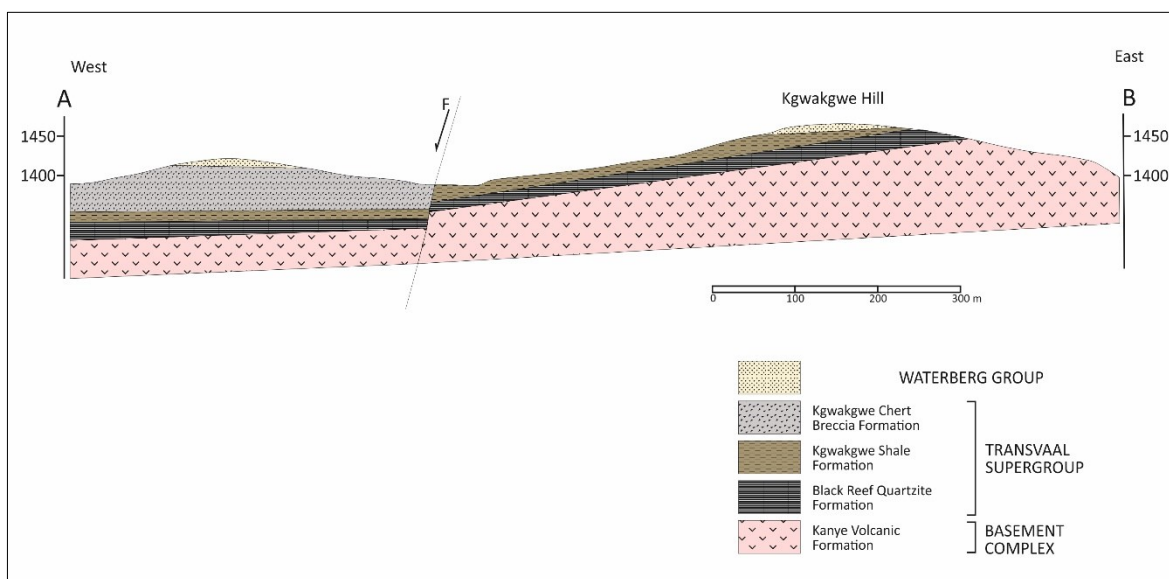


Obr. 1. Schematická Mapa Jižní Afriky, která ukazuje distribuci hornin Transvaalské superskupiny. Šedou tečkovanou čarou je zobrazena hranice kratonu Kaapvaal (podle Franchi (2018)).

V okolí města Kanye jsou rozšířeny horniny svrchní archaického a paleoproterozoického stáří (Obr. 2, Obr. 3), které patří k jednotce «Kanye Basin» Transvaalské superskupiny.

Lithology	Formation	Group	Supergroup	Age
Sandstones		Waterberg		1700 Ma
Chert Clast Breccia	Kgwakgwe Chert Breccia	Taupone Dolomite	Transvaal	2500 Ma
Varicoloured magniferous & ferruginous shale	Kgwakgwe Shale			
Quartzite, shale conglomerate	Black Reef Quartzite			
	Kanye Volcanic	Lobatse Volcanic (LVG)		2780 Ma

Obr. 2. Litostratigrafické schéma Transvaalské superskupiny v okolí města Kanye



Obr. 3. Geologický řez směrem Z-V napříč kopcem Kgwakgwe

Na bázi jsou ryolity vulkanické formace Kanye, které jsou s úhlovou diskordancí překryty formací rudních kvarcitů Black Reef.

Kvarcitová formace je zastoupena vrstvami pískovců, kvarcitů, slepenců, arkóz s vložkami jílovitých břidlic a aleurolitů.

Kvarcitovou formaci kryjí horniny dolomitové skupiny Taupone, která se skládá ze dvou formací. Na horninách formace Black Reef spočívají pestrobarevné manganové a železnaté břidlice formace Kgwakgwe, které ve velkém množství obsahují oxidy manganu a železa.

Formaci manganovo-železnatých břidlic kryjí brekciové rohovce formace Kgwakgwe. Mnohem mladší pískovce skupiny Waterberg dokončují geologický sled.

Horniny Transvaalské skupiny mají sklon okolo 10° směrem na západ. K západu od kopce Kgwakgwe ony se trhají úzkou zónou zlomů směrem S-J.

Manganovo-železnaté břidlice jsou velmi silně deformovány, vyvrásněny, brekciovány a následně vyzvednuty do zóny hypergeneze.

2.1 Popis manganových rud ložiska Kanye

Dřívější výzkumníci (Ekosse G., Vink B. (2001)) ve své práci «The Geology and Mineralogy of the Manganiferous, Ferruginous and Argillaceous Sediments in the Kgwakgwe Basin, Lower Transvaal Snpergroup, Kanye area, Botswana. – Botswana Journal of Earth Sciences, 5, 11-19. Gaborone, Botswana» popsali na ložisku Kanye pět následujících typů rud: laminovaná ruda, masivní popraskaná ruda, nahrazovací ruda, střapečí ruda a sypká ruda.

Typ 1: laminovaná ruda.

Kvalita těchto rud je příliš nízká z ekonomického hlediska (tj. jejich těžba není rentabilní). Jednotlivé vrstvy a čočky těchto rud mohou někdy mít výrazně vyšší kvalitu; kryptomelan $K_2(Mn^{4+}_7Mn^{2+})O_{16}$ tu činí přinejmenším 50 hmot. % vrstviček a čoček a zbytek je vždy reprezentován hematitem. Žádný křemen v těchto rudách nebyl nalezen. Převážná část vzorků manganových a železitých břidlic Kgwakgwe, obsahujících četné vrstvičky kaolinitu a oxihydroxidů Fe a Mn, má více hematitu Fe_2O_3 , než kryptomelanu $K_2(Mn^{4+}_7Mn^{2+})O_{16}$. Hausmanit $Mn^{2+}Mn_2^{3+}O_4$ byl zde také nalezen.

Typ 2a: masivní popraskaná ruda.

Masivní vysoce kvalitní lesklá ruda s více než 40 mas.% Mn obsahuje kryptomelan $K_2(Mn^{4+}_7Mn^{2+})O_{16}$ jako převládající minerál oxidu Mn. Tento typ rudy se zřídka vyskytoval na ložisku. Masivní ruda Mn byla objevena in situ v jednom z dolů. Většina

vzorků tohoto typu rudy pochází ze starých důlních skládek. Křemen ve vzorcích nebyl nalezen. Vzorky rudy vysoké jakosti získané z dolů obsahovaly hausmanit $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_2^{3+}\text{O}_4$ spojený s hematitem Fe_2O_3 a kryptomelanem $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$. Existuje určitá nejistota ohledně přítomnosti manjiroitu $(\text{Na},\text{K})(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$. Kryptomelan a manjiroit mají stejná rentgenová spektra a tvoří pevné roztoky. Ve většině vzorků byl identifikován kryptomelan místo manjiroitu. V některých vzorcích rentgenové snímky ukazovaly spíše na manjiroit místo kryptomelanu. Je dost pravděpodobně, že mnoho vzorků rudy oxidů manganu obsahovalo v různých množstvích jak K, tak i Na.

Typ 2b a 2c: nahrazovací rudy.

V těchto dvou typech rud jako minerál oxidu Mn byl identifikován kryptomelan $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$. Vzorek typu 2c (mineralizovaná křemenitá brekcie) obsahuje krystaly pyroluzitu Mn^{4+}O_2 s průměrem až 1 mm. To byl jediný případ, kdy byl pyroluzit – obecně typický oxid manganu nalezen na ložisku.

Typ 2d: střapečí ruda.

Vzorky střapečí rudy jsou tvořeny z kryptomelanu $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$ a / nebo manjiroitu $(\text{Na},\text{K})(\text{Mn}^{4+},\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ s hematitem Fe_2O_3 a malým množstvím křemene.

Typ 2e: sypká ruda.

Sypké rudy lze považovat za svahovou brekci, ve které fragmenty vysoce jakostní popraskané rudy pronikají do písčitého matrixu křemene a hematitu. Fragmenty mají rozměry až 10 cm v průměru. Matrice není manganová, ale může obsahovat drobné fragmenty kryptomelanu $\text{K}_2(\text{Mn}^{4+}_7\text{Mn}^{2+})\text{O}_{16}$.

3. Základy termodynamiky a primární fyzikálně-chemické procesy

3.1 Termodynamika systému a řídicí rovnice

Při napsání kapitoly 3 této práce byly použity materiály kapitol 2.2.1 a 2.2.2 z disertační práce I. Ondrašíkové «Geochemie šíření kontaminantů v reálném horninovém prostředí na příkladu skládky odpadů Cihelna v Bystřici pod Hostýnem», 100 str., 11 příloh, Brno, 2011.

„Při studiu procesů probíhajících v podzemní lze využít principů termodynamiky, která se zabývá rovnovážnými procesy. Principy termodynamiky můžeme aplikovat i v případě, kdy nedošlo k ustálení rovnováhy, protože indikují směr reakcí a určují i to, zda reakce může vůbec proběhnout“ (Ondrašíková, 2011; Šrámek et al., 2002; Šrámek a Zeman, 2004; Zeman, 2007).

„Jako termodynamická koncentrace je označována aktivita a_i (ta část koncentrace, která se účastní geochemických reakcí) a je dána následujícím vztahem:

$$a_i = \gamma_i \cdot m_i$$

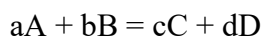
kde: a_i – aktivita komponenty i v roztoku,

γ_i – její aktivitní koeficient (aktivitní koeficient je funkcí iontové síly I , která se vypočte jako $I = \frac{1}{2} \sum m_i \cdot z_i^2$, kde z_i je náboj komponenty i),

m_i – její molární koncentrace v roztoku.

V termodynamice se obvykle vyjadřuje koncentrace látek jako molarita (mol na 1 litr roztoku) nebo molalita (mol na 1 kg roztoku)“ (Ondrašíková, 2011; Šrámek et al., 2002).

„Obecný zápis reakce v systému je:



a řídicí silou reakce je Gibbsova funkce G_r (Gibbsova volná energie), která je rovna:

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + R \cdot T \cdot \ln [C]^c \cdot [D]^d / [A]^a \cdot [B]^b$$

kde: ΔG_r^0 – standardní Gibbsova funkce,

R – univerzální plynová konstanta,

T – teplota.

V rovnováze platí, že Gibbsova funkce v závislosti na pokročilosti reakce dosahuje minima (první termodynamický zákon) a musí tedy platit:

$$0 = \Delta G_r^0 + R \cdot T \cdot \ln K$$

kde: K – rovnovážná konstanta reakce“ (Ondrašíková, 2011; Šráček et al., 2002).

Gibbsova funkce je měřítkem změn celkové entropie S_{celk} , která vždy směřuje ke zvyšování celkové entropie a jejich vzájemný vztah je dán rovnicí:

$$S_{\text{celk}} = -G_r / T$$

3.2 Primární fyzikálně-chemické procesy

„Ve vodném prostředí se uplatňují především tři hlavní skupiny reakcí – rozpouštění a srážení, acidobazické reakce a oxidačně-redukční reakce“ (Ondrašíková, 2011; Zeman, 2007).

3.2.1 Rozpouštění a srážení

„K rozpouštění tuhé látky nebo kapaliny dochází ve styku s vodou až do rovnovážného stavu, tzn., že vzniká nasycený roztok. Rozpustnost látek závisí na teplotě. Srážecí reakce jsou reakce, při kterých dochází k vyloučení alespoň jednoho produktu ve formě sraženiny“ (Ondrašíková, 2011).

„Rovnováha těchto reakcí je dána součinem rozpustnosti K_{sp} dle následujícího schématu:

$$cC_{(s)} = aA^{n+} + bB^{n-}$$
$$K_{\text{sp}} = [A^{n+}]^a + [B^{n-}]^b / [C_{(s)}]^c ; [C_{(s)}] = 1 [A^{n+}]^a + [B^{n-}]^b$$

Stupeň nasycení roztoku vůči danému minerálu indikuje saturační index S.I. Platí že:

$$S.I. = \log (Q / K_{\text{sp}})$$

kde Q – součin iontové aktivity (pro výše uvedené schéma platí:

$$Q = [A^{n+}]^a \cdot [B^{n-}]^b \text{ “ (Ondrašíková, 2011).}$$

„V případě že $S.I. > 0$ je voda vůči minerálu přesycena a minerál by se měl vysrážet, v případě že $S.I. < 0$ je voda vůči minerálu nenasyčena a ten by se měl rozpouštět a $S.I. = 0$ značí, že je voda s daným minerálem v rovnováze“ (Ondrašíková, 2011).

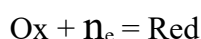
„Podle Šráčka et al. (2002) hodnota S.I. indikuje pouze směr reakce. Existují totiž reakce, které nikdy nedosáhnou rovnováhy (oxidace organické hmoty – spotřebovávají se reaktanty za vzniku produktů za nevratné spotřeby organické hmoty), nebo reakce trvající extrémně dlouhou dobu“ (Ondrašíková, 2011).

„Minerály, které velmi rychle reagující na změny chemismu vody a je možné u nich uplatnit koncept saturačního indexu, se nazývají reaktivní minerály. Mezi ně patří např.: kalcit, dolomit, siderit, rodochrozit, sádrovec, jarosit, melanterit, basaluminit, hydroxid železitý, goethit, gibbsit, manganit, amorfní křemen, a brucit“ (Ondrašíková, 2011).

„Při procesech rozpouštění a srážení se dále uplatňuje celá řada vlivů, které ovlivňují výslednou koncentraci dané látky v roztoku jako je např. vliv komplexace, efekt společného iontu či pořadí střetu s minerály“ (Ondrašíková, 2011).

3.2.2 Oxidačně-redukční procesy

„Prvky se ve vodách vyskytují v různém oxidačním stupni, s čímž souvisejí i jejich rozdílné vlastnosti (toxicita, schopnost tvořit málo rozpustné sloučeniny aj.). Při oxidačně-redukčních reakcích dochází ke změně oxidačního čísla iontů. Při oxidaci dochází ke ztrátě elektronů a při redukci k získání elektronů. Protože elektrony nemohou volně existovat v roztoku (na rozdíl od H^+ iontů), je každá oxidace doprovázena redukcí a naopak (Šráček et al., 2002). Obecný zápis oxidačně-redukčního procesu je:



kde: Ox – oxidovaná forma látky,

n_e – celkový počet vyměněných elektronů,

Red – redukovaná forma látky“ (Ondrašíková, 2011; Šráček et al., 2002).

„Oxidační a redukční schopnost prostředí se vyjadřuje v podobě dvou veličin – oxidačně-redukčního potenciálu Eh a veličiny pe (Zeman, 2007). Potenciál Eh je pak definován Nernstovou rovnicí:

$$Eh = Eh^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q, \text{ kde } Q = \frac{[red]}{[ox]}$$

kde: R – molární plynová konstanta,

T – termodynamická teplota [°K],

F – Faradayova konstanta,

Eh^0 – standardní potenciál z tabulek,

[ox] – aktivita oxidované nebo redukované formy látky“ (Ondrašíková, 2011; Šráček et al., 2002).

„Veličina pe neboli aktivita elektronů ve vodném prostředí se vyjadřuje analogicky k veličině pH jako záporný dekadický logaritmus aktivity elektronů jako:

$$pe = pe^0 + \log [\text{red}]/[\text{ox}]$$

kde pe – aktivita elektronů.

Přepočtení mezi Eh a pe je pak dán vztahem:

$$pe = 0,059 \cdot Eh$$

Existuje přirozená série redoxního vývoje podzemní vody od nejvíce oxidovaného prostředí až po nejvíce redukční prostředí. Elektronové akceptory jsou postupně spotřebovávány v pořadí $O_2 \rightarrow NO_3^- \rightarrow Mn(IV)^+ \rightarrow Fe(III)^+ \rightarrow SO_4^{2-} \rightarrow$ fermentace/methanogeneze. Toto pořadí je založeno na klesající hodnotě volné energie uvolněné při každé reakci a také odpovídá pořadí spotřebovávání elektronových akceptorů při biodegradaci ropných látek. Při těchto reakcích katalyzovaných bakteriemi pak dochází ke vzrůstu koncentrace vodíku, který je produkován fermentačními bakteriemi“ (Ondrašíková, 2011; Šráček et al., 2002).

„Při interpretaci chování kontaminantů ve vodě jsou používány Eh-pH distribuční diagramy jednotlivých systémů“ (Ondrašíková, 2011).

3.2.3 Acidobazické reakce

„Acidobazické reakce jsou v užším smyslu slova označovány všechny reakce, kterých se účastní protony H^+ nebo hydroxylové ionty OH^- (Zeman, 2007).

Obecný zápis acidobazických reakcí je:



Pro vyjádření kyselosti roztoků je používán parametr pH, což je aktivita vodíkových iontů H^+ a vyjadřuje se jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů:

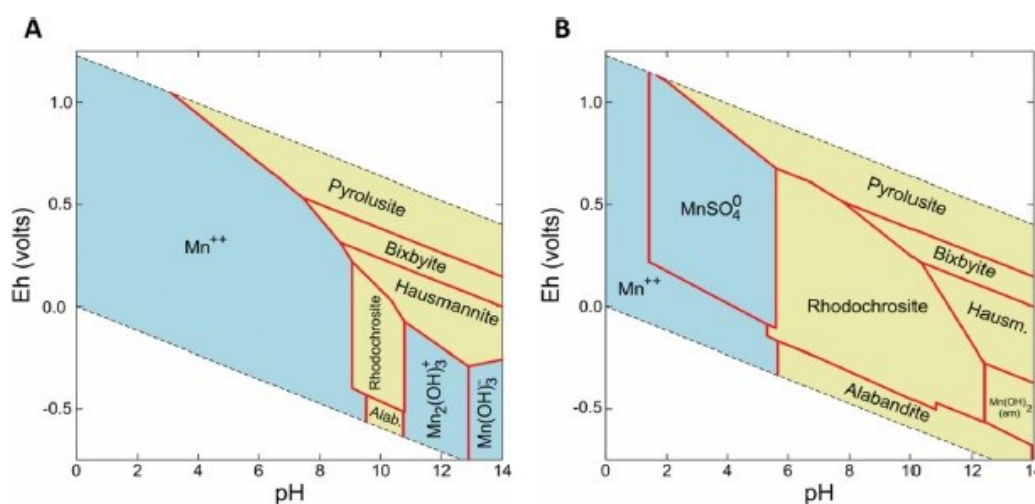
$$pH = -\log[H^+]“ (Ondrašíková, 2011).$$

4. Základy geochemie manganu

4.1 Geochemie procesů vzniku oxidů a hydroxidů Mn

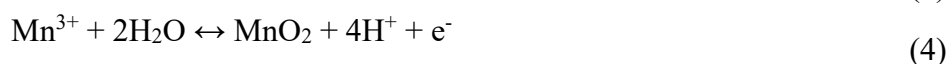
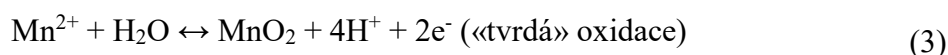
4.1.1 Počáteční oxidace Mn (II) do Mn (III)

V přírodě mangan se může vyskytovat v sedmi oxidačních stupních (0, 2+, 3+, 4+, 5+, 6+, a 7+), ale tři z nich jsou nejvíce příznačné pro vodné roztoky – Mn(II) a Mn(III) a Mn(IV) (Davison, 1993).

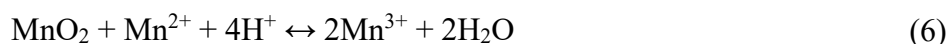


Obr. 4. Grafy Eh-pH pro Mn. Pole stability jsou uvedena pro teplotu 25 ° C a tlak 1,013 bar. Graf uvedený na obrázku (A) představuje podmínky, které mohou vzniknout ve sladkých nekontaminovaných vodách; Graf znázorněný na obrázku (B) představuje podmínky, které mohou vzniknout v znečištěných důlních roztocích. Pevné látky jsou zobrazeny žlutou barvou a rozpuštěné modrou barvou (podle Neculita and Rosa, 2019).

Početné studie prokázaly, že v supergenním prostředí, zejména v kůře zvětrávání, procesy vyluhování a přeměny Mn-obsahujících minerálů běžně prochází v rozmezí od nízkých do neutrálních hodnot pH a v podstatě při normálních parciálních tlacích O₂ vůči atmosféře. Za podobných podmínek Mn (II), vstupují do podzemní vody, kdy je obvykle transformován do relativně stabilních forem: Mn (III) a Mn (IV) (Giovanoli, 1976, 1980; Ruetschi and Giovanoli, 1982; Stumm and Giovanoli, 1976). Nominálně mohou být tyto transformace, probíhající v kyselém prostředí, reprezentovány reakčními rovnicemi: (1)-(5).



V povrchovém prostředí při absenci katalytických jevů, a také v kyselé-neutrálních rozmezích pH, je Mn(III) dostatečně stabilní formou představující počáteční fázi oxidace Mn(II). Vznik Mn³⁺ může procházet v důsledku reakce s účastí Mn²⁺ a MnO₂, tj. přímé reakce (1) nebo opačné reakce (4), nebo v důsledku kombinace dvou reakcí: opačné (4) a přímé (3). Konečně, reakce může pokračovat:



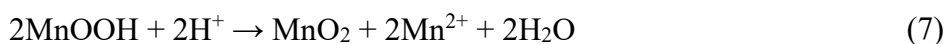
Však je třeba zdůraznit, že v přírodních podmínkách se oxidačně-redukční transformace manganu popisují těmito rovnicemi pouze ve výjimečně obecné schematické podobě. Více opodstatněné pochopení chování tohoto prvku v zóně hypergeneze lze získat na základě dat studia přírodních jevů a experimentálního modelování (Varentsov, 1996).

Oxidace Mn (II) v neutrálním a slabě alkalickém prostředí

Na raných stádiích vývoje profilu kůry zvětrávání se tvoří neutrální a slabě alkalické roztoky rozpuštěním původních mangan obsahujících minerálů díky neutralizačním reakcím a přechodu iontů alkalických kovů a kovů alkalických zemin do roztoku. Chování Mn (II) v podzemních vodách podobných typů lze studovat na příkladu experimentálních údajů, uvedených níže.

Studium dynamiky oxidace Mn (II) v umělé a přírodní jezerní vodě (Giovanoli, 1980; Stumm and Giovanoli, 1976) ukázal, že při absenci Fe, suspendované organické hmoty a dalších složek dochází k pomalé oxidaci Mn(II) do Mn(III). Je stanoveno, že iont [Mn(H₂O)₆]²⁺, který je přítomen v roztoku a který byl do něho zaveden v podobě [Mn(NO₃)₂], při počáteční koncentraci 10⁻⁵-10⁻⁶ M, se oxiduje a vysráží se v průběhu reakce v prostředí s pH 8.06 – 8.99 trvající přibližně 350 dnů. Pozorovaná situace je podobná výsledkům získaným oxidací Mn(OH)₂ v humidním prostředí (okolo 70-85 % relativní vlhkosti). V těchto podmínkách dochází k poměrně rychlé oxidaci Mn (II) s řadou po sobě jdoucích transformací: Mn²⁺ → Mn₃O₄ → β-MnOOH → γ-MnOO. Tím pádem autoři znázornili, že sraženiny, které vznikají v důsledku dlouhodobé relativně slabé oxidace, jsou představeny jehličnatými krystaly manganitu (γ-MnOOH) v roli fáze stabilní v těchto prostředích.

Pozdější studie ukázaly, že při 0°C se Mn(II) může oxidovat na feitknechtitu (β -MnOOH), zatímco při 250°C vzniká hlavně Mn₃O₄ (hausmannit) (Hem and Lind, 1983). V systémech s ionty síranů tito autoři pozorovali přímou tvorbu γ -MnOOH (manganitu). Navíc, Hem a Lind (1983) se nedomnívají, že původními produkty oxidace Mn (II) v kyslíkem nasycených vodních systémech jsou metastabilní pevné fáze, v nichž oxidační stav manganu nepřesahuje formu Mn (III). Autoři se naopak domnívají, že dochází k přeměně Mn(III) na Mn(IV) podle schématu:

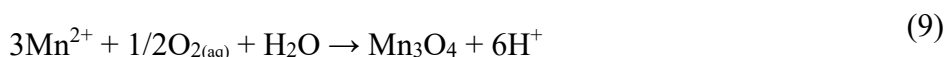


Tohle je v podstatě podobné reakci (6), popsané výše.

Problém delší existence forem oxidů manganu v nízkém mocenství v neutrálním a slabě alkalickém prostředí nevyžaduje důkladného experimentálního studia. Takové studium bylo prováděno moderními metodami výzkumu jemných fází, včetně rentgenové fotoelektronové spektroskopie (Murray et al., 1985). Bylo zjištěno, že z kyslíkem nasyceného roztoku chloridu amonného s pH 9,0, obsahující Mn²⁺ (1,6 x 10⁻² M) se nejprve vysráží Mn₃O₄ (hausmannit) s příměsí β -MnOOH (feitknechtit) a specifického MnOOH (modifikace Marty). Přibližně po osmi až devíti měsících tyto fáze přecházejí na γ -MnOOH (manganit). Zajímavé je to, že v počáteční fáze oxidace Mn²⁺ v roztoku probíhala docela rychle: sediment, usazující se za 30 minut, se vyznačoval poměrem O/Mn ~ 1,367, což v kombinaci s daty rentgenové difrakce ukazovalo na přítomnost hausmanita a také na malé množství β -MnOOH a stopy γ -MnOOH. Další transformace probíhaly v souladu s mechanismem rozpouštění a depozice. Hlavní transformace je spojena s přechodem Mn₃O₄ → γ -MnOOH, a popsána reakcí: (8),



s následnou oxidací Mn²⁺ a vysrážením hausmanitu (9),



Také je nutné připustit možnost disproportionální reakce Mn₃O₄ a vzniku MnO₂. Jak ale ukazují experimenty a výpočty, v těchto podmínkách je aktivita rozpuštěného manganu nižší, než je aktivita, s níž probíhá reakce protonace (8) v tomto systému (Hem and Lind,

1983). Tím pádem předložené data (Hem a Lind, 1983; Murray et al., 1985) ukazují, že během tohoto experimentu MnOOH pravděpodobně vzniká z Mn₃O₄. Koncentrace rozpuštěného manganu jsou příliš vysoké na to, aby se zvýšila tvorba γ-MnO₂. Jsou důvody se domnívat, že zánik Mn₃O₄ (reakce, obrácená reakci (9)), může probíhat při snižování koncentrace rozpuštěného Mn²⁺.

Prezentované výsledky jednoznačně prokazují možnost existence γ-MnOOH (manganitu) jako relativně raný produkt oxidace Mn(II) v neutrálních až slabě alkalických roztocích za normálních (atmosférických) hodnotách parciálního tlaku O₂ a relativně vysokých koncentracích výchozího Mn²⁺. Nicméně, výsledky také ukazují, že při malé změně těchto parametrů, například při určitém snížení pH systému a koncentrace Mn²⁺ místo γ-MnOOH může vznikat mnohem stabilnější sloučenina (γ-MnO₂) (Varentsov, 1996).

4.1.2 Hlavní procesy: oxidace Mn (II) do Mn (III) a Mn (IV)

Kryptomelanová formace. V zóně supergenního přetvoření křemičité, uhličité a mangan obsahující primární rudy zaujímá kryptomelan K(Mn⁴⁺₆,Mn²⁺₂)O₁₆ určité místo. V autochtonních čočkových a vrstevnatých rudních shlucích profilu kůry zvětrávání se obvykle tvoří obvykle pyroluzitu Mn⁴⁺O₂ (při zvětrávání Mn-karbonátů). V rudách, které se tvoří při poměrně dlouhé akumulaci manganu (například v Mn-gossanech), je kryptomelan důležitým minerálem. Analýza přírodních procesů a experimentálních dat umožňuje předpokládat, že vznik kryptomelanu může probíhat na relativně zralých nebo se završujících fázích vývoje profilu kůry zvětrávání, kdy je probíhá výrazný oxidační režim a v systému existuje dostatečný počet iontů draslíku K⁺. Kryptomelan může vznikat také při přímé oxidaci iontů Mn (II) podle schématu (Giovanoli, 1976, 1980):



kde MeX – iont draslíku K⁺ v případě kryptomelanu nebo Ba²⁺ při tvorbě hollanditu Ba(Mn⁴⁺,Mn²⁺)₈O₁₆ a také přes meziprodukty, zejména γ-MnOOH (manganit).

Experimentální výzkumy na syntézu daného minerálu ilustrují hlavní rysy dynamiky procesu (Hypolito et al., 1982a, 1982b, 1984). Tito autoři stvořili syntetický kryptomelan v důsledku oxidace iontů Mn (II) kyslíkem při 25°C, počátečním pH menší než 3 a postupným přidáváním KOH do roztoku. Nukleace (tvorba jádra) kryptomelanu je možná

pouze při lokálním zvýšení pH. Podobné jevy mohou probíhat i v přírodních podmínkách, kdy v neutrálním prostředí prosakujících podzemních vod probíhá kontakt mezi komponenty-obsahujícím roztokem a hydrolyticky se rozkládajícími minerály, v nichž vznikají OH-ionty. Experimenty ukazují, že kryptomelan, který vzniká ve stadiu nukleace, bude koexistovat s manganitem $Mn^{3+}O(OH)$ a nsutitem $Mn^{4+}_{1-x}Mn^{2+}_xO_{2-2x}(OH)_{2x}$, které se tvoří při nárůstu pH.

V experimentech s roztokem, který je charakterizován vysokým pH, nsutit je prvním minerálem, který vzniká v prostředích obsahujících K^+ -ionty při snižování pH. Později nsutit může být přeměněn na kryptomelan. Při kyselém zpracování některých syntetických oxihydroxidových minerálů manganu v přítomnosti iontů K^+ může dojít k následujícím transformacím: nsutit – kryptomelan; hausmanit - nsutit; manganit-pyroluzit. Je ale třeba poznamenat, že za stejných experimentálních podmínek nebylo možné dosáhnout přímé přeměny manganitu a pyroluzitu na kryptomelan. Nejpravděpodobnější mechanismus vzniku daného minerálu může být probíhat v podmínkách nízkých hodnot pH a v přítomnosti K^+ , když začíná nukleace převážně ionty H_3O^+ . Podstatné je to, že krystaličnost kryptomelanu se zvyšuje začleněním do jeho struktury iontů K^+ a Mn (IV), ale naopak se snižuje s růstem Mn (II), H_2O a iontů Zn (II) v systému (Chunfang et al., 2018).

Tím pádem vznik kryptomelanu protéká nejvíce aktivně v intervalu pH od 1,00 do 2,90 s postupným přidáváním KOH a propouštěním přes roztok čistých bublinek O_2 (Hypolito et al., 1982a, 1982b, 1984).

Při zvažování problémů geneze hypergenních manganových oxihydroxidových minerálů skupiny hollandit-kryptomelan je třeba mít na paměti, že tvrdá stechiometrie není vždy typická pro tyto fáze. Naopak, ty jsou charakterizovány relativně širokými rozmezími substituce, kterých se zúčastní řada iontů těžkých a alkalických kovů a alkalických zemin, a také manganu různého mocenství. V pracech Giovanoliho a dalších (Giovanoli, 1985; Giovanoli and Balmer, 1981) je ukázáno, že dutiny ve struktuře těchto minerálů jsou postaveny z čtyř dvojitých řetízků oktaedru MnO_6 . Průřez podobných dutin je cca 3 Å, což umožňuje proniknout do nich kationtům s poloměry okolo 1,5 Å (například, NH_4^+ , H_3O^+ , K^+ , Ba^{2+} , Pb^+). Stabilita takových hypergenních minerálů závisí na tom, jak je jejich složení vyváжено, zejména kationty v dutinách kvůli působení takovýchto faktorů, jako jsou hodnoty pH, Eh, obsahy kyslíku, tlaky a teploty, a také na geologických podmínkách jejich uložení. Rozhodující roli hraje chemie roztoků, podzemních vod, jejich iontové složení, iontová síla, a přítomnost rozpuštěných organických látek. Ve srovnání s

vrstevnatými sloučeninami manganu (δ -MnO₂; 7 Å-MnO₂ a 10 Å-MnO₂) tunelové manganistany skupiny hollandit-kryptomelan se vyznačují absencí nebo velmi nízkými iontovo-výměnnými vlastnostmi, protože kationty v místech dutin jsou pevně vázány ve struktuře minerálů (Varentsov, 1996).

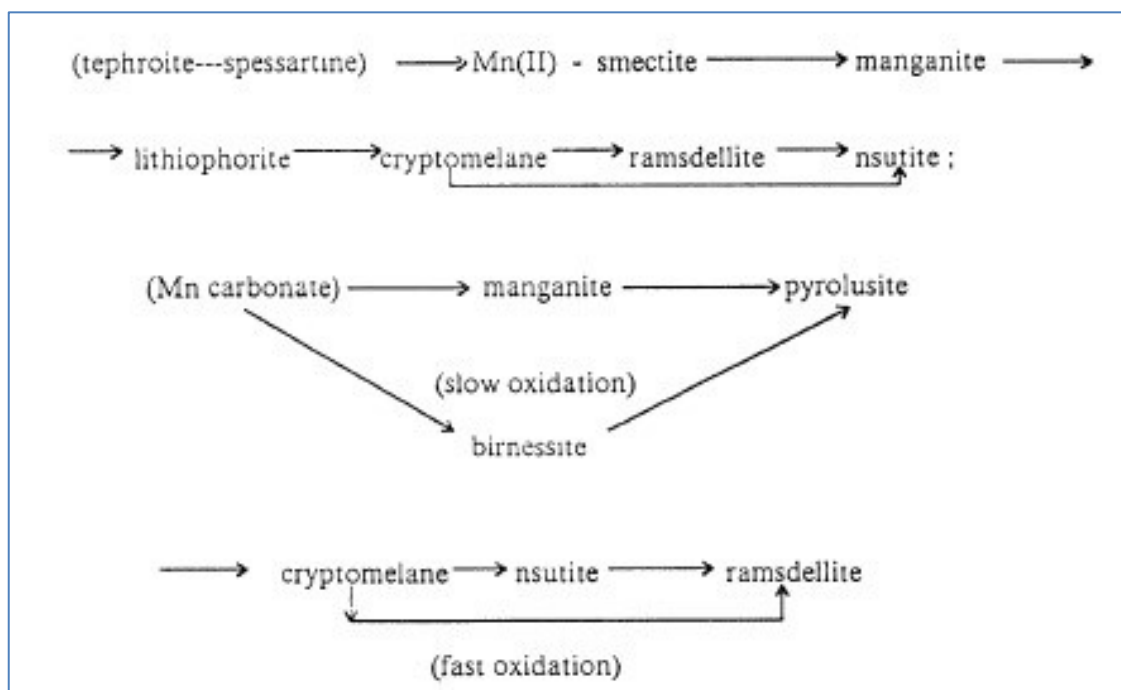
Etapy formování nsutitu a dalších modifikací MnO₂

Při tvorbě manganových kůr zvětráváním významná role patří kyselým roztokům, které jsou zapojeny do procesu jako na počátku vyluhování manganu z mateřských hornin, tak i v řadě jeho dalších fázových přeměn. Experimentální výzkum Giovanoliho a jeho kolegů (Giovanoli, 1976, 1980; Giovanoli et al., 1976a, b) ukázaly, že v rozmezí kyselého pH při normálních hodnotách parciálního tlaku O₂ (nebo obecně při oxidačních hodnotách Eh) a při nedostatku iontů alkalických kovů a kovů alkalických zemin se Mn²⁺ přímo oxiduje a vysráží se jako nsutit. Tento produkt je téměř zcela transformován na β -MnO₂ (pyroluzit) během postupné rekrytalizace v kyselém prostředí. Schematicky byl proces oxidace Mn (II)-Mn (IV) uveden výše v reakci (3).

V případech, kdy v kyselých roztocích se tvoří výše uvedené produkty přechodné oxidace manganu, které jsou představovány Mn₃O₄ nebo modifikacemi MnOOH, dochází k jejich následující oxidaci až do Mn (IV), což je znázorněné v reakcích (2) a (4). Je experimentálně prokázáno (Giovanoli et al., 1969, 1976b), že oxidace γ -MnOOH (manganit) v zředěném, nasycený kyslíkem roztoku HNO₃ vede k jeho přeměně na β -MnO₂ (pyroluzit). Oxidace méně stabilního oxidu Mn (III) groutitu (α -Mn³⁺OOH) za podobných podmínek závisí na míře jeho uspořádání: nejtenčí izolované krystaly této sloučeniny se rychle oxidují do Mn₅O₈ (odráda 7 Å-manganit), který při následné oxidaci mění na β -MnO₂. Podstatné je to, že v kyselém prostředí obvykle probíhá reakce disproportionace Mn₃O₄, α -MnOOH a γ -MnOOH do γ -MnO₂ a Mn²⁺ (viz reakce (7) výše) s následnou oxidací Mn (II) na Mn (IV) (reakce (3)).

Je třeba mít na paměti, že data z geochemie manganu a výsledky experimentů pouze schematicky odrážejí celkovou tendenci procesů, probíhajících v přírodním zvětrávacím prostředí. Relativně zjevné zvláštnosti chování manganu v různých režimech oxidace byly použity na příkladech jednoduchých modelových systémů, v nichž jsou brány v úvahu sorpční interakce ve zředěných roztocích. Tato data však často umožňují bez rozporů vysvětlit minerální vztahy, pozorované na přírodních lokalitách. Výše uvedena obecná posloupnost oxidačních transformací je popsána následujícími sériemi (Bouladon et al., 1965; Grandin, 1978, 1985; Grandin and Perseil, 1977, 1983; Lederc, 1980; Nahon et al.

1982, 1983; Weber et al., 1979):

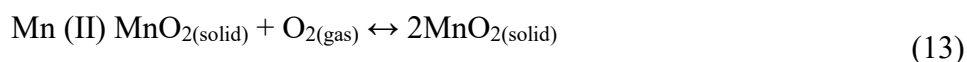


Obr. 5. Posloupnost oxidačních transformací Mn (podle Varentsev, 1996)

V těchto sériích po sobě jdoucích minerálních transformací geochemická tendence změn je přesvědčivě odrážena ve vývoji lateritického profilu kůry zvětrávání – od neutrálních a slabě kyselých prostředí až do kyselého prostředí s oxidačním režimem (vysokým Eh) a s různou účastí takových složek, jako jsou Al^{3+} , K^+ , H_3O^+ , Ba^{2+} atd. Na příkladu formování manganitu (Nahon et al., 1983) je uvedeno, že chemické složení tohoto minerálu v primárních ložiscích se výrazně mění v závislosti na typu zdrojové hmoty. Původní minerální roztoky (slabě alkalické se slabým oxidačním režimem) se také obohacují Si, Ca, Mg a řadou přechodných kovů kromě Mn, které se sorbují na tvořící pevnou fázi. Na tento mechanismus ukazuje rovnoměrné rozdělení těchto prvků ve struktuře manganitů, jak se to ukázalo z dat elektronové mikrosondy. Více čistější krystaly $\gamma\text{-MnOOH}$ bez příměsí se vyskytují v žilkách vyplňujících trhliny a dutinách, tj. v agregátech spojených s určitým přenosem minerálních roztoků.

Ve vyšších horizontech kůry zvětrávání během dlouhé a intenzivní cirkulace kyselých půdních roztoků s oxidačními hodnotami Eh dochází k nahromadění některých sloučenin Mn (IV). Pro minerály, které vznikají v této zóně (lithiophorit, birnessit, kryptomelan atd.) je typické, že jejich složení, jak bylo uvedeno výše, odráží geochemické vlastnosti původních hornin a primárních rud (Perseil and Grandin, 1985). Je třeba zdůraznit, že sorpční procesy jsou hlavním mechanismem této interakce. Obecně příslušný

proces může být popsán probíhajícími reakcemi oxidace Mn (II), v nichž významné roli hrají sorpční autokatalytické interakce (Stumm and Morgan, 1970):



Je třeba poznamenat, že v přírodním prostředí, kde se často vyskytují roztoky a vody s relativně nízkými nebo středními koncentracemi Mn a jiných přechodných kovů reakce (11) a (12) pravděpodobně budou probíhat. Jejich sorpční a autokatalytická povaha se projevuje v jejich impulsním a cyklickém opakování. Zde v roztoku spolu s iontem Mn^{2+} (hydratovaným) při blízkých funkcích v reakci (12) se mohou zapojit ionty těžkých a alkalických kovů a v menší míře i kovy alkalických zemin.

To platí zejména pro vznik Co (III) a Ni (II)-obsahujících oxihydroxidové minerály manganu, tj. asbolany v kůrách zvětrávání ultrabazických hornin (Vitovskaja et al, 1984). I přesto, že pro mangan v podobných kůrách zvětrávání je typický odnos, je tento kov poměrně nabohacen v nadložních zónách. Chování manganu a s ním souvisejících Co a Ni v profilu kůry zvětrávání může být znázorněno na příkladu lateritických kůr zvětrávání ultrabazických komplexů Sibíři, a v regionu Kalgoorlie, Západní Austrálie (Elias et al., 1981), kde maximální koncentrace těchto prvků (MnO_2 -61,35%; NiO-14,77%; CoO-10,87%) jsou pozorovány v souvrstvích jílu v podloží zóny limonitu (goethitu). Mezi nejčastější formy akumulace manganu patří konkréce různých typů a globule, jejichž kombinace převažují v raných produktech: Ni, Co-asbolany (Chukhrov et al., 1980a, b), a v menší míře δ - MnO_2 a β - MnO_2 . Další generace jsou prezentovány Ni a Co-asbolany, minerály kryptomelan-hollanditové skupiny, romanchitem, coronaditem, todorokitem a Ni-lithiforitem. (Vitovskaja and al. 1984). Tito autoři poznamenali, že v procesu tvorby profilu kůry zvětrávání v serpentinitech může dojít k opakované redepozici manganu. Složení takto vytvořených minerálů odráží chemismus prostředí.

V minerálních přetvořeních řízených mechanismem rozpouštění-vysrážení nejdůležitější roli patří procesům sorpční akumulace řady kovů (Ni, Co, Ba, K, atd.), které odráží chemismus jak roztoků, tak primárních hornin. Nezbytnou součástí těchto procesů je oddělení Mn a Fe, řízené režimem pH, Eh, chemismem roztoků a kinetickými

parametry. V této souvislosti experimentální údaje poskytují důvody pro interpretaci základních procesů, pozorovaných v přírodním prostředí, i když nezahrnují přirozenou složitost celého jevu (Varentsov, 1996).

4.2 Mangan v důlních vodách

V závislosti na koncentracích Mn ve znečištěných důlních vodách a poměru míchání s pozadřovou vodou je pravděpodobné, že budou pozorovány zvýšené koncentrace rozpuštěného Mn. Pokud systém bude mít dostatek času na přechod do rovnováhy, velké Eh-pH hodnoty budou kladně ovlivňovat shlukování Mn do koloidů, suspenzí a dnových sedimentů. Tento proces je v souladu s grafem Eh-pH (obr. 4), který ukazuje pole stability minerálů Mn v oblasti vyšších hodnot Eh-pH.

Naopak, nízké hodnoty Eh-pH mohou přispět k redukčnímu rozpouštění Mn oxihydroxidů, čímž se zvyšují koncentrace rozpuštěného Mn v nekontaminované vodě a přispívají tak k uvolňování adsorbovaných stopových prvků. Manganové povlaky na přirozených površích (jako jsou horniny) mohou dále působit jako "pasti" na kovy v kontaminovaných tocích (Post, 1999).

4.2.1 Mechanismy odstraňování manganu z kontaminovaných vodotoků

4.2.1.1 Sorpce

Sorpce může zahrnovat: 1) adsorpci – vazba kovů pomocí fyzikálního shlukování nebo poutání na povrchu pevného materiálu a 2) absorpci – začlenění kovů do pevného materiálu. Adsorpce (Obr. 6A) pomocí kationtové výměny, fyzické sorpce nebo chemické sorpce byla identifikována jako hlavní mechanismus k odstraňování některých kovů, a to zejména ve slabě kyselém prostředí (Genty et al., 2012; Westholm et al., 2014; Hui et al., 2015). Avšak, Mn se sorbuje obvykle relativně slabě (Wieder, 1990), a někdy je dokonce sorpce vratná, což také záleží na přítomnosti dalších kovů.

Při provádění speciálních zkoušek bylo potvrzeno, že granulované aktivní uhlí je účinné pro zvýšení hodnoty pH (až do 9) a odstraňování kovů (Fe, Mn a Zn) za pomoci adsorpce z kyselých důlních vod (tzv. AMD). Počáteční podmínky zkoušek byly: pH 3,5; koncentrace kovů: 60 mg/l Fe (II) a 50 mg/l Mn (II), Zn (II) a Ca (II) (Mohan and Chander, 2001).

Rašelina (skládající se z celulózy, ligninu a huminových látek) a piliny jsou účinné pro odstraňování kovů (například Cd, Cu, Fe, Mn, Ni a Zn) sorpčními mechanismy včetně

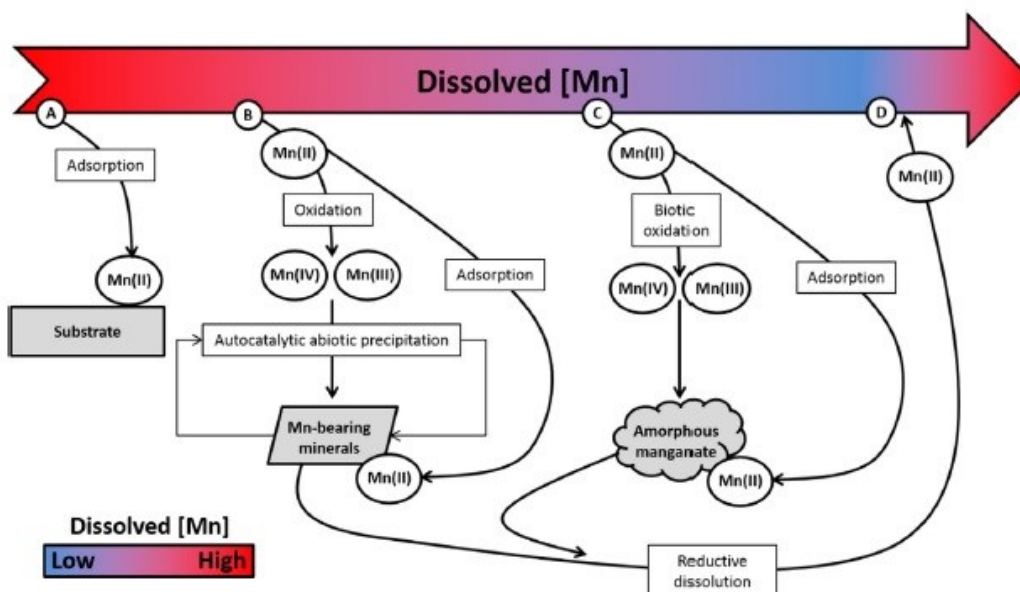
komplexotvornosti a kationtové výměny (Henrot and Wieder, 1990; Wieder, 1990; Couillard, 1994; Champagne et al., 2005; Clyde et al., 2010).

Iontová výměna byla navržena jako dominantní mechanismus sorpce Mn^{2+} na hnědém uhlí s uvolňováním hlavně Ca^{2+} , ale také méně významných množství Al^{3+} , Fe^{2+} , K^+ , Mg^{2+} a Na^+ (Mohan and Chander, 2001).

4.2.1.2 Oxidačně-redukční procesy

4.2.1.2.1 Chemické (abiotické) procesy

Forma Mn (II), která je dominantní v důlních vodách, je dobře rozpustná (jak již bylo uvedeno výše), zatímco více oxidované formy Mn(III) a Mn(IV) jsou méně rozpustné, mají tendenci se srážet v podobě široké škály pevných látek a nesamovolně se redukuje do Mn(II) (Rose et al., 2003a, 2003b). Oxidace Mn(II) na Mn(III) a Mn(IV) a depozice nově vzniklých oxihydroxidových minerálů je schematicky znázorněna na Obr. 6B.



Obr. 6. Schematické znázornění procesů odstraňování a remobilizace Mn v důlních vodách. Procesy spojené s odstraněním a remobilizací Mn (označené jako A-D), jsou popsány v předchozích kapitolách. Na obrázku jsou znázorněny mechanismy odstranění Mn včetně adsorpce (A), abiotického srážení (B), biotického srážení (C) a remobilizace Mn prostřednictvím redukčního rozpouštění (D). Koncentrace Mn jsou znázorněny pomocí barevné šipky: vyšší koncentrace jsou zobrazeny červenou a nižší modrou barvou (podle C.M. Neculita, E. Rosa, 2019).

Bylo zjištěno, že abiotická oxidace Mn na površích hematitu, goethitu a albitu probíhá ve dvou krocích. Oxidace se začíná adsorpcí Mn(II) na površích těchto minerálů, které jsou přítomny v roztoku s následnou oxidací adsorbovaného Mn(II) do dominantního

Mn(III) (Junta and Hochella, 1994). Nově vytvořená zóna na tvrdém povrchu se stala nejvíce reaktivní a schopná pokračovat v procesu adsorpce-oxidace. Následně za tímto procesem může následovat oxidace Mn(III) na Mn(IV), jejíž rychlost závisí na koncentraci Mn(II) a MnO₂ (Morgan and Stumm, 1996). Odstranění Mn (II) cestou abiotické oxidace molekulárním kyslíkem z přesycených vodních roztoků (při pH ~ 9) je autokatalytickým procesem (Kessick and Morgan, 1975).

Kvůli různým stupňům oxidace se podmínky nutné k odstranění Mn vysrážením výrazně liší. Vysrážení Mn ovlivňuje několik faktorů včetně pH, oxidačně-redukčního potenciálu, katalýzy pevnými oxi-hydroxidy Mn a Fe, bakteriálního působení, teploty, koncentrace Mn a dalších iontů kovů (Morgan and Stumm, 1964; Sung and Morgan, 1981; Rose et al., 2003b). Tvorba oxidů Mn vyžaduje oxidační podmínky a / nebo vysoký pH. V aerobních podmínkách může být pH 9.0-9.5 dostatečně aby začal srážet Mn (Johnson et al., 2005; Santelli et al., 2011). Za přítomnosti železa při poměru koncentrací Fe/Mn > 4 je odstraňování Mn omezeno, a společné vysrážení pravděpodobně nenastane (Skousen and Ziemkiewicz, 1996). Aktivní úprava koryta AMD vápníkem imobilizuje rozpuštěný Mn (II) srážením v podobě oxidových minerálů, které následně působí jako absorbenty pro jiné kovy (například As, Co, Ni, Zn) prostřednictvím procesů povrchové adsorpce (Whitney, 1981; Burgos et al., 2009; Santelli et al., 2010; Babaeiveli, 2014; Babaeiveli et al., 1996). V neutrálních kontaminovaných podzemních vodách probíhal vznik karbonátů Mn při vysoké koncentraci rozpuštěného CO₂, zatímco při vysoké koncentraci rozpuštěného kyslíku a vysokého pH spíše vznikaly oxidy Mn (Hem and Lind, 1994). Když koncentrace rozpuštěného CO₂ se snižuje a současně se zvyšuje koncentrace rozpuštěného O₂ a stoupá pH, začínají se srážet oxidy Mn jako manganit a hausmanit. Za vhodných podmínek jako třeba přítomnost karbonátů a při nízkých koncentracích jiných kovů se Mn může srážet v podobě rodochrozitu v neutrálních a alkalických podmínkách (Lebron and Suarez, 1999).

Platí tedy, že k abiotické depozici Mn(II) z vody může docházet v důsledku společného působení sorpce a oxidace (do forem Mn(III) a Mn(IV)). Tyto procesy jsou silně závislé na pH-Eh a obsahu rozpuštěných iontů. Nově usazená pevná fáze může působit jako absorbent pro jiné rozpuštěné kovy.

4.2.1.2.2 Biotická oxidace Mn (II)

Oxidace Mn (II) je katalyzována bakteriemi a reakčně aktivními povrchy (Kleinmann et al., 1985). Pokud k oxidaci Mn dochází při $\text{pH} < 8$, je to způsobeno působením bakterií, což je mnohem rychlejší proces než ten abiotický při stejném pH (Lind and Hem, 1993; Tebo et al., 2004). Biotická oxidace Mn (II) (obr. 6C) obvykle produkuje amorfní manganany (Diem and Stumm, 1984). Ionty jiných kovů mohou měnit rychlost oxidace a soupeřit s Mn^{2+} o dostupné povrchy (Davies and Morgan, 1989).

Mnoho různých organismů oxiduje Mn včetně bakterií, řas, kvasinek a hub (Ghiorse, 1984; Nealson et al., 1988; Lovley, 1991; Takano et al., 2006.). Mikrobiální katalýza je považována za hlavní mechanismus, který je zodpovědný za oxidaci Mn(II) při neutrálním pH a nízké koncentraci organického uhlíku (Johnson et al., 2005). K Mn-oxidujícím bakteriím patří *Leptothrix discophora* SS1, *Pseudomonas putida* MnB1 a GB-1, a také *Bacillus* sp. (Zhang et al., 2002; Tebo et al., 2004). Hlavní reakční cestou bakteriální oxidace Mn (II) je enzymatická oxidace (Tebo et al., 2004).

Sinice a řasy mohou také způsobit oxidaci Mn(II), protože způsobují vysrážení minerálů manganu v důsledku zvýšení pH nad 8 kvůli fotosyntetickému odstranění CO_2 (Richardson et al., 1988). Obecně platí, že při vhodných podmínkách biologické procesy, urychlující oxidaci Mn(II), mohou Mn odstranit z roztoku při nižších hodnotách pH a s vyšší rychlostí ve srovnání s abiotickými procesy. Vzniklý amorfní manganan může působit jako sorpční médium pro Mn, což dále přispívá k odstranění Mn z roztoku. I přes příznivý vliv biotických procesů na odstranění Mn mohou hodnoty Eh- pH a konkurenční ionty omezovat účinnost odstranění Mn z roztoku. Bez ohledu na procesy podílející se na odstraňování Mn z roztoku následné redukční rozpouštění nově vytvořených pevných fází může vyvolávat uvolňování Mn(II) zpět do roztoku (obr. 6D).

4.2.2 Role Fe při oxidaci manganu

Odstranění Mn za přítomnosti Fe, které obvykle doprovází Mn, silně zpomaluje srážení Mn při poměru $\text{Fe/Mn} > 4$ (Skousen et al., 2000, 2017; Song et al., 2012a). Omezená efektivita odstranění Mn v porovnání s Fe je také způsobena vyšším oxidačně-redukčním potenciálem a požadavky na pH pro vznik oxihydroxidů Mn a pomalejší kinetikou oxidace (Morgan and Stumm, 1996). Mn (IV) za přítomnosti Fe (II) je akceptorem elektronů. Fe(II) se pak oxiduje na Fe(III), zatímco Mn(IV) opět rozpustí a

dostává se do roztoku v podobě Mn(II) (Karathanasis et al., 2010). Oxidace a srážení Fe(II) snadno probíhá již při pH 3,5, zatímco oxidace Mn(II) je při pH 6-9 106 krát pomalejší, než oxidace Fe(II) a je řízena sorpcí na oxidické povlaky nebo jiné pevné látky, a také mikrobiální katalýzou (Morgan and Stumm, 1996; Sikora et al., 2000). Z tohoto důvodu v kyselých důlních vodách (AMD) silně znečištěných železem není prakticky žádná depozice Mn (Rakotonimaro et al., 2016, 2017, 2018; Genty et al., 2017). V praxi, kde je cílem omezit vliv Fe na Mn, systémy odstranění Mn z roztoku jsou umístěny na konci vícestupňových systémů čištění, kde voda již obsahuje nízké koncentrace Fe (Johnson and Younger, 2005).

4.2.3 Vliv teploty na srážení Mn

Na rozdíl od sírany-redukujících bakterií (SRB) se zdá, že bakterie oxidující Mn jsou méně ovlivněny nízkými teplotami, jak uvádí několik studií (Bender et al., 1994; Sikora et al., 2000; Johnson, 2003a, 2003b). Byla zjištěna optimální teplota 30° C pro biologickou oxidaci Mn (Zhang et al., 2002) a sorpci granulovaným aktivním uhlím (Mondal et al., 2007). Chemická depozice Mn na základě vápencového systému je značně závislá na teplotě a ukázala lepší efektivitu při teplotě 20°C, než při teplotě 5°C (69% proti 42% při koncentraci Mn 1,8 mg / l) (Ghaly et al., 2008). Byla také zjištěna lepší adsorpce Fe, Mn, Ni a Zn rašelinovým sorbentem při nárůstu teploty z 10°C na 30°C (Champagne et al., 2005).

4.3 Fyzikálně-chemické vlastnosti kalů z manganových odkališť

V této kapitole jsou uvedeny základní fyzikálně-chemické vlastnosti manganových kalů na příkladu odkaliště manganového dolu Xiangtan (provincie Hunan, Čína), kde jsou uloženy odpady po zpracování manganové rudy (Wang et al., 2008). Toto ložisko patří ke karbonátovému typu manganových ložisek pozdně proterozoického stáří (720-680 Ma) v černých břidlicích formace «Black rock» (Fan et al., 1992).

Při předběžném zpracování manganové rudy se nejprve přidává kyselina sírová, čímž se vytvoří superfosfát vápníku, draselné soli a další soli kovů. Pak se přidává vodný roztok amoniaku pro regulaci pH a vzniká tak síran amonný. Směs je pak podrobena lisovací filtraci. Kal, obsahující vysoké koncentrace N, P a K, se nakonec vypouští do jímky, kde se vodní frakce vypařuje, a pevná fáze je následně trvale uložena na odkališti.

Odběr vzorků kalu byl proveden z horních 30 cm v 12 bodech rovnoměrně rozmístěných podél obvodu odkaliště. Vzorky kalu byly vysušeny na vzduchu a rozdrceny tak, aby procházely 2 mm sítím. pH bylo stanoveno v poměru pevné fáze k vodě 1: 2,5. Elektrická vodivost (EC) byla měřena ve vodní suspenzi kalu v poměru 1:5 pomocí EC-přístroje (Tabulka 1).

Vzorek	pH H ₂ O	EC (mS cm ⁻¹)	Org.hmot., (%)	EqCaCO ₃ , (%)	Celkový N, (g.kg ⁻¹)	P, (mg.kg ⁻¹)	K, (mg.kg ⁻¹)	Sand/Silt/Clay
Průměrná hodnota pro rhizosféru půdy	7.6 ± 0.4	0.89 ± 0.53	7.7 ± 0.7	8.1 ± 2.2	4.01 ± 1.57	59.93 ± 11.02	496.7 ± 268.5	-
Kal z odkaliště	7.9 ± 0.6	1.81 ± 0.52	7.2 ± 0.8	11.6 ± 1.8	5.94 ± 1.02	51.18 ± 6.74	906.9 ± 85.3	13 /32/55
Kontrolní půda	5.3 ± 1.1	0.11 ± 0.02	10 ± 1.4	3.1 ± 0.6	1.84 ± 0.35	49.52 ± 7.11	107.1 ± 11.4	49/43/8

Tabulka 1. Fyzikálně-chemické vlastnosti kalu, rhizosférických půd a kontrolní půdy

Kal z odkaliště obsahují podstatně vysoké koncentrace celkového Mn, Cd, Cu a Zn: přibližně 21, 21, 3,7 a 3,9 krát vyšší, než v kontrolním vzorku (Tabulka 2). Ve srovnání s odkalištěm rhizosférická půda obsahuje méně Mn, Cd, Cu a Zn, ale rozdíly nejsou tak významné.

Kov	Kontrolní půda	Kal z odkaliště	Rhizosférická půda
Mn			
Voda	37.35 ± 13.22	0.35 ± 0.05	2.66 ± 2.83
DTPA	30.65 ± 5.48	20.51 ± 4.89	24.99 ± 5.08
Celk.	1532 ± 800	31903 ± 218	30899 ± 697
Cd			
Voda	0.12 ± 0.02	0.18 ± 0.11	0.08 ± 0.03
DTPA	0.01 ± 0.01	0.01 ± 0.00	0.03 ± 0.02
Celk.	6 ± 2	119 ± 4	103 ± 27
Cu			
Voda	0.04 ± 0.01	0.35 ± 0.32	0.84 ± 0.11
DTPA	0.84 ± 0.01	2.16 ± 0.60	1.97 ± 0.69
Celk.	34 ± 3	126 ± 21	93 ± 28
Zn			
Voda	5.26 ± 0.24	0.12 ± 0.01	0.29 ± 0.29
DTPA	5.77 ± 1.70	11.46 ± 0.08	11.10 ± 0.60
Celk.	644 ± 451	2490 ± 11	2318 ± 170

Tabulka 2. Výsledky vodné extrakce, DTPA-extrakce a celkové obsahy kovů v odkališti, rhizosférické půdě a kontrolní půdě, (mg.kg⁻¹)

Pro demonstraci rozdělení kovů mezi jednotlivými chemickými formami, z nichž každá je spojena s určitým stupněm mobility a biologické dostupnosti v biosféře, byl použit postup sekvenční extrakce (Pichtel et al., 2000), (Tabulka 3).

Kov	Výměnná frakce	Karbonátová frakce	Frakce Fe-Mn oxidů	Organická frakce	Reziduální frakce
Mn					
Kontrolní půda	16.1 ± 1.7	75.5 ± 6.4	577.9 ± 37.9	443.1 ± 24.1	399.9 ± 28.4
Kal z odkaliště	77.2 ± 8.2	4034.7 ± 49.7	4195.6 ± 106.5	3459.1 ± 72.9	20176.9 ± 410.2
Rhizosférní půda	16.9 ± 2.3	3155.2 ± 28.8	4183.4 ± 69.2	3453.5 ± 63.4	20131.1 ± 288.3
Cd					
Kontrolní půda	0.01 ± 0.0	0.2 ± 0.1	1.0 ± 0.2	0.8 ± 0.2	4.0 ± 1.3
Kal z odkaliště	0.02 ± 0.0	0.3 ± 0.1	76.9 ± 6.4	27.0 ± 5.7	15.2 ± 2.6
Rhizosférní půda	0.04 ± 0.0	0.3 ± 0.1	60.1 ± 4.5	24.7 ± 4.2	18.9 ± 3.1
Cu					
Kontrolní půda	0.7 ± 0.1	0.9 ± 0.2	16.0 ± 1.8	1.3 ± 0.5	13.4 ± 1.5
Kal z odkaliště	0.6 ± 0.1	3.5 ± 0.4	31.0 ± 3.3	27.0 ± 5.2	69.8 ± 9.4
Rhizosférní půda	0.5 ± 0.1	2.2 ± 0.5	24.3 ± 4.6	25.4 ± 4.9	54.7 ± 4.1
Zn					
Kontrolní půda	3.1 ± 0.8	2.7 ± 0.3	80.5 ± 6.3	58.4 ± 2.6	479.6 ± 13.4
Kal z odkaliště	3.2 ± 0.7	39.5 ± 3.9	384.5 ± 17.5	312.1 ± 15.2	1770.8 ± 81.4
Rhizosférní půda	4.2 ± 0.9	43.2 ± 7.6	374.9 ± 19.2	308.4 ± 10.8	1606.9 ± 53.8

Tabulka 3. Chemická frakcionace Mn, Cd, Cu a Zn v odkališti, rhizosférní půdě a kontrolní půdě, ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$)

V odkališti a rhizosférní půdě je Mn většinou spojen se zbytkovou (reziduální) frakcí (64%), za nimiž následují oxidy Fe–Mn (13%), karbonátová (11%) a organická frakce (11%). Podobně Cu a Zn jsou přítomny většinou ve zbytkové frakci (52% a 70%). Všechny kovy v odkališti a rhizosférní půdě vykázaly minimální přítomnost ve výměnné frakci.

Dalším příkladem manganového odkaliště je odkaliště manganového dolu Morro do Mina v Brazílii. Toto ložisko je archaického stáří (> 2.7 Ga) a patří k typu geosynklinálních ložisek manganu obsažených v silikáto-karbonátových horninách, uzavřených v grafitických fylitech (Dorr et al., 1956).

V práci «Manganese ore tailing: Optimization of acid leaching conditions and recovery of soluble manganese» (2014) autoři uvádí, že měli pro laboratorní zkoumání okolo 30 kg manganového kalu z odkaliště dolu Morro do Mina. Po přijetí do laboratoře byl vzorek kalu rozdělen na čtvrtiny, aby se snížila velikost vzorku pro následné zpracování. Pro analýzu bylo vyhrazeno přibližně 1,5 kg vyschlého vzorku, z nichž bylo asi 30 g rozděleno do frakcí s použitím řady Tylerových sít o velikosti od 250 do 37 μm .

Větší vzorek usušili v peci při teplotě 100 ± 5 ° C za jednu hodinu, pak vzorek drtili v achátové míse, následně provedli zkoumání metodami rentgenové difrakce a emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Po sušení a zpracování vzorku koncentrovanou kyselinou chlorovodíkovou, byl vzorek analyzován pomocí emisní spektrometrie (ICP AES) za účelem kvantifikace Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Na, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn a Zr. Celkový obsah manganu byl stanoven tavením vzorku.

Granulometrické složení suchého vzorku ukázalo, že 86,6% částic je menší než 250 μm (Tabulka 4).

Rozměr frakce	Distribuce velikosti částic		
	Zadržené částice (%)	Nahromaděné zadržené částice (%)	Proseté částice (%)
μm			
+250	13.4	13.4	86.6
-250+105	28.0	41.4	58.6
-105+74	24.5	65.9	34.1
-74+53	17.1	83.0	17.0
-53+44	5.8	88.7	11.2
-44+37	6.0	94.7	5.3
-37	5.3	100.0	0.0

Tabulka 4. Distribuce velikosti částic po síťové analýze

Jak ukázaly výsledky rentgenové difrakce, kal se skládá převážně z manganových minerálů jako jsou rodochrozit a spessartin. Jsou také přítomny křemen, v manganocummingtonit, birnessit, vermikulit a annit.

Výsledky stanovení koncentrací Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Mo, Ni, P, Pb, S, Sb, Sc, Si, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn a Zr jsou uvedeny v Tabulce 5.

Prvek	Koncentrace (hm %)	Prvek	Koncentrace (hm %)
Al	5.49 ± 0.11	Mo	0.0030 ± 0.0001
As	0.0092 ± 0.0004	Na	0.5224 ± 0.0456
Ba	0.0814 ± 0.0035	Ni	0.0439 ± 0.0019
Be	<0.00006	P	0.0613 ± 0.0027
Bi	<0.0030	Pb	0.0049 ± 0.0013
Ca	2.44 ± 0.03	S	0.6892 ± 0.1103
Cd	<0.0007	Sb	<0.0024
Co	0.0198 ± 0.0009	Sc	0.0004 ± 0.0001
Cr	0.0181 ± 0.0022	Si (jako SiO ₂)	30.4 ± 0.3
Cu	0.0241 ± 0.0052	Sr	0.0141 ± 0.0004
Fe	4.72 ± 0.23	Th	0.0017 ± 0.0001
K	0.621 ± 0.024	Ti	0.2079 ± 0.0045
Li	<0.0021	V	0.0406 ± 0.0010
Mg	1.54 ± 0.04	Y	0.0014 ± 0.0001
Mn (celk)	24.76 ± 0.58	Zn	0.0131 ± 0.0019
Mn (rozpušt)	13.73 ± 0.80	Zr	0.0073 ± 0.0004

Tabulka 5. Celkové obsahy vybraných prvků

Obsah manganu ve vzorku vyjádřený jako pyroluzit (MnO₂) je 4,31 ± 0,65% (hmot). Tento výsledek naznačuje jako základní oxidový minerál birnessit, identifikovaný ve vzorku metodou XRD. Celkový obsah rozpustného manganu ve vzorku činí 13,73% (hmot) a koncentrace manganu v rodochroztu můžeme definovat podle rozdílu, který činí 9,4% (hmot). Celkový obsah manganu ve vzorku po tavení s dehydratovaným uhličitanem sodným a obsah rozpustitelného manganu v koncentrované kyselině solné činí 24,8% (hmot) a 13,7% (hmot). Tento rozdíl může být vysvětlen různými minerálními fázemi, v nichž se mangan nachází v odkališti, kde 24,8% je spojeno s rozkladem krystalické mřížky tavením, a hodnota 13,7% je způsobena rozpouštěním minerálních fází rodochroztu a birnessitu v horké koncentrované kyselině solné.

5. Vliv manganu na organismus savců

Při napsání kapitoly 5 této práce byly použity materiály kapitoly 2.4 z diplomové práce M. Strnada «Účinky manganu na organismus savců», 55 str., Univerzita Karlova, Praha, 2006.

„Obecně rozlišujeme dva vlivy manganu na organismy savců. Prvním je vliv esenciální, čili význam manganu jakožto esenciálního prvku v mnoha fyziologických pochodech, druhým vlivem je jeho vliv toxický (škodlivý) a to buď po akutním (jednorázovém masivním) příjmu manganu, či po chronickém (dlouhodobém) příjmu manganu. Také je někdy uvažováno o dalším vlivu manganu na organismus, a to při jeho absolutním deficitu“ (Strnad, 2006).

„V běžném životě savců, kteří nejsou ohrožováni vysokým příjmem manganu z atmosféry či např. kontaminované vody, se projevují pouze účinky esenciální. V tomto případě hraje mangan v těle nezastupitelnou roli v mnoha fyziologických pochodech. Optimální denní doporučená dávka pro celotělový příjem u dospělého člověka byla stanovovaná na úrovni 30-50 μg na 1 kg váhy. Pro děti doporučený příjem manganu je v rozmezí 0,3 - 3 mg a pro kojící ženy se potřeba zvyšuje až na 9 mg“ (Strnad, 2006; Velíšek, 2009).

5.1. Dlouhodobý deficit manganu

„Dlouhodobý deficit manganu v organismu je velmi vzácný, prakticky nebyl pozorován u zvířat, výjimečně se může objevit u lidí, převážně v oblastech afrického Sahelu. I přes relativně malé množství takto postižených jedinců byly vlivy absolutního deficitu manganu prokázány. Je samozřejmostí, že pokud funguje mangan v organismech jakožto esenciální, čili nezastupitelný prvek, musí se zákonitě po delší době projevit jeho absolutní nedostatek. V některých případech však byla pozorována zastupitelnost dvoumocného manganu dvoumocným hořčíkem. Stanoveno bylo několik nejdůležitějších příznaků deficitu manganu (Strnad, 2006):

- narušený embryonální vývoj - deformace kostí, disproporcionální vývoj lebky, porucha tvorby kostních chrupavek, či často pozorované abnormální zvětšení kolenního kloubu,

- vysoká hladina cholesterolu v krvi (i přes nízkotukovou a nízkocholesterolovou dietu) - deficit Mn způsobuje zvýšené ukládání cholesterolu ve stěnách cév → kardiovaskulární problémy,
- poruchy reprodukce - až neplodnost,
- některé formy anémie,
- nervosvalové poruchy,
- dermatitida, poškození jater“.

5.2 Škodlivé (toxické) účinky manganu

„V obecné rovině lze konstatovat, že mangan vykazuje menší toxicitu oproti jiným těžkým kovům, a dále bylo zjištěno, že Mn je toxičtější ve formě kationtu než aniontu a úplně nejtoxičtějším se jeví ve stavu Mn^{2+} a Mn^{3+} (Friberg et al., 1986). Bivalentní kationt 3x více toxický než trivalentní kationt, ale dle např. Scheuhammer et al. (1985) je naopak trivalentní kationt toxičtější než bivalentní“ (Strnad, 2006).

5.2.1 Toxické působení Mn na laboratorní zvířata

„Jedná se o skupinu organismů, na které byly škodlivé účinky manganu zkoumány zdaleka nejvíce. Dále jsou uvedeny symptomy nejčastěji pozorované a popsané mnoha vědeckými skupinami (Strnad, 2006):

1. Akutní intoxikace (jednorázové či krátkodobé vystavení Mn):

- působení na respirační systém:
 - výrazné defekty v plicním epitelu,
 - výrazné zmnožení plicních makrofágů, přetrvávající mnoho měsíců,
 - plicní fibrózy.
- neurotoxicita:
 - neklid, chvění, ztráta koordinace pohybů,
 - snížená aktivita.

2. Chronická intoxikace (dlouhodobé vystavení Mn):

- působení na respirační systém,
 - otoky, embolie - závažnost v závislosti na dávce a délce podávání,
 - Mn společně s bakteriální infekcí výrazně zvyšuje mortalitu zvířat (Friberg a kol., 1986),

- stále ještě nelze jednoznačně stanovit vliv Mn na plíce,
- neurotoxicita:
 - poškozování bazálních ganglií,
 - poškozování extrapyramidálních drah,
 - třes, nekoordinovaný pohyb, paralýza končetin,
 - atrofie Purkyňových buněk v mozečku,
 - inhibice tyrosin-hydroxylázy → inhibice syntézy katecholaminů (dopaminu) (Baek a kol., 2003).
- Ostatní projevy:
 - poškození jater a ledvin,
 - poškození semenotvorných kanálků → poruchy reprodukce“.

5.2.2 Toxické působení Mn na člověka (přírodní expozice)

1. Akutní intoxikace (jednorázové či krátkodobé vystavení Mn):

„U pracovně neexponovaných jedinců nedochází prakticky k akutním intoxikacím Mn. Akutní intoxikace se objevuje pouze při vdechnutí většího množství dýmu s manganem, či při požití např. manganistanu draselného (např. u desinfekce) dítětem, apod. V takových případech byla opakovaně pozorována methemoglobinemie v krvi, potom tzv. kovové horečky, ke kterým dochází při vdechnutí dýmu s významnou příměsí kovových prvků (ne tedy pouze manganu), objevují se i nevolnost a zvracení“ (Strnad, 2006).

2. Chronická intoxikace:

„Opět se nejedná o příliš častý typ intoxikace manganem, významný je pouze u lidí, kteří žijí dlouhodobě v blízkosti velmi rušných komunikací, či v oblastech, kde se těží či zpracovává mangan (až 8000 ng / m³ vzduchu). Bylo ale prokázáno, že lidé žijící v takto postižených oblastech vykazují až 8krát vyšší riziko úmrtí na plicní choroby než lidé žijící v prostředí s běžnými koncentracemi manganu v ovzduší (Friberg et al., 1986). Dále byl pozorován zvýšený výskyt zánětů průdušek, hlavně v souvislosti s kouřením, které jako další zdroj Mn míru výskytu plicních obtíží výrazně zvyšuje (Bláha ml. A kol., 1989). Výzkumy provedené v Japonsku také ukázaly na to, že dlouhodobé pití silně kontaminované vody tamní skupinou obyvatel způsobovalo letargie, zvýšený svalový

tonus, chvění a změny nálad (obzvláště u starších občanů)“ (Strnad, 2006; Friberg et al., 1986).

5.2.3 Toxické působení Mn na člověka (pracovní expozice)

„Pracovně exponovanými lidmi se v souvislosti s manganem míní pracovníci v těžebních a metalurgických provozech, kteří jsou denně a dlouhodobě vystavováni vysokým koncentracím manganu. Zatímco v okolí provozů se můžou koncentrace pohybovat až k hodnotám 8000 ng / m^3 ($8 \text{ } \mu\text{g/m}^3$), přímo v provozech byly leckde naměřeny hodnoty až $300\,000 \text{ ng / m}^3$ ($300 \text{ } \mu\text{g / m}^3$ nebo $0,3 \text{ mg/m}^3$). Jedná se tudíž o jednoznačně nejrizikovější a také nejzkoumanější skupiny obyvatel a na téma profesionální intoxikace manganem existuje velké množství výzkumů z celého světa, které jsou pravidelně prováděny v manganových dolech a metalurgických závodech. Vědci došli také k závěru, že na projev většiny symptomů chronické intoxikace Mn stačí pouhé tři měsíce pobytu v místech vysoké koncentrace Mn, která panuje na místech těžby a zpracování manganových rud. S ohledem na množství výzkumů a jejich závěrů stanovila Světová zdravotnická organizace (SZO) dolní hranici škodlivé koncentrace Mn v ovzduší v dlouhodobě exponovaných prostorech určila na $0,3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ ($0,0003 \text{ mg/v}^3$) vzduchu. Je však zřejmé, že v mnoha provozech je tato hodnota neúměrně překračovaná (až na zmíněných $300 \text{ } \mu\text{g / m}^3$ vzduchu) a pracovníci jsou tak vystavováni extrémnímu chronickému působení manganu. Navíc bylo zjištěno, že existuje přímá souvislost mezi zvýšenou hladinou manganu v krvi a konzumací alkoholu (Bouchard et al., 2003). Autoři provedli studii na zaměstnancích v metalurgických závodech a zjistili, že ti, kteří byli pravidelní konzumenti alkoholu, měli v porovnání s těmi, kteří alkohol pravidelně nepili, signifikantně zvýšenou hladinu manganu v krvi a tím u nich docházelo k častějším negativním projevům v souvislosti s manganem. Vysvětlení je dle autorů takové, že časté pití poškozuje jaterní hepatocyty, což má za důsledek snížené vylučování manganu z jater do žluče a tím jeho snížené odstraňování z organismu“ (Strnad, 2006).

„Nejčastěji publikované symptomy chronické intoxikace na různé soustavy organismu (Strnad, 2006):

- Působení na respirační systém:
 - několikanásobně zvýšené riziko úmrtí na zánět plic,
 - vysoké riziko zánětů průdušek a celého dýchacího ústrojí,

- Neurotoxicita:
 - příznaky podobné Parkinsonově chorobě (jeden z nejvíce a nejlépe prozkoumaných účinků Mn na organismus),
 - nepříznivý vliv na extrapyramidální systém, destrukce bazálních ganglií,
 - nekoordinovaný pohyb, pomalá chůze, agresivita, halucinace,
 - inhibice tyrosin-hydroxylasy → inhibice syntézy katecholaminů (dopaminu),
 - inhibice transportu L-glutamátu a gammaaminobutyrátu(GABA) v nervových zakončeních,
 - snížení počtu vláken chráněných myelinizací a snížení proliferace astrocytů (Pal a kol., 1999),
 - komplex specifických příznaků známý jako tzv. manganové šílenství (Wong a kol., 1981; Sjórgen a kol., 1996 ; Wennberg a kol., 1992).

- Ostatní projevy:
 - Pokles systolického krevního tlaku,
 - pokles počtu leukocytů v krevním řečišti,
 - inhibice erythropoezy,
 - zvýšené riziko impotence,
 - vliv na změněnou homeostázu vápníku,
 - ženy pracovníků v Mn exponovaném prostředí - větší pravděpodobnost potratu nebo mrtvorozených dětí“ (Strnad, 2006; Roels a kol., 1992; Sjórgen a kol., 1996).

„Nejznámějšími a nejlépe prozkoumanými projevy nadměrné intoxikace profesionálně exponovaných lidí jsou příznaky podobající se Parkinsonově chorobě nebo dokonce přímá souvislost nadměrného příjmu manganu a rozvojem Parkinsonovy choroby. Parkinsonova choroba je onemocnění týkající se bazálních ganglií mozku. Objevuje se nejčastěji u obyvatel nad šedesát let. Příčinou nemoci je nedostatek dopaminu v substantia nigra, což je šedá nervová substance ve středním mozku. Příznaky nemoci jsou zvýšení svalového tonu, stálý třes, šouravá chůze v ohnutém postoji a zpomalení duševních procesů. Souvislost nemoci se zvýšeným příjmem manganu je zřejmá, neboť víme, že mangan je ve velkém množství transportován právě i do substantia nigra a že negativně

ovlivňuje tvorbu dopaminu. V jednom pokusu či spíše v analýze dosavadních studií bylo zjištěno, že mezi 325 dělníky vystavených manganu se Parkinsonova nemoc vyskytla u 15% z nich, což vysoce překračuje odhad incidence Parkinsonovy choroby v populaci nad 70 let věku, pro kterou je tato choroba příznačná, a kde postihuje jen asi 1.5 - 2.5%“ (Strnad, 2006; Urban a kol., 2000).

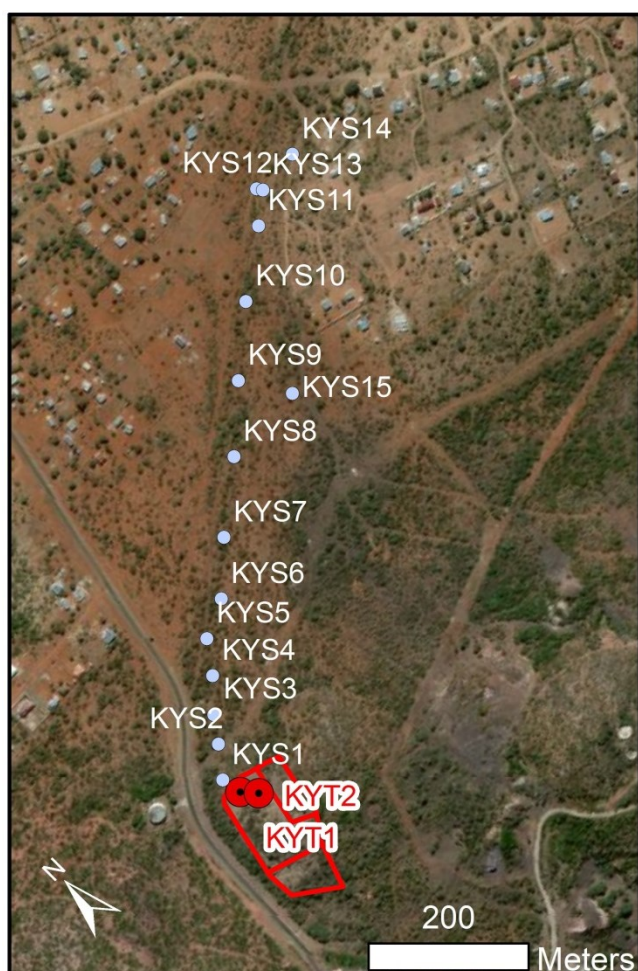
„Skupina vědců (Calne a kol., 1994) zkoumala rozdíly mezi klasickým parkinsonismem a parkinsonismem který je podmíněn manganem, a stanovila podobnosti a odlišnosti obou syndromů. U obou syndromů se vyskytuje všeobecná bradykinese a strnulost, u syndromu podmíněném manganem byl pozorován oproti klasickému parkinsonismu tremor opakující se s menší frekvencí, častější dystonie, nebo náchylnost k přepadávání osob dozadu“ (Strnad, 2006).

PRAKTICKÁ ČÁST

6. Metodika práce

6.1 Vzorkování

Vzorky kalu z odkaliště ložiska Kgwakgwe byly odebrány ručním vrtákem v období sucha na dvou profilech KYT-1 a KYT-2 (Obr. 7) a uloženy v plastických sáčcích.



Obr. 7. Poloha odkaliště a profilů KYT-1, KYT-2 a KYS

Vzorky jsou zastoupeny dobře vyschlým jemnozrnným materiálem, který byl uložen na odkališti po flotaci Fe-Mn rudy z ložiska Kgwakgwe (Obr. 8, 9).



Obr. 8. Odběr vzorků z odkaliště. Obr. 9. Uložený suchý kal na odkališti po flotaci.

Odběr vzorků podél jednotlivých profilů se uskutečnil z hloubek 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9; 1,2; 1,6; 2,0 m. Celkem bylo z odkaliště odebráno 22 vzorků.

Také byly odebrány vzorky dnových sedimentů z dočasného potoku (označení KYS) na severovýchodu odkaliště, který je odvodňuje v období vydatných dešťů (říjen–duben) a který byl zcela vyschlý v době vzorkování na začátku července. Odběr vzorků se uskutečnil v následujících vzdálenostech od odkaliště: 10, 50, 90, 120, 150, 225, 320, 420, 510, 520, 600, 700, 720, 770 a 820 m. Celkem z řečiště potoka bylo odebráno 15 vzorků.

6.2 Analýzy

6.2.1 Stanovení celkových obsahů

Vzorky byly podrceny a frakce pod 2 mm byla získána v agátové misce. Potom byl proveden celkový rozklad 1 g vzorku v roztoku HNO_3 a HClO_4 (postup je popsán v práci Jelínek (2008)). Koncentrace ve výluzích pro vybrané prvky byly stanoveny za pomoci ICP-QMS, X Series 2, Thermo Scientific, Německo. Kvalita analýz byla zkontrolována za použití referenčních materiálů SRM 2711 (NIST, USA, Montana Soil) and SRM 2709 (NIST, USA, San Joaquin Soil).

6.2.2 RTG-difrakce

Vzorky byly zkoumány pomocí RTG-difrakce za účelem stanovení mineralogického složení a semikvantitativních poměrů minerálních fází. Analýzy byly provedeny za použití instrumentu PANalytical X'Pert ($\text{CoK}\alpha$ radiace, při 40kV/40 mA) vybaveného X'Celerator

detektorem. Vzorky byly skenovány v rozsahu 2θ mezi $3-65^\circ$, při kroku 0.017° a času 5.83 s na jeden krok.

6.2.3 Analýzy na mikrosondě

Vzorky byly také podrobeny zkoumání pomocí analýzy na mikrosondě (EMPA). Zkoumání bylo provedeno na vyleštěných vzorcích zalitých v epoxidové pryskyřici a pokrytých uhlíkem. Byl použit přístroj JEOL-8600 vybavený EDX analyzátozem SAMx za použití metody BSE. U vybraných analýz byla získána ED spektra (akcelerační napětí 15 kV, proud 10 nA, čas 60 s). Účelem studia vybraných zrn Mn-oxihydroxidů bylo stanovení stupně krystaličnosti, rozměrů, tvaru, povlaků a sekundárních minerálů, a hlavně stanovení na ně vázaných stopových prvků.

6.2.4 Statistické zpracování dat

Statistické zpracování dat bylo provedeno programy Statistica 13.3.0 a PAST 2.17c.

7. Výsledky

7.1 Celkové obsahy prvků ve vzorcích

Celkem byly celkové obsahy stanoveny u 37 vzorků: 22 z odkaliště a 15 z potoka.

Výsledky rozkladu jsou znázorněny v Tabulkách 6-8.

Vzdálenost, m	Vzorek	Be ppm	Mg ppm	Al ppm	Sc ppm	Ti ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm
10	KYS 1	10.46	2996	52815	11.43	2180	194	111.00	32347	82364	71.95	99.04	55.94	135.18	67.90	78.96	99.47
50	KYS 2	5.81	1719	25482	14.54	1649	156	62.34	68645	48402	106.62	73.95	56.76	150.30	38.83	53.97	158.13
90	KYS 3	5.56	1680	25146	12.69	1709	142	56.36	60797	45419	97.69	58.66	52.45	107.94	34.44	54.74	140.75
120	KYS 4	5.19	1457	19339	8.47	1268	125	43.82	68290	37554	114.66	65.09	57.30	110.74	28.46	47.40	162.17
150	KYS 5	5.05	1558	26913	10.85	2132	120	58.18	37947	43797	65.75	40.38	41.79	76.00	30.21	58.28	95.70
225	KYS 6	4.87	1548	26482	11.11	1892	118	58.57	40180	43206	69.83	45.17	43.15	83.81	28.66	56.04	99.63
320	KYS 7	4.67	1441	24900	7.62	1947	114	51.96	39765	40664	67.66	54.81	43.37	79.05	24.83	54.59	97.37
420	KYS 8	3.56	1357	26175	6.22	2433	114	52.55	24513	39261	46.45	24.94	38.19	59.78	21.48	56.77	64.05
510	KYS 9	3.58	1478	29292	7.00	3068	118	56.39	19532	43553	40.48	22.86	38.05	50.01	20.81	61.34	56.45
520	KYS 15	1.33	893	22930	0.33	6601	193	46.51	7395	47098	19.12	10.31	37.47	46.92	2.99	59.43	27.80
600	KYS 10	2.88	1115	23511	4.61	3358	129	49.37	20303	39623	37.74	39.80	37.75	150.85	13.63	53.36	55.80
700	KYS 11	8.58	1141	14801	5.48	1590	235	37.18	189640	44659	215.12	106.24	89.17	203.93	28.95	43.08	360.48
720	KYS 12	8.44	1215	15818	8.66	4054	308	40.49	143562	66029	168.49	100.81	85.72	168.62	31.19	45.53	360.67
770	KYS 13	3.94	1090	20195	3.08	2720	115	41.07	37320	39175	56.06	64.08	38.80	196.57	16.49	60.12	103.51
820	KYS 14	4.76	1825	35822	2.24	2660	114	59.40	32545	55375	49.09	250.57	61.61	98.15	19.71	99.18	105.74

Tabulka 6. Celkové obsahy vybraných prvků ve vzorcích z potoka.

Vzdálenost, m	Vzorek	Y ppm	Zr ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	Tl ppm	Pb ppm	Th ppm	U ppm
10	KYS 1	37.58	669.86	0.76	0.18	1.51	5.59	1610	49.33	85.61	0.82	724	266.63	5.40
50	KYS 2	32.92	150.72	0.27	0.46	0.78	3.99	2129	35.32	88.16	0.72	702	73.00	3.76
90	KYS 3	30.73	149.92	0.28	0.11	0.59	3.71	1938	33.54	85.97	0.68	595	33.89	3.37
120	KYS 4	29.27	125.57	0.19	0.15	0.62	3.37	2121	29.44	82.68	0.60	568	19.88	3.13
150	KYS 5	27.48	170.75	0.21	0.00	0.59	3.52	1318	30.51	66.74	0.57	449	16.48	3.10
225	KYS 6	27.73	166.17	0.18	-0.01	0.44	3.62	1407	30.96	67.15	0.57	457	15.67	3.04
320	KYS 7	25.08	154.30	0.15	0.48	0.44	3.31	1400	27.25	68.46	0.55	445	6.47	2.84
420	KYS 8	21.36	163.66	0.16	-0.12	0.37	3.09	1015	24.31	71.54	0.53	366	3.94	2.41
510	KYS 9	22.58	191.26	0.17	-0.17	0.19	3.40	812	26.00	52.38	0.47	286	4.51	2.58
520	KYS 15	15.26	196.98	0.16	-0.46	-0.18	2.76	647	17.42	41.83	0.45	286	-5.92	1.65
600	KYS 10	18.19	153.45	0.16	-0.15	0.30	2.98	807	20.89	49.24	0.43	297	-3.62	2.01
700	KYS 11	35.89	112.33	0.24	0.76	0.05	3.90	4502	38.14	136.56	0.76	1575	-5.88	4.66
720	KYS 12	34.64	139.31	0.47	0.78	-0.12	4.20	4710	37.90	165.28	0.77	2147	-1.73	4.49
770	KYS 13	22.22	231.79	0.31	-0.13	0.24	2.94	1409	23.32	71.78	0.75	646	1.93	2.40
820	KYS 14	30.98	328.46	0.46	-0.13	0.48	4.72	1562	33.12	78.25	1.21	891	6.49	3.13

Tabuľka 6. Celkové obsahy vybraných prvků ve vzorcích z potoka (pokračování).

Hĺoubka, m	Vzorek	Be ppm	Mg ppm	Al ppm	Sc ppm	Ti ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm
0.05	KYT 1 - 1	7.07	3867	71691	20.98	2011	174	135.31	21312	71463	49.55	94.33	40.43	135.69	38.09	102.61	55.72
0.1	KYT 1 - 2	7.13	3980	67173	20.72	2171	188	79.09	26597	69538	59.37	106.23	46.47	131.15	42.24	103.64	64.38
0.15	KYT 1 - 3	7.58	3914	68871	28.54	2440	226	109.82	37048	71216	67.47	82.95	50.07	180.32	50.48	107.44	88.77
0.2	KYT 1 - 4	10.04	3701	61469	22.44	2108	238	115.00	57101	83125	96.83	86.33	60.69	133.95	65.42	98.66	162.96
0.3	KYT 1 - 5	8.13	3475	56731	18.45	1960	216	98.74	33496	68623	67.52	72.25	42.89	101.00	51.20	89.64	81.54
0.5	KYT 1 - 6	12.71	3796	65967	22.23	2347	211	135.03	31050	95959	76.53	116.72	64.44	168.74	104.91	93.76	102.37
0.7	KYT 1 - 7	11.48	3822	63115	19.43	2236	204	125.83	35361	90194	77.54	98.55	55.62	142.72	81.17	95.92	108.09
0.9	KYT 1 - 8	11.48	3424	54408	11.07	2212	197	117.73	29277	82321	72.36	113.37	48.98	146.70	81.18	97.69	79.25
1.2	KYT 1 - 9	11.52	3387	58011	13.03	2036	200	58.23	38750	95139	81.06	100.45	55.99	155.37	80.94	89.10	113.71
1.6	KYT 1 - 10	11.43	3237	63137	15.30	2285	237	71.79	44971	98108	87.06	136.26	58.20	166.92	78.87	86.26	132.83
2	KYT 1 - 11	9.75	3337	57693	12.29	2236	201	102.57	64284	89873	106.71	86.73	57.94	136.82	59.71	86.61	185.74

Tabuľka 7. Celkové obsahy vybraných prvků ve vzorcích z odkaliště z profilu KYT-1.

Hĺoubka, m	Vzorek	Y ppm	Zr ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	Tl ppm	Pb ppm	Th ppm	U ppm
0.05	KYT 1 - 1	35.67	268.07	0.27	-0.47	0.84	6.24	1100	36.75	56.50	0.68	257	12.52	5.29
0.1	KYT 1 - 2	38.75	190.92	0.21	-0.33	0.98	6.15	1385	42.66	64.16	0.83	275	5.41	5.10
0.15	KYT 1 - 3	35.71	182.72	0.27	-0.19	1.33	7.09	1910	54.69	99.45	0.89	405	5.12	4.64
0.2	KYT 1 - 4	39.25	164.73	0.23	0.26	1.58	7.27	2614	52.06	116.89	1.21	933	3.47	5.10
0.3	KYT 1 - 5	34.21	158.79	0.15	-0.28	1.22	5.62	1694	42.71	84.64	0.65	396	-0.37	4.83
0.5	KYT 1 - 6	50.82	197.52	0.27	-0.24	1.91	6.81	1496	62.12	99.54	0.74	663	1.90	6.75
0.7	KYT 1 - 7	43.63	191.25	0.22	-0.16	1.64	6.85	1575	54.12	87.07	0.87	650	2.98	6.27
0.9	KYT 1 - 8	31.16	193.35	0.20	-0.12	1.29	6.55	1298	35.14	58.38	0.83	482	0.22	6.34
1.2	KYT 1 - 9	41.54	168.87	0.18	0.01	2.61	6.12	1576	48.28	77.47	0.81	533	-1.72	6.83
1.6	KYT 1 - 10	42.87	177.68	0.16	-0.05	1.62	6.76	1830	50.19	85.85	0.89	932	-1.82	5.85
2	KYT 1 - 11	40.05	170.98	0.15	0.01	1.22	7.22	2552	48.69	106.35	1.08	1244	-0.81	4.98

Tabuľka 7. Celkové obsahy vybraných prvků ve vzorcích z odkaliště z profilu KYT-1 (pokračování).

Hĺoubka, m	Vzorek	Be ppm	Mg ppm	Al ppm	Sc ppm	Ti ppm	V ppm	Cr ppm	Mn ppm	Fe ppm	Co ppm	Ni ppm	Cu ppm	Zn ppm	As ppm	Rb ppm	Sr ppm
0.05	KYT 2 - 1	11.26	3991	71928	17.48	2687	171	143.60	17794	85554	47.46	74.46	44.89	129.50	66.52	103.31	79.40
0.1	KYT 2 - 2	12.88	3506	70045	12.91	2420	175	150.04	23265	85273	65.25	105.30	83.34	247.57	89.42	91.73	90.36
0.15	KYT 2 - 3	12.87	3742	67913	13.98	2414	199	149.31	25491	92340	73.70	115.78	73.24	168.80	97.54	93.56	94.36
0.2	KYT 2 - 4	12.09	4133	60921	20.78	2259	227	124.33	27774	99933	81.10	120.75	50.64	166.62	79.70	94.94	88.07
0.3	KYT 2 - 5	10.20	3878	65912	17.80	2171	189	136.42	22513	83066	60.63	92.09	46.46	142.87	56.33	101.38	68.78
0.5	KYT 2 - 6	10.19	3964	60724	21.73	2489	219	115.26	34549	81797	77.39	93.29	53.69	154.78	56.33	102.17	92.94
0.7	KYT 2 - 7	7.21	2559	41215	5.57	2475	125	93.83	33531	57015	63.04	64.97	43.68	216.66	43.87	76.88	98.72
0.9	KYT 2 - 8	7.01	2248	33681	5.07	1942	136	66.86	74783	49748	115.39	91.54	51.82	123.61	37.55	62.86	165.35
1.2	KYT 2 - 9	6.19	2204	37712	1.76	2272	116	68.21	38108	51704	76.38	69.43	98.86	137.87	42.38	83.07	109.26
1.6	KYT 2 - 10	8.49	2804	50403	6.83	2001	160	92.62	40809	75006	75.28	82.30	48.38	117.83	50.52	76.29	113.45
2	KYT 2 - 11	12.85	3688	57670	18.24	1728	286	122.46	40335	94673	97.64	133.90	72.10	208.28	103.44	90.79	97.22

Tabuľka 8. Celkové obsahy vybraných prvků ve vzorcích z odkaliště z profilu KYT-2.

Hĺoubka, m	Vzorek	Y ppm	Zr ppm	Ag ppm	Cd ppm	Sb ppm	Cs ppm	Ba ppm	La ppm	Ce ppm	Tl ppm	Pb ppm	Th ppm	U ppm
0.05	KYT 2 - 1	40.81	209.80	0.19	-0.45	1.75	7.05	1282	64.56	89.45	0.85	651	1.65	5.09
0.1	KYT 2 - 2	52.92	227.74	0.35	0.04	1.55	7.15	1321	57.61	83.88	0.88	548	2.52	7.13
0.15	KYT 2 - 3	51.71	209.18	0.20	-0.07	1.39	6.99	1431	59.66	90.81	0.88	567	-0.17	7.51
0.2	KYT 2 - 4	41.03	177.99	0.17	-0.16	1.25	6.57	1562	55.22	98.79	0.91	633	-1.59	6.65
0.3	KYT 2 - 5	37.04	193.19	0.18	-0.36	1.13	6.42	1257	46.93	75.33	0.85	451	-1.67	5.86
0.5	KYT 2 - 6	32.92	179.76	0.13	-0.05	1.50	7.01	1843	41.88	81.73	1.09	586	-2.97	5.71
0.7	KYT 2 - 7	34.28	222.74	0.22	0.14	0.64	4.98	1196	37.13	70.04	0.63	378	-6.53	5.17
0.9	KYT 2 - 8	35.60	196.17	0.27	0.06	0.53	4.55	2063	38.86	92.46	0.66	377	-5.84	5.25
1.2	KYT 2 - 9	38.15	286.00	0.59	0.06	0.91	5.03	906	36.55	69.98	0.56	975	-5.78	5.28
1.6	KYT 2 - 10	35.47	187.25	0.15	-0.16	0.73	5.33	1575	38.85	63.87	0.69	424	-4.52	5.20
2	KYT 2 - 11	44.82	169.80	0.15	-0.13	1.26	5.88	1633	42.89	74.93	0.75	434	-3.97	7.18

Tabulka 8. Celkové obsahy vybraných prvků ve vzorcích z odkaliště z profilu KYT-2 (pokračování).

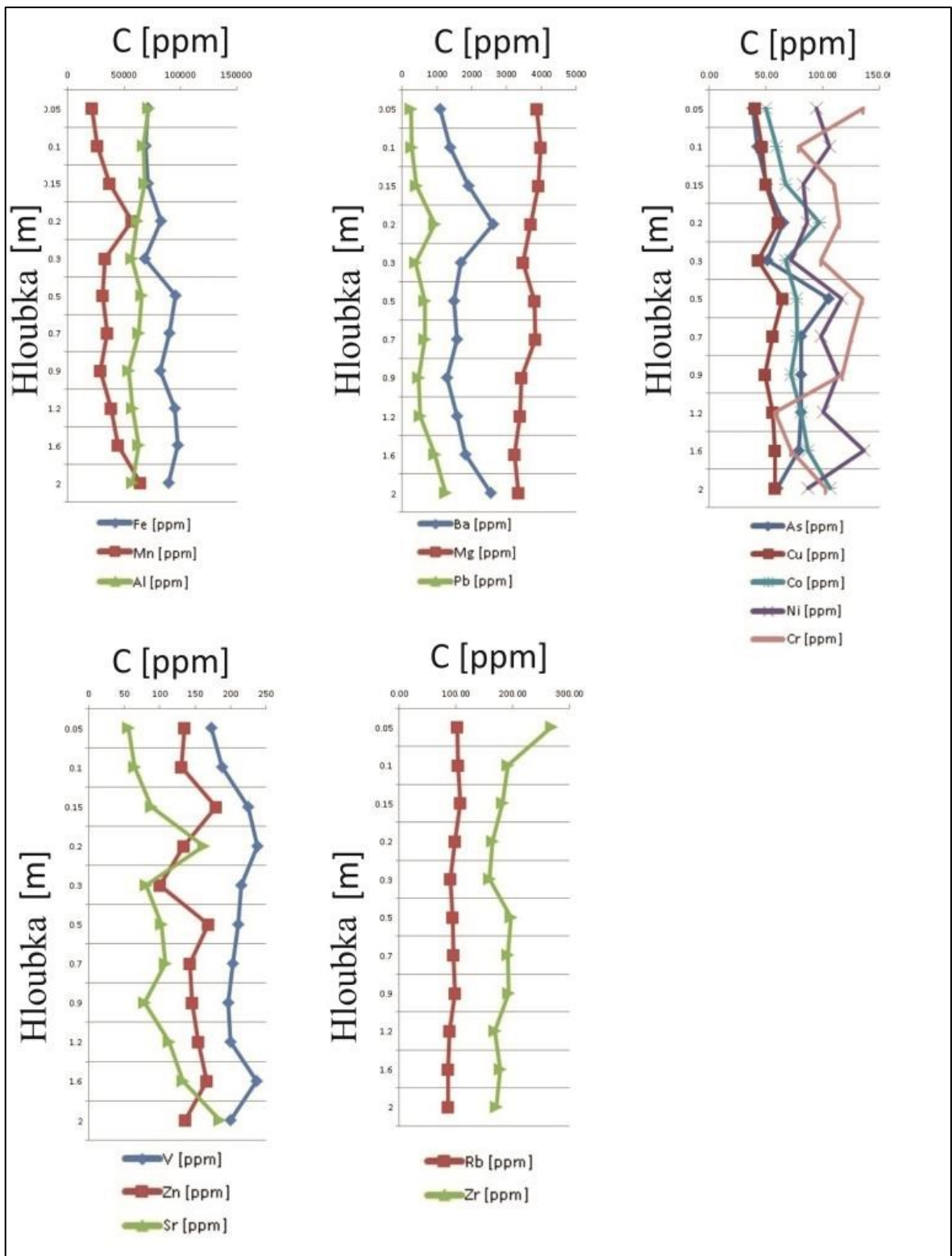
Na základě celkového rozkladu byly zkonstruovány grafy koncentrací vybraných prvků v odkališti (Obr. 10, 11) v závislosti na hloubce. Na obrázcích 12 a 13 jsou znázorněny grafy rozdělení koncentrací v řečišti potoka v závislosti na vzdálenosti od odkaliště.

Na grafech je možno vidět, že převládajícími (hlavními) prvky s největšími koncentracemi jak v odkališti, tak i v potoku jsou Mn, Fe a Al. Grafy dalších prvků se často podobají grafům uvedených tří prvků, což ukazuje na případnou vazbu prvků na oxihydroxidy Mn, Fe a Al.

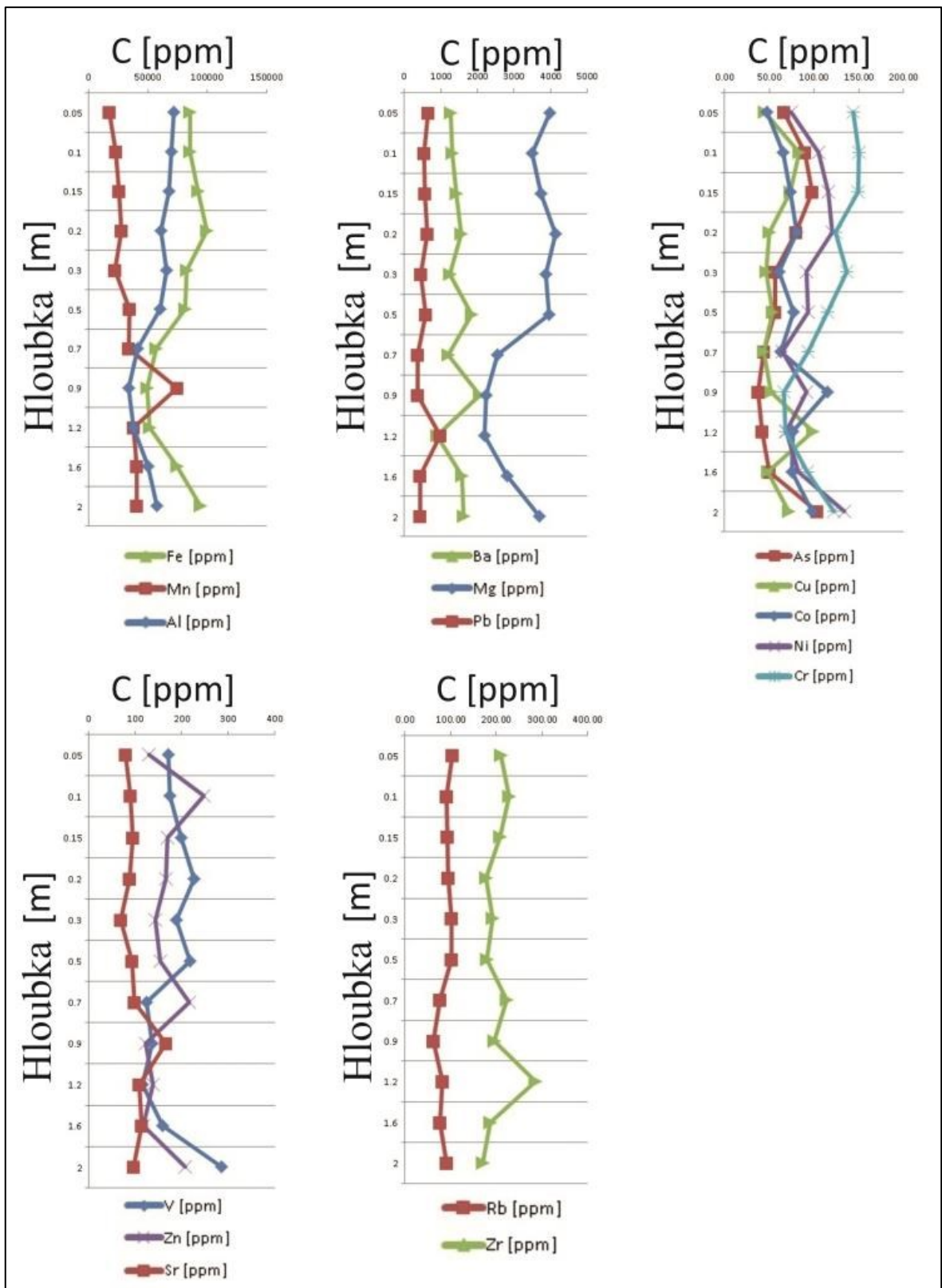
S manganem korelují kobalt, stroncium, baryum a olovo. S železem – nikl, arsen a vanad. S hliníkem – chrom, hořčík a rubidium.

Také z grafů 10 a 11 je zřejmé, že v odkališti nejvyšším koncentracím prvků odpovídají hloubkám 0,2 m a 0,9-1,2 m.

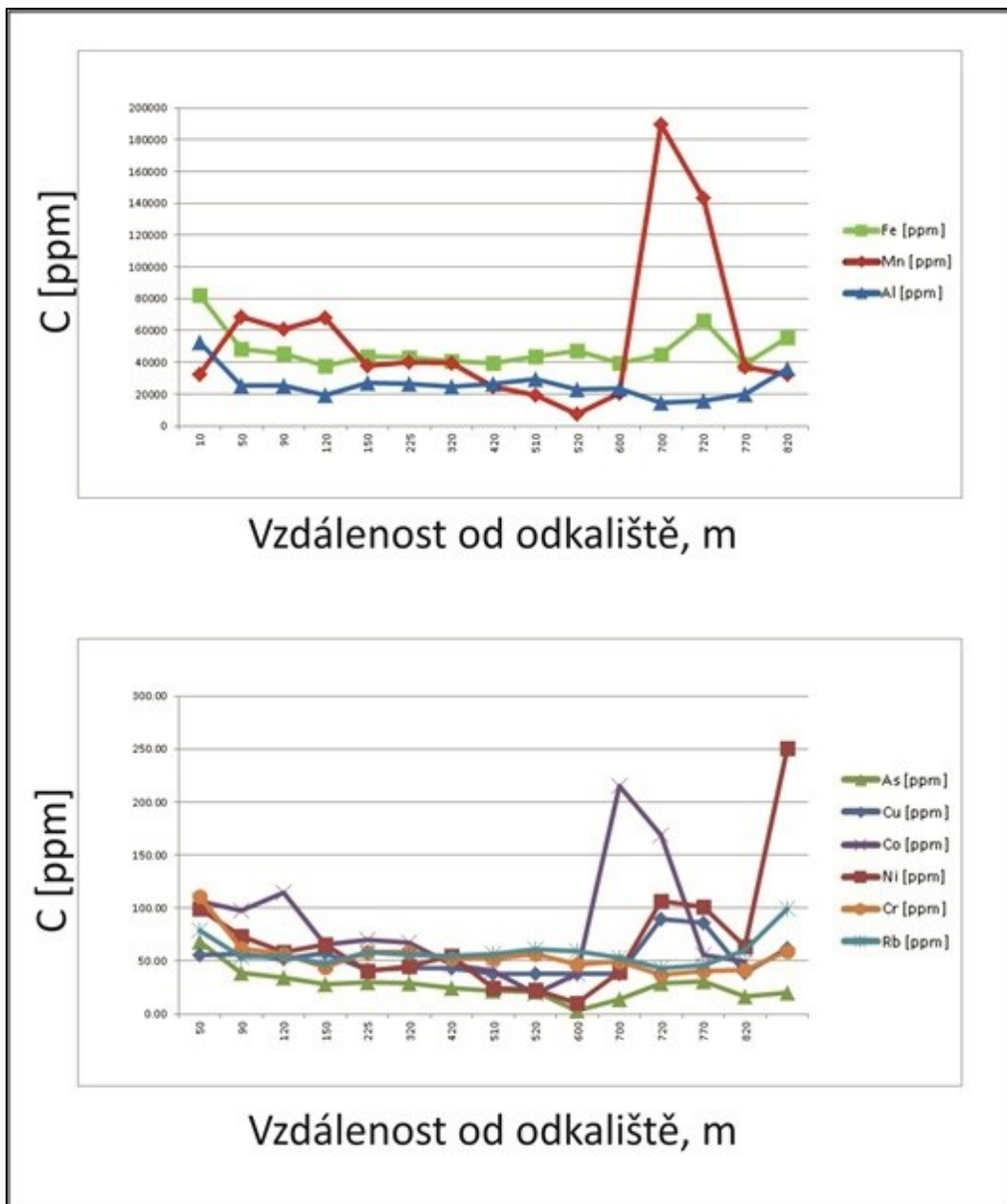
Co se týká grafů, charakterizujících rozdělení prvků podél řečiště potoka, je zde vidět, že na vzdálenosti 600-770 m náhle vzrůstají koncentrace Mn a Fe a prvků na ně vázaných (Co, Ba, Pb, Cu a Ni), což může indikovat usazování pevné fáze ze suspenze v místě, kde se potok rozšiřuje a zpomaluje se rychlost proudění. Vzorkování ve větší vzdálenosti nebylo možné z důvodu znečištění sedimentů z osídlení na břehu potoka.



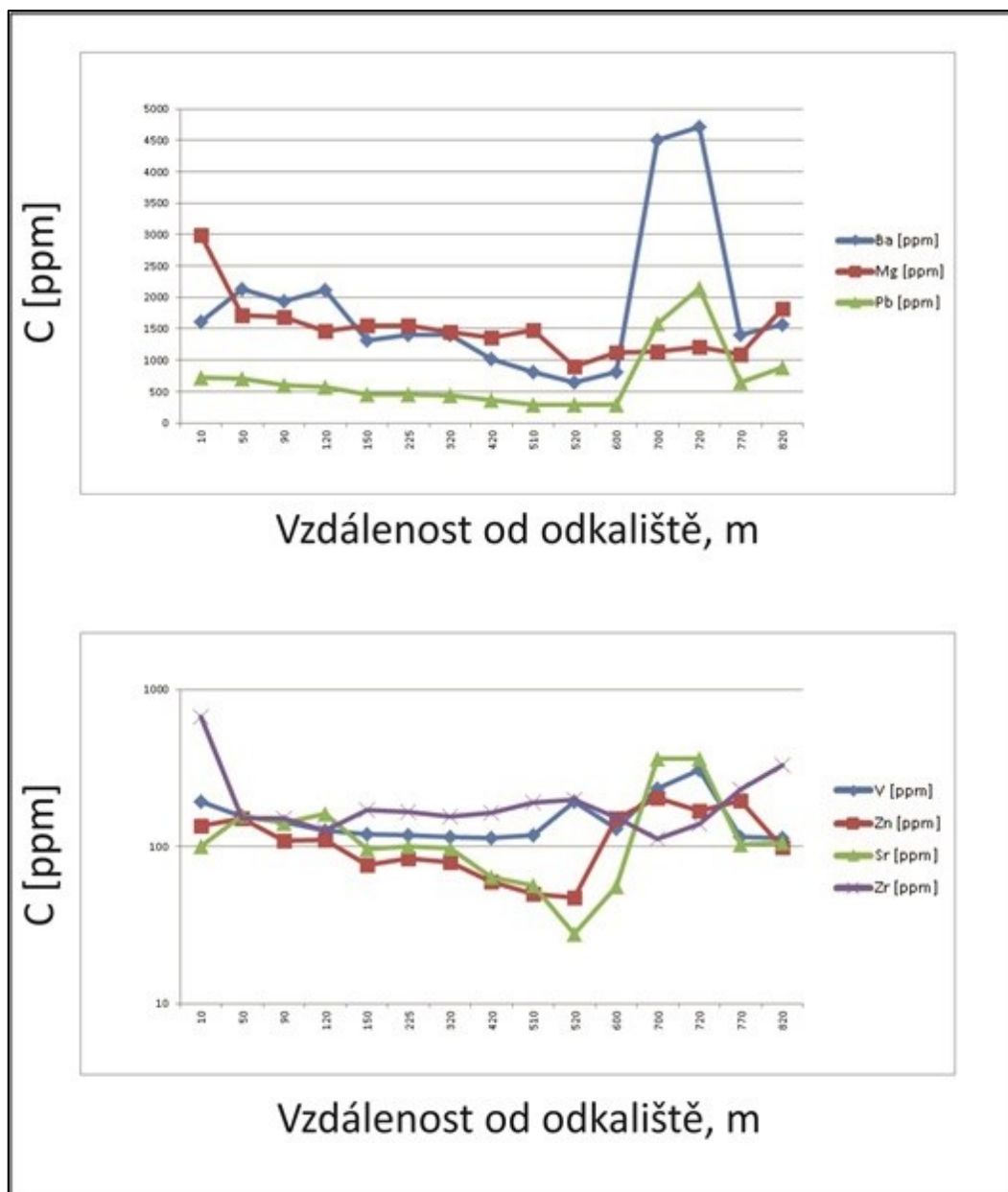
Obr.10. Grafy závislosti koncentrací prvků na hloubce, profil KYT-1 v odkališti.



Obr.11. Grafy závislosti koncentrací prvků na hloubce, profil KYT-2 v odkališti.



Obr.12. Grafy závislosti koncentrací prvků od hloubky podél profilu KYS, potok



Obr.13. Grafy závislosti koncentrací prvků od na profilu KYS v potoce (pokračování).

7.2 Výsledky RTG-difrakce

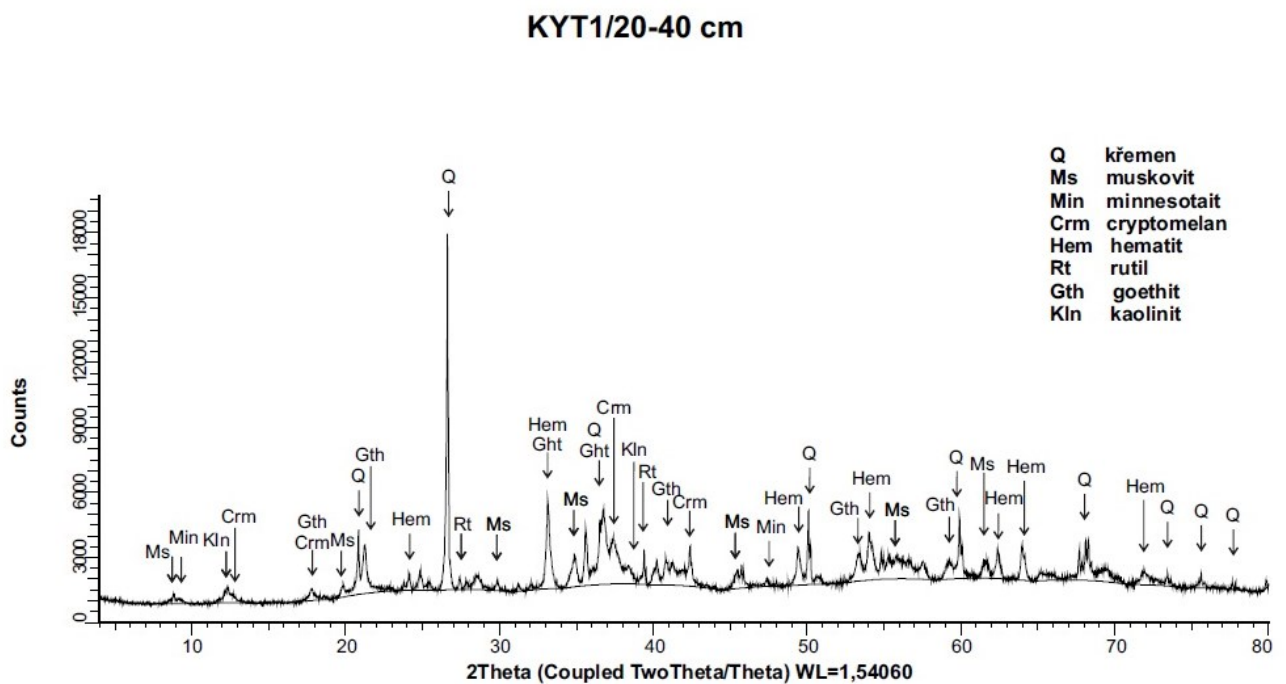
Metodou RTG-difrakce celkem bylo analyzováno 5 vzorků:

- 2 vzorky Mn-obsahujícího materiálu z odkaliště (profil KYT-1, hloubka odběru 20-40 cm; profil KYT-2, hloubka odběru 60-80 cm),
- 2 vzorky odebrané ze dna potoka (bod odběru KYS-1 na vzdálenosti 10 m od severní hranice odkaliště a bod odběru KYS-10 na vzdálenosti 600 m od severní hranice odkaliště),

- 1 vzorek primární Mn-rudy z ložiska Kgwakgwe.

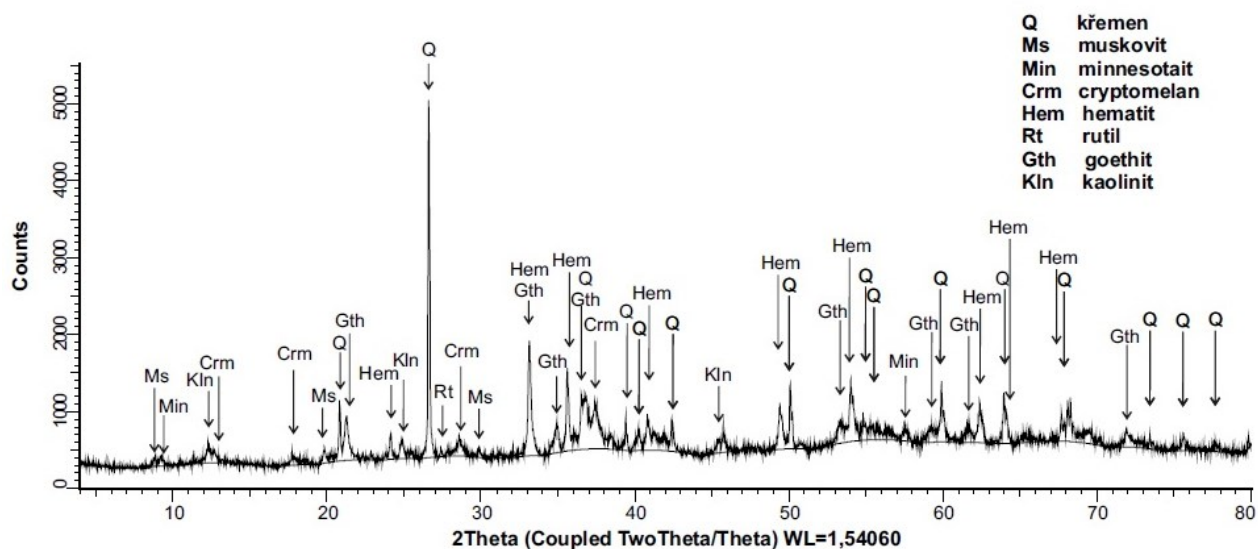
Vzorek Mn-rudy byl analyzován kvůli identifikaci primárních minerálů, přítomných v rudě a tím určení sekundárních minerálů, vzniklých v odkališti až po zpracování rudy.

Získané difraktogramy jsou znázorněny na obrázcích 14-18. Relativní obsah minerálů v jednotlivých vzorcích je v Tabulce 9.



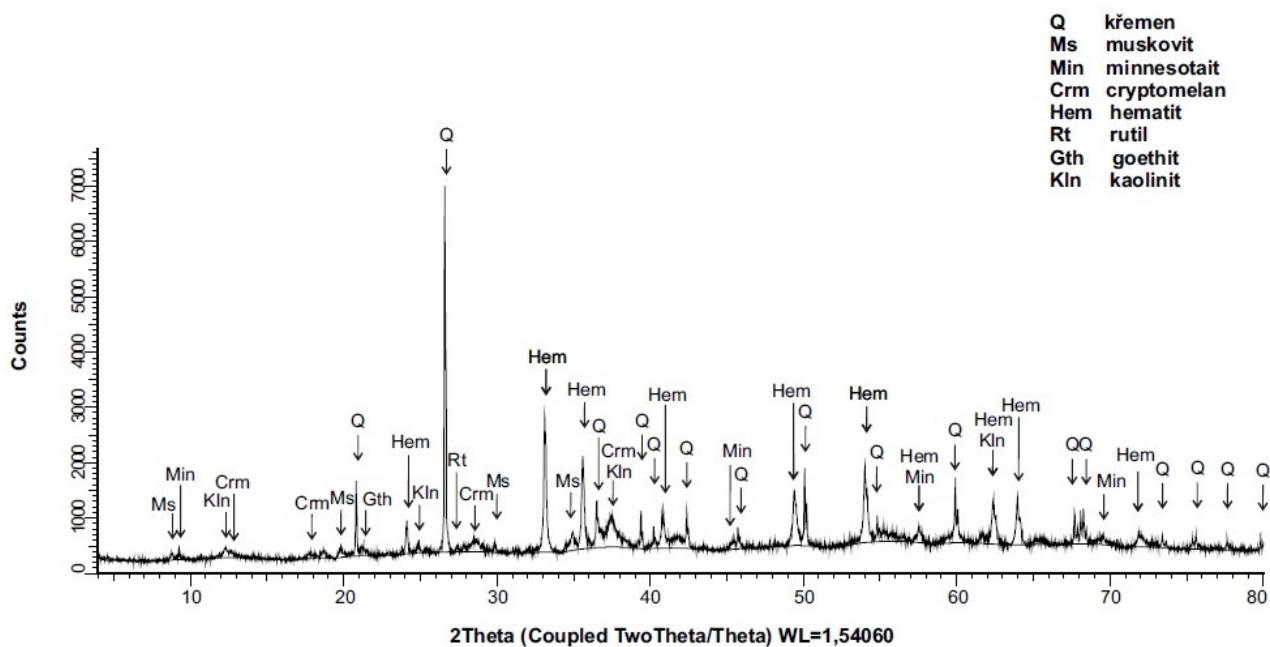
Obr.14. Difraktogram kalu z odkaliště. Profil KYT-1, hloubka odběru 20-40 cm.

KYT2/60-80 cm



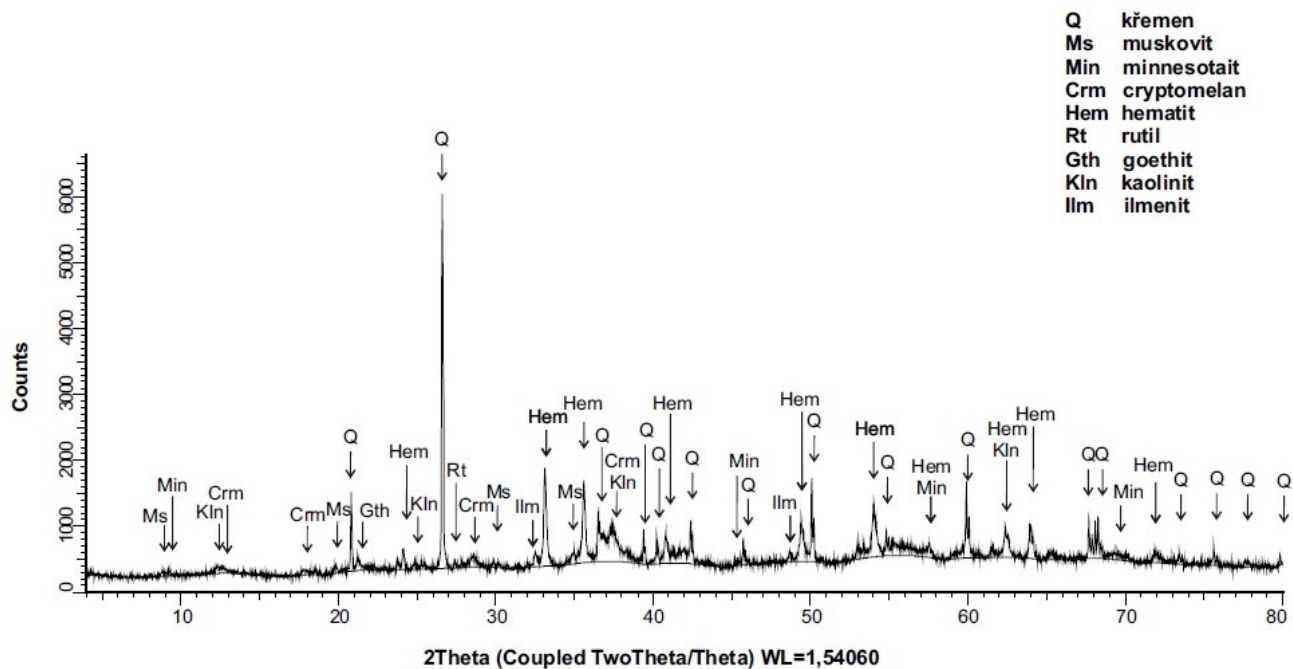
Obr.15. Difraktogram kalu z odkaliště. Profil KYT-2, hloubka odběru 60-80 cm.

KYS 1, TF



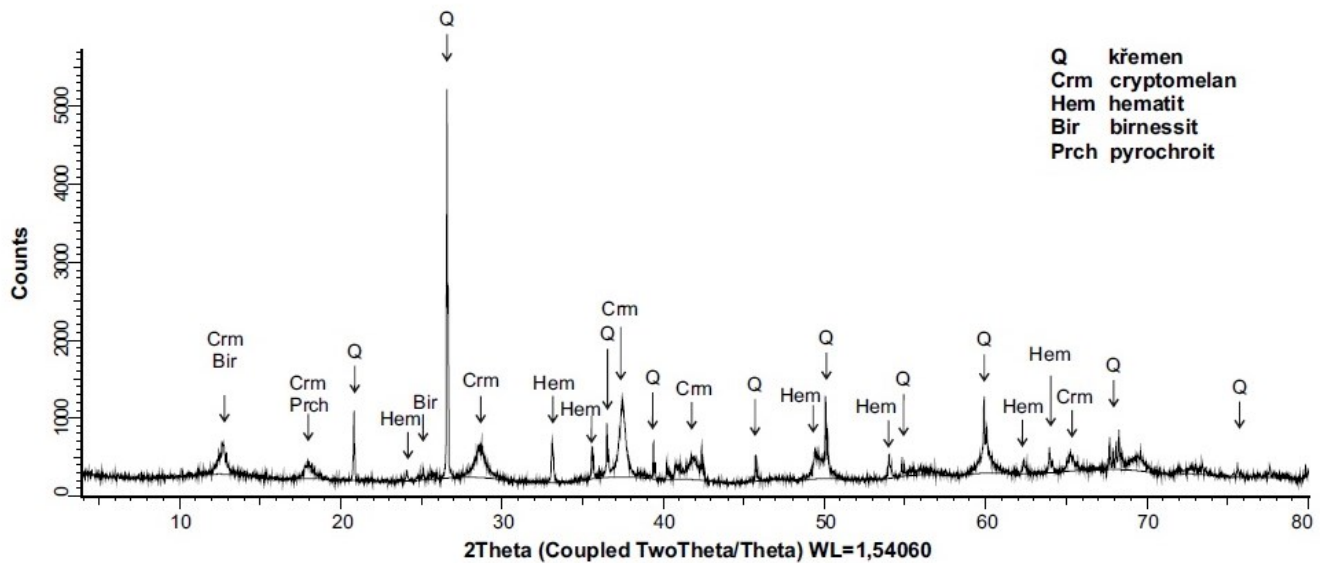
Obr.16. Difraktogram sedimentu z potoka. Bod odběru KYS-1, vzdálenost od odkaliště 10 m.

KYS 10, TF



Obr.17. Difraktogram sedimentu z potoka. Bod odběru KYS-10, vzdálenost od odkaliště 600 m.

Mn-ore, Kaya (Botswana)



Obr.18. Difraktogram manganové rudy z ložiska Kgwakgwe.

Vzorek	křemen	hematit	goethit	kaolinit	cryptomelan	slída	rutil	minnesotait	pyrochroit	birnessit	ilmenit
KYT1/20-40 cm	XXXX	XXX	XXX	XX	XX	XX	X	X			
KYT2/60-80 cm	XXXX	XXX	XXX	XX	XX	XX	X	XX			
KYS 1, TF	XXXX	XXX	X	X	XX	X	X				
KYS 10, TF	XXXX	XXX	X	X	XX	X	X				XX
Mn-ore, Kaya (Botswa)	XXXX	XX			XXX				X	X	

Tabulka 9. Semikvantitativní XRD analýza vzorků Mn-rudy a kalu z odkaliště a potoka, xxxx-maximum, x-minimum.

Z dat Tabulky 9 vyplývá, že hlavními minerály Mn-rudě jsou křemen SiO_2 , kryptomelan $\text{K}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$ a hematit Fe_2O_3 . V rudě je přítomno poměrně malé množství dalších minerálů manganu – pyrochroitu $\text{Mn}(\text{OH})_2$ a birnessitu $(\text{Na}, \text{Ca}, \text{K}) \cdot (\text{Mn}^{4+}, \text{Mn}^{3+})_2\text{O}_4 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$. Podle některých autorů (Judovič et al., 2013), přítomnost birnessitu v rudě odráží poměrně rychlou abiogenní oxidaci Mn^{2+} v slabě kyselém a slabě alkalickém prostředí. Za přítomnosti iontů K^+ v roztoku birnessit se transformuje na termodynamicky stabilní kryptomelan. Jiné minerály Mn a Fe nebyly v rudě nalezeny.

Vzorek materiálu z odkaliště, odebraný z profilu KYT-1 z hloubky 20-40 cm, je zastoupen následujícími minerálními fázemi (podle snižování relativního množství ve

vzorku): křemen SiO_2 , hematit Fe_2O_3 , goethit $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, kryptomelan $\text{K}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$, slída, rutil TiO_2 a minnesotatit $(\text{Fe}^{2+}, \text{Mg})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$.

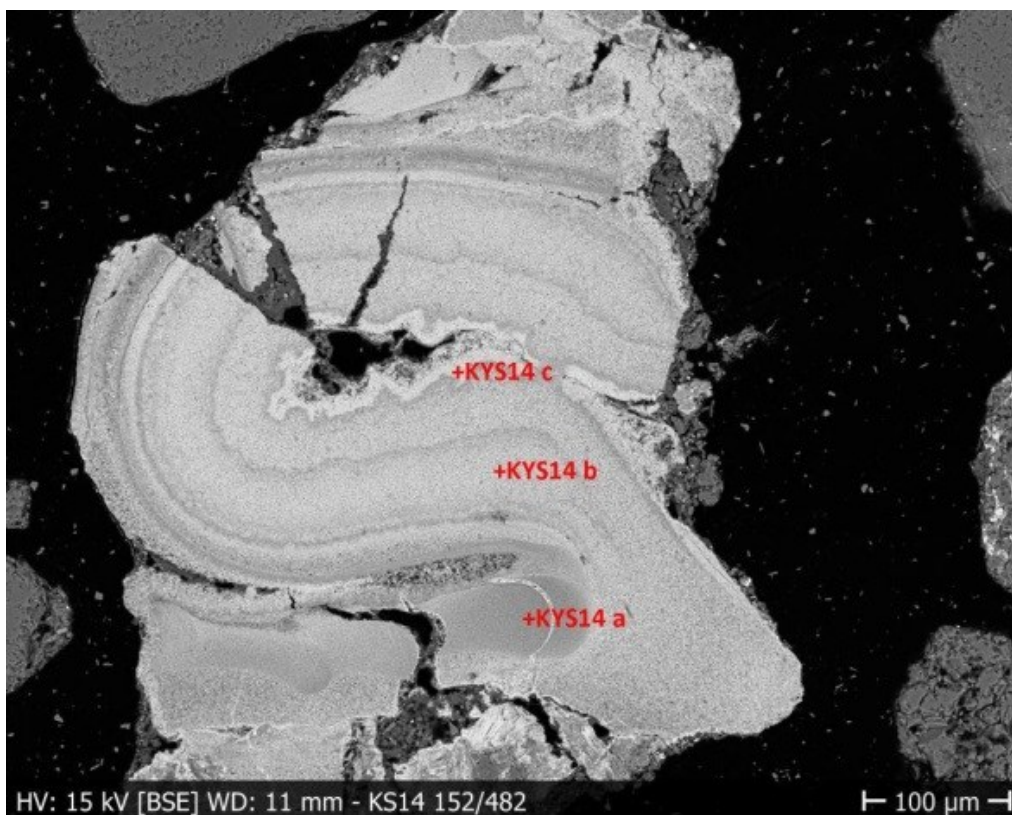
Mineralogické složení vzorku z profilu KYT-2 (hloubka odběru 60-80 cm) je podle semikvantitativní XRD analýzy identické s minerálním složením vzorku z profilu KYT-1; jediný rozdíl spočívá pouze ve zvýšeném podílu minnesotatitu ve vzorku profilu KYT-2. Pyrochroit a birnessit, nalezené v manganové rudě, v kalu z odkaliště chybějí. Relativní množství kryptomelanu v odkališti je nižší než v rudě. Z Fe-obsahujících minerálů je v odkališti více hematitu než v primární rudě, což je pravděpodobně spojeno s nárůstem jeho koncentrace v odkališti. Goethit v primární rudě nebyl nalezen, zatímco v odkališti je přítomen zhruba ve stejném množství jako hematit. Toto může znamenat, že goethit vzniká v odkališti jako sekundární minerál. Co se týká přítomnosti rutilu v usazeninách odkaliště, je to dáno tím, že rutil není užitkovým minerálem při úpravě Mn-rudy, a tak se následně koncentruje v odkališti, protože je rezistentní vůči zvětrávání.

Sedimenty v potoce jsou zastoupeny následujícími minerály (podle snížení relativního množství ve vzorku): křemen SiO_2 , hematit Fe_2O_3 , kryptomelan $\text{K}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$, ilmenit $\text{Fe}^{2+}\text{TiO}_3$ (je přítomen pouze ve vzorku KYS-10), goethit $\text{Fe}^{3+}\text{O}(\text{OH})$, kaolinit $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, slída a rutil TiO_2 .

Ve srovnání s mineralogickým složením se vzorky z odkaliště vzorky z potoka obsahují méně kaolinitu, slídy, a ještě méně goethitu. Poměrné množství křemenu, hematitu, kryptomelanu a rutilu se nemění. Vzorek, odebrány dále od odkaliště (KYS-10), obsahuje také ilmenit na rozdíl od vzorku KYS-1, odebraného blíže k odkališti.

7.3 Výsledky elektronové mikroanalýzy (EMPA)

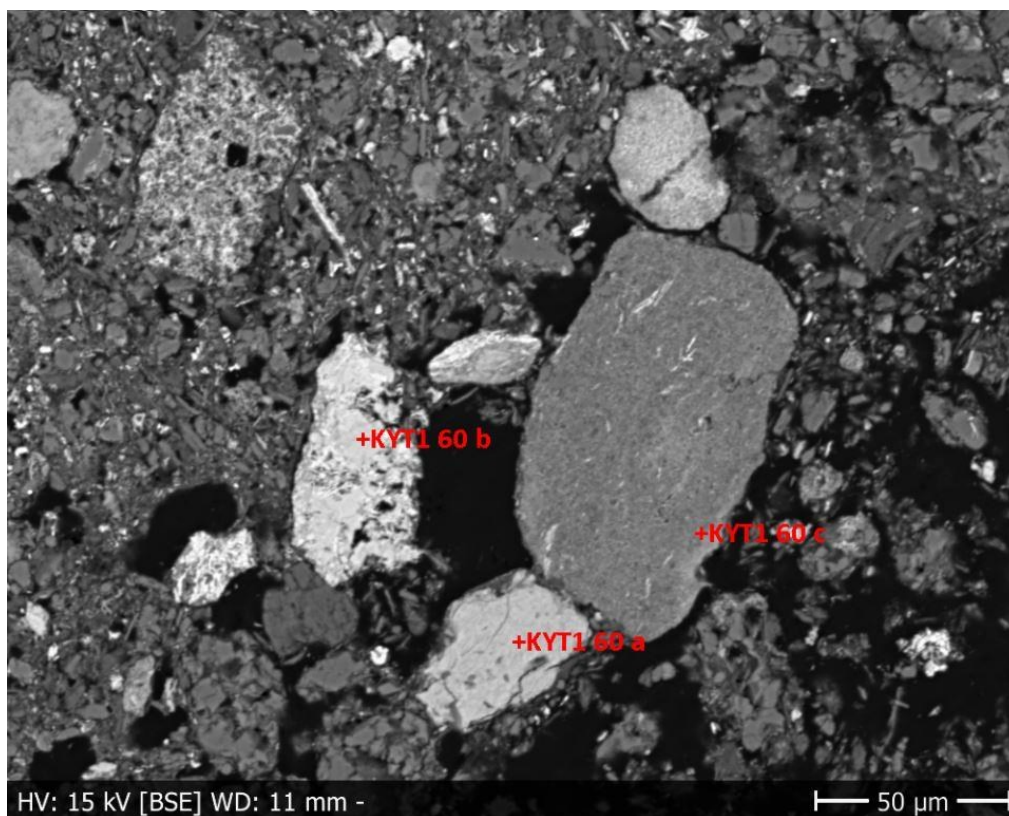
Výsledky EMPA jsou znázorněny na obrázcích č.19-22 a v tabulkách chemického složení z bodových analýz č.10-13.



Obr. 19. EMP fotografie vrstevnatého kryptomelanu. Vzorek KYS-14 z potoka.

Oxid	hm%		
	KYS 14 a	KYS 14 b	KYS 14 c
P ₂ O ₅	0,16	0,25	0,12
MnO ₂	63,35	77,25	76,82
SiO ₂	0,41	0,49	0,30
Fe ₂ O ₃	3,86	4,22	3,21
Al ₂ O ₃	1,98	2,67	1,99
CaO	0,29	0,25	0,25
BaO	1,70	1,40	1,11
PbO	0,17	0,14	0,18
K ₂ O	1,96	3,72	3,68
Σ	73,88	90,39	87,66

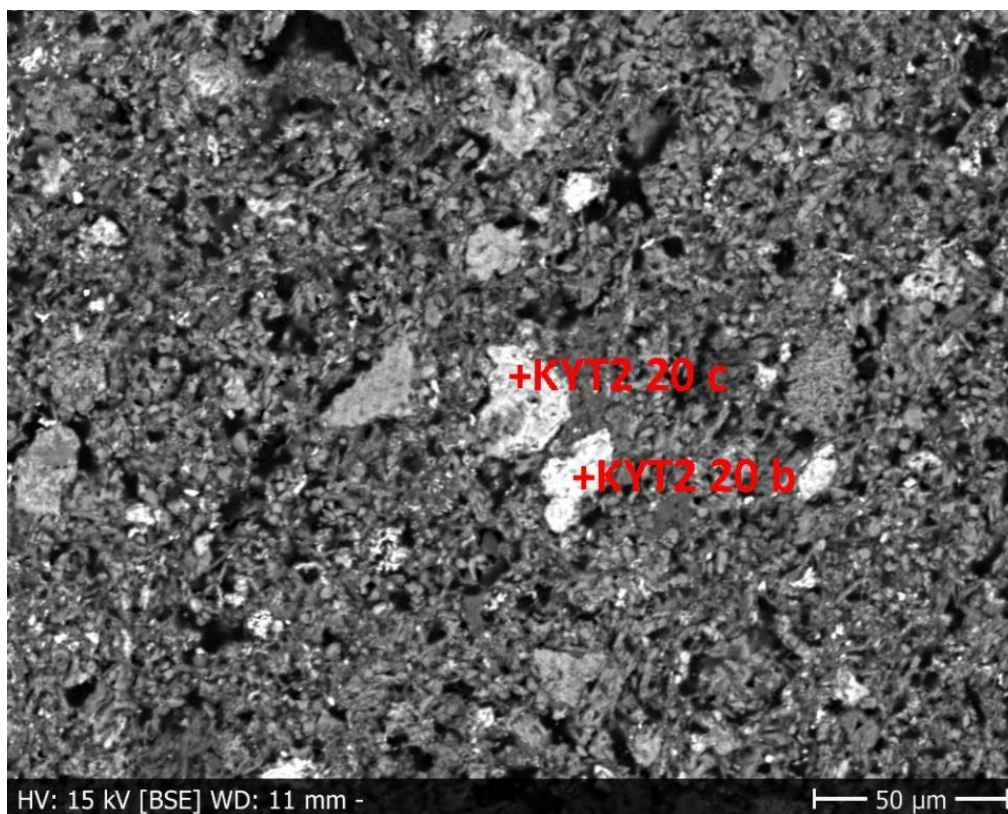
Tabulka 10. Chemické složení kryptomelanu ve vzorku KYS-14.



Obr. 20. EMP fotografie směsi oxihydroxidů Mn a Fe (zrna KYT 1 60 a, KYT 1 60 b) a kryptomelanu (KYT 1 60 c) z odkaliště.

Oxid	hm%		
	KYT 1 60 a	KYT 1 60 b	KYT 1 60 c
P ₂ O ₅	0,30	0,05	0,05
MnO ₂	56,96	46,09	67,17
SiO ₂	1,11	0,56	2,44
Fe ₂ O ₃	22,70	36,81	3,72
Al ₂ O ₃	1,29	1,82	1,53
CaO	-	-	0,41
BaO	0,27	1,50	0,41
PbO	0,53	0,93	0,59
K ₂ O	0,27	1,80	1,57
Σ	83,43	89,56	77,89

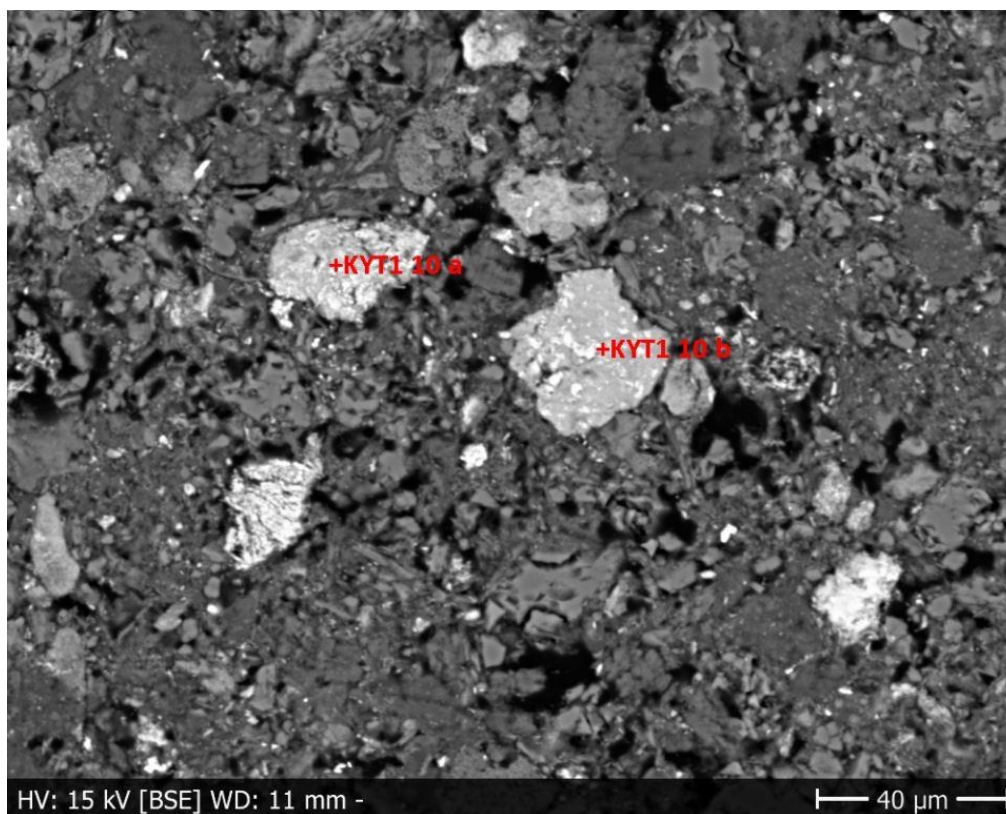
Tabulka 11. Chemické složení oxihydroxidů Mn a Fe ve vzorku KYT 1 60.



Obr. 21. EMP fotografie směsi oxihydroxidů Mn (zrno KYT 2 20 c) a Fe (zrno KYT 2 20 b) z odkaliště.

Oxid	hm%	
	KYT 2 20 b	KYT 2 20 c
P ₂ O ₅	0,37	0,02
MnO ₂	0,60	73,51
SiO ₂	4,88	5,97
Fe ₂ O ₃	78,43	4,12
Al ₂ O ₃	1,95	1,17
CaO	0,24	0,31
BaO	0,07	0,29
PbO	1,02	0,91
K ₂ O	-	0,92
Σ	87,56	87,22

Tabulka 12. Chemické složení oxihydroxidů Mn a Fe ve vzorku KYT 2 20.



Obr. 22. EMP fotografie oxihydroxidů Mn (zrna KYT 1 10 a, KYT 1 10 b) z odkaliště.

Oxid	hm%	
	KYT 1 10 a	KYT 1 10 b
P ₂ O ₅	0,02	0,07
MnO ₂	85,00	64,15
SiO ₂	1,88	0,51
Fe ₂ O ₃	2,19	4,31
Al ₂ O ₃	1,74	1,44
CaO	0,15	0,15
BaO	0,22	1,33
PbO	0,78	1,41
K ₂ O	0,13	0,28
Σ	92,11	73,65

Tabulka 13. Chemické složení oxihydroxidů Mn ve vzorku KYT 1 10.

Výstupy z EMPA ukazují, že zrna oxihydroxidů Mn a Fe mají rozměry $n \cdot 10 \mu\text{m}$ a mohou migrovat s vodným tokem v suspendovaném stavu.

Nejostřejší zrnka na obrázcích odpovídají hmotě s největší hustotou a čím je zrno světlejší, tím více obsahuje těžkých prvků (Pb, Ba, Fe). Je to dobře vidět třeba na obrázku

20: nejsvětější zrno KYT 1 60 b obsahuje o 0,40 hm% PbO a o 1,27 hm% BaO více, než vedlejší zrno KYT 1 60 a. Rozdíl v obsazích BaO s nejtemnějším zrnem KYT 1 60 c je menší než v předchozím případě, ale rozdíl v obsahu Fe₂O₃ dosahuje až 33,09 hm%.

Základní matrice materiálu z odkaliště je vyplněn jemnými zrny křemene a také slídou.

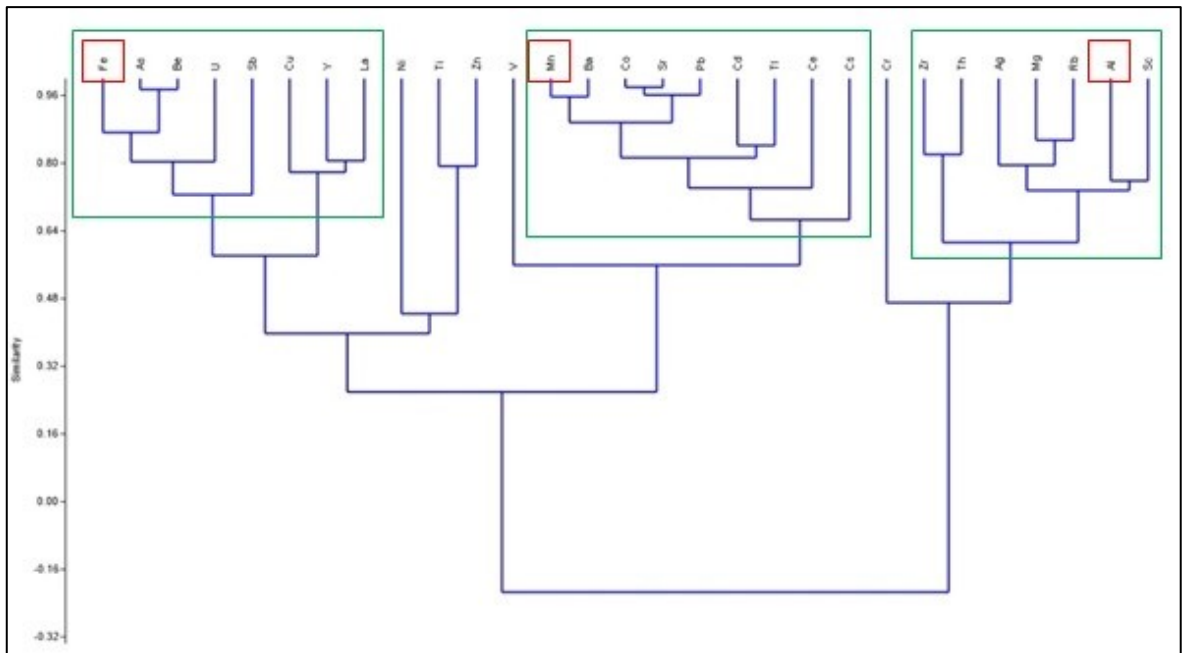
Na základě RTG-difrakce lze předpokládat, že zrna, která obsahují nejvíce MnO₂, obsahují minerál kryptomelan (jediný minerál Mn, nalezený v odkališti). Zrna s největším obsahem Fe₂O₃ jsou pravděpodobně oxihydroxidy Fe – hematit a goethit.

7.4 Shluková analýza

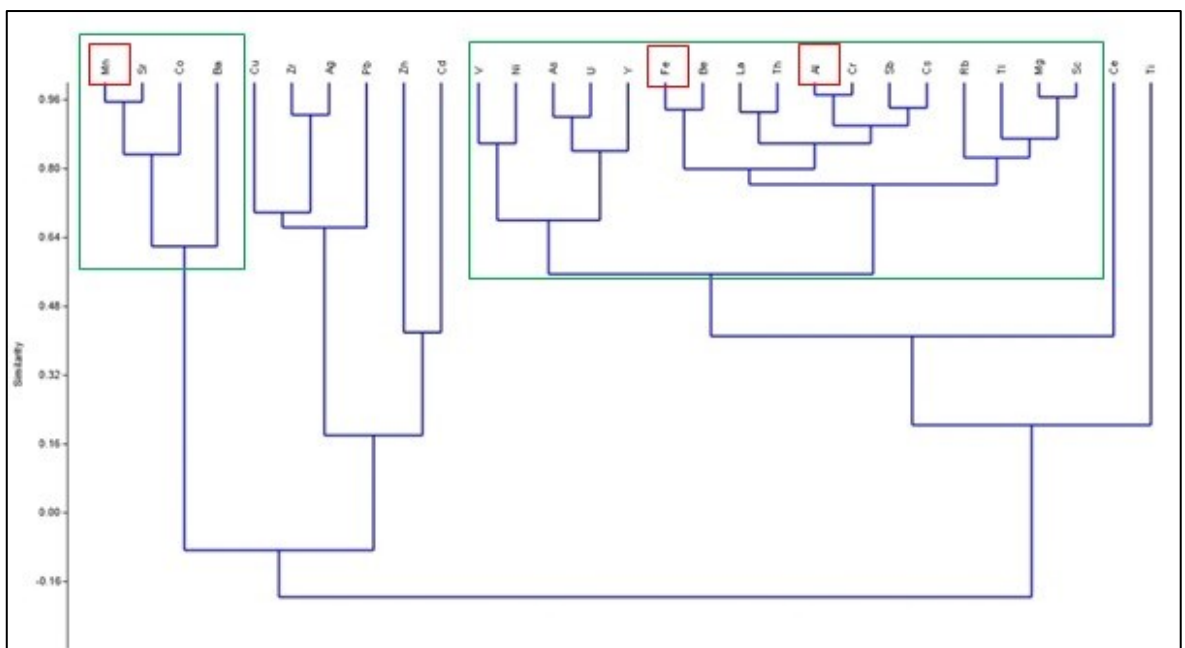
Pro zjištění vazeb mezi jednotlivými prvky byla použita shluková analýza jejíž výstupy jsou znázorněny na obrázcích 23-25. Celkem byly zkonstruovány 3 grafy: dva pro profily v odkališti a jeden pro profil podél potoka. Vertikální osa odráží korelační koeficient mezi chováním prvků. Platí pravidlo, že čím je korelace vyšší, tím podobněji se chovají prvky a tím víc mají mezi sebou vazeb.

V grafech se soubor prvků rozděluje do 3 hlavních shluků. Každý shluk tvoří jeden z vedoucích prvků (jsou označeny červenými čtverci) – nebo Mn, nebo Fe, nebo Al, na které se vážou ostatní prvky. Z každého shluku byly vyloučeny prvky se slabou korelační vazbou, které na grafech nespádají do zelených čtverců. Na grafu pro profil KYT-2 železo a hliník a prvky na ně vázané silně mezi sebou korelují a proto byly vyčleněny do jednoho shluku.

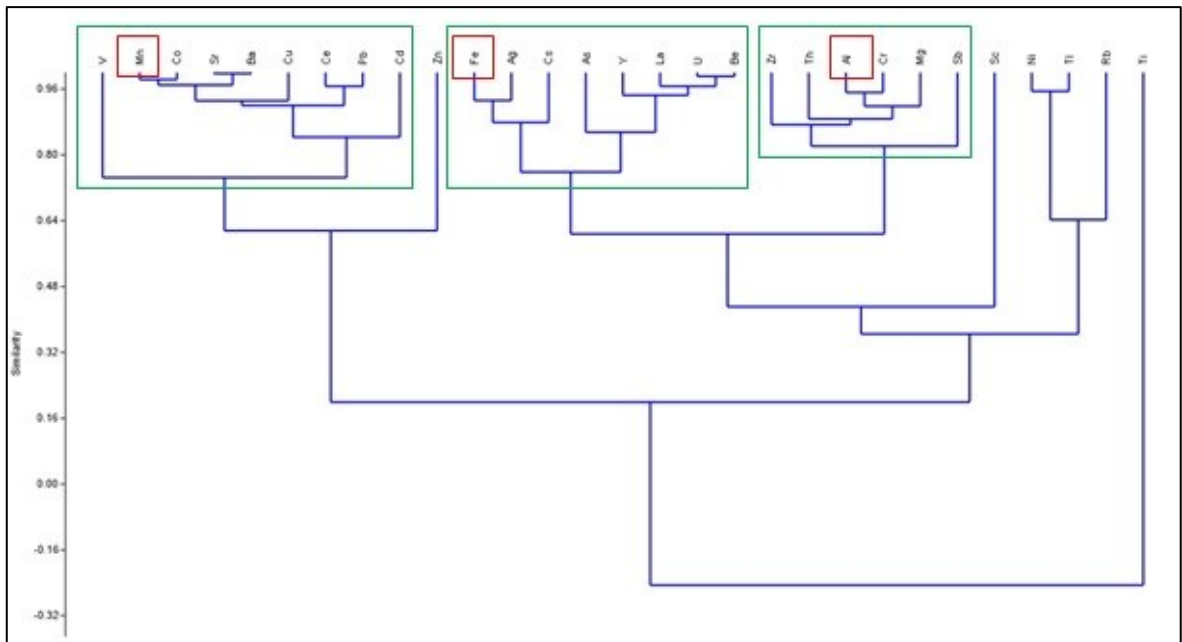
Co se týká grafu pro potok, zde třídění do shluků se projevuje jasněji. Lze tady rozlišit 3+1 shluky – první tvoří Mn, druhý – Fe, třetí – Al, ale můžeme vyčlenit i čtvrtý, který tvoří Ni, Ti, Rb a Sc. Tyto prvky nemají velkou korelaci s žádným hlavním prvkem.



Obr. 23. Výstup shlukové analýzy. Odkaliště, profil KYT-1.



Obr. 24. Výstup shlukové analýzy. Odkaliště, profil KYT-2.



Obr. 25. Výstup shlukové analýzy. Potok, profil KYS.

7.5 Faktorová analýza

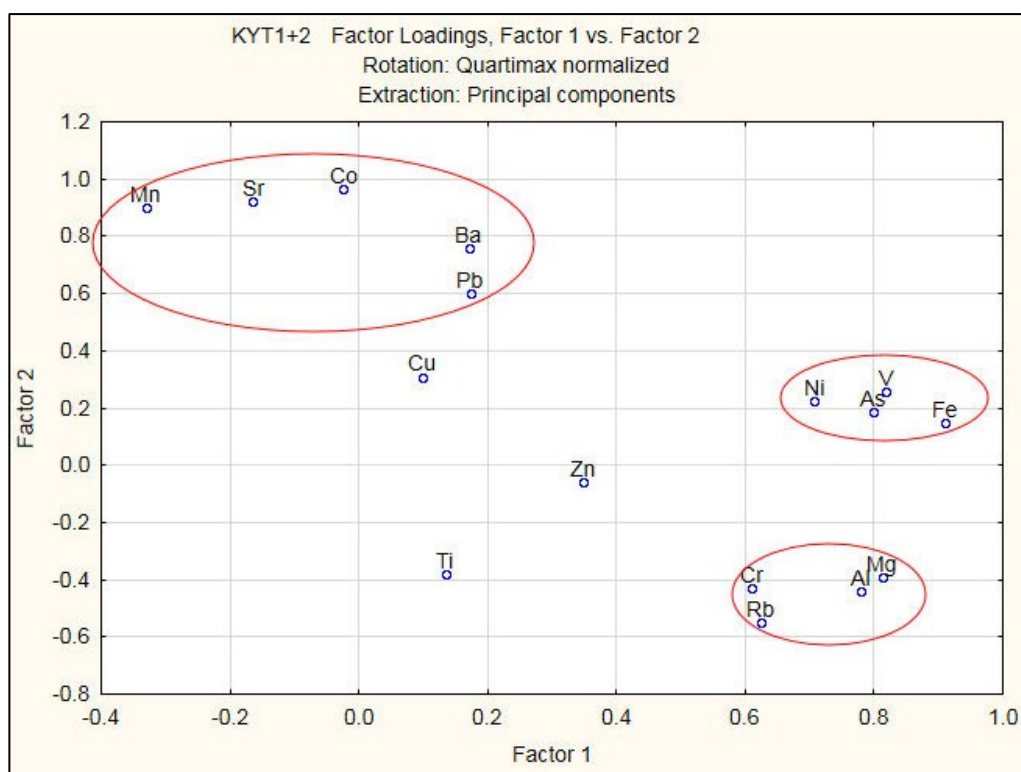
Z veľkého počtu analyzovaných prvků byl proveden výběr těch, které budou zařazeny do faktorové analýzy. Při tomto výběru byla použita tato kritéria:

1. Byly vyloučeny prvky, u nichž nebyly k dispozici nenulové koncentrace u všech vzorků, totiž Th a Cd;
2. Dalším kritériem bylo, zda může vlivem působení vody docházet k změnám koncentrace prvků, která by ukazoval na určitou geochemickou vazbu nebo proces. Přesto pro srovnání byl zařazen i jeden prvek s konzervativním chováním, který migruje pouze mechanicky – Zr. To se potvrdily i výsledky FA, neboť Zr se nepřihradil k žádnému z extrahovaných faktorů. Obdobné zjištění platí i pro Ti. Z podobných důvodů nebyly zařazeny do výběru proměnných ani Ce, La a Y;
3. Do souboru proměnných byly vybrány jednak prvky snadno migrující, u nichž je předpoklad, že by se tak jako u hlubokomořských Mn kongregací mohly adsorbovat jak na Mn, tak i na Fe-minerály, totiž Co, Ni, Zn, Pb, As, V a také prvky, které by mohly doprovázet jílové minerály (Mg, Cr, Al, Sr, Rb).

Výsledky faktorové analýzy ukázaly, že u souboru dat, charakterizujícího obsahy prvků v odkališti (KYT-1+KYT-2) se po extrakci dvou faktorů a použití rotace Quartimax objevily tři skupiny proměnných:

1. Skupina «Al-Cr-Mg-Rb», odpovídající buď oxihydroxidům Al a Cr, nebo jílovým minerálům (faktor 1),
2. Skupina «Mn-Sr-Ba-Co», kterou lze interpretovat jako prvky vázané na minerály Mn (podobná asociace je známa z hlubokomořských Mn konkrecí); patří sem patrně i Pb (faktor 2),
3. Skupina «Fe-As-Ni-V», odpovídající silné afinitě As a V k Fe-oxihydroxidům.

Graf na obrázku 26 a Tabulka 14 znázorňují faktorové zátěže (je to obdoba korelačního koeficientu mezi příslušným faktorem a původními proměnnými).



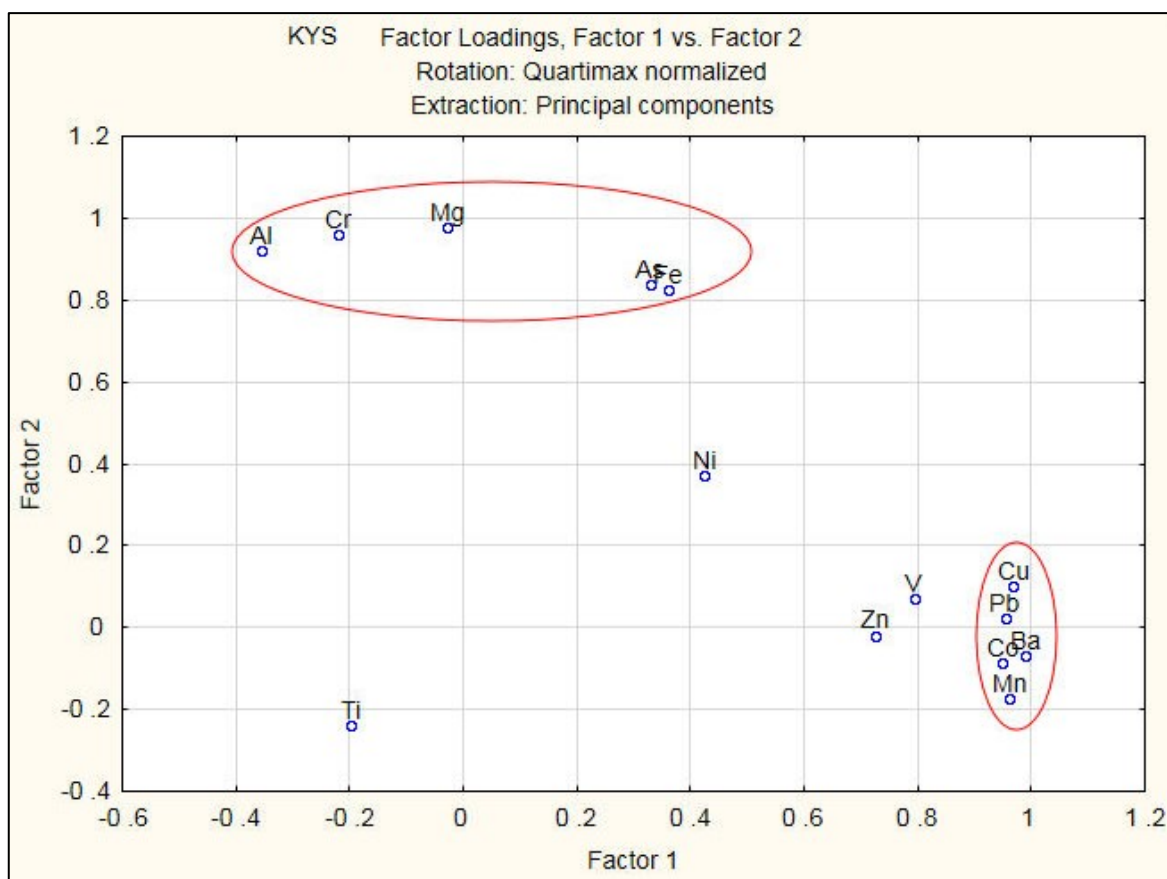
Obr.26. Graf faktorových zátěží pro soubor dat, charakterizujících odkaliště.

Variable	Factor Loadings (Quartimax normalized) (Spreadsheet in KYT-1+KYT-2) Extraction: Principal components (Marked loadings are >.700000)	
	1	2
Mg	0.81	-0.39
Al	0.78	-0.44
Ti	0.13	-0.38
V	0.82	0.26
Cr	0.61	-0.43
Mn	-0.33	0.90
Fe	0.91	0.15
Co	-0.02	0.97
Ni	0.71	0.23
Cu	0.10	0.31
Zn	0.35	-0.06
As	0.80	0.19
Rb	0.62	-0.55
Sr	-0.17	0.92
Ba	0.17	0.76
Pb	0.17	0.60
Prp.Totl	0.31	0.30

Tabulka 14. Faktorové zátěže jednotlivých prvků, charakterizující odkaliště. První dva faktory vysvětlují 61% celkové variability.

U souboru dat, charakterizujících obsahy prvků v sedimentech potoka (profil KYS), se po extrakci dvou faktorů a použití rotace Quartimax objevily tyto skupiny proměnných:

1. Skupina «Mn-Pb-Ba-Co» \pm V a Zn, kterou lze interpretovat jako prvky vázané na minerály Mn. Podobná asociace je známa z hlubokomořských Mn kongrecí. (Faktor 1);
2. Skupina «Fe-As-Cr-Al-Mg», odpovídající silné afinitě As a V k Fe-oxihydroxidům a Al-hydroxidům, případně jílovým minerálům (Faktor 2).



Obr.27. Graf faktorových zátěží pro soubor dat, charakterizujících potok.

Variable	Factor Loadings (Quartimax normalized) (Spreadsheet in KYS) Extraction: Principal components. (Marked loadings are >.700000)	
	1	2
Factor	1	2
Mg	-0.08	0.99
Al	-0.39	0.90
Ti	-0.17	-0.31
V	0.80	0.07
Cr	-0.26	0.95
Mn	0.97	-0.12
Fe	0.33	0.81
Co	0.95	-0.02
Ni	0.41	0.39
Cu	0.96	0.14
Zn	0.72	0.03
As	0.29	0.87
Ba	0.99	-0.02
Pb	0.96	0.05
Prp.Totl	0.46	0.31

Tabulka 15. Faktorové zátěže jednotlivých prvků, charakterizující potok. První dva faktory vysvětlují 77% celkové variability.

V případě souboru dat KYS je celkové procento variability vysvětlené faktory 1+2 vyšší – 76%. Také faktorové zátěže uvedené v Tabulce 15 jsou u obou faktorů vyšší, proto dá se říct, že ve vzorcích ze sedimentů potoka se více projevila adsorpce na minerály Mn a Fe.

8. Diskuse

V odkališti jsou oxihydroxidy Mn a Fe zastoupeny částicemi s rozměry $n \cdot 10 \mu\text{m}$, což znamená, že mohou migrovat společně s adsorbovanými kovy a polokovy v podobě suspenze.

Vzhledem k tomu, že zvýšené koncentrace prvků v odkališti odpovídají hloubkám 0,2 m a 0,9-1,2 m, může se jednat o zóny vysrážení minerálů z kalového roztoku, které dříve byly rozpuštěny při zaplavení odkaliště v období dešťů (duben až říjen), kdy se mění redoxní podmínky.

Vazba Co, Sr, Ba, Cu a Pb na mangan je pravděpodobně spojena s tím, že koloidy a suspenze oxidů a hydroxidů Mn při zvýšení pH nabývají záporný náboj povrchu (Perelman, 1989; Šráček, 2002), což posiluje adsorpci vyskytujících se v roztoku kationtů a kationtových komplexů některých prvků, například takových jako jsou Pb (v podobě Pb^{2+} a PbOH^+), Ba, Co (v podobě $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$), Cu (v podobě Cu^{2+} a CuOH^+), Zn (v podobě Zn^{2+} a $\text{Zn}(\text{OH})_n^{2-n}$, kde $n = 1$ až 4). To potvrzují výsledky shlukové a faktorové analýzy – s Mn jsou spojeny Ba, Sr, Co, Pb, Cu, které na grafech faktorových zátěží spadají do jednoho shluku a mají silnou korelaci s prvním faktorem pro vzorky z potoka a s druhým faktorem pro vzorky z odkaliště. Lze to vysvětlit sorpcí uvedených prvků na minerálu Mn kryptomelanu nalezeném v odkališti a v sedimentech potoka.

V kontextu dosažených výsledků stojí za pozornost práce Kovalenko a Pushkareva (2015). V této práci autoři prováděli výzkum Mn-rudy z jednoho sibiřského Mn-ložiska (typ ložiska nebyl uveden). Po drcení a síťování výsledné rozdělení částic podle frakcí bylo následující: 30-40% - částice do $10 \mu\text{m}$, 40-60% - $10-50 \mu\text{m}$, zbytek – $50-100 \mu\text{m}$. Jak je možné vidět, velikost částic se shoduje s velikostí částic z této práce (rozměr oxihydroxidů Mn a Fe leží v rozpětí $n \cdot 10 \mu\text{m}$).

RTG-difrakce ukázala, že v primární rudě převládá křemen, kryptomelan, goethit a hematit, což zhruba odpovídá mineralogickému složení kalu z odkaliště v Kanye. Po výzkumu autoři dospívají k závěru, že na sorpční procesy má podstatný vliv hodnota pH vodního prostředí: pokles pH přispívá k snížení celkového množství záporně nabitých částí povrchu a tím se sorpce kationtů snižuje. Tzv. bod nulového náboje (ZPC) pro oxihydroxidy železa se nachází v rozpětí pH 7-10, tj. při nízkých hodnotách pH nehraje sorpce kationtů významnou roli, protože v takovýchto podmínkách jejich povrch má kladný náboj. Naopak oxidy manganu mají ZPC v rozpětí pH 2,8-4,5 a proto při pH $> 4,5$

se náboj povrchu Mn-oxihydroxidů mění na záporný, což má příznivý vliv na sorpci kationtů. Jak lze vidět, výsledky naší práce se shodují a s výsledky uvedené výše práce.

Oxidy a hydroxidy železa a hliníku silně adsorbují olovo (Putilina, 2009). Oxidy Mn také dobře adsorbují rozpuštěné olovo, i když mají nízký ZPC (do 4,5), ale na druhou stranu mají velkou plochu povrchu. V práci McKenzie (1980) je uvedeno, že adsorpce olova oxidy manganu je 40x vyšší, než u oxidů železa. Stejnou situaci pozorujeme i v Kanye, kde je olovo zcela sorbováno minerály manganu.

Na Fe se také vážou As, V \pm Ni. Jak uvádí Perelman (1989), koloidy oxihydroxidů Fe často mohou mít kladný náboj povrchu. Jsou schopny adsorbovat anionty V (v podobě VO_3^- a VO_4^{3-}), As (v podobě H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} , AsO_3^{3-} a AsO_4^{3-}) a některých jiných kovů. Stejně jako i v případě s Mn, sorpční kapacita oxihydroxidů Fe je závislá na pH – při zvýšení pH dochází k deprotonaci povrchu. Podle Perelmana (1989), v sedimentárních Fe-rudách často lze pozorovat zvýšený obsah V a As, které jsou adsorbovány kladně nabitými koloidy a gely hydroxidů železa. Podle výsledků shlukové a faktorové analýz železo, obsažené v hematitu, goethitu a minnesotaitu z kalu odkaliště, má silnou korelaci s As a V.

Adsorpci na hematitu studovali Singh et. al (1996) a Giménez et. al (2007). Oba badatelé potvrdili, že hematit může být účinným adsorbentem As.

Jak uvádí Putilina (2009), adsorpce As na povrchích oxidů a hydroxidů železa se do značné míry vysvětluje hodnotou náboje povrchu. Oxihydroxidy železa mají ZPC při pH v rozpětí 7 až 10 s průměrnou hodnotou 8,5. Nárůst pH přispívá ke vzniku záporně nabitých ploch, pokles pH naopak vede k navýšení celkového kladného náboje. V drtivé většině případů povrchy Fe-oxidů a hydroxidů mají kladný náboj, což má příznivý vliv na adsorpci oxianiontů As z roztoku. Kromě hematitu je efektivním adsorbentem také goethit. Někteří autoři uvádějí (Bowell, 1994), že adsorpce sloučenin As (III,V) hematitem je dvakrát větší, než goethitem.

Adsorpce As jílovitými minerály byla studována třeba v práci Lin (2000). Autor práce zaznamenal, jak vliv oxidů železa v struktuře jílovitých frakcí přispívá k adsorpci As.

Toto potvrzují výsledky faktorové analýzy: v sedimentech potoka As má afinitu jak k železu, tak i k hliníku. Silná korelace As s druhým faktorem ukazuje na sorpci jak na oxihydroxidech železa, tak i na jílovitých minerálech.

V práci Hickey (1984) bylo uvedeno, že při velké koncentraci Zn (>600 ppm) v usazeninách silně kontaminovaných těžkými kovy největší podíl celkového zinku byl spojen s oxidy železa, manganu a hliníku. Přítomnost jiných kovů může ovlivňovat sorpci

zinku, obzvlášť při vysokých koncentracích dalších stopových prvků a omezeném množství sorpčních míst. Čím je vyšší atomová hmotnost konkurenčních iontů kovů, tím silněji zabraňují sorpci zinku (Kuo, 1979). Vliv niklu a mědi na sorpci zinku je podstatným pouze tehdy, když by jejich koncentrace v kapalně fázi byla vyšší sorpční kapacity sorbentu. V tomto případě by měď účinněji než nikl snížila adsorpci zinku (Elrashidi, 1982), (Mesquita, 1996). V experimentech (Kurdi, 1983) při koncentraci zinku 100 $\mu\text{g} / \text{ml}$ v přítomnosti mědi (25 $\mu\text{g} / \text{ml}$) nebyl zinek prakticky sorbován. Koncentrace niklu a mědi se zinkem jsou ovlivněny jak sorpční schopností adsorbentu, tak koncentrací kovů v roztoku. V některých pracích, např. Benjamin (1981) autor zkoumal konkurenční adsorpci zinku, kadmia, mědi a olova oxidy manganu. Autor zaznamenal významný pokles adsorpce zinku za přítomnosti kadmia, a když do systému přidali olovo, došlo ke snížení adsorpce jak zinku, tak i kadmia.

V této na základě výsledků faktorové analýzy je patrné, že zinek se nepřihodil ani k jednomu shluku, což může být vysvětleno obsazením adsorpčních míst jinými těžkými stopovými prvky, například olovem, které obsazuje sorpční místa a tím omezuje sorpci zinku oxidy a hydroxidy manganu a železa.

Na Al se vážou Cr, Mg a Rb. Toto lze vysvětlit tím, že Cr, Mg a Rb se sorbují na jílové minerály, jejichž stálou složkou je Al a které mají při běžných hodnotách pH roztoku záporně nabitý povrch díky substituci Si^{4+} a Al^{3+} v jejich krystalové struktuře za ionty nižších mocností. V tomto případě Cr, Mg a Rb mohou být vázány na kaolinit a jiné slidy a také na minnesotait.

V potoku ve vzdálenosti cca 600 m od odkaliště dochází k nárůstu koncentrací Mn, Fe a prvků na ně vázaných. Pravděpodobně se jedná o materiál z odkaliště, transportovaný v suspenzi v období dešťů, který se akumuluje na místě rozšíření potoka a pak při jeho vysychání po skončení období dešťů. Podle Gelfmana (Gelfman, 2010), většina suspenzí jsou polydispergovány systémy, obsahujícími i relativně velké částice, které nemohou se zúčastnit Brownova pohybu, a proto suspenze jsou sedimentačně (kineticky) nestabilními systémy. Pokud hustota částic je menší než hustota prostředí, částice vyplouvají, pokud částice mají hustotu větší – klesají dolů. Při poruše agregátní stability suspenze dochází ke koagulaci – sjednocení částic do větších agregátů a tím se proces sedimentace urychluje. Pro dosažení agregátní stability je potřeba, aby se uskutečňovala aspoň jedna podmínka: smáčitelnost povrchu částic rozpouštědlem nebo přítomnost v suspenzi inhibitorů (např. tenzidů), které zabraňují koagulaci. V našem případě primární ruda byla podrobena flotaci, což obvykle předpokládá použití tenzidů. To znamená, že suspenze, obsahující

oxihydroxidy Mn, Fe a prvky na ně vázáné, může poměrně dlouho být v stabilním stavu a nekoagulovat. Tento mechanismus může vysvětlit proč suspendované oxihydroxidy Mn a Fe byly schopny migrovat na vzdálenost 600-700 m od odkaliště a hromadit se již v místech, kde se potok rozšiřuje a zpomaluje se jeho proudění.

V potoce se také akumulují rezistentní ilmenit a rutil. Jak vyplývá z grafů faktorových zátěží, titan se nezařadil k žádné ze třech skupin prvků. Toto pravděpodobně znamená, že titan je schopen migrovat ve vodním roztoku pouze mechanicky (v podobě ilmenitu a rutilu) a nesorbuje se na oxihydroxidy manganu a železa.

Doporučení ohledně dekontaminace životního prostředí v okolí odkaliště

Jak již bylo řečeno dříve v kapitolách 5.2.2 a 5.2.3 této práce, osídlení v těsné blízkosti manganových dolů a odkališť výrazně zvyšuje riziko onemocnění plic ve srovnání s kontrolní skupinou v oblastech s nízkou koncentrací manganu. Kromě toho, dlouhodobé pití vody kontaminované manganem může způsobit letargii, zvýšený svalový tonus, chvění a změny nálady.

V bezprostřední blízkosti od odkaliště se nacházejí lidská obydlí a je dost pravděpodobně, že jemný manganový prach z odkaliště vážně znečišťuje ovzduší a přispívá ke vzniku plicních onemocnění u obyvatel města Kanye. To samé se týká i manganem kontaminovaných podzemních a povrchových vod, jelikož domorodci mohou pít kontaminovanou vodu z vrtů umístěných v okolí potoka.

Je pravděpodobné, že mangan a prvky na něho vázáné jsou přítomny v období dešťů ve vodním roztoku jak v podobě rozpuštěných iontů, tak i v podobě suspenze oxihydroxidů manganu a pro účely předcházení negativních následků vlivu Mn a jiných toxických prvků na zdraví obyvatelstva navrhuje následující opatření:

1. Pro část kovů, která je přítomna v roztoku ve formě rozpuštěných iontů, je potřeba dosáhnout změny pH a převést přítomné kovy do méně rozpustné formy (na hydroxidy). Pro mnohé kovy optimální pH je v rozmezí od 9 do 10,5 (Budnik, 1998). Poté vysrážený kal oddělit od vody a uložit na skládce. Vzhledem k studovanému odkališti je možné zvýšit zásaditost kalu přidáváním $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (tzv. vápenného mléka).
2. Pro tu část kovů, která je přítomná v roztoku ve formě suspenze a adsorbovaných na ni, účinnou metodou odstranění kovů jsou koagulace a flokulace. Koagulace je

zvláště účinná při odstranění z vody částic rozměrem 1 až 100 μm (Babekov, 1983). Jak námi bylo stanoveno, rozměr částic oxi-hydroxidů Mn a Fe v odkališti a sedimentech potoka je v rozmezí $n \cdot 10 \mu\text{m}$, což znamená, že tyto částice mohou být efektivně odstraněny pomocí koagulace. Pro urychlení koagulace do suspenze přidávají tzv. koagulanty. V současné době k dispozici je velký výběr koagulantů – síran hlinitý, oxichlorid hlinitý, smíšené koagulanty, obsahující kationty Al a Fe, Al a Na, koagulanty-flokulanty a různé druhy flokulantů aniontového a kationtového typu. Jedním z nejvíce používanějších koagulantů je síran hlinitý, který je nejvíce účinným při pH 5 až 7,5. Dalším podle četosti použití je hlinitan sodný, který je zásaditým činidlem. Při pH 9,3 až 9,8 tvoří rychlé srážející vločky. Většinou používají směs $\text{NaAlO}_2 + \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Souběžné použití těchto solí dává možnost urychlit rychlost vysrážení vloček a rozšířit rozpětí pH. Oxichlorid hlinitý má menší kyselost, a proto se používá pro čištění slabě alkalických vod (Bogdanov, 2006). Použití oxichloridu hlinitého místo síranu hlinitého dovoluje snížit koncentraci reziduálního hliníku, částečně ušetřit zásaditou rezervu vody a snížit dávku činidla. Díky tomu právě oxichlorid hlinitý lze doporučit pro aplikaci na odkališti Mn-rud ložiska Kanye. Po koagulaci kal se doporučuje oddělit od vody a skládkovat daleko od sídlišť.

3. Uvedená navržená opatření se týkají kontaminovaných vod v období dešťů, kdy probíhá na povrchu odkaliště povrchový odtok a v potoku protéká voda. Bylo by vhodné pokrýt odkaliště vrstvou těžšího materiálů jako je štěrk a omezit větrnou erozi, která probíhá hlavně v suchém období, a mobilizaci jemnozrnného materiálu povrchovým odtokem v období dešťů.

9. Závěry

Na základě provedených studií lze dospět k takovým závěrům:

1. Minerály ve flotačních odpadech a v potoku jsou zastoupeny hlavně křemenem, kryptomelanem, hematitem, minnesotaitem a také pravděpodobně sekundárními minerály jako jsou goethit, kaolinit a dalšími slídami a těžkými reziduálními minerály jako jsou rutil a ilmenit;
2. Oxihydroxidy Mn a Fe jsou zastoupeny částicemi s rozměry $n \cdot 10 \mu\text{m}$;
3. Hlavními prvky v odkališti i potoku, které podmiňují chování ostatních prvků, jsou Mn, Fe a Al;
4. Zvýšené koncentrace prvků v odkališti odpovídají hloubkám 0,2 m a 0,9-1,2 m a mohou souviset s jejich vysrážením hlouběji v odkališti po mobilizaci na jeho povrchu v období dešťů;
5. Na Mn v odkališti se vážou převážně Co, Sr, Ba, Cu a Pb;
6. Na Fe se vážou As, V \pm Ni;
7. Na Al se vážou Cr, Mg a Rb;
8. V potoku ve vzdálenosti cca 600 m od odkaliště dochází k nárůstu koncentrací Mn, Fe a prvků na ně vázaných, pravděpodobně z důvodu sedimentace suspenze při rozšíření potoka a zpomalení proudění;
9. Primární minerály Mn, jako jsou kryptomelan, pyrochroit a birnessit jsou částečně odstraněny při flotaci, a tak v odkališti a sedimentech v potoce narůstá podíl špatně rozpustných minerálů železa jako je hematit. V potoku se pak akumuluje rezistentní minerály jako ilmenit a rutil.
10. Navrhovaná opatření spočívají v převedení kovů a polokovů do méně rozpustné formy zvýšením pH. Zároveň by odkaliště mělo být zakryté vrstvou materiálu jako je štěrk, aby se omezila jeho celoroční eroze větrem a odnos jemnozrnného materiálu povrchovým odtokem v období dešťů.

10. Seznam použité literatury

1. Aziz H.A., Smith P.G. (1996): Removal of manganese from water using crushed dolomite filtration technique. – *Water Research*, 30, 489-492.
2. Babaeiveli, K. (2014): Removal of Arsenic from Water using Manganese Oxides Adsorbents. – *Journal of Environmental Science and Health*, 51, 184-187, Graduate College of the University of Illinois at Chicago, USA.
3. Babenkov, E. (1983): Water is purified by coagulants, p. 64.
4. Baek, S. (2003): Effect of Manganese Exposure on MPTP Neurotoxicities. – *Neurotoxicology* 24, 657-664.
5. Bender, J., Washington, J.R., Graves, B., Phillips, P., Abotsi, G. (1994): Deposit of zinc and manganese in an aqueous environment mediated by microbial mats. – *Water Air Soil Pollut.*, 75, 195-204.
6. Benjamin, M. M., Leckie, J. O. (1981): Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide. – *J. Colloid Interface Sci.*, 79, 209-221.
7. Bláha, K. (1989): Kouření jako zdroj příjmu kadmia, niklu, rtuti a manganu, 104-109.
8. Bogdanov, B. (2006): Features of the use of aluminum oxychloride, – *Water supply and sanitary equipment*, 13-15.
9. Bouchard, M., Mergler, D., Baldwin, M., Sassine, M.-P., Bowler, R., MacGibbon, B. (2003): Blood Manganese and Alcohol Consumption Interact on Mood States Among Manganese Alloy Production Workers. – *Neurotoxicology* 24, 641-647.
10. Bouladon, J., Weber, F., Veysset, C. and Favre-Mereuret, R. (1965): Sur la situation géologique et la type métallogénique du gisement de manganèse de Moanda, pres de Francerville (République Gabonaise). – *Bul. Serv. Carte Geol. Als. Lorr.*, Strassbourg 18(4), 253-276.
11. Howell, R. J. (1994): Sorption of arsenic by iron oxides and oxyhydroxides in soils. *Applied Geochemistry*. – Vol. 9, N 3, 279–286.
12. Budnik, G. (1988): Heavy metals in environmental monitoring of water systems. 23-29.
13. Bumby, A. J., Eriksson, P. G., Catuneanu, O., Nelson, D. R., Rigby M. J. (2012): Meso-archaeo and palaeo-proterozoic sedimentary sequence stratigraphy of the kaapvaal craton. – *Mar. Petrol. Geol.*, 33, 92-116.

14. Burgos, W.D., Senko, J.M., Hansel, C.M. (2009): Improving passive mine treatment through better understanding of biogeochemistry and mineralogy associated with Mn(II) oxidation. – In: Final Report, Cooperative Agreement S07AP12478. US Office of Surface Mining.
15. Calne, D.B., Chu, N.-S., Huang, C.-C., Lu, C.-S., Olanow, W. (1994): Manganism and idiopathic parkinsonism. – *Neurology* 44, 1583-1586.
16. Champagne, P., Van Geel, P., Parker, W. (2005): A bench-scale assessment of a combined passive system to reduce concentrations of metals and sulphate in acid mine drainage. – *Mine Water Environ.* 24, 124-133.
17. Chunfang W., Lei C., Shitong Y., Yawen C., Lin X., Xilin W., Haibo Q., Zhiyong L., Lanhua C., Shuao W. (2018): Macroscopic, theoretical simulation and spectroscopic investigation on the immobilization mechanisms of Ni(II) at cryptomelane/water interfaces. – *Chemosphere*, 210, 393-400, Department of Earth and Planetary Science, Graduate School of Science, The University of Tokyo.
18. Clyde, E.J., Champagne, P., Jamieson, H.E. (2010): The use of passive treatment alternatives for the mitigation of acidic drainage at the Williams Brother mine, California: bench-scale study. – *Appl. Geochem.* 25, 958-961.
19. Couillard, D. (1994): The use of peat in wastewater treatment. – *Water Res.* 28, 1261-1274.
20. Davies, S.H.R., Morgan, J.J. (1989): Manganese (II) oxidation kinetics on metal oxide surfaces. – *J. Colloid Interface Sci.* 129, 63-77.
21. Diem, D., Stumm, W. (1984): Is dissolved Mn²⁺ being oxidized by O₂ in absence of Mn-bacteria or surface catalysts? – *Geochem. Cosmochim. Acta* 48, 1571-1573.
22. Dorr, J., Horen, A., Coelho, I. (1956): The Manganese deposits of Minas Gerais, Brazil. – Symposium sobre Yacimientos de Manganeso Torno III, XX Congresso Geologico Internacional, Mexico.
23. Ekosse G., Vink B. (2001): The Geology and Mineralogy of the Manganiferous, Ferruginous and Argillaceous Sediments in the Kgwakgwe Basin, Lower Transvaal Snpergroup, Kanye area, Botswana. – *Botswana Journal of Earth Sciences*, 5, 1-20. Gaborone, Botswana.
24. Elrashidi, M. A. (1982): Influence of solution composition on sorption of zinc by soils. – *Soil Sci. Society of America J.*, Vol. 46, N 6, 1153–1158.
25. Fan, D., Lui, T., Ye., T. (1992): The process of formation of manganese carbonate deposits hosted in Black Shale series. – *Econ. Geol.*, 87, 1419-1429.

26. Franchi F., Mapeo R.B.M. (2019): Evolution of an Archaean intracratonic basin: A review of the Transvaal Supergroup lithostratigraphy in Botswana. – *Earth-Science Reviews*, 191, 274-287, Gaborone, Botswana.
27. Friberg, L., Nordberg, G., Vouk, V. (1986): *Handbook on the Toxicology of Metals*. – Elsevier 354-378.
28. Gelfman, M. (2010): *Colloid chemistry*, 5th edition, Saint-Petersburg, 194-207.
29. Genty, T., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Zagury, G.J. (2012): Capacity of wood ash filters to remove iron from acid mine drainage: assessment of retention mechanism. – *Mine Water Environ.* 31, 273-286.
30. Genty, T., Bussiere, B., Benzaazoua, M., Neculita, C.M., Zagury, G.J. (2017): Iron removal in highly contaminated acid mine drainage using passive biochemical reactors. – *Water Sci. Technol.* 76, 1833-1843.
31. Ghiorse, W.C. (1984): Biology of iron- and manganese-depositing bacteria. – *Annu. Rev. Microbiol.* 38, 515-550.
32. Giménez, J., Martínez, M., de Pablo J., Rovira, M., Duro, L. (2007): Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite and goethite. – *J Hazard Mater* 141(3), 575-580.
33. Giovanoli, R. (1976) Vom Hexaquo-Mangan zum Mangansediment. Reaktionssequenzen feinteiliger fester Manganoxidhydroxide. – *Chimia* 30, 102-103.
34. Giovanoli, R. (1980) On natural and synthetic manganese nodules. In: *Geology and Geochemistry of Manganese*. – Vol.1, Akademiai Kiado, Budapest, 159-202.
35. Grandin, G. and Perseil, E.A. (1977) Le gisement de manganese de Mokta. Transformations mineralogiques des minerais par action meteorique. – *Bull. Soc. Geol.*, (7) XIX(2), 309-317.
36. Grandin, G. and Perseil, E.A. (1983) Les mineralisations manganésitères volcanosédimentaires du Biafo-Gueto. Paragenesis-alteration climatique. – *Mineralium Deposita* 18, 99-111.
37. Hem, J.D. and Lind, C.J. (1983) Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 2037-2046.
38. Hem, J.D., Lind, C.J., (1994): Chemistry of manganese precipitation in Pinal Creek, Arizona, USA: a laboratory study. – *Geochem. Cosmochim. Acta* 58, 1601-1613.

39. Henrot, J., Wieder, R.K. (1990): Processes of iron and manganese retention in laboratory peat microcosms subjected to acid mine drainage. – *J. Environ. Qual.* 13, 312-320.
40. Hickey, M. G. (1984): Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. – *J. of Environ. Quality*, Vol. 13, N 3, 372–376.
41. Hui L., Fan L., Mengqiang Z., Xionghan F., Jing Z. (2015): Structure and properties of Co-doped cryptomelane and its enhanced removal of Pb^{2+} and Cr^{3+} from wastewater – *Journal of Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences*, 77-83, Beijing, China.
42. Jelínek, E. (2008): *Moderní analytické metody v geologii*, 23-28, Praha.
43. Johnson, K.L., Younger, P.L. (2005): Rapid manganese removal from mine waters using an aerated packed-bed bioreactor. – *J. Environ. Qual.* 34, 987-993.
44. Judovič J.E., Ketris M.P. (2004): Mangan v zvětrávací kůře. – In.: Judovič J.E., Ketris M.P., *Geochemie manganu*, 211-221. Vydavatelstvo «Geoprint», Syktyvkar.
45. Junta, J.L., Hochella Jr., M.F. (1994): Manganese (II) oxidation at mineral surfaces: a microscopic and spectroscopic study. – *Geochim. Comsmochim. Acta* 28, 4985-4999.
46. Karathanasis, A.D., Edwards, J.D., Barton, C.D. (2010): Manganese and sulfate removal from a synthetic mine drainage through pilot scale bioreactor batch experiments. – *Mine Water Environ.* 29, 144-153.
47. Kessick, M.A., Morgan, J.J. (1975): Mechanism of autoxidation of manganese in aqueous solution. – *Environ. Sci. Technol.* 9, 157-159.
48. Kleinmann, R.L.P., Watzlaf, G.R., Ackman, T.E. (1985): Treatment of mine water to remove manganese. – *Proc. of the Symposium on Surface Mining, Hydrology, Sedimentology, and Reclamation. Kentucky University, Lexington, KY*, 211-217. December 9-13.
49. Kovalenko, K.A., Pushkareva, G.I. (2015): Removal of heavy metal ions from aqueous media by adsorption on natural manganese oxide. – *Stroitelstvo*, 41-45.
50. Kuo, S. (1979): Zinc adsorption by two alkaline soils. – *Soil Sci.*, Vol. 128, N 5, 274–279.
51. Kurdi, F. (1983): Zinc and copper sorption and interaction in soils. – *Soil Sci. Society of America J.*, Vol. 47, № 5, 873–876.

52. Lebron, I., Suarez, D.L. (1999): Mechanisms and precipitation rate of rhodochrosite at 25°C as affected by P_{CO2} and organic ligands. – *Soil Sci. Soc. Am. J.* 63, 561-568.
53. Lederer, J. and Weber, F. (1980) Geology and genesis of the Moanda manganese deposits, Republic of Gabon. – *Geology and Geochemistry of Manganese. Vol.II. Manganese Deposits on Continents*, Publishing House of Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 89-109.
54. Lin, Z. (2000): Adsorption, desorption and oxidation of arsenic affected by clay minerals and aging proces. – *Environ. Geology*, Vol. 39, 753–759.
55. Lovley, D.R. (1991): Dissimilatory Fe(III) and Mn(IV) reduction. – *Microbiol. Rev.* 55, 259-287.
56. McKenzie, R.M. (1980): The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron. – *Australian J. of Soil Research*. Vol. 18, N 1, 61–73.
57. Mesquita, M.E. (1996): Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction. – *Geoderma*, Vol. 69, 137–146.
58. Mohan, D., Chander, S. (2001): Single component and multi-component adsorption of metal ions by activated carbons. *Colloids Surf. – A Physicochem. Eng. Asp.* 177, 183-196.
59. Morgan, J.J., Stumm, W. (1996): *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3rd ed. – John Wiley & Sons, Inc., New York, 1022.
60. Murray, J.W., Dillard, J.G, Giovanoli, R., Moers, H. and Stumm, W. (1985) Oxidation of Mn(II): initial mineralogy, oxidation state and ageing. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 49, 463-470.
61. Nahon, D., Beavais, A., Boeglin, J.-L., Nziengui-Mapangou, P. (1983) Manganite formation in the first stage of the lateritic manganese ores in Africa. – *Chem. Geol.* 40, 25-42.
62. Neculita C.M., Rosa E. (2019): A review of the implications and challenges of manganese removal from mine drainage. – *Chemosphere*, 214, 492-506, University of Quebec in Abitibi-Temiscamingue, Quebec, Canada.
63. Nealson, K.H., Tebo, B.M., Rosson, R.A. (1988): Occurrence and mechanisms of microbial oxidation of manganese. – *Adv. Appl. Microbiol.* 33, 279-318.
64. Ondrašíková, I. (2011): *Geochemie šíření kontaminantů v reálném horninovém prostředí na příkladu skládky odpadů Cihelna v Bystřici pod Hostýnem*, disertační práce, 100 str., 11 příloh, vedoucí práce RNDr. J.Zeman CSc., Brno, 2011.

65. Pal, P. (1999): Manganese Neurotoxicity: A Review of Clinical Features, Imaging and Pathology. – *Neurotoxicology* 20, 227-238.
66. Perelman, A. (1989): *Geochemistry*. – High School, 132-169, Moscow.
67. Pichtel J., Kuroiwa K., Sawyerr H.T. (2000): Distribution of Pb, Cd and Ba in soils and plants of two contaminated sites. – *Environ. Pollut.*, 110, 171–178.
68. Post, J.E. (1999): Manganese oxide minerals: crystal structures and economic and environmental significance. – *Colloquium Paper. Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 96, 3447-3454.
69. Putilina, V. S. (2009): Adsorption of heavy metals by soils and rocks. Characteristics of the sorbent, conditions, parameters and mechanisms of adsorption. *Analytical review*. – *Ecology Series*; vol. 90, 155, GPNTB SO RAN, Russian Academy of Sciences.
70. Rakotonimaro, T.V., Neculita, C.M., Bussiere, B., Zagury, G.J. (2016): Effectiveness of various dispersed alkaline substrates for the pre-treatment of ferriferous acid mine drainage. – *Appl. Geochem.* 73, 13-23.
71. Roels, H., Ghyselen, P., Buchet, j.P., Ceulemans, E., Lauwers, R.R. (1992): Assessment of the permissible exposure level to manganese in workers exposed to manganese dioxide dust. – *British Journal of Industrial Medicine*, 25 – 34.
72. Rose, A.W., Shah, P.J., Means, B. (2003b): Case studies of limestone-bed passive systems for manganese removal from acid mine drainage. – *Proc. of the ASMR*, Billings, MT, USA.
73. Ruetschi, P. and Giovanoli, R. (1982): The behaviour of MnO₂ in strongly acidic solution. – *J. of Applied Electrochemistry* 12, 109-114.
74. Santelli, C.M., Webb, S.M., Dohnalkova, A.C., Hansel, C.M. (2011): Diversity of Mn oxides produced by Mn(II)-oxidizing fungi. – *Geochem. Cosmochim. Acta* 75, 2762-2776.

Santos O., Carvalho C., Silva G., Santos C., (2014): Manganese ore tailing: Optimization of acid leaching conditions and recovery of soluble manganese. – *Journal of Environmental Management*, 147, 314-320, Instituto de Ciencias Exatas e Biologicas, Departamento de Química, Universidade Federal de Ouro Preto, Brazil.
75. Scheuhammer, A., Cherian, M. (1985): Binding of Manganese in human and rat plasma. – *Biochimica et Biophysica Acta* 840, 163-169.

76. Sikora, F.J., Behrends, L.L., Brodie, G.A., Taylor, H.N. (2000): Design criteria and required chemistry for removing manganese in acid mine drainage using subsurface flow wetlands. – *Water Environ. Res.* 72, 536-544.
77. Singh, D.B., Prasad, G., Rupainwar, D.C. (1996): Adsorption technique for the treatment of As(V)-rich effluents. – *Coll. and Surf. A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol. 111, 49-56.
78. Sjorgen, B., Iregren, A., Freeh, W., Hagman, M., Johansson, L., Tesarz, M., Wennberg, A. (1996): Effects on the nervous system among welders exposed to aluminium and manganese. – *Occupational and Environmental Medicine*, 32 – 40.
79. Skousen, J., Ziemkiewicz, P.F. (1996): Acid Mine Drainage Control and Treatment, second ed. – National Mine Land Reclamation Center and West Virginia University, Morgantown, WV, p. 254.
80. Skousen, J.G., Sexstone, A., Ziemkiewicz, P.F. (2000): Acid mine drainage control and treatment. – Hartfield, J.L., Volenec, J.G., Dick, W.A. (Eds.), *Reclamation of Drastically Disturbed Lands*, 131-169.
81. Skousen, J.G., Zipper, C.E., Rose, A., Ziemkiewicz, P.F., Nairn, R., McDonald, L.M., Kleinmann, R.L. (2017): Review of passive systems for acid mine drainage treatment. – *Mine Water Environ.* 36, 133-153.
82. Song, H., Yim, G.J., Ji, S.W., Neculita, C.M., Hwang, T.W. (2012a): Pilot-scale passive bioreactors for treatment of natural acid mine drainage: efficiency of mushroom compost vs. mixed substrates for metal removal. – *J. Environ. Manag.* 111, 150-158.
83. Šráček O., Datel J., Mls J. (2002): *Kontaminační hydrogeologie*, 2. upravené vydání. – Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, Praha, Česká republika.
84. Šráček O., Zeman J. (2004): *Introduction to Environmental Hydrogeochemistry*, Masaryk University Press.
85. Strnad M. (2006): *Účinky manganu na organismus savců*, diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy v Praze, 55 s, 9 příl., vedoucí práce M. Vojtíšek.
86. Stumm, W. and Morgan, J.J. (1970) *Aquatic Chemistry*. – Wiley Interscience, New York, 2nd ed., 583 p.

87. Takano, K., Itoh, Y., Ogino, T., Kurosawa, K., Sasaki, K. (2006): Phylogenetic analysis of manganese-oxidizing fungi isolated from manganese-rich aquatic environments in Hokkaido, Japan. – *Limnology* 7, 219-223.
88. Tebo, B.M., Bargar, J.R., Clement, B.G., Dick, G.J., Murray, K.J., Parker, D., Verity, R., Webb, S.M. (2004): Biogenic manganese oxides: properties and mechanisms of formation. – *Annu. Rev. Earth Planet Sci.* 32, 287-328.
89. Urban, P., Lukáš, E. (2000): Profesionální aspekty Parkinsonských syndromu, 2. část. – *České pracovní lékařství* 2, 109 – 113.
90. Varentsov I.M. (1996): Manganese ores of supergene zone: Geochemistry of formation. – Springer Science + Business Media Dordrecht, 274-281.
91. Velíšek, J., Hajšlová, J. (2009): *Chemie potravin 1. – 3.vydání*, Tábor: OSIS, 2009.
92. Vitovskaya, I.V., Kapustkin, G.R. and Sivtsov, A.V. (1984) Distribution and forms of occurrence of manganese in weathering crusts of serpentinites. – *Manganese Ore Formation in the USSR Territory*, Nauka, Moscow, 45-56.
93. Wang X., Liu Y., Zeng G., Chai L., Xiao X., Song X., Min Z. (2008): Pedological characteristics of Mn mine tailings and metal accumulation by native plants. – *Chemosphere*, 72, 1260-1266, College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, China.
94. Weber, F., Leclerc, J. and Millot, G. (1979): Epigenies manganesuferees successives dans le gisement de Moanda (Gabon). – *Sci. Geol., Bull.* 32, 147-164.
95. Wennberg, A., Hagman, M., Johansson, L.(1992): Preclinical Neurophysiological Signs of Parkinsonism in Occupational Manganese Exposure. – *Neurotoxicology* 13, 271 – 274.
96. Westholm, L.J., Repo, E., Sillanpaa, M. (2014): Filter materials for metal removal from mine drainage - a review. – *Environ. Sci. Pollut. Res.* 21, 9109-9128.
97. Whitney, P.R. (1981): Heavy metals and manganese oxides in the Genesee Watershed, New York State: effects of geology and land use. – *J. Geochem. Explor.* 14, 95-117.
98. Wieder, R.K. (1990): Metal cation binding to Sphagnum peat and sawdust: relation to wetland treatment of metal-polluted waters. – *Water Air Soil Pollut.* 53, 391-400.
99. Wong, P. (1981): Selective Inhibition of L-Glutamate and Gammaaminobutyrate Transport in Nerve Ending Particles by Aluminium, Manganese, and Cadmium Chloride. – *Journal of Inorganic Biochemistry* 14, 253 – 260.

100.Zeman, J. (2007): Interakce vody s atmosférou a minerály. Modelování stability přírodních anorganických systémů. – MS, 97, MU Brno.

101.Zhang, J., Lion, L.W., Nelson, Y.M., Shuler, M.L., Ghiorse, W.C. (2002): Kinetics of Mn(II) oxidation by *Leptothrix discophora* SS1. – *Geochem. Cosmochim. Acta* 65, 773-781.