

---

**TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI**  
**Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií**  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky



**STUDIUM A VYUŽITÍ MOKŘADNÍCH SYSTÉMŮ PRO  
ČIŠTĚNÍ KYSELÝCH DŮLNÍCH VOD**

**DOKTORSKÁ DISERTAČNÍ PRÁCE**

Studijní program: P3901 – Aplikované vědy v inženýrství  
Studijní obor: 3901V055 – Aplikované vědy v inženýrství  
Autor práce: Ing. Irena Šupíková  
Vedoucí práce: Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc.

Liberec 2015

---

---

## PROHLÁŠENÍ

Byla jsem seznámena s tím, že na mou doktorskou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., zákon o právu autorském, zejména §60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřeby TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědoma povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Doktorskou disertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedených zdrojů a na základě konzultace se školitelem disertační práce a ostatními odborníky v oboru.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze disertační práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 1.9.2015

Podpis:.....

---

## ABSTRAKT

Kyselé důlní vody, které vznikají hornickou činností, významně ovlivňují kvalitu podzemních a následně i povrchových vod. Tyto kyselé a hodně mineralizované vody s vysokými koncentracemi především železa, manganu a síranů odtékají z důlních prostor a dlouhodobě se stávají ekologickým problémem, který je nutné řešit. Pasivní systémy čištění využívají k dekontaminaci těchto vod acidobazické, oxidačně-redukční a srážecí reakce spolu s biochemickými procesy. Porozumění těmto procesům za pomoci geochemického modelování je základem pro jejich využití pro konstrukci účinných remediačních zařízení.

Přírodní mokřadní systém ve Zlatých Horách vznikl asi před třiceti lety na patě odkaliště. Geologický průzkum ukázal, že těleso mokřadu je tvořeno laminárně uloženými vrstvami jemnozrnných písků a prachovitých sedimentů o celkové mocnosti 1,4 m. Na základě dlouholetých měření ve Zlatohorském důlním revíru byly vody vstupující do mokřadu charakterizovány jako důlní vody sírano-vápenaté. Z monitoringu vrstev v přírodním mokřadu (0,1–0,2 m; 0,2–0,4 m; 0,5–0,8 m; 1,1–1,4 m) vyplynulo, že železo, mangan a sírany byly nejvíce odstraňovány ve vrstvě 0,2–0,4 m, kde bylo železo odstraňováno s účinností 84 %, mangan a sírany s účinností 92 %. Geochemické procesy v přírodním mokřadu byly popsány pomocí geochemických modelů rovnováhy vody s příslušnými minerály. V mělké přípovrchové vrstvě (0,1–0,2 m) původně natlakované vody z důlního komplexu, které vstupují do mokřadu, vykazují vysoké koncentrace  $\text{CO}_2(\text{g})$ , které korelují s hodnotami pH. Díky postupnému odplynění důlních vod v mokřadu a snižování koncentrace  $\text{CO}_2(\text{g})$  dochází k nárůstu hodnot pH z 6,2 na 7,0. V důsledku geochemických procesů byl v tomto profilu dlouhodobě pozorován pokles koncentrace síranů, železa, manganu, hydrogenuhličitanů, hořčíku, vápníku a draslíku. Primárním procesem při kontaktu důlní vody s atmosférou je oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ , které tvoří železité precipitáty oxohydroxidů, uváděných pro jednoduchost jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Současně dochází k oxidaci železa na jarosit-K případně na jarosit-Na a ke srážení železa jako sideritu. Koncentrace vápníku se pohybují na hranici nasycení vůči kalcitu a sádrovci. S vápníkem se spolusráží i hořčík. Koncentrace manganu ve vodě jsou v rovnováze s rodochrositem. V hlubší přípovrchové vrstvě (0,2–0,4 m) je účinnost srážení rodochrositu vyšší, na stejných vzdálenostech je dosahováno vyšších hodnot pH. V této vrstvě se uplatňuje pozitivní korelace koncentrace hydrogenuhličitanů a pH, kde pH roste s koncentrací hydrogenuhličitanů. V hloubkách 0,5–1,4 m díky redukčnímu prostředí dochází k poklesu koncentrací železa a síranů jejich redukcí na pyrit a dále dochází ke srážení rodochrositu a kalcitu.

Pilotní mokřad se vyznačuje nižší účinností odstraňování jednotlivých kontaminantů. Účinnost odstraňování železa se pohybovala okolo 90 %, manganu okolo 41 % a pilotní systém téměř nedokázal odstraňovat sírany. V nádrži RAPS a v sedimentační nádrži v podstatě nedošlo k významnějším změnám chemických rovnováh, pouze ve výjimečných případech byla voda v rovnováze s jarositem-K. Porovnáním výsledků z pilotního systému s výsledky z přípovrchové vrstvy přírodního mokřadu se jako optimální ukazuje podpořit rovnováhu vody s rodochrositem a jarositem-K. Z modelů vyplynulo, že ke srážení jarositu-K by docházelo při zvýšení pH na hodnoty pohybující se v rozmezí 6,5–7,0 a při zvýšení Eh na hodnoty okolo +300 mV. Srážení rodochrositu je závislé jak na pH, které by muselo být vyšší než 7,2, tak i na poměrně vysokém přebytku hydrogenuhličitanů vůči manganu

## KLÍČOVÁ SLOVA:

pasivní remediace, aerobní mokřady, anaerobní mokřady, důlní vody, sírany, železo, mangan, oxidačně-redukční reakce, geochemické procesy, sulfát redukující bakterie

---

## ABSTRACT

Acid mine water created by mining activities significantly affects the quality of groundwater and subsequently also surface water. This acidic and highly mineralized water, with high concentrations of iron, manganese and sulphate, flows from the mining area and in the long term becomes an environmental issue that needs to be addressed. Passive systems use acid-alkaline, redox and precipitation together with biochemical processes to decontaminate the water. Understanding these processes through geochemical modelling is essential for their application in the design of effective remedial equipment.

A natural wetland system in Zlaté Hory formed about thirty years ago at the foot of a tailing pond. Geological survey showed that the body of the wetland is made up of laminar arranged layers of fine-grained sand and silty sediments with a total thickness of 1,4 m. The water entering the wetland was characterized based on long-term measurement in the Zlaté Hory mining district as being sulphate-calcium type mine water. Monitoring of the layers in the natural wetland (0,1 to 0,2 m, 0,2 to 0,4 m, 0,5 to 0,8 m, and 1,1 to 1,4 m) revealed that iron, manganese and sulphates were mostly removed from the 0,2 to 0,4 m layer, where the iron was removed with an efficiency of 84 %, and the manganese and sulphate with an efficiency of 92 %. Geochemical processes in the natural wetlands were described using geochemical models of the equilibrium of water with the relevant minerals. In the shallow subsurface layer (0,1 to 0,2 m) the originally pressurized water from the mining complex entering the wetland exhibits high concentrations of CO<sub>2</sub>(g), which correlate with the pH values. The gradual degassing of the mine water in the wetlands and the reduction in concentrations of CO<sub>2</sub>(g) results in an increase in pH values from 6,2 to 7,0. A long-term decrease in the concentration of sulphates, iron, manganese, bicarbonate, magnesium, calcium and potassium in this profile was observed as a result of the on-going geochemical processes. The primary process occurring in the mine water on contact with the atmosphere is the oxidation of Fe<sup>2+</sup> to Fe<sup>3+</sup>, which forms ferric precipitates of oxohydroxids, given for simplicity as Fe(OH)<sub>3</sub>. Oxidation of iron to jarosite-K or jarosite-Na and precipitation of iron as siderite also occur. The calcium concentration ranges around the borderline of saturation to calcite and gypsum. The calcium and magnesium are precipitated together. The concentration of manganese in the water is in equilibrium with rhodochrosite. There is a higher efficiency of precipitation of rhodochrosite in the deeper subsurface layer (0,2 to 0,4 m), where higher pH levels are achieved at equal distances. In this layer there is a positive correlation between the concentration of bicarbonates and pH, where the pH increases with the concentration of bicarbonates. Iron and sulphates reduce to pyrite at depths from 0,5 to 1,4 m due to the reducing environment and precipitation of rhodochrosite and calcite also occurs.

The pilot wetland showed lower efficiency in the removal of individual contaminants. The efficiency of iron removal was around 90 % and 41 % for manganese, and the pilot system showed nearly no sulphate removal. There were hardly any significant changes in chemical equilibria in the RAPS tank and the sedimentation tank, and the water was in equilibrium with jarosite-K only in exceptional cases. Comparing the results of the pilot system with the results from the subsurface layers of the natural wetland, the optimal solution is to support the balance of water with rhodochrosite and jarosite-K. The model shows that precipitation of jarosite-K can occur by increasing the pH to values in the range of 6,5 to 7,0 and the Eh to values of about +300 mV. Precipitation of rhodochrosite depends both on the pH, which should be higher than 7,2, and a relatively high excess of bicarbonates to manganese.

## KEY WORDS:

passive remediation, aerobic wetlands, anaerobic wetlands, mine water, sulphate, iron, manganese, oxidative-reductive reaction, geochemic proceses, sulphate reduction bacteria

---

## PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, díky kterým vznikla tato práce. Miroslavu Černíkovi za vedení mého doktorského studia a pomoc při tvorbě této práce. Josefu Zemanovi za cenné rady a konzultace v oblasti geochemie a modelování přírodních geochemických procesů. Ctiradu Čeňkovi, Liboru Poláchovi a dalším kolegům z firmy AQUATEST a.s. za technickou a konzultační pomoc při terénních pracích a monitoringu lokality. Poděkování bych chtěla adresovat i pracovníkům akreditované laboratoře AQUATEST a.s., kde byly prováděny analýzy podzemních a povrchových vod spolu s analýzami vzorků zemin. Jaroslavu Noskovi a Kamilu Nešetřilovi děkuji za technickou pomoc v softwarové oblasti. Zvláštní dík bych chtěla vyslovit Janu Švomovi a Janu Markovi za velmi cenné odborné a praktické rady v oblasti geologie a hydrogeologie.

Dále bych chtěla poděkovat Romaně Šuráňové za jazykovou a obsahovou korekturu textu mé disertační práce.

Technické práce a monitoring mokřadních systémů byly ve společnosti AQUATEST a.s. a na Technické univerzitě v Liberci řešeny v rámci některých vědecko-výzkumných projektů. Proto bych také ráda poděkovala za technickou a finanční podporu MŠMT a MPO.

Poslední poděkování bych ráda věnovala celé mé rodině, dceři Kateřině a hlavně mému manželovi Petrovi za jeho velkou míru tolerance a celoživotní podporu.

---

# OBSAH

<b>1.</b>	<b>ÚVOD.....</b>	<b>11</b>
<b>2.</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>13</b>
2.1	ČISTĚNÍ KYSELÝCH DŮLNÍCH VOD (AMD).....	13
2.1.1	<i>Aktivní technologie čištění.....</i>	<i>13</i>
2.1.2	<i>Pasivní technologie čištění.....</i>	<i>15</i>
2.2	CHEMICKÉ A BIOLOGICKÉ PROCESY V PASIVNÍCH SYSTÉMECH .....	16
2.2.1	<i>Odstraňování železa.....</i>	<i>16</i>
2.2.2	<i>Odstraňování manganu.....</i>	<i>17</i>
2.2.3	<i>Odstraňování síranů, generování alkality a rozklad organického detritu.....</i>	<i>18</i>
2.3	TYPY PASIVNÍCH TECHNOLOGIÍ (MOKŘADŮ) PRO DEKONTAMINACI DŮLNÍCH VOD.....	20
2.3.1	<i>Aerobní pasivní remediační technologie.....</i>	<i>21</i>
2.3.2	<i>Anaerobní pasivní remediační technologie.....</i>	<i>21</i>
2.4	POPIS LOKALITY ZLATÉ HORY .....	22
2.4.1	<i>Lokalizace.....</i>	<i>22</i>
2.4.2	<i>Geologické poměry.....</i>	<i>23</i>
2.4.3	<i>Hydrogeologické poměry.....</i>	<i>25</i>
2.4.4	<i>Těžba rud ve Zlatých horách.....</i>	<i>26</i>
2.4.5	<i>Úprava rud a výstavba odkaliště a jeho rekultivace.....</i>	<i>27</i>
2.4.6	<i>Přírodní mokřad.....</i>	<i>28</i>
2.4.7	<i>Pilotní mokřadní systém.....</i>	<i>30</i>
<b>3.</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST – METODIKA PRACÍ.....</b>	<b>35</b>
3.1	STUDIUM PŘÍRODNÍHO MOKŘADU.....	35
3.1.1	<i>Postup prací.....</i>	<i>35</i>
3.1.2	<i>Geologická stavba přírodního mokřadu.....</i>	<i>36</i>
3.1.3	<i>Geochemický a bakteriologický průzkum zemin.....</i>	<i>37</i>
3.1.4	<i>Termometrie.....</i>	<i>37</i>
3.1.5	<i>Hydraulické zkoušky.....</i>	<i>37</i>
3.1.6	<i>Hydrochemický monitoring přírodního mokřadu.....</i>	<i>38</i>
3.2	GEOCHEMICKÉ MODELOVÁNÍ.....	40
<b>4.</b>	<b>PŘEHLED VÝSLEDKŮ A JEJICH DISKUSE .....</b>	<b>41</b>
4.1	ATMOSFÉRIKÉ SRÁŽKY .....	41
4.2	GEOLOGICKÝ A HYDROGEOLOGICKÝ PRŮZKUM PŘÍRODNÍHO MOKŘADU.....	43
4.2.1	<i>Geologické poměry přírodního mokřadu.....</i>	<i>43</i>
4.2.2	<i>Hydrogeologické poměry přírodního mokřadu.....</i>	<i>47</i>
4.2.3	<i>Geochemický a bakteriologický průzkum mokřadu.....</i>	<i>50</i>
4.3	GENEZE A CHARAKTERISTIKA VOD VSTUPUJÍCÍCH DO MOKŘADU.....	52
4.4	VEGETAČNÍ PÁSMA V PŘÍRODNÍM MOKŘADU .....	57
4.5	ZMĚNY KONCENTRACÍ ŽELEZA, MANGANU A SÍRANŮ V PŘÍRODNÍM MOKŘADU .....	58
4.5.1	<i>Změny koncentrací Fe v mokřadu.....</i>	<i>58</i>
4.5.2	<i>Změny koncentrací Mn v mokřadu.....</i>	<i>62</i>
4.5.3	<i>Změny koncentrací síranů v mokřadu.....</i>	<i>65</i>
4.5.4	<i>Hodnocení poklesu koncentrací rozpuštěného železa, manganu a síranů.....</i>	<i>67</i>
4.6	GEOCHEMICKÉ MODELY VOD V PŘÍRODNÍM MOKŘADU.....	69
4.6.1	<i>Geochemická klasifikace a charakteristika vod v prvním modelovaném horizontu.....</i>	<i>69</i>
4.6.2	<i>Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v prvním horizontu.....</i>	<i>73</i>
4.6.3	<i>Složení vod v hloubce 0,1–0,2 m pod terénem v linii sond P4 – HM1 – HM3 – HM4.....</i>	<i>75</i>
4.6.4	<i>Složení vod v hloubce 0,2–0,4 m pod terénem v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2.....</i>	<i>84</i>
4.6.5	<i>Geochemická klasifikace a charakteristika vod v druhém modelovaném horizontu.....</i>	<i>90</i>
4.6.6	<i>Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v druhém modelovaném horizontu.....</i>	<i>91</i>
4.6.7	<i>Složení vod v druhém modelovaném horizontu.....</i>	<i>94</i>
4.7	ZMĚNY KONCENTRACÍ ŽELEZA, MANGANU A SÍRANŮ V PILOTNÍM SYSTÉMU .....	99
4.7.1	<i>Geochemická charakteristika a klasifikace vod v pilotním systému.....</i>	<i>99</i>
4.7.2	<i>Vývoj koncentrací železa, manganu a síranů v pilotním systému.....</i>	<i>101</i>

4.7.3	Hodnocení účinností odbourávání železa, manganu a síranů v pilotním systému.....	103
4.8	GEOCHEMICKÉ MODELY VOD V PILOTNÍM SYSTÉMU.....	106
4.8.1	Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v pilotním systému.....	106
4.8.2	Změna složení vod v pilotním systému.....	108
5.	ZÁVĚRY.....	112
6.	POUŽITÁ LITERATURA.....	115

## Seznam tabulek v textu:

Tab. č. 3-1:	Metody laboratorních rozborů pro jednotlivá stanovení.....	40
Tab. č. 4-1:	Porovnání charakteristik podnebí z období 1931–1960 a 1961–2000 ze stanice Zlaté Hory.....	41
Tab. č. 4-2:	Výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů na povrchu mokřadu.....	44
Tab. č. 4-3:	Sondy HM1, HM2, HM3, HM4.....	45
Tab. č. 4-4:	Mělké piezometry P21, P22, P23, P26, P27, P28.....	45
Tab. č. 4-5:	Mělké piezometry P1K, P2K, P3K, P4K, P5K na odtoku vody z mokřadu.....	46
Tab. č. 4-6:	Parametry sond P21, P22, P23 při slug testech.....	49
Tab. č. 4-7:	Výsledky hydraulických zkoušek.....	49
Tab. č. 4-8:	Průtočná množství různých vrstev mokřadu.....	50
Tab. č. 4-9:	Složení vody v průsacích St1, St2, St3, St4, St5 vstupující do přírodního mokřadu.....	56
Tab. č. 4-10:	Účinnost odstraňování Fe, Mn, síranů v přírodním mokřadu.....	68
Tab. č. 4-11:	Průměrné koncentrace na vstupu (P3C) a výstupu z pilotního systému.....	100
Tab. č. 4-12:	Hodnocení účinností v jednotlivých stupních pilotního systému pro průtok 0,2 a 0,5 L/s.....	105

## Seznam obrázků v textu:

Obr. č. 2-1:	Přehled způsobů čištění kyselých důlních vod [10].....	14
Obr. č. 2-2:	Přehledná situace přírodního mokřadu a pilotního systému, měřítko 1:5 000.....	23
Obr. č. 2-3:	Kalovod na odkališti 03 a rekultivace odkaliště 03 (soukromý archiv Kotris 1994).....	27
Obr. č. 2-4:	Přírodní mokřad a jeho vegetace.....	30
Obr. č. 2-5:	RAPS – výstavba nádrže (vlevo) a RAPS po 2 letech provozu (vpravo) [4].....	31
Obr. č. 2-6:	Sedimentační nádrž.....	32
Obr. č. 2-7:	Aerobní mokřad po zahájení provozu (vlevo) a po 2 letech provozu (vpravo) [4].....	32
Obr. č. 2-8:	Situace přírodního mokřadu a pilotního systému s vyznačením odběrných míst.....	34
Obr. č. 3-1:	Měření fyzikálně-chemických parametrů in situ.....	39
Obr. č. 4-1:	Roční srážkové úhrny za léta 1997–2000 a 2005–2011.....	42
Obr. č. 4-2:	Měsíční srážkové úhrny (2007–2011) v porovnání s dlouhodobým průměrem.....	42
Obr. č. 4-3:	Přírodní mokřad – pohled od odkaliště ve směru proudění vody [5].....	43
Obr. č. 4-4:	Sonda HM2 s výstrojí z PVC; vlevo - materiál z tělesa mokřadu.....	44
Obr. č. 4-5:	Izolínie mocnosti aktivní vrstvy v mokřadu.....	47
Obr. č. 4-6:	Vytyčení průsaků v přírodním mokřadu.....	48
Obr. č. 4-7:	Hydroizohypsy a preferenční cesty průtoku důlní vody mokřadem (měřítko 1:500).....	50
Obr. č. 4-8:	Fotodokumentace vzorků zemin z hloubky 0,0–0,2 m pod terénem.....	52
Obr. č. 4-9:	Piperův a Durovův diagram hlavních složek v důlních vodách zlatohorského revíru.....	54
Obr. č. 4-10:	Stiffovy diagramy typického zastoupení hlavních složek vod přitékajících do mokřadu.....	55
Obr. č. 4-11:	Vegetační pásma v přírodním mokřadu.....	57
Obr. č. 4-12:	Pokles koncentrace rozpuštěného železa na povrchu mokřadu.....	59
Obr. č. 4-13:	Koncentrace Fe v mokřadu v horizontu 0,1 – 0,2 m pod terénem.....	59
Obr. č. 4-14:	Průběh pH a Eh v mokřadu v horizontu 0,1 – 0,2 m pod terénem.....	60
Obr. č. 4-15:	Pokles koncentrace železa a průběh hodnot pH v mokřadu v hloubce 0,2–0,4 m.....	61
Obr. č. 4-16:	Pokles koncentrace železa a nárůst hodnot pH v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem.....	61
Obr. č. 4-17:	Pokles koncentrace železa a nárůst hodnot pH v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem.....	62
Obr. č. 4-18:	Koncentrace Mn na povrchu mokřadu a průběh hodnot pH a Eh.....	62
Obr. č. 4-19:	Úbytek koncentrace Mn v mokřadu v horizontu 0,1–0,2 m pod terénem.....	63
Obr. č. 4-20:	Koncentrace manganu a Eh v přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,2–0,4 m.....	64
Obr. č. 4-21:	Koncentrace manganu a Eh ve středu mokřadu v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem.....	64
Obr. č. 4-22:	Koncentrace manganu a Eh v nejhlubší vrstvě mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem.....	65
Obr. č. 4-23:	Koncentrace síranů v povrchové vrstvě mokřadu a průběh hodnot pH a Eh.....	65
Obr. č. 4-24:	Průběh koncentrací síranů v mokřadu v horizontu 0,1–0,3 m pod terénem.....	66



Obr. č. 4-25: Koncentrace síranů a vápníku v přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,2–0,4 m .....	66
Obr. č. 4-26: Koncentrace síranů a vápníku v přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,5–0,8 m .....	67
Obr. č. 4-27: Koncentrace síranů a vápníku v nejhlubší vrstvě mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m .....	67
Obr. č. 4-28: Geochemická klasifikace vod v přípovrchové vrstvy pomocí Piperova diagramu .....	70
Obr. č. 4-29: Stiffovy diagramy pro hlavní složky vod ve dvou horizontech přípovrchové vrstvy mokřadu .....	71
Obr. č. 4-30: Durovovy diagramy typického zastoupení hlavních složek vod přírodního mokřadu .....	72
Obr. č. 4-31: Vývoj in-situ měřených fyzikálně-chemických parametrů v přípovrchové vrstvě .....	73
Obr. č. 4-32: Závislost hodnot pH na fugacitě oxidu uhličitého .....	74
Obr. č. 4-33: Závislost hodnot Eh na fugacitě kyslíku .....	75
Obr. č. 4-34: Vývoj koncentrací sledovaných látek ve vodách v linii sond P4-HM1-HM3-HM4 .....	76
Obr. č. 4-35: Stabilitní pH–Eh diagramy pro železo a sírany v linii sond P4-HM1-HM3-HM4 .....	77
Obr. č. 4-36: Stabilitní pH–Eh diagram uhličitánových látek v linii P4-HM1-HM3-HM4 .....	78
Obr. č. 4-37: Stabilitní pH–log $a_{\text{Fe}^{2+}}$ diagramy pro železo v linii P4-HM1-HM3-HM4 .....	79
Obr. č. 4-38: Stabilitní log $a_{\text{Ca}^{2+}}$ - log $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ diagramy pro sírany v linii P4-HM1-HM3-HM4 .....	80
Obr. č. 4-39: Závislost koncentrací síranů na vápníku ve vodě v linii P4-HM1-HM3-HM4 .....	81
Obr. č. 4-40: Stabilitní pH–Eh diagram pro vápník v linii P4-HM1-HM3-HM4 .....	81
Obr. č. 4-41: Závislost (A) koncentrací hořčíku a vápníku; (B) diagram pH–log $a_{\text{Mg}^{2+}}$ pro hořčík .....	82
Obr. č. 4-42: Rovnovážný stabilitní pH–Eh diagram pro uhličitany ve vstupní vodě v P4 .....	83
Obr. č. 4-43: Stabilitní pH–Eh diagramy pro mangan v linii sond P4-HM1-HM3-HM4 .....	83
Obr. č. 4-44: Vývoj koncentrací ve vodách s typickým složením v linii sond P4-P23-P26-HM2 .....	84
Obr. č. 4-45: Stabilitní pH–Eh diagramy pro specie železa v linii sond P4-P23-P26-HM2 .....	85
Obr. č. 4-46: Stabilitní pH–log $a_{\text{HCO}_3^-}$ diagramy pro uhličitany v linii sond P4-P23-P26-HM2 .....	86
Obr. č. 4-47: Stabilitní pH–log $a_{\text{Mn}^{2+}}$ diagramy pro mangan v linii sond P4-P23-P26-HM2 .....	87
Obr. č. 4-48: Stabilitní pH–Eh diagramy pro uhličitany ve vodách sondy HM2 o typickém složení .....	87
Obr. č. 4-49: Stabilitní pH–log $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ diagramy pro sírany mezi sondami P4-P23 .....	88
Obr. č. 4-50: Závislost (A) koncentrací síranů a vápníku; (B) diagram log $a_{\text{Ca}^{2+}}$ -log $a_{\text{SO}_4^{2-}}$ pro sírany .....	89
Obr. č. 4-51: Stabilitní pH–Eh diagram pro vápník v linii sond P4-P23-P26-HM2 .....	89
Obr. č. 4-52: Závislost (A) koncentrací hořčíku a vápníku; (B) diagram pH–Eh pro hořčík .....	90
Obr. č. 4-53: Geochemická klasifikace vod v hlubších vrstvách mokřadu pomocí Durovova diagramu .....	91
Obr. č. 4-54: Vývoj pH a Eh ve vodách s typickým složením v profilech P4-P22-P27 a P4-P21-P28 .....	92
Obr. č. 4-55: Závislost pH na fugacitě oxidu uhličitého a na aktivitách hydrogenuhličitánů ve vodě .....	93
Obr. č. 4-56: Závislost hodnot Eh na fugacitě kyslíku v profilech P4-P22-P27 a P4-P21-P28 .....	94
Obr. č. 4-57: Vývoj koncentrací sledovaných látek v profilech P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 .....	95
Obr. č. 4-58: Stabilitní pH–Eh diagramy pro železo v profilech P4-P22-P27 a P4-P21-P28 .....	96
Obr. č. 4-59: Stabilitní pH–Eh diagramy pro uhličitany v profilech P22 – P27 a P21 – P28 .....	97
Obr. č. 4-60: Stabilitní pH–Eh diagramy pro mangan v profilech P22 – P27 a P21 – P28 .....	98
Obr. č. 4-61: Durovovy diagramy typického zastoupení hlavních složek vod pilotního systému .....	100
Obr. č. 4-62: Pokles koncentrace celkového Fe v celém pilotním systému .....	101
Obr. č. 4-63: Pokles koncentrace celkového Mn v celém pilotním systému .....	102
Obr. č. 4-64: Pokles koncentrace síranů v celém pilotním systému .....	103
Obr. č. 4-65: Měřené účinnosti a trendy odstraňování železa v pilotním systému .....	104
Obr. č. 4-66: Měřené účinnosti a trendy odstraňování manganu v pilotním systému .....	104
Obr. č. 4-67: Měřené účinnosti a trendy odstraňování síranů v pilotním systému .....	105
Obr. č. 4-68: Grafy vývoje hodnot pH a Eh z jednodenního in situ měření v pilotním systému .....	106
Obr. č. 4-69: Závislost hodnot pH na fugacitě $\text{CO}_2(\text{g})$ a závislost Eh na fugacitě kyslíku .....	107
Obr. č. 4-70: Závislost množství rozpuštěných látek na koncentraci síranů a hydrogenuhličitánů .....	108
Obr. č. 4-71: Změny koncentrací látek v typických vodách pilotního systému při jednorázovém odběru .....	108
Obr. č. 4-72: Stabilitní pH–Eh a pH–log $a_{\text{Fe}^{2+}}$ diagramy pro železo na vstupu a v nádrži RAPS .....	109
Obr. č. 4-73: Stabilitní pH–Eh a pH–log $a_{\text{Fe}^{2+}}$ diagramy pro železo v sedimentační nádrži a v mokřadu .....	110
Obr. č. 4-74: Stabilitní pH–Eh diagramy pro specie manganu .....	111

---

## Seznam použitých zkratk:

ASLAB	Středisko pro posuzování způsobilosti laboratoří, akreditační orgán
AMD	acide mine water, kyselé důlní vody
ČIA	Český institut pro akreditaci
DOC	disolved organic carbon, rozpuštěný organický uhlík
Eh	oxidačně-redukční potenciál
Fe <sub>ox</sub>	železo oxidující bakterie
CHSK <sub>Mn</sub>	chemická spotřeba kyslíku stanovená manganistanem
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
m n.m.	metry nad mořem (nadmořská výška)
MBP	methan produkující bakterie
MPO	Ministerstvo průmyslu a obchodu
MŠMT	Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy
ODAS	aktivní technologie čištění vod založená na oxidaci s dávkováním alkálií a následnou sedimentací kontaminantů
PVC	poly-vinyl-chlorid
RAPS	redukčně-alkalizační nádrž
SCOOFI	metoda pasivního čištění založená na povrchové oxidaci Fe <sup>2+</sup>
SRB	sulfát redukující bakterie
S <sub>ox</sub>	síru oxidující bakterie
TDS	rozpuštěné látky
TK	těžké kovy
TOC	total organic carbon, celkový organický uhlík
ÚCHR	úplný chemický rozbor
VŠCHT	Vysoká škola chemicko-technologická
ZH	Zlaté Hory

## Přílohy

Příloha 1	Přehledná situace
Příloha 2	Situace důlních děl a přírodního mokřadu
Příloha 3	Geologická mapa 15-11 Zlaté Hory
Příloha 4	Geologický popis sond HM1–HM4, P21–P23, P26–P28
Příloha 5	Profily sond
Příloha 6	Atmosférické srážky
Příloha 7	Čerpací zkoušky
Příloha 8	Silikátové analýzy, výsledky bakteriologického průzkumu (MÚ)
Příloha 9	Chemické analýzy
Příloha 10	Statistika vybraných chemických analýz

---

# 1. Úvod

Počátky těžby zlata v okolí Zlatých Hor se datují na začátek 13. století [1], kdy se začalo rýžovat zlato v okolí říček Olešnice a Prudník [2]. V oblasti Zlatých Hor byly v minulosti těženy polymetalické rudy (měď, olovo, stříbro, zinek, železo). V 90. letech, v době vyhlášení programu na útlum těžby nerostných surovin v České republice, vyvstala nutnost řešit celou řadu problémů spojených s odstraňováním následků intenzivní hornické činnosti z období 50.–80. let minulého století. Hornická činnost významně ovlivňuje kvalitu podzemní a povrchové vody. Jako velmi závažný problém se ukázala nikoli samotná likvidace dolů, ale významné zhoršení kvality vod vytékajících ze zatopených důlních děl a nutnost jejich čištění. Již při otvírce důlních děl dochází ke změně hydrogeologického a hydrochemického režimu vod. Horní zákon definuje jako důlní vody všechny podzemní, povrchové a srážkové vody, které vnikly do hlubinných nebo povrchových důlních prostor bez ohledu na to, zda se tak stalo průsakem nebo gravitací z nadloží, podloží nebo prostým vtékáním srážkové vody.

Důlní prostory se v době aktivního provozu dolu odvodňují a čerpají tak, aby se zmenšil objem vody v dolu, izolují se zatopené prostory od činných pracovišť. Důlní vody se na povrchu musí zpravidla čistit. Rozfárané horniny jsou díky umělému snižování hladiny podzemní vody narušovány, erodovány a oxidovány atmosférickým kyslíkem a při omývání vodou se rozpouštějí [3]. Při zpětném zatápění dolů po ukončení těžby jsou vody v delším kontaktu s oxidovanými sulfidickými minerály. Díky této skutečnosti dochází k nárůstu kyselosti těchto vod, k mobilizaci kovů, zejména železa a manganu. Oxidace a rozpouštění sulfidických minerálů způsobuje nárůst koncentrace síranů, mineralizace a vodivosti v důlních vodách odtékajících ze zatopeného ložiska a ty jsou pak dlouhodobým ekologickým problémem.

Problém znečištěných důlních vod se obvykle řeší vybudováním ověřených aktivních technologií čištění. Pro tyto extrémně mineralizované důlní vody jsou aktivní technologie prozatím jediným efektivním východiskem pro jejich účinné čištění. Jako finančně méně náročná alternativa se jeví využití přírodních bioremediačních procesů v pasivních systémech, které lze využít buď jako dočišťovací stupeň extrémně mineralizovaných důlních vod anebo jako čistící stupeň méně mineralizovaných důlních vod. Při projektování jednotlivých čistících zařízení důlních vod je třeba mít na mysli také skutečnost, že kvalita důlních vod se s časem mění a vysoké mineralizace důlních vod v dlouhodobém horizontu pomalu klesají. Pro správné navržení a vyprojektování pasivních čistících zařízení je třeba pochopit mechanismy a procesy přirozené bioremediace stejně tak, jako popsat a porozumět probíhajícím geochemickým procesům, popsat případné sezónní a teplotní vlivy.

Cílem této práce byl popis geochemických procesů vedoucích k dekontaminaci důlních vod v přírodním mokřadu a návrh a zhodnocení čištění důlních vod ve vybudovaném pilotním systému. Technické práce byly provedeny v oblasti přírodního mokřadu v oblasti bývalého rudného ložiska Zlaté Hory v areálu státního podniku DIAMO o.z. GEAM, Dolní Rožínka. Podkladem pro monitoring a modelování přírodních geochemických procesů čištění důlních vod byla řada zonálních měření, která se zabývala nejen monitoringem kvality vod v různých hloubkových úrovních mokřadu, ale i jeho bakteriologickým oživením a geologickým složením, které bylo ověřeno silikátovými

---

analýzami. V rámci technických prací a průzkumu přírodního mokřadu byl proveden geologický popis složení a mocnosti tělesa mokřadu včetně popisu jeho hydrogeologických a hydraulických parametrů. Souběžně s těmito pracemi byl provozován pilotní systém čištění důlních vod, který byl navržen dle technologických parametrů obdobných zařízení realizovaných v zahraničí. V tomto pilotním systému byla měřena kvalita vod v závislosti na regulovaném průtoku. Výsledky měření byly následně využity pro geochemické modelování procesů vedoucích k čištění vod v tomto systému. Na závěr práce bylo provedeno porovnání geochemických procesů a účinností čištění v přírodním mokřadu a v pilotním systému. Zároveň byly identifikovány konstrukční nedostatky pilotního mokřadu a popsány návrhy na jejich zlepšení. Poznatky z geologického, hydrogeologického a hydraulického průzkumu tělesa přírodního mokřadu stejně jako výsledky geochemického modelování vod byly použity jako podklad pro návrh technologických změn stávajícího pilotního systému čištění důlních vod tak, aby bylo možné dosáhnout vyšší účinnosti čištění.

Při řešení a realizaci technických prací na lokalitě Zlaté Hory autorka spolupracovala s odborníky z hydrogeologické sanační firmy AQUATEST a.s. Ve spolupráci s Masarykovou univerzitou byl proveden geochemický průzkum spolu s biochemickým screeningem přítomnosti železo oxidujících a sulfát redukujících bakterií a následně pak i geochemické modelování a interpretace jeho výsledků.

Disertační práce byla zpracována za podpory projektu „Výzkum přírodních geochemických a remediačních procesů a jejich využití pro sanace po těžbě nerostů (GEOCHEM), který byl řešen v letech 2004–2008 v rámci programu TANDEM MPO. Jedním z výstupů projektu je publikace [4], která shrnuje nejdůležitější výsledky projektu včetně problematiky čištění důlních vod pomocí mokřadních systémů. Po ukončení projektu byla problematika dále studována v rámci projektu MŠMT 1M0554 „Výzkumné centrum pokročilých sanačních technologií a procesů – ARTEC“. Výsledky prací realizovaných v rámci ARTEC byly průběžně prezentovány na odborných konferencích v ČR. Výsledky průzkumu geochemických procesů v přírodním mokřadu a jejich následná aplikace v pilotním systému byly publikovány v knize „Chemicky podporované in situ sanační technologie“, vydavatelství VŠCHT Praha, 2010 [5] a v článku „Geochemical description and modeling of a wetland system of acid drainage water“ [6]. Výsledky práce byly průběžně prezentovány na odborných konferencích v ČR. Seznam publikací za dobu doktorského studia je uveden v závěru disertační práce v *kapitole 6*.

---

## 2. Teoretická část

### 2.1 Čištění kyselých důlních vod (AMD)

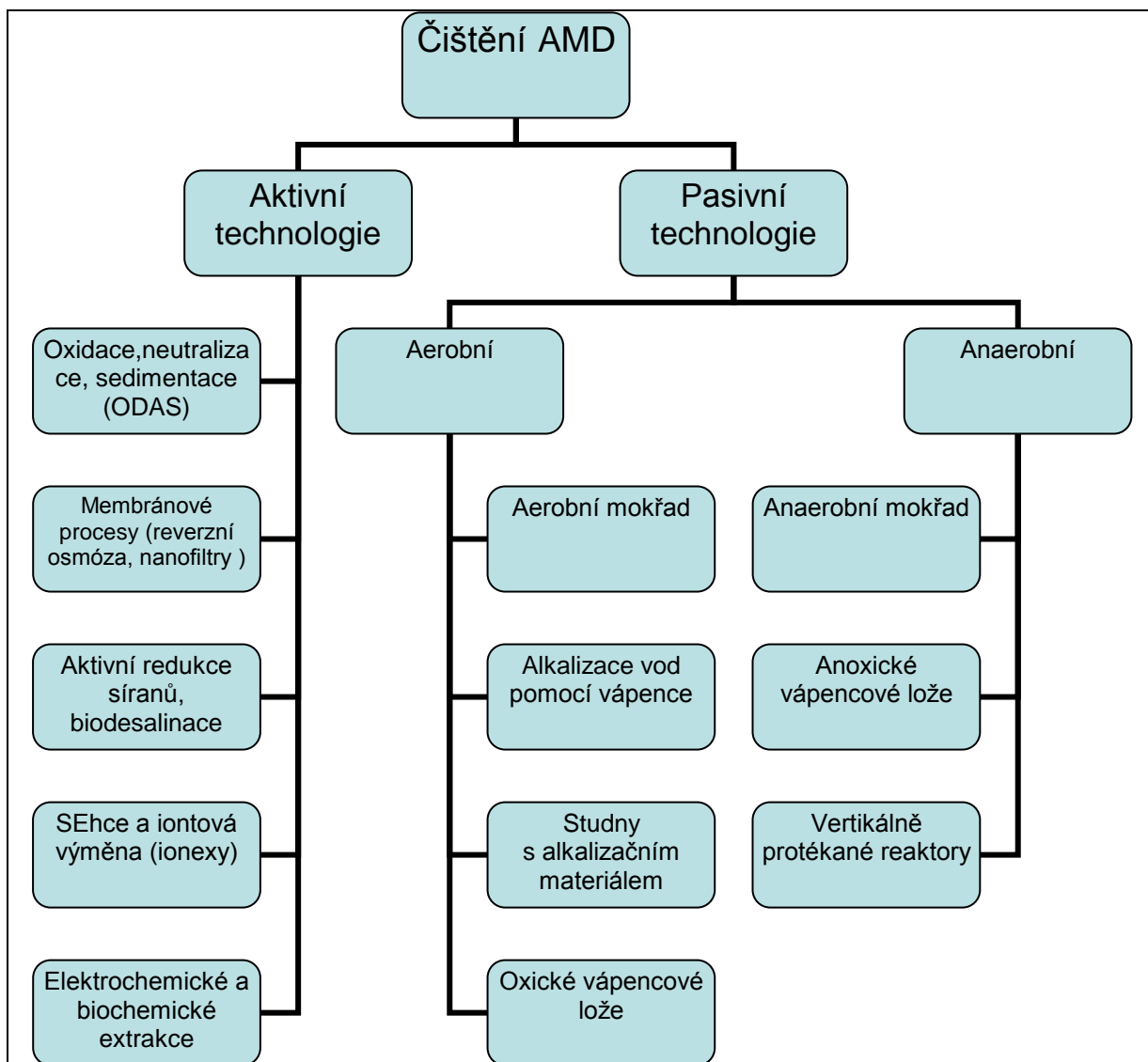
Po zatopení důlního díla dochází k významnému nárůstu koncentrací rozpuštěných kovů (železa, manganu, zinku a dalších) a síranů. Současně v důlní vodě významně klesá pH [7], [8], čímž vznikají tzv. kyselé důlní vody (AMD). AMD je možné čistit aktivním nebo pasivním způsobem. Aktivní způsob čištění důlních vod je založen na dávkování chemikálií, pasivní způsob využívá přírodní biochemické reakce a přírodní zdroje energie, jako jsou gravitační energie a energie mikrobiálního metabolického rozkladu organické hmoty. Výběr technologie závisí na finančních možnostech a na parametrech důlních vod (množství a koncentrace kontaminantů v důlních vodách). Protože jsou pasivní bioremediační systémy obecně prostorově poměrně náročné, závisí výběr technologie i na velikosti pozemku, kde bude sanační zařízení umístěno. Přehled metod čištění kyselých důlních vod je uveden na *Obr. č. 2-1*.

#### 2.1.1 Aktivní technologie čištění

Před rokem 1980 byly pro úpravu důlních vod výhradně užívány pouze tzv. aktivní technologie čištění. Podstatou aktivních technologií jsou fyzikální a chemické procesy vedoucí k separaci kovů a solí z čištěných vod. Aktivních technologií čištění důlních vod existuje celá řada. Výběr vhodné technologie čištění závisí na složení vstupní důlní vody a na kvalitativních požadavcích výstupní vody z úpravárenské technologie.

Konvenční aktivní způsoby čištění dosahovaly dobré účinnosti čištění. Koncentrace rozpuštěného železa na výstupu z těchto technologií byly nižší než 1 mg/L, celkové množství nerozpuštěných solí bylo menší než 50 mg/L a hodnoty pH vypouštěné vody na konci čisticího procesu se pohybovaly v rozmezí 6,5–8,5 [9]. V praxi jsou nejvíce používané metody oxidace, neutralizace a sedimentace, tzv. metoda ODAS založená na oxidaci s přídavkem alkálií a následnou sedimentací.

Při výběru úpravárenské technologie je důležitá nejen kvalita výstupní vody, ale také ekonomické náklady na výstavbu a provoz čistírenské technologie. Vysoké finanční náklady na provoz aktivních technologií zahrnují zejména spotřebu chemikálií, energie, náklady spojené s údržbou a čištěním celého systému a v neposlední řadě náklady související s deponováním a likvidací chemických kalů. Do sanační praxe jsou proto z ekonomických důvodů stále častěji zaváděny alternativní pasivní technologie čištění důlních vod [4].



Obr. č. 2-1: Přehled způsobů čištění kyselých důlních vod [10]

V České republice je doposud nejvíce používaná aktivní technologie čištění důlních vod (metoda ODAS), která je založená na oxidaci kontaminantů, čímž dochází k poklesu hodnot pH čištěných vod. Proto je nutná jejich následná alkalizace, která probíhá pomocí dávkování alkalických chemikálií, jako jsou uhličitan vápenatý, hydrogenuhličitan sodný nebo bezvodý amoniak. Vznikající precipitát je separován ve formě chemického kalu, se kterým je následně nakládáno jako s odpadem. Konvenční technologii ODAS [11] je možné popsat a rozdělit na tři základní kroky – oxidaci, neutralizaci a sedimentaci

K oxidaci důlních vod dochází ihned při kontaktu důlní vody s atmosférickým kyslíkem. Pro zintenzivnění procesu oxidace a transformace rozpustných forem železa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a manganu ( $\text{Mn}^{2+}$ ) na mnohem méně rozpustné železitě ( $\text{Fe}^{3+}$ ) a manganicitě ( $\text{Mn}^{4+}$ ) ionty jsou užívány převážně aerační oxidační kaskády. Oxidované formy železa a manganu vypadávají z roztoku, přebytečný  $\text{CO}_2$  je odvětráván do atmosféry a díky tomu dochází k nárůstu pH upravovaných důlních vod až do dosažení rovnovážného stavu s obsahem atmosférického  $\text{CO}_2$ .

---

Přeměna  $\text{Fe}^{2+}$  na imobilní  $\text{Fe}^{3+}$  pomocí oxidace je rychlejší při vysokých hodnotách pH. Hodnota pH okolo 8,5 je ideální pro rychlou oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  a zároveň pro oxidaci  $\text{Mn}^{2+}$ . Oxidace  $\text{Mn}^{2+}$  probíhá pomalu při hodnotách pH menších než 8, naopak nejrychleji probíhá při hodnotách pH okolo 10,2. Ve většině případů se pro neutralizaci AMD využívá hydratované (hašené) vápno –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , méně často žíravá soda –  $\text{NaOH}$ . Oba chemické prostředky způsobují zvyšování pH vody (dochází ke snížení rozpustnosti problematických kovů), zároveň dodávají do čištěné vody hydroxylový ion pro urychlení vyvločkování kovů. Flokulace  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  probíhá nejrychleji při hodnotách pH mezi 7,5–8,5.

V případě, že důlní voda obsahuje přebytek  $\text{CO}_2$ , je vhodné před neutralizací důlní vody použít aeraci, kdy nadbytečný  $\text{CO}_2$  unikne do atmosféry. Přidáním alkalického činidla reaguje rozpuštěný  $\text{CO}_2$  s hydroxylovým iontem za vzniku rozpuštěného hydrogenuhličitanu podle rovnice (1).



Pro proces sedimentace precipitátů je charakteristické využití usazovacích a zahušťovacích nádrží. Sedimentace precipitátů je často urychlována přidáním flokulantů nebo koagulantů. V současné praxi se využívá recirkulace alikvotního množství kalu vysrážených hydroxidů železa do přítoku surové vody před vstupem do sedimentační jednotky. Výsledným efektem je zvýšení pevného podílu v kalu. Tento postup je nazýván jako „high density sludge“ proces a jeho typickým výsledkem je výtěžek 25–30 obj. % obsahu pevného podílu v kalu.

Tradiční technologické postupy mají ve většině případů dostačující účinnost při odstraňování hlavních kontaminantů z důlních vod. Nicméně pokud je například potřeba snížit salinitu důlních vod, pak je nutné doplnit nebo nahradit klasické technologie alternativními separačními postupy. Mezi klasické aktivní technologie patří desalinace vod, která je založena na účinných, ale drahých postupech eliminujících rozpuštěné soli z důlních vod. Mezi finančně náročnější metody čištění patří reverzní osmóza [12], která je velmi účinná, ale energeticky a materiálově náročná. Dalším problémem této technologie je koncentrát po reverzní osmóze, který se z legislativního pohledu stává odpadem a je třeba s ním pak tak i nakládat. Na druhé straně současný výzkum přináší kombinované a inovativní technologie, které jsou podstatně levnější než výše zmiňované konvenční technologie a přináší obdobný efekt.

Jedním z nových inovativních přístupů dekontaminace důlních vod jsou procesy biodesalinace [13], [14]. Tento proces je založen na společném čištění kyselých důlních odpadních vod se splaškovými městskými odpadními vodami, které obsahují poměrně velké množství organického uhlíku. Díky redukčním podmínkám a přítomnosti biologicky dostupného uhlíku jsou sírany redukovány na nerozpustné sulfidy za přítomnosti biocenózy. Výsledkem je poměrně vysoká účinnost odstraňování síranů z důlní vody pomocí bakteriální redukce.

### 2.1.2 Pasivní technologie čištění

V souvislosti s vysokými náklady na provozování aktivních chemických systémů čištění důlních vod se začaly v praxi uplatňovat pasivní metody čištění. Koncept pasivní remediace spočívá ve využívání, podpoře a kontrole přírodních procesů. Z chemického pohledu jsou mezi aktivním a pasivním systémem čištění důlních vod dva základní rozdíly.

---

Prvním rozdílem je způsob alkalizace důlních vod, resp. jaký reaktant způsobuje úpravu hodnot pH důlních vod a druhým rozdílem je časová synchronizace odstraňování kontaminantů a generování alkalinity. V aktivním systému je alkalickým reaktantem většinou hydroxid vápenatý, který musí být dávkován v přebytku až na pH 9,0–12,0, kdy dochází k souběžné pufraci roztoku a vysrážení kovů. V pasivním systému jsou důlní vody alkalizovány hydrogenuhličitany již při pH 6,0–8,5. Alkalizace roztoku a eliminace kovů z vody probíhá odděleně a ne souběžně jako v aktivním systému. Pasivní systém čištění je založen na přirozeně probíhajících chemických a biochemických reakcích s využitím přírodních materiálů a energií (gravitace, energie z mikrobiálních metabolických procesů, energie z fotosyntézy). Výsledkem těchto reakcí je eliminace těžkých kovů a minerálů z vodného roztoku a jejich srážení ve formě hydroxidů, oxidů, síranů a sulfidů, méně často ve formě uhličitánů [15]. Kyselost důlních vod je neutralizována mísením důlních vod s alkalickými vodami, uvolňováním alkalinity z minerálů (rozpuštěním uhličitánových minerálů kalcitu nebo dolomitu) nebo generováním alkalinity z organické hmoty pomocí mikrobiálních procesů. Pasivní systémy mohou být provozovány až několik desítek let s minimálními náklady na údržbu a obsluhu včetně minimálních dlouhodobých provozních zásahů a regulací. Výhodami těchto systémů jsou nízké provozní náklady, přímé včlenění pasivních systémů do okolních ekosystémů, nepoužívání a neregenerování nebezpečných materiálů. Nevýhodou těchto systémů je, že jde o poměrně nové technologie, které je třeba na začátku jejich provozu poměrně často regulovat a kontrolovat včetně kontroly kvality výstupní vody. Při vysokých vstupních koncentracích nebo při vysokých průtocích je třeba poměrně velké plochy pro výstavbu pasivních systémů. Pro úspěšnou dekontaminaci kyselých důlních vod v pasivních systémech jsou rozhodující dva faktory – kinetika procesu dekontaminace důlních vod a retenční čas, který je úzce svázan s průtokem čištěné důlní vody a plochou pasivního systému.

## 2.2 Chemické a biologické procesy v pasivních systémech

### 2.2.1 Odstraňování železa

Kyselé důlní vody se vyznačují vysokými koncentracemi rozpuštěného železa, které je v roztoku přítomno jako vysoce mobilní  $\text{Fe}^{2+}$ . Využitím přírodního procesu oxidace rozpuštěného  $\text{Fe}^{2+}$  na téměř nerozpustné oxohydroxidy  $\text{Fe}^{3+}$ , který probíhá rychle, je možné eliminovat vysoké koncentrace železa v důlních vodách [16]. Acidofilní a neutrofilní bakterie užívají železnaté sloučeniny jako donory elektronů při aerobní respiraci a jako zdroj energie pro svůj metabolismus [17]. Pasivní remediace čištění železa zahrnuje tři kroky – oxidaci (2), hydrolyzu (3) a následnou sedimentaci suspendovaných oxohydroxidů železa.



Železo se v pevné matici vyskytuje v podobě  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\alpha\text{-FeOOH}$  (goethit),  $\gamma\text{-FeOOH}$  (lepidocrocit),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (hematit),  $\text{FeCO}_3$  (siderit) a  $\text{Fe}_2\text{S}$  (pyrit) v rovnováze s  $\text{Fe}^{2+}$  [19]. Nejstabilnější formou železa v pevné fázi je goethit, který se může pomocí dehydrogenace přeměnit na hematit.



---

Za nízkých průtoků precipituje suspendovaný hydroxid železitý abioticky u hladiny vody, ve které dochází ke kontinuálnímu provzdušňování vzdušným kyslíkem. Suspendované částice potom pomalu klesají a shlukují se do větších konglomerátů, které sedimentují rychlostí závisující na koncentraci železa. Vlastní sedimentace vysrážených pevných částic z vodní suspenze a jejich schopnost tvořit větší konglomeráty je velmi pomalý proces. Přírodní podmínky v mokřadu napomáhají precipitaci železa (např. filtrace koloidních precipitátů a urychlení oxidace železa prostřednictvím stonků mokřadních rostlin). Kinetika oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  je závislá na hodnotách pH stejně tak jako na koncentracích rozpuštěného železa a kyslíku v důlních vodách. Při hodnotách  $\text{pH} < 3$  k oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  dochází, ale kinetika hydrolyzy je pomalá a limituje vznik pevných precipitátů. Při koncentracích rozpuštěného železa větších než 10–20 mg/L a  $\text{pH} > 6$  je srážení železa limitováno oxidačním procesem [20], [21]. Při koncentracích železa menších než 10 mg/L je limitujícím parametrem rychlost precipitace. Pro praktickou aplikaci výsledků je důležité používat jednotný způsob odběrů a měření vzorků vod pro stanovení železa. Ve většině případů je stanovováno celkové nefiltrované množství železa. Studie prokázaly, že ve většině důlních vod v Anglii činí filtrované množství železa přibližně 80 % nefiltrovaného množství [22]. Na geochemických přeměnách jednotlivých specií železa se významně podílejí i bakterie, které napomáhají oxidaci železa v roztoku z  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ . Jiné bakterie sorbují  $\text{Fe}^{2+}$  nebo  $\text{Fe}^{3+}$  na svém povrchu, jiné bakterie zase získávají energii výhradně z organických látek, které obsahují železo [23].

Rozpuštěné  $\text{Fe}^{2+}$  může být z vody odstraňováno nejen oxidací za přítomnosti kyslíku podle reakce (2), ale i v anaerobních redukčních podmínkách za vzniku sulfidů podle reakce (4) a uhličitánů železa (sideritu) podle reakce (5).



## 2.2.2 Odstraňování manganu

Pro odstraňování manganu z důlních vod v pasivních systémech jsou využívány přírodní aerobní procesy oxidace  $\text{Mn}^{2+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  podle reakce (6) za významného přispění mikroorganismů.



Mangan ve formě  $\text{Mn}^{2+}$  je rozpustnější a mobilnější v kyselých a neutrálních podmínkách než železo, které je již v době oxidace manganu z roztoku vysráženo a přítomno v nerozpustných precipitátech. Vyšší rozpustnost a mobilita  $\text{Mn}^{2+}$  oproti  $\text{Fe}^{2+}$  v neutrálních podmínkách způsobuje vyšší biologickou dostupnost pro biotickou oxidaci manganu  $\text{Mn}^{2+}$  na  $\text{Mn}^{4+}$  [18]. Nejvyšší koncentrace  $\text{Fe}^{3+}$  a  $\text{Mn}^{4+}$  byly zjištěny v povrchové aerobní vrstvě zemin aerobního mokřadu a jejich koncentrace s hloubkou klesaly v korelaci s poklesem difúze kyslíku [24] a současně s hloubkou rostly koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  v zemině.

Stejně jako u procesů vedoucích k eliminaci železa je i kinetika reakcí zajišťujících odstraňování manganu ve formě  $\text{Mn}^{2+}$  z roztoku silně závislá na hodnotách pH reakčního prostředí [7]. Když hodnoty pH klesnou a jsou příliš nízké, účinnost odstraňování manganu

---

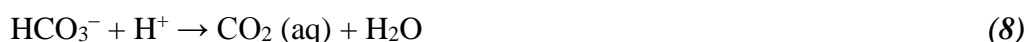
z vody rychle klesne. V prostředí, kde jsou hodnoty pH nižší než 8, probíhá mikrobiálně katalyzovaná oxidace  $Mn^{2+}$  velmi pomalu. Rychlost oxidace manganu je závislá nejen na hodnotách pH, ale i na přítomnosti mikroorganismů, bakterií, ale i některých řas a hub. V letních podmínkách dochází k vyšší rychlosti precipitace manganu [25] díky zvýšené aktivitě řas a fotosyntéze, díky které dochází k vyšší saturaci okolního vodního prostředí rozpuštěným kyslíkem. Na druhé straně existují houby produkující extracelulární enzymy (mangan peroxidázy), které velmi účinně katalyzují oxidaci  $Mn^{2+}$ . Tam, kde je rozšířena precipitace manganu, lze pozorovat výskyt silnější vrstvy černého minerálního povlaku. Tento černý materiál obsahuje převážně směs amorfního a krystalického  $MnO_2$  (pyrolusit). V průběhu delšího časového období krystalizuje ze směsi pouze pyrolusit.

K intenzivnější oxidaci  $Fe^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  dochází v bezprostřední vzdálenosti od kořenových systémů mokřadních rostlin v tzv. rhizosféře, kde jsou  $Fe^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  oxidovány pomocí kyslíku uvolněného z kořenů rostlin a za přítomnosti mikroaerofilních, železo a mangan oxidujících bakterií [26]. Ve větší vzdálenosti od kořenových systémů jsou pak  $Fe^{2+}$  a  $Mn^{2+}$  oxidovány chemickou cestou pomocí kyslíku difundujícího z atmosféry a za přítomnosti bakterií.

V anaerobních podmínkách je  $Mn^{2+}$  podle výzkumů zachycován v anaerobních pasivních systémech s 99% účinností [27]. Minerál  $MnS$  je stabilní pouze při vyšších hodnotách pH. Mangan se ve většině anaerobních pasivních systémů zachytává jako rodochrosit ( $MnCO_3$ ), který je méně rozpustný než kalcit ( $CaCO_3$ ).

### 2.2.3 Odstraňování síranů, generování alkality a rozklad organického detritu

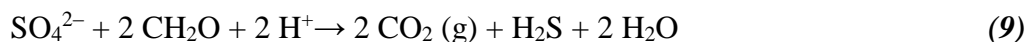
Pro úspěšnou eliminaci těžkých kovů a snížení mineralizace důlní vody v pasivních bioremediačních systémech je důležité zvýšení hodnot pH, tzv. alkalizace důlní vody. Existují dva způsoby alkalizace důlních vod. Prvním z nich je rozpouštění uhličitánových látek ( $CaCO_3$ ,  $MgCO_3$ ) a druhý je založen na mikrobiálním rozkladu organické hmoty. Nejběžněji užívaným způsobem, jak zajistit v systému vysokou alkalitu, je dostatečně dlouhý kontakt čištěné vody s vápencem ( $CaCO_3$ ). Reakci kyselé důlní vody s vápencem a její následné zvýšení hodnot pH [28] je možné popsat reakcemi (7) a (8), kde jsou neutralizovány volné protony ( $H^+$ ). Meziproduktem jsou hydrogenuhličitany, které opět reagují s volnými protony za vzniku rozpuštěného oxidu uhličitého  $CO_2(aq)$ .



Spotřeba protonů v reakci (7) je rychlá, rovnovážného stavu je při kontaktu vody s vápencem dosahováno za méně než 1 den [11]. Pro důlní vody s  $pH > 5$  je alkalita generována podle reakce (8). Pro generování alkality pro vody s  $pH > 5$  je limitující rozpouštění kalcitu podle reakce (7). Část vzniklých hydrogenuhličitanů (7) zůstává v roztoku a část hydrogenuhličitanů váže protony za vzniku  $CO_2(aq)$  (8). Jelikož jde o otevřený systém, kde je voda resp.  $CO_2(aq)$  v rovnováze s atmosférou, dochází k jeho uvolnění do atmosféry, resp. vzniká rovnováha mezi  $CO_2(aq)$  a  $CO_2(g)$ .

---

Acidita kyselých důlních vod se snižuje i při biochemickém procesu redukce síranů na nerozpustné sulfidy podle reakce (9), kde formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) zastupuje organický detrit, který je pro reakci nezbytný.



Eliminace síranů je obtížnější než odstraňování železa a manganu. Odstraňování síranů z důlní vody je velmi důležité, jelikož právě sírany tvoří hlavní složku celkových rozpuštěných látek [14] v důlních vodách. Vedlejším efektem redukce síranů na sulfidy je odstraňování rozpuštěných forem kovů z vody ve formě nerozpustných sulfidů [29]. Pořadí v jakém se srážejí sulfidy kovů při redukci síranů je opačné než pořadí jejich rozpustnosti, tj. CuS < PbS < CdS < ZnS < NiS < FeS < MnS [8], [29], [30] a [31]. Redukce síranů na sulfidy probíhá pouze za přítomnosti sulfát redukujících bakterií (SRB) v anaerobních podmínkách bez přítomnosti kyslíku. Redukce síranů je v přírodě výhradně biologický proces. SRB bakterie se vyskytují v anoxických podmínkách, jejich přítomnost je úzce svázána s relativně vysokými koncentracemi síranů. Většina druhů SRB používá jako zdroj energie a jako donor elektronů pouze jednoduché organické látky, jako jsou laktát, acetát a jednoduché alkoholy, jako je ethanol [32]. Experimentálně bylo zjištěno, že růst sulfát redukujících bakterií *D. desulfuticans* je přímo úměrný koncentraci síranů [18] a že SRB se vyskytují v prostředích, kde je nejméně 100 mg/L síranů [11]. Dalšími podmínkami pro výskyt SRB je přítomnost přebytku organického detritu, neutrální až mírně alkalické prostředí a absence železitých kationtů [18], [33]. Desulfurikační bakterie žijí v rozmezí pH 6,4–9,5 a při teplotách –11 až +90 °C [34] a zahrnují mnoho druhů s různými požadavky na vlastnosti prostředí, zejména chemické složení vody. Tyto environmentální podmínky jsou dobře dosažitelné v mokřadech, které obsahují vydatný organický substrát a neutrální prostředí, které se udržuje rozpouštěním vápence. Mezi neutrofilní SRB patří bakterie *Desulfobacca* [35], [36], *Desulforhabdus* [35], *Desulfovibrio* [35], [37], *Desulfobacterium* [36], [37], *Desulfobulbus* [36], [37], *Desulfomicrobium* [38] a *Desulfomonile* [39]. Některé neutrofilní sulfát redukující bakterie, jako jsou *Desulfobulbus* [40], *Desulfovibrio* [41], byly nalezeny v přírodním kyselém prostředí. Jejich přítomnost v neobvyklých podmínkách může být způsobena přítomností mikroklimatu, případně existencí acidotolerantních kmenů těchto bakterií [42]. Některé typy bakterií, jako jsou *Desulfobacca* [44], *Desulforhabdus* [44], oxidují organický substrát úplně až na CO<sub>2</sub>, ale většina SRB, jako jsou *Desulfovibrio*, *Desulfomicrobium*, oxidují organický substrát neúplně na acetát [45].

Podobně jako SRB se chovají i methan produkující bakterie (MPB) [46]. Jejich aktivita závisí na poměru DOC/S. Jestliže poměr DOC/S klesá, část organické hmoty je použita na redukci síranů a množství SRB roste [47]. Jestliže se poměr DOC/S pohybuje okolo 1,5, jsou dominantní SRB. Jestliže se tento poměr zvýší na 6 (velký přebytek organické hmoty), pak jsou dominantní MPB [48]. Přítomnost síranů ve vodě inhibuje aktivitu methanogenních bakterií. To vysvětluje, proč nejsou v mokřadech, kde jsou upravovány důlní vody se sírany, detekovány emise methanu. Jediným skleníkovým plynem, který je v mokřadech detekován, je CO<sub>2</sub> [49].

Hlavními produkty redukce síranů z důlních vod jsou sulfidy, hydrogensulfidy, sulfan a elementární síra. Tyto redukované formy síry se za různých podmínek vyskytují v různých speciích. V kyselém prostředí při pH < 7 se redukovaná forma síry vyskytuje jako sulfan (H<sub>2</sub>S), v neutrálním prostředí při pH > 7 jako hydrogensulfidy (HS<sup>-</sup>) a v alkalickém prostředí jako sulfidy [18]. Jak sulfidy, tak sulfan a hydrogensulfan působí na rostliny toxicky.

---

V případě, že se tyto látky v okolí kořenového systému rostlin vyskytují ve vyšších koncentracích, dochází k omezení růstu jejich kořenového systému, sníží se přísun živin a rostliny jsou menší a slabší.

Na redukci síranů v mokřadních systémech lze pohlížet jako na doprovodnou reakci při rozkladu organické hmoty. Při rozkladu organické hmoty jsou uvolňovány elektrony, které jsou současně využívány pro redukci síranů na sulfidy, sulfan, elementární síru, případně organickou síru. Základním zdroje organického materiálu v mokřadech jsou zbytky odumřelých rostlin, listů ze stromů, odumřené zbytky mikroorganismů a řas. Tento materiál je v různém stupni rozkladu na jednodušší organické látky, jako jsou alkoholy, aldehydy, fenoly, konečným produktem rozkladu organické hmoty je oxid uhličitý [50], [51]. Souhrnnou reakci popisující redukci síranů na sulfidy, resp. sulfan podle reakce (9) lze rozdělit na dvě dílčí zjednodušené reakce [52]. Formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) odpovídá průměrnému složení organických látek rostlin a živých organismů [50]. Nejprve dochází k rozkladu organické hmoty podle reakce (10), kdy jsou uvolňovány elektrony. Síraný jsou akceptorem elektronů za vzniku sulfanu (11), případně sulfidu, hydrogensulfidu.



Rozkladem organické hmoty jsou uvolňovány elektrony, které jsou následně využívány k redukci celé řady látek, jako například kyslíku, dusičnanů, dusitanů, Mn<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup> a také síranů. Nejrychlejší a nejvíce efektivní je rozklad organické hmoty kyslíkem, při kterém je uvolňováno největší množství energie. Kromě kyslíku mohou být akceptorem elektronů dusičnany, Mn<sup>4+</sup> ve formě MnO<sub>2</sub>, Fe<sup>3+</sup> ve formě Fe(OH)<sub>3</sub> a jako poslední v řadě síraný. Při užití síranů jako akceptorů elektronů je do systému uvolněno nejmenší množství energie, a proto jsou-li do vody přidány jiné výše uvedené akceptory elektronů, které uvolňují vyšší množství energie, jsou síraný redukovány až jako poslední. Kyslík, dusičnany, dusitany, Fe<sup>3+</sup> a Mn<sup>4+</sup> inhibují redukce síranů na sulfidy. V přírodních systémech jsou především využívány energeticky méně náročné reakce a procesy. Proto v přírodních mokřadech budou síraný rychleji redukovány jednoduššími organickými látkami, pokud jsou tyto látky přítomny.

Redukce síranů v mokřadech závisí na mnoha faktorech, jako například na hodnotách pH, Eh, množství kyslíku, typu organické hmoty, poměru COD/koncentraci síry [53]. Většina sulfidů kovů má nižší rozpustnost než hydroxidy těchto kovů, zároveň mají sulfidy vyšší hustotu kalu než kaly složené z hydroxidů. Díky této skutečnosti se v anaerobních mokřadech ukládá menší množství odpadních kalů tvořených sulfidy, než by vzniklo technologií aktivního čištění důlních vod, kde vznikají převážně hydroxidy [54] a [55].

### **2.3 Typy pasivních technologií (mokřadů) pro dekontaminaci důlních vod**

Již v 50. letech minulého století se začaly mokřady využívat jako pasivní dekontaminační systémy pro čištění a úpravu koncentrací důlních vod [56]. Projektování

---

a výstavba pasivních systémů je založena na poznání přirozených přírodních procesů. Pasivní systémy lze obecně rozdělit podle probíhajícího procesu na aerobní a anaerobní.

### 2.3.1 Aerobní pasivní remediační technologie

V aerobních pasivních systémech je důlní voda čištěna za oxických podmínek (za přítomnosti vzduchu). V minulosti projektované a postavené aerobní systémy využívají různé přírodní procesy alkalizace a oxidace důlních vod. Mezi nejčastěji používané aerobní pasivní technologie patří:

- Alkalizace vod pomocí vápence. Jedná se principiálně o nejjednodušší metodu pasivního čištění důlních vod. Do proudu AMD je umístěn kusový vápenec, který se rozpouští, což má za následek zvyšování alkalinity a pH vody a srážení hydroxidu železitého. Vysoká rychlost proudění a turbulence vody zvyšují účinnost systému tím, že udržují precipitát ve vznosu a tím zabraňují povrchové deaktivaci vápence.

- Studny s alkalizačním materiálem. Tato technologie představuje betonový kruhový mělký objekt s velkým průměrem, který obsahuje drcené částice vápence a do kterého je zavedena část AMD. Suspendované částice vápence udržují vzájemným otěrem jeho aktivní reakční povrch. Alkalizovaná voda opouští studnu a vrací se zpátky do hlavního toku kyselých vod, kde dochází k podobným reakcím, které jsou popsány výše.

- Oxické vápencové lože. Oxické vápencové lože je konstruováno jako podzemní vrstva vápence, do kterého pronikají podzemní proudy kyselých důlních vod obsahujících kyslík. V procesu rozpouštění vápence je zvyšováno pH a generována alkalinita. Nevýhodou této metody je precipitace kovů v oxickém prostředí, která má za následek snížení reaktivity vápence. Aby byl tento proces minimalizován, je nutné vrstvu vápence periodicky proplachovat a tím odstraňovat vysrážené oxidy-hydroxidy kovů.

- Povrchově katalyzovaná oxidace SCOOFI umožňující rychlejší oxidaci a eliminaci železnatých iontů z důlních vod. Oxidace železa je urychlena pórovitým materiálem, který má velkým specifický povrch.

- Aerobní mokřady, které tvoří velkoplošné systémy, kde je čištění vod založeno na přirozené atenuaci, hydrolyze a oxidaci rozpuštěných forem kovů ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), a to jak chemicky, tak bakteriálně [16]. Celé mokřadní pole může být osázeno orobincem, sítinou nebo jinou mokřadní flórou. Aerobní mokřady jsou určeny k úpravě mírně kyselých vod s  $\text{pH} > 5,5$ ; vstupní koncentrace železa by neměla převyšovat hodnotu 50 mg/L a koncentrace manganu by měla být nižší než 15 mg/L. Aerobní mokřad tvoří asi 3–10 cm mocná vrstva stojaté vody, pod níž se nachází nepropustná vrstva např. jílu (mocnost: 30–100 cm).

### 2.3.2 Anaerobní pasivní remediační technologie

Stejně jako aerobní tak i anaerobní pasivní technologie pracují na základě různých přírodních procesů čištění kyselých důlních vod, ale bez přístupu vzduchu. Z praxe jsou známé následující technologie:

- Anoxické vápencové lože je konstruováno jako podzemní vrstva vápence, ve které nedochází k difúzi atmosférického kyslíku a do které pronikají podzemní proudy AMD

---

neobsahujících rozpuštěný kyslík. Kyselý charakter vod je za anoxických podmínek změněn v procesu rozpouštění vápence, přičemž je generována alkalinita a anoxický charakter prostředí zabraňuje povrchové deaktivaci vápence vysráženými kovy. Vrstva vápence je shora izolována fólií a vrstvou jílu. Tato vrstva by měla být zavodněna a měla by zabraňovat průniku kyslíku. Technologie anoxického vápencového lože se většinou používá jako 1. stupeň úpravy důlních vod, za kterým následuje např. aerobní mokřad.

- Vertikálně protékané reaktory jsou koncipovány tak, aby odstranily nedostatky systémů s anoxickým vápencovým ložem (limitovaná produkce alkalinity) a anaerobních mokřadů (záběr velké plochy). Tyto systémy se skládají ze spodní vrstvy vápence odvodňované drenáží, která je překryta vrstvou organického substrátu. Na povrchu se nachází stojatá voda, která protéká vertikálně vrstvou kompostu a vápence a je odváděna drenážním systémem. Rozpouštěním vápence a bakteriální redukcí síranů dochází ke zvýšení alkalinity protékající vody.

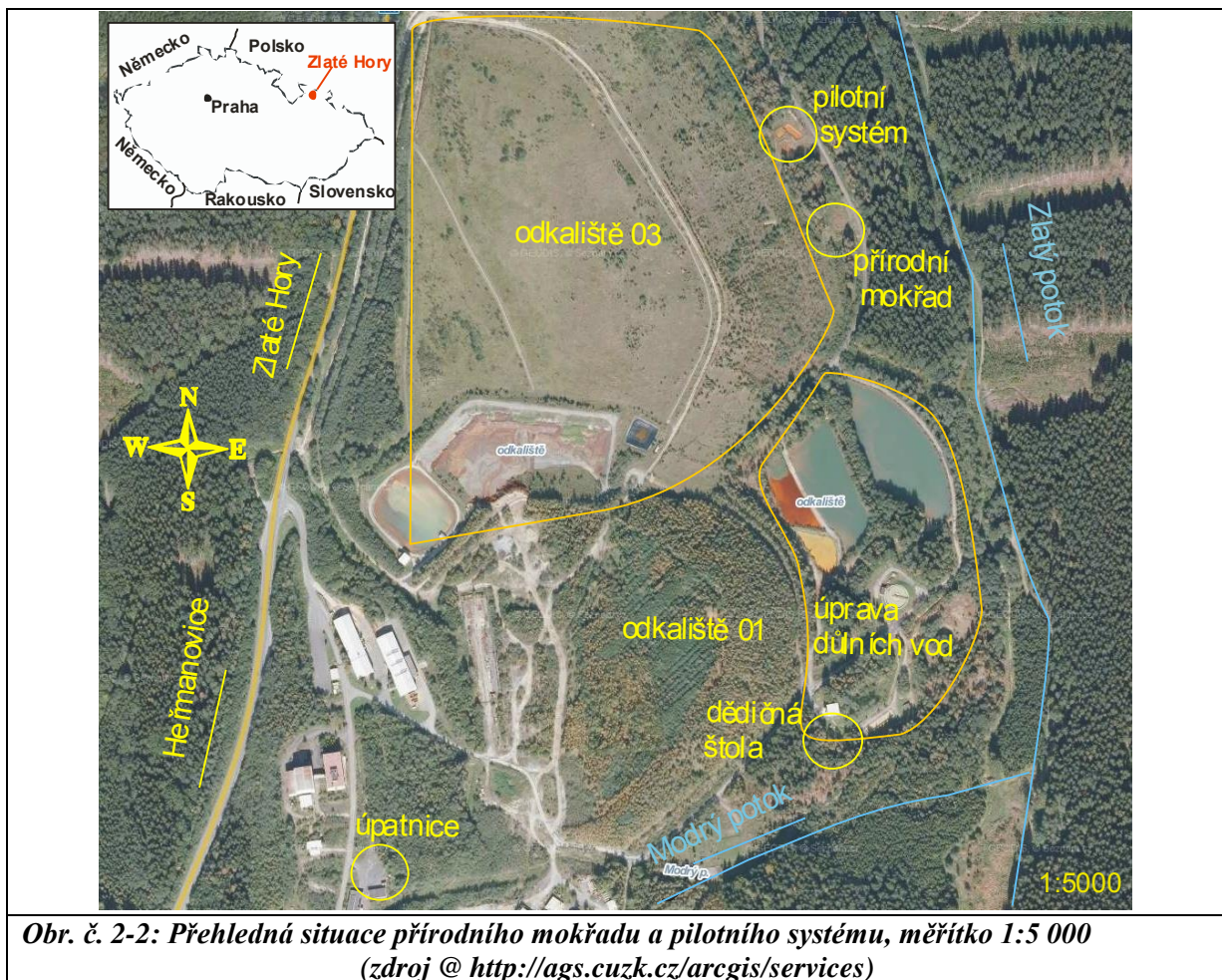
- Anaerobní mokřad je podobný aerobnímu mokřadu s tím rozdílem, že obsahuje permeabilní podíl organického substrátu, který je smíchán s vápencem nebo vytváří vrstvu nad vrstvou vápencového lože. Průtok kyselých vod vrstvou organického substrátu způsobuje eliminaci kyslíku v systému, čímž zůstávají kovy obsažené v kyselých důlních vodách v redukováném stavu. Respirací přítomných mikroorganismů dochází k redukcí síranů na sulfidy a hydrogensulfidy. Nejběžnějším typem organického substrátu jsou odpadní produkty ze zpracování hub, zbytky rostlin, dále rašelina, dřevěné štěpky, piliny nebo seno, pivovarnický odpad, ale i methanol a ethanol. Poměrně dobrých výsledků bylo dosaženo se směsí dřevěné štěpky a rostlinných zbytků, kde byla zjištěna účinnost odbourávání síranů okolo 30 % [57]. Anaerobní mokřad lze osázet mokřadní vegetací (orobínek), která podporuje rozvoj mikrobiálních procesů. Pro dosažení dlouhodobých dobrých výsledků musí být v aerobním mokřadu zajištěn přísun dostatečného množství jak organického uhlíku, tak i nezbytných nutrientů (dusíku a fosforu).

## **2.4 Popis lokality Zlaté Hory**

### **2.4.1 Lokalizace**

Procesy přírodní pasivní bioremediace kyselých důlních vod byly podrobně sledovány a zkoumány na přírodním mokřadu [58], který se nachází ve zlatohorském rudním revíru na okraji Hrubého Jeseníku v Olomouckém kraji (mapa 1:50 000, list Zlaté Hory 15–11). Přírodní mokřad se nachází v oblasti bývalého rudného ložiska v areálu státního podniku DIAMO o.z. GEAM, Dolní Rožínka, [1], [4], v nadmořské výšce 550–960 m n. m., viz *Obr. č. 2-2, Příloha 1 a Příloha 2*.

Geomorfologicky patří zájmová oblast k provincii Česká vysočina, subprovincii krkonoško-jesenické, oblasti jesenické, geomorfologickému celku Zlatohorská vrchovina, podcelkům Bělská pahorkatina, Rejvízská hornatina a Hynčická hornatina.



#### 2.4.2 Geologické poměry

Geologickou stavbu území představuje složitě tektonicky členěné antiklinorium, kde nosnou kostrou stavby je kvarcit Příčné hory. Antiklinorium má komplikovanou vrásovo-šupinatou stavbu tvořenou několika vrásovými deformacemi poklesového a přesmykového charakteru.

Zlatohorský rudní revír je jedním z nejvýznamnějších ložiskových prostorů na území Českého masivu. Revír je lokalizován ve východní části silezika, které náleží k variscidám východního okraje Českého masivu, v pestré epizonálně metamorfované vrbenské sérii devonského stáří. Sulfidické zrudnění zlatohorského rudního revíru je vázáno na vrbenské vrstvy. Podložím vrbenských vrstev je téměř všude desenská chloritizovaná pararula [59]. Nejspodnějším členem devonského souvrství jsou metakonglomeráty faciálně přecházející do kvarcitů a místy do bazálních fylitů. Vrbenské kvarcicity (chloriticko-muskovitické, sericiticko-muskovitické, seritické kvarcicity) spolu s nadložními fylity s vložkami bazických eruptiv jsou souhrnně označovány jako zelené břidlice, viz **Příloha 3**. Tento horninový komplex byl i s rudními akumulacemi postižen vrásovými deformacemi alpského typu. Vedle vrásového typu tektoniky jsou v této oblasti také poruchy příčné a směrné. Horninový komplex byl rozčleněn tektonicky do systému šupin. Jeho geologická stavba je proto velmi komplikovaná.

---

Významným horizontem vulkanosedimentárního komplexu jsou kvarcify Příčné hory. V tomto horizontu jsou kromě kvarcitů (sedimentárního původu) přítomny metamorfované kyselé vulkanity a pyroklastické horniny jim odpovídajícího složení (v souladu se starší terminologií jsou tyto horniny často označovány jako kvarckeratofyry a kvarckeratofyrové tufy). V podloží kvarcitů Příčné hory převládají metasedimenty často s bazickou tufitickou příměsí. Nižší směrem do podloží jsou přítomny produkty bazického vulkanizmu (nyní reprezentované zelenými chloritickými a chlorit-epidotickými břidlicemi), které postupně přecházejí do metasedimentů (především s biotitem). Nadloží kvarcitů Příčné hory je tvořeno pestrým sledem vulkanosedimentárních hornin. Faciální vývoj je charakterizován střídáním metaprachovců a metapelitů s menším podílem kyselých metavulkanitů i metabazitů v malých mocnostech. Zastoupeny jsou zde muskovitické, grafit-muskovitické, kvarcitické břidlice, krystalické vápence, dále pak kvarckeratofyry, kvarckeratofyrové metatufy a metatufity. Nejvyšší část vrstevního sledu vrbenské skupiny tvoří tzv. heřmanovické vápence (kalcitické mramory). Všechny horniny jsou metamorfovány ve faciích zelených břidlic; východní část revíru v zóně chloritové, západní část v zóně biotitové až granátové. Celková mocnost devonu v prostoru zlatohorského revíru je asi 1 600 m.

Zlatohorská ložiska sulfidických rud geneticky náleží ke skupině hydrotermálně-sedimentárních ložisek, která byla i s okolním horninovým prostředím metamorfně přepracována. Nejběžnějším typem rudní mineralizace je vtroušeninové zrudnění. Páskované textury se vyskytují ve formě mezifoliačních rudních proužků a jsou vázány na různé typy metamorfítů s dobře vyvinutou břidličnatostí. V rámci celého zlatohorského revíru v rudách silně převažuje pyrit nad užitkovými minerály (chalkopyrit  $\text{CuFeS}_2$ , sfalerit  $\text{ZnS}$ , galenit  $\text{PbS}$  a zlato) [60]. Rudní tělesa jsou nektrastní (jejich vymezení je zcela závislé na podmínkách bilančnosti, tj. ohraničení rudního tělesa je dáno zvolenou kovnatostí rudy). Nadloží vrbenských vrstev devonského stáří tvoří andělskohorské vrstvy kulmského stáří. Tyto vrstvy jsou vyvinuty ve flyšovém vývoji. Základem andělskohorských vrstev jsou pelitické a fylitické břidlice, které se střídají s klasickými sedimenty (droby, pískovce, slepence). Horniny jsou slabě metamorfovány a obsahují chlorit.

Zájmové území se nachází na rozhraní dvou stratigrafických jednotek, jejichž hranice probíhá přibližně podél silnice Heřmanovice – Zlaté Hory, tedy západně od osy údolí Zlatého potoka. Na západ od této hranice se nacházejí metamorfované horniny vrbenské série devonského stáří. Horniny vrbenské série směrem na východ přecházejí ve flyšové horniny andělskohorských vrstev (svrchní devon–spodní karbon). Na styku těchto celků, ukloněném k východu, se vyskytují tzv. heřmanovické vápence – krystalické vápence postižené terciérním zkrasovněním o mocnosti několika desítek až prvních stovek metrů [61].

Bezprostřední podloží odkaliště a jeho východní paty směrem ke Zlatému potoku (dříve Prudník) je tvořeno silně zvětralými flyšovými, mírně metamorfovanými horninami andělskohorských vrstev, jejichž mocnost se směrem od státní silnice (Heřmanovice – Zlaté Hory) ke Zlatému potoku zvětšuje [61]. Tyto velmi mocné polohy „písků“ byly dříve zařazeny ke glacifluviálním sedimentům v návaznosti na prokázанный výskyt těchto sedimentů v okolí města Zlaté Hory. Při státní hranici s Polskem v blízkosti města Zlaté Hory tyto glacifluviální sedimenty dosahují mocnosti až 120 m a v minulosti byly tyto ledovcové a říční náplavy předmětem rýžování zlata. Historicky významné jsou druhotné akumulace zlata, které se nacházejí ve fluvialních, případně proluviálních sedimentech a glacifluviálních sedimentech v severním okolí Zlatých Hor. Později však bylo báňskými pracemi ověřeno, že se nejedná o glacifluviální sedimenty, ale o zcela rozložené droby a břidlice andělskohorských vrstev. Vznik těchto silně zvětralých zón je možné vysvětlit



---

intenzivními krasovými pochody heřmanovických vápenců, díky kterým se vytvořily velké podzemní prostory. Následkem tlaku nadložních vrstev došlo ke zřícení stropů, v nadloží andělskohorských vrstev došlo k intenzivnímu narušení, rozpukání a otevření puklin, kde probíhalo velmi intenzivní zvětrávání do značných hloubek, a nastal úplný rozklad původních hornin. Vznikly tak hluboké „kapsy“ rozložených hornin oddělené horninami v původním či méně narušeném stavu [62].

Kvartérní pokryv je zastoupen na dně údolí Zlatého potoka fluviálními, převážně hrubě šterkovitými sedimenty mocnými až 6,5 m. Na březích levého břehu potoka jsou uloženy pleistocenní soliflukčně proluviační hlinito-šterkovité sedimenty mocné 4–7 m, v jejich nadloží jsou deluviační hlíny s úlomky hornin o mocnosti 1–3 m [61].

### 2.4.3 Hydrogeologické poměry

Zájmové území náleží do oblasti povodí Odry. Zlatohorský rudní revír náleží do hydrogeologického rajónu Kulm Nížkého Jeseníku – 661, do subrajónu 661–1 povodí Opavy a Osoblaha, který zahrnuje převážnou část povodí 2–02–02 Opava po Moravici a 2–04–02 Osoblaha. Vodohospodářsky náleží území rudného revíru do povodí 2–04–02 Osoblaha, povodí přesahuje státní hranici s Polskem. Novodobý zlatohorský důlní revír otevřený v 60. letech 20. století leží na východním úbočí Příčného vrchu v horní části údolí Zlatého potoka (dříve Prudniku) na úpatí svahů na jeho levém břehu, v oblasti levobřežního přítoku – tzv. Modrého potoka.

Vysoké roční srážkové úhrny v zájmové vysokohorské oblasti zlatohorského rudního revíru mají za následek, že v oblasti se nachází poměrně vysoké zásoby podzemních vod. Z velké části zalesněný povrch zájmového území příznivě ovlivňuje povrchový odtok srážkových vod a umožňuje jejich pomalou infiltraci. V zájmové oblasti dochází i přes poměrně nepříznivé spádové poměry k infiltraci téměř 20 % atmosférických srážek [63].

V zájmové oblasti jsou vyvinuty dvě samostatné oddělené zvodně podzemních vod. Spodní zvodně je vázaná na puklinově propustné ložiskové kvarcity s vápenci, které jsou od svrchní kvartérní zvodně odděleny málo propustnými grafitickými fylity kulmského stáří. Hlubší spodní zvodně vázaná na kvarcity a vápence zastihla tektonická pásma směru SSV–JJZ, která jsou intenzivně zvodnělá zejména ve vápencích a prochází ložiskovým prostorem. Spodní zvodně je vázána na nejvydatnější prameny (s vydatností až 1 L/s), v poruchových pásmech dosahují přítoky důlních vod až 10–15 L/s [63] a jsou zdrojem hlavních přítoků důlních vod do rudního revíru. Množství důlních vod kolísá v průběhu roku v závislosti na množství atmosférických srážek, které se pohybují okolo 1 000 mm/rok, z nichž se přibližně 20 % vsakuje a tím se podílí na tvorbě důlních vod. V období 1995–1998 vytékalo odvodňovací dědičnou štolou z celého revíru průměrně 110 L/s (tj. 9 504 m<sup>3</sup>/den) důlních vod [64], [65]. V r. 2011 byl průměrný průtok kontaminovaných důlních vod 105,9 L/s [66]. V tomto období z ložiska Zlaté hory – západ průměrně vytékalo 1,8 L/s nekontaminované důlní vody a z ložiska Zlaté hory – jih 0,55 L/s. Z ložiska Zlaté Hory – východ odtékala důlní voda kontaminovaná Fe, Mn, sírany, Zn a Cu o průměrném průtoku 63,7 L/s. Manipulace a úprava důlních vod v dalších letech útlumu důlní činnosti [67] byla řešena jejich čištěním na čistírně důlních vod pomocí dávkování vápenného mléka.

---

Svrchní kvartérní zvodnělý kolektor podzemních vod je vázán na komplex kulmských drob, zelených břidlic a slepenců andělskohorského souvrství a je charakterizován slabou puklinovou propustností s koeficientem filtrace  $n \times 10^{-6}$  až  $n \times 10^{-5}$  m/s a nízkou transmisivitou  $1 \times 10^{-5}$ – $1 \times 10^{-4}$  m<sup>2</sup>/s [61]. Hladina podzemní vody je mírně napjatá. Kulmské horniny jsou prostoupeny hustou sítí puklin s mělkým oběhem podzemní vody v zóně zvětrávání a pásmu podpovrchového rozpojení hornin, které zasahuje do hloubek až 40 m, podél poruchových pásem o délce několik desítek metrů to může být i podstatně hlouběji. Prameny vázané na mělký oběh podzemních vod mají vesměs nízké, silně kolísající vydatnosti dle chodu atmosférických srážek a v suchém období často zanikají. V údolí v místech, kde jsou andělskohorské vrstvy překryty kvartérním pokryvem tvořeným skalními sutěmi, glaciáfluviálními sedimenty a detritickými nezpevněnými horninami, dotuje svrchní zvodněl kulmských vrstev obzor podzemních vod vázaný na šterky, sutě a především fluviální písky.

Směr proudění podzemní vody je k hlavní drenážní bázi zájmového území ke Zlatému potoku, tvar izolinií podzemní vody je konformní s terénem po spádnici východního svahu Příčné hory do údolí Zlatého potoka. Vodárenský význam svrchního kolektoru podzemních vod je vzhledem k nízkému zvodnění malý. Pro lokální zásobování jsou využívány podzemní vody, které jsou vázané na mělký oběh zóny zvětrávání nebo na deluviofluviální sedimenty místních toků.

#### 2.4.4 Těžba rud ve Zlatých horách

Osídlování zlatohorské oblasti je úzce spjato s bohatými nalezišti zlata [68]. Území bylo počátkem 13. století kolonizováno vratislavským biskupem Vavřincem (1207–1232), kolem r. 1220 byla objevena ložiska zlaté rudy blízko zemského povrchu, ruda byla dobývána v tzv. „měkkých dolech“ [69]. Často bylo zlato získáváno z potoků rýžováním.

V r. 1952 byl zahájen systematický geologický průzkum na ověřování polymetalických rud povrchovým vrtem v blízkosti Modré štolý [70]. V letech 1955–1963 bylo ověřováno ložisko Zlaté Hory – východ a západ (štola Mír a štola Hackelberg, která podfárala hackelsberské dobývky, dříve oblast Starohoří). Vrtným průzkumem z povrchu bylo také objeveno ložisko Zlaté Hory – jih [71]. Stará těžba toto ložisko neodhalila, jelikož okraje ložiska nevycházejí na povrch. V letech 1960–1963 byla ražena Nová jáma (u Heřmanovic), která dosáhla úrovně 3. patra (545 m n.m.) a byla překopem spojena s nově budovaným závodem s těžní jámou jižně Modré štolý. V 60. a 70. letech probíhala těžba na ložiscích Zlaté Hory – východ, ZH – jih a ZH – Hornické skály. Těžený prostor byl rozfárán hustou sítí chodeb, překopů a komínů a dobývacích komor po úroveň 3. patra (545 m n.m.) a ložisko ZH – východ až na úroveň 5. patra (384 m n.m.). V prostoru ZH – západ probíhal intenzivní průzkum [72], prostor byl otevřen novou štolou Hackelberg, která byly ražena ze severovýchodního svahu Příčné hory, viz **Příloha 2**. V letech 1988–1992 byly těženy komplexní rudy z ložiska ZH – východ [73], poslední etapou byla těžba rud Zn-Au z revíru ZH – západ (1990–1993) o průměrné kovnatosti 2,367 g/t. V období 1990–1993 bylo získáno 1 523,59 kg zlata [71]. Zlatohorský revír má poměrně velkou mineralogickou diverzitu a podle ní byl revír rozčleněn na různá ložiska podle těžené rudy. Na Zlatých Horách byly těženy rudy bohaté na Au, Pb, Zn, Cu, V, Ag. V roce 1990 byl vyhlášen útlumový program a hornická činnost se v celé ČR začala omezovat. Z ekonomických důvodů bylo nutné v r. 1990 opustit ložisko Zlaté Hory – východ a těžit rudy pouze z ložiska Zlaté Hory – západ, kde byla těžba ukončena v prosinci 1993 [74].

## 2.4.5 Úprava rud a výstavba odkaliště a jeho rekultivace

Nedílnou součástí těžebního závodu byly v minulosti úpravny, které zajišťovaly zpracování rud do finálního komerčního rudného koncentráту. Závod na zpracování měděných rud o kapacitě 260–280 kt rudy ročně byl uveden do provozu v roce 1965. Vytěžená hornina s rudou byla primárně drcena ještě v dole v bezprostřední blízkosti jámy pod 5. patrem a odtud byla rubanina dopravována těžební jámou na povrch do úpravny rud, kde byla ruda opět drcena až na frakci 4–40 mm. Dále následovalo mletí rudy až na zrnitost 0,075 mm a flotace. Během flotace byly ke rmutu přidávány ještě kaliumetylxantogenát, syntetický piniový olej a vápenné mléko tak, aby měl roztok koncentráту s technologickou vodou pH 11. Finální koncentrát  $\text{CuFeS}_2$  byl ještě zahušťován a následně odvodňován na vakuových filtrech a pak odvážen do Kovohutí Krompachy. Roční výroba byla cca 1 560 tun mědi v koncentráту [71].

Jalový odpad z flotace při úpravě rud se ve vodné suspenzi s vodou odváděl kalovodem na odkaliště. Jedná se o jemné sedimentační kaly (písky), které byly plaveny z obvodové hráze, viz **Obr. č. 2-3**. Sedimentace kalů probíhala v průběhu toku suspenze z hráze po „pláži“ vlivem snižující se unášecí rychlosti vody a následně pak v sedimentační nádrži. Materiál se na odkališti samovolně ukládal podle hmotnosti a zrnitosti a dále pak podle umístění kalovodu. V blízkosti kalovodu se rychle odsadil hrubší materiál a jemnozrnnější podíly byly unášeny dále od výstupu z kalovodu. Ve Zlatých Horách byla v průběhu těžby postavena tři odkaliště o celkové ploše 64 ha. Na odkalištích jsou uloženy flotační písky, kde zdrojový materiál pochází z kvarcitů, slídnatých břidlic a pyritu. Obsahy kovů jsou velmi nízké.

Největší odkaliště 03 má plochu 22 ha a je na něm uloženo 7 067 tis.  $\text{m}^3$  flotačních písků, zbytků flotačních činidel a hlušiny. Odkaliště 03 bylo provozováno v období 1978–1993. Geologický podklad odkaliště tvoří štěrky, svahové sutě, pod kterými se nachází fylit devonu vrbenské série nebo drobové kulmské břidlice. Hráze hrázových systémů vlastního odkaliště byly stavěny v předstihu na pláži (resp. základní hráz na podloží odkaliště) z velkých kusů hlušiny. Pláže odkaliště byly před zvyšováním hráze upraveny návozem hlušiny. Na dně odkaliště byl postaven drenážní systém pro odvádění povrchových a důlních vod (odtékajících podél tektonických a puklinových pásem), který je vybudován pod spodní základní hrází, kde ústí na povrch.



---

Odkaliště bylo plněno směrem od hrází do centra, kde nejhrubší části byly uloženy u hrází a nejjemnější do středu odkaliště. Předpokládaný spád vrstev byl cca 1 % ke středu tělesa. Během provozu odkaliště 03 byly přebytečné vody sváděny drenážním systémem do odkaliště 02, které sloužilo jako retenční nádrž. Uložené flotační písky můžeme zařadit mezi středně zrné písky až silty s maximálním zastoupením zrn jemných písků. Postupným zaplňováním odkaliště vzniklo anizotropní těleso se šikmou vrstevnatostí generelně ukloněnou dovnitř odkaliště. Ve směru vrstev byla zjištěna vyšší propustnost materiálu. Na odkališti je uložen velmi jemný materiál, který větrem vyschl a stal se vysoce prašným. Proto byly s výjimkou zimního období hráze a pláže skrápěny vodou. Již v průběhu provozu byly pro zamezení prašnosti pokrývány hráze geotextilií.

Rekultivace odkaliště **Obr. č. 2-3** byla realizovaná v r. 1994 a spočívala ve vyrovnání a zpevnění svahů včetně pláne hlušinou z odvalů štoly Mír, Odvodňovací štoly, Pomocné jámy a Úvodní úpatnice. Celá horní plocha byla zakryta zhutnělou vrstvou minerálního těsnění o tloušťce 0,4 m z odvalu po kaolinové těžbě ve Vidnavě [75]. Podorniční zemina o tloušťce 0,4 m byla dovezena z odvalu z oblasti Supíkovice. Za účelem ochrany svahů odkaliště proti erozi byly na upravené svahy odkaliště vysázeny keře a stromy. Zbývající plochy byly zatravněny. V rámci rekultivace odkaliště 03 byl na západní straně odkaliště vybudován odvodňovací příkop, který zabraňuje nátoku povrchových vod do tělesa odkaliště. Vody jsou následně svedeny po severní straně odkaliště 03 do Zlatého potoka. Do tohoto příkopu jsou systémem drenážních žlabů svedeny i vody stékající po povrchu odkaliště spolu s povrchovými vodami z východních svahů Příčné hory.

#### 2.4.6 Přírodní mokřad

V archivní dokumentaci zájmové oblasti nebyly nalezeny žádné podrobné písemné podklady o vzniku přírodního mokřadu. Z podrobného terénního geologického průzkumu a ústní interpretace pamětníků je možné pouze usuzovat na způsob vzniku přírodního mokřadu, který je popsán v následujícím textu.

Přírodní mokřad ve Zlatých Horách vznikl samovolně mezi patou odkaliště 03 a místní komunikací, která tvoří bariéru přirozenému odtoku vod. Jak již bylo uvedeno v **kapitole 2.4.5**, odkaliště bylo plněno velmi jemným písčítým materiálem namletým až na zrnitost 0,075 mm. Větší částice jemného plaveného materiálu byly ukládány v místě ukončení kalovodu a nejjemnější frakce byly plaveny a ukládány směrem od hrází do centra. Malá část jemného materiálu se dostala i opačným směrem k hrázi, kde vznikala tzv. pláž a velmi jemné částice se dostávaly i skrz hráz z hlušiny a tím docházelo k jejímu utěsnění. Velmi jemné kaly spolu s kyselou plavicí vodou gravitačně stékaly po vzdušné straně hráze (cílová koruna hráze a odkaliště 550 m n. m.) a zachytávaly se v terénní depresi u paty odkaliště (cca 506 m n. m.) vzniklé přehrazením terénu místní komunikací.

Spolu s jemným písčítým materiálem (kalem) se do terénní deprese a budoucího přírodního mokřadu dostávaly i velmi kyselé vody (bylo zjištěno pH cca 1), a to i přesto, že bylo odkaliště vápněno. Kyselé vody vznikaly reakcí jemně mletého materiálu obsahujícího velké procento pyritu ( $\text{FeS}_2$ ), který byl rychle oxidován atmosférickým kyslíkem za vzniku síranů a prudkého poklesu pH vod. Na místě dnešního přírodního mokřadu vzniklo v době provozu odkaliště 03 kyselé jezírko.

---

Celkový ráz krajiny a její reliéf byl těžbou rudních surovin, výstavbou úpravárenského závodu a odkaliště výrazně pozměněn. Na původně mírných východních až severovýchodních svazích Příčné hory vznikly rozsáhlé plošiny odkaliště s prudce se svažujícími svahy orientovanými k východu až severovýchodu a na sever.

V archivních materiálech [75] jsou shrnuty výsledky z fytografických průzkumů blízkého okolí odkaliště 03, z nichž vyplývá, že vlivem důlní činnosti ve zlatohorském revíru došlo v některých oblastech ke změně biotopů vlivem silných větrů, které unášely jemné prachové částice z odkaliště 03 směrem na sever do míst, kde rostly mladé smrčiny. Po obvodu odkaliště 03 byly porosty zaplavovány kyselými vodami. Jak ukázaly botanické průzkumy, provozem odkaliště 03 nejvíce trpěly nepůvodní porosty smrků, zatímco původní porosty buků byly ovlivňovány podstatně méně a až do současnosti dochází ke spontánnímu šíření olše šedé a břízy bradavičnaté, které jsou velmi vitální a schopné rychle vytvářet půdu stabilizující porosty. V prostorech bývalého důlního závodu v okolí odkaliště vznikly nové ekotopy rostlin a živočichů, které se na této lokalitě dříve nevyskytovaly. Jednalo se především o nelesní, heliofilní (světlo milné) a subtermofilní (teplomilné) druhy. Na ploše odkaliště 03 vznikly rozsáhlé plochy, kde stávající zemina neobsahovala téměř žádný humus a naopak nadbytek solí těžkých kovů. Vzhledem k celkovému nedostatku dostupného dusíku a humusu se na odkališti podle provedených průzkumů vyskytuje poměrně málo nitrofilních druhů rostlin, které by mohly expandovat.

Z botanického pohledu je možné konstatovat, že v přírodním zlatohorském mokřadu se vyskytují poměrně kvalitní porosty s vysokou stabilitou většiny zúčastněných rostlinných komponent. V porostech nebyly zaznamenány případy odumírání vlivem blíže nespecifikovaných kontaminujících látek.

Naopak v porostech přírodního mokřadu lze očekávat přítomnost rostlinných druhů specifických pro takovýto typ biotopu, viz **Obr. č. 2-4**. Na okrajích mokřadního systému je možné pozorovat vzrostlý porost olšin, bříz bělokorých a vrby jívy. Vlastní mokřad je tvořen porostem složeným z rákosu obecného, orobince širokolistého, sítinou rozkladitou, přesličkou bahenní a skřípinou lesní [76]. Toto rostlinné společenstvo je doplněno ostružníkem křovitým, pcháčem bahenním, starčekem Fuchsovým, kostivalem lékařským, kapradí ostékatou, vrbovkou bahenní a vrbovkou chlupatou [4].



**Obr. č. 2-4: Přírodní mokřad a jeho vegetace**  
*Nahoře vlevo pohled na severní část mokřadu, nahoře vpravo pohled od silnice; dole vlevo pohled na východní část mokřadu u silnice a dole vpravo pohled od paty odkaliště k silnici [4]*

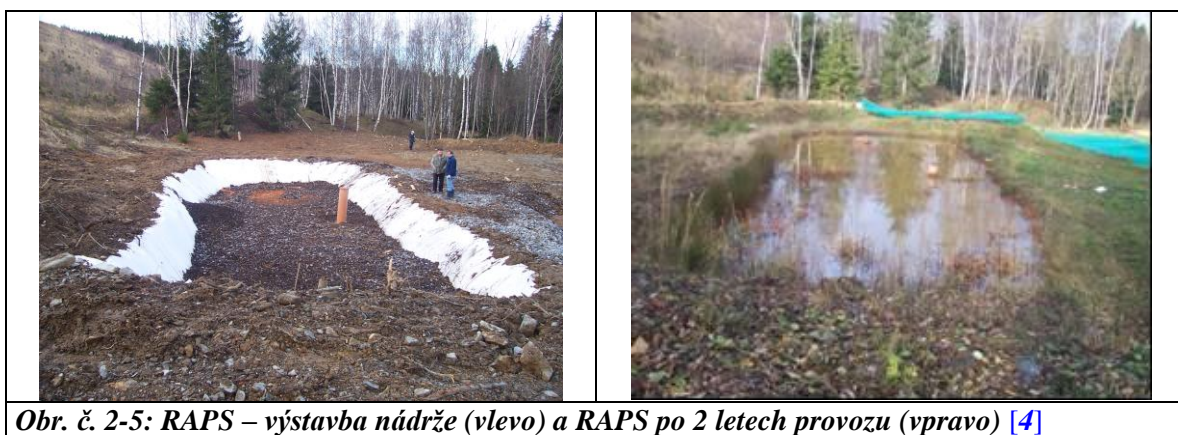
#### 2.4.7 Pilotní mokřadni systém

Koncem roku 2006 byl v rámci projektu GEOCHEM [4] vybudován pilotní systém založený na pasivní bioremediaci čištění důlních vod z drenáže pod odkalištěm. Systém čištění je koncipován jako soustava tří sériově řazených technologických článků (nádrží). První z nádrží vytváří redukčně-alkalizační prostředí (RAPS), jako druhá v sérii byla zařazena usazovací nádrž a poslední nádrž sloužila jako aerobní mokřad [77].

Zdrojem kontaminovaných vod pro pilotní bioremediační systém byly drenážní vody z rekultivovaného odkaliště [77]. Drenážní vody jsou směsí pórově vázaných vod v odkališti, důlních vod a vod infiltrovaných nad odkalištěm. Jedná se o infiltrované srážkové vody, ale i o vody z horninového prostředí ze západních svahů nad odkalištěm. Drenážní systém je podél východní strany odkaliště vyústěn u paty odkaliště do čtyř průsaků. Jeden z těchto průsaků (P3C s celoročním průtokem okolo 4 L/s) byl zdrojem vod pro pilotní bioremediační systém. Do pilotního systému vstupovala pouze část drenážní vody. Množství vstupní vody do pilotního systému bylo regulováno podle aktuální potřeby. Vstupní průtok vody činil průměrně 0,3 L/s, maximální množství protékající vody s ohledem na dosažení uspokojivé účinnosti systému odpovídalo 1 L/s.

Vstupní voda byla nejprve přivedena do redukčně-alkalizační nádrže RAPS, která tvoří první stupeň pilotního bioremediačního systému [4]. Anaerobní podzemní nádrž RAPS (viz **Obr. č. 2-5**) je od okolního horninového prostředí izolována folií a sendvičově vyplněna reaktivním médiem ve dvou vrstvách nad sebou. Spodní vrstvu tvoří kusový vápenec [78]. Tato vrstva je shora překryta vrstvou organického substrátu s vápencem. Kontaminovaná

voda protékala vertikálně reakčními vrstvami shora dolů. Na vstupu do RAPS byla nejdříve voda rovnoměrně rozdělena podél západní stěny nádrže, následně vtékala do vrstvy organického materiálu a vápence, která měla zajistit redukčně-alkalizační prostředí. Nádrž měla zajišťovat mikrobiální redukci síranů pomocí sulfát redukujících bakterií (SRB) a jejich imobilizaci spolu s rozpuštěnou formou železa ( $\text{Fe}^{2+}$ ) na nerozpustný minerál  $\text{FeS}_2$ . Kusový vápenec byl do systému přidán pro zajištění vyšší schopnosti systému RAPS vody zalkalizovat. Při zalkalizování vod jsou v systému vytvořeny lepší podmínky pro vysrážení rozpuštěných iontů železa. Vápencová vrstva u dna RAPS se podílí na dalším zvyšování alkalinity protékající vody.



**Obr. č. 2-5: RAPS – výstavba nádrže (vlevo) a RAPS po 2 letech provozu (vpravo) [4]**

Množství materiálu, které tvoří reakční lože nádrže RAPS, bylo stanoveno empiricky z doporučené doby zdržení kontaminované vody s reakčním materiálem. Výška reakční organické vrstvy v místě nátoky činí cca 1 m, v místě kontrolní šachtice a odtokového potrubí se snižuje na 0,5 m. Podle výsledků laboratorních testů byla aplikována směs složená z 30 % vyplozeného žampionového substrátu (žampostu), 20 % dřevěných štěpků a 50 % granulovaného vápence [4]. Za účelem zachování redukčního prostředí byla tato vrstva shora překryta hydroizolační fólií, na kterou byla navržena tenká ochranná vrstva zeminy. Konstrukce propojovacího potrubního systému mezi redukčně-alkalizační nádrží a následující usazovací nádrží umožňuje variabilní nastavení výšky zavodnění obou reaktivních vrstev (princip spojených nádob). Vápencové lože spodní vrstvy je tvořeno kusovým vápencem o zrnitosti 32/63 z lokality Ondřejovice. Výška této vrstvy se pohybuje v rozmezí 0,3–0,7 m. V místě nátoky odkalištní drenážní vody do nádrže je vrstva vápence nejnižší (mocnost 0,3 m) a dále se postupně zvyšuje směrem k místu odtoku vody z RAPS (mocnost 0,7 m).

Z redukční nádrže RAPS částečně dekontaminovaná voda gravitačně odtéká po povrchu do druhé sedimentační nádrže, která slouží k aerobní oxidaci, růstu biocenózy a sedimentaci vloček železa, viz **Obr. č. 2-6**. Sedimentační nádrž měla rozměry 2,0 x 11,5 m. Hladina protékající vody byla udržována na hodnotě 0,8 m. Hlavní funkcí této nádrže byla sedimentace a zadržení zoxidovaných precipitátů kovů. Důležitým předpokladem pro optimální kinetiku srážecích procesů byla dostatečná alkalita vody a zajištění dostatečné plochy volné hladiny pro oxidaci kovů atmosférickým kyslíkem. Okysličení a provzdušnění vody bylo na vstupu do sedimentační nádrže zabezpečeno přepadem a odtokem vody z RAPS po svahu sedimentační nádrže.



**Obr. č. 2-6: Sedimentační nádrž**

*Na obrázku vlevo - po zahájení provozu a vpravo v letních měsících, kdy jsou stimulovány biologické procesy podporující precipitaci manganu [4]*

Jako třetí technologický stupeň byl zařazen aerobní mokřad o rozměrech 2,0 x 10 m, kde byla kontaminovaná voda dočišťována (**Obr. č. 2-7**). Tento stupeň sloužil k finálnímu odstranění reziduálních koncentrací železa resp. manganu. Aerobní mokřad byl naplněn šterko-pískovým substrátem s malým podílem zeminy jako růstovým médiem pro mokřadní rostliny. V mokřadu byla vysazena mokřadní společenství typická pro danou lokalitu (orobinec, sítina rozkladitá).



**Obr. č. 2-7: Aerobní mokřad po zahájení provozu (vlevo) a po 2 letech provozu (vpravo) [4]**

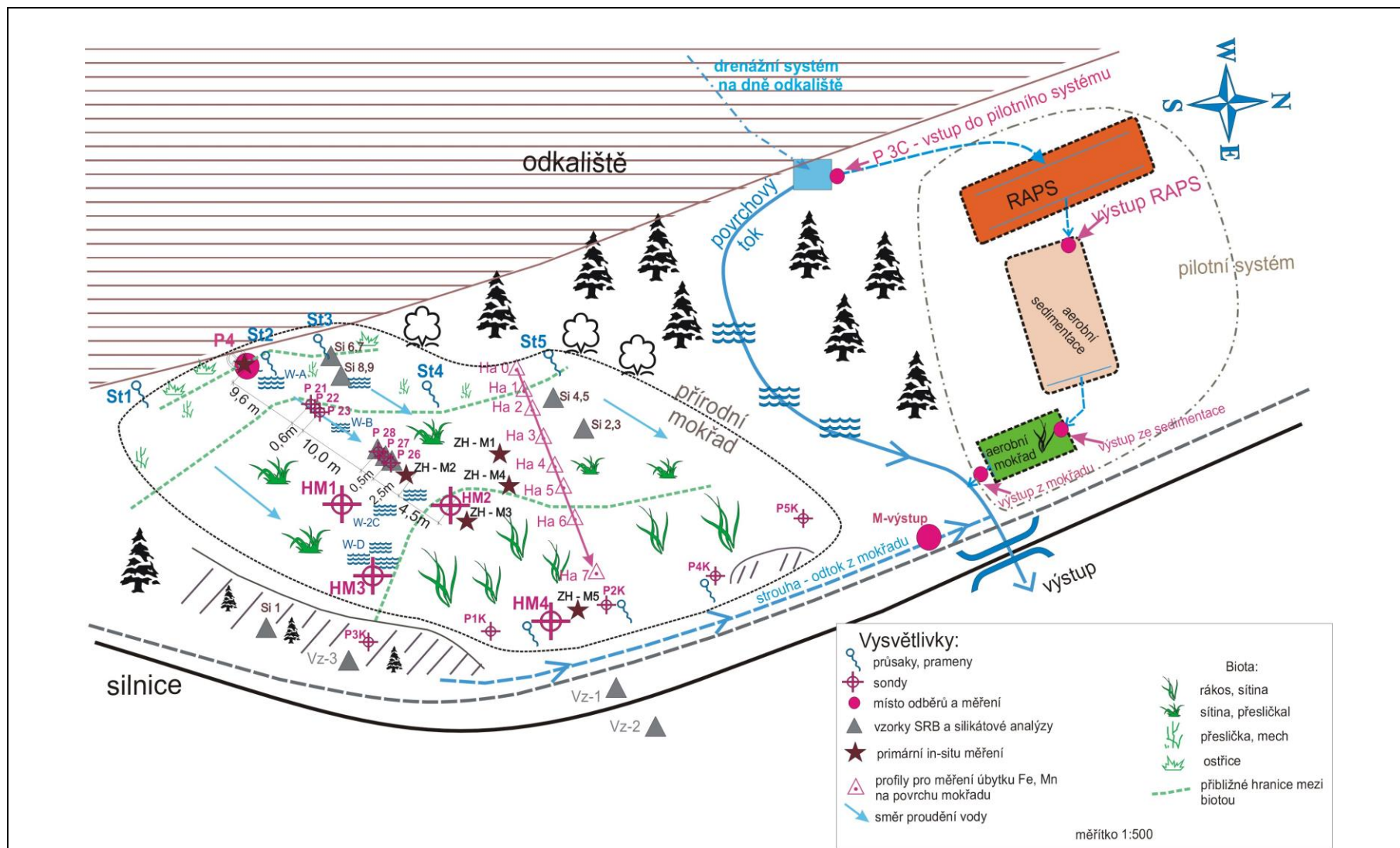
Pilotní bioremediační systém byl navržen na hydraulické zatížení v rozsahu řádově desetin L/s, přičemž optimální čistící účinek byl predikován pro velikost průtoku 0,2–0,4 L/s. Při zahájení provozu bylo problematické stabilizovat nastavení průtoku v celém systému. Po cca 6 měsících od uvedení soustavy do provozu byl celý systém dostatečně stabilizován. Druhá a třetí nádrž byla již dostatečně zatěsněná, aby nedocházelo k únikům čištěné vody. Dostatečným zakolmatováním sedimentační nádrže a aerobního mokřadu produkty precipitace byla zajištěna potřebná průtočnost bioremediační soustavy i při nižších průtocích. Po zahájení provozu bioremediačního systému, kdy byly v nádrži RAPS nastartovány bioremediační procesy, se pro optimalizaci průtoků stala problematická tvorba plynů v této nádrži. Plyny významně ovlivňovaly hydraulickou prostupnost nádrže RAPS a



---

tudíž i průtok čištěných vod celým systémem. Částečně byl problém plynů vyřešen perforací horní izolační folie.

Od zahájení provozu pilotního bioremediačního systému byly pravidelně 4 x měsíčně monitorovány jednotlivé stupně pomocí čtyř odběrných míst. Odběrné body byly situovány vždy na výstupu vod z jednotlivých technologických stupňů tak, aby mohla být posouzena individuální čistící účinnost jednotlivých technologických stupňů. Umístění odběrných profilů je znázorněno na **Obr. č. 2-8**. Metodika odběrů vod vycházela z platných legislativních předpisů.



Obr. č. 2-8: Situace přírodního mokřadu a pilotního systému s vyznačením odběrných míst

---

## 3. Praktická část – metodika prací

### 3.1 *Studium přírodního mokřadu*

Geologická stavba přírodního mokřadu a jeho hydraulické poměry zásadně ovlivňují geochemické procesy čištění důlních vod probíhající v mokřadu. Prvořadým úkolem bylo popsat geologickou stavbu mokřadního tělesa, stanovit preferenční cesty pohybu důlní vody mokřadem a zjistit jeho hydraulické poměry. Dále bylo třeba realizovat výzkum geochemických procesů na základě geochemického monitoringu důlních vod v mokřadu. Posledním úkolem bylo geochemické modelování a popis geochemických procesů vedoucích k dekontaminaci důlních vod a eliminaci hlavních kontaminantů – železa, manganu a síranů.

#### 3.1.1 Postup prací

Výzkum geochemických procesů v přírodním mokřadu byl zahájen geologickým a geochemickým průzkumem přírodního mokřadu, který byl realizován v letech 2005–2011. V rámci geologického průzkumu byly do tělesa mokřadu nejprve vyhloubeny 4 průzkumné sondy. První dvě sondy byly situovány na vstupu a další dvě na výstupu vody z mokřadu. Následně byl prováděn pravidelný hydrochemický monitoring vod v těchto sondách včetně hydrochemického vyhodnocení. Na základě výsledků a závěrů z geochemického monitoringu 4 průzkumných sond byla zjištěna potřeba podrobného geologického a hydrogeologického průzkumu tělesa mokřadu a určení preferenčních cest pohybu důlní vody přírodním mokřadem.

Podrobný geologický, hydrogeologický, geochemický a bakteriologický průzkum přírodního mokřadu v celé mocnosti, a to až do hloubky 1,5 m pod terénem, byl zahájen v r. 2009. V rámci těchto prací byl nejprve proveden screeningový bakteriologický průzkum zemin v tělese mokřadu, který potvrdil přítomnost SRB bakterií v těchto hloubkách.

Následně byly zahájeny geologické a hydrogeologické práce v celé mocnosti mokřadu (do hloubky 1,4 m) vedoucí k upřesnění geologické stavby mokřadu a jeho hydrogeologických poměrů. Termometrií byl zjištěn směr a postup důlních vod přírodním mokřadem. Na základě termometrického měření byl vymapován nejvydatnější průsak, který byl vybrán jako nejvhodnější pro získání podkladů pro geochemické modelování přírodních procesů vedoucích k dekontaminaci důlních vod. Do linie tohoto průsaku bylo vyhloubeno 6 ručních vystrojených sond situovaných jako dvě trojice vrtů do třech různých hloubkových úrovní. V zemině z těchto tří hloubkových horizontech byly provedeny silikátové analýzy a bakteriologický rozbor na přítomnost SRB.

Na základě dlouhodobého geochemického monitoringu vody ze třech hloubkových horizontech mokřadu bylo možné zjistit změny koncentrací hlavních kontaminantů důlních vod (železa, manganu a síranů) v závislosti na hloubce a délce trasy. Na základě termometrie a hydrodynamických zkoušek bylo možné upřesnit hydrogeologické poměry včetně směru proudění vod v tělese mokřadu. Výsledky geochemického monitoringu byly použity pro

---

souhrnný geochemický model procesů vedoucích k čištění důlních vod v přírodním mokřadu.

Pro upřesnění tvaru mokřadu, zmapování jeho reliéfu, mocnosti a báze byly na okrajích mokřadu vyhloubeny pomocné mělké vystrojené sondy. Po ukončení technických prací byl celý přírodní mokřad včetně všech sond a stromů geodeticky zaměřen [79].

### 3.1.2 Geologická stavba přírodního mokřadu

Geologické práce zaměřené na terénní ověření struktury přírodního mokřadu probíhaly ve dvou etapách. V první etapě byl proveden základní popis geologické stavby mokřadního tělesa. Za tímto účelem byly v roce 2005 vyhloubeny 4 mělké sondy HM1, HM2, HM3, HM4. Hloubka sond HM1, HM2, HM3 odpovídala 0,9 m. S ohledem na bázi mokřadu, která byla zastižena v hloubce 0,5 m, byla sonda HM4 vyhloubena pouze do hloubky 0,6 m. Vrtné práce byly provedeny lehkou přenosnou elektrickou soupravou MAKITA, technologií spirálového vrtání s průměrem vrtné hlavice 120 mm. Po vyhodnocení souboru dat provedených v rámci 1. etapy byla v r. 2009 zahájena 2. etapa prací, která se zaměřila na podrobný průzkum geologických a hydrogeologických poměrů v přírodním mokřadu. V zimních měsících byla pro upřesnění preferenční cesty průtoku důlní vody mokřadem provedena termometrie a následně stopovací zkouška. Na základě jejich výsledků byly ruční vrtnou soupravou Eijkelkamp vyhloubeny dvě trojice sond do tří hloubkových úrovní. Pro doprůzkum mocnosti tělesa mokřadu bylo na východním okraji mokřadu vyhloubeno dalších 5 ručních sond. Průměr vrtné hlavice byl 70 mm a konečná hloubka byla dána hloubkou báze (dna) mokřadního tělesa. U všech sond byl proveden geologický popis vrtného jádra. Umístění sond je graficky znázorněno na **Obr. č. 2-8**. Geologický popis sond včetně údaje o jejich výstroji a geodetické zaměření všech sond jsou uvedeny v **Příloze 4**.

S ohledem na geologické a hydrogeologické poměry a charakter zemin v mokřadním tělese byly ihned po odvrtání sondy vystrojeny. K tomuto účelu byly v první etapě použity pažnice z PVC o průměru 100 mm s perforací a umístěním otevřeného úseku sondy v rozmezí od 0,1 m pod terénem až do konečné hloubky sondy, maximálně však 0,9 m pod terénem.

V druhé etapě prací byly v centrální části mokřadního tělesa vyhloubeny dvě trojice sond (P21, P22, P23 a P26, P27, P28) do hloubek 1,5 m, 1,0 m, 0,5 m pod terénem a taktéž ihned vystrojeny PVC trubkami o průměru 50 mm. Perforovaný otevřený úsek byl umístěn v různých hloubkových horizontech. Sondy P23 a P26 byly perforovány v hloubce 0,3–0,4 m pod terénem. Sondy P22 a P27 byly perforovány v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem a sondy P21 a P28 v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem.

Pro dokreslení stavby ve východní části mokřadního tělesa, kde kyselá důlní voda opouští mokřad, bylo vyhloubeno ještě 5 sond (P1K, P2K, P3K, P4K, P5K), a to na bázi mokřadu maximálně však do hloubky 1,4 m pod terénem. Tyto sondy byly vyhloubeny opět ruční vrtnou soupravou Eijkelkamp. Průměr vrtné hlavice byl 70 mm, sondy byly vystrojeny PVC pažnicí s perforovaným otevřeným úsekem 0,1–0,5 m od konce sond. Přesné hloubky sond a údaje o perforaci jsou uvedeny v **Příloze 5**.

---

### 3.1.3 Geochemický a bakteriologický průzkum zemin

V rámci geochemického průzkumu bylo ruční vrtnou soupravou Eijkelkamp vyhloubeno 9 mělkých vpichů do dvou různých hloubkových úrovní (0,0–0,2 m a 0,2–0,5 m). Při odběru vzorků byl proveden hrubý popis místa odběru a vzorků zemin. Po převozu terénního vzorku do laboratoře firmy AQUATEST a.s. byl proveden podrobnější geologický popis vzorků a pořízena jejich fotodokumentace. V laboratořích Masarykovy university byla provedena silikátová analýza a analýza přítomnosti živých kultur síru oxidujících bakterií a sulfát redukujících bakterií (SRB).

Při hloubení piezometrických sond P21, P22, P23 a P26, P27, P28 byly taktéž odebrány vzorky na silikátové analýzy a bakteriologický rozbor na přítomnost živých kultur SRB.

### 3.1.4 Termometrie

Termometrie je geofyzikální metoda, která slouží k získání informací o režimu proudění podzemních vod [80]. V případě průzkumu přírodního mokřadu tato metoda sloužila ke zmapování průsaku vod z podzemí na povrch mokřadu a k určení drenážních cest v mokřadu.

Termometrie byly prováděna jednorázově na začátku března 2010 v dopoledních hodinách, kdy noční a dopolední teploty vzduchu byly nižší než  $-8^{\circ}\text{C}$  (z důvodů největšího rozdílu teplot vody a okolí). Měření teploty vody v místě výronu bylo prováděno sondou WTW-Multi (Německo).

### 3.1.5 Hydraulické zkoušky

Krátkodobé hydrodynamické čerpací a stoupací zkoušky [81] byly provedeny v sondách HM1, HM2. Pro zkoušky bylo použito čerpadlo GIGANT o vydatnosti 0,1 L/s. Nejprve byla provedena čerpací zkouška a následně stoupací zkouška. Na začátku čerpací zkoušky byla hladina podzemní vody v sondě odečítána v intervalu 10 sekund. Pohyb hladiny podzemní vody během stoupací zkoušky byl měřen obdobně pouze s tím rozdílem, že od desáté minuty byl interval odečtu hladiny zvýšen na jednu minutu. Měření hladiny podzemní vody bylo ukončeno po 35 minutách.

Výsledky čerpacích a stoupacích zkoušek byly zpracovány metodou neustáleného proudění na základě Dupuitových rovnic pro homogenní izotropní kolektor – metodou Theis-Jacob. Čerpací zkouška byla vyhodnocena metodou přímkové aproximace podle Jacoba, stoupací zkouška přímkovou metodou Theise [82], [83], [84].

Za účelem zjištění případné zonality hydraulické vodivosti tělesa přírodního mokřadu byly v rámci 2. etapy prací provedeny hydraulické zkoušky v různých hloubkách sond P21, P22, P23. Vzhledem k velmi malému objemu podzemní vody (max. 3 litry) ve všech sondách byla metodika provádění hydraulických zkoušek mírně upravena oproti první etapě. Podzemní voda ze sond nebyla čerpána, protože by vlivem rychlého pohybu podzemní vody při čerpání došlo ke kolmataci a ucpání perforované části sondy velmi jemným sedimentem

---

z tělesa mokřadu. Veškerá podzemní voda byla proto ze sondy jednorázově odebrána pomocí teflonového vzorkovače se spodním nátokem. Po té byl ihned do sondy instalován dataloger, který byl nastaven tak, aby zaznamenával pohyb hladiny podzemní vody s přesností na 1 mm v sekundových intervalech po dobu 2 dnů. Správné vyhodnocení slug testu vyžadovalo měření úrovně hladiny vody v sondě v pravidelných intervalech. Měření byla odečítána datalogerem Solinst Levellogger každou minutu. Vyhodnocení slug testů bylo provedeno metodou Hvorsleva [85], [86]. Hydraulická vodivost v sondách P21, P22, P23 byla vyhodnocena metodou Theis-Jacob.

### 3.1.6 Hydrochemický monitoring přírodního mokřadu

Metodika odběrů vzorků vody je pro přírodní i pilotní mokřad podobná a vychází z interních předpisů SOP firmy AQUATEST a.s., je upřesněna na konkrétní lokalitu a musí vyhovovat platným legislativním předpisům – ČSN EN 25 667-1: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Pokyny pro návrh odběrů vzorků (ISO 5667-1:1980), ČSN EN 25 667-2: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků (ISO 5667-2:1991), ČSN EN ISO 5667-3: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi, ČSN ISO 5667-10: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod, ČSN ISO 5667-11: Jakost vod – Odběry vzorků – Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod. V průběhu odběrů vzorků vod byla vedena povinná prvotní dokumentace, která je uložena v archívu společnosti AQUATEST a.s.

Odběr vzorků podzemní vody z přírodního mokřadu byl proveden ve většině případů ve statickém stavu pomocí teflonového vzorkovače se spodním nátokem. Před vlastním odběrem byla zjištěna hladina podzemní vody v sondě a následně byly v sondě změřeny fyzikálně-chemické parametry podzemní vody (pH, vodivost, teplota, Eh, saturace vody kyslíkem). Tento způsob vzorkování byl zvolen poté, co bylo zjištěno, že během čerpání podzemní vody ze sondy dochází ke kolmataci a „ucpávání“ perforace sondy vlivem rychlého proudění podzemní vody. Jednotlivé horizonty mokřadu mají nízké vydatnosti a tak docházelo při nepoměrně vyšších průtocích k přečerpávání vody i z jiných hloubkových horizontů. Při statických odběrech byly velmi málo porušeny přirozené rovnovážné podmínky jednotlivých vrstev mokřadu.

Na začátku 1. etapy byly sondy HM1, HM2, HM3, HM4 vzorkovány odběrem vody v dynamickém stavu. K tomuto účelu bylo použito čerpadlo GIGANT firmy Eijkelkamp s nízkým průtokem. Při čerpání vody ze sondy docházelo k jejímu zanášení. Z tohoto důvodu byly dynamické odběry nahrazeny odběry statickými, kde poškozování a zanášení sond bylo výrazně nižší. Před každým odběrem byla zjištěna hladina podzemní vody v sondě a následně byly v sondě změřeny fyzikálně-chemické parametry podzemní vody (pH, vodivost, teplota, Eh, saturace vody kyslíkem), viz **Obr. č. 3-1**.



**Obr. č. 3-1: Měření fyzikálně-chemických parametrů in situ**

Vzorkování povrchové, průsakové a drenážní vody bylo provedeno podle interních předpisů SOP firmy AQUATEST a.s. Odběry těchto vzorků vod byly prováděny z proudnice nebo potrubí přímo do předem připravených vzorkovnic. V rámci odběrů povrchových vod byly také in situ měřeny fyzikálně-chemické parametry povrchové vody (pH, vodivost, teplota, Eh, saturace vody kyslíkem). Měření bylo realizováno metrologicky confirmovaným, kombinovaným analyzátozem WTW (Německo) Multi 350i/SET. Hladina podzemní vody byla měřena cejchovaným elektrickým hladinoměrem Solinst-Water level meter, model 101. U některých vzorků bylo provedeno in situ měření  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  přístrojem Merck-RQ flex plus, který stanoví iontové formy železa a manganu na principu reflektometrie metodou remisní fotometrie.

Odběr všech vzorků byl proveden do předem připravených vzorkovnic tak, aby byl vzorek co nejméně poškozen rušivými vlivy (ztráta těkavého  $\text{CO}_2$ , sEhce na stěny nevhodné vzorkovnice, znehodnocení vzorku vlivem vysoké teploty atd.). V případě, že byla nutná fixace vzorků (kovy,  $\text{H}_2\text{S}$ ), byla provedena těsně po odběru přímo na lokalitě. Vzorky byly analyticky zpracovány v co nejkratším čase. V **Tab. č. 3-1** jsou uvedeny laboratorní metody stanovení jednotlivých sledovaných ukazatelů. Laboratorní metody analýz jsou akreditovány ČIA nebo mají osvědčení ASLAB.

V rámci geochemického monitoringu byly všechny odebrané vzorky vod analyzovány na CHSK (Hach analyzátor ČSN ISO 15705). Sírany, chloridy, fluoridy, dusitany, dusičnany byly analyzovány metodou ČSN EN ISO 10304-1, hydrogenuhličitaný metodou ČSN EN ISO 9963-1, fosforečnany metodou ČSN EN ISO 6878, amoniak byl analyzován na analyzátoru Spektroquant MERCK a celkový organický uhlík TOC byl analyzován metodou ČSN EN 1484. Vzorky na stanovení celkových kovů – železa, manganu, draslíku, sodíku, vápníku a hořčíku byly fixovány kyselinou dusičnou a analyzovány na spektrometru ICP. Sulfan ( $\text{H}_2\text{S}$ ) byl měřen fotometricky přístrojem Merck-RQ flex.

**Tab. č. 3-1: Metody laboratorních rozborů pro jednotlivá stanovení**

<b>Parametr</b>	<b>Metoda (zařízení)</b>
<b>kovy</b>	OES-ICP, atomová spektrometrie (řa Perkin Elmer, Varian), AMA 254
<b>ÚCHR</b>	OES-ICP (Perkin Elmer Optima 3000 XL) elektroanalytické metody UV - VIS spektrofotometrie (Merck, Hach) titrační metody, iontová chromatografie DIONEX DX 120, flow-injection (ALLIANCE INTEGRAL)
<b>CHSK<sub>Mn</sub></b>	Kubelova metoda
<b>TOC, DOC</b>	IR detekce získaného CO <sub>2</sub> analyzátozem TOC - Shimadzu
<b>H<sub>2</sub>S</b>	fotometricky pomocí setu Merck

Vzorky zemin pro stanovení přítomnosti sulfát redukujících bakterií byly analyzovány standardní metodou ASTM D4412–84. Vzorky zemin byly uloženy do průhledných uzavíratelných zkumavek, do kterých byl nadávkován Staskey's roztok. Zkumavky byly zatěsněny tekutým parafinem a vloženy do inkubátoru s nastavenou teplotou 20 °C a ponechány v něm po dobu 21 dní. Přítomnost SRB byla indikována v případě, že se ve zkumavce vytvořil černý povlak – sediment tvořený sulfidy.

### **3.2 Geochemické modelování**

Jelikož jednotlivé geochemické procesy není možné popsat jednoduše na základě chemických analýz, bylo nutné přistoupit k sofistikovanějšímu nástroji pro popis geochemických procesů – geochemickému modelování důlních vod v mokřadu a pilotním systému. K těmto účelům bylo použito matematického modelovacího softwaru – Geochemist's Workbench (Rockware, Inc., Golden, CO, USA) (C. M. Bethke and Aqueous Solutions LLC, 1983–2010).



---

## 4. Přehled výsledků a jejich diskuse

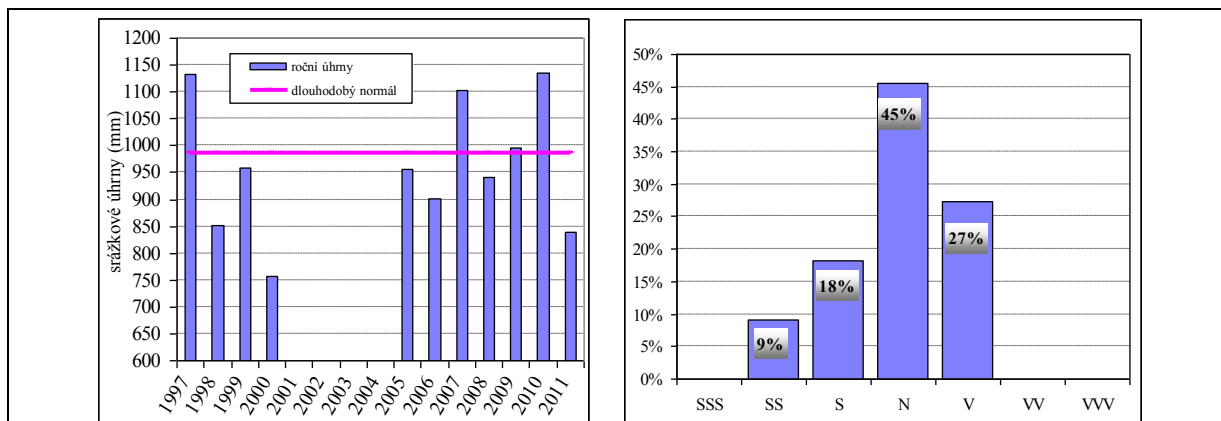
### 4.1 Atmosférické srážky

Zájmovou oblast zlatohorského rudního revíru lze charakterizovat jako chladnou s průměrnou roční teplotou mezi 7–8 °C. Průměrná teplota v červenci se pohybuje okolo +15 °C a naopak v lednu okolo –3 °C. Podnebí srážkově odpovídá vlhkým oblastem typickým pro podhorské a horské oblasti. Léto v zájmové oblasti je krátké, vlhké a mírně chladné [87]. Z *Tab. č. 4-1* je patrné, že podnebí ve zlatohorské oblasti je od r. 1931 poměrně stálé, bez výrazných změn průměrných ročních teplot a ročního úhrnu srážek. Průměrné roční množství atmosférických srážek v oblasti zlatohorského revíru (986 mm) značně převyšuje celorepublikový roční srážkový průměr (770 mm) [88]. Z dlouhodobého měření vyplývá, že nejvyšší měsíční srážkové úhrny jsou pozorovány v červnu až červenci (138 mm) a naopak nejnižší srážkové úhrny v lednu až únoru (50 mm). Sněhová pokrývka přetrvává v oblasti Zlatých Hor poměrně dlouhou dobu (100–120 dnů).

*Tab. č. 4-1: Porovnání charakteristik podnebí z období 1931–1960 a 1961–2000 ze stanice Zlaté Hory*

Parametr	Období	
	1931 – 1960 (zdroj [88])	1961 – 2000 (zdroj [89])
průměrná roční teplota (°C)	7,0 – 8,0	7,0 – 8,0
roční úhrn srážek (mm)	986	800 – 1000
počet dní se sněhovou pokrývkou	neuvedeno	80 – 100

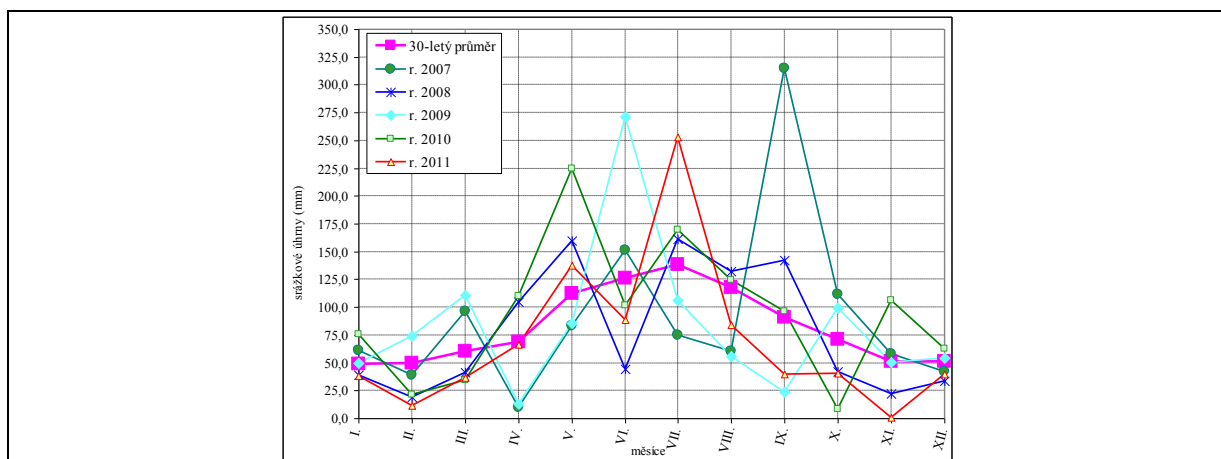
Hodnoty srážkových úhrnů byly převzaty ze srážkoměrné stanice ČHMÚ Zlaté Hory, dlouhodobý normál [88] odpovídá období 1931–1960. Ze srážkově hodnoceného období 11 let (1997–2000 a 2005–2011) byly tři roky dle klasifikace Réthyho [90]. Réthyho hodnoceny jako vlhké (1997, 2007, 2010), 5 let hodnoceno jako srážkově normální, dva roky (1998, 2011) hodnoceny jako suché a jeden rok jako velmi suchý (rok 2000), viz *Obr. č. 4-1*. Průměrný roční úhrn srážek za toto období činí 973 mm. Nejvyšší roční srážkový úhrn (1 135,2 mm) byl zjištěn v roce 2010 a činil 115 % dlouhodobého normálu, naopak nejmenší roční srážkový úhrn byl zjištěn v roce 2000 (756,5 mm) a činil pouze 76,7 % dlouhodobého normálu. Četnost srážek odpovídá normálnímu statistickému rozložení. Z hlediska hodnocení chodu srážek je možné období 1997–2000 a 2005–2011 hodnotit jako srážkově normální až vlhké.



**Obr. č. 4-1: Roční srážkové úhrny za léta 1997–2000 a 2005–2011**

*V grafu vlevo - porovnání s dlouhodobým srážkovým normálem, v grafu vpravo - procentuální zastoupení roků charakterizovaných jako velmi suchý (SS), suchý (S), normální (N) a vlhký (V).*

Měsíční úhrny srážek v letech 2007–2011 (viz **Příloha 6**), kdy probíhal monitoring vod ve zlatohorském rudním revíru, spolu s dlouhodobým srážkovým normálem jsou graficky znázorněny na **Obr. č. 4-2**. Nejvyšší úhrny srážek byly v období 2007–2011 zaznamenány ve vegetačním období od května až do září. Nejvyšší roční srážkové maximum v letech 2007–2011 bylo zjištěno v září 2007 (315 mm). Z dlouhodobého pohledu jsou v zájmové oblasti jako nejsušší měsíce hodnoceny leden až únor, kdy spadne méně jak 100 mm srážek. Nicméně v období monitoringu (2007–2011) byl zjištěn nejnižší srážkový úhrn v listopadu 2011 (1,6 mm).



**Obr. č. 4-2: Měsíční srážkové úhrny (2007–2011) v porovnání s dlouhodobým průměrem**

Souhrnně lze konstatovat, že ve sledovaných obdobích 1997–2000 a 2005–2011 nebylo zjištěno výrazně dlouhé období sucha. Podle klasifikace [90] je možné období 1997–2000 hodnotit jako normální až suché. Období 2005–2006 i 2008–2009 je možné hodnotit jako srážkově normální. Roky 2007 a 2011 je možné hodnotit jako vlhké a poslední rok monitoringu (2011) jako suchý rok.

---

## 4.2 Geologický a hydrogeologický průzkum přírodního mokřadu

Přírodní mokřad situovaný v nadmořské výšce 505 m n.m. vznikl přírodními procesy, a to kombinací příznivých antropogenních, klimatických, geologických a hydrogeologických podmínek v prostoru mezi patou odkaliště 03 a místní komunikací v areálu těžebního závodu Zlaté Hory. Celoročním zdrojem vody v mokřadu jsou samovolné výrony vod u jihovýchodní paty odkaliště. Přesná geneze vod, které přitékají do přírodního mokřadu, nebyla před zahájením průzkumných prací známa. Z botanického pohledu je možné konstatovat, že přírodní mokřad má poměrně kvalitní porosty. Vlastní mokřad (viz **Obr. č. 4-3**) je tvořen porostem složeným z rákosu obecného, orobince širokolistého, sítiny rozkladité, přesličky bahenní a skřípiny lesní.



**Obr. č. 4-3: Přírodní mokřad – pohled od odkaliště ve směru proudění vody [5]**

### 4.2.1 Geologické poměry přírodního mokřadu

Před zahájením 1. etapy průzkumných prací byla provedena rekognoskace lokality přírodního mokřadu ve Zlatých Horách, v rámci které bylo provedeno in situ měření fyzikálně-chemických parametrů v povrchové zóně mokřadu. Měření byla realizována na šesti místech – první bod představoval vstup vod do mokřadu (P4) a dalších pět bodů bylo rozmístěno v tělese mokřadu (ZH-M1, ZH-M2, ZH-M3, ZH-M4, ZH-M5). Situace uvedených bodů měření je patrna na **Obr. č. 2-8**. Oblast těsně pod patou odkaliště, tedy místo nátoky vod do mokřadu, monitoruje bod P4, což je ve skutečnosti starý zatamponovaný inklinometr, kde vertikálně podél pažnice vrtu vyvěrá voda na povrch.

Výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů (**Tab. č. 4-2**) ukázaly, že přírodní mokřad pod patou odkaliště je vhodným místem pro studium přírodních jevů vedoucích k dekontaminaci důlních vod. V tůňkách v tělese mokřadu byly zjištěny výrazně redukční anoxické podmínky, které jsou jedním z předpokladů pro reduktivní odstraňování hlavních kontaminantů z důlních vod. Dalším průvodním znakem probíhajících geochemických procesů vedoucích k čištění důlních vod byl mírný nárůst hodnot pH a pokles vodivosti vody v mokřadu.

**Tab. č. 4-2: Výsledky měření fyzikálně-chemických parametrů na povrchu mokřadu**

místo	Eh (mV)	pH	vodivost (μS/cm)
P4	+ 356	5,70	1540
ZH-M1	+ 216	5,97	1220
ZH-M2	+ 76	6,42	580
ZH-M3	+ 177	6,54	820
ZH-M3 sediment	- 193		
ZH-M4	+ 56	6,50	622
ZH-M5	+ 221	6,50	873

Na základě in situ měření fyzikálně-chemických parametrů byly následně v tělese mokřadu vyhloubeny 4 mělké sondy (HM1, HM2, HM3, HM4), viz **Obr. č. 4-4** a **Obr. č. 2-8**.



**Obr. č. 4-4: Sonda HM2 s výstrojí z PVC; vlevo - materiál z tělesa mokřadu**

Do střední části mokřadu byly vyhloubeny dvě sondy HM1 a HM2, do oblasti odtoku vody z mokřadu byly vyhloubeny rovněž dvě sondy HM3, HM4. Konečné hloubky sond se odvíjely od hloubky báze mokřadního tělesa, maximálně však 0,9 m pod terénem. Sondy HM1, HM2, HM3 nezastihly bázi tělesa mokřadu, která byla ve větší hloubce než 0,9 m pod terénem. V okolí sondy HM4 se již snižuje mocnost tělesa mokřadu. Z hloubkového profilu této sondy vyplynulo, že mocnost mokřadního tělesa byla pouze 0,5 m pod terénem, a proto byla sonda HM4 ukončena v hloubce 0,6 m pod terénem v rozvětralém skalním podloží. Všechny čtyři sondy byly vystrojeny pažnicemi z PVC o průměru 100 mm, perforovaný úsek pažnice začínal v hloubce 0,1 m pod terénem, viz **Tab. č. 4-3**. Při hloubení mělkých sond se ukázalo, že písčitojilovitý materiál tělesa mokřadu je kašovitě konzistence, což vedlo ke svírání vrtného nářadí a následně i výstroje z PVC. Z tohoto důvodu nebylo možné perforovanou výstroj sondy obsypat kačírkem a tak vytvořit štěrkový filtr sondy. Z důvodu absence obsypu byly sondy mnohem náchylnější na ucpání a kolmataci jemným jílovitým materiálem z tělesa mokřadu. Na konci monitoringu po 5 letech byly všechny čtyři sondy téměř celé zaplněné jemným materiálem z mokřadu s konečnou hloubkou 0,2 m pod terénem.

**Tab. č. 4-3: Sondy HM1, HM2, HM3, HM4**

sonda	konečná hloubka sondy (m) od terénu	naražená hladina vody (m) od terénu	rozmezí perforace sondy (m)
HM1	0,9	0,0	0,1 – 0,9
HM2	0,9	0,0	0,1 – 0,9
HM3	0,9	0,0	0,1 – 0,9
HM4	0,6	0,0	0,1 – 0,5

Termometrickým screeningem byly v zimním období upřesněny informace ohledně směru a pohybu vod mokřadem. Bylo zjištěno, že voda do mokřadu přitéká na pěti různých místech, které byly označeny jako průsaky St1–St5, viz **Obr. č. 2-8**, což nebylo možné zjistit ve vegetačním období, kdy celý mokřad zarostl bujnou vegetací. V zimním období teplá voda vyvěrající z podzemí vstupuje do mokřadu s průměrnou teplotou okolo +10 °C a následně v době mrazů na povrchu mokřadu zmrzne. Termometrické mapování průsaků je podrobněji popsáno v **kapitole 4.2.2**.

Po první etapě prací a monitoringu povrchové vrstvy mokřadu sondami HM1 až HM4 vyvstala potřeba získat informace o hlubších vrstvách mokřadu a geochemických procesech uvnitř tělesa mokřadu. Po termometrickém vymapování a vytyčení nejdelšího průsaku St2 byly do jeho linie vyhloubeny dvě trojice mělkých tenkých sond – piezometrů (P21, P22, P23) a (P26, P27, P28), viz **Obr. č. 2-8**. Každá z trojice sond byla vyhloubena do různé hloubky tak, aby mohly být monitorovány různé hloubkové úrovně tělesa mokřadu. Piezometry P21 a P28 byly vyhloubeny až na bázi mokřadního tělesa v hloubce 1,4 m a je tvořena písčítým jílem. V **Tab. č. 4-4** jsou přehledně uvedeny základní údaje ohledně technického provedení dvou trojic piezometrů. Primární dokumentace včetně geologického popisu, hloubkového profilu a technického provedení sond je součástí **Přílohy 4** a **Přílohy 5**.

**Tab. č. 4-4: Mělké piezometry P21, P22, P23, P26, P27, P28**

sonda	konečná hloubka sondy (m) od terénu	naražená hladina vody (m) od terénu	naražená hladina vody (m n.m.)	rozmezí perforace sondy (m)
P21	1,50	0,21	505,30	1,1 – 1,4
P22	0,88	0,50	504,99	0,5 – 0,8
P23	0,50	-0,10 *	505,56	0,2 – 0,4
P26	0,50	0,13	504,44	0,2 – 0,4
P27	0,80	0,08	504,52	0,5 – 0,8
P28	1,50	0,08	504,54	1,1 – 1,4

Vysvětlivky: \* - napjatá hladina vody vystoupala nad úroveň terénu

Pro přesnější informaci o mocnosti tělesa mokřadu v okrajových oblastech mokřadu a v místech odtoku vody z mokřadu bylo vyhloubeno dalších 5 mělkých ručních sond (P1K–P5K), viz **Obr. č. 2-8**. Technické parametry sond uvádí **Příloha 5**. Sonda P3K byla vyhloubena jako referenční mimo mokřad do písčité hlíny s valouny fylitů. Tato sonda (P3K) nezastihla celoročně hladinu podzemní vody, a to ani v hloubce 1,22 m pod terénem.

Tab. č. 4-5: Mělké piezometry P1K, P2K, P3K, P4K, P5K na odtoku vody z mokřadu

sonda	konečná hloubka sondy (m) od terénu	naražená hladina vody (m) od terénu	naražená hladina vody (m n.m.)	rozsahí perforace sondy (m)
P1K	1,10	0,7	503,07	0,6 – 1,1
P2K	1,22	1,1	502,67	0,7 – 1,2
P3K	1,22	suchá		0,7 – 1,2
P4K	1,34	1,21	502,60	0,8 – 1,3
P5K	1,14	1,04	502,54	0,6 – 1,1

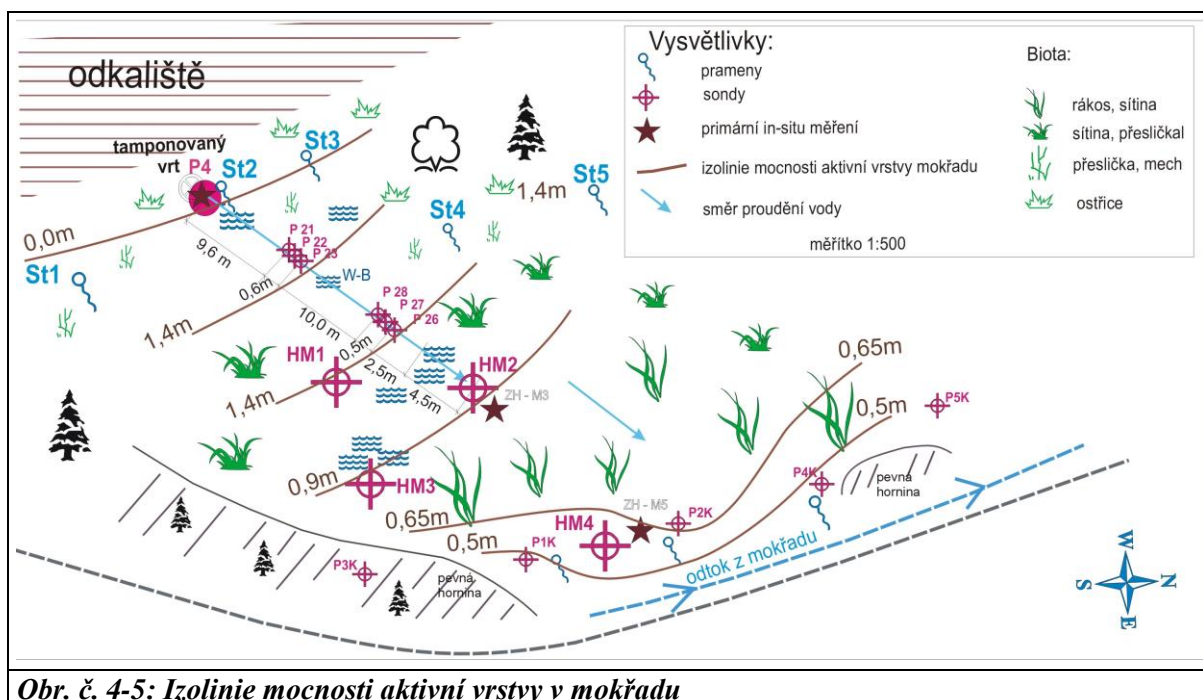
Prostudováním archivních vrtů, které byly realizovány na lokalitě ještě před stavbou odkaliště (pod nímž se nachází i přírodní mokřad), bylo zjištěno, že původní svážný terén pod tělesem mokřadu je tvořen poměrně mocnou vrstvou svahovin [91]. Archivní vrt HP 224 (514,16 m n. m.) umístěný jihozápadně od mokřadu zastihl do hloubky 2,0 m hlinito-kamenitou navážku a dále pak do 12,8 m hlínu s úlomky břidlice a poté silně zvětralou břidlici fylitickou. Hladina podzemní vody v tomto archivním vrtu byla ustálena v hloubce 7,6 m pod terénem. Další archivní vrt HP 223 (503,44 m n. m.), který se nacházel severovýchodně od mokřadu těsně pod stávající komunikací, zastihl do hloubky 3,6 m kamenito-hlinitou navážku a dále pak do 6,0 m hlínu slabě písčitou. Hladina podzemní vody se v tomto vrtu HP 223 ustálila v hloubce 1,9 m pod terénem.

Z výsledků terénních prací a s ohledem na archivní prameny byla získána reálná představa o geologické stavbě přírodního mokřadu. Z interpretace archivních map je možné konstatovat, že přírodní mokřad se vytvořil přirozenými sedimentárními procesy v terénní depresi. V prostoru mezi patou odkaliště a násypem silnice vznikl prostor, kam se postupně akumuloval velmi jemně rozemletý rmut z odkaliště. Rmut byl do terénní deprese splavován průsaky z odkaliště a přivalovými dešti, případně byl unášen větrem. Intenzivní transport jemného prachového materiálu probíhal cca 15 let, protože provoz odkaliště byl zahájen v r. 1978 a ukončen jeho rekultivací v r. 1993. Z archivních materiálů vyplývá, že v odkališti jsou jednotlivé vrstvy ukládány cca v 1% spádu. Určitou paralelu lze předpokládat i při ukládání velmi jemného materiálu v terénní depresi pod patou odkaliště. Z makroskopického popisu vytěženého materiálu v rámci hloubení mělkých ručních sond je možno konstatovat, že aktivní část přírodního mokřadu, kde dochází k odstraňování Fe, Mn a síranů z vody, pravděpodobně vznikla postupnou dlouhodobou cyklickou sedimentací jemného materiálu z provozovaného odkaliště. Aktivní vrstva mokřadu je tvořena laminárně uloženými vrstvami jemnozrnnějších (aleurických) písků a prachovitých (jílovitých) sedimentů, které se cyklicky střídají. Jednotlivé sedimentární vrstvy mají různou mocnost a propustnost. Zvodnělé písčito-jílovité polohy aktivní vrstvy mokřadu spolu komunikují jen velmi omezeně, jelikož jsou od sebe odděleny vrstvou nepropustných jílu. Svrchní vrstvy mokřadu obsahují kořeny bylin a křovin, tedy poměrně značné množství organické hmoty, která je pak využívána pro přírodní procesy dekontaminace vod. Podloží mokřadu je tvořeno vrstvou hnědé písčité hlíny s příměsí neopracovaných úlomků fylitů a kvarcitů. V této vrstvě také byly ukončeny ruční sondy. Větší hloubky nebylo možné tímto druhem vrtání dosáhnout, pro klasickou mobilní vrtnou techniku je mokřad nepřístupný.

Mocnost aktivní vrstvy mokřadu kolísá v závislosti na morfologii podloží mokřadu. Těsně pod patou odkaliště se mocnost aktivní vrstvy pohybuje v prvních desítkách centimetrů. V oblasti první a druhé trojice piezometrů je mocnost jílových vrstev nejvyšší (1,4 m). Směrem na SV se mocnost jílu snižuje, v oblasti sondy HM2 je 0,9 m a na odtoku vody z mokřadu do drenážní rýhy podél silnice je mocnost jílu nižší než 0,5 m, viz

**Obr. č. 4-5.** V oblasti sondy P1K na východním okraji mokřadu je mocnost jílu ještě nižší a odpovídá pouze 0,3 m.

Po rekultivaci odkaliště, dříve než byly jeho svahy zatravněny, docházelo v době dešťů ke splavování jemného jílového materiálu z těsnicí rekultivační vrstvy odkaliště na povrch budoucího mokřadu. Tento jílový těsnicí materiál v současné době tvoří svrchní vrstvu mokřadu, která následně zarostla mokřadními rostlinami.



**Obr. č. 4-5:** Izolinie mocnosti aktivní vrstvy v mokřadu

#### 4.2.2 Hydrogeologické poměry přírodního mokřadu

Hlavní drenážní bází zájmové oblasti pod odkalištěm je Zlatý potok (dříve Prudník). Lokálně je celý mokřad odvodňován drenážní rýhou/příkopem vyhloubenou podél místní komunikace, která ústí do bezejmenného potoka. Potok je tvořen průsakovou a drenážní vodou z odkaliště 03 a pro potřeby průzkumu byl označen jako P3C, viz **Obr. č. 2-8**. Tento průsak je stejně jako řada ostatních finálně zaústěn do retenční nádrže, ze které jsou vody čerpány na čističku důlních vod.

Na základě výsledků z první etapy průzkumu geochemických procesů v přírodním mokřadu vyplynula potřeba provést podrobný hydrogeologický průzkum mokřadu a získat podrobné informace ohledně pohybu vod mokřadem. Druhá etapa prací byla zahájena termometrií v zimním období. Termometrií (viz **Obr. č. 4-6**) bylo celkově zjištěno pět průsaků (pramenů) St1–St5 v blízkosti paty odkaliště (viz **Obr. č. 2-8**), kterými přitéká důlní voda do mokřadu. Na základě in situ měření fyzikálně-chemických parametrů a odběrů vzorků pro úplnou chemickou analýzu (ÚCHR) byly zjištěny a následně popsány rozdíly chemismu všech pěti průsaků St1–St5, které jsou dále uvedeny v **kapitole 4.3**.

Na základě termometrie byly vytyčeny i preferenční cesty pohybu vod mokřadem. V zimním období, kdy teploty vzduchu klesly pod bod mrazu ( $-8\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), byla výrazně teplejší

voda (+10°C) vyvěrající na povrch mokřadu velmi dobře patrná, a proto bylo možné poměrně snadno detekovat preferenční cesty pohybu důlních vod mokřadem. Vyvěrající voda se z místa vývěru pohybovala k SV směrem k silnici, postupně chladla a po cca 3 m od vývěru na povrchu mokřadu mrzla.



**Obr. č. 4-6: Vytyčení průsaků v přírodním mokřadu**  
**Průsak St2 je vyznačen čtyřmi tyčemi vlevo, průsak St3 je vyznačen dvěma tyčemi nahoře uprostřed a jedna tyč vpravo nahoře vyznačuje průsak St4**

Za účelem zjištění hydraulických parametrů tělesa mokřadu byly již v 1. etapě prací na sondách HM1, HM2 provedeny čerpací a následně stoupací hydrodynamické zkoušky. Sondy HM1, HM2, které byly vybrány pro zjištění hydraulické vodivosti materiálu v přírodním mokřadu, byly již zaneseny do hloubky cca 0,2 m pod terénem velmi jemným sedimentem z mokřadu. Proto změřené údaje odpovídají pouze horizontu 0,1–0,2 m pod terénem. Hydraulická vodivost byla stanovena na základě výsledků stoupacích zkoušek (**Tab. č. 4-6**), které byly zpracovány metodou neustáleného proudění na základě Dupuitových rovnic pro homogenní izotropní kolektor – metodou Theis-Jacob. Stoupací zkoušky byly vyhodnoceny metodou přímkové aproximace podle Theise. S ohledem na nízkou mocnost vodního sloupce byly hydraulické parametry vypočteny pouze ze stoupací zkoušky. S ohledem na příliš velkou chybu měření nebyly výsledky čerpacích zkoušek použity.

V rámci hydrogeologického průzkumu v 2. etapě prací byly sledovány i hydraulické parametry hlubších vrstev mokřadu a to v sondách P23, P22, P21. Měřením byla sledována případná zonalita hydraulické vodivosti tělesa přírodního mokřadu. Hydraulické zkoušky byly provedeny pro hloubky 0,2–0,4 m (sonda P23), 0,5–0,8 m (sonda P22) a 1,1–1,4 m (sonda P21), viz **Tab. č. 4-6**. Vzhledem k velmi malému objemu podzemní vody (max. 3 litry) v sondách byly pro stanovení hydraulických parametrů použity slug testy. Vstupní parametry měřených sond jsou uvedeny v **Tab. č. 4-6**.



**Tab. č. 4-6: Parametry sond P21, P22, P23 při slug testech**

vrt	kóta OB (m n. m.)	výška OB (m)	hloubka (m)	hladina (m)	zkouška	hladina (m)	kóta hladiny (m n. m.)
P21	506,19	0,68	1,1 – 1,4	0,00	začátek	0,58	505,61
					konec	0,69	505,50
P22	506,08	0,59	0,5 – 0,8	0,06	začátek	0,48	505,60
					konec	0,49	505,59
P23	505,95	0,49	0,2 – 0,4	0,06	začátek	0,39	505,56
					konec	0,40	505,55

Způsob vyhodnocení slug testů je uveden v **kapitole 3.1.5**. Zjištěné koeficienty filtrace uvádí **Tab. č. 4-7**, ze které je patrné, že nejsvrchnější vrstvy mokřadu mají nejvyšší propustnosti. V přípovrchové vrstvě v hloubce 0,1–0,2 m se koeficient filtrace pohybuje v rozmezí  $1,8\text{--}2,5 \times 10^{-5}$  m/s. S přibývajícím hloubkou v tělese mokřadu dochází díky gravitačním silám a kompakci materiálu k poklesu propustnosti. Nejmenší propustnosti pak vykazují vrstvy při bázi mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m, kde byl zjištěn koeficient filtrace  $1,38 \times 10^{-7}$  m/s, viz **Příloha 7**. Propustnost je možné hodnotit od mírně propustných vrstev při povrchu mokřadu až po slabě propustné vrstvy při bázi mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m.

**Tab. č. 4-7: Výsledky hydraulických zkoušek**

sonda	typ zkoušky	hloubková úroveň	hladina vody od terénu (m)	koeficient filtrace (m/s)	propustnost (zdroj [84])
P23	slug test	0,2 – 0,4	0,06	nehodnocen	nehodnocen
HM 1	stoupací	0,1 – 0,2	0,00	$1,81 \times 10^{-5}$	mírně propustné
HM 2	stoupací	0,1 – 0,2	0,00	$2,50 \times 10^{-5}$	mírně propustné
P22	slug test	0,5 – 0,8	0,06	$3,39 \times 10^{-6}$	dosti slabě propustné
P21	slug test	1,1 – 1,4	0,01	$1,38 \times 10^{-7}$	slabě propustné

Z experimentálně zjištěných koeficientů filtrace, byla dle Darcyho zákona vypočítána průtočná množství podzemní vody (Q) vztahená na průtočný profil  $0,6 \text{ m}^2$  (šířka profilu byla 2,0 m, mocnost 0,3 m). Průtočná množství byla stanovena pro tři hloubky přírodního mokřadu, viz **Tab. č. 4-8**. Měřením bylo zjištěno, že se průtok vody klesá s hloubkou. V přípovrchové vrstvě mokřadu (0,1–0,2 m) bylo zjištěno průtočné množství vody  $0,014 \text{ L/s/m}^2$  (v sondě HM2) a s přibývajícím hloubkou průtočné množství vody klesá až na  $0,0003 \text{ L/s/m}^2$  v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem (v sondě P21). Průtok vody byl ve stejné hloubce (0,1–0,2 m) stanovován i mimo hlavní průsak St2, kde v sondě HM1 bylo stanoveno průtočné množství  $0,0147 \text{ L/s/m}^2$ , což koresponduje s hodnotou průtoku v hlavním průsaku St2.

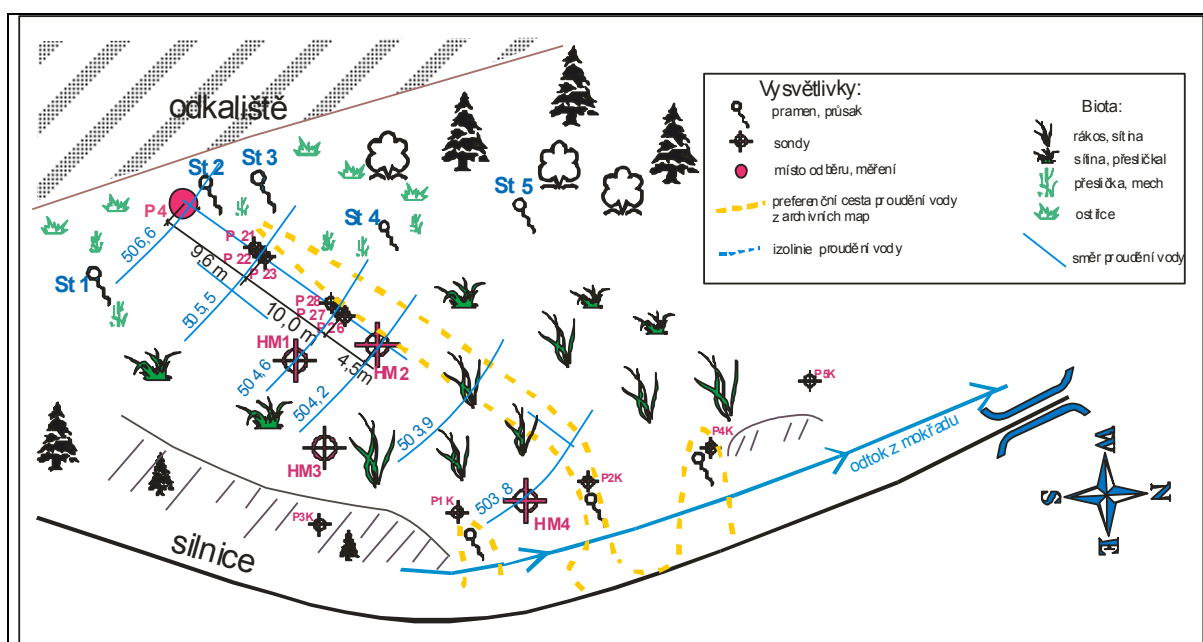
Pro jednotlivé hloubkové horizonty byla stanovena i doba zdržení vody, která byla pro svrchní horizont (0,1–0,2 m) stanovena na přibližně 19 hod/m. S přibývajícím hloubkou doba zdržení vody stoupá až na 38 dní v nejhlubších vrstvách mokřadu (1,1–1,4 m), viz **Tab. č. 4-8**.

Tab. č. 4-8: Průtočná množství různých vrstev mokřadu

sonda	hloubková	koeficient	propustnost	Q	Q	průtočné množství	doba zdržení na 1m
	úroveň	filtrace (m/s)	(zdroj [84])	(m <sup>3</sup> /s)	(L/s)	(L/s/m <sup>2</sup> )	(hod/m)
HM 1	0,1 – 0,3	1,81 x 10 <sup>-5</sup>	mírně propustné	8,84 x 10 <sup>-6</sup>	0,0088	0,0147	18,8
HM 2	0,1 – 0,3	2,50 x 10 <sup>-5</sup>	mírně propustné	8,40 x 10 <sup>-6</sup>	0,0084	0,0140	19,8
P22	0,5 – 0,8	3,39 x 10 <sup>-6</sup>	dostí slabě propustné	4,51 x 10 <sup>-6</sup>	0,0045	0,0075	36,9
P21	1,1 – 1,4	1,38 x 10 <sup>-7</sup>	slabě propustné	1,82 x 10 <sup>-7</sup>	0,00018	0,0003	914,9 (38 dnů)

V první třetině přírodního mokřadu ve vystrojených sondách P21, P22, P23, ležících přibližně 10 m od vstupu vody do mokřadu, byla opakovaně zjištěna mírně napjatá hladina vody. Důvodem tohoto jevu je pravděpodobně vysoký hydraulický gradient vstupní vody, která do mokřadu přitéká z míst s vyšší nadmořskou výškou nad mokřadem. V případě, že by zdrojem vody pro mokřad byly průsaky důlní vody, pak by hydraulický gradient odpovídal 26 m, protože důl je zatopen na kótu 531,6 m n. m. a terén v oblasti sond P21, P22, P23 je v nadmořské výšce 505,5 m n. m.

Zvodnělé písčito-jílovité vrstvy mokřadu tvoří heterogenní, mělký, zavěšený kolektor podzemní vody, který leží v terénní depresi nad hlubším kolektorem svahových uloženin. Směr proudění podzemní vody v mokřadu je od paty odkaliště k SV k hlavní drenážní bázi – Zlatému potoku, viz **Obr. č. 4-7**.



Obr. č. 4-7: Hydroisohypsy a preferenční cesty průtoku důlní vody mokřadem (měřítko 1:500)

#### 4.2.3 Geochemický a bakteriologický průzkum mokřadu

Geochemický monitoring vod z mokřadu byl doplněn bakteriologickým screeningem zemin z hloubky do 0,5 m pod terénem na pěti různých místech. Vzorek označení Si1 byl odebrán mimo těleso mokřadu jako referenční. Další čtyři místa byla vzorkována vždy ve

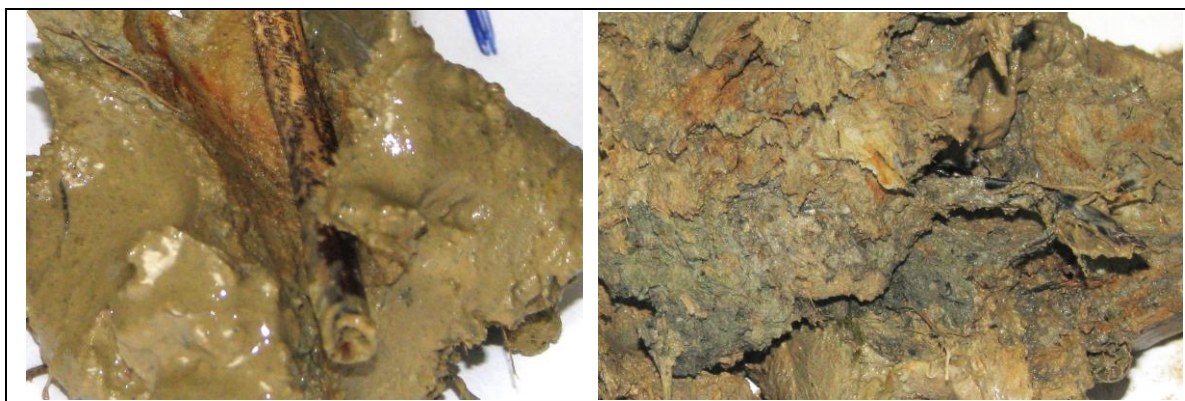
---

dvou hloubkách, celkem tedy 8 vzorků (Si2–Si9), viz **Obr. č. 2-8**. První hloubková úroveň byla 0,0–0,2 m pod terénem, druhá pak 0,2–0,5 m pod terénem. Bakteriologický monitoring všech vzorků zemin byl doplněn také silikátovou analýzou, viz **Příloha 8**.

Výsledky analýz ze vzorků Si ukázaly, že koncentrace železa  $Fe^{2+}$  v zeminách v podélném profilu mírně klesají, v mělké etáži do 0,2 m pod terénem (Si2 a Si4) byl pokles  $Fe^{2+}$  výraznější než v hlubší úrovni 0,2–0,5 m pod terénem (Si3 a Si5). Silikátové analýzy také potvrdily vyšší koncentrace Ca v zeminách z mokřadu než v referenčním vzorku Si1. Pokud zohledníme polohu odběrných míst v mokřadu, byly vyšší koncentrace Ca zjištěny u vzorků odebraných u paty odkaliště, koncentrace Ca klesaly ve směru proudění vody mokřadem. V rámci experimentů byly ze vzorků z mělké etáže (0,0–0,2 m) odděleny zeminy, které byly ve styku s organickou hmotou (kořenovým systémem mokřadních rostlin). V těchto vzorcích byly stanoveny Fe a Mn v zemině. Porovnáme-li výsledky stanovení Fe a Mn v zeminách s organickou hmotou kořenového systému a bez ní, bylo zjištěno, že vyšší koncentrace Fe a Mn v zemině byly stanoveny ve vzorcích s organickou hmotou. Toto zjištění potvrzuje předpoklad, že kyslík potřebný pro oxidaci Fe a Mn v hlubších etážích mokřadu je uvolňován z organické hmoty (kořenového systému rostlin). V místech, kde se vyskytují kořeny rostlin a kde na povrchu kořenů dochází k oxidaci  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ , jsou kovy akumulovány v málo propustném písčitém jílu jako málo mobilní formy  $Fe^{3+}$  a  $Mn^{4+}$ , viz **Obr. č. 4-8**. V místech, kde se nachází okrově šedá jílovitá zemina, pravděpodobně neprobíhá oxidace železa ani manganu. Naopak rezavé oblasti ukazují místa, kde bylo  $Fe^{2+}$  oxidováno na  $Fe^{3+}$ . Tmavě šedé až černé oblasti mohou představovat místa, kde je akumulován mangan.

Dále bylo porovnáním výsledků silikátové analýzy a bakteriologického screeningu zjištěno, že uvnitř mokřadu ve vzorku Si3 v hloubce 0,2–0,5 m byly silikátovou analýzou stanoveny nejvyšší koncentrace síry a v tomto vzorku byla také zjištěna přítomnost sulfát redukujících bakterií (SRB). Tento fakt podporuje předpoklad, že SRB se vyskytují pouze v prostředí, kde jsou vyšší koncentrace síry respektive vyšší koncentrace síranů ve vodě. Zajímavá byla skutečnost, že ve vzorku Si3 v hloubkovém rozmezí 0,2–0,5 m byla určena přítomnost jak SRB, tak i síru oxidujících bakterií spolu s bakteriemi oxidujícími železo. V dalších vzorcích (Si5, Si7, Si9), situovaných blíže paty odkaliště (tedy na vstupu důlních vod do mokřadu), byla z hloubky 0,2–0,5 m pod terénem také potvrzena přítomnost železo a síru oxidujících bakterií.

V rámci hloubení mělkých sond P21–P23 a P26–P28 byl současně proveden odběr vzorků na silikátové analýzy a bakteriologické rozbory ze zemin odvrtných v místě výše uvedených sond v hloubkovém horizontu 0,2–1,4 m. Z výsledků silikátových analýz provedených ze vzorků zemin je možné konstatovat, že s hloubkou přibývá množství  $Fe^{2+}$  a síry vázané na pevnou matici. Tato skutečnost by odpovídala předpokladu, že v mokřadu pomocí geochemických procesů jsou železo a síra fixovány ve formě pyritu, čímž klesá jejich koncentrace ve vodě.



**Obr. č. 4-8: Fotodokumentace vzorků zemin z hloubky 0,0–0,2 m pod terénem**  
**Fotka vlevo zobrazuje oranžové oxohydroxidy železa vznikající podél kořenů mokřadních rostlin. Na fotce vpravo jsou místa akumulace manganu zbarvena černo - šedě.**

Bakteriologický screening potvrdil přítomnost železo oxidujících, síru oxidujících bakterií (viz **Příloha 8**) a sulfát redukujících bakterií (SRB). Z výsledků vyplynulo, že železo oxidující a síru oxidující bakterie jsou ve větší míře přítomny ve svrchním mělkém horizontu (0,0–0,1 m) a naopak SRB se v mělkém svrchním horizontu nevyskytují. Ve středním horizontu mokřadu (0,5–0,8 m) byla analýzami potvrzena přítomnost SRB. Ve spodním horizontu (1,1–1,4 m) byla v sondě P21 zjištěna současně přítomnost železo oxidujících bakterií a SRB. Po směru proudění podzemní vody byly ve stejné hloubce v sondě P28 byly detekovány pouze SRB.

Souhrnně je možné konstatovat, že silikátové analýzy ukázaly největší množství akumulace železa v redukované formě v blízkosti paty odkaliště, které po směru proudění vod mokřadem klesá. S přibývajícím hloubkou roste množství  $\text{Fe}^{2+}$  a síry vázané v zeminách. V tělese mokřadu se nachází větší množství vápníku vázaného v zeminách než mimo mokřad. Největší množství vápníku v zeminách se nachází u paty odkaliště a po směru proudění vod toto množství klesá. Z bakteriologického průzkumu vyplynulo, že v hloubce 0,2–0,5 m převažují železo a síru oxidující bakterie. Největší množství těchto bakterií se vyskytuje v blízkosti paty odkaliště. S přibývajícím hloubkou jsou tyto bakterie nahrazeny sulfát redukujícími bakteriemi (SRB), jejichž výskyt byl potvrzen od hloubky 0,5 m pod terénem. Výsledky geochemického průzkumu ukázaly, že v mokřadu probíhá souběžně poměrně velké množství geochemických a biochemických procesů, jejichž výsledkem je pokles hlavních kontaminantů důlních vod, kterými jsou železo, mangan a sírany. Tyto geochemické procesy je možné popsat na základě úplných geochemických analýz vod z míst, které byly vytyčeny na základě dobré znalosti hydrogeologických a hydraulických poměrů v tělese mokřadu.

### **4.3 Geneze a charakteristika vod vstupujících do mokřadu**

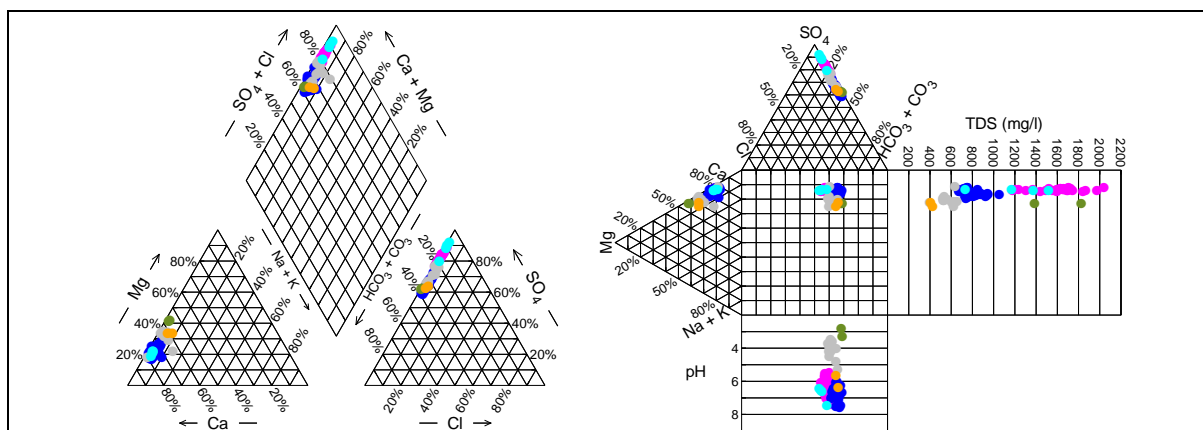
Přírodní mokřad ve Zlatých Horách je napájen vodami, které mají převážně charakter sírano–vápenatých důlních vod typu ( $\text{SO}_4\text{--Ca}$ ). Jejich složení se formovalo po uzavření a zatopení dolů ve Zlatých Horách. Původním důlním vodám před uzavřením dolu se nejvíce podobají vody z oblasti Zlaté Hory – západ a Zlaté Hory – jih odebrané z úpatnice, viz

---

**Obr. č. 2-2** . Důlní vody ze zdrojové oblasti Zlaté Hory – jih jsou výrazně kyselé (pH = 2,8) s relativně vysokou mineralizací (1 500 mg/L). Jak je patrné z **Obr. č. 4-9**, převažujícím aniontem jsou sírany, které tvoří 63 % všech aniontů. Druhým nejzastoupenějším aniontem jsou hydrogenuhličitan, které tvoří 35 % všech aniontů. Druhá zdrojová oblast Zlaté Hory – západ se procentuálním zastoupením hlavních kationtů a aniontů neliší od důlní vody Zlaté Hory – jih. Rozdíl je v celkových koncentracích aniontů a kationtů, které jsou ve vodách Zlaté Hory – západ významně nižší spolu s nižší celkovou mineralizací, která se pohybuje okolo 400 mg/L. Rozdílné jsou i hodnoty pH, které jsou méně kyselé a pohybují se okolo 5,7. Tyto dva hlavní zdroje důlních vod jsou v podzemí na 3. patře míchány a na povrch vytékají jako směs dědičnou štolou. Směsné vody (označené jako DV – směs) z celého důlního komplexu byly odebírány v místě vyústění dědičné štoly na povrch s celkovou mineralizací okolo 550 mg/L a hodnotami pH v rozmezí 3,5 – 5,3, jak je patrné z **Obr. č. 4-9**.

V blízkosti přírodního mokřadu vytéká z drenážního systému odkaliště 03 voda (označena jako P3C), která také svým charakterem odpovídá důlním vodám z uzavřeného důlního komplexu. S ohledem na zastoupení hlavních aniontů – síranů (70 %) a kationtů – vápníku (70 %) s hořčíkem (20 %) jsou tyto vody z drenážního systému P3C velmi podobné důlním vodám odtékajícím z dědičné štoly (DV – směs) a zdrojovým vodám Zlaté Hory – západ a Zlaté Hory – jih, jak je vidět z Piperova i Durovova diagramu na **Obr. č. 4-9**. Vody z odběrného místa P3C a DV – směs se liší v zastoupení hydrogenuhličitanů. Drenážní vody P3C obsahují z celkového množství aniontů přibližně 30 % hydrogenuhličitanů, tedy o 10 % více než vody z dědičné štoly DV – směs. Pravděpodobně díky vyššímu poměru hydrogenuhličitanů vůči síranům se hodnoty pH drenážních vod P3C pohybují v mírně kyselé až neutrální oblasti (pH v rozmezí 6,0–7,5). V porovnání s vodami z dědičné štoly, které mají poměrně nízkou mineralizaci (550 mg/L), jsou vody z drenážního systému odkaliště P3C více mineralizované (850 mg/L).

Zdrojem vod pro přírodní mokřad je průsak u zatamponovaného vrtu označený jako P4 (případně St2), viz **Obr. č. 2-8**. Jedná se o důlní vody s poměrně stabilním složením. Procentuálním zastoupením hlavních kationtů (vápníku 75 %, hořčíku 20 %) se tyto vody z P4 vstupující do mokřadu podobají vodám DV – směs, případně důlním vodám z drenážního systému odkaliště P3C. Procentuální zastoupení aniontů je však u těchto vod rozdílné. Důlní vody z dědičné štoly (DV – směs), z oblasti Zlaté Hory – jih a Zlaté Hory – západ a vody na vstupu do mokřadu v P4 obsahují procentuálně mnohem více síranů (80–92 % z celkového množství aniontů) vůči hydrogenuhličitanům (pouze 11 %) než vody z drenážního systému odkaliště (P3C). S ohledem na tuto skutečnost je možné se domnívat, že se s velkou pravděpodobností vody v P4 pocházejí z nižších pater zatopeného důlního komplexu, které nejsou ve styku s vodami s vyššími obsahy uhličitanových látek. Hodnoty pH se ve vodách označených P4 pohybovaly v rozmezí 5,7–7,2. Hodnoty celkové mineralizace byly vysoké (1 140–1 990 mg/L) a odpovídaly zdrojovým důlním vodám Zlaté Hory – jih.



**Obr. č. 4-9: Piperův a Durovův diagram hlavních složek v důlních vodách zlatohorského revíru. Barevné kódování: purpurová P4 (primární vstup), modrá P3C (drenáž z odkaliště), šedivá DV-směs (dědičná štola), oranžová důlní vody z ložiska Zlaté Hory-západ, zelená důlní vody Zlaté Hory-jih, modro-zelené sekundární průsaky do mokřadu St1, St3, St4, St5.**

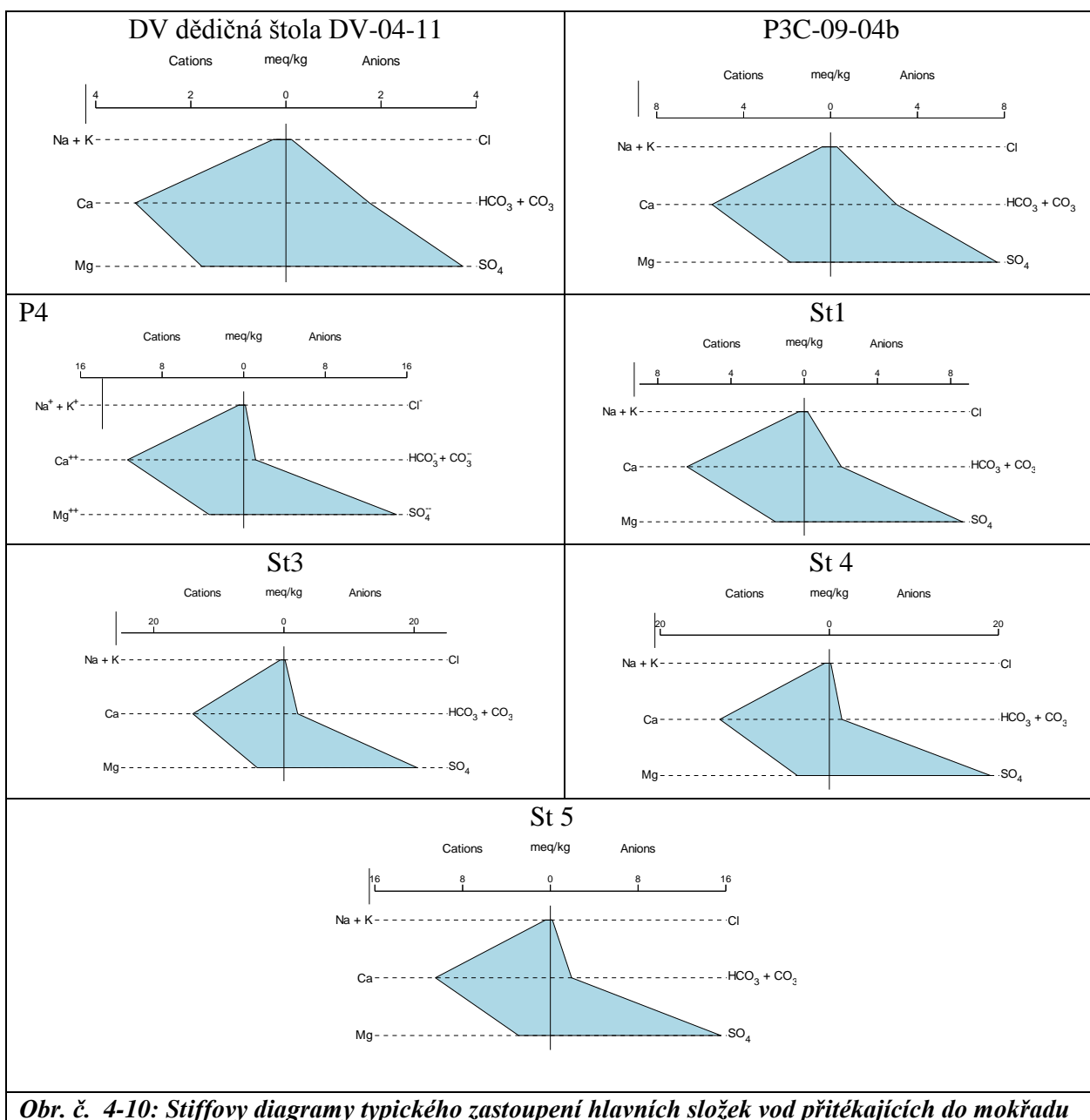
V průběhu sledování přírodního mokřadu bylo zjištěno, že voda do mokřadu přitéká ještě drobnými průsaky (St1, St3, St4, St5) podél paty odkaliště, viz **Obr. č. 4-10**. Vody průsaku St2 jsou totožné s vodami na vstupupu do přírodního mokřadu v místě P4. Svým charakterem vody ve všech průsacích odpovídají hodně mineralizovaným důlním vodám (celková mineralizace se pohybovala v rozmezí 1 140–1 500 mg/L) na vstupu v P4. Procentuální zastoupení hlavních kationtů i aniontů je podobné jako v P4 s tím, že procentuální zastoupení síranů (92 %) se v průsacích St pohybuje na horní hodnotě zastoupení síranů ve vstupních vodách P4. Hodnoty pH v těchto vodách se pohybovaly v mírně kyselé až neutrální oblasti (6,6–7,5), viz **Obr. č. 4-9**. Procentuální zastoupení chloridů, sodíku a draslíku se ve všech výše charakterizovaných vodách pohybuje v rozmezí 1–3 % z celkového množství ionů.

Ve všech důlních vodách, které mohou být zdrojovými vodami pro přírodní mokřad, je poměr hlavních složek poměrně stálý, převažujícím aniontem jsou sírany, minoritním aniontem pak hydrogenuhličitany, z kationtů převažuje vápník. Pomocí Stiffových diagramů na **Obr. č. 4-10** je graficky znázorněno zastoupení hlavních složek vod ve zdrojových vodách pro přírodní mokřad. V důlní vodě odtékající dědičnou štolou (DV – směs) je ze Stiffova diagramu patrné, že poměr hydrogenuhličitanových látek vůči síranům je výrazně vyšší než u vod z drenážního systému pod odkalištěm z P3C a vodami vstupujícími do mokřadu z P4. V dědičné štolě dosahují koncentrace hydrogenuhličitanů zhruba polovičních hodnot oproti síranům.

V drenážních vodách z odkaliště P3C a stejně i ve vodě z P4 a z drobných průsaků St jsou koncentrace vápníku zhruba trojnásobné než koncentrace hořčíku. Vody z P3C a vody z P4 se významně liší poměrem síranů vůči hydrogenuhličitanům. Voda z P3C obsahuje mnohem větší koncentrace hydrogenuhličitanů než ostatní vody vstupující do mokřadu (v P4 a v drobných průsacích St). V drenážní vodě P3C jsou koncentrace síranů pouze 2,5 krát vyšší než koncentrace hydrogenuhličitanů, ve vstupní vodě P4 jsou koncentrace síranů vůči hydrogenuhličitanům 6 krát vyšší a v drobných průsacích St až 12 krát vyšší.

Pro lepší odlišení důlních vod z jednotlivých průsaků St1, St2, St3, St4, St5 vstupujících do mokřadu, jejichž situace je na **Obr. č. 2-8**, bylo provedeno kromě úplné

chemické analýzy (viz *Příloha 9*) ještě stanovení 42 různých rozpuštěných forem kovů, jejichž část je uvedena v *Tab. č. 4-9*.



**Obr. č. 4-10: Stiffovy diagramy typického zastoupení hlavních složek vod přitékajících do mokřadu**

Z výsledků hydrochemického průzkumu vyplynulo, že důlní vody přitékající v pěti různých průsacích mají stejný sírano–vápenatý (SO<sub>4</sub>–Ca) chemický typ [92] s mírně kyselou až neutrální reakcí (pH v rozmezí 6,6–7,5). Nejvíce kyselý byl průsak St2 (pH = 6,2). Hodnoty Eh se v průsacích pohybovaly v rozmezí +168 až +299 mV. Nejnížší Eh byly zjištěny v průsacích St2 a St4 a naopak nejvyšší v průsaku St1. Dominantním aniontem všech průsakových vod byly sírany. Jejich koncentrace ve dvou krajních průsacích (St1, St5) byly nižší než v průsacích St2, St3, St4. Při analýze kovů bylo zjištěno, že ve všech sledovaných průsacích byly koncentrace většiny kovů pod mezí detekce s výjimkou Co, Ni, Sr, Zn. Dva krajní průsaky St1 a St5 se od ostatních průsaků také lišily koncentracemi Ni a Zn, které byly pod mezí detekce. Důlní vody v mokřadu se vyznačují nízkými koncentracemi

chloridů (cca 6,5 mg/L) a všech anorganických forem dusíku s koncentracemi celkového anorganického dusíku v rozmezí 0,41–0,93 mg/L. Koncentrace celkového organického uhlíku (TOC) byly v jednotlivých průsacích také odlišné. Ve dvou prostředních průsacích (St2 a St3) byly zjištěny velmi malé koncentrace organického uhlíku oproti St1, St4 a St5, kde byly tyto koncentrace poměrně vysoké. Koncentrace fluoridů byly ve všech průsacích pod mezí detekce.

Podle podobnosti chemismu vod je možné konstatovat, že vody v průsacích St2, St3 mají podobné chemické vlastnosti. Na rozdíl od ostatních průsaků se vody v průsacích St2, St3 vyznačují poměrně nízkými hodnotami pH (6,2–6,5) a vyššími koncentracemi Fe, Mn, síranů, vyššími koncentracemi Zn, Ni, Co, Sr a naopak nízkými koncentracemi TOC.

Z vysokých koncentrací křemičitanů a nízkých koncentrací Fe, Mn, síranů včetně kovů, které byly zjištěny v průsaku St1, se lze domnívat, že tato voda má jinou genezi než voda ve vedlejším průsaku St2. Průsak St1 pravděpodobně leží bokem mimo hlavní preferenční cestu pohybu důlních vod svahovými uloženinami. Ve vodě z průsaku St5 byly stejně jako ve vodě z průsaku St1 zjištěny nižší koncentrace síranů než ve vodách z St2, St3, St4. Dalším rozdílem byly koncentrace Zn, Ni, Co, které byly v průsaku St5 pod mezí detekce na rozdíl od vody z průsaků St2, St3, St4. Průsak St4 se od St2 a St3 liší především velmi nízkými koncentracemi všech uhličitánů (92,8 mg/L), absencí Co a poměrně vysokým celkovým organickým uhlíkem (4,8 mg/L). Skutečnost, že v průsaku St4 byly zjištěny vyšší koncentrace organického uhlíku, tedy zvýšená dotace organických látek do mokřadu, může mít vliv na geochemické děje resp. rychlost odbourávání síranů, železa a manganu v oblasti sondy HM2.

**Tab. č. 4-9: Složení vody v průsacích St1, St2, St3, St4, St5 vstupující do přírodního mokřadu**

látko	jednotka	St1	St2	St3	St4	St5
pH		7,5	6,2	6,6	6,5	6,6
Eh	mV	+299	+229	+242	+230	+253
vodivost	μS/cm	733	1087	1504	1160	1002
Mg v roztoku	mg/L	19,6	43,3	51,3	47,4	36,2
Ca v roztoku	mg/L	132	248	288	267	216
Na v roztoku	mg/L	5,2	7,3	8,3	8,6	7,6
K v roztoku	mg/L	3,2	6,1	7,2	6,9	5,0
Mn v roztoku	mg/L	2,2	13,7	17,7	3,34	10,9
Fe v roztoku	mg/L	0,21	3,75	0,87	0,88	0,11
Co v roztoku	mg/L	<0,05	0,12	0,12	<0,05	<0,05
Ni v roztoku	mg/L	<0,05	0,10	0,10	0,06	<0,05
Sr v roztoku	mg/L	0,25	0,43	0,50	0,46	0,36
Zn v roztoku	mg/L	<0,05	0,47	0,26	0,15	<0,05
anorg. celk. dusík	mg/L	0,41	0,46	0,44	0,93	0,60
chloridy	mg/L	6,6	6,4	6,3	6,4	6,9
suma uhličitánů	mg/L	127,4	176,8	132,9	92,8	121,8
sírany	mg/L	427	861	1010	942	768
křemičitany	mg/L	11,1	9,4	9,2	9,5	9,4
TOC	mg/L	6,3	1,4	1,5	4,8	4,0

Souhrnně lze konstatovat, že dle chemismu mají vody vstupující do mokřadu charakter důlních vod. Nejvíce se důlním vodám z ložiska ležícího západně nad přírodním mokřadem svým chemismem blíží vody z průsaků St2 a St3.



Z výsledků geologického, hydrogeologického a hydrochemického průzkumu vyplynulo, že pro průzkum a popis geochemických procesů dekontaminace důlních vod v aktivní vrstvě přírodního mokřadu bude nejlépe využitelná oblast nejdelšího průsaku St2, viz **Obr. č. 2-8**.

#### **4.4 Vegetační pásma v přírodním mokřadu**

V rámci rekognoskace přírodního mokřadu byla na jaře r. 2010 na začátku vegetačního období zjištěna určitá souvislost mezi změnou kvality protékající důlní vody mokřadem a jeho vegetačním pokryvem.

V jarním období bylo možné vizuálně odlišit vegetační pokryv mokřadu a rozdělit ho na 4 pásma, viz **Obr. č. 2-8** a **Obr. č. 4-11**. Horní (první) pásmo nad průsaky, které je nejbližší odkališti, je možné charakterizovat jako pásmo pokryté ostřicí a dalšími druhy trav.



**Obr. č. 4-11: Vegetační pásma v přírodním mokřadu.**

*Vlevo je pohled na mokřad od odkaliště k silnici, kde je patrné nejprve pásmo travin následně pásmo mechů a přesliček s průsaky rezavé důlní vody a dále pak pásmo sítiny včetně první trojice sond, nakonec pásmo s rákosem. Vpravo pohled na mokřad od silnice, kde jsou patrné pásmo sítiny a pásmo rákosu na odtoku vody z mokřadu.*

Druhé pásmo začíná v oblasti průsaků důlních vod St1 až St5 a je zarostlé mechy a přesličkami. Tento vegetační pokryv souvisí s průsaky kyselejších důlních vod pod patou odkaliště. Vegetace třetího pásma, která je zastoupena sítinou a přesličkou, odráží změny chemismu vod v mokřadu, kdy se mění hodnoty pH od mírně kyselých po neutrální. V tomto pásmu se vyskytuje velké množství rostlin, které se po odumření nadzemních částí mění v organický detrit, který je následně využíván pro geochemické procesy čištění důlních vod. Čtvrté pásmo pokryté sítinou a rákosem a je až na konci mokřadu (ve smyslu proudění vod), tj. na výstupu vod z přírodního mokřadu. V této oblasti mají vody již neutrální hodnoty pH.

---

## 4.5 Změny koncentrací železa, manganu a síranů v přírodním mokřadu

Změny koncentrací železa, manganu a síranů byly sledovány na povrchu, v přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,1–0,4 m a v hlubších vrstvách mokřadu v hloubkách 0,5–0,8 m a 1,1–1,4 m pod terénem. V přípovrchové vrstvě mokřadu byly sledovány dva horizonty, a to v hloubce 0,1–0,2 m na trase 40 m a v hloubce 0,2–0,4 m na trase 25 m. Obě hlubší vrstvy 0,5–0,8 m a 1,1–1,4 m byly sledovány na trase 20 m.

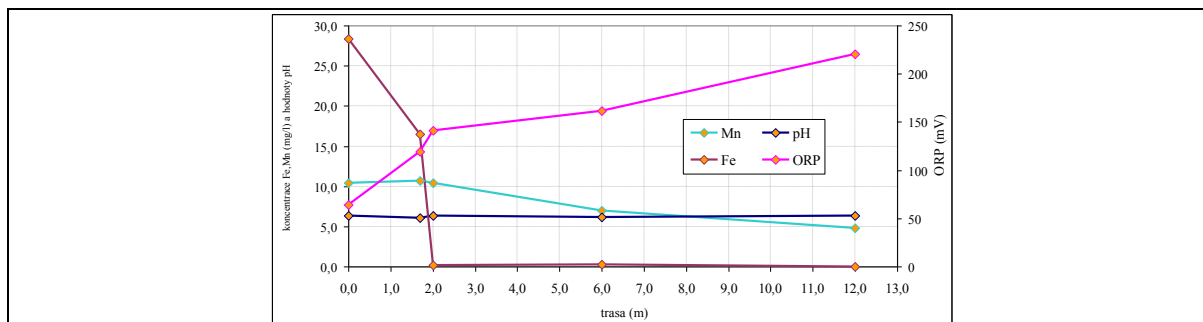
S výjimkou povrchu mokřadu, který byl sledován odděleně, bylo místo P4 pro všechny sledované hloubkové horizonty zdrojem informací o kvalitě důlní vody vstupující do mokřadu [93]. Podrobná geneze, charakteristika a chemismus těchto vod je uveden v kapitole 4.3. Důlní voda u paty odkaliště má napjatou hladinu. Při vývěru důlní vody v místě P4 na povrch mokřadu dochází ke kontaktu vody s atmosférou a v důsledku toho k jejímu částečnému prokysličení a ke změně anoxických podmínek na oxické.

Z ročního monitoringu teploty vody v sondách, které monitorují hlubší horizonty mokřadu (0,2–1,4 m), byl zjištěn menší rozptyl teplot (5–15 °C) než v sondách monitorující horizont 0,1–0,2 m, kde byl rozptyl hodnot vyšší rozptyl teplot (0–18 °C). Z poměrně stálých teplot vody v hlubších horizontech mokřadu je možné usuzovat, že tato voda není výrazně ovlivněna atmosférickou teplotou. Mezi sondami P23 a HM2 se vyskytují dvě laguny. Fyzikálně-chemické parametry a kvalita vod v těchto lagunách odpovídala kvalitě vod z hlubších vrstev mokřadu, které nejsou v kontaktu s atmosférou. Z těchto informací je možné se domnívat, že voda v hlubších horizontech mokřadu teče po málo propustných laminárně uložených jílovitějších vrstvách a dostává se pozvolna na povrch mokřadu, kde vyvěrá mezi sondami P23 a HM2.

### 4.5.1 Změny koncentrací Fe v mokřadu

Při sledování přírodních procesů odbourávání železa z důlní vody [94] vyvstala otázka kvantifikace průtoku a délky trasy, na které proběhne na povrchu mokřadu úplná oxidace vstupní redukované formy  $\text{Fe}^{2+}$  na oxidovanou formu  $\text{Fe}^{3+}$ . Za tímto účelem byla přímo na povrch mokřadu přivedena hadicí drenážní voda ( $Q = 0,004 \text{ L/s}$ ) z vedlejšího průsaku (označeného P3C) situovaného cca 70 m severně od soustředěného vstupu důlní vody do mokřadu, viz *Obr. č. 2-8*.

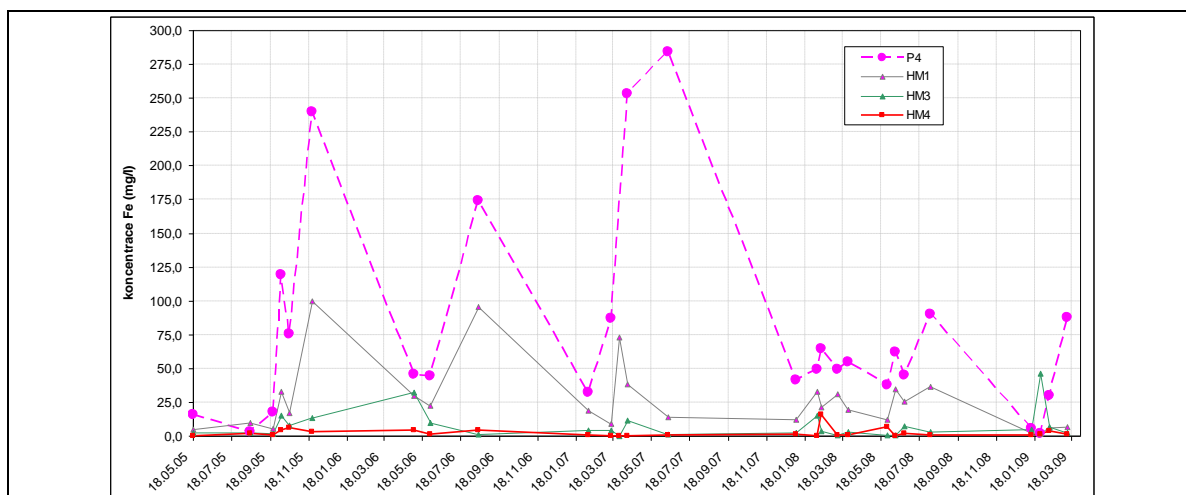
Z grafu na *Obr. č. 4-12* je patrný výrazný úbytek koncentrace rozpuštěného železa na povrchu mokřadu. Oxidace železa o průměrné vstupní koncentraci 28 mg/L je rychlá. Již ve vzdálenosti 2 m od vstupu vody na povrch mokřadu byla zjištěna koncentrace rozpuštěného železa 0,2 mg/L a ve vzdálenosti 12 m se jeho koncentrace snížila na 0,014 mg/L. Permanentní dotace kyslíku z atmosféry na povrchu mokřadu umožňuje rychlou oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ , které nejprve tvoří jasně oranžový sediment, který se usazuje na povrchu mokřadu. S poklesem koncentrace rozpuštěného železa se mění i zbarvení sedimentu na povrchu mokřadu z intenzivně rezavé přes tmavě červenou až po černé zbarvení. Účinnost poklesu vstupní koncentrace železa při průtoku 0,004 L/s na vzdálenosti 12 m je 99,3 %.



**Obr. č. 4-12: Pokles koncentrace rozpuštěného železa na povrchu mokřadu**

Z grafu na **Obr. č. 4-12** je vidět, že Eh v průběhu oxidace na trase 12 m pomalu stoupá z +64 mV na +220 mV. Společně s nárůstem Eh při oxidaci železa v důlní vodě byly měřeny hodnoty pH, které oscilovaly v rozmezí 6,1–6,4. V místě, kde byly koncentrace redukováné formy železa minimální, hodnoty pH vzrostly na 6,4.

Pokles koncentrace železa ve vodě byl také sledován v tenké přípovrchové vrstvě mokřadu 0,1–0,2 m, ve které dochází ke kontaktu s atmosférickým kyslíkem a to buď přímo nebo pomocí difúze [24]. V oblasti rhizosféry kořenových systémů jsou možným zdrojem kyslíku také kořeny rostlin [26]. Po dobu čtyř let byla monitorována koncentrace železa na vstupu do mokřadu (bod P4) a následně po 18 m (sonda HM1), 30 m (sonda HM3) a 40 m (sonda HM4) v tělese mokřadu, viz **Obr. č. 2-8**. Měření bylo zjištěno poměrně značné kolísání koncentrací rozpuštěného železa v bodě P4 na vstupu vody do mokřadu (**Obr. č. 4-13**) [51], [76]. Přítok důlní vody do mokřadu a změny koncentrací železa jsou závislé na intenzitě odvodňování zatopených důlních prostor nad mokřadem.

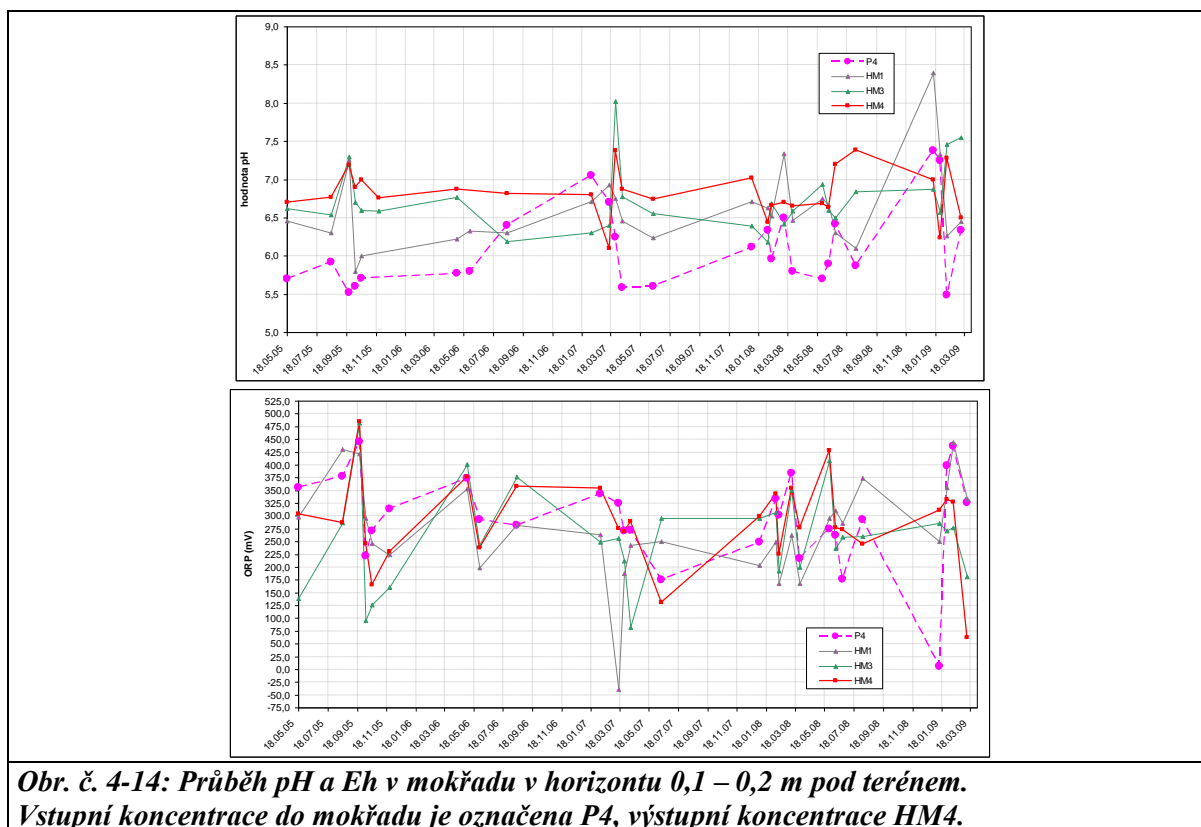


**Obr. č. 4-13: Koncentrace Fe v mokřadu v horizontu 0,1 – 0,2 m pod terénem**  
**Vstupní koncentrace do mokřadu je označena P4, výstupní koncentrace HM4.**

Z porovnání koncentrací železa v bodě P4 na vstupu (průměrná koncentrace byla 67,6 mg/L) a v sondách v tělese mokřadu (HM1, HM3, HM4) je možné konstatovat, že ve vodách protékajících mokřadem dochází k výraznému poklesu koncentrace celkového železa. Účinnost odstraňování rozpuštěného železa ve svrchní přípovrchové vrstvě mokřadu

v horizontu 0,1–0,2 m pod terénem je cca 99 %. V sondě HM4 byly sledovány velmi nízké koncentrace železa, viz **Obr. č. 4-13**, průměrně 2,3 mg/L.

S úbytkem koncentrace železa ve vodě dochází současně k nárůstu hodnot pH, jak je vidět na **Obr. č. 4-14**. V bodu P4 byly naměřeny nejnižší hodnoty pH (5,5–7,0). Na odtoku vody z mokřadu v sondě HM4 jsou hodnoty pH mírně vyšší a pohybují se v rozmezí 6,1–7,4. V sondě HM3, která leží více vlevo od průsaku St2, hodnoty pH vzrostly až na 8,4. Z grafu na **Obr. č. 4-14** je patrné, že hodnoty Eh se v přípovrchové vrstvě mokřadu příliš nemění (pro P4 průměrně +271 mV a pro HM4 +298 mV). V přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,1–0,2 m pod terénem byl pokles koncentrací železa pomalejší než přímo na povrchu mokřadu. Důvodem je nižší množství kyslíku nutné na oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ . Kromě difundujícího atmosférického kyslíku mohou být také zdrojem omezeného množství kyslíku rostliny, resp. jejich kořenové systémy [26].

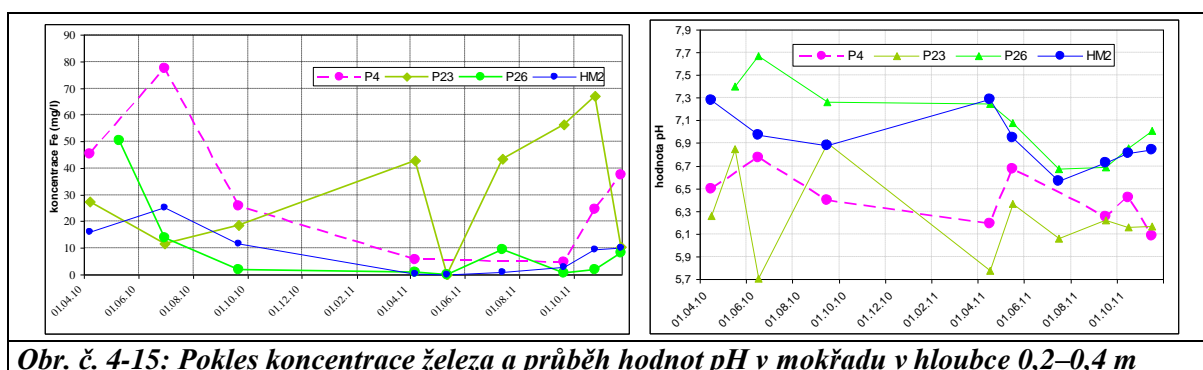


**Obr. č. 4-14: Průběh pH a Eh v mokřadu v horizontu 0,1 – 0,2 m pod terénem. Vstupní koncentrace do mokřadu je označena P4, výstupní koncentrace HM4.**

Hloubkový horizont 0,2–0,4 m pod terénem monitorují v linii průsaku St2 sondy P23, P26, HM2 (**Obr. č. 2-8**). Z **Obr. č. 4-15** je patrné, že ve směru proudění důlní vody mokřadem dochází mezi bodem P4 a sondou HM2 k poklesu koncentrace rozpuštěného železa ve vodě s účinností 93 %, viz. **Tab. č. 4-10**. Z tohoto grafu je zřejmé, že koncentrace rozpuštěného železa v místě P4 mohou být nižší než v sondě P23 a pH vody v této sondě P23 byly někdy nižší než na vstupu v P4. Tento rozpor byl pravděpodobně způsoben technickými podmínkami odběru vzorků vody na vstupu důlní vody do mokřadu v bodě P4. U paty odkaliště nebylo možné z technických důvodů vyhloubit sondu pro měření a odběr vzorků. Odběry byly uskutečněny z průsaku důlních vod podél inklinometru, kde vyvěraly na povrch a utvořily malou tůňku s volnou hladinou. V době s vyšším nebo normálním nasycením horninového prostředí vodou docházelo k přetoku tůňky a doba zdržení důlní

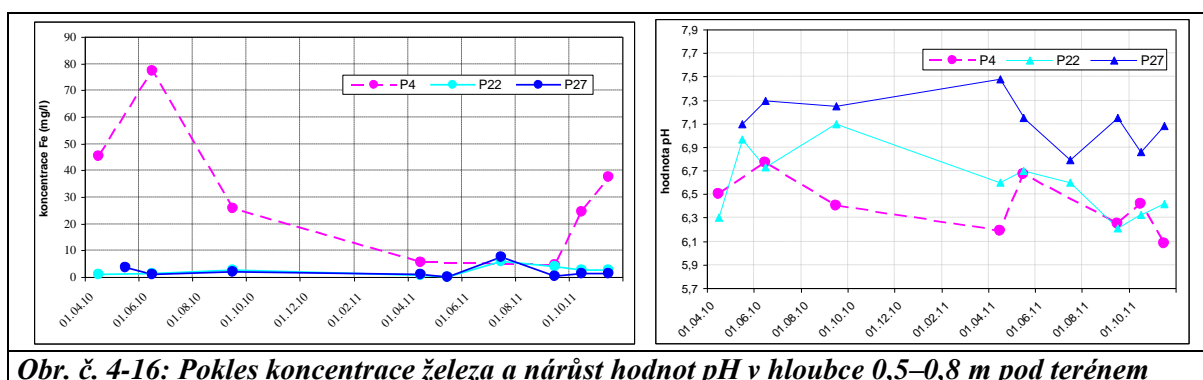
vody v tůňce byla relativně malá. Kvalita těchto vod tak odpovídala důlní vodě vyvěrající na povrch. Problém ovšem nastal v období s nízkými srážkovými úhrny, kdy doba zdržení důlní vody v tůňce byla delší a voda se tak dostala do rovnováhy s atmosférou. Železo bylo zoxidováno a při odběru byla analyticky stanovena nižší koncentrace, než by odpovídalo koncentraci železa v důlní vodě. Při rychlé oxidaci železa nebyla tato reakce dostatečně pufována uhličitanovými látkami a hodnoty pH klesly.

Souhrnně lze říci, že hodnoty pH ve směru proudění důlní vody mokřadem (P4 – P23 – P26 – HM2) vzrůstají. Koncentrace rozpuštěného železa v konečném bodě měřeného profilu (HM2) byly nejnižší. Nejvyšší hodnoty pH, které se pohybovaly v rozmezí 6,5–7,3, byly změřeny v sondách P26 a HM2.



**Obr. č. 4-15: Pokles koncentrace železa a průběh hodnot pH v mokřadu v hloubce 0,2–0,4 m**

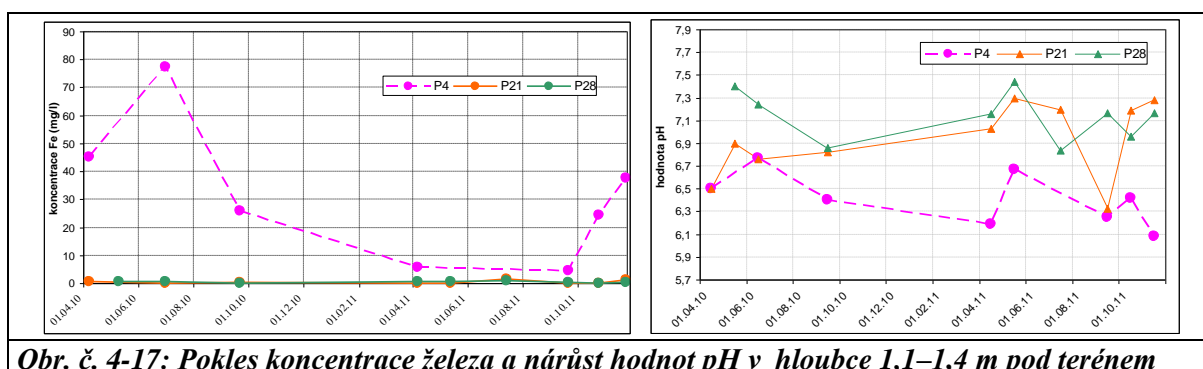
Změřené koncentrace rozpuštěného železa v důlní vodě ve střední vrstvě mokřadu v hloubkovém horizontu 0,5–0,8 m pod terénem jsou uvedeny v grafu na **Obr. č. 4-16**.



**Obr. č. 4-16: Pokles koncentrace železa a nárůst hodnot pH v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem**

Hlubší vrstvy přírodního mokřadu jsou od nadložních vrstev odděleny téměř jemnozrnnými vrstvami zeminy jílovitého charakteru s nízkou propustností. Díky těmto nepropustným vrstvám se do hlubších vrstev mokřadu nedostává atmosférický kyslík ani oxid uhličitý. Z terénních měření a odběrů důlní vody je patrný pokles koncentrací železa o 97 % v podélném profilu mokřadu ve směru P4 – P22 – P27. Průměrná koncentrace rozpuštěného železa v sondě P27 byla 2 mg/L. Hodnoty pH celoročně poměrně hodně kolísají, nicméně z grafu na **Obr. č. 4-16** je vidět jednoznačný trend nárůstu hodnot pH v profilu P4 – P22 – P27. Hodnoty pH v sondě P27 se během jednoho roku pohybovaly v rozmezí 6,7–7,5, na vstupu v bodě P4 hodnoty pH odpovídaly 6,08–6,77.

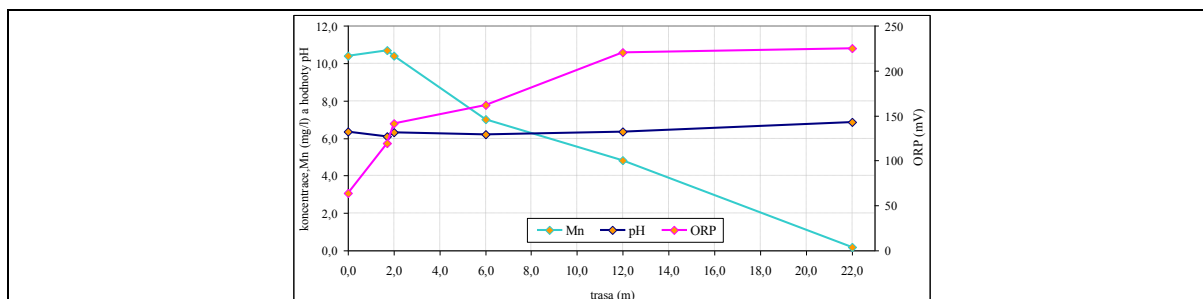
Obdobně je tomu v nejhlubším bazálním horizontu mokřadu (1,1–1,4 m pod terénem), který byl monitorován sondami P21 a P28, kde v podélném profilu ve směru P4 – P21 – P28 dochází k poklesu koncentrace rozpuštěného železa o 99 %, viz graf na **Obr. č. 4-17**. V koncovém bodě podélného profilu v sondě P28 byla zjištěna průměrná koncentrace rozpuštěného železa 0,43 mg/L. Hodnoty pH stejně jako v ostatních nadložních vrstvách mokřadu vzrůstaly a v koncové sondě sledovaného profilu P28 bylo měřeno pH v rozmezí 6,8–7,4.



**Obr. č. 4-17: Pokles koncentrace železa a nárůst hodnot pH v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem**

#### 4.5.2 Změny koncentrací Mn v mokřadu

Pokles koncentrace manganu na povrchu mokřadu byl experimentálně sledován obdobně jako pokles koncentrace železa, jak bylo popsáno v kapitole 4.5.1, a to přivedením vody z průsaku P3C na povrch přírodního mokřadu. Účinnost poklesu vstupní koncentrace manganu, která se průměrně pohybovala okolo 10,4 mg/L, byla na vzdálenosti 12 m 56 % a na vzdálenosti 22 m 98 %. Průměrná koncentrace manganu na konci měřeného povrchového profilu byla 0,18 mg/L. Jak je patrné z **Obr. č. 4-18**, nejprve na prvních dvou metrech délky toku byly koncentrace rozpuštěného manganu ve vodě neměnné, hodnoty pH (6,2) se také neměnily. Mezi druhým a šestým metrem došlo na povrchu mokřadu k výraznému poklesu koncentrace rozpuštěného manganu při konstantním pH = 6,2 a nárůstu Eh z +64 mV na +225 mV.

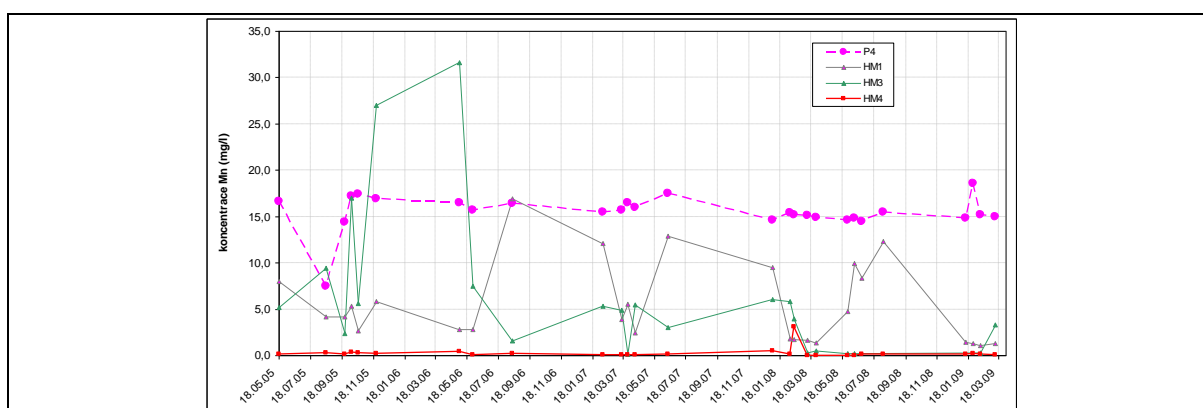


**Obr. č. 4-18: Koncentrace Mn na povrchu mokřadu a průběh hodnot pH a Eh**

V přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,1–0,2 m byl zjištěn mezi bodem P4 a sondou HM4 pokles koncentrace rozpuštěného manganu ve vodě, viz **Obr. č. 4-19**. Na vstupu důlní vody do mokřadu v místě P4 koncentrace Mn hodně kolísaly v rozmezí 6,1 až

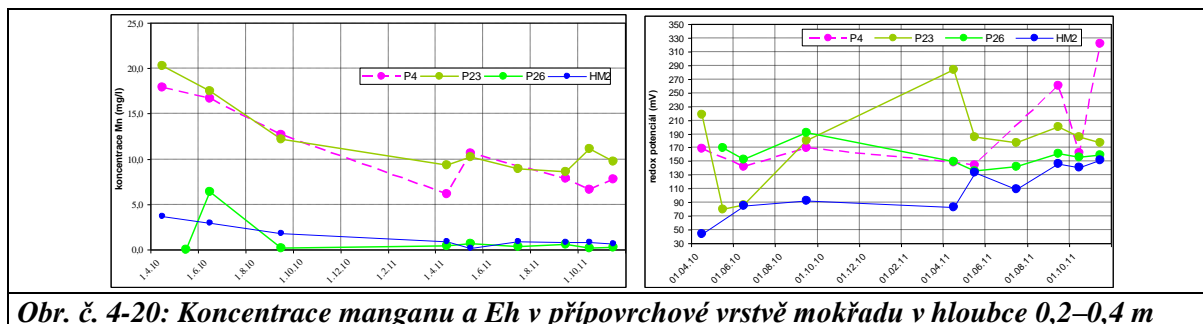
18,6 mg/L v závislosti na promývání horninového prostředí. Průměrná koncentrace manganu na vstupu byla 14,4 mg/L. Na výstupu vody z přírodního mokřadu v sondě HM4 byly dlouhodobě pozorovány velmi nízké koncentrace rozpuštěného manganu. Průměrná koncentrace v sondě HM4 byla 0,07 mg/L a maximální koncentrace 0,19 mg/L. K poklesu koncentrace manganu v hloubce 0,1–0,2 m pod terénem dochází díky souběhu několika různých geochemických procesů, které budou objasněny v následujících kapitolách. Průměrná účinnost odstraňování Mn z důlní vody naměřená mezi místem P4 a sondou HM4 se pohybovala okolo 98 %.

V přípovrchové vrstvě mokřadu v hloubce 0,1–0,2 m dochází k nárůstu hodnot pH (**Obr. č. 4-14**). Hodnoty pH v této hloubce vzrostly z hodnot v rozmezí 5,5–7,0 na vstupu v místě P4 na hodnoty v rozmezí 6,1–7,4 v sondě HM4 na výstupu vody z mokřadu. Hodnoty Eh se v této hloubkové vrstvě příliš mezi P4 a HM4 nezměnily, viz **Obr. č. 4-14** (v bodě P4 byla průměrná hodnota Eh +271 mV a v sondě HM4 +298 mV).

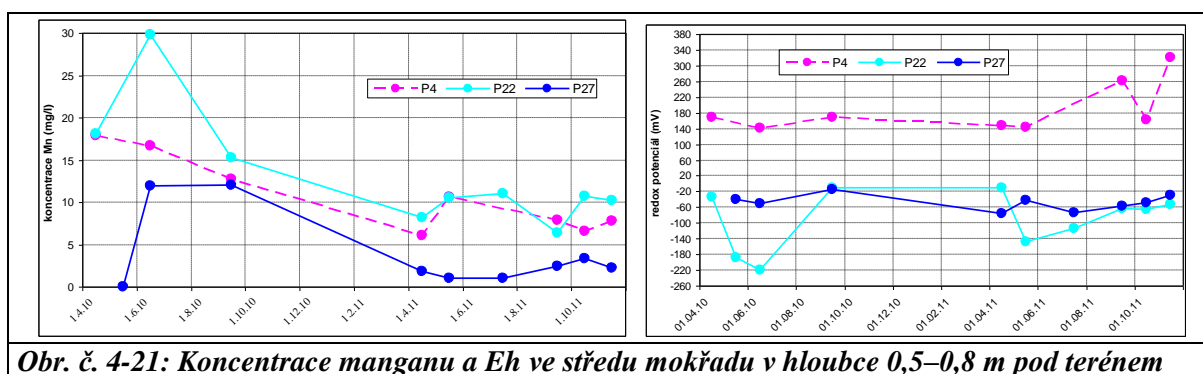


**Obr. č. 4-19: Úbytek koncentrace Mn v mokřadu v horizontu 0,1–0,2 m pod terénem. Vstupní koncentrace do mokřadu je označena P4, výstupní koncentrace HM4.**

V hloubkovém horizontu 0,2–0,4 m pod terénem dochází ve směru proudění důlní vody mokřadem generelně k poklesu koncentrace rozpuštěného manganu ve vodě, viz **Obr. č. 4-20**. Průměrné koncentrace manganu v sondě P4 byly 14,4 mg/L a po 10 m v sondě P23 byly koncentrace rozpuštěného manganu jen o málo nižší – 12,0 mg/L. K významnému úbytku docházelo až mezi 10. m a 20. m délky měřeného profilu, tj. mezi sondami P23 a P26. Průměrná koncentrace rozpuštěného manganu v sondě P26 klesla na 1,13 mg/L a o 5 m dále ve směru proudění vody mokřadem se průměrná koncentrace rozpuštěného manganu v sondě HM2 téměř nezměnila (1,1 mg/L). Průměrná účinnost odstraňování Mn z důlní vody naměřená mezi místem P4 a sondou HM2 se pohybovala okolo 94 %. Z in situ měření vyplývá, že hodnoty pH ve směru proudění důlní vody mokřadem (P4 – P23 – P26 – HM2) vzrůstají (**Obr. č. 4-15**). V bodě P4 se pohybovaly hodnoty pH v rozmezí 5,5–7,0. Po průchodu vody mokřadem v hloubce 0,2–0,4 m se v sondě HM2 hodnoty pH zvýšily na 6,6–7,3. Hodnoty Eh se mezi body P4 a HM2 snížily z průměrné hodnoty +271 mV v bodě P4 na +152 mV v sondě HM2. Pokles hodnot Eh mezi vstupem (P4) a koncovou sondou HM2 sledovaného profilu v hloubce 0,2–0,4 m je vidět na **Obr. č. 4-20**.

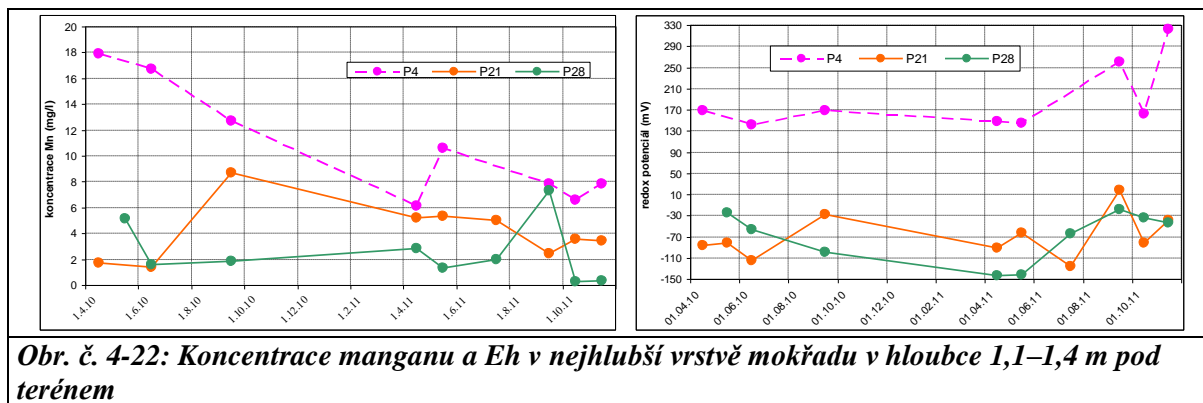


Ve středním hloubkovém horizontu v hloubce 0,5–0,8 m dochází k odstraňování manganu z vody až po cca 10 m délky trasy mezi sondami P22 a P27 s účinností 69 %. Na prvních 10 m téměř nedochází k poklesu koncentrace rozpuštěného manganu. Koncentrace klesnou až mezi 10. m a 20. m, z průměrné koncentrace 13,3 mg/L v sondě P22 na 4,5 mg/L v sondě P27. Hodnoty pH mezi sondami P22 a P27 vzrostly z průměrné hodnoty 6,6 v sondě P22 na 7,1 v sondě P27. Vývoj změn hodnot pH v tomto hloubkovém profilu je znázorněn na **Obr. č. 4-16**. Hodnoty Eh nejprve výrazně klesly z průměrné hodnoty +271 mV na vstupu v sondě P4 na –91 mV v sondě P22 a následně mírně stouply na –48 mV v sondě P27. Průběh změn Eh v čase je uveden na **Obr. č. 4-21**.



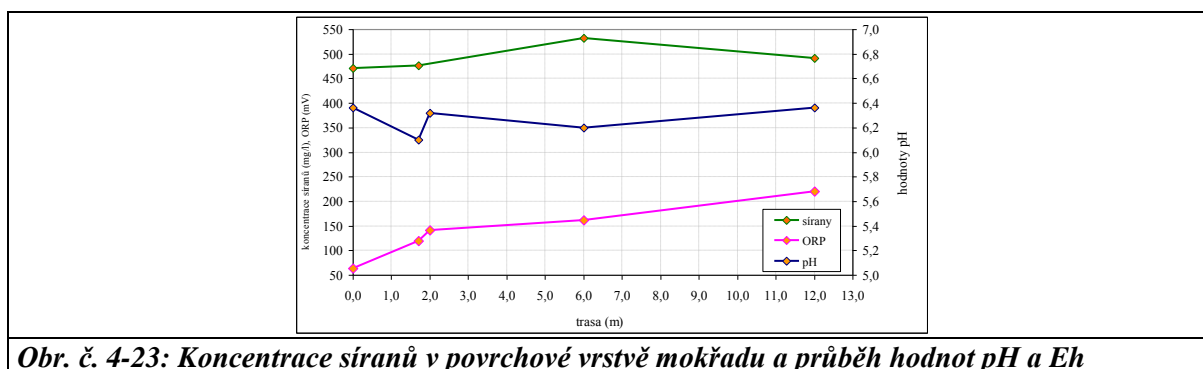
V nejhlubším hloubkovém horizontu 1,1–1,4 m byly již koncentrace manganu poměrně nízké. Průměrná koncentrace manganu v sondě P21 ve vzdálenosti 10 m od začátku mokřadu byla 4,1 mg/L a v sondě P28 následně po dalších 10 m klesla na 2,5 mg/L. Účinnost odstraňování manganu z vody v této vrstvě byla stanovena na 83 %. Průběh hodnot pH v době měření ukazuje graf na **Obr. č. 4-17**, ze kterého je patrný nárůst hodnot pH mezi sondami P21 a P28. Průměrná hodnota pH v tomto profilu vzrostla z hodnoty 6,9 na 7,14. Průměrné hodnoty Eh nejprve klesly z hodnoty +271 mV na vstupu v sondě P4 na –70 mV v sondě P21 a dále se neměnily a zůstaly konstantní i v sondě P28 (–70 mV). Vývoj hodnot Eh v čase uvádí graf na **Obr. č. 4-22**.



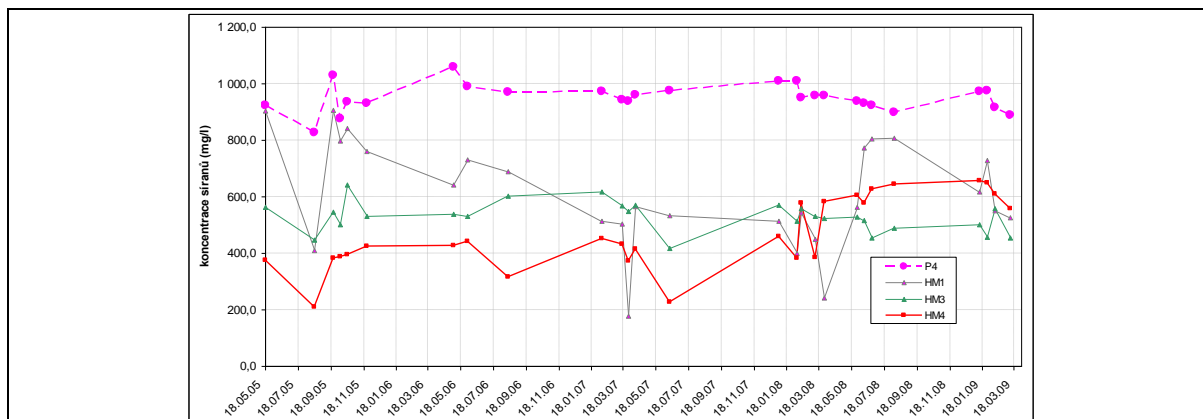


### 4.5.3 Změny koncentrací síranů v mokřadu

Stejně jako byl sledován pokles koncentrace železa a manganu na povrchu mokřadu, byly ve stejném povrchovém profilu sledovány i sírany. Z výsledků měření v nejsvrchnější vrstvě vyplynulo, že na povrchu mokřadu nedochází k poklesu koncentrací síranů (**Obr. č. 4-23**), neboť vstupní koncentrace 471 mg/L se po 12 m nezměnila, resp. mírně vzrostla (492 mg/L).

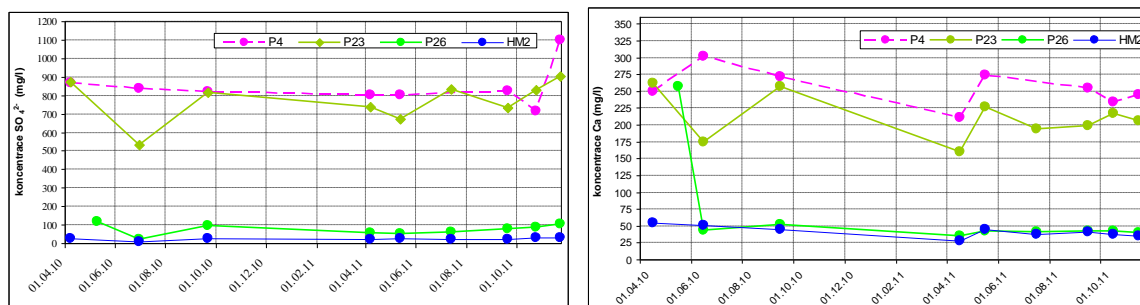


Na vstupu důlní vody do mokřadu v bodě P4 byly průměrné koncentrace síranů 927 mg/L. Po celou dobu monitoringu nebyly v této sondě pozorovány výrazné sezónní výkyvy, pouze mírné nárůsty v době menších srážkových úhrnů, tedy v době s méně intenzivním promýváním horninového prostředí. V povrchové vrstvě 0,1–0,2 m mezi vstupem důlní vody do mokřadu a sondou HM4 na výstupu vody z mokřadu, tedy na 40 m délky toku důlní vody mokřadem, byl dlouhodobě pozorován pokles koncentrací síranů zhruba o 50 % na průměrnou hodnotu 496 mg/L. Vývoj koncentrací síranů v čase uvádí graf na **Obr. č. 4-24**. Podrobnější sledování ukazuje, že nejvíce síranů je z vody odstraněno na prvních 20 m mezi vstupem P4 a sondou HM1.



**Obr. č. 4-24: Průběh koncentrací síranů v mokřadu v horizontu 0,1–0,3 m pod terénem. Vstupní koncentrace do mokřadu je označena P4, výstupní koncentrace HM4.**

V horizontu 0,2–0,4 m pod terénem byl v podélném profilu (P4 – P23 – P26 – HM2) sledován výrazný pokles koncentrace síranů na trase cca 25 m z koncentrace 927 mg/L síranů na vstupu v P4 na 24,5 mg/L v sondě HM2, což je více než o 97 %, **Obr. č. 4-25**. Bakteriologickými rozbory byla v hlubkovém horizontu 0,2–0,5 m v sondě Si3 zjištěna přítomnost sulfát redukujících bakterií (SRB) (**Obr. č. 2-8**), což ukazuje, že již v tomto hlubkovém rozmezí probíhá redukce síranů na sulfidy. Analýzy důlních vod v sondě P23 prokázaly přítomnost sulfanu, jehož koncentrace se pohybovaly v rozmezí 1,0–9,9 mg/L.

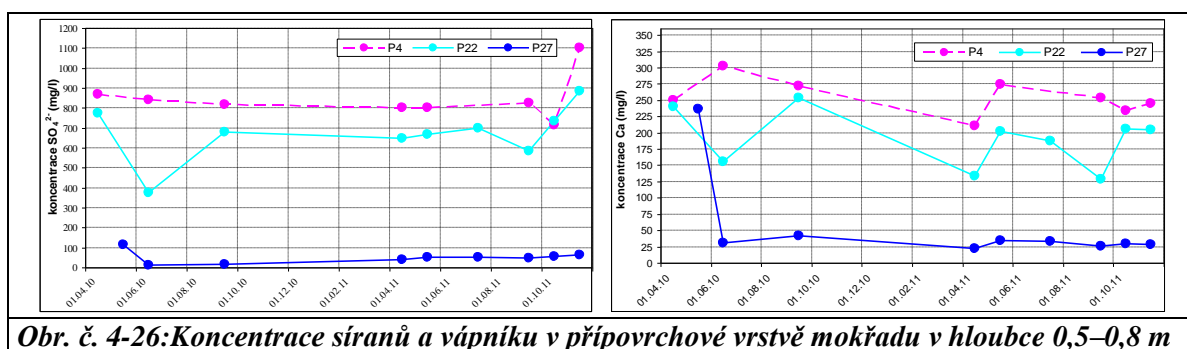


**Obr. č. 4-25: Koncentrace síranů a vápníku v příravnkové vrstvě mokřadu v hloubce 0,2–0,4 m**

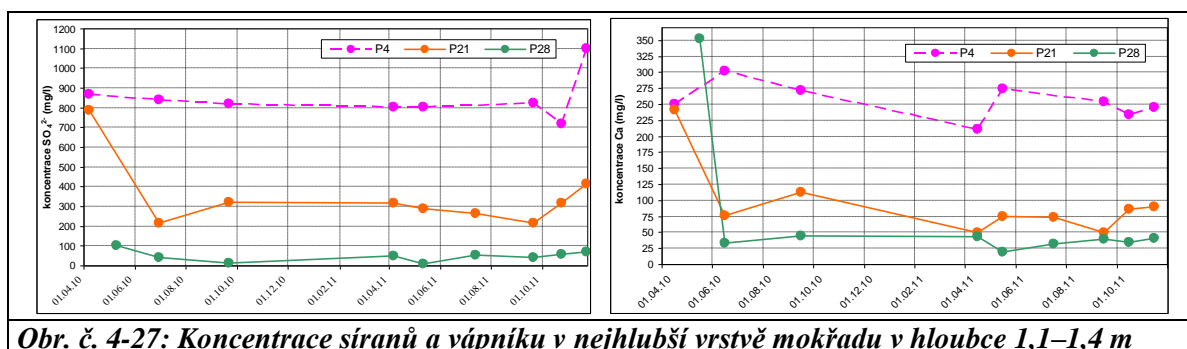
Podél tohoto profilu P4 – P23 – P26 – HM2 dochází také k poklesu koncentrace vápníku, jak je patrné z pravého grafu na **Obr. č. 4-25**. Na prvních 10 m je úbytek vápníku v důlní vodě nízký, ale mezi 10. a 20. m délky profilu dochází k jeho významnému úbytku. Toto bylo potvrzeno i silikátovou analýzou pevné matrice, kterou bylo v tomto úseku stanoveno množství vápníku v zeminách na 1,1–2,7 %, což je výrazně více, než byla referenční hodnota (0,75 %) pro okolní prostředí.

Ve střední vrstvě mokřadu v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem v podélném profilu (P4 – P22 – P27) dochází k redukcí síranů na sulfidy. Průměrná vstupní koncentrace síranů v bodě P4 (927 mg/L) po 20 m v sondě P27 klesla na koncentraci cca 50 mg/L. Vývoj koncentrací síranů v hloubce 0,5–0,8 m se v průběhu jednoho roku měření nezměnil a je uveden v grafu na **Obr. č. 4-26**. Podobně jako u předchozího profilu, bakteriologický rozbor (v sondě P21 v hloubce 0,4–0,8 m) potvrdil přítomnost SRB a chemické analýzy stanovily

pokles koncentrace vápníku ve vodě. Sulfan byl analyticky zjištěn v sondě P22 (2,8 mg/L) a nižší koncentrace byla stanovena i v sondě P27 (1,0 mg/L).



Významný pokles koncentrace síranů ve vodě byl zjištěn i v nejhlubším horizontu mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m v podélném profilu P4 – P21 – P28. Na prvních 10 m byla zjištěna účinnost redukce síranů 62 % a mezi 10. a 20. m délky trasy účinnost odstraňování síranů z důlní vody klesla na 32 % (Obr. č. 4-27). Graf ukazuje celkový úbytek koncentrace síranů na trase 20 m, který činí 95 % počáteční koncentrace síranů. Srážení kalcitu bylo opět doprovázeno poklesem koncentrace Ca v důlní vodě (Obr. č. 4-27). Silikátovou analýzou bylo zjištěno vyšší množství vápníku v zeminách ze sondy P28 (v rozmezí 1,0–1,5 %) oproti 0,75 % z referenční oblasti.



#### 4.5.4 Hodnocení poklesu koncentrací rozpuštěného železa, manganu a síranů

Z koncentrací monitorovaných zonálně během jednoho roku v podélném profilu průsaku St2 v přírodním mokřadu byly vypočteny účinnosti odstraňování železa, manganu a síranů z důlních vod v mokřadu. Pro celkové vyhodnocení efektivnosti odstraňování síranů, železa a manganu bylo také důležité znát průtok vody mokřadem a dobu zdržení. Množství vody bylo vypočteno z experimentálně stanovených koeficientů filtrace podle Darcyho zákona, viz Tab. č. 4-7. Pro sledování procesů probíhajících na povrchu mokřadu byla voda přivedena potrubím z průsaku P3C, kde byl průtok měřen (objem za čas). Tabulka Tab. č. 4-10 uvádí procentuální pokles koncentrace Fe, Mn a síranů v jednotlivých úsecích přírodního mokřadu.

Na povrchu mokřadu je železo z důlních vod eliminováno oxidací. Při průtoku  $Q = 0,004 \text{ L/s}$  bylo železo s 99,3% účinností odstraněno z vody již na trase 2 m. Mangan byl na povrchu při stejném průtoku odstraněn méně a pomaleji. Účinnost odstranění manganu z důlní vody na trase 12 m byla 56 %. Téměř veškeré množství manganu (98 %) bylo odstraněno až na dalších 10 m – tedy na trase 22 m. Síraný nebyly na povrchu mokřadu odstraněny vůbec.

**Tab. č. 4-10: Účinnost odstraňování Fe, Mn, síranů v přírodním mokřadu**

látka	hloubka	průměrná vstup. konc.	průměrná výstup. konc.	délka trasy	průtočné množství	doba zdržení	účinnost	celk. účinnost	
	(m)	(mg/L)	(mg/L)	(m)	(L/s/m <sup>2</sup> )	(hod/m)	(%)	(%)	
Fe	povrch (0,0)	28,0	0,19	0,0 – 2,0	0,004 L/s	10 min/m	99,3	99,3	
	0,1 – 0,2	67,6	2,3	0,0 – 40,0	0,014	19	99,0	99,0	
	0,2 – 0,4		67,6	35,0	0,0 – 10,0	0,014	19	48,2	
			35,0	11,0	10,0 – 20,0			35,5	84,0 (0 – 20 m)
			11,0	4,7	20,0 – 25,0			9,3	93,0 (0 – 25 m)
	0,5 – 0,8		67,6	2,6	0,0 – 10,0	0,007	37	96,1	96,9
			2,6	2,0	10,0 – 20,0			0,8	
	1,1 – 1,4		67,6	0,97	0,0 – 10,0	0,0003	915	98,5	99,3
			0,97	0,41	10,0 – 20,0			0,8	
	Mn	povrch (0,0)	11,0	10,4	0,0 – 2,0	0,004	10 min/m	5,5	
			10,4	4,8	2,0 – 12,0			50,8	56,3
			4,8	0,18	12,0 – 22,0			41,7	98,0
	0,1 – 0,2	14,4	0,07	0,0 – 40,0	0,014	19	98,0	98,0	
		14,4	12,0	0,0 – 10,0			16,7		
	0,2 – 0,4	12,0	1,1	10,0 – 20,0	0,014	19	75,7	92,4 (0 – 20 m)	
		1,1	0,9	20,0 – 25,0			1,4	93,8 (0 – 25 m)	
	0,5 – 0,8	14,4	13,3	0,0 – 10,0	0,007	37	7,6	69,0	
		13,3	4,5	10,0 – 20,0			61,3		
	1,1 – 1,4	14,4	4,1	0,0 – 10,0	0,0003	915	71,7	82,6	
		4,1	2,5	10,0 – 20,0			10,9		
síraný	povrch (0,0)	koncentrace síranů se geochemickými procesy na povrchu nemění							
	0,1 – 0,2	927,0	496,0	0,0 – 40,0	0,014	19	50,0	50,0	
	0,2 – 0,4		927,0	770,0	0,0 – 10,0	0,014	19	16,9	
			770,0	75,0	10,0 – 20,0			75,0	92,0 (0 – 20 m)
			75,0	24,4	20,0 – 25,0			5,5	97,5 (0 – 25 m)
	0,5 – 0,8		927,0	611,0	0,0 – 10,0	0,007	37	34,1	94,6
			611,0	50,1	10,0 – 20,0			60,5	
	1,1 – 1,4		927,0	348,0	0,0 – 10,0	0,0003	915	62,5	95,0
			348,0	47,7	10,0 – 20,0			32,4	

V přípovrchové vrstvě 0,1–0,2 m byly při průtoku  $0,014 \text{ L/s/m}^2$  s vysokou účinností okolo 98 % odstraňovány jak železo, tak i mangan, ale na podstatně delší trase (okolo 40 m) než na povrchu mokřadu. Na povrchu mokřadu je mnohem vyšší dostupnost atmosférického kyslíku, který je pro oxidaci železa nezbytný. Proto oxidace na povrchu probíhá výrazně

---

rychleji než ve vrstvě 0,1–0,2 m pod terénem. Sírany jsou v této vrstvě 0,1–0,2 m pod terénem odstraňovány přibližně s 50% účinností.

Pro snazší srovnání jednotlivých sledovaných vrstev mokřadu – hlubší přípovrchové vrstvy (0,2–0,4 m), střední vrstvy (0,5–0,8 m) a nejhlubší vrstvy (1,1–1,4 m) bylo pro hodnocení použito prvních 20 m sledovaného průsaku St2. V hloubkové vrstvě 0,2–0,4 m v přechodové oblasti mezi oxidací a redukcí železa bylo železo odstraňováno s účinností 84 %, jak je patrné z **Tab. č. 4-10**. Sírany byly v této hloubce odstraňovány s 92% účinností a mangan také s účinností 92 %. Nižší účinnosti odstraňování manganu v rozmezí 69–83 % byly zjištěny v hlubších vrstvách mokřadu v hloubkách 0,5–1,4 m. Účinnosti odstraňování železa a síranů v hlubších vrstvách mokřadu 0,5–1,4 m jsou prakticky stejné a pohybují se v rozmezí 95–98 %.

V případě, že budeme hledat horizont přírodního mokřadu, kde jsou nejlépe odstraňovány všechny tři sledované kontaminanty, pak z výše uvedených skutečností má nejlepší vlastnosti horizont 0,2–0,4 m pod terénem, kde je na trase 20 m železo odstraňováno s účinností 84 %, mangan s účinností 92 % a sírany s účinností také 92 % při průtočném množství 0,014 L/s/m<sup>2</sup>, které odpovídá době zdržení 19 hod/m. V této vrstvě převládají redukční anoxické podmínky s mírně kyselým až neutrálním prostředím, kde se hodnoty pH pohybují v rozmezí 6,2–7,0.

## **4.6 Geochemické modely vod v přírodním mokřadu**

Z důvodu malého množství dat nebyla modelována povrchová vrstva mokřadu. Vrstvy ležící pod povrchem terénu mokřadu, které byly monitorovány odděleně ve čtyřech hloubkách (0,1–0,2 m, 0,2–0,4 m, 0,5–0,8 m, 1,1–1,4 m) byly pro účely matematického modelování sloučeny dle převažujících geochemických procesů do dvou hloubkových horizontů 0,1–0,4 m a 0,5–1,4 m pod terénem. Prvním modelovaným horizontem byla přípovrchová vrstva (0,1–0,4 m), která se skládala z mělké vrstvy (0,1–0,2 m) popsané profilem P4 – HM1 – HM3 – HM4 a hlubší přípovrchové vrstvy (0,2–0,4 m) popsané profilem P4 – P23 – P26 – HM2. Druhým modelovaným horizontem byly hlubší vrstvy mokřadu v hloubce 0,5–0,8 m popsané profilem P4 – P22 – P27 a vrstva v hloubce 1,1–1,4 m popsaná profilem P4 – P21 – P28.

### **4.6.1 Geochemická klasifikace a charakteristika vod v prvním modelovaném horizontu**

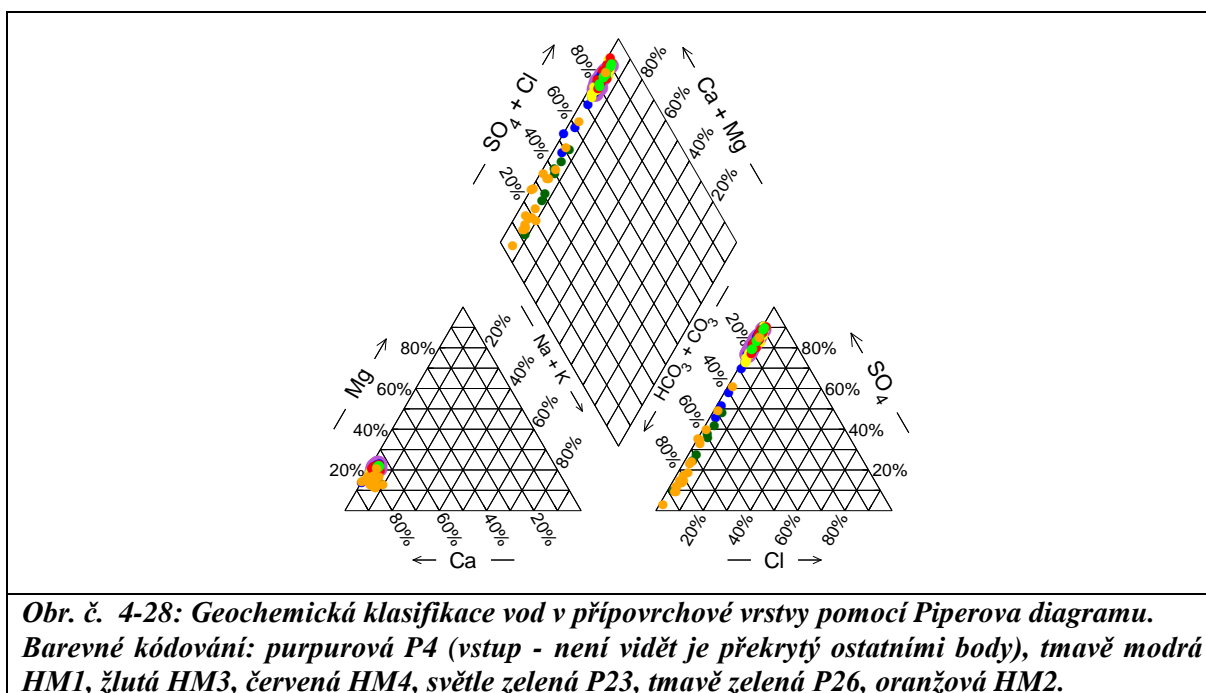
Základní geochemická klasifikace vod v mělké přípovrchové vrstvě v hloubce 0,1–0,2 m popsané profilem P4 – HM1 – HM3 – HM4 a v hlubší přípovrchové vrstvě v hloubce 0,2–0,4 m popsané profilem P4 – P23 – P26 – HM2 byla provedena na základě zastoupení hlavních složek a dle polohy jednotlivých analýz na Piperově diagramu, **Obr. č. 4-28**. Genetická interpretace byla provedena pro všechny monitorované sondy v přípovrchové vrstvě mokřadu včetně vstupní vody natékající do mokřadu.

Na vstupu vod do mokřadu v bodě P4 stejně jako v první třetině přípovrchové vrstvy mokřadu převládají vody sírano–vápenaté (SO<sub>4</sub>–Ca), které jsou typické pro důlní vody. Přibližně po prvních 10 m dochází v hloubkovém horizontu 0,2–0,4 m pod terénem k

postupnému přechodu ze sírano–vápenatých na hydrogenuhličitano–vápenaté vody typu HCO–Ca, které jsou charakteristické pro podzemní vody mělkého oběhu.

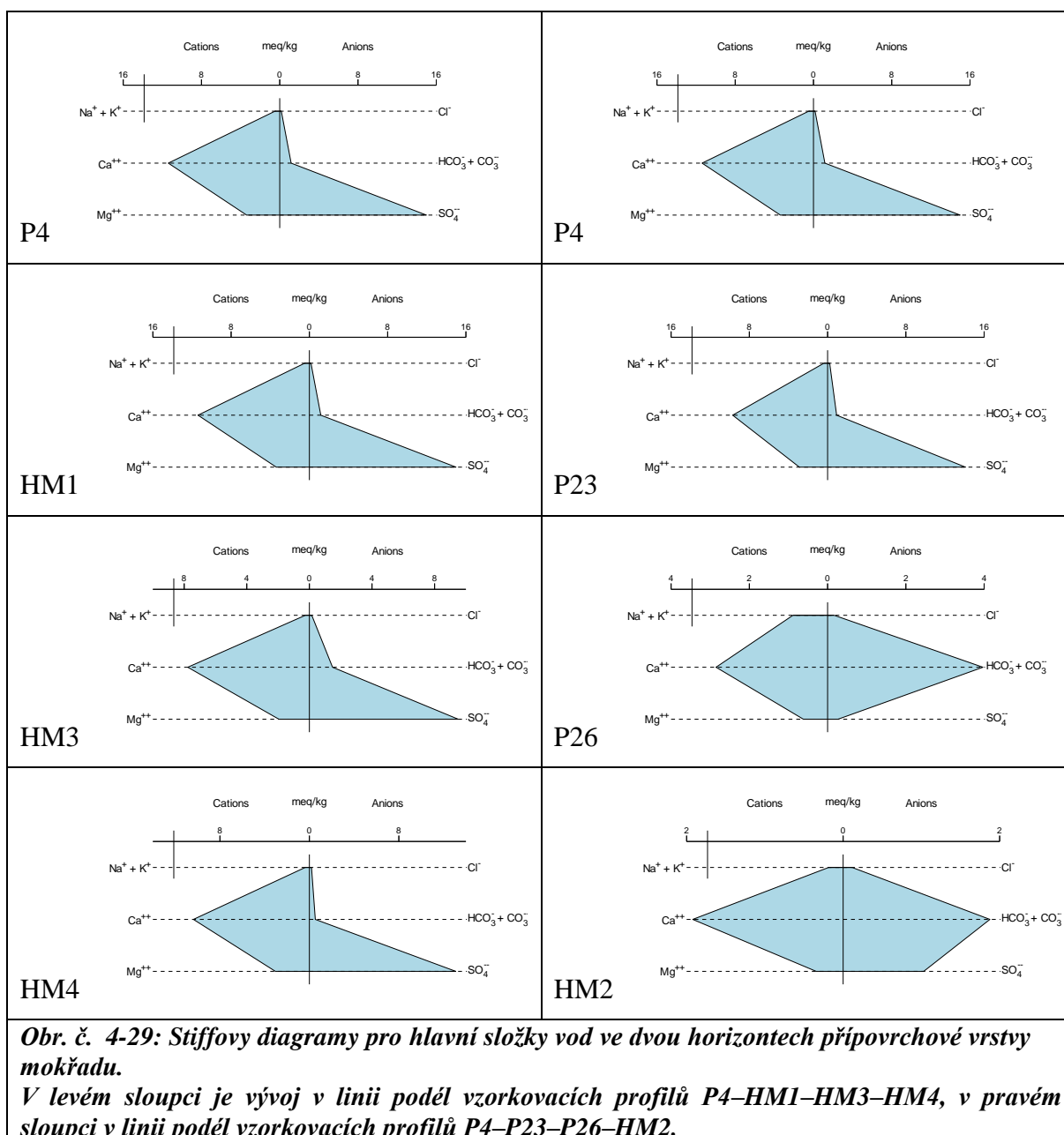
Klasifikace vod úzce souvisí s typem převažující složky. Proto stojí za zmínku, že v první třetině mokřadu v celé přípovrchové vrstvě (0,1–0,4 m pod terénem) jsou sírany dominantním aniontem a připadá na ně zhruba 85 % všech aniontů. Hydrogenuhličitan jsou v této části mokřadu pouze minoritní složkou a připadá na ně pouze 15 % ze všech aniontů. Ve střední části mokřadu zhruba 20 m od začátku mokřadu začíná být patrný rozdíl mezi vrstvou 0,1–0,2 m pod terénem a vrstvou 0,2–0,4 m, kde v hlubší vrstvě ztrácí převahu sírany a začínají převládat hydrogenuhličitan, které tvoří zhruba 75 % všech aniontů. S rostoucí vzdáleností se zvětšuje procentuální zastoupení hydrogenuhličitanů na úkor síranů, na které zhruba po 25 m od začátku mokřadu připadá pouze 10 % všech aniontů. Ve svrchnější vrstvě v hloubce 0,1–0,2 m pod terénem v celé délce mokřadu převládají sírany, které tvoří přibližně 73 % všech aniontů, nad hydrogenuhličitan.

V celé délce mokřadu převažují nad alkalickými kovy prvky alkalických zemin. Dominantním kationtem je vápník, na který připadá přibližně 74–85 % všech kationtů. Nižší procentuální zastoupení zaujímá hořčík, na který z celkového množství kationtů připadá pouze 15–25 %. Jak je vidět z pozice vnesených bodů na Piperově diagramu na **Obr. č. 4-28**, vzájemný poměr vápníku a hořčíku se průtokem vody mokřadem příliš nemění. Podíl alkalických kovů Na<sup>+</sup> a K<sup>+</sup> v celkovém zastoupení kationtů je minoritní a představuje přibližně 3–6 %.



Charakteristika vod v přírodním mokřadu byla provedena podle zastoupení hlavních složek. Na **Obr. č. 4-29** je pomocí Stiffových diagramů uvedeno zastoupení hlavních složek ve vodě. V levé části **Obr. č. 4-29** je zobrazena linie sond P4-HM1-HM3-HM4 monitorující vstup a přípovrchovou vrstvu těsně pod povrchem v horizontu 0,1–0,2 m a v pravé části pak vývoj v hlubší linii sond P4 - P23 - P26 - HM2, které monitorují hlubší horizont 0,2–0,4 m pod terénem.

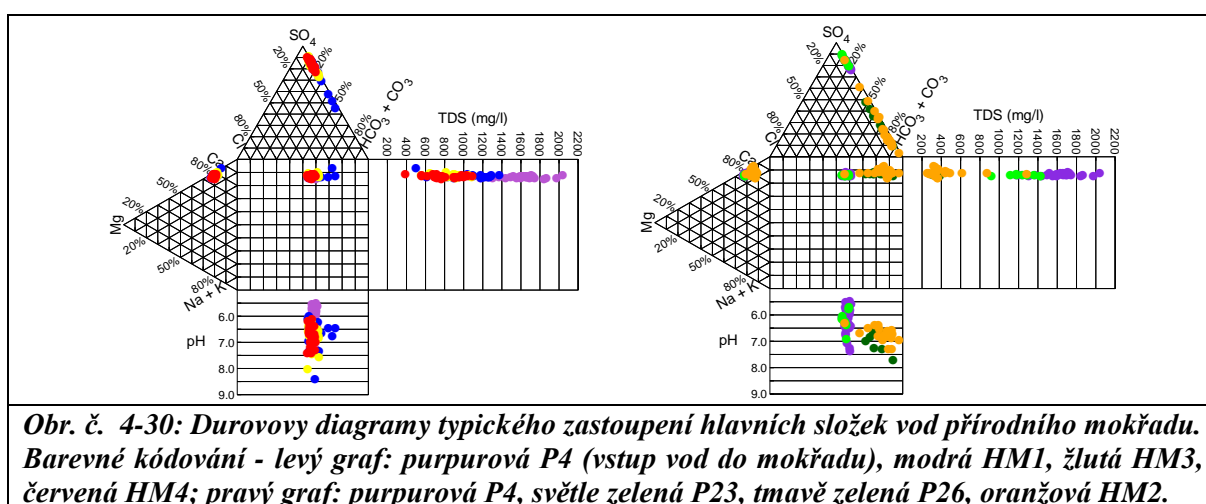
Poměr hlavních složek se v linii P4 - HM1 - HM3 - HM4 výrazně nemění. Převažujícím aniontem těchto důlních vod jsou sírany, minoritním aniontem pak hydrogenuhličitan, které dosahují zhruba 1/7 koncentrace síranů. Výjimku představují zhruba 3 vzorky ze sondy HM1, kde se poměr hydrogenuhličitanů vůči síranům vzrostl na 1:1, jak je patrné z Durovova diagramu na **Obr. č. 4-30**. Z kationtové části Stiffových diagramů v linii sond P4 - HM1 - HM3 - HM4 je patrné, že převládajícím kationtem je vápník a druhým nejvíce zastoupeným kationtem je hořčík, který dosahuje pouze třetinových koncentrací vápníku.



V hlubším horizontu mokřadu v hloubce 0,2–0,4 m pod terénem je situace trochu odlišná. Na začátku linie sond P4 – P23 – P26 – HM2 je zpočátku chemismus vod obdobný jako ve svrchním horizontu, jemuž odpovídá chemismus vod v sondě P23. Tato sonda leží přibližně 10 m od vstupu důlních vod do mokřadu, kde převažujícím aniontem jsou sírany.

Druhým nejvíce zastoupeným aniontem v sondě P23 jsou hydrogenuhličitan, které dosahují pouze 1/8 koncentrace síranů. Rozdíl oproti svrchnímu horizontu nastává zhruba ve vzdálenosti 10–20 m od vstupu vod do mokřadu, kde dosud dominantní sírany jsou vystřídány hydrogenuhličitan, které se stávají hlavním aniontem. Voda v mokřadu nabývá charakteru mělkých podzemních vod. Ve vzdálenosti 20 m od začátku mokřadu jsou koncentrace síranů na 1/3 koncentrací hydrogenuhličitanů. Tato skutečnost je velmi dobře patrná z Durovova grafu na **Obr. č. 4-30**, kde v pravém grafu právě vzorky ze sond P26 a HM2 vybočují z linie síranových vod na vstupu P4 a v sondě P23.

Na prvních 10 m délky obou profilů ve vrstvách 0,1–0,2 m a 0,2–0,4 m pod terémem byl převládajícím kationtem vápník, na druhém místě je pak hořčík s třetinovými koncentracemi než vápník. Ve větší vzdálenosti, zhruba po 20 m od začátku mokřadu, se v sondě P26 dominance vápníku ještě prohlubuje. Koncentrace druhého v pořadí hořčíku v této vzdálenosti od začátku klesnou na koncentrace odpovídající zhruba desetině koncentrací vápníku.

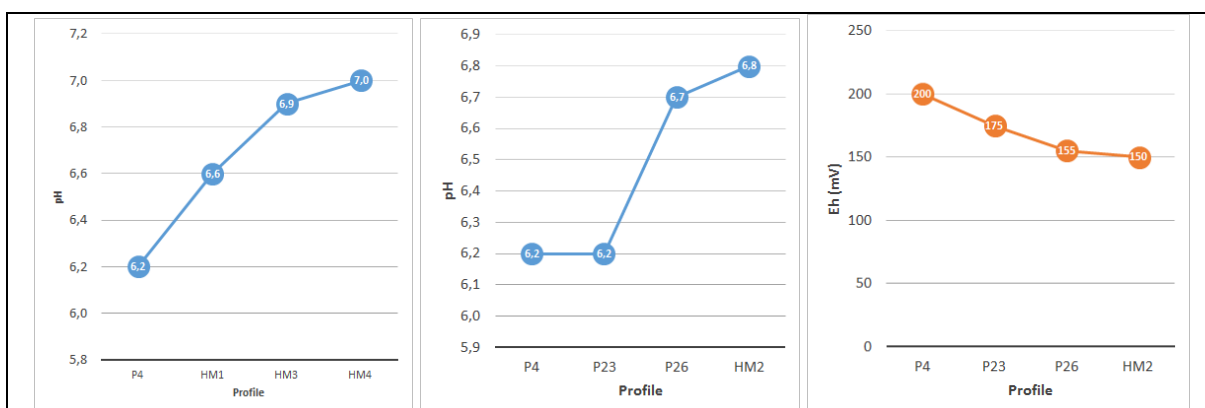


Jak je patrné z Durovových diagramů vnesených na **Obr. č. 4-30**, bez ohledu na to, o jaký jde hloubkový horizont, tedy od P4 k HM4 nebo od P4 k HM2, v důlních vodách protékajících mokřadem dochází k poklesu mineralizace a množství rozpuštěných látek (TDS). K největšímu úbytku mineralizace dochází ve střední části mokřadu, na trase prvních 20 m od vstupu (P4) zhruba k sondám HM1, P26. V dalším úseku mokřadu již mineralizace neklesá tak prudce, v mělkém horizontu v linii HM3 – HM4 se mineralizace pohybuje se v rozmezí 500–900 mg/L. Stejně tak i v hlubším horizontu se mineralizace mezi sondami P26–HM2 také moc nemění a pohybuje se v rozmezí 200–400 mg/L. Neměnný vzájemný poměr hlavních složek ve vodách svrchního horizontu (0,1–0,2 m) v linii P4 – HM1 – HM3 – HM4 spolu s úbytkem mineralizace nasvědčuje, že hlavní složky (sírany, uhličitan, vápník a hořčík) z vody ubývají rovnoměrně a pokles mineralizace není výsledkem ředění, ale probíhajících geochemických procesů v mokřadu. Zastoupení sodíku, draslíku a chloridů je zanedbatelné. Dusičnany nejsou v důlní vodě přítomny. Stejně tak v hlubším horizontu v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 zůstává zachován vzájemný poměr hlavních složek s výjimkou druhé části profilu, kde jsou sírany nahrazeny hydrogenuhličitan. Jednotlivé analýzy tvoří jak v Piperově tak v Durovově diagramu linii, což nasvědčuje, že přechod od síranového na hydrogenuhličitanový typ vod byl výsledkem geochemických procesů v přírodním mokřadu.



#### 4.6.2 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v prvním horizontu

Hodnoty pH v přípoверхové vrstvě do hloubky 0,4 m pod terénem vzrůstají, jak je vidět na **Obr. č. 4-31**. Nárůst hodnot od pH = 5,5 do pH = 8,5 byl shodně monitorován v obou sledovaných liniích sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 i linii P4 – P23 – P26 – HM2.

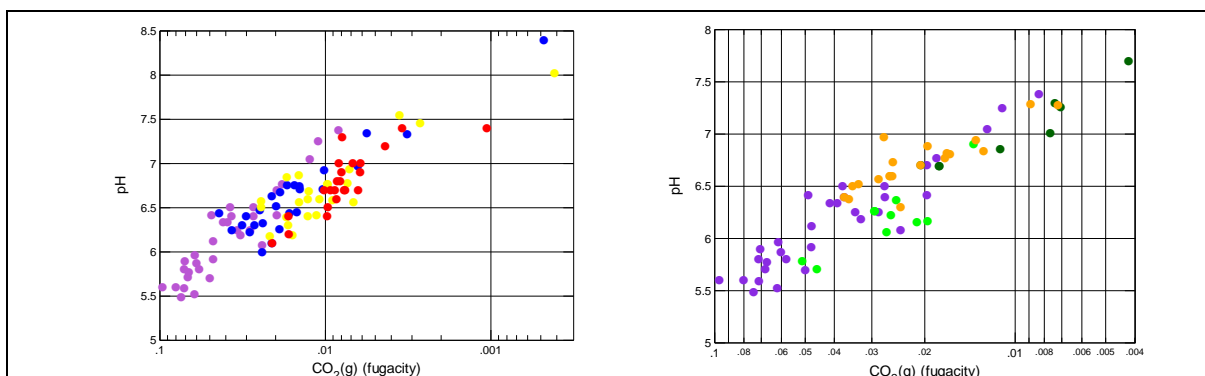


**Obr. č. 4-31:** Vývoj in-situ měřených fyzikálně-chemických parametrů v přípoверхové vrstvě. V levé části je vývoj pH ve vodách s typickým složením v linii profilu P4-HM1-HM3-HM4, v pravé části je uveden vývoj pH a Eh podél vzorkovacího profilu P4-P23-P26-HM2.

Při zběžném zhodnocení chemismu vod by se zdálo, že nárůst hodnot pH souvisí s měnícím se zastoupením rozpuštěných uhličitánových látek, jak je to obvyklé u vod, které jsou alespoň v částečném kontaktu s atmosférou. Při sledování závislostí jednotlivých fyzikálně-chemických parametrů vod byla zjištěna závislost hodnot pH na parciálním tlaku oxidu uhličitého, resp. na fugacitě  $\text{CO}_2(\text{g})$ , který je odvozen z fyzikálně-chemických parametrů vod a celkové koncentrace uhličitánových látek. Jak ukazují grafy na **Obr. č. 4-32**, dobrá korelace hodnot pH s fugacitou oxidu uhličitého byla zjištěna jak u svrchní linie P4 – HM1 – HM3 – HM4, tak i u linie P4 – P23 – P26 – HM2 monitorující hlubší horizont přípoверхové vrstvy.

Ve vodě vstupující do mokřadu se fugacita oxidu uhličitého pohybuje v řádu 0,1 bar, což zhruba odpovídá třistanásobku fugacity, která je charakteristická pro vody v rovnováze s atmosférou, kde se fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$  pohybuje okolo  $3,5 \times 10^{-4}$  bar. Vysoké koncentrace  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve vodě vstupující do mokřadu je možné přisoudit natlakování důlních vod v podzemí ložiska Zlaté Hory, což bylo potvrzeno i v důlní vodě z oblasti Zlaté Hory – jih. V koncových profilech obou linií v oblasti profilů HM3-HM4 a P26-HM2 byla zjištěna fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$ , která odpovídá už jen desetinásobku fugacity odpovídající rovnováze s atmosférou a u některých vzorků ve svrchním horizontu bylo této rovnovážné fugacity s atmosférou téměř dosaženo. Z korelace hodnot pH s fugacitou oxidu uhličitého je možné usoudit, že hodnoty pH důlních vod procházejících mokřadem jsou určeny fugacitou plynného  $\text{CO}_2$ . Díky postupnému odplynění důlních vod v mokřadu a snižování koncentrace  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve svrchním horizontu mokřadu v linii P4 – HM1 – HM3 – HM4 na koncentraci, která je v rovnováze s atmosférou, dochází k nárůstu pH na neutrální až mírně zásadité hodnoty. Hodnoty pH nevykazují žádnou korelaci s fugacitou kyslíku. V podélném profilu

sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 nebyla potvrzena pozitivní korelace hodnot pH s koncentracemi hydrogenuhličitanů.



**Obr. č. 4-32: Závislost hodnot pH na fugacitě oxidu uhličitého.**

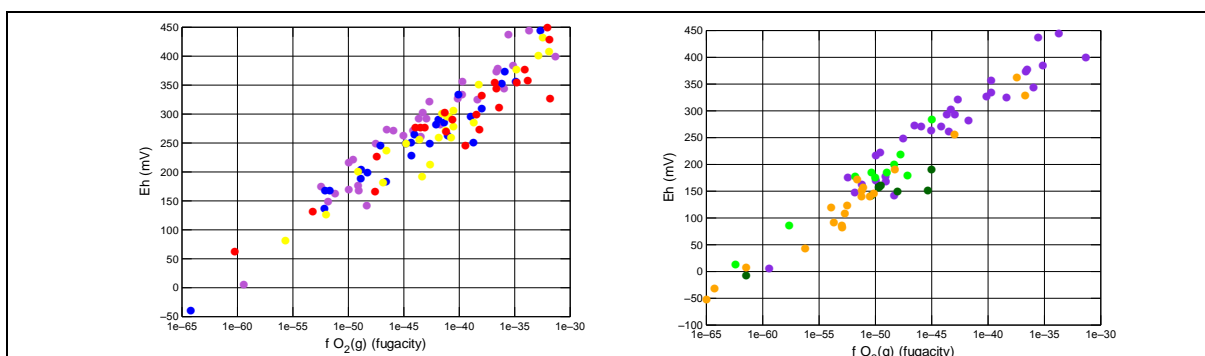
**Vlevo je svrchní linie P4-HM1-HM3-HM4, vpravo jehlubší linie P4-P23-P26-HM2. Barevné kódování, levý graf: purpurová P4, modrá HM1, žlutá HM3, červená HM4; pravý graf: purpurová P4, světle zelená P23, tmavě zelená P26, oranžová HM2.**

V hlubším horizontu mokřadu v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 hodnoty fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  neklesají tak rychle a i na konci profilu zůstává fugacita na desetinásobku hodnoty rovnovážné s atmosférou. Vody v horizontu 0,2–0,4 m pod terénem jsou od atmosféry izolovány nadložními jívitými vrstvami, které zabraňují úniku plynného  $\text{CO}_2(\text{g})$  do atmosféry. Díky postupnému odplynění důlních vod se plynný  $\text{CO}_2(\text{g})$  přemění na  $\text{CO}_2(\text{aq})$  a ten podle reakce (12) na hydrogenuhličitanu.



V linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 se zhruba od sondy P23 až k sondě HM2 (tj. po 10 m od začátku sledovaného profilu) začíná projevovat pozitivní korelace mezi hodnotami pH a koncentracemi hydrogenuhličitanů.

Celkové složení vod a speciace složek umožňuje pro jednotlivé vzorky vod vypočítat modelové fugacity kyslíku pro rovnováhu vody s plynnou fází. Na základě takto vypočtené fugacity kyslíku byla zjištěna významná korelace mezi fugacitou kyslíku a hodnotami Eh, jak je vidět z **Obr. č. 4-33**. Z tohoto grafu je také patrné, že Eh ve všech sondách linie P4 – HM1 – HM3 – HM4 má široký rozptyl od –50 mV do +450 mV, a proto je obtížné nalézt jeho vývojový trend podél této linie sond. V hlubším horizontu přípovrchové vrstvy mokřadu v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 už rozkolísanost Eh není tak vysoké a jeho hodnoty podél sledovaného profilu klesají, jak je vidět v grafu na **Obr. č. 4-31**. Vypočtené fugacity kyslíku z chemického složení vod a fyzikálně – chemických parametrů v řádu  $10^{-65}$  –  $10^{-60}$  bar odpovídají silně redukčnímu prostředí, což bylo experimentálně zjištěno v sondách HM1, HM4 a HM2. Fugacity pohybující se v řádu  $10^{-35}$ – $10^{-30}$  bar odpovídají anoxickému bezkyslíkatému prostředí, což znamená, že kyslík difundující z atmosféry do vody je spotřebován na oxidaci železa, případně na oxidaci organického detritu. Hodnoty Eh jsou určovány fugacitou rozpuštěného kyslíku ve vodě. Eh důlních vod v mokřadu nevykazuje jakoukoli závislost na fugacitě  $\text{CO}_2(\text{g})$  a jeho hodnoty nejsou fugacitou oxidu uhličitého nijak ovlivněny.



**Obr. č. 4-33: Závislost hodnot Eh na fugacitě kyslíku.**

**Vlevo je zobrazena svrchní linie P4-HM1-HM3-HM4, vpravo hlubší linie P4-P23-P26-HM2. Barevné kódování - levý graf: purpurová P4, modrá HM1, žlutá HM3, červená HM4; pravý graf: purpurová P4, světle zelená P23, tmavě zelená P26, oranžová HM2.**

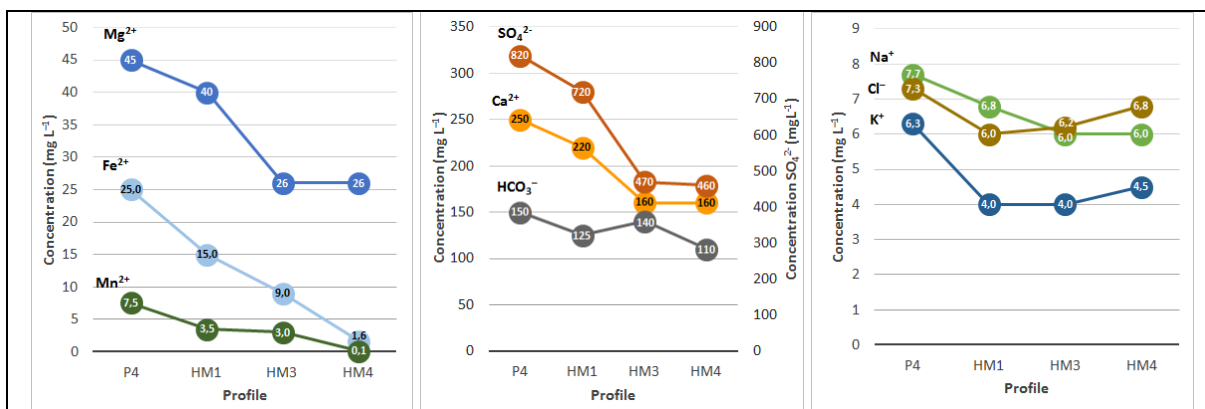
### 4.6.3 Složení vod v hloubce 0,1–0,2 m pod terénem v linii sond P4 – HM1 – HM3 – HM4

V přírodním mokřadu dochází k odbourávání hlavních složek důlních vod (železo, mangan a sírany), které za normálních podmínek způsobují kontaminaci povrchových vod a jsou zátěží pro životní prostředí. Tyto složky důlních vod jsou v přírodním mokřadu odbourávány geochemickými procesy doprovázenými procesy biochemickými, jejichž výsledkem je jejich transformace z kapalné do pevné fáze ve formě minerálů.

Stabilitní diagramy, které byly k vyhodnocení použity, byly zkonstruovány pro typické složení vod a jejich typické fyzikálně-chemické parametry.

Ve svrchní přípovrchové zóně mokřadu v hloubce 0,1–0,2 m byl několikaletým monitoringem linie sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 zjištěn výrazný úbytek železa, manganu, síranů ve vodě protékající mokřadem. Společně s těmito látkami klesaly i ostatní anorganické složky, jak je vidět na **Obr. č. 4-34**. Při porovnání vstupní a výstupní vody bylo zjištěno, že koncentrace síranů klesají přibližně o 50 %, železa o 95 % a manganu téměř o 100 %. Spolu s těmito hlavními složkami důlních vod klesly i hydrogenuhličitan, hořčík, vápník a v malé míře i draslík.

Pro popis geochemických procesů dekontaminace důlních vod byly zkonstruovány úplné geochemické modely, které odpovídají reálnému vzorku. Následně byly pro každý odběrný bod (sondu) sestaveny pH–Eh stabilitní diagramy a do těchto grafů vyneseny hodnoty všech analýz pro danou sondu.

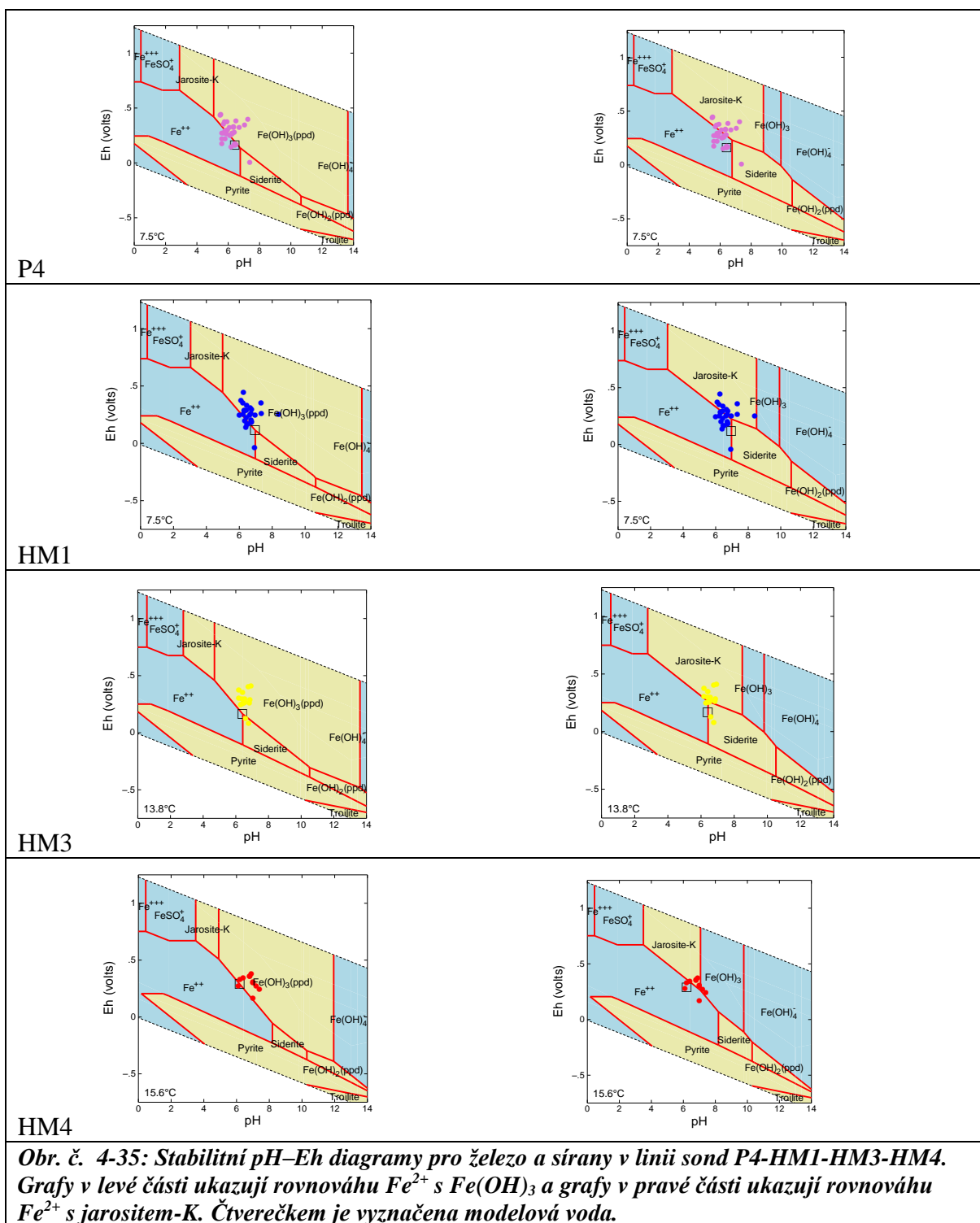


**Obr. č. 4-34: Vývoj koncentrací sledovaných látek ve vodách v linii sond P4-HM1-HM3-HM4. Vyneseny byly koncentrace látek ve vodách s typickým složením.**

Ve svrchní přípovrchové vrstvě mokřadu ve vodě z hloubky 0,1–0,2 m pod povrchem v linii sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 bylo ze stabilitních pH–Eh diagramů ve všech 4 odběrných bodech zjištěno, že hodnoty fyzikálně – chemických parametrů se pro rozpuštěné železo pohybují okolo linie rovnováhy mezi Fe<sup>2+</sup> a Fe<sup>3+</sup>, které v mokřadu tvoří sraženinu oxohydroxidů, viz **Obr. č. 4-35**. Tyto železité precipitáty jsou podle stáří sraženiny tvořeny goethitem, Fe(OH)<sub>3</sub>, magnetitem, hematitem a v pH–Eh stabilitních diagramech jsou uvedeny jako Fe(OH)<sub>3</sub> (ppd). To znamená, že těsně pod povrchem přírodního mokřadu je železo v celé délce mokřadu od vstupu P4 až po HM4 na konci mokřadu z důlní vody imobilizováno oxidací Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> a vysráženo primárně ve formě oxohydroxidů železa Fe(OH)<sub>3</sub> (ppd). Tento proces oxidačního srážení Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> je možné popsat rovnicí (13).

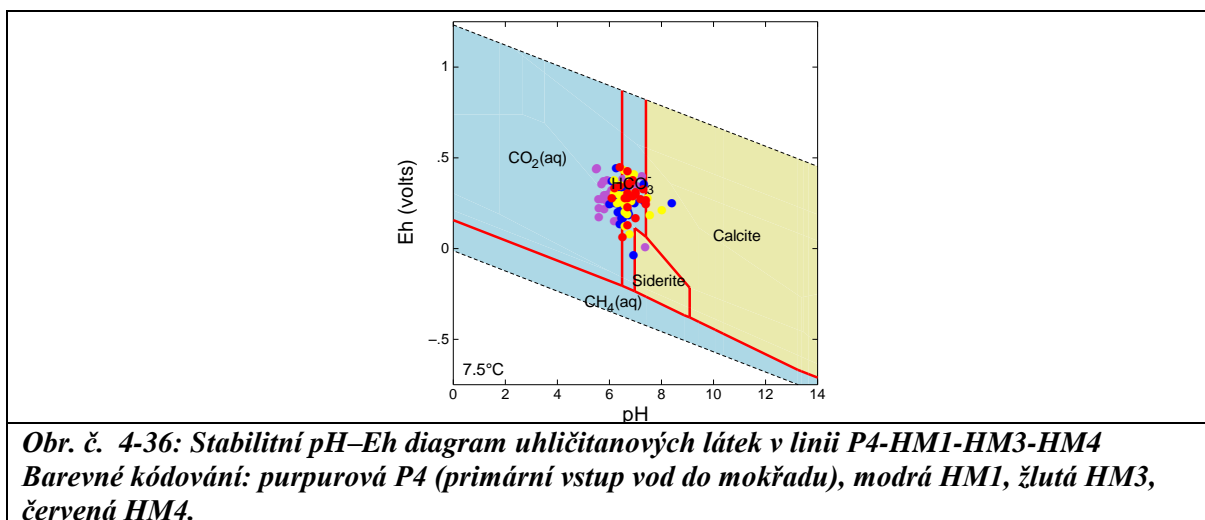


Na **Obr. č. 4-35** jsou uvedeny hodnoty všech naměřených analýz pro danou sondu, čtverečkem je zobrazena modelová voda. Rozdíl mezi naměřenými hodnotami a modelovou vodou je způsoben mírným přesycením reálné vody vůči oxohydroxidům a sideritu na rozdíl od modelu vody, který byl zhotoven pro rovnovážné složení vodného roztoku po vysrážení nadbytečného množství příslušných látek.

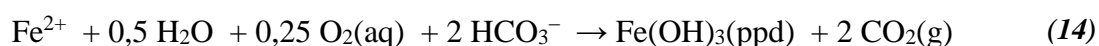


Při oxidaci železa z  $Fe^{2+}$  na  $Fe^{3+}$  jsou uvolňovány protony  $H^+$ , které by způsobily snižování pH a okyselování prostředí. Jak již bylo řečeno, hodnoty pH v přípovrchové vrstvě mokřadu vzrůstají přibližně z hodnoty 6,2 na 7,0. Vstupní voda do mokřadu (označená P4) obsahuje poměrně velké množství uhličitánových látek, přítomných převážně jako rozpuštěný  $CO_2(aq)$ , viz **Obr. č. 4-36**. Rozpuštěný oxid uhličitý  $CO_2(aq)$  je při hodnotách pH, které byly sledovány v mokřadu, přeměněn na hydrogenuhličitany podle reakce (12). Při

hodnotách pH vyšších než 6,3 je většina rozpuštěných uhličitánových látek přítomna již ve formě hydrogenuhličitanů, čemuž odpovídá i stabilitní diagram pro uhličitánové látky (**Obr. č. 4-36**). Z diagramu je patrné, že u vod v linii P4 – HM1 – HM3 – HM4 (s výjimkou vstupní vody P4) se naměřená data pohybují v oblasti převažujícího výskytu hydrogenuhličitanů. Dlouhodobým monitoringem v linii P4 – HM1 – HM3 – HM4 bylo zjištěno, že koncentrace hydrogenuhličitanů v mokřadu klesají, jak ukazuje **Obr. č. 4-34**. Pokles koncentrace hydrogenuhličitanů a spotřeba protonů H<sup>+</sup> vede k mírnému nárůstu hodnot pH.



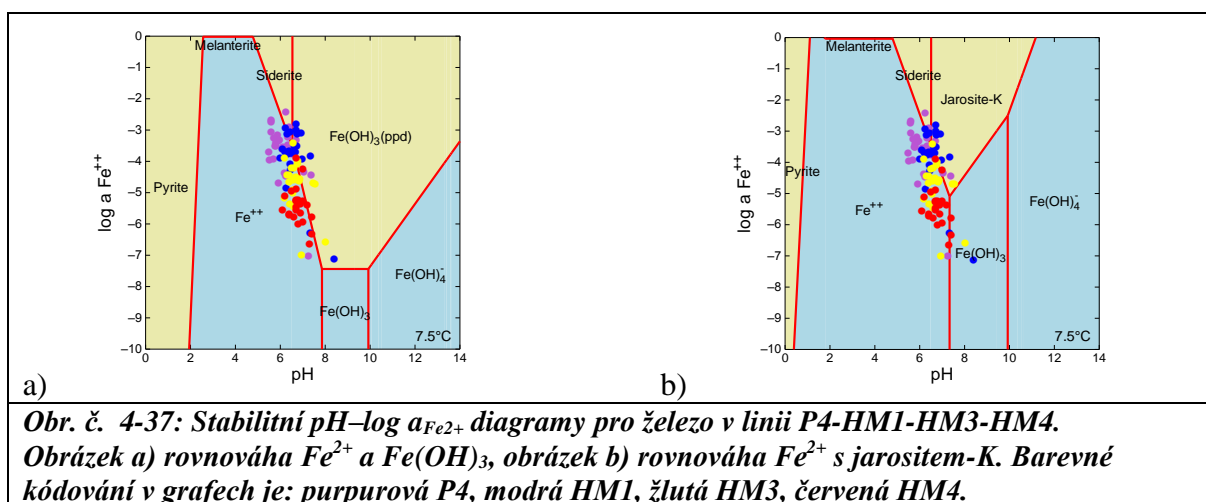
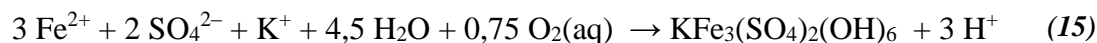
Oxidace železa z Fe<sup>2+</sup> na Fe<sup>3+</sup> a pokles koncentrace hydrogenuhličitanových látek je možné popsat souhrnnou rovnicí (14), ze které je patrné, že koncentrace protonů H<sup>+</sup> se během reakce nemění, což potvrzují i data z mokřadu, kde se hodnoty pH pohybují v poměrně úzkém pásmu, viz **Obr. č. 4-36**.



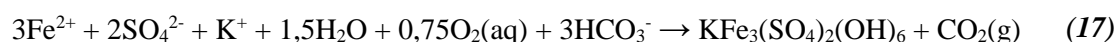
Z hodnot fugacit podél linie sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 je patrné, že klesají postupně v celém profilu a i na konci mokřadu, kde je fugacita oxidu uhličitého mírně vyšší než hodnota odpovídající rovnováze s atmosférou. Přeměna oxidu uhličitého v rozpuštěné formě na hydrogenuhličitan probíhá postupně. Hydrogenuhličitan jsou postupně doplňovány do systému v celém profilu mokřadu. Přebytek hydrogenuhličitanů, které nejsou spotřebovány při oxidaci železa, zreaguje s protony podle rovnice (12) a hodnoty pH díky spotřebě protonů mírně vzrostou.

Dalším potvrzením základního procesu poklesu koncentrace Fe<sup>2+</sup> je stabilitní diagram pro železo v souřadnicích pH–log a<sub>Fe2+</sub> (**Obr. č. 4-37**), na kterém analyticky zjištěné koncentrace rozpuštěného železa dobře kopírují linii rovnováhy mezi Fe<sup>2+</sup> a vysráženým hydroxidem železitým Fe(OH)<sub>3</sub> (ppd), případně linii rovnováhy Fe<sup>2+</sup> a sideritu. Tento základní proces odstraňování železa oxidací na oxohydroxidy železa je doprovázen jeho oxidací na jarosit-K (KFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>) podle reakce (15), případně na jarosit-Na (NaFe<sub>3</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>). Z pH–Eh stabilitních diagramů a vynesení naměřených analýz (**Obr. č. 4-35**) je patrné, že v celém profilu mokřadu se koncentrace Fe<sup>2+</sup> pohybují okolo rovnováhy s jarositem-K. Oxidaci železa ve formě jarositu-K dokládá i pokles koncentrací

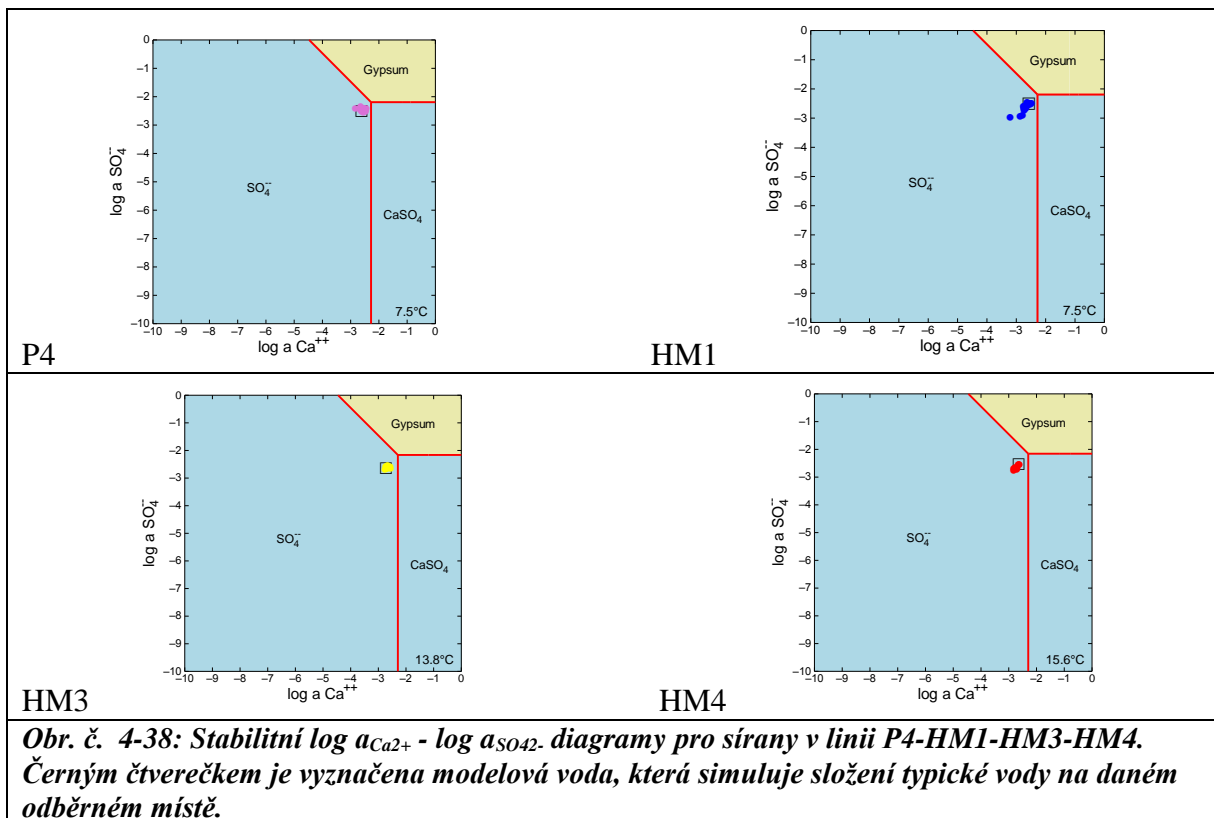
draslíku (**Obr. č. 4-34**) podél sledovaného profilu P4 – HM1 – HM3 – HM4. Spolusrážení jarositu-K s hydroxidem železitým při vynesení analyticky zjištěných koncentrací celého profilu P4-HM1-HM3-HM4 do souřadnic pH–log  $a_{\text{Fe}^{2+}}$  je zobrazeno na **Obr. č. 4-37**. Oxidace na jarosit-K je limitována množstvím rozpuštěného draslíku ve vodě, a proto jde o jev sekundární. Dalším doprovodným procesem odstraňování železa z důlní vody je srážení  $\text{Fe}^{2+}$  ve formě sideritu ( $\text{FeCO}_3$ ) podle reakce (16).



Stejně tak, jako je regulována kyselost oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , jsou protony uvolněné srážením sideritu i protony uvolněné při srážení jarositu následně vázány rozpuštěnými hydrogenuhličitany, což vede k poklesu koncentrace hydrogenuhličitánů. Oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na jarosit-K pak je možné souhrnně zapsat rovnicí (17). Pak tato reakce je proton-neutrální. Plynný oxid uhličitý odchází do atmosféry.

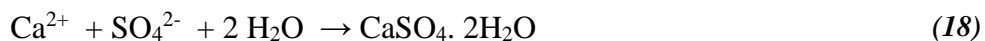


Jak je patrné z výše uvedených grafů a reakcí (15), (17), srážením jarositu-K je z důlní vody nejen odstraňováno železo, ale i sírany. V přípovrchové vrstvě mokřadu v horizontu 0,1–0,2 m pod terénem je srážení jarositu hlavním procesem odstraňování síranů, které podél sledované linie sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 klesají přibližně na polovinu, viz **Obr. č. 4-34**. Limitujícím faktorem pro srážení jsou koncentrace draslíku pro jarosit-K a sodíku pro jarosit-Na. Koncentrace síranů jsou v mokřadu nepoměrně vyšší než koncentrace sodíku a draslíku. V mokřadu probíhá ještě další proces, který způsobuje odstraňování síranů z vody. Ze stabilitních diagramů log  $a_{\text{Ca}^{2+}}$ –log  $a_{\text{SO}_4^{2-}}$  pro sírany na **Obr. č. 4-38** je patrné, že koncentrace síranů v mokřadu se blíží nasycení vůči sádrovci ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ).



**Obr. č. 4-38: Stabilitní  $\log a_{\text{Ca}^{2+}}$  -  $\log a_{\text{SO}_4^{2-}}$  diagramy pro sírany v linii P4-HM1-HM3-HM4. Černým čtverečkem je vyznačena modelová voda, která simuluje složení typické vody na daném odběrném místě.**

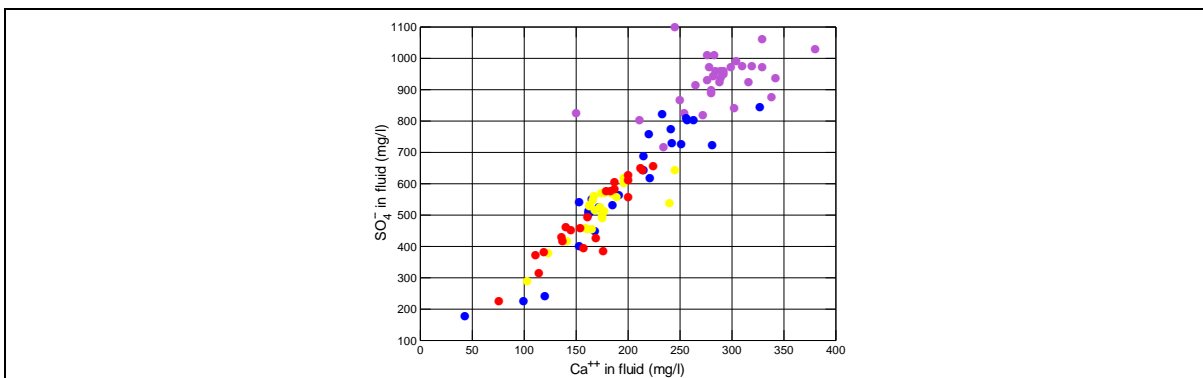
Je tedy pravděpodobné, že po vysrážení jarositu-K a jarositu-Na dochází v mokřadu ke srážení sádrovce podle rovnice (18). Nejvíce se rovnováže síranů se sádrovcem blíží složení vod na vstupu do mokřadu a v sondě HM1. V těchto dvou odběrných místech se i podmínky modelové vody, vyznačené na **Obr. č. 4-38** čtverečkem, nejvíce blíží nasycení vod vůči sádrovcu. V dalších dvou odběrných místech (HM3 a HM4) po směru proudění vody mokřadem je srážení sádrovce méně pravděpodobné, jak je vidět z **Obr. č. 4-38**, kde vynesená analyticky zjištěná data ve stabilitních diagramech  $\log a_{\text{Ca}^{2+}}$ - $\log a_{\text{SO}_4^{2-}}$  pro sírany jsou poměrně vzdálená od rovnovážné linie mezi sírany a sádrovcem.



Pokles koncentrací síranů velmi dobře koreluje s poklesem koncentrací vápníku, což je vidět na grafu na **Obr. č. 4-39**.

Další možností, jak dochází k tak výraznému poklesu koncentrace síranů v přípovrchové vrstvě mokřadu, je, že do této vrstvy přitéká voda z hlubších vrstev mokřadu, kde jsou sírany odbourávány mnohem lépe než v této přípovrchové vrstvě.



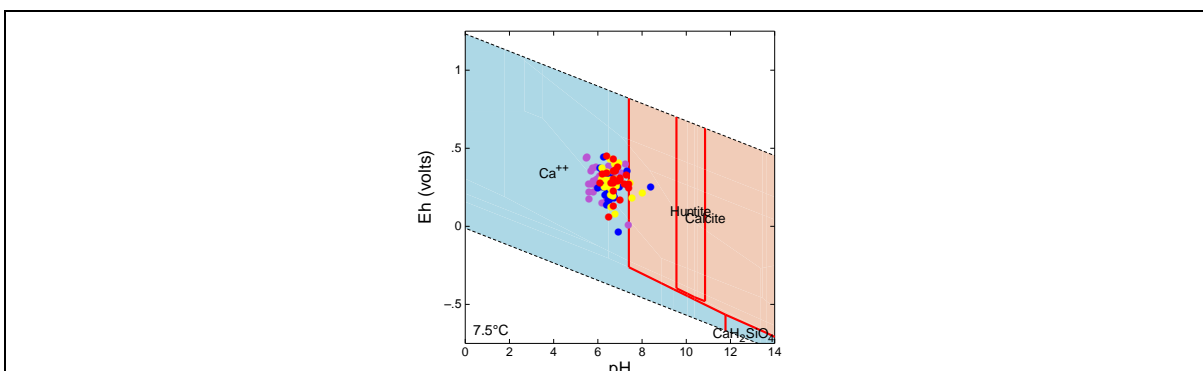


**Obr. č. 4-39: Závislost koncentrací síranů na vápníku ve vodě v linii P4-HM1-HM3-HM4. Barevné kódování v grafech je - purpurová P4, modrá HM1, žlutá HM3, červená HM4.**

V přípovrchové vrstvě mokřadu v linii sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 klesá i koncentrace vápníku, jak je znázorněno na **Obr. č. 4-34**. Jak již bylo výše uvedeno, ve spojitosti s poklesem koncentrací síranů klesají koncentrace vápníku ve vodě v důsledku srážení sádrovce ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Podle stabilitních diagramů v menší míře v mokřadu pravděpodobně dochází i ke srážení vápníku v podobě kalcitu podle rovnice (19), viz **Obr. č. 4-40**, případně ke srážení dolomitu  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  podle rovnice (20), (21), viz **Obr. č. 4-41**. Stabilitní diagram pH–Eh na **Obr. č. 4-40** po vynesení analyticky zjištěných koncentrací rozpuštěného vápníku ze všech sond v linii P4 – HM1 – HM3 – HM4 ukazuje, že tyto koncentrace kopírují linii nasycení vůči kalcitu a že některé vzorky byly vůči kalcitu již nasycené.



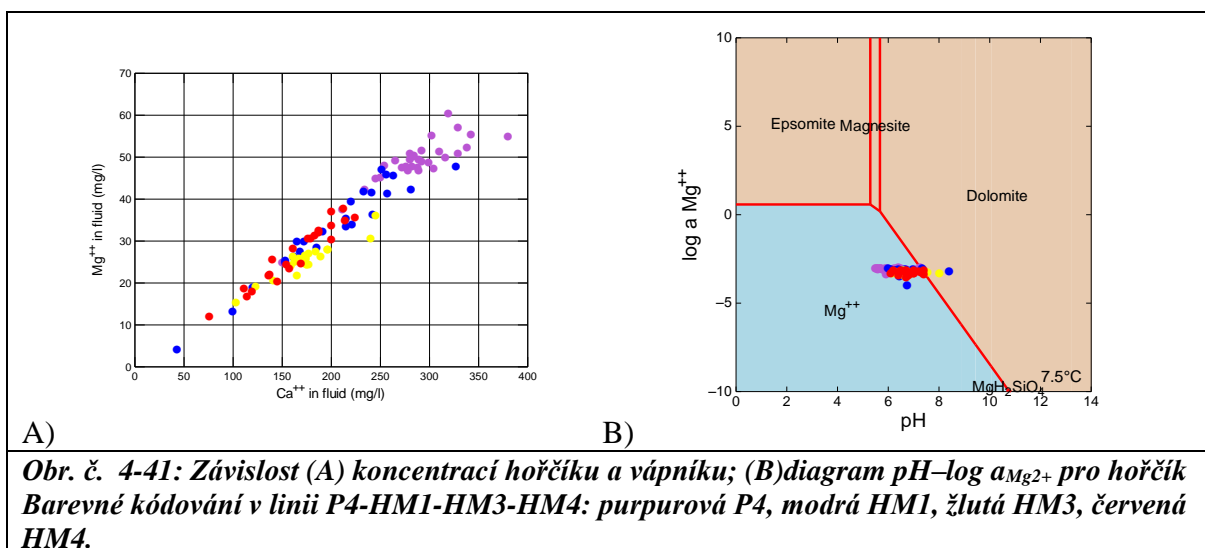
Srážením kalcitu podle reakce (18) se uvolňuje jeden proton, který by způsobil pokles pH. V podmínkách přírodního mokřadu je však tato protolytická reakce následně pufována protonizací hydrogenuhličitanových ionů, takže výsledná reakce vzniku kalcitu je neutrální.



**Obr. č. 4-40: Stabilitní pH–Eh diagram pro vápník v linii P4-HM1-HM3-HM4. Barevné kódování: purpurová P4, modrá HM1, žlutá HM3, červená HM4.**

S úbytkem koncentrací vápníku ve vodě a s jeho srážením v podobě kalcitu velmi úzce souvisí i úbytek koncentrací hořčíku ve vodě. Pokles koncentrací hořčíku podél sledovaného profilu je znázorněn na **Obr. č. 4-34**.

Velmi dobrá korelace byla zjištěna mezi koncentracemi rozpuštěného hořčíku a vápníku ve vodě v přípovrchové vrstvě mokřadu, jak ukazuje **Obr. č. 4-41**. Z velmi dobré závislosti poklesu koncentrace rozpuštěného hořčíku na koncentracích rozpuštěného vápníku je možné se domnívat, že se hořčík spolusráží s vápníkem. Jak je patrné ze stabilitního diagramu pH–log  $a_{Mg^{2+}}$  na **Obr. č. 4-41** vynesené aktivity rozpuštěného hořčíku vypočtené z analytických údajů pro vody s daným pH v sondách HM1, HM3, HM4 se nacházejí na hranici nasycení vůči dolomitu. Výjimkou je vstupní voda v P4, která se rovnováze s dolomitem pouze blíží. Dolomit pravděpodobně vzniká současně se srážením kalcitu podle reakce (20), případně (21).

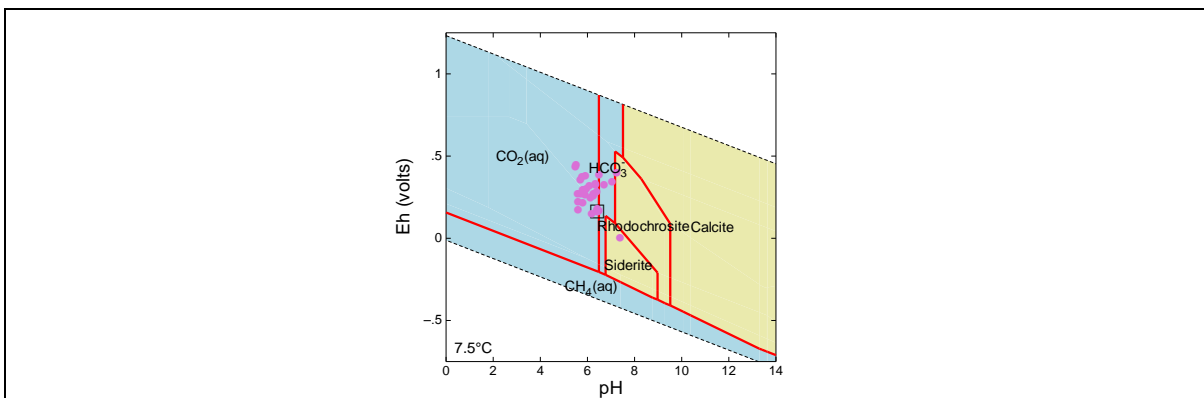


**Obr. č. 4-41: Závislost (A) koncentrací hořčíku a vápníku; (B) diagram pH–log  $a_{Mg^{2+}}$  pro hořčík. Barevné kódování v linii P4-HM1-HM3-HM4: purpurová P4, modrá HM1, žlutá HM3, červená HM4.**

Jak již bylo dříve řečeno, koncentrace hydrogenuhličitanů ve všech sondách linie P4-HM1-HM3-HM4 se pohybují většinou okolo linie rovnováhy mezi uhličitany speciemi  $HCO_3^-$  a  $CO_2(aq)$ . Při některých odběrech vstupní vody P4 se fyzikálně-chemické parametry ve stabilitním diagramu pro uhličitany látky dostávají až do oblasti rovnováhy mezi rozpuštěnými hydrogenuhličitanými a rodochrositem, případně do rovnováhy hydrogenuhličitanů se sideritem, jak je vidět na **Obr. č. 4-42**. Ve vstupní vodě dochází ke srážení železa ve formě  $Fe^{2+}$  na siderit ( $FeCO_3$ ) podle rovnice (16) a ke srážení manganu ve formě  $Mn^{2+}$  na rodochrosit  $MnCO_3$  podle rovnice (22).

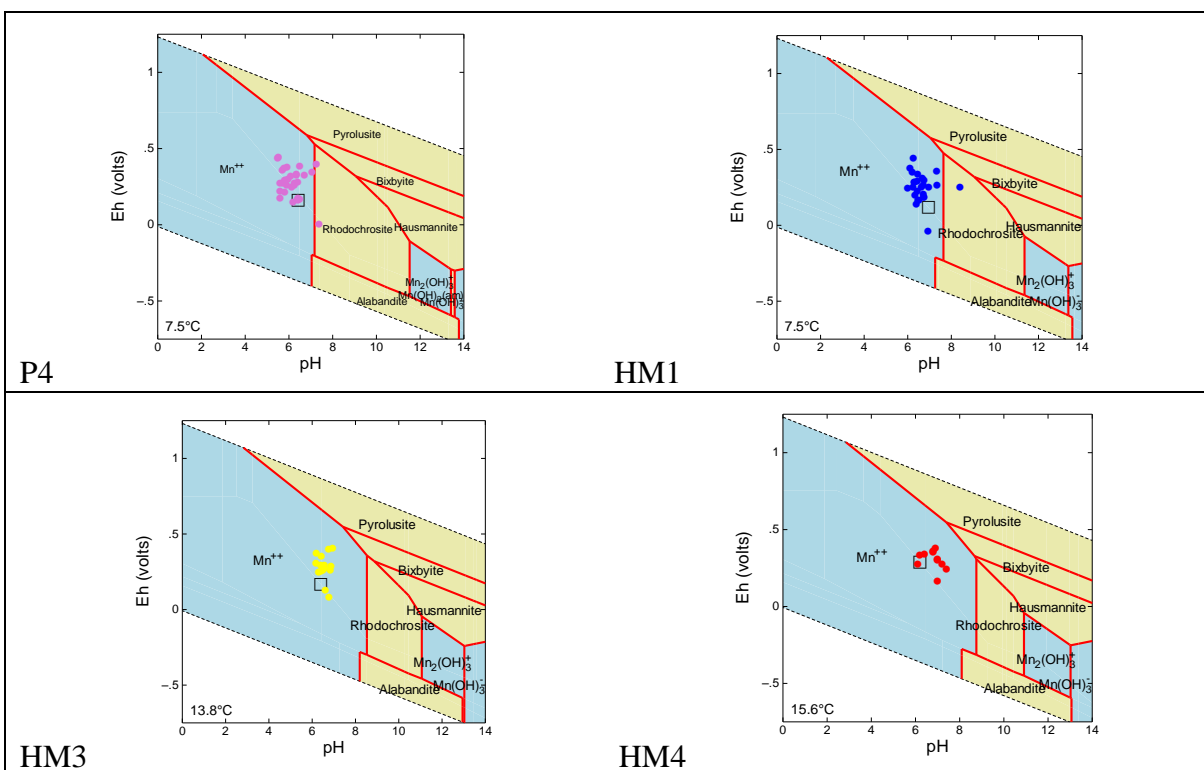


Generelně nejsou koncentrace rozpuštěných uhličitánů kontrolovány žádným z minerálů, viz **Obr. č. 4-36**. Pokles koncentrací hydrogenuhličitanů souvisí s poklesem fugacity  $CO_2$  a postupným odplyněním vod a jejich postupným získáváním rovnováhy s atmosférou. Hydrogenuhličitanové ionty ve vodě tím, že váží kyselý protonový ion, stabilizují hodnoty pH a určují vývoj pH podél sledované linie sond P4 – HM1 – HM3 – HM4.



**Obr. č. 4-42: Rovnovážný stabilitní pH–Eh diagram pro uhličitany ve vstupní vodě v P4. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.**

Posledním z důležitých kontaminantů důlních vod je mangan, jehož koncentrace ve vodách přírodního mokřadu podél sledovaného profilu P4 – HM1 – HM3 – HM4 klesají, jak je znázorněno na **Obr. č. 4-34**. Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů se pro rozpuštěný mangan pohybují v blízkosti hranice nasycení mezi  $Mn^{2+}$  a sraženým rodochrositem ( $MnCO_3$ ), jak ukazuje **Obr. č. 4-43**.



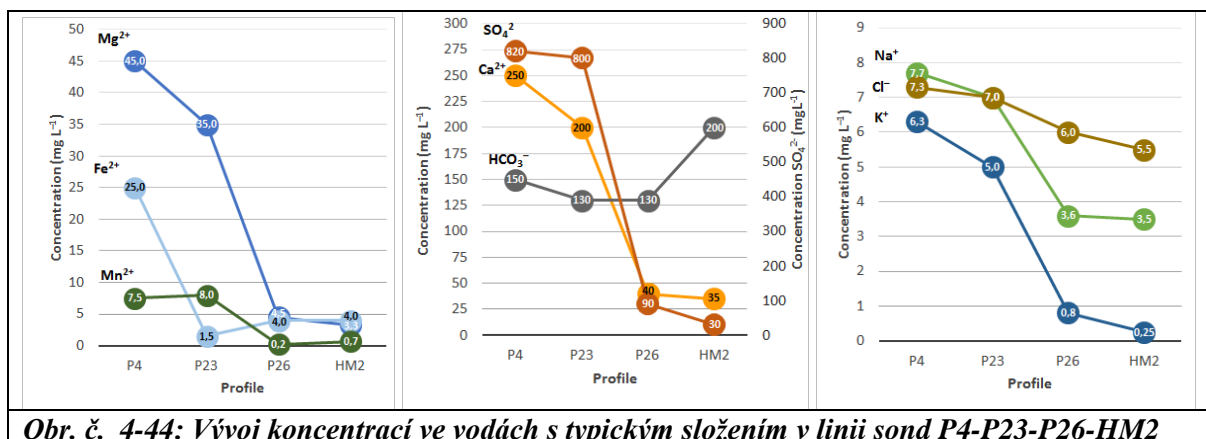
**Obr. č. 4-43: Stabilitní pH–Eh diagramy pro mangan v linii sond P4-HM1-HM3-HM4. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.**

Zejména ve vstupní vodě (P4), ale i v sondě HM1 byla při některých odběrech voda v rovnováze mezi  $Mn^{2+}$  a rodochrositem. V druhé polovině mokřadu s velkou

pravděpodobností již ke srážení rodochrositu nedochází, jelikož koncentrace manganu ve vodě jsou poměrně nízké. Mangan se zde vyskytuje pouze v rozpuštěné podobě jako specie  $Mn^{2+}$ . Ze stabilitních pH–Eh diagramů podél linie sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 je patrné, že v přírodním mokřadu nedochází ani k oxidaci manganu. Důvodem je poměrně nízké Eh, které bylo v přírodním mokřadu dlouhodobě pozorováno.

#### 4.6.4 Složení vod v hloubce 0,2–0,4 m pod terénem v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2

Přípovrchová vrstva mokřadu byla sledována i v hlubší vrstvě, kde se již nevyskytují kořenové systémy rostlin. V této hlubší vrstvě v hloubce 0,2–0,4 m pod terénem byl také podél profilu P4-P23-P26-HM2 zjištěn významný úbytek hlavních složek důlních vod železa, manganu a síranů, ale i dalších anorganických látek, jako jsou hydrogenuhličitan, vápník, draslík a další, viz *Obr. č. 4-44*.



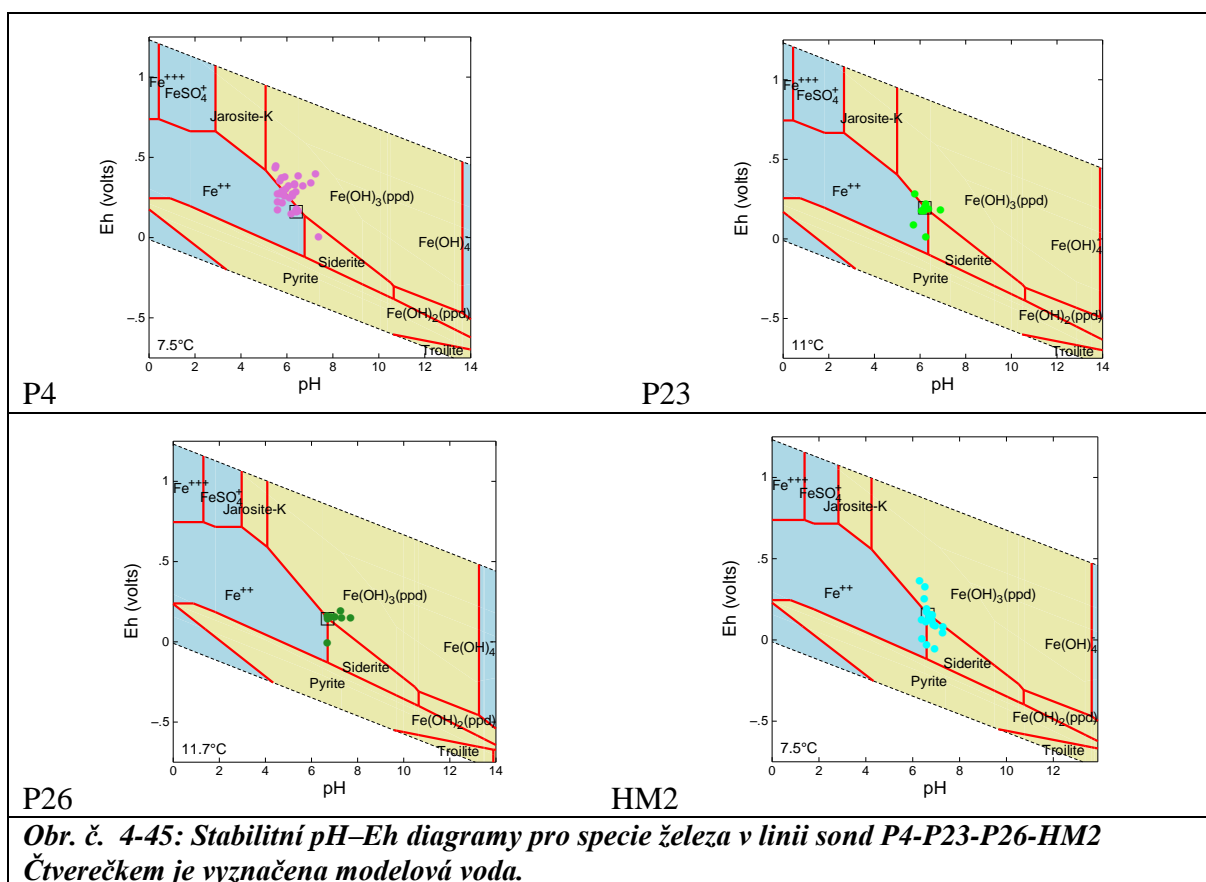
*Obr. č. 4-44: Vývoj koncentrací ve vodách s typickým složením v linii sond P4-P23-P26-HM2*

Největší pokles koncentrace železa v důlní vodě protékající mokřadem je patrný hned na začátku na prvních 10 m mokřadu mezi vstupem P4 a první sondou P23. Z grafu na *Obr. č. 4-44* je také možné pozorovat posun mezi poklesem koncentrace železa, které je odstraňováno hned na začátku, a manganem a síranu, které začínají významně klesat až mezi 10 m a 20 m mokřadu mezi sondami P23 a P26.

Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů vod pohybují pro rozpuštěné železo okolo linie rovnováhy mezi  $Fe^{2+}$  a pevnými oxohydroxidy  $Fe(OH)_3$ . To znamená, že rozpuštěné železo ve formě  $Fe^{2+}$  je oxidováno na  $Fe^{3+}$  podle reakce (13). Při oxidaci železa je uvolněn jeden proton  $H^+$ , který je následně vázán hydrogenuhličitanem za vzniku oxidu uhličitého, který je uvolněn do atmosféry. Celkové schéma oxidace železa v mokřadu je možné zapsat rovnicí (14), která je proton-neutrální. Stabilitní diagramy pro železo konstruované pro typické složení vod v mokřadu s vnesením jednotlivých odběrů (analýz) jsou uvedeny na *Obr. č. 4-45*.

Z těchto stabilitních diagramů je patrné, že koncentrace rozpuštěného železa i v horizontu 0,2–0,4 m pod terénem v profilu P4 – P23 – P26 – HM2 jsou kontrolovány srážením v podobě oxohydroxidů stejně, jako tomu bylo ve svrchním horizontu v profilu P4

– HM1 – HM3 – HM4. Na konci profilu P4 – P23 – P26 – HM2 je však rovnováha rozpuštěného  $\text{Fe}^{2+}$  posunuta více k sideritu (především v koncové sondě HM2).

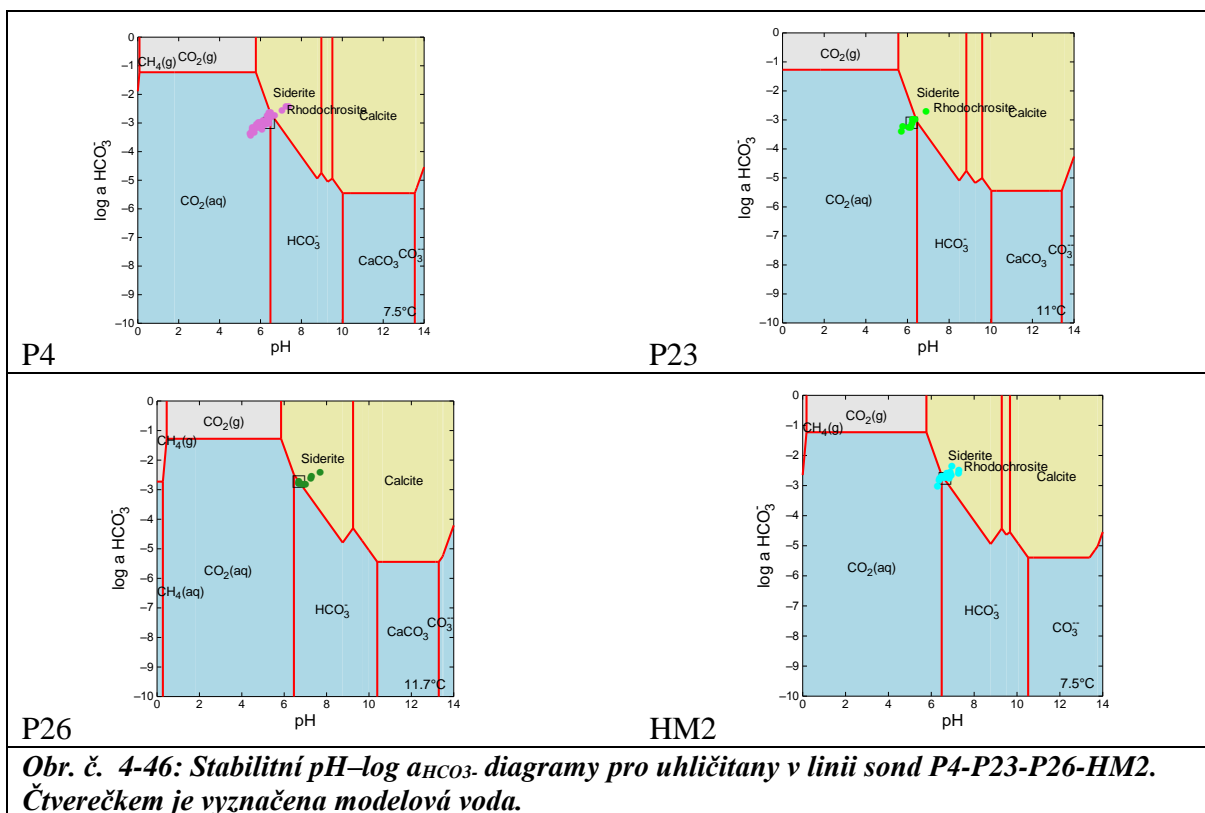


Zbytkové rozpuštěné železo v horizontu 0,2–0,4 m se na konci profilu P4-P23-P26-HM2 díky poměrně vysokým hodnotám  $\text{pH} = 6,8$  již primárně neoxiduje, ale zůstává v redukované podobě. Podle stabilních diagramů na **Obr. č. 4-45** je rozpuštěné  $\text{Fe}^{2+}$  v rovnováze s pevným sideritem, který se sráží podle reakce (16).

Proces vzniku pevných oxohydroxidů  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  a sideritu  $\text{FeCO}_3$  může být doprovázen oxidací  $\text{Fe}^{2+}$  na jarosit-K ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ) podle reakce (15), případně na jarosit-Na ( $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ).

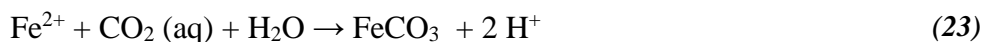
Koncentrace uhličitánů v profilu P4 – P23 – P26 – HM2 klesají stejně, jako tomu bylo ve svrchní vrstvě mokřadu v profilu P4 – HM1 – HM3 – HM4. Z vypočtených hodnot fugacit oxidu uhličitého podél linie sond P4 – P23 – P26 – HM2 je vidět jejich klesající trend podél celého profilu. Na konci profilu v sondě HM2 je fugacita oxidu uhličitého mírně vyšší, než by byla fugacita odpovídající rovnováze s atmosférou. Jak již bylo řečeno vstupní voda do mokřadu v místě P4 obsahuje poměrně velké množství uhličitánových látek ve formě rozpuštěného oxidu uhličitého  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . V hlubkovém horizontu 0,2–0,4 m pod terénem v profilu P4 – P23 – P26 – HM2 na prvních 10 m mezi vstupem P4 a sondou P23 je mírně kyselé prostředí ( $\text{pH} = 6,2$ ), ve kterém se většina uhličitánových látek vykytuje v podobě rozpuštěného oxidu uhličitého  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Z aktivit uhličitánových iontů vypočtených z celkového složení vod v závislosti na hodnotách  $\text{pH}$  znázorněných ve stabilním diagramu

pH–log  $a_{\text{HCO}_3^-}$  na **Obr. č. 4-46** je patrné, že se jednotlivé analýzy ze sondy P23 pohybují v oblasti rovnováhy mezi pevným sideritem a rozpuštěným  $\text{CO}_2(\text{aq})$ .



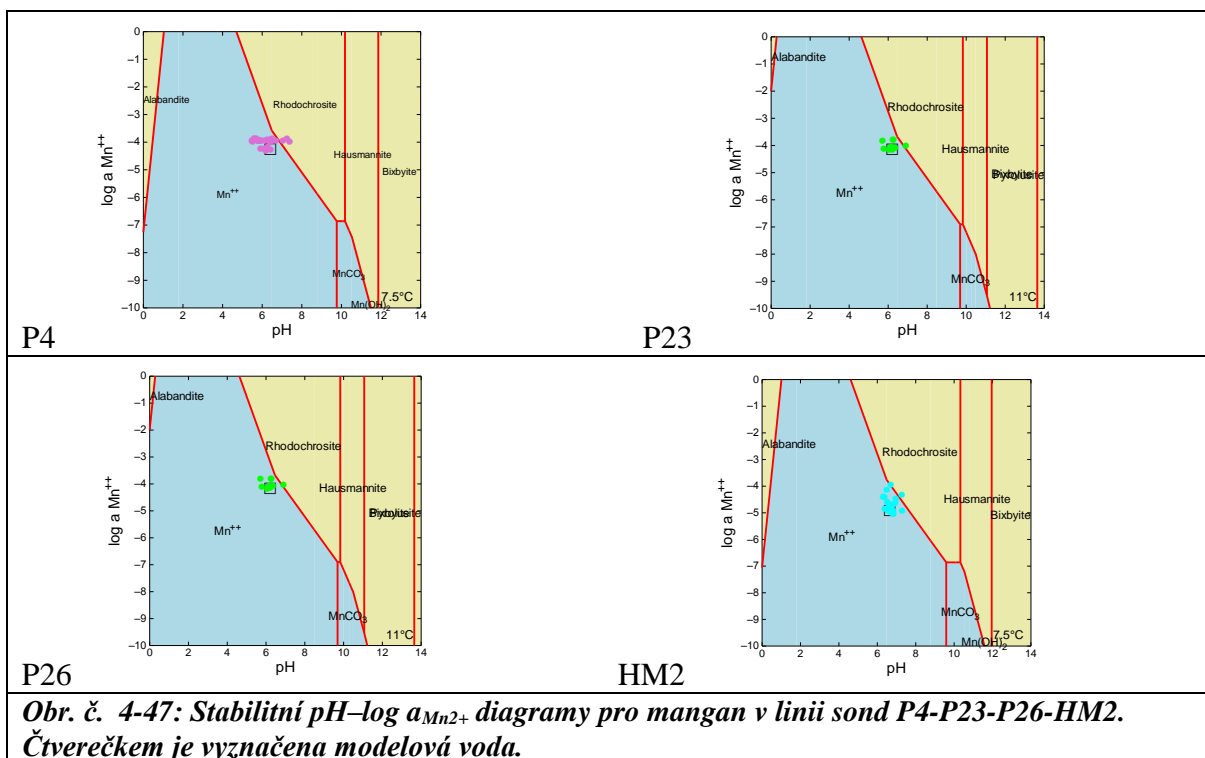
**Obr. č. 4-46:** *Stabilitní pH–log  $a_{\text{HCO}_3^-}$  diagramy pro uhličitany v linii sond P4-P23-P26-HM2. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.*

Pevný siderit v mírně kyselém prostředí v okolí sondy P23 vzniká podle reakce (23) z rozpuštěného  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Dále po směru proudění podzemní vody byly ve vodě měřeny vyšší hodnoty pH, kde se rozpuštěné uhličitany vyskytují již v podobě hydrogenuhličitánů  $\text{HCO}_3^-$ , které se spolusrážejí s  $\text{Fe}^{2+}$  za vzniku sideritu podle rovnice (16). Při vzniku pevného sideritu se uvolňuje kyselý proton, který je vázán přebytečným množstvím rozpuštěných hydrogenuhličitánů za vzniku plynného oxidu uhličitého uvolněného do atmosféry.

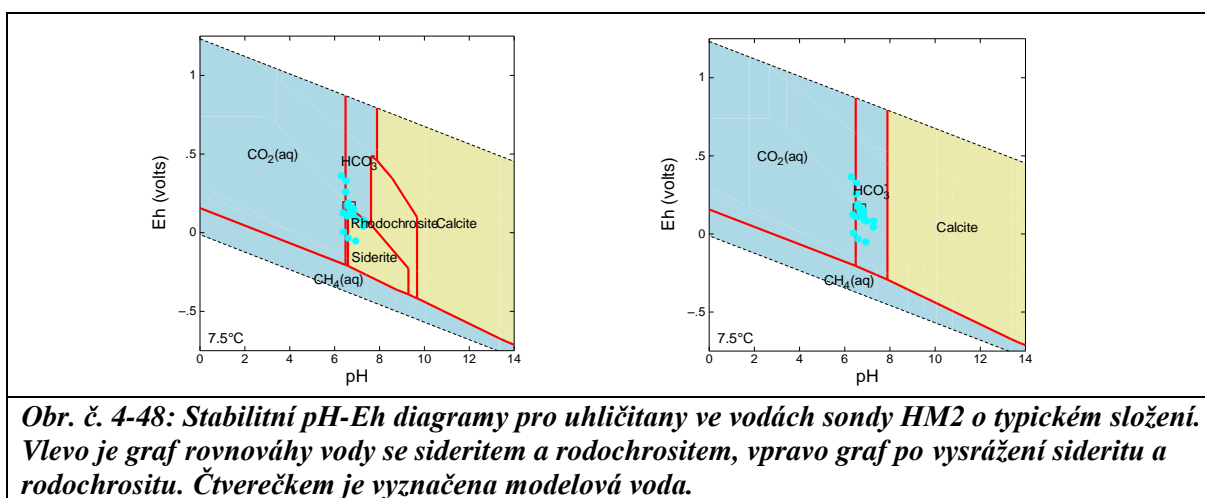


Pokles koncentrace rozpuštěných hydrogenuhličitánů v profilu P4 – P23 – P26 – HM2 v hloubce 0,2–0,4 m pod terénem souvisí se vznikem pevných uhličitánů. Jak je patrné ze stabilitního diagramu pH–log  $a_{\text{HCO}_3^-}$  na **Obr. č. 4-46**, primárně dochází ke srážení sideritu ( $\text{FeCO}_3$ ) a následně při vyšších hodnotách pH (6,2–6,7) ke srážení pevného rodochrositu ( $\text{MnCO}_3$ ) podle reakce (22), kdy dochází i k poklesu koncentrací rozpuštěného  $\text{Mn}^{2+}$  ve vodě. Z grafu na **Obr. č. 4-44** je vidět posun mezi odstraňováním resp. poklesem koncentrace manganu a železa ve vodě. Koncentrace manganu nejvíce klesají až v druhé půlce mokřadu, kdy v mokřadu díky nárůstu hodnot pH vzniknou příznivé podmínky pro srážení většího množství manganu ve formě  $\text{Mn}^{2+}$  na pevný rodochrosit. Vznik rodochrositu je spojen s uvolněním kyselého protonu, který je vázán přebytečným množstvím rozpuštěných hydrogenuhličitánů za vzniku plynného oxidu uhličitého uvolněného do atmosféry. Ze stabilitního diagramu pH–log  $a_{\text{Mn}^{2+}}$  na **Obr. č. 4-47** je patrné, že analýzy

vzorků vod z profilu P4 – P23 – P26 – HM2 se pohybují v blízkosti rovnováhy mezi  $Mn^{2+}$  a rodochrositem.



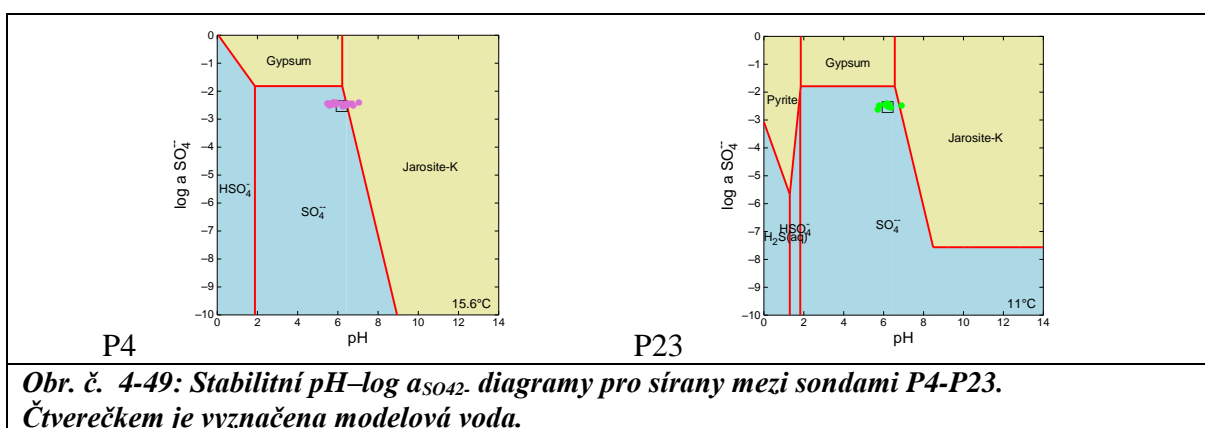
Jak je vidět na **Obr. č. 4-44**, na konci profilu P4 – P23 – P26 – HM2 v sondě HM2 vzrůstají koncentrace rozpuštěných hydrogenuhličitánů, a to i přesto, že podle stabilních diagramů je voda v sondě HM2 v rovnováze se sideritem a rodochrositem (viz **Obr. č. 4-48**).



V mokřadu v okolí sondy HM2 se vyskytují již velmi nízké koncentrace železa, manganu, vápníku, hořčíku, sodíku i draslíku (**Obr. č. 4-44**). Jak je patrné z **Obr. č. 4-48**, uhličitany se v oblasti sondy HM2 po vysrážení sideritu a rodochrositu vyskytují v linii

rovnováhy mezi rozpuštěným oxidem uhličitým  $\text{CO}_2(\text{aq})$  a hydrogenuhličitanu. Díky velmi nízkým koncentracím kationtů a postupnému odplyňování důlní vody dochází podle reakce (12) k nárůstu koncentrace hydrogenuhličitanů a hodnot pH.

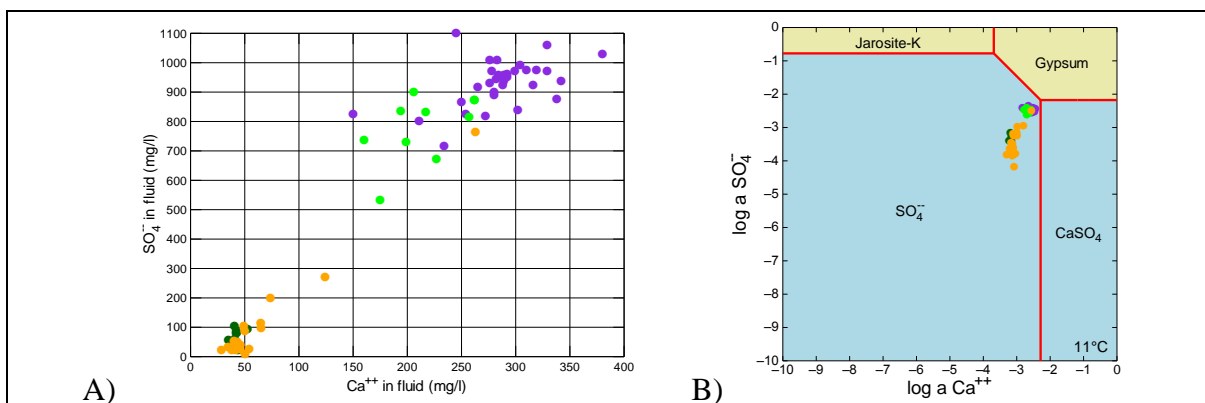
Koncentrace rozpuštěných síranů v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 mohou klesat kombinací několika geochemických procesů. Jedním z nich, jak bylo naznačeno dříve, je jejich srážení ve formě jarositu-K a jarositu-Na. Limitujícím faktorem pro srážení jsou koncentrace draslíku pro jarosit-K a sodíku pro jarosit-Na. Koncentrace síranů jsou v mokřadu nepoměrně vyšší než koncentrace sodíku a draslíku. Ze složení vod v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 vyplynulo, že ke srážení síranů ve formě jarositu-K a jarositu-Na dochází pouze na začátku mokřadu mezi vstupem P4 a sondou P23, kde byly měřeny nižší hodnoty pH, viz **Obr. č. 4-49**. Stabilitní diagramy s vynesáním jednotlivých analýz v sondách naznačují, že vstupní voda P4 a voda v sondě P23 se svým složením pohybují okolo rovnováhy mezi rozpuštěnými síranovými ionty a pevným jarositem.



V linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 koncentrace síranů poměrně dobře korelují s koncentracemi vápníku, což je vidět na grafu na **Obr. č. 4-50**. Další z možností, jak mohou klesat koncentrace rozpuštěných síranů v mokřadu, je jejich srážení jako sádrovec. Ze stabilitního diagramu  $\log a_{\text{Ca}^{2+}} - \log a_{\text{SO}_4^{2-}}$  pro sírany na **Obr. č. 4-50** je vidět, že koncentrace rozpuštěných síranových iontů na vstupu do mokřadu v P4 a v sondě P23 se blíží nasycení vůči pevnému sádrovcu ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Pokles koncentrace rozpuštěných síranů srážením na sádrovec probíhá podle reakce (18).

Další možností, jak dochází k tak výraznému poklesu koncentrace síranů ve vrstvě 0,2–0,4 m pod terénem je, že do této vrstvy přitéká voda z hlubších vrstev mokřadu, kde jsou sírany odbourávány mnohem lépe než v této vrstvě.

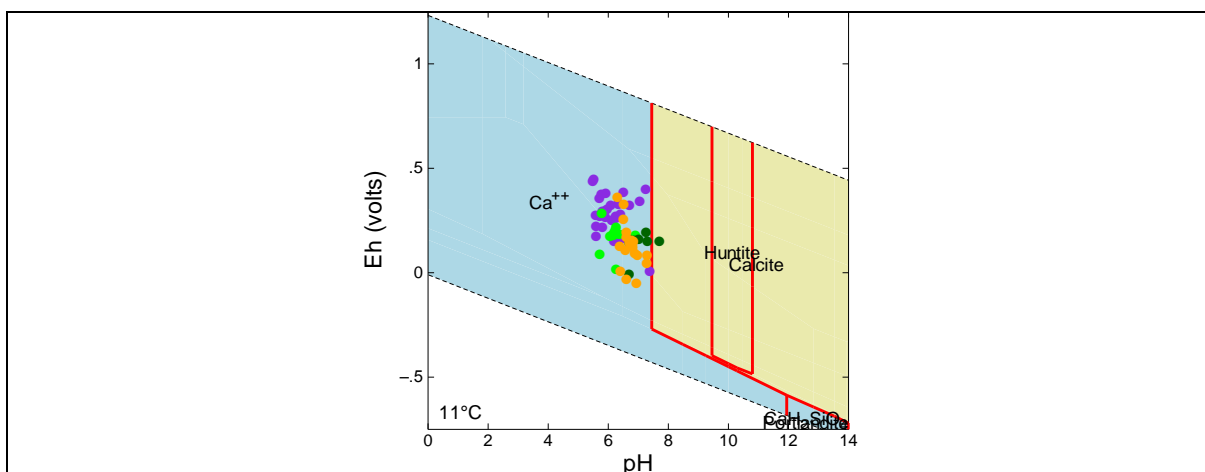




**Obr. č. 4-50: Závislost (A) koncentrací síranů a vápníku; (B) diagram  $\log a_{Ca^{2+}} - \log a_{SO_4^{2-}}$  pro sírany**

**Barevné kódování v linii sond P4-P23-P26-HM2: purpurová P4, světle zelená P23, tmavě zelená P26, oranžová HM2.**

Se srážením síranů ve formě sádrovce souvisí i pokles koncentrace vápníku ve vodě. Další možností, jak klesá koncentrace vápníku (**Obr. č. 4-44**), je jeho srážení ve formě kalcitu podle rovnice (19), viz **Obr. č. 4-51**, případně jeho srážení ve formě dolomitu  $CaMg(CO_3)_2$  podle rovnice (20), (21), viz **Obr. č. 4-52**. Stabilitní diagram pH–Eh na **Obr. č. 4-51** po vynesení analyticky zjištěných koncentrací rozpuštěného vápníku ze všech sond v linii P4 – P23 – P26 – HM2 ukazuje, že tyto koncentrace leží v blízkosti oblasti nasycení rozpuštěných ionů  $Ca^{2+}$  vůči kalcitu.

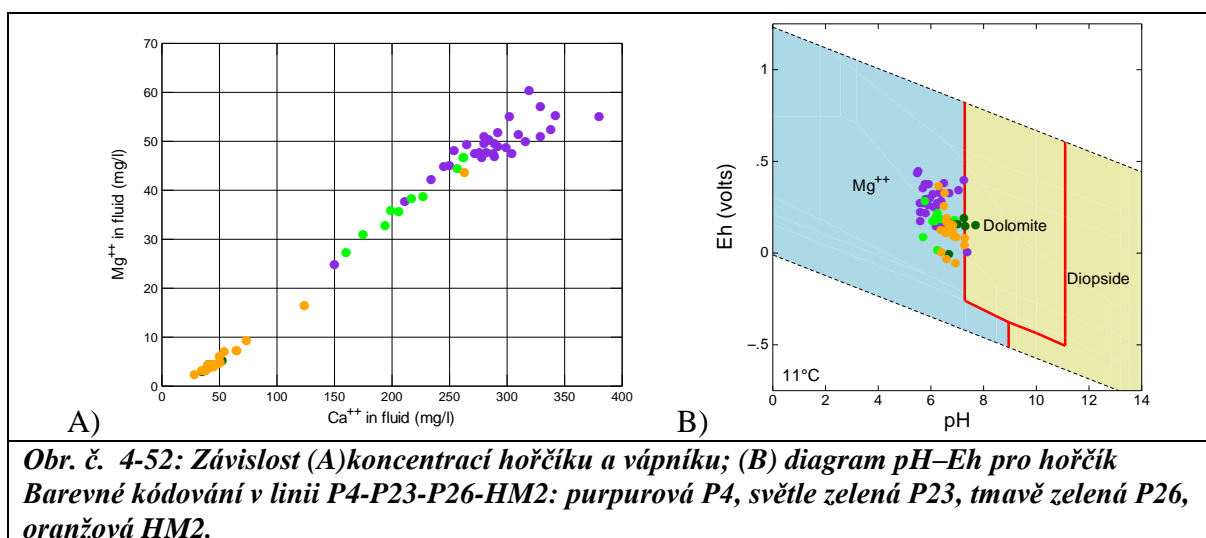


**Obr. č. 4-51: Stabilitní pH–Eh diagram pro vápník v linii sond P4-P23-P26-HM2.**

**Barevné kódování: purpurová P4, světle zelená P23, tmavě zelená P26, oranžová HM2.**

Velmi dobrá korelace byla zjištěna mezi koncentracemi rozpuštěného hořčíku a vápníku ve vodě v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2, jak ukazuje graf na **Obr. č. 4-52**. Na tomto grafu je patrné, že s úbytkem rozpuštěného vápníku ubývá ve vodě i hořčík, je tedy možné se domnívat, že dochází k jeho srážení společně s vápníkem. Jak je patrné ze stabilitního diagramu pH–Eh na **Obr. č. 4-52**, složení vod v linii sond P4 – P23 – P26 – HM2 se nachází v blízkosti hranice nasycení rozpuštěných  $Mg^{2+}$  a dolomitu. Dolomit pravděpodobně vzniká současně se srážením kalcitu podle reakce (20), případně (21). Při

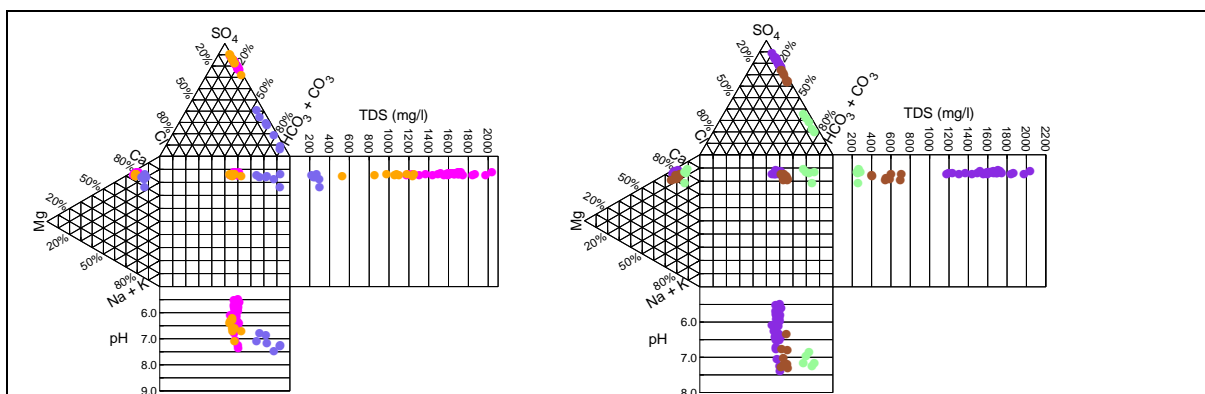
srážení dolomitu jsou generovány kyselé protony  $H^+$ , které se následně váží s hydrogenuhličitanem a výsledná reakce vzniku dolomitu je proton-neutrální.



**Obr. č. 4-52: Závislost (A) koncentrací hořčíku a vápníku; (B) diagram pH-Eh pro hořčík. Barevné kódování v linii P4-P23-P26-HM2: purpurová P4, světle zelená P23, tmavě zelená P26, oranžová HM2.**

#### 4.6.5 Geochemická klasifikace a charakteristika vod v druhém modelovaném horizontu

Základní geochemická klasifikace vod v hlubších vrstvách mokřadu, které byly sledovány ve dvou hloubkových profilech v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem v profilu P4 – P22 – P27 a v hloubce 1,1–1,4 m v profilu P4 – P21 – P28, byla provedena na základě zastoupení hlavních složek a jejich umístění v Durovově diagramu, **Obr. č. 4-53**. Vody protékající hlubšími vrstvami na začátku mokřadu obsahují vysoké množství rozpuštěných látek pohybujících se v rozmezí 1 170–1 900 mg/L, které podél obou sledovaných profilů P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 postupně klesá až na hodnoty pohybující se v rozmezí 220–300 mg/L. V obou sledovaných profilech dochází k pozvolné změně chemického typu vod od typických důlních sírano–vápenatých vod na vstupu v místě P4 ( $SO_4-Ca$ ) až po hydrogenuhličitanovo–vápenaté vody ( $HCO_3-Ca$ ) na konci obou sledovaných profilů v sondách P27 a P28, které jsou typické pro podzemní vody mělkého oběhu. Změna chemického typu vod je v obou profilech doprovázena nárůstem hodnot pH z mírně kyselých na neutrální vody, jak ukazuje graf na **Obr. č. 4-53** a **Obr. č. 4-54**.



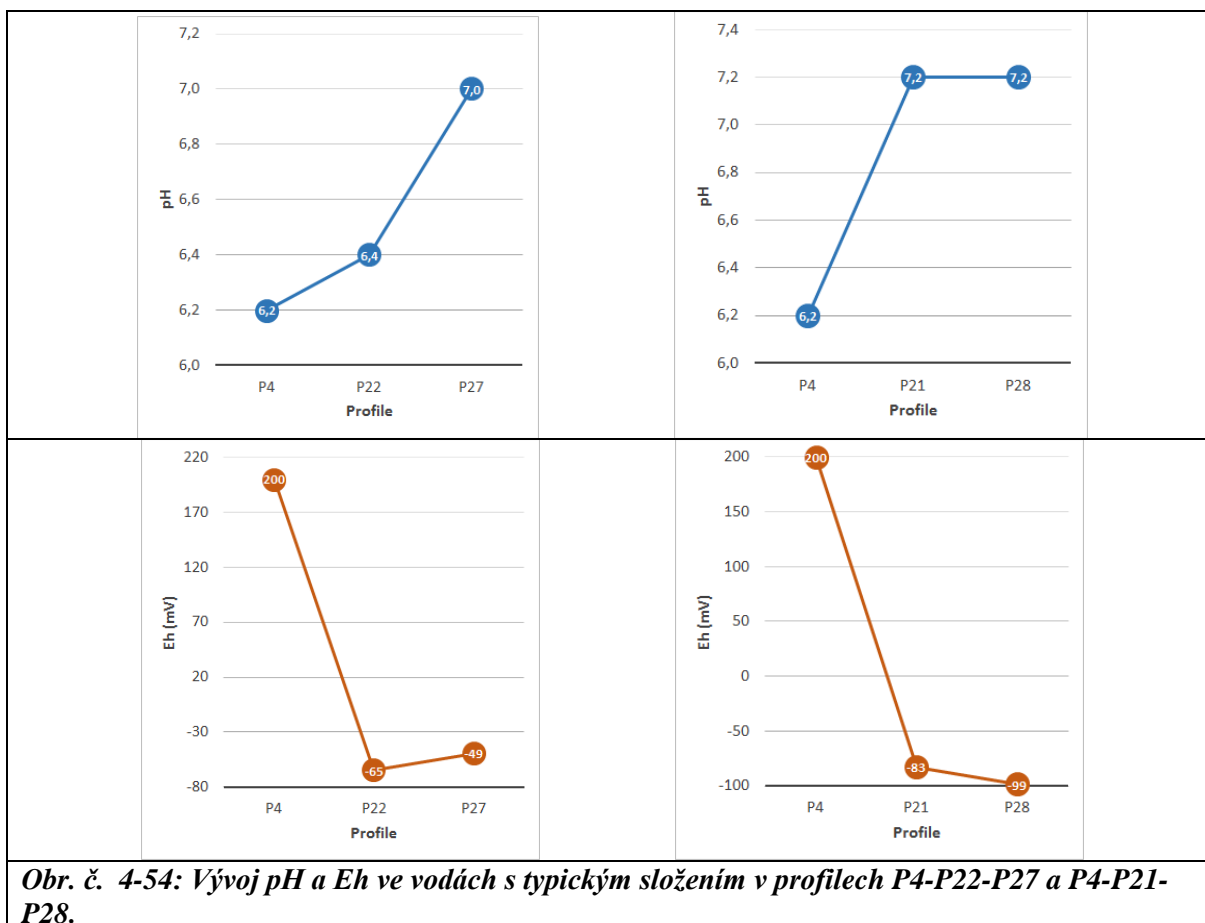
**Obr. č. 4-53: Geochemická klasifikace vod v hlubších vrstvách mokřadu pomocí Durovova diagramu.**

**Barevné kódování: graf vlevo - purpurová P4, žlutá P22, modrá P27; graf vpravo – fialová P4, hnědá P21, zelená P28.**

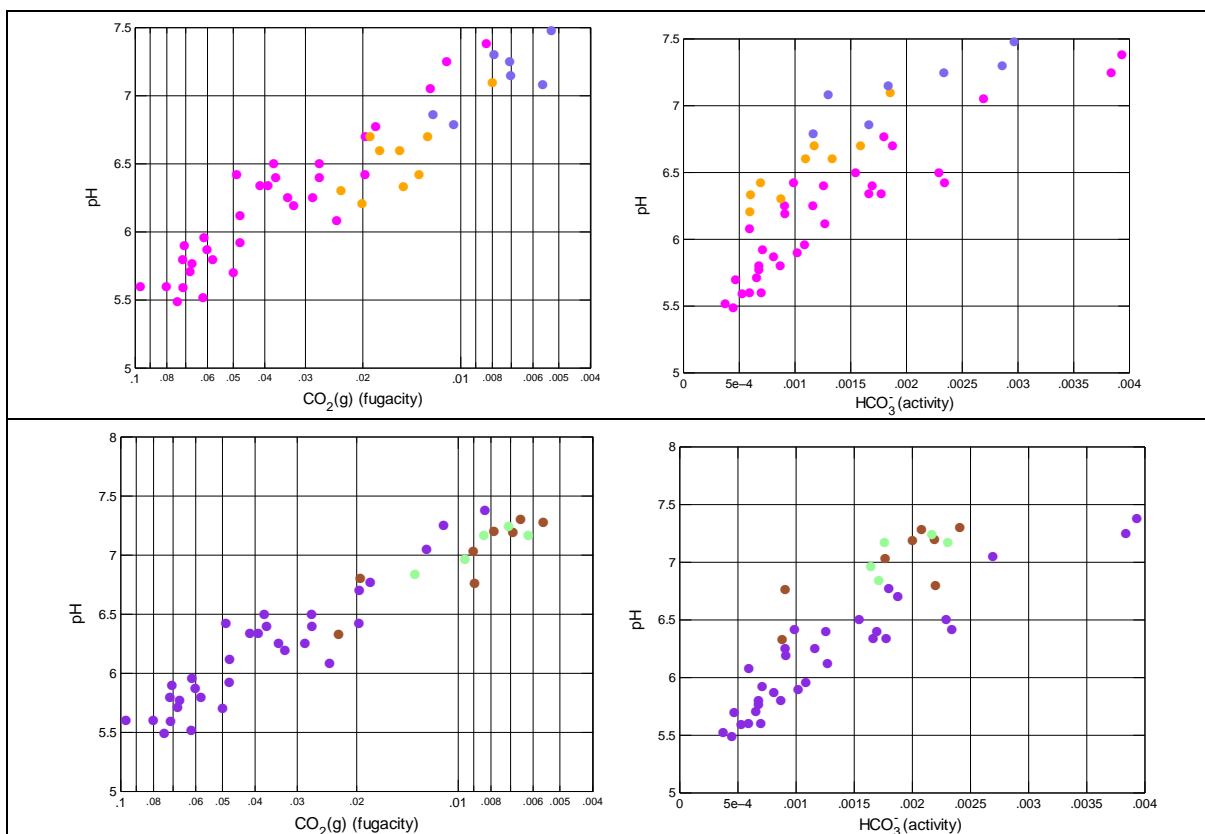
Ve vstupní vodě v obou profilech jsou sírany dominantním aniontem a připadá na ně přibližně 85 % všech aniontů, hydrogenuhličitan jsou v této části mokřadu pouze minoritní složkou a připadá na ně přibližně okolo 15 % ze všech aniontů. Na konci obou sledovaných profilů zhruba po 20 m začínají sírany ztrácet svoji převahu a jsou postupně nahrazovány uhličitanovými látkami, na které připadá přibližně 70–75 % všech aniontů, na sírany pouze 23–28 % aniontů. Zbývající 2 % připadají na chloridy. Z kationů jsou v mokřadu přítomny převážně kovy alkalických zemin ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), na které připadá přibližně 94 % všech kationtů, alkalické kovy ( $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ ) představují 3–6 % všech kationtů. V obou profilech hlubších horizontů mokřadu je dominantním kationtem vápník a připadá na něj 74–79 % všech kationtů a druhým kationtem je s 21 % hořčík, jehož podíl na konci obou profilů klesne na 15 % ve prospěch vápníku a alkalických kovů. Jak je vidět z pozice vynesných bodů v Durovově diagramu na **Obr. č. 4-53**, vzájemný poměr vápníku a hořčíku se v obou profilech P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 v hlubších vrstvách mokřadu příliš nemění.

#### 4.6.6 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v druhém modelovaném horizontu

Ke změně fyzikálně-chemických parametrů v mokřadu dochází v závislosti na změnách složení vod. Jak již bylo řečeno, i v hlubších vrstvách mokřadu v obou sledovaných profilech P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 dochází přibližně na trase 20 m k nárůstu hodnot pH z mírně kyselé oblasti až do neutrální, viz **Obr. č. 4-53** a **Obr. č. 4-54**.



Obdobně jako ve svrchních vrstvách mokřadu byla i v hlubších vrstvách v profilech P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 zjištěna závislost hodnot pH na parciální tlaku oxidu uhličitého vyjádřeného jako fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$  pro rovnováhu vody s plynnou fází, která byla vypočtena z fyzikálně-chemických parametrů a koncentrace uhličitánů ve vodě. Na vstupu v místě P4 se fugacita oxidu uhličitého pohybuje v řádu  $1 \times 10^{-1}$  až  $3 \times 10^{-2}$  bar, viz **Obr. č. 4-55**, což zhruba odpovídá sto až třistanásobku fugacity při rovnovážném stavu vody s atmosférou, kde se fugacita oxidu uhličitého  $\text{f CO}_2(\text{g})$  pohybuje okolo  $3,5 \times 10^{-4}$  bar. Natlakovaná vstupní důlní voda se pomalu v mokřadu odplyňuje a její fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$  klesne v koncových sondách P27 a P28 obou profilů P4 – P22 – P27 i P4 – P21 – P28 na hodnoty v řádech  $8 \times 10^{-3}$  až  $1 \times 10^{-2}$  bar, což odpovídá zhruba dvacetinásobku fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve vodě při její rovnováze s atmosférou. V nejhlubší vrstvě v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem se v koncové sondě P28 fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$  pohybuje na hodnotách třicetinásobku fugacity oxidu uhličitého ve vodě v rovnováze s atmosférou. Z porovnání fugacit  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve vzdálenosti přibližně 20 m od začátku mokřadu v různých hloubkových horizontech vyplývá, že v nejhlubší vrstvě mokřadu (1,1–1,4 m) je fugacita oxidu uhličitého nejvyšší (třicetinásobek fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve vodě v rovnováze s atmosférou) oproti desetinásobku v přípvrchové vrstvě (0,1–0,4 m). Z nejhlubších vrstev mokřadu je uvolňováno do atmosféry nejmenší množství  $\text{CO}_2(\text{g})$ . V hlubších horizontech s klesající hloubkou přibývá oxidu uhličitého  $\text{CO}_2(\text{g})$ , který je ve vodě rozpuštěn jako  $\text{CO}_2(\text{aq})$ . Při hodnotách pH vyšších než 6,3 je  $\text{CO}_2(\text{aq})$  přeměněn podle reakce (12) na hydrogenuhlíčitany při uvolnění protonu  $\text{H}^+$ , který je následně spotřebován na další geochemické procesy související s redukcí železa na pyrit. V hlubších vrstvách mokřadu byla zjištěna dobrá korelace mezi hodnotami pH a množstvím, resp. aktivitou hydrogenuhlíčanů, jak je patrné z grafů na **Obr. č. 4-55**.



**Obr. č. 4-55: Závislost pH na fugacitě oxidu uhličitého a na aktivitách hydrogenuhličitanů ve vodě.**

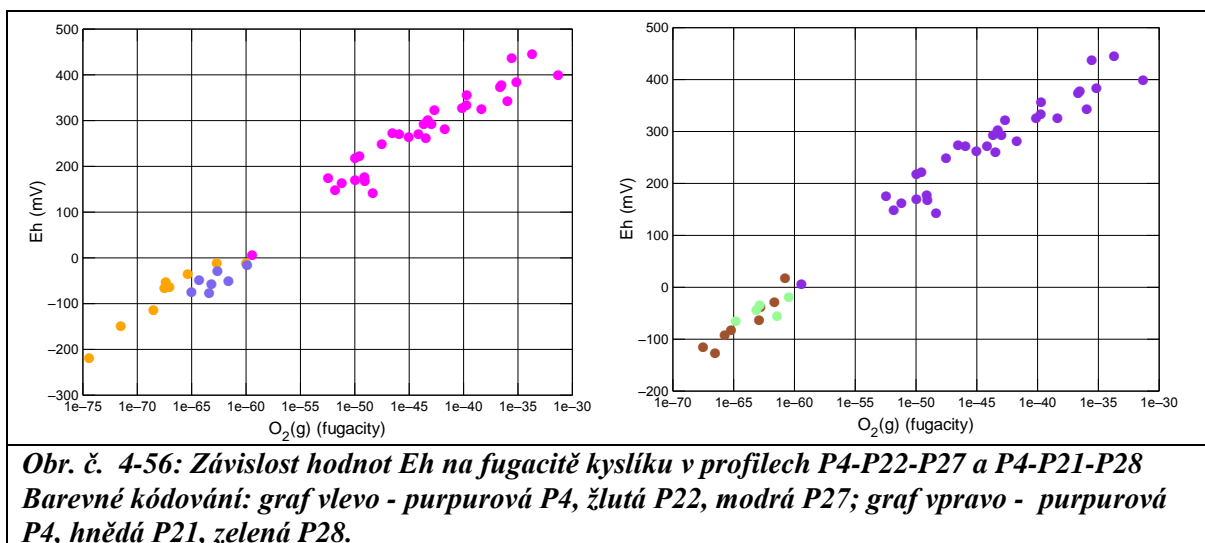
*V horní řadě je uveden vývoj v profilu P4–P22–P27 a ve spodní řadě profil P4–P21–P28.*

*Barevné kódování: purpurová P4, žlutá P22, modrá P27, hnědá P21, zelená P28.*

Závislost hodnot pH na koncentraci hydrogenuhličitanů stoupá s klesající hloubkou. V hlubším horizontu (1,1–1,4 m) v sledovaném profilu P4 – P21 – P28 je korelace pH na koncentraci hydrogenuhličitanů významnější než v horizontu 0,5–0,8 m v profilu P4 – P22 – P27. V hlubších horizontech stále přetrvává významná závislost hodnot pH na fugacitě plynného CO<sub>2</sub> a současně s rostoucí hloubkou stoupá závislost hodnot pH ve vodě na koncentraci rozpuštěných hydrogenuhličitanů. Hodnoty pH nevykazují žádnou korelaci s fugacitou kyslíku.

Na základě celkového složení vod a změřených fyzikálně-chemických parametrů byla vypočtena modelová fugacita kyslíku  $f_{O_2(g)}$  pro rovnováhu vody s plynnou fází, která odpovídá množství rozpuštěného kyslíku ve vodě. Pro oba sledované profily P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 v hlubší vrstvě mokřadu byla zjištěna významná korelace mezi fugacitou kyslíku  $f_{O_2(g)}$  a hodnotami Eh, jak je vidět z grafů na **Obr. č. 4-56**. V hlubším horizontech mokřadu dochází na prvních 10 m od vstupu vody do mokřadu k významnému poklesu Eh, jak je vidět z grafů obou profilů na **Obr. č. 4-54**. V obou profilech Eh klesá na prvních 10 m od vstupu v sondách P22 a P21 na hodnoty okolo –100 až –200 mV, viz **Obr. č. 4-56**. Při takto nízkém Eh klesá fugacita kyslíku v sondách P22 a P21 až na hodnoty v řádu  $10^{-75}$ – $10^{-70}$  bar. V sondách P27 a P28 na konci sledovaných profilů se fugacita kyslíku mírně zvedá na hodnoty v řádu  $10^{-65}$ – $10^{-60}$  bar, nicméně tyto hodnoty stále odpovídají silně redukčnímu prostředí, které v obou sledovaných profilech přetrvává. Hodnoty Eh v obou profilech hlubších horizontů mokřadu stejně jako ve svrchních přípoверхových horizontech

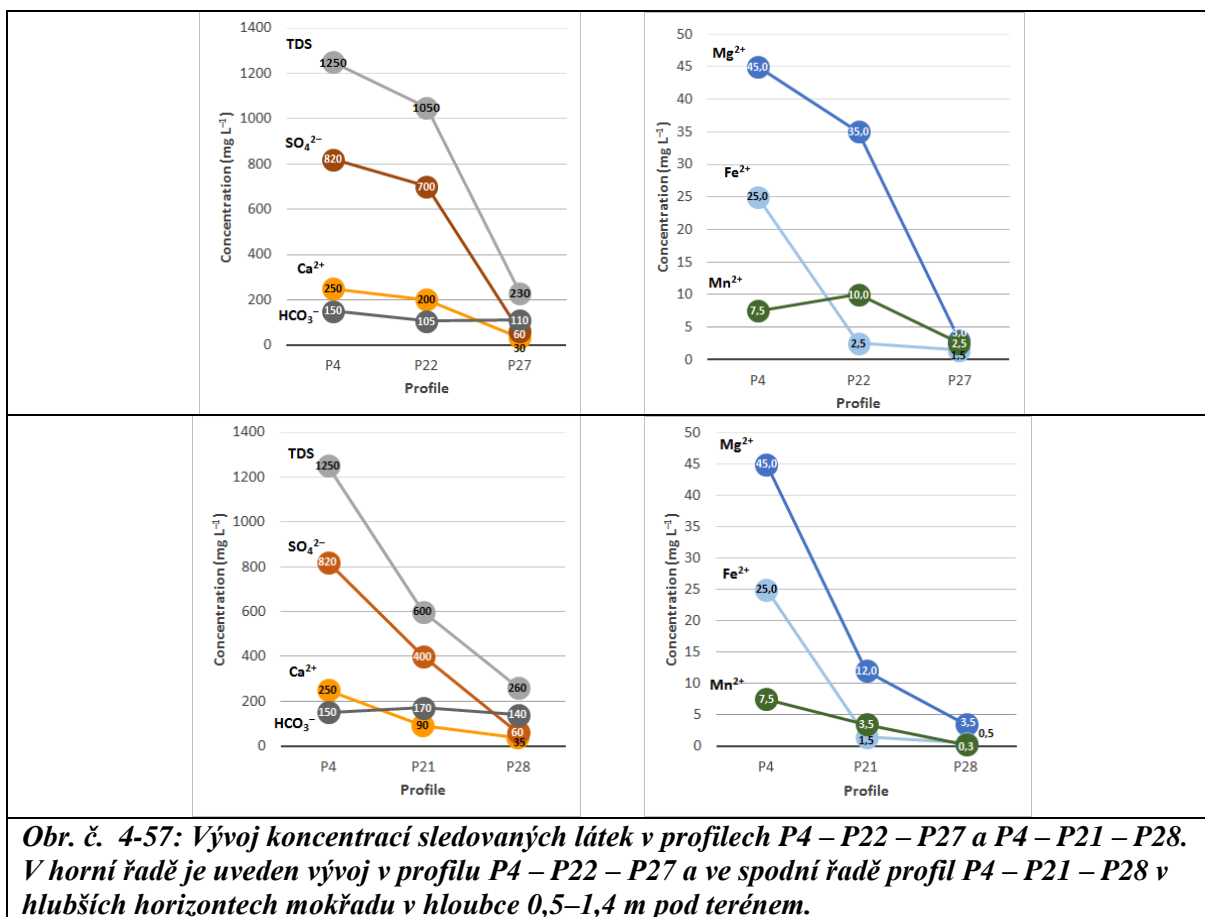
jsou určeny fugacitou rozpuštěného kyslíku ve vodě. Pro vody v hlubších vrstvách mokřadu nebyla zjištěna žádná korelace mezi Eh a fugacitou CO<sub>2</sub>(g).



#### 4.6.7 Složení vod v druhém modelovaném horizontu

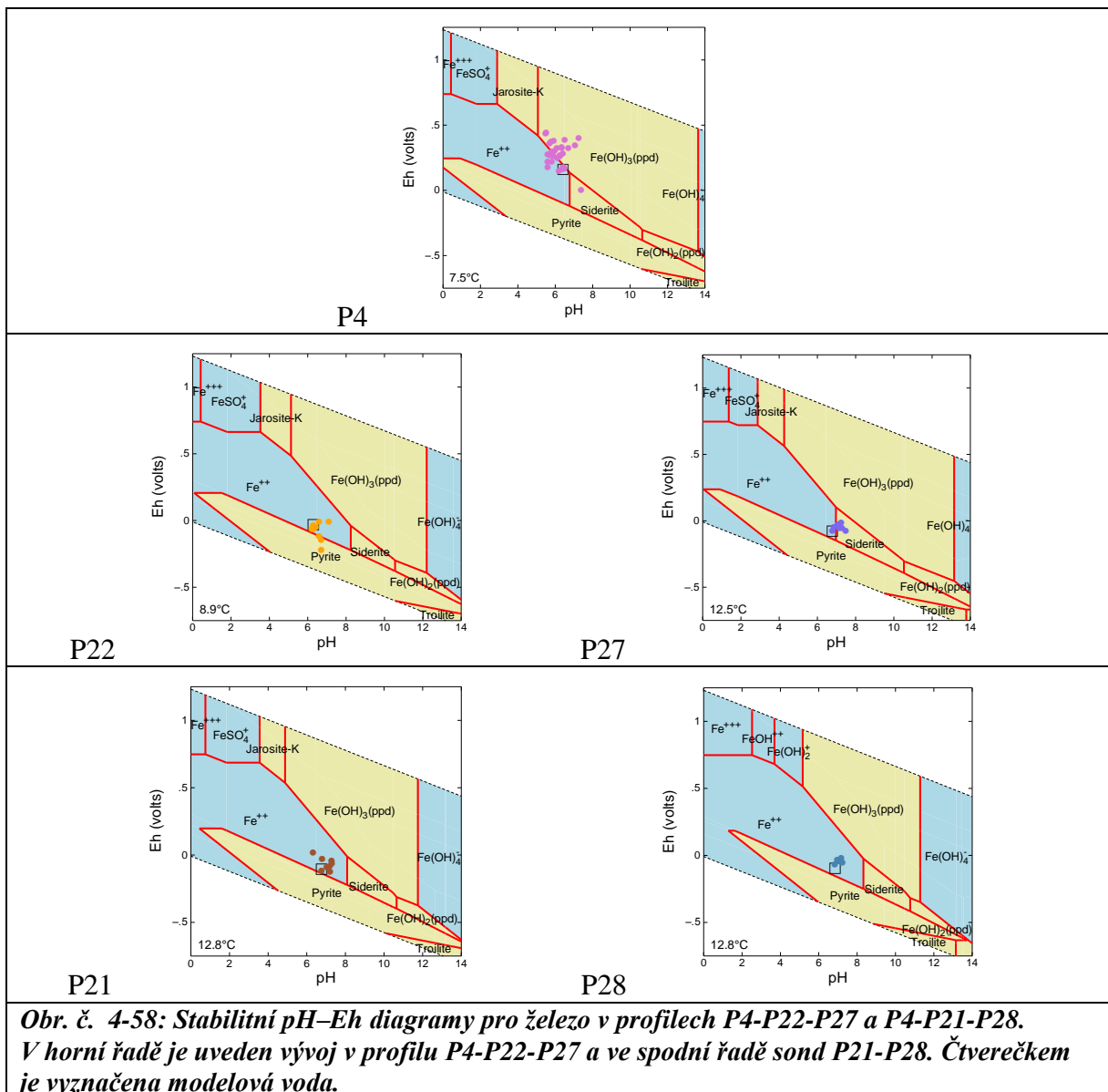
V hlubších horizontech přírodního mokřadu stejně jako v jeho přípovrchových vrstvách významně klesá jak celková mineralizace způsobená poklesem koncentrace síranů, tak i ostatní složky vody, jako jsou koncentrace železa, manganu, uhličitanových látek, vápníku a hořčíku, viz **Obr. č. 4-57**. Při porovnání průměrných vstupních a výstupních koncentrací síranů, železa a manganu jako významných kontaminantů důlních vod bylo zjištěno, že v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem v profilu P4 – P22 – P27 účinnost odstraňování železa z důlní vody na trase prvních 20 m byla 97 %, účinnost odstraňování manganu 69 % a účinnost odstraňování síranů 95 %. V nejhlubší vrstvě mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem v profilu P4 – P21 – P28 na trase prvních 20 m byly zjištěny podobné účinnosti odstraňování hlavních kontaminantů z důlní vody. Celková účinnost odstraňování železa v profilu P4 – P21 – P28 byla 99,4 %, manganu 83 % a síranů 95 % vstupních koncentrací.

Pro úplné geochemické modelování a jeho vyhodnocení byly použity stabilitní diagramy, které byly zkonstruovány pro typické složení vod v roztoku a jejich typické fyzikálně-chemické parametry. V hlubších horizontech mokřadu v obou sledovaných profilech P4 – P22 – P27 v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem a profilu P4 – P21 – P28 v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem bylo ze stabilitních pH–Eh diagramů zjištěno, že hodnoty fyzikálně-chemických parametrů se pro rozpuštěné železo pohybují okolo linie rovnováhy mezi Fe<sup>2+</sup> a minerálu pyritu, viz **Obr. č. 4-58**. Díky přítomnosti jílovitých vrstev v mokřadu, které tvoří velmi dobrý izolátor, není důlní voda v hlubších mokřadních horizontech v kontaktu s atmosférou a atmosférickým kyslíkem.

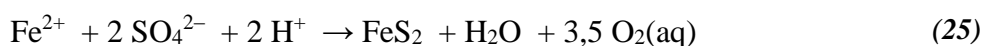
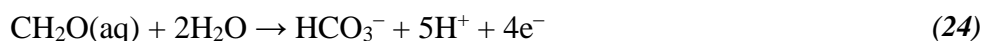


**Obr. č. 4-57: Vývoj koncentrací sledovaných látek v profilech P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28. V horní řadě je uveden vývoj v profilu P4 – P22 – P27 a ve spodní řadě profil P4 – P21 – P28 v hlubších horizontech mokřadu v hloubce 0,5–1,4 m pod terénem.**

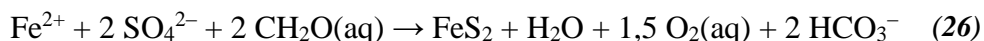
V silně redukčních podmínkách při nízkém Eh potenciálu se železo z roztoku ve formě Fe<sup>2+</sup> sráží jako pyrit (FeS<sub>2</sub>). Silně redukční anoxické podmínky jsou způsobeny přítomností silně rozloženého organického detritu vzniklého dlouhodobou pozvolnou fermentací organických zbytků z mokřadních rostlin na jednodušší organické látky, jako je formaldehyd (CH<sub>2</sub>O) nebo etanol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O). Jako zástupce rozloženého organického detritu je dále uváděn formaldehyd, který je podle reakčního schématu (24) rozložen na uhlíčanové látky (podle hodnot pH jsou ve formě CO<sub>2</sub>(aq) nebo ve formě hydrogenuhličitanů) a do prostředí jsou uvolněny protony H<sup>+</sup> a elektrony e<sup>-</sup>. Protony H<sup>+</sup> i elektrony jsou následně spotřebovány na redukci síranů na pyrit podle reakce (25). Souhrnně je možné rozklad organické hmoty spolu s redukcí síranů na pyrit zapsat pomocí rovnice (26). Ze silně redukčních podmínek a nízkých fugacit kyslíku je možné odvodit, že kyslík O<sub>2</sub>(aq), který je produktem redukce síranů, je dále beze zbytku využit na další rozklad organické hmoty.



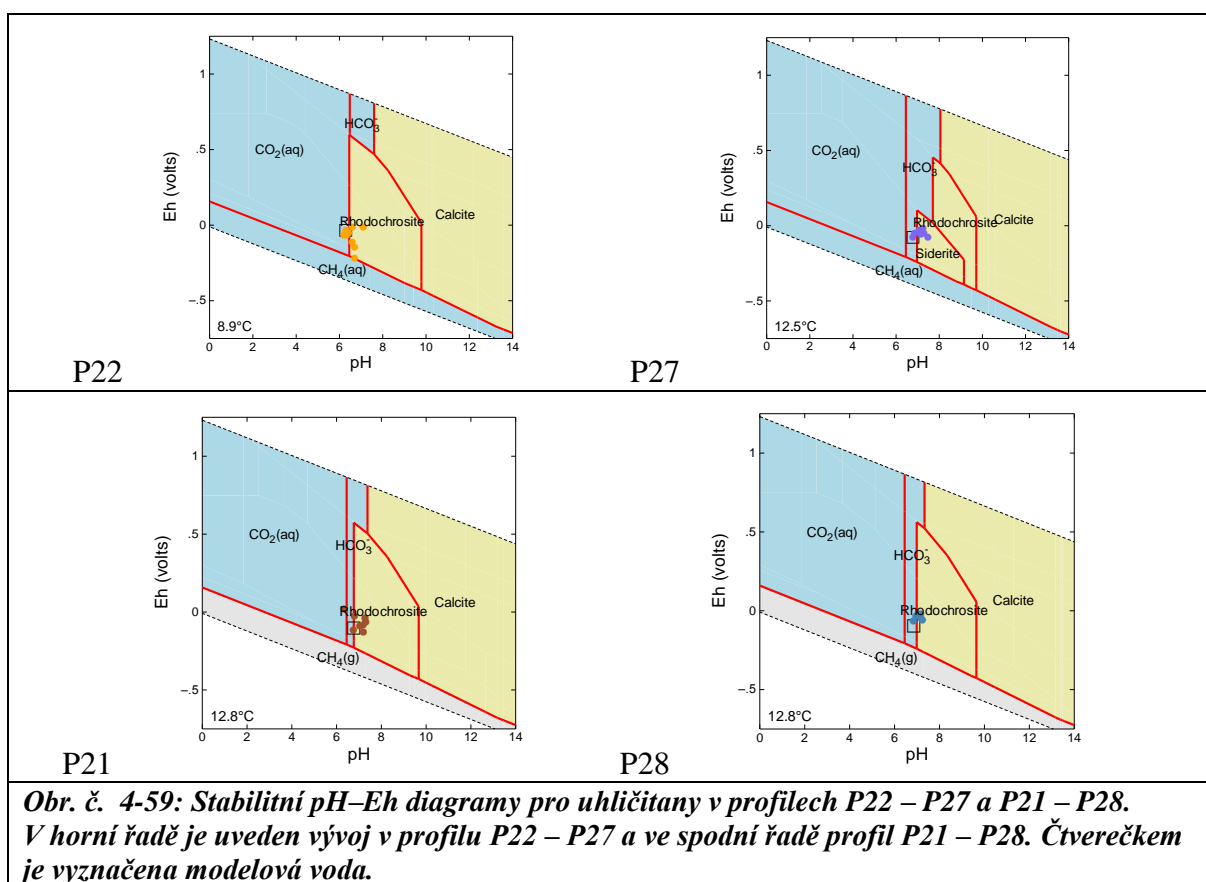
Redukce síranů na sulfidy probíhá pouze za přítomnosti sulfát redukujících bakterií (SRB) v anaerobních podmínkách v anoxickém prostředí. Sulfát redukující bakterie katalyzují redukci síranů na pyrit, který je v anoxických redukčních podmínkách málo rozpustný a je fixován v pevné matici přírodního mokřadu. Přítomnost SRB je úzce vázána na relativně vysoké koncentrace síranů. Většina druhů SRB používají jako zdroj energie a jako donor elektronů pouze jednoduché organické látky, jako jsou laktát, acetát, jednoduché alkoholy (ethanol). Z bakteriologických rozborů provedených v rámci monitoringu přírodního mokřadu byla v této vrstvě analyticky potvrzena přítomnost SRB, které přežívají výhradně v redukčních podmínkách. Přítomnost SRB potvrzuje předpoklad existence izolační jílové vrstvy v mokřadu.







Jak je patrné z pH–Eh stabilitních diagramů, k redukci síranů na pyrit dochází přibližně v oblasti 10 m od začátku mokřadu a to zejména v sondách P22 a P21, kde se Eh pohybuje v rozmezí –65 mV až –85 mV, viz **Obr. č. 4-57**. V koncových sondách obou sledovaných profilů P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 odpovídá složení vod v sondě P27 rovnováze rozpuštěného železa ve formě  $\text{Fe}^{2+}$  a sideritu ( $\text{FeCO}_3$ ), viz **Obr. č. 4-58** a **Obr. č. 4-59**. V hloubce 0,5–0,8 m pod terénem v oblasti sondy P27, kde se koncentrace železa pohybují okolo 1,5 mg/L, dochází ke srážení sideritu podle rovnice (16). V sondě P28 v hloubce 1,1–1,4 m, kde se železo vyskytuje již v nízkých koncentracích okolo 0,5 mg/L (**Obr. č. 4-57**), není železo v rovnováze s žádným minerálem a je přítomno pouze v roztoku.

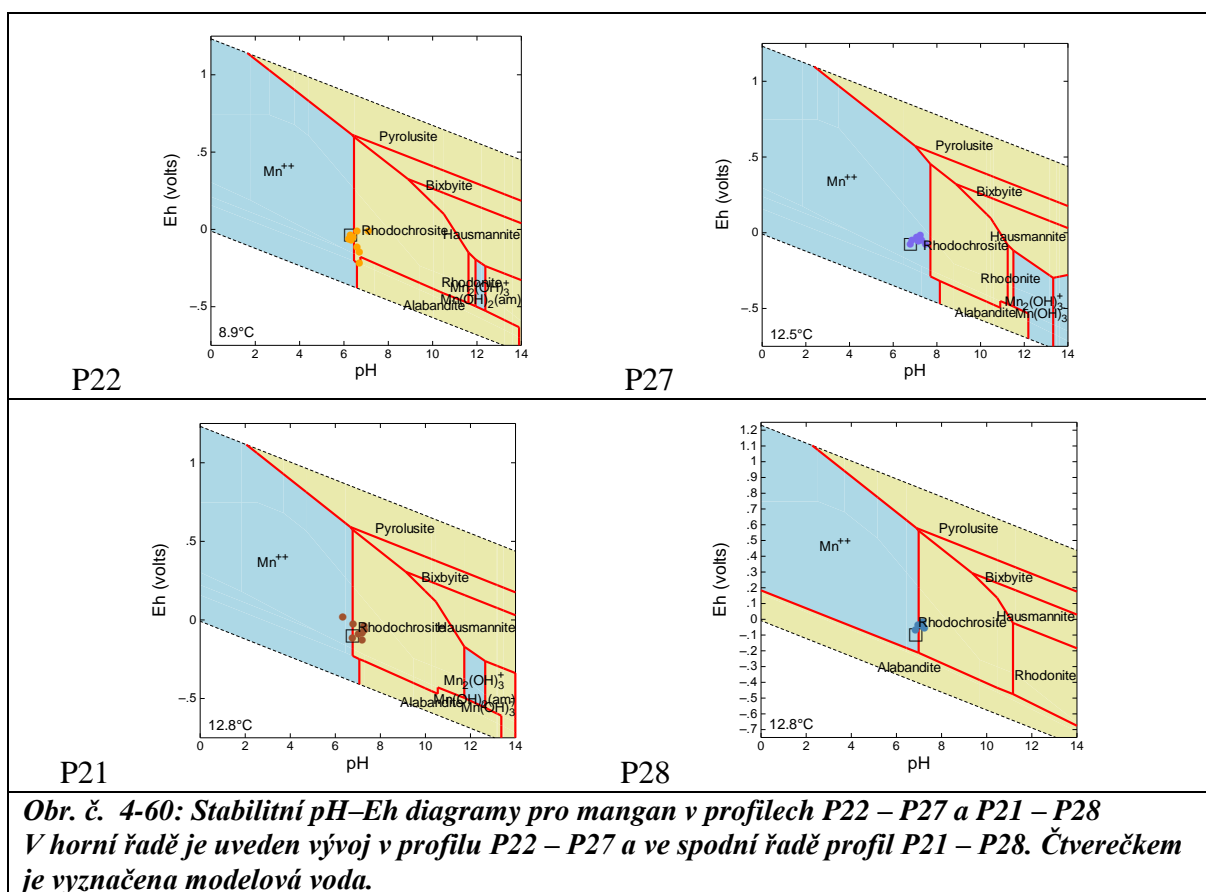


Ze stabilitních diagramů pH–Eh na **Obr. č. 4-59** je patrné, že v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem v profilu P4 – P22 – P27 odpovídá složení vod v jednotlivých sondách rovnováze mezi rozpuštěnými uhličitany nejprve ve formě  $\text{CO}_2(\text{aq})$  s rodochrositem ( $\text{MnCO}_3$ ) v sondě P22 a následně v sondě P27 rovnováze hydrogenuhlíkatých látek se sideritem ( $\text{FeCO}_3$ ). Dále v tomto profilu P4 – P22 – P27 mohou být koncentrace uhličitany látek kontrolovány spolusrážením vápníku a hořčíku v podobě kalcitu a dolomitu. Koncentrace uhličitany látek ve vodě jsou stejně jako v přípoверхové vrstvě v obou hlubších profilech P4 – P22 – P27 i P4 – P21 – P28 průběžně doplňovány  $\text{CO}_2(\text{g})$ , resp.  $\text{CO}_2(\text{ag})$  z odplynění důlních vod a v malé míře hydrogenuhlíkatými látkami z rozkladu organického detritu podle reakcí (24), (26). V profilu P4 – P21 – P28 v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem je podle stabilitních pH–Eh

diagramů na **Obr. č. 4-59** zřejmé, že koncentrace uhličitanových látek ve formě hydrogenuhličitanů jsou v rovnováze s rodochrositem podle reakce (22). V tomto profilu jsou koncentrace uhličitanových látek především kontrolovány srážením rodochrositu, ale také se může srážet kalcit podle reakce (19).

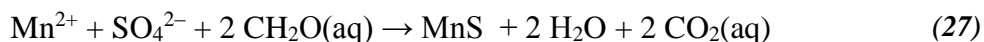
Srážení sideritu podle reakce (16), rodochrositu, kalcitu i dolomitu v hlubších horizontech mokřadu v profilech P4 – P22 – P27 i P4 – P21 – P28 je spojeno s uvolněním kyselého protonu  $H^+$ , který je vázán hydrogenuhličitanem za vzniku plynného  $CO_2(g)$ , který ovšem díky jílovým nadložním vrstvám nemůže odcházet do atmosféry. Plynný  $CO_2(g)$  sytí vodu v mokřadu za nárůstu fugacity  $CO_2(g)$  vody. Z porovnání grafů na **Obr. č. 4-32** a **Obr. č. 4-55** je patrný rozdíl, jak rychle klesá fugacita  $CO_2(g)$  v přípoверхové vrstvě mokřadu, která je alespoň částečně v kontaktu s atmosférou, a jak rychle klesá fugacita  $CO_2(g)$  v hlubších vrstvách mokřadu.

Pro úplný obraz geochemických procesů probíhajících v hlubších vrstvách mokřadu jsou uvedeny stabilitní pH–Eh diagramy pro mangan (**Obr. č. 4-60**), kde je patrné, že v hloubce 0,5–0,8 m v profilu P4 – P22 – P27 je koncentrace manganu  $Mn^{2+}$  ve vodě nejprve v sondě P22 v rovnováze s rodochrositem a dochází k jeho srážení podle reakce (22), ale dále v sondě P27 již není koncentrace  $Mn^{2+}$  kontrolována žádným minerálem a mangan se vyskytuje pouze v roztoku.



---

Ze stabilitního diagramu pro specie manganu ve vodě ze sondy P22 je patrné, že za velmi nízkých Eh může v sondě P22 vznikat alabandit (MnS) podle reakce (27) spolu s pyritem (FeS<sub>2</sub>).



V hloubce 1,1–1,4 m při bázi mokřadu jsou koncentrace rozpuštěného Mn<sup>2+</sup> v rovnováze s rodochrositem. Koncentrace manganu ve vodě v celém sledovaném profilu P4 – P21 – P28 klesají až na velmi nízké koncentrace okolo 0,3 mg/L díky jeho srážení ve formě MnCO<sub>3</sub>.

## **4.7 Změny koncentrací železa, manganu a síranů v pilotním systému**

Koncem roku 2006 byl postaven pilotní pasivní bioremediační systém čištění důlních vod. Pilotní systém je koncipován jako soustava tří sériově řazených technologických článků (nádrží). Prvním článkem je nádrž RAPS (reduktivně-alkalizační systém), kde by mělo docházet k redukci důlních vod a k současnému obohacování vod o uhličitany. Nádrž RAPS má rozměry 4,5 x 18 x 1,5 m s hladinou v 1,3 m ode dna. Druhá nádrž (sedimentace) byla do systému navržena jako aerobní nádrž pro oxidaci železa a manganu. Nádrž na oxidaci a sedimentaci má rozměry 2,0 x 11,5 x 1,0 m s hladinou v 0,8 m ode dna. Třetí nádrž (aerobní mokřad) je osázena mokřadními rostlinami a slouží pro dočištění důlních vod. Aerobní mokřad má rozměry 2,0 x 10 x 0,5 m s hladinou v 0,4 m ode dna. Technologické schéma pilotního remediačního systému je znázorněno na **Obr. č. 2-8**.

### **4.7.1 Geochemická charakteristika a klasifikace vod v pilotním systému**

Vstupní voda přitékající do nádrže RAPS a monitorovaná v místě označeném P3C má charakter důlních vod, viz **Tab. č. 4-11** a **Příloha 9**. Průtok vody z drenáže ústící u paty odkaliště v místě P3C kolísal v závislosti na srážkách. S ohledem na technické podmínky v šachtě nebylo možné měřit průtok vody natékající do pilotního systému. Množství vody přitékající do pilotního systému bylo měřeno až za nádrží RAPS. Průtok vody do systému byl průběžně regulován tak, aby bylo možné zjistit účinnosti odbourávání sledovaných kontaminantů v jednotlivých nádržích při různých průtocích. V průběhu monitoringu pilotního systému se průtoky pohybovaly v rozmezí 0,14–1,35 L/s, průměrně 0,44 L/s.

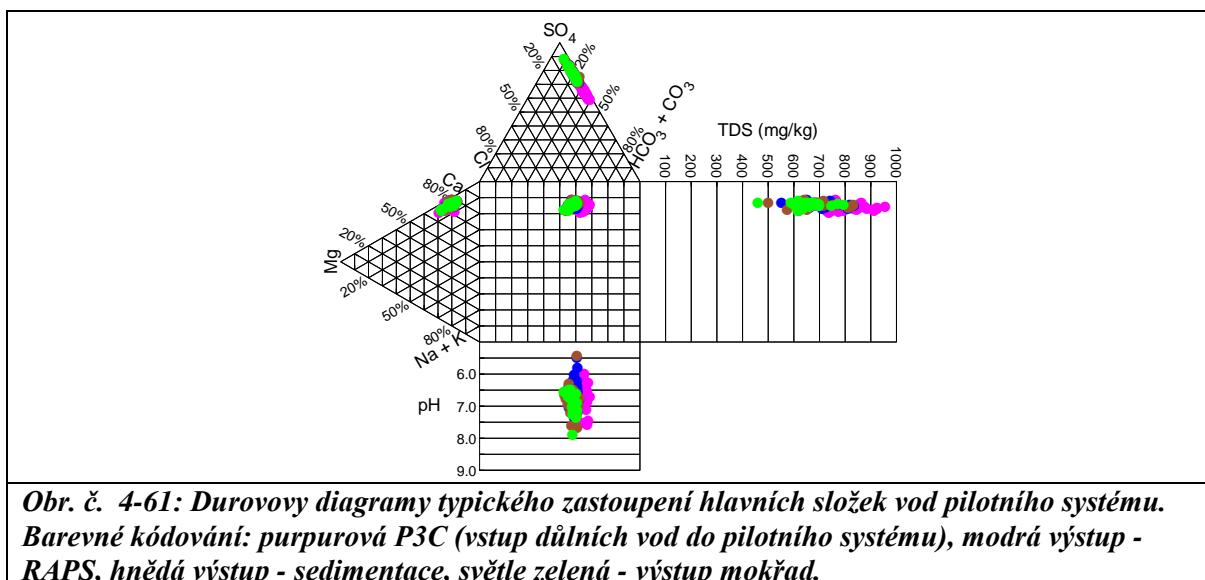
Na základě zastoupení hlavních aniontů je možné vodu vstupující do pilotního systému charakterizovat jako důlní vody s poměrně značnou mineralizací. Z Durovova diagramu na **Obr. č. 4-61**, kde jsou vyznačeny jednotlivé analýzy, je patrné, že ve vodě při jejím průtoku systémem dochází k poklesu mineralizace (TDS). Množství rozpuštěných látek na vstupu do pilotního systému se pohybuje v rozmezí 700–900 mg/L. V první nádrži RAPS došlo k poklesu mineralizace na hodnoty pohybující se v rozmezí 300–760 mg/L. V dalších dvou nádržích sedimentaci a mokřadu nedošlo k žádné další změně mineralizace.

Zastoupení vápníku a hořčíku se v pilotním systému téměř nemění. V celém pilotním systému nedochází ke změně sírano–vápenatého typu vod.

Tab. č. 4-11: Průměrné koncentrace na vstupu (P3C) a výstupu z pilotního systému

látko	jednotka	vstup (P3C)	RAPS	sedimentace	mokřad
pH		6,6	6,6	6,8	6,9
Eh	mV	+182,0	+160	+190	+236
vodivost	μS/cm	838,0	832	843	796
Mg	mg/L	21,0	21,3	21,1	20,5
Ca	mg/L	114,0	134	132	130
Na	mg/L	5,5	6,0	5,9	5,7
K	mg/L	4,9	4,9	4,8	4,8
Mn	mg/L	8,0	8,1	7,7	5,7
Fe	mg/L	27,7	9,7	6,6	3,0
suma uhličitánů	mg/L	197,0	206	187	156
sírany	mg/L	378,0	370	367	358

Na vstupu vod do systému bylo měřeno poměrně široké spektrum hodnot pH, které se pohybovaly v rozmezí 6,0–7,5. Toto rozpětí hodnot pH zůstalo zachováno i v nádrži RAPS i v sedimentační nádrži. Až v posledním stupni pilotního systému – v mokřadu se hodnoty pH ve vodě měly tendenci posunout se do mírně zásadité oblasti a pohybovaly se v rozmezí 6,5–7,9, jak je patrné i z Durovova diagramu na **Obr. č. 4-61**.

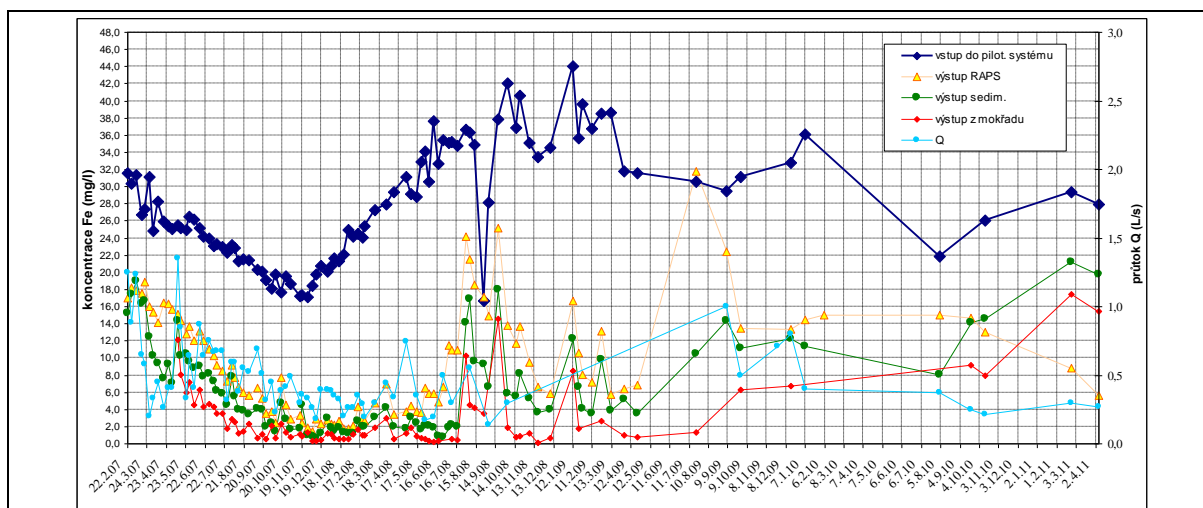


Dominantním aniontem v celém pilotním systému jsou sírany. Na vstupu (místo označené P3C) na sírany připadá přibližně 65–70 % všech aniontů, na hydrogenuhličitany pak pouze okolo 30 %. V nádrži RAPS dochází k poklesu zastoupení hydrogenuhličitánů na 8–25 % ve prospěch síranů, jejichž zastoupení vzroste na 72–90 % ze všech aniontů. Zbývající 2 % připadají na chloridy. Dominantním kationtem v celém pilotním systému je vápník, na který připadá 66–72 % všech kationtů, druhým nejzastoupenějším kationtem v celém pilotním systému je hořčík s 22–30 % všech kationtů. Na alkalické kovy ( $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ )

pak připadá pouze 3–6 % všech kationtů. Poměr kationtů se v celém pilotním systému nemění.

#### 4.7.2 Vývoj koncentrací železa, manganu a síranů v pilotním systému

Jak je patrné z grafů na *Obr. č. 4-62*, *Obr. č. 4-63* a *Obr. č. 4-64*, koncentrace železa na vstupu stejně tak jako koncentrace manganu a síranů jsou ovlivněny sezónními výkyvy v závislosti na atmosférických srážkách. Ve vstupní vodě se koncentrace rozpuštěného železa pohybovaly v rozmezí 16,7–44,0 mg/L, a koncentrace manganu v rozmezí 4,2–11,8 mg/L. Ve vstupní vodě se nevyskytovaly téměř žádné dusíkaté látky ani sloučeniny fosforu, jejich koncentrace byly dlouhodobě monitorovány okolo meze detekce.

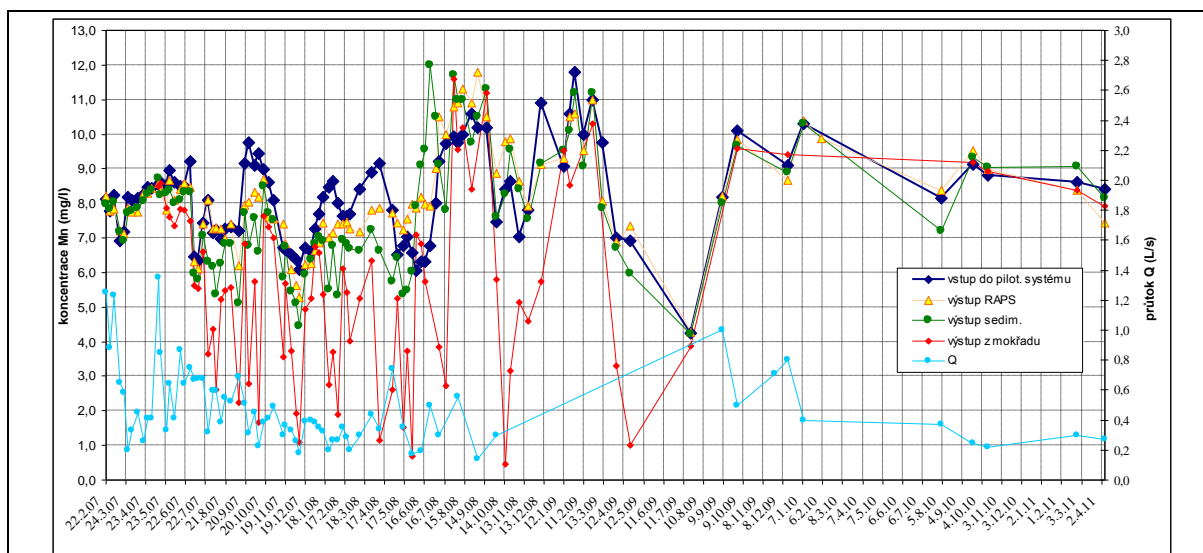


**Obr. č. 4-62: Pokles koncentrace celkového Fe v celém pilotním systému. Modře je vyznačen vstup drenážní vody z odkaliště a červeně pak výstup vody za třetí nádrž (aerobním mokřadem).**

V nádrži RAPS byl spolu s organickým materiálem také kusový vápenc, díky kterému došlo v nádrži RAPS k mírnému obohacení vody vápníkem. Průměrná koncentrace vápníku na odtoku vody z RAPS mírně stoupla z 114 mg/L na vstupu na průměrnou koncentraci 134 mg/L na výstupu z RAPS. Koncentrace uhličitanů se v nádrži RAPS téměř nezměnily, jejich průměrná koncentrace na výstupu z RAPS byla 206 mg/L, viz *Příloha č. 9*. Koncentrace železa v nádrži RAPS klesly z průměrné vstupní koncentrace 27,7 mg/L na 9,7 mg/L, koncentrace manganu a síranů odpovídaly vstupní koncentraci do pilotního systému. Mineralizace na výstupu z RAPS se také téměř nezměnila a průměrně se pohybovala okolo 703 mg/L.

Vzhledem k tomu, že byla zjištěna přítomnost sulfanu (průměrná koncentrace  $H_2S$  byla 0,48 mg/L) na výstupu z nádrže RAPS, je možné se domnívat, že ve vrstvě reaktivního substrátu alespoň částečně probíhala mikrobiální redukce síranů pomocí sulfát redukujících bakterií (SRB), i když pouze v měřítku, které je z pohledu celkového množství kontaminantu nevýznamné. K redukci síranů na sulfidy docházelo pravděpodobně v těch nejhlubších vrstvách u dna nádrže, což vyplývá z bakteriologických rozborů náplně RAPS. Na výstupu

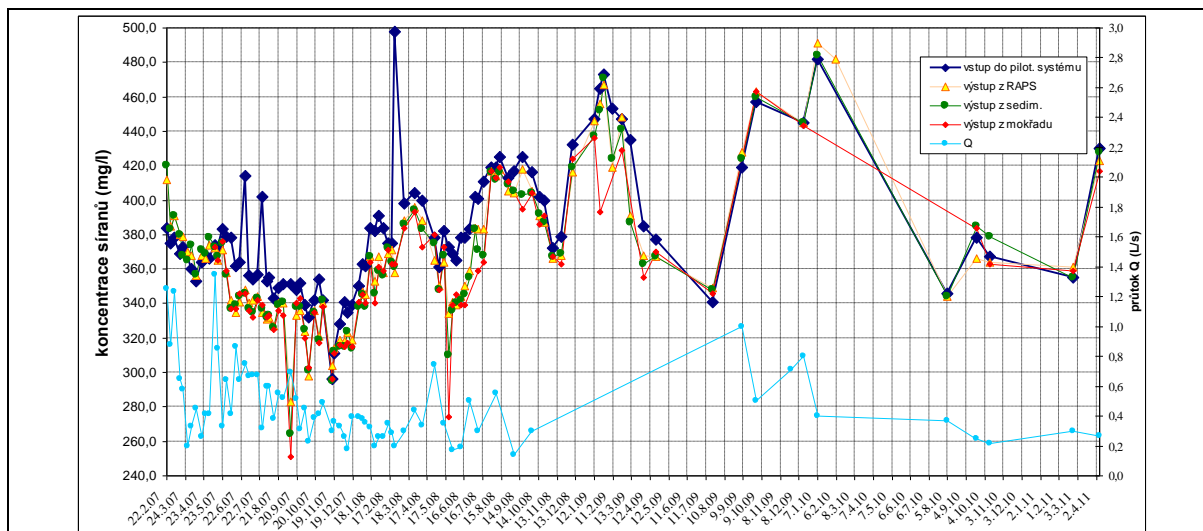
vody z nádrže RAPS byly pouze ojediněle měřeny nízké hodnoty Eh, nejmenší hodnota byla +48 mV. Průměrná hodnota Eh odpovídala +160 mV, tato poměrně vysoká hodnota indikuje spíše oxidační podmínky. Z bakteriologických rozborů vyplynul zajímavý poznatek, že v náplni RAPS byly zjištěny živé kultury SRB, a to i přesto, že náplň RAPS nebyla kmeny sulfát redukujících bakterií inokulována.



**Obr. č. 4-63: Pokles koncentrace celkového Mn v celém pilotním systému. Modře je vyznačen vstup drenážní vody z odkaliště a červeně pak výstup vody za třetí nádrží (aerobním mokřadem).**

V druhé nádrži pilotního systému – sedimentaci, která byla určena pro odsazení železitých precipitátů a jako přechodová zóna mezi anaerobní a aerobní částí systému, nedochází v porovnání s kvalitou vody v RAPS k výrazným změnám s výjimkou poklesu koncentrace železa ve vodě a nárůstem Eh v důsledku saturace vody atmosférickým kyslíkem. Ze sledovaných kontaminantů důlních vod klesla v této nádrži pouze průměrná koncentrace železa z 9,7 mg/L na 6,6 mg/L. Ostatní kontaminanty důlní vody mangan a sírany své koncentrace téměř nezměnily. V sedimentační nádrži díky kontaktu vody s atmosférou a rovnováze vody s atmosférickým kyslíkem došlo k zvýšení saturace kyslíku ve vodě z průměrné koncentrace 2,6 mg/L za nádrží RAPS na 4,3 mg/L na konci sedimentační nádrže. V sedimentační nádrži došlo k mírnému nárůstu pH z 6,6 na 6,8 a Eh vzrostlo z průměrné hodnoty +160 mV na +190 mV.

V třetí nádrži pilotního systému (v přírodním mokřadu) byl sledován převážně sírano–vápenatý chemický typ vody. Průměrná hodnota mineralizace zůstala téměř nezměněná (660 mg/L), stejně tak jako koncentrace síranů (průměrně 358 mg/L). Průměrná koncentrace hydrogenuhličitanů mírně klesla (z 187 mg/L na 156 mg/L). Průměrné hodnoty pH na konci přírodního mokřadu byly téměř neutrální (6,9), průměrná hodnota Eh na konci mokřadu byla +236 mV. Z pohledu sledovaných kontaminantů v přírodním mokřadu výrazně klesly koncentrace manganu z průměrné koncentrace 7,75 mg/L na konci sedimentace na 5,7 mg/L na konci mokřadu. Ve třetí nádrži byl také zjištěn pokles koncentrací železa z průměrné koncentrace 6,6 mg/L na 3,0 mg/L. Koncentrace síranů se v přírodním mokřadu nezměnily.



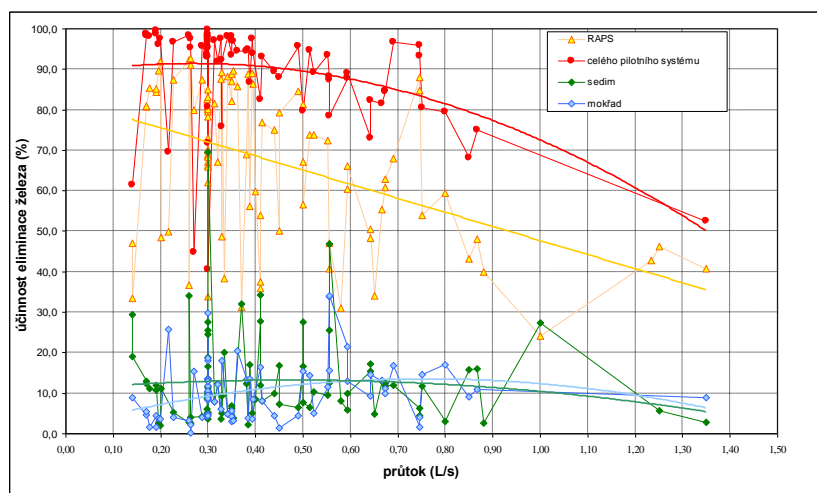
**Obr. č. 4-64: Pokles koncentrace síranů v celém pilotním systému.**

*Modře je vyznačen vstup drenážní vody z odkaliště a červeně pak výstup vody za třetí nádrž (aerobním mokřadem).*

### 4.7.3 Hodnocení účinnosti odbourávání železa, manganu a síranů v pilotním systému

Účinnosti odbourávání železa, manganu a síranů byly hodnoceny nejprve pro jednotlivé nádrže pilotního systému a následně pak pro celý pilotní systém. Účinnosti jednotlivých nádrží (stupňů) jsou také závislé na době zdržení důlní vody v jednotlivých stupních systému. Objem nádrže RAPS bez náplně byl 105 m<sup>3</sup>. Experimentálně byl stanoven koeficient pórovitosti  $n = 0,32$  (objem pórů), což odpovídá době zdržení vody v rozmezí 7,0–67,0 hodin, průměrně 27,0 hodin. Mezi nátokem a odtokem vody z nádrže RAPS je přibližně 4,5 m, a proto doba zdržení na trase 1 m je průměrně 6 hod/m. Objem sedimentační nádrže byl 19,0 m<sup>3</sup> a doba zdržení vody se pohybovala v rozmezí 4,0–36,0 hodin, průměrně 15,0 hodin. Vzdálenost mezi nátokem a odtokem vody z nádrže byla 11,5 m, což odpovídá průměrné době zdržení 1,3 hod/m. Objem třetí nádrže – mokřadu bez náplně činil 6,0 m<sup>3</sup>. Experimentálně byl stanoven koeficient pórovitosti  $n = 0,1$  (objem pórů) pro zeminu v mokřadu. Doba zdržení vody v mokřadu se pohybovala v rozmezí od 6 minut do 70 minut, průměrně 30 minut. Vzdálenost mezi nátokem a odtokem vody z mokřadu byla 10,0 m, což odpovídá průměrné době zdržení 3 min/m. Jelikož byly průběžně poměrně často měněny průtoky vody systémem a tím i doby zdržení, z výsledků není možné učinit relevantní závěry ohledně sezónních trendů pro účinnosti odbourávání jednotlivých kontaminantů.

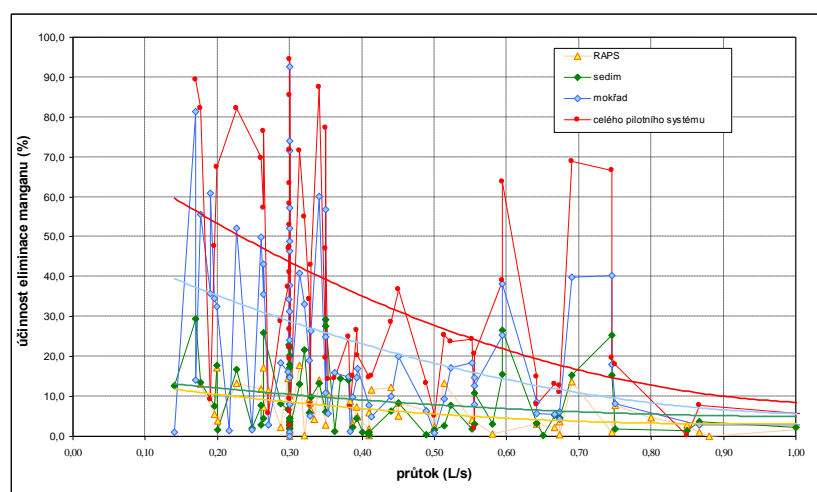
Účinnost odstranění Fe v první nádrži RAPS se pohybovala v závislosti na průtoku a době zdržení v rozmezí 24–94 %, průměrně 67 %, viz **Obr. č. 4-65**. V druhé sedimentační nádrži bylo železo odstraňováno v rozpětí 2,0–70,0 %, průměrně však pouze 13 %. Ve třetí nádrži (v mokřadu) bylo železo odstraňováno v rozpětí 0,0–34,0 %, průměrně 10,0 %.



**Obr. č. 4-65: Měřené účinnosti a trendy odstraňování železa v pilotním systému**

Souhrnně lze říci, že nejlépe bylo železo odstraňováno v první nádrži RAPS, viz **Obr. č. 4-65**. Trendy závislosti účinnosti odstraňování železa na průtoku ukazují lineární závislost v systému RAPS a nezávislost ostatních dvou systémů. Celková účinnost pilotního systému je při nízkých průtocích nezávislá na průtoku a přesahuje 90 %, s narůstajícím průtokem postupně klesá.

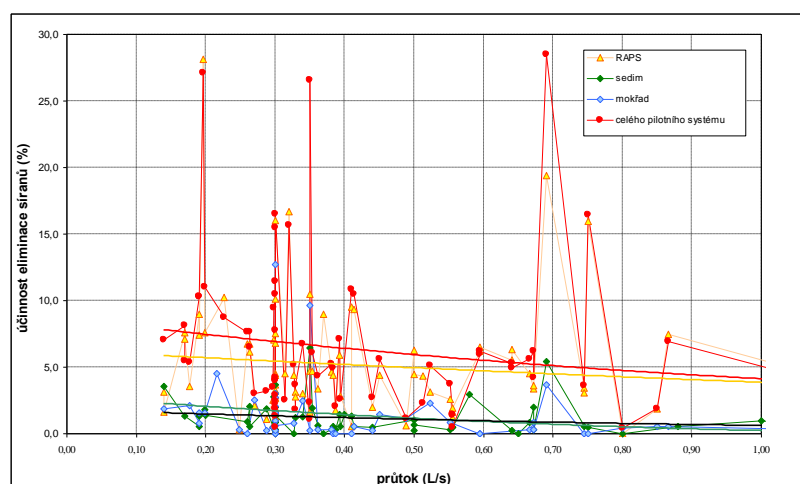
Účinnost odstranění Mn v první nádrži RAPS se pohybovala v závislosti na průtoku a době zdržení v rozmezí 0,0–17,0 %, průměrně 7 %, viz **Obr. č. 4-66**. V druhé aerobní sedimentační nádrži byl mangan odstraňován s účinností 0,0–30,0 %, průměrně však pouze 9,0 %. Ve třetí nádrži (v mokřadu) byl mangan odstraňován s účinností v rozpětí 0,0–93,0 %, průměrně 25,0 %. Souhrnně lze říci, že celková účinnost všech tří nádrží pro odstraňování manganu byla 41 % a nejlépe byl mangan odstraňován v přírodním mokřadu. Účinnost odstraňování manganu pro všechny tři nádrže pilotního systému s rostoucím průtokem klesá.



**Obr. č. 4-66: Měřené účinnosti a trendy odstraňování manganu v pilotním systému**



Účinnost odstranění síranů v první nádrži RAPS se pohybovala v závislosti na průtoku a době zdržení v rozmezí 0,0–28 %, průměrně však pouze 6,0 %, viz **Obr. č. 4-67**. Síraný byly prakticky odstraňovány pouze v nádrži RAPS. V aerobní části pilotního systému (v sedimentační nádrži) a v přírodním mokřadu zůstávala koncentrace síranů nezměněna, účinnost byla téměř nulová, resp. rovná chybě měření. Z křivky trendu závislosti účinnosti odstraňování síranů na velikosti průtoku je patrný pouze malý pokles účinnosti s rostoucím průtokem.



**Obr. č. 4-67:** Měřené účinnosti a trendy odstraňování síranů v pilotním systému

Vyhodnocení účinností jednotlivých stupňů pilotního systému pro zvolené průtoky 0,2 L/s a 0,5 L/s je uvedeno v **Tab. č. 4-12**. Z tabulky vyplývá, že mokřadní systém má vysokou účinnost odstraňování železa i při průtoku 0,5 L/s, relativně dobrou účinnost odstraňování manganu pouze při nízkých průtocích a velmi nízkou účinnost odstraňování síranů.

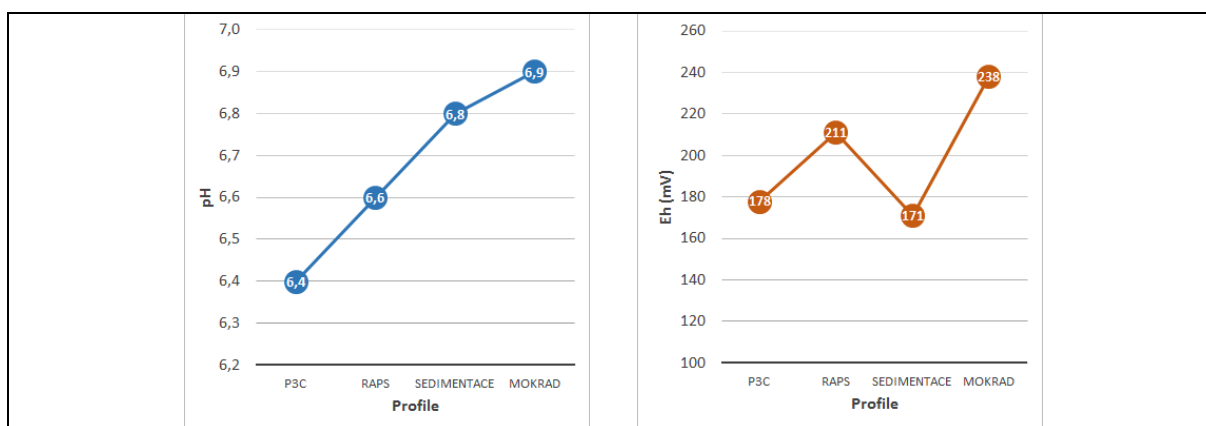
**Tab. č. 4-12:** Hodnocení účinností v jednotlivých stupních pilotního systému pro průtok 0,2 a 0,5 L/s

účinnost (%)	doba zdržení T (hod)	Fe		Mn		síraný		
		průtok (L/s)	0,2	0,5	0,2	0,5	0,2	0,5
<b>RAPS</b>	27,0		74	65	10	5	8	5
<b>sedimentace</b>	15,0		11	13	11	7	0	0
<b>mokřad</b>	0,5		8	11	35	17	0	0
<b>Celkem</b>	42,5		93	89	56	29	8	5

## 4.8 Geochemické modely vod v pilotním systému

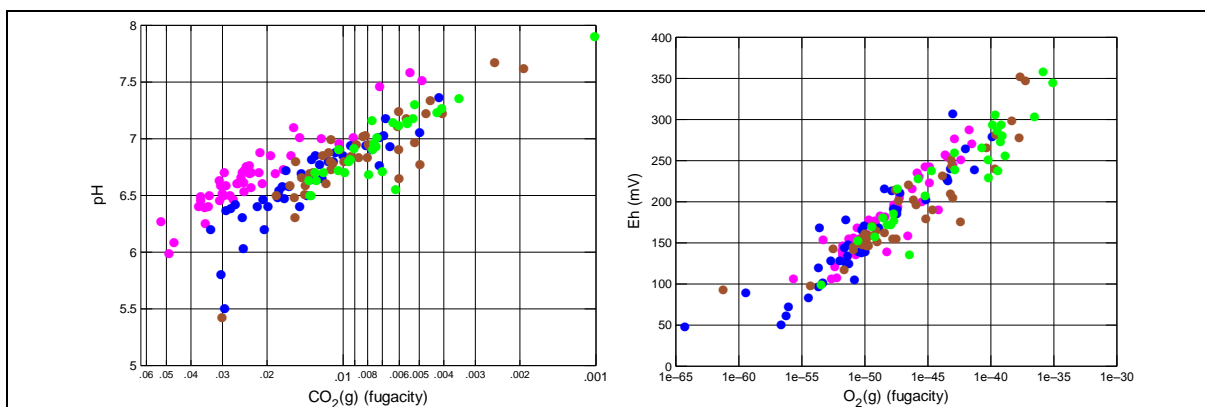
### 4.8.1 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v pilotním systému

Ke změně fyzikálně-chemických parametrů v mokřadu dochází v závislosti na změnách složení vod. Jak již bylo řečeno, na vstupu vod do systému a stejně pak i v nádrži RAPS a v sedimentaci bylo měřeno poměrně široké spektrum hodnot pH v rozmezí 6,0–7,5. Posun hodnot pH nastal až v posledním stupni pilotního systému (mokřadu), kde se hodnoty pH posunuly do mírně zásadité oblasti v rozmezí 6,5–7,9. Pro názornější představu a zpřesnění informací o trendu vývoje hodnot pH v systému byly do grafu vyneseny hodnoty pH z jednoho dne, viz **Obr. č. 4-68**, kde je patrné, že v pilotním systému dochází postupně k mírnému nárůstu hodnot pH.



**Obr. č. 4-68:** Grafy vývoje hodnot pH a Eh z jednodenního in situ měření v pilotním systému

Obdobně jako v přírodním mokřadu byla i v pilotním systému zjištěna závislost hodnot pH na parciální tlaku oxidu uhličitého vyjádřeného jako fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$  pro rovnováhu vody s plynnou fází, která byla vypočtena z fyzikálně-chemických parametrů a koncentrace uhličitánů ve vodě. Na vstupu vod do pilotního systému se fugacita oxidu uhličitého pohybuje v řádu  $5 \times 10^{-2}$  až  $1 \times 10^{-2}$  bar, jak ukazuje graf na **Obr. č. 4-69**, což zhruba odpovídá stonásobku fugacity při rovnovážném stavu vody s atmosférou, kde se fugacita oxidu uhličitého  $f \text{CO}_2(\text{g})$  pohybuje okolo  $3,5 \times 10^{-4}$  bar. Natlakovaná vstupní důlní voda se postupně v pilotním systému odplyňuje a její fugacita  $\text{CO}_2(\text{g})$  klesne v poslední nádrži v mokřadu na hodnoty v řádech  $1,4 \times 10^{-2}$  až  $2,0 \times 10^{-3}$  bar, což odpovídá zhruba pětinasobku fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  ve vodě při její rovnováze s atmosférou.

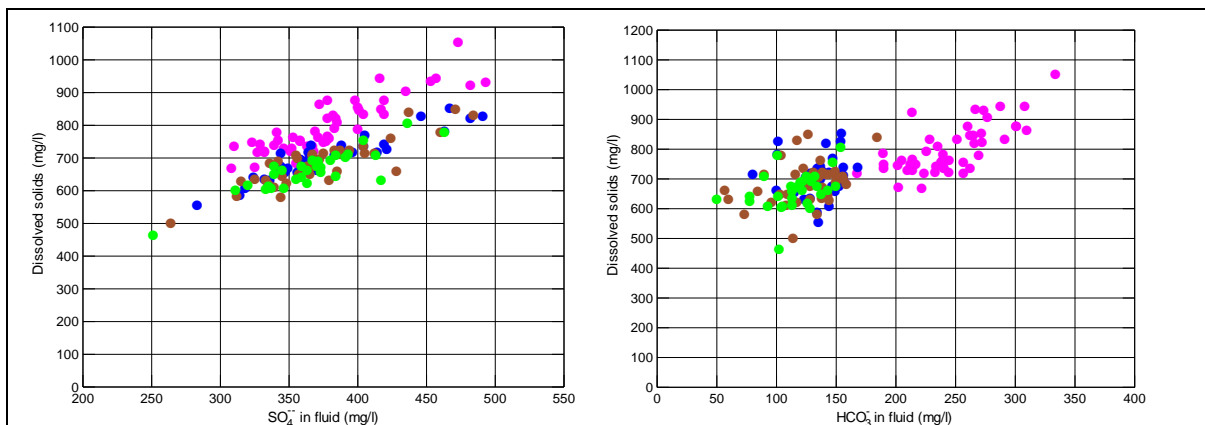


**Obr. č. 4-69: Závislost hodnot pH na fugacitě  $\text{CO}_2(\text{g})$  a závislost Eh na fugacitě kyslíku. Barevné kódování: purpurová P3C (vstup důlních vod do pilotního systému), modrá výstup RAPS, hnědá výstup - sedimentace, světle zelená - výstup mokřad**

Z grafu závislosti  $f \text{CO}_2(\text{g}) - \text{pH}$  je patrné, že k největšímu poklesu fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  dochází mezi nádrží RAPS a sedimentační nádrží. Fugacita oxidu uhličitého v sedimentační nádrží a v mokřadu je obdobná. Dobrá korelace hodnot pH a fugacity  $\text{CO}_2(\text{g})$  naznačuje, že hodnoty pH jsou stejně jako v přírodním mokřadu závislé především na míře odplynění důlních vod v pilotním systému. Vyšších hodnot pH je dosahováno při vyšší míře odplynění při nižších hodnotách fugacit  $\text{CO}_2(\text{g})$ . Korelace hodnot pH a koncentrací rozpuštěných hydrogenuhličitanů nebyla zjištěna.

Na základě celkového složení vod a změřených fyzikálně-chemických parametrů byla vypočtena modelová fugacita kyslíku pro rovnováhu vody s plynnou fází, která odpovídá množství rozpuštěného kyslíku ve vodě. Pro vodu protékající pilotním systémem byla zjištěna významná korelace mezi fugacitou kyslíku a hodnotami Eh, jak je vidět z grafů na **Obr. č. 4-69**. Eh na vstupu se pohybovalo v rozmezí 100–300 mV, v nádrží RAPS pak v některých případech kleslo na hodnoty pohybující okolo 50 mV, celkově se Eh pohybovalo v rozmezí 50–310 mV. V sedimentační nádrží se Eh pohybovalo v rozmezí 100–350 mV a v porovnání s nádrží RAPS Eh mírně vzrostlo a stejně tak hodnoty Eh vzrostly i v mokřadu, kde se pohybovaly v rozmezí 150–350 mV. Souhrnně lze konstatovat, že v pilotním systému byly po celou dobu měření podmínky odpovídající redukčnímu anoxickému prostředí, což naznačuje, že veškerý kyslík, který do vody difundoval z atmosféry, byl spotřebován na oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ .

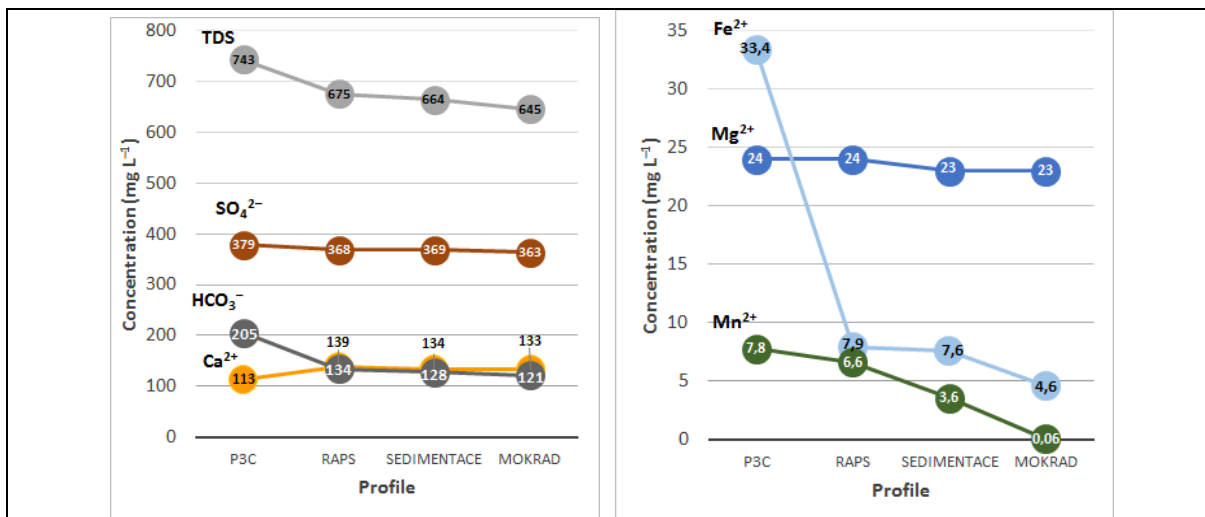
Stejně jako v přírodním mokřadu byla i v pilotním systému zjištěna poměrně dobrá korelace množství rozpuštěných látek s analyticky zjištěnými koncentracemi síranů, viz **Obr. č. 4-70**. Obdobně byla zjištěna korelace mezi množstvím rozpuštěných látek a koncentracemi rozpuštěných hydrogenuhličitanů ve vodě. Z dlouhodobého měření vyplývá, že nejvíce koncentrace rozpuštěných látek klesnou v první nádrží RAPS a v dalších nádržích se množství rozpuštěných látek již téměř nemění, jak je vidět na **Obr. č. 4-71**. Z toho lze usuzovat, že pokles rozpuštěných látek v pilotním systému je primárně závislý na poklesu koncentrací hydrogenuhličitanů. Pokles koncentrací síranů nemá na snižování množství rozpuštěných látek tak významný vliv.



**Obr. č. 4-70: Závislost množství rozpuštěných látek na koncentraci síranů a hydrogenuhličitanů. Barevné kódování: purpurová P3C (vstup důlních vod do pilotního systému), modrá výstup - RAPS, hnědá výstup - sedimentace, světle zelená - výstup mokřad**

#### 4.8.2 Změna složení vod v pilotním systému

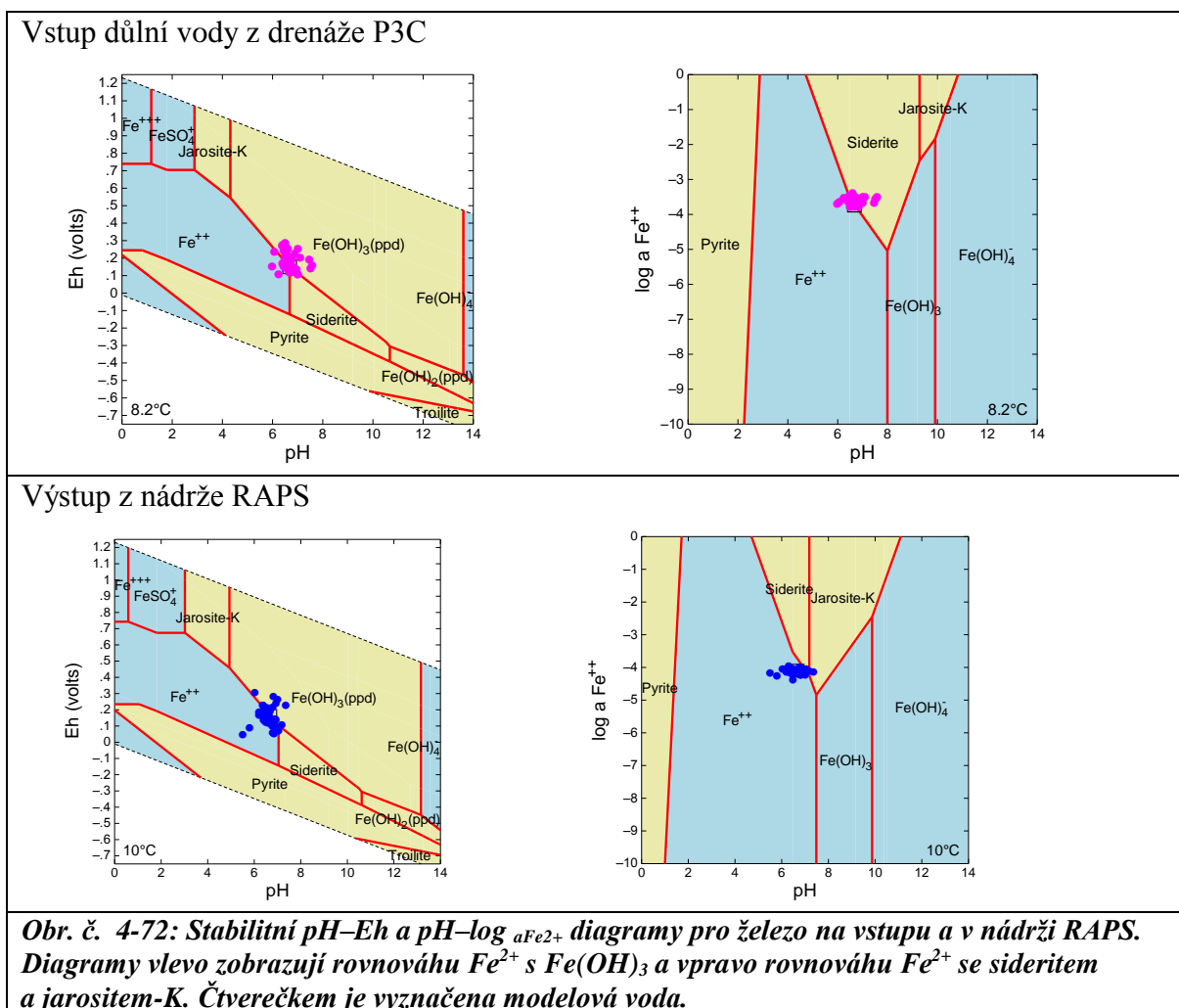
V pilotním systému docházelo především k poklesu koncentrací železa a manganu, jak je vidět z grafů na **Obr. č. 4-71**, kde jsou vyneseny koncentrace sledovaných látek ve vodách typického složení, které byly zjištěny při jednodenním monitoringu. Z těchto grafů je také patrný pokles rozpuštěných látek v závislosti na koncentraci hydrogenuhličitanů. Pokles koncentrace hydrogenuhličitanů je dán srážením sideritu a rodochrositu, jak bude uvedeno dále. V nádrži RAPS mírně vzrůstá koncentrace vápníku. Koncentrace hořčíku se průchodem důlních vod pilotním systémem nemění.



**Obr. č. 4-71: Změny koncentrací látek v typických vodách pilotního systému při jednorázovém odběru.**

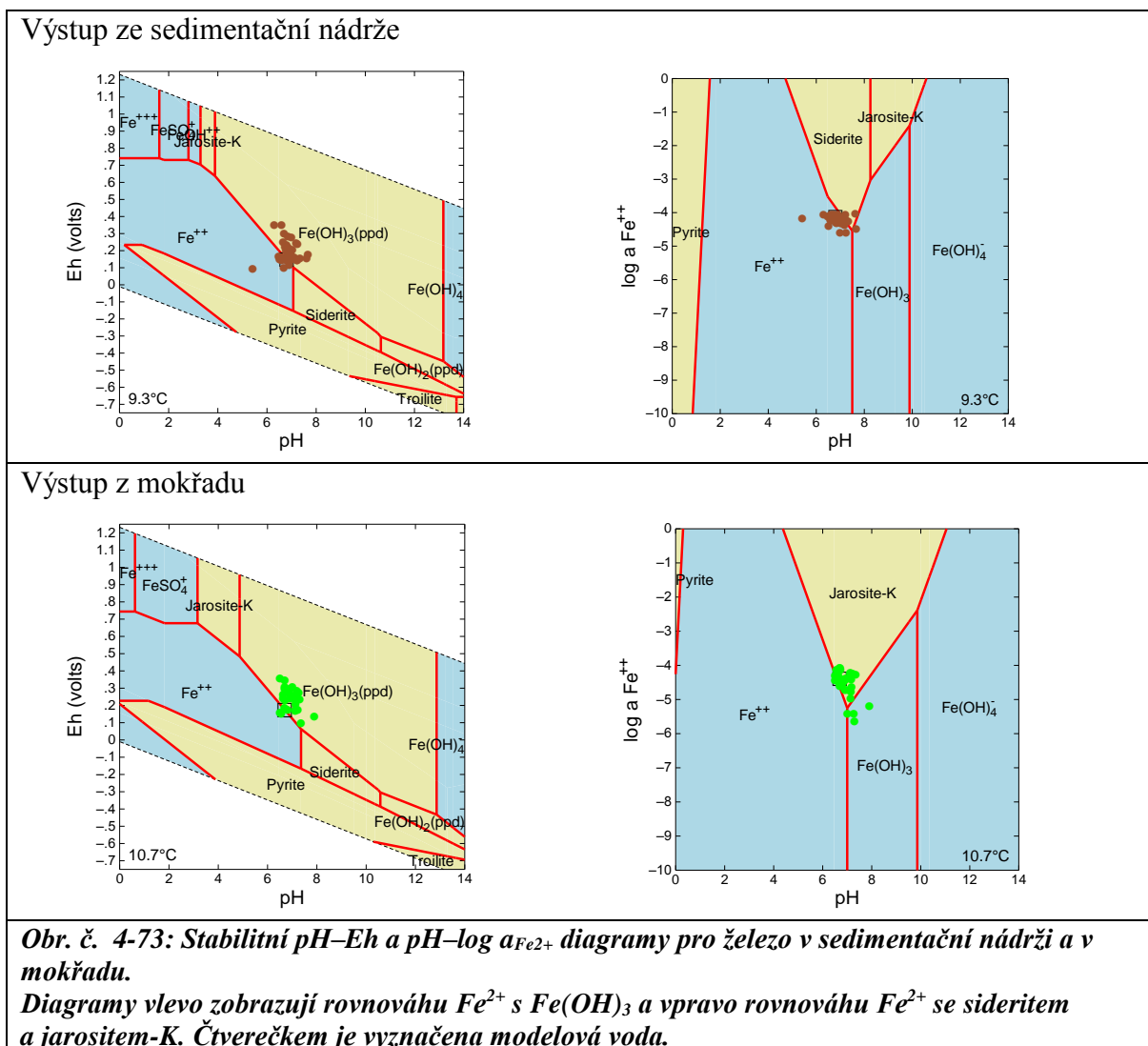
Pro vyhodnocení geochemických procesů v pilotním systému byly sestaveny stabilitní diagramy zkonstruované na základě geochemického modelu pro typické složení vod v roztoku a jejich typické fyzikálně-chemické parametry. Pro vody vstupující do pilotního systému v odběrném místě P3C bylo ze stabilitních pH-Eh diagramů pro železo zjištěno, že hodnoty fyzikálně-chemických parametrů se pohybují okolo linie rovnováhy mezi Fe<sup>2+</sup> a

hydroxidu železitého  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , viz **Obr. č. 4-72**. Hydroxid železitý představuje směs oxohydroxidů železa, kde je železo přítomno jako  $\text{Fe}^{3+}$ . Tento proces oxidačního srážení  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$  je možné popsat reakcí (13) nebo souhrnnou rovnicí. Vznikající oxidu uhličitý je uvolněn do atmosféry. Oxidace železa při dostatečném množství hydrogenuhličitanů a při kontaktu s atmosférou je reakcí neutrální, kde nedochází ke změně hodnot pH. Ze stabilitních pH–Eh diagramů sestavených pro jednotlivé nádrže pilotního systému (**Obr. č. 4-72**, **Obr. č. 4-73**) je patrné, že v celém pilotním systému jsou koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  v rovnováze s  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .



Precipitace železa jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  je doprovázeno i dalšími geochemickými procesy, jako je precipitace železa ve formě sideritu ( $\text{FeCO}_3$ ) a v malé míře i jeho oxidace ve formě jarositu-K ( $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ ). Z celkového složení vod v jednotlivých nádržích a příslušných fyzikálně-chemických parametrů byly vypočteny aktivity ( $a_{\text{Fe}^{2+}}$ ) a vyneseny v závislosti na hodnotách pH. Z těchto stabilitních diagramů uvedených na **Obr. č. 4-72**, **Obr. č. 4-73** pro jednotlivé nádrže je lépe patrné, že koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  ve vodě na vstupu (P3C), v nádrži RAPS a v sedimentační nádrži se pohybují okolo rovnováhy se sideritem. Precipitace železa ve formě sideritu podle reakce (16) může být v nádrži RAPS za vyšších Eh (>270 mV) a hodnot pH (>6,9) doprovázena oxidací železa na jarosit-K podle reakce (15), resp. reakce (17). Rovnováze rozpuštěného železa s jarositem-K se v omezené míře blíží

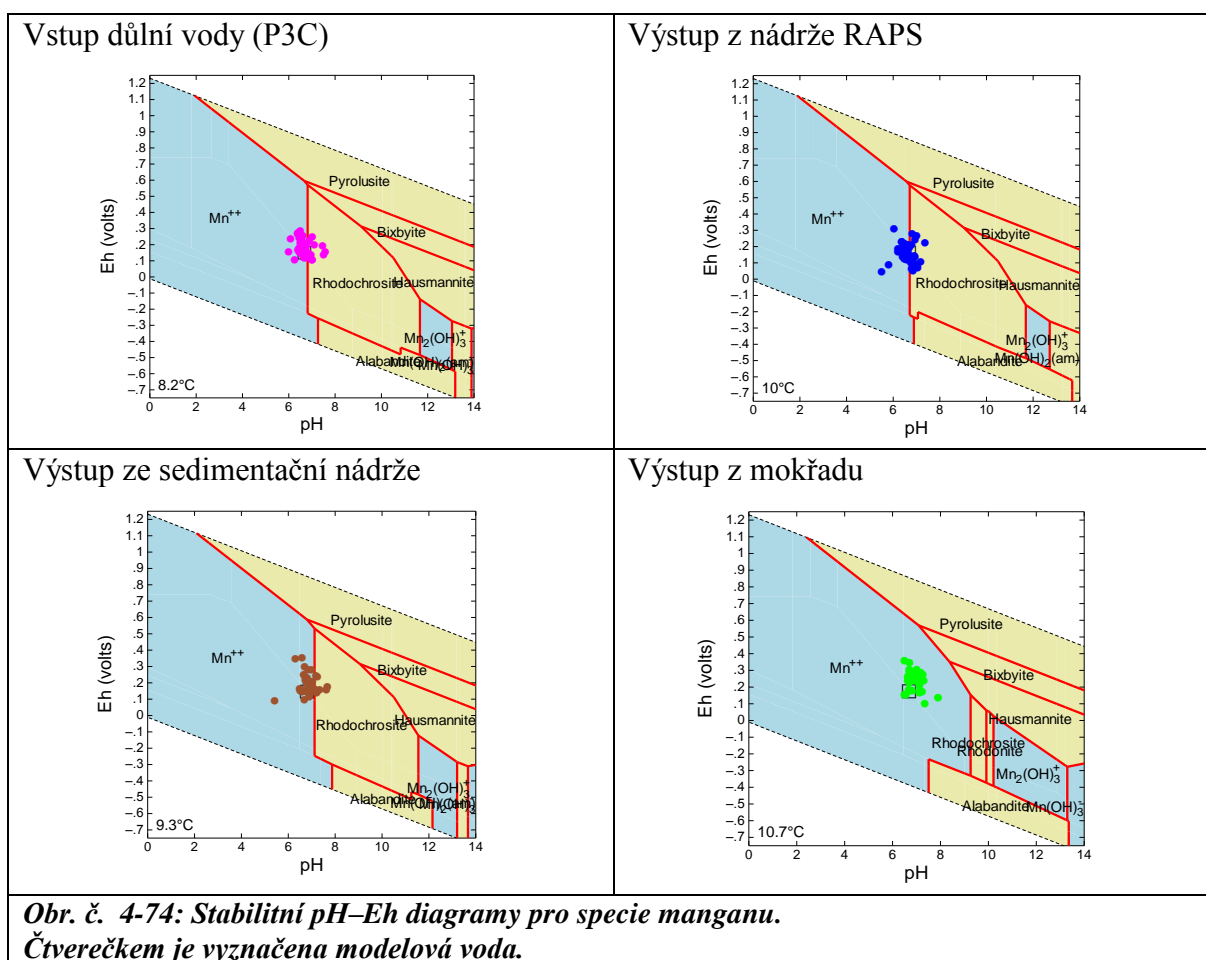
voda v nádrži RAPS a v mokřadu. Kyselost, která je generována oxidací železa na oxohydroxidy,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , na jarosit-K, stejně tak i při srážení  $\text{Fe}^{2+}$  na siderit, je regulována hydrogenuhličitany podle rovnice (12), což vede ke stabilizaci hodnot pH v neutrální oblasti.



Z výše uvedeného je možné souhrnně konstatovat, že pokles koncentrací železa v pilotním systému je dán jeho srážením a vznikem oxohydroxidů železa,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sideritu a jarositu-K. Rovnováha železa s jarositem-K byla v omezené míře zjištěna v nádrži RAPS a na výstupu vody ze třetí nádrže pilotního systému (z mokřadu), tj. na odtoku vody z pilotního systému.

V pilotním systému klesaly poměrně významně i koncentrace manganu, jak je patrné z grafu na **Obr. č. 4-71**. Ze stabilních diagramů pro jednotlivé nádrže pilotního systému je patrné, že koncentrace manganu se na vstupu a v prvních dvou nádržích pilotního systému pohybují v blízkosti linie nasycení  $\text{Mn}^{2+}$  vůči rodochrositu  $\text{MnCO}_3$ , jak ukazuje **Obr. č. 4-74**. Primárním předpokladem pro srážení rodochrositu podle rovnice (22) je pH v neutrální oblasti a druhou podmínkou je přebytek rozpuštěných hydrogenuhličitánů vůči manganu. Na výstupu vody z pilotního systému koncentrace  $\text{Mn}^{2+}$  není v blízkosti nasycení vůči rodochrositu a nedochází k jeho srážení, viz **Obr. č. 4-74**. Srážením rodochrositu jsou

generovány kyselé protony, které jsou následně vázány rozpuštěnými hydrogenuhličity podle rovnice (12), což vede ke stabilizaci hodnot pH v neutrální oblasti.



**Obr. č. 4-74: Stabilní pH–Eh diagramy pro specie manganu. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.**

Koncentrace hydrogenuhličitanů klesaly v důsledku srážení rodochrositu, sideritu. Hydrogenuhličity reagovaly s kyselým protonem z oxidace železa na Fe(OH)<sub>3</sub> a jarosit-K za vzniku oxidu uhličitého podle rovnice (12). CO<sub>2</sub> odcházel do atmosféry.

Pilotní systém bez počáteční znalosti geochemie vstupních vod nefungoval tak, jak bylo zamýšleno. Pro redukci železa na pyrit v nádrži RAPS byly měřené hodnoty Eh příliš vysoké, jelikož v době monitoringu se organická hmota v nádrži RAPS dostatečně nerozkládala. Hodnoty Eh a pH monitorované v nádrži RAPS byly ve většině měření příliš nízké pro oxidaci železa na jarosit-K. Pro srážení jarositu-K by dle geochemických modelů bylo potřeba Eh vyšší než +200 mV a pH vyšší než 7,0. Jelikož oxid uhličitý při odplyňování vstupní důlní vody odcházel do atmosféry, nevznikalo v nádržích dostatečné množství hydrogenuhličitanů, díky kterým by pH vzrostlo. Díky nízkým hodnotám pH a malému přebytku hydrogenuhličitanů docházelo ke srážení rodochrositu pouze v omezené míře.

---

## 5. Závěry

Hornická činnost významně ovlivňuje kvalitu podzemních a následně i povrchových vod. Tyto kyselé a hodně mineralizované vody s vysokými koncentracemi především železa, manganu a síranů odtékají z důlních prostor a dlouhodobě se stávají ekologickým problémem, který je nutné řešit. Výstavba čistíren založených na aktivních způsobech čištění je neekonomická a neekologická. Jako finančně méně náročná a ekologičtější alternativa se jeví výstavba pasivních systémů, které jsou založené na gravitačních silách a geochemických procesech. Tyto procesy využívají k dekontaminaci vod acidobazické, oxidačně-redukční a srážecí reakce spolu s biochemickými procesy. Jako modelová lokalita pro studium těchto procesů, jejich pochopení a následné řízené využití bylo vybráno rudné ložisko ve Zlatých Horách, kde se před třiceti lety vytvořil přírodní mokřad. Na základě jeho studia a s využitím zkušeností ze zahraničí byl postaven pilotní systém, který má však, jak bylo dlouholetým monitoringem zjištěno, pouze omezenou účinnost.

Přírodní mokřadní systém je funkční i přes extrémní klimatické podmínky panující na lokalitě. Modelová lokalita se nachází v chladné, vlhké horské oblasti s průměrnou roční teplotou mezi 7–8 °C a s nadprůměrným celorepublikovým úhrnem srážek. Letní období jsou krátká, mírně chladná. Sněhová pokrývka přetrvává přibližně 1/3 roku. Období šesti let, kdy bylo prováděno experimentální sledování obou systémů, je možné hodnotit jako srážkově i klimaticky normální.

Závěry geologického průzkumu ukázaly, že těleso mokřadu je tvořeno laminárně uloženými vrstvami jemnozrnných písků a prachovitých sedimentů o proměnlivé mocnosti a propustnosti, které se cyklicky střídají. Mocnost přírodního mokřadu je určena morfologií podloží, maximálně však dosahuje 1,4 m. Hydrogeologickým průzkumem byl zjištěn generelní směr proudění důlních vod mokřadem k SV k hlavní drenážní bázi. Těleso mokřadu tvoří mělký zavěšený kolektor ležící v terénní depresi nad hlubším kolektorem svahových uloženin. Hydraulickými zkouškami byl prokázán pokles koeficientu filtrace s přibývajícím hloubkou z  $k = 2,5 \times 10^{-5}$  m/s ve vrstvě 0,1–0,2 m na  $k = 1,38 \times 10^{-7}$  m/s v nejhlubší vrstvě mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m. Doba zdržení vody v mokřadu s hloubkou také klesá z 1,2 m/den v horní vrstvě 0,1–0,2 m až na 2,5 cm/den při bázi mokřadu.

Termometrií v zimním období bylo vymapováno pět dílčích průsaků na vstupu do mokřadu a byly také upřesněny informace o preferenčních cestách pohybu vody mokřadem. Termometricky také bylo ověřeno, že voda z nižších vrstev bez kontaktu s atmosférou se ve střední části mokřadu dostává na povrch a mísí se s vodami z mělkých vrstev. Silikátové analýzy ukázaly, že množství železa v zeminách klesá po směru proudění vody. V přípovrchové vrstvě zemin (0,0–0,2 m) byl zjištěn rychlejší pokles množství železa než v hlubší vrstvě (0,2–0,5 m). S hloubkou v zeminách přibývá  $\text{Fe}^{2+}$  a síra. Analýzami zemin z mokřadu byla také zjištěna přítomnost většího množství vápníku v pevné fázi než mimo mokřad. Bakteriologickým průzkumem byla detekována přítomnost železo a síru oxidujících bakterií v hloubkách 0,2–0,5 m. V hloubkách 0,5–1,4 m byly v zeminách z mokřadu zjištěny SRB.

Na základě dlouholetých měření ve Zlatohorském důlním revíru byla provedena charakteristika významných zdrojů vod v okolí mokřadu. Vody vstupující do mokřadu mají charakter důlních sírano–vápenatých ( $\text{SO}_4\text{--Ca}$ ) vod. Poměrem hlavních kationtů vápníku a



---

hořčíku jsou blízké vodám z drenáže pod odkalištěm (P3C), které vstupují do pilotního systému. Dalším shodným rysem obou vod (P4 a P3C) je jejich přesycenost vůči plynnému oxidu uhličitému. Z poměru síranů vůči hydrogenuhličitanům se vody na vstupu do mokřadu více podobají vodám z dědičné štolý odvodňující celý důlní komplex. Díky vysoké převaze síranů nad hydrogenuhličitaný je možné se domnívat, že voda na vstupu do mokřadu (v P4 i v dílčích průsacích) odpovídá vodám z nejhlubších pater důlního komplexu.

Na základě průzkumu byly v přírodním mokřadu identifikovány čtyři podélné profily ve čtyřech hloubkových vrstvách (0,1–0,2 m, 0,2–0,4 m, 0,5–0,8 m, 1,1–1,4 m), na kterých byl prováděn dlouhodobý monitoring. Monitoring koncentrací železa na povrchu mokřadu ukázal, že na trase 2 m od zdroje vod klesnou koncentrace o 99,3 %. V přípovrchové vrstvě (0,1–0,2 m) bylo železo odstraňováno na trase 40 m s 98% účinností, v hlubší vrstvě (0,2–0,4 m) na trase 20 m s účinností 84 % a v hloubce 0,5–0,8 m s účinností 97 %. I v nejhlubší vrstvě mokřadu (1,1–1,4 m) klesly koncentrace železa na trase 20 m s účinností 99 %. V povrchové vrstvě mokřadu nebyl zjištěn pokles koncentrací síranů. Ve vrstvě 0,1–0,2 m na trase 40 m se koncentrace síranů snížily v průměru o 50 %. Ve vrstvě 0,2–0,4 m na trase 20 m se koncentrace síranů snížily s účinností 92 % a v hlubších vrstvách 0,5–1,4 m účinnost odstraňování síranů korelovala s poklesem železa a byla 95 %. Na povrchu byla na trase 22 m zjištěna účinnost odstranění manganu 98 %, stejně tak ve vrstvě 0,1–0,2 m na trase 40 m. Ve vrstvě 0,2–0,4 m klesly koncentrace manganu s účinností 93 %. V hlubších vrstvách mokřadu (0,5–1,4 m) byl mangan odstraňován hůře s účinností pouze 69–83 %. Z monitoringu pěti vrstev v přírodním mokřadu vyplynulo, že železo, mangan a sírany byly společně nejlépe odstraňovány ve vrstvě 0,2–0,4 m, kde bylo železo odstraňováno s účinností 84 %, mangan a sírany s účinností 92 %.

Geochemické procesy v přírodním mokřadu byly s výjimkou povrchové vrstvy popsány pomocí geochemických modelů rovnováhy vody s příslušnými minerály. V mělké přípovrchové vrstvě (0,1–0,2 m) popsané modelovým profilem P4-HM1-HM3-HM4 byly dlouhodobě sledovány výhradně sírano–vápenaté vody. V tomto podélném profilu začíná přibližně po 20 m v důsledku geochemických dějů klesat celková mineralizace. Původně natlakované vody z důlního komplexu, které vstupují do mokřadu, vykazují vysoké koncentrace  $\text{CO}_2(\text{g})$ , které korelují s hodnotami pH. Díky postupnému odplynění důlních vod v mokřadu a snižování koncentrace  $\text{CO}_2(\text{g})$  dochází k nárůstu hodnot pH z 6,2 na 7,0. Hodnoty pH nekorelují s fugacitou kyslíku. Naopak hodnoty Eh jsou určovány fugacitou rozpuštěného kyslíku, která v profilu P4-HM1-HM3-HM4 odpovídá anoxickým podmínkám. V důsledku geochemických procesů byl v tomto profilu dlouhodobě pozorován pokles koncentrace síranů, železa, manganu, hydrogenuhličitanů, hořčíku, vápníku a draslíku. Primárním procesem při kontaktu důlní vody s atmosférou je oxidace  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$ , které tvoří železité precipitáty oxohydroxidů, uváděných pro jednoduchost jako  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Současně dochází k oxidaci železa na jarosit-K případně na jarosit-Na a ke srážení železa jako sideritu. Koncentrace vápníku se pohybují na hranici nasycení vůči kalcitu a sádrovci. S vápníkem se spolusráží i hořčík. Koncentrace manganu ve vodě jsou v rovnováze s rodochrositem.

V hlubší přípovrchové vrstvě (0,2–0,4 m) popsané modelovým profilem P4-P23-P26-HM2 byla zhruba po 20 m délky profilu na rozdíl od vrchní vrstvy dlouhodobě sledována změna typu vod ze sírano–vápenatých na hydrogenuhličitano–vápenaté. Fyzikálně chemické parametry ve vrstvě (0,2–0,4 m) se mění stejně jako ve vrstvě 0,1–0,2 m. Nárůst pH koreluje s poklesem koncentrací  $\text{CO}_2(\text{g})$  a nárůst Eh s nárůstem fugacity kyslíku ve vodě. K poklesu železa, manganu a síranů dochází stejně jako ve vyšší vrstvě rovnováhou vody se stejnými

---

minerály. Rozdíl lze pozorovat pouze v lepších podmínkách a vyšší účinnosti srážení rodochrositu, kdy na stejných vzdálenostech je dosahováno vyšších hodnot pH. V této vrstvě se na koncových bodech profilu (P26 a HM2) uplatňuje pozitivní korelace koncentrace hydrogenuhličitanů a pH, kde pH roste s koncentrací hydrogenuhličitanů.

V hlubších vrstvách mokřadu v hloubkách 0,5–1,4 m dochází díky redukčnímu prostředí k redukci železa a síranů na pyrit a dále ke srážení rodochrositu a kalcitu. Siderit se již nesráží v hloubce pod 1,1 m.

Pilotní mokřad byl vystavěn v blízkosti mokřadu přírodního podle zkušeností ze světa ale bez znalostí geochemie na lokalitě. Tento fakt se odrazil v nižších účinnostech odstraňování jednotlivých kontaminantů. V pilotním systému byly zjištěny vysoké účinnosti odstraňování železa, které se pohybovaly okolo 90 %. Nejlépe bylo železo odstraňováno v závislosti na průtoku v nádrži RAPS. Průměrná účinnost odstraňování manganu v celém systému se pohybovala v závislosti na průtoku okolo 41 % a nejlépe byl mangan odstraňován v mokřadní nádrži. Pilotní systém téměř nedokázal odstraňovat sírany, účinnost se v průměru pohybovala okolo 6 %. Výše uvedené výsledky potvrdil v této práci vytvořený geochemický model rovnováhy vody v jednotlivých nádržích pilotního systému. Z výsledků modelu vyplynulo, že již na vstupu do nádrže RAPS je voda v rovnováze s  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , sideritem a rodochrositem. V nádrži RAPS a v sedimentační nádrži v podstatě nedošlo k významnějším změnám chemických rovnováh, pouze ve výjimečných případech byla voda v rovnováze s jarositem-K. Na konci pilotního systému při velmi nízkých zbytkových koncentracích železa docházelo ještě k oxidaci železa a voda byla v rovnováze s  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Porovnáním výsledků z pilotního systému s výsledky z přípovrchové vrstvy přírodního mokřadu se jako optimální ukazuje podpořit rovnováhu vody s rodochrositem a jarositem K. Z modelů vyplynulo, že ke srážení jarositu-K by docházelo při zvýšení pH na hodnoty pohybující se v rozmezí 6,5–7,0 a při zvýšení Eh na hodnoty okolo +300 mV. Srážení rodochrositu je závislé jak na pH, které by muselo být vyšší než 7,2, tak i na poměrně vysokém přebytku hydrogenuhličitanů vůči manganu. Srážení rodochrositu není závislé na hodnotách Eh. Ke zlepšení čistící schopnosti pilotního systému by přispěly následující konstrukční změny. Pilotní systém by mohl být konstruován jako jedna podélně protékaná nádrž o délce 20–40 m naplněná jílovito-písčítým materiálem o mocnosti okolo 0,5 m s podpovrchovým distribuovaným přítokem vody. Náplň nádrže bude třeba v celé délce překrýt jílovitým materiálem o mocnosti 0,2–0,3 m, aby nedocházelo k významnému úniku  $\text{CO}_2(\text{g})$  z odplynění důlních vod do atmosféry. Přeměna  $\text{CO}_2(\text{g})$  na hydrogenuhličitanů bude stejně jako v přírodním mokřadu doprovázena nárůstem hodnot pH. Při vyšších hodnotách pH postačí pro úspěšnou oxidaci železa na jarosit-K i nižší hodnoty Eh ( $\text{Eh} < +300 \text{ mV}$ ), jak vychází z modelu přírodního mokřadu. Povrch nádrže by měl být osázen mokřadními rostlinami.

---

## 6. Použitá literatura

1. KAFKA, J., et al. *Rudné a uranové hornictví České republiky*. Český Těšín: Anagram, 2003.
2. NOVOTNÝ, P., ZIMÁK, J. *Zlaté Hory – Historie a současnost ložiska zlata evropského významu*. Olomouc: Memoria, 2003.
3. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Dynamic model of long term geochemical evolution of mine water after mine closure and flooding. In *International Mine Water Conference: Pretoria. 2009*
4. ČERNÍK, M., et al. *Geochemie a remediace důlních vod*. Praha: AQUATEST a.s., 2008. ISBN 978-80-254-2921-1.
5. ČERNÍK, M., et al. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: VŠCHT, 2010. ISBN 978-801-7080-767-5.
6. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Geochemical description and modeling of a wetland system of acid drainage water. 2016, odesláno do redakce,
7. HSU, S., MAYNARD J. The use of sulphur isotopes to monitor the effectiveness of constructed wetlands in controlling acid mine drainage. *Environ. Engg and Policy*, 1999, vol. 1, p. 223-233
8. STEIN, O., STEWART, D. Seasonal influence on sulfate reduction and Zinc sequestration in subsurface treatment wetlands. *Water research*, 2007, vol. 41, p. 3440-3448
9. BARTON, P. The acid mine drainage. In *Sulfur in the environment, Part II: ecological impacts*; Nriagu, J., Ed.; Wiley–Interscience: New York, 1978; pp 313–358.
10. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Čištění důlních vod pomocí přírodních systémů. In *Těžba a její dopady na životní prostředí IV*. 2012, p. 87–93. ISBN 978-80-86832-67-8.
11. YOUNGER, P. *Mine Water – hydrology, pollution, remediation*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN ISBN 1-4020-0137-1.
12. WILSON, D., BROWN, D. Fast – track provision of St.Aidan’s reverse osmosis water – wreatment plant. *Journal of the chartered institution of water and envionmental management*, 1997, vol. 11, p. 271-276
13. BOSHOFF, G. *Development of integrated biological processing for the biodesalination of sulfate and metal - rich wastewater: PhD Thesis*. South Africa: Rhodes University, 1999.
14. ROSE, P. D., BOSHOFF, G. A. An integrated algal sulphate reducing high rate ponding process for the treatment of acid mine drainage wastewaters. *Biodegradation*, 1998, vol. 9, p. 247-257
15. GREENWAY, M., Artificial wetlands for wastewater treatment, water reuse and wildlife in Queensland Australia. *Water Sci. Technol.*, 1996, vol. 33, p. 221-229
16. MACÍAS, F., Natural pre-treatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage. *Journal of environmental management*, 2012, vol. 104, p. 93-100
17. ALEEM M, et al. Adenosine triphosphate-dependent reduction of nicotinamide adenine dinucleotide by ferro-cytochromec in chemoautotrophic bacteria. *Nature*, 1963, vol. 200, p. 759-761
18. REDDY, K., DELAUNE, R., et al. *Biogeochemistry od Wetlands – science and applications*. Boca Raton London New York: CRC Press Taylor @ Francis Group, 2008. ISBN 978-1-56670-678-0.

- 
19. GOTOH, S., Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH. *Soil Sci. Soc. Am.*, 1974, vol. 38, p. 66-71
  20. WATZLAF, G. R., et al. Modeling of iron oxidation in a passive treatment system. In *American Association for surface mining and reclamation*. 2001,
  21. DEMPSEY, B. A. Ferrous oxidation chemistry in passive abiotic system for the treatment of mine drainage. *Chemistry, exploration, environment, analysis*, 2001, vol. 1, p. 80-88
  22. YOUNGER, P., ROBINS, N., et al. *Mine Water Hydrogeology nad Geochemistry*. London: The Geological Society, 2002. ISBN 1-86239-113-0.
  23. BOUŠKA, V., JAKEŠ, J., PAČES, T., POKORNÝ, J., et al. *Geochemie*. Praha: Academia, 1980.
  24. RODEN, E., WETZEL, R. Kinetics of microbial Fe(III) oxide reduction in freshwater wetland sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 2002, vol. 47, p. 198-211
  25. PHILLIPS, P., et al. Manganese removal from acid coal mine drainage by a pond containing green algae and microbial material. *Water Sci. Technol.*, 1995, vol. 31, p. 161-170
  26. WEISS, J., EMERSON, D. Geochemical control of microbial Fe(III) reduction potential in wetlands: comparison of the rhizosphere to non-rhizosphere soil. *FESM Microbiology Ecology*, 2004, vol. 48, p. 89–100
  27. BLOWES, D., et al. The geochemistry of acid mine Drainage. In *Treatise on Geochemistry*. Elsevier, 2003, p. 149–204.
  28. STAUB, M. W., COHEN, R. H. A passive mine drainage treatment system as a bioreactor, treatment efficiency, pH increase and sulfate reduction in two parallel reactors. In *American society for surface mining reclamation*. 1992,
  29. CHRISTENSEN, B., et al. Treatment of acid mine water by sulfate-reducing bacteria; Results form a bench scale experiment. *Water Resour. Res.*, 1996, vol. 30, p. 1617-1629.
  30. MACHEMER, S., WILDEMAN, T. Adsorption compared with sulphide precipitation as metal removal processes from acid mine drainage in a constructed wetland. *J. Contam. Hydrol.*, 1992, vol. 9, p. 115–131.
  31. STUMM, W., MORGAN, J. *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. 3rd ed. New York: Wiley-Interscience, 1996. ISBN 978-0-471-51185-4.
  32. ODOM, J. M. *The sulfate-reducing bacteria: Contemporary perspectives*. New York: Springer-Verlag, 1993. ISBN 13: 978-1-4613-9265-1.
  33. MIZUNO, O., et al. The behaviour of sulfate-reducing bacteria in acidogenic phase of anaerobic digestion. *Water resource*, 1998, vol. 32, p. 1626–1634.
  34. PAČES, T. *Základy geochemie vod*. Praha: Academia, 1983.
  35. KAKSONEN, J. Simple organic electron donors support diverse sulfate-reducing communities in fluidized bed reactors treating acidic metal and sulfate containing wastewater. *FEMS Microbiol. Ecol.*, 2004, vol. 47, p. 279–289.
  36. MONTOYA, L. Consortium diversity of a sulfate reducing biofilm developed at acidic pH influent conditions in a down flow fluidized bed reactor. *Engineering in Life Sciences*, 2013, vol. 13, p. 302–311.
  37. PRUDEN, A., et al. The effect of inoculum on the performance of sulfate reducing columns treating heavy metal contaminated water. *Water Res.*, 2007, vol. 41, p. 901–911.
  38. HIIBEL, S., et al. Effect of organic substrate on the microbial community structure in pilot scale sulfate reducing biochemical reactors treating mine drainage. *Environ. Eng. Sci.*, 2011, vol. 28, p. 563–572.
  39. SÁNCHEZ, A. I. Bioremediation of acid mine drainage coupled with domestic wastewater treatment. *Water Sci. Technol.*, 2012, vol. 66, p. 2425–2431.
-

- 
40. MOREAU, J., Diversity of dissimilatory sulfide reductase genes in a salt marsh impacted long term acid mine drainage. *Appl. Environ. Microbiol.*, 2010, vol. 76, p. 4819–4828.
  41. RAMPINELLI, L. A sulfate reducing bacterium with unusual growing capacity in moderately acidic conditions. *Biodegradation*, 2008, vol. 19, p. 613–619.
  42. SÁNCHEZ, A. I., et al. Sulfate reduction at low pH to remediate acid mine drainage. *H. Hazardous Mater.*, 2014, vol. 269, p. 98–109.
  43. ELFERINK, S. *Desulfobacca acetoxidans* gen. nov. sp. nov. a novel acetate degrading sulfate reducer isolated from sulfidogenic granular sludge. *Int. J. Syst. Bacteriol.*, 1999, vol. 49, p. 345–350.
  44. ELFERINK, S. *Desulforhabdus amnigenus* gen. nov. sp. nov. a sulfate reducer isolated from anaerobic granular sludge. *Arch. Microbiol.*, 1995, vol. 164, p. 119–124.
  45. MACFARLANE, G., GIBSON, G. Sulphate reducing bacteria. In *Anaerobic mikrobiology - a practical approach*. Oxford: Oxford University Press, 1991, p. 201–222. ISBN 9780199632046.
  46. OMIL, F., et al. Long term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnol. Bioeng.*, 1998, vol. 57, p. 676–685.
  47. MIZUNO, O., et al. Effects of sulfate concentration and sludge retention time on the interaction between methane production and sulfate reduction for butyrate.. *Water Sci. Technol.*, 1994, vol. 30, p. 45–54.
  48. VROBLESKY, D. A. Influence of electron donor on the minimum sulfate concentration required for sulfate reduction in petroleum hydrocarbon-contaminated Aquifer. *Environ. Sci. Technol.*, 1996, vol. 30, p. 1377–1381.
  49. YOUNGER, P. The potential use of exhausted open pit mine voids as sinks for atmospheric CO<sub>2</sub>: insights from natural reedbeds and mine water treatment wetlands. *Mine water and the environment*, 2015, vol. 34, p. 112–120.
  50. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVA, I. Geochemické interakce v mokřadních systémech. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 58–63. ISBN 978-80-86832-57-9.
  51. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVA, I. Geochemický model přírodního mokřadního systému. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II*. 2008, p. 31–36. ISBN 978-80-86832-36-4.
  52. REDDY, K. R., D'ANGELO, E. Soil process regulating water quality in wetlands. In MITSCH, W. J. (ed.). *Global wetlands old world and new*. New York: Elsevier Science, 1994, p. 309–324.
  53. LYEW, D. Sizing considerations for gravel beds treating acid mine drainage by sulfate reduction. *J. Environ. Qual.*, 1999, vol. 28, p. 1025–1030.
  54. DVORAK, D. H., et al. Treatment of Metal-Contaminated Water Using Bacterial Sulfate Reduction: Results From Pilot-Scale Reactors. In *National Meeting of the American Society of Surface Mining and Reclamation, Durango, Colorado*. 1991, p. 109–122.
  55. EGER, P., et al. The use of sulfate reduction to remove metals from acid mine drainage. In *National meeting of the American Society of surface mining and reclamation*. 1992,
  56. HEDIN, R. S., et al. Passive treatment of polluted coal mine drainage. In *US Bureau of Mines information circular 9389*. 1994,
  57. LEFTICARIU, L. Sulfate reducing bioreactor dependence on organic substrates for remediation of coal-generated acid mine drainage: field experiments. *Appl. Geochem.*, 2015, vol. 63, p. 70–82.
  58. RAMPAS, J. *Využití přírodních procesů pro remediační postupy a technologie: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, 2007.
-

- 
59. KARVÁNKOVÁ, J. *Geochemický vývoj v tělese odkaliště na ložisku Zlaté Hory po jeho uzavření: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, 2009.
  60. HORNÍČEK, R. *Využití přirozených mokřadních systémů k dočištění důlních vod: diplomová práce*. Brno: Masarykova univerzita, 2011.
  61. KOFROŇ, M. *Zlaté Hory – odkaliště 03: závěrečná zpráva IG a HG průzkumu*. Ostrava: Geologický průzkum n. p. Ostrava, 1987.
  62. TIŠNOVSKÝ, Z. *Zlaté Hory – prognózy, vyhledávací průzkum: závěrečná zpráva*. Ostrava: Geologický průzkum n. p. Ostrava, 1976.
  63. TIŠNOVSKÁ, V. *Štola Mír – úprava vod: závěrečná zpráva*. Zlaté Hory: UNIGEO a.s., 2000.
  64. BERNARTÍK, L. *Systém úpravy důlních vod na lokalitě Zlaté Hory jako součást útlumu a zahlazování následků hornické činnosti: závěrečná zpráva*. Jeseník: RD Příbram s.p., o.z. RD Jeseník, 1999.
  65. BERNARTÍK, L. *Závěrečná zpráva – IV. etapa, likvidace hlavních důlních děl ložiska Zlaté Hory – západ: závěrečná zpráva*. Jeseník: RD Příbram s.p., o.z. RD Jeseník, 2000.
  66. VÁŠA, J. *Zpráva o výsledcích monitoringu a stavu složek životního prostředí o.z. Geam za rok 2011: závěrečná zpráva*. Dolní Rožínka: DIAMO s.p, odštěpný závod GEAM, 2012.
  67. ŠENK, B. *Technický projekt likvidace – odstraňování zátěží rudného hornictví ve správě o. z. GEAM Dolní Rožínka: závěrečná zpráva*. Dolní Rožínka: DIAMO s.p., Stráž pod Ralskem, 2003.
  68. KOTRIS, J., et al. *Historické zajímavosti Zlatohorska*. Zlaté Hory: Klub přátel Zlatých Hor, 2011.
  69. VEČEŘA, J., VEČEŘOVÁ, V. *Zlatokopecká tradice na Zlatohorsku a v Glucholazích*. Město Zlaté Hory, 2009.
  70. ŠMOLDAS, J. *Vzpomínka na Modrou štolu aneb veselé příběhy za zlatohorského dolu*. Zlaté Hory: Město Zlaté Hory, 2011.
  71. ZELINGER, O., et al. *Rudné doly Jeseník 1958-1998*. Jeseník: Rudných dolů, RD Jeseník, 1998.
  72. PROUDIL, J. *Etapová zpráva s výpočtem zásob, Zlaté Hory – prospekce: závěrečná zpráva*. Ostrava: Geologický průzkum n. p. Ostrava, 1984.
  73. KOTRIS, J. *Závěrečná zpráva s výpočtem zásob mezi povrchem a 1. patrem na ložisku Zlaté Hory – Východ po podrobném průzkumu: závěrečná zpráva*. Zlaté Hory: RD Jeseník, 1987.
  74. GRYGÁREK, J. *Hornicko - ekologické zhodnocení zlatohorského rudního revíru po ukončení těžby a zpracování rud a prognóza jeho dalšího vývoje: závěrečná zpráva*. VŠB Ostrava: ČGS Praha, 2004.
  75. MACKOVIK, M. *Projekt rekultivace odkaliště 03, Zlaté Hory: souhrnná technická zpráva*. Přerov: Etming s.r.o., 1993.
  76. ČERNÍK, M., POLÁCH, L., ZEMAN, J. *Pasivní sanační systémy a jejich použití k čištění důlních a odkalištních vod*. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II*. 2008, p. 27–30. ISBN 978-80-86832-36-4.
  77. BENEŠ, J. *Projekt pilotního mokřadu: projektová dokumentace ke stavebnímu povolení*. Praha: Aquatest a.s., 2005.
  78. ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I., ZEMAN, J. *Funkce mokřadních systémů při čištění důlních vod*. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 54–57. ISBN 978-80-86832-57-9.
  79. MUDRA, M. *Aktualizace zaměření přírodního a pilotního mokřadu v areálu závodu DIAMO a.s.: závěrečná zpráva*. Jeseník: o. z. GEAM Dolní Rožínka, 2010.
-

- 
80. KAROUS, M. Možnosti použití geofyzikálních metod při ověřování nejasných strukturně geologických, popř. jiných vztahů na lokalitách při průzkumu a nápravě starých ekologických zátěží. *Planeta*, 01 Jan 1999, no. 7, ISSN 1210-4124.
  81. ŠRÁČEK, O., DATEL, J., MLS, J. *Kontaminační hydrogeologie*. Praha: Karolinum, 2002. ISBN 80-246-0117-6.
  82. PELIKÁN, V., et al. *Hydrogeologická měření*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988.
  83. MATALAS, N. C., JACOBS, B. *A correlation procedure for augmenting hydrologic data*. Washington: United states government printing office, 1964.
  84. JETEL, J. *Určování hydraulických parametrů hornin hydrodynamickými zkouškami ve vrtech*. Praha: Academia, 1982.
  85. HVORSLEV, M. J. Time lag and soil permeability in ground-water observations. *U. S. army corps of engineers, Waterways Experiment Station*, 1951, no. 36,
  86. FETTER, C. W. *Applied hydrogeology*. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall, 1994. ISBN 9780023364907.
  87. QUITT, E. *Klimatické oblasti ČSR, 1:500 000*. Praha: Kartografické nakladatelství, 1975.
  88. KAČURA, G.; et al. *Vysvětlivky k základní hydrogeologické mapě ČSFR 1:200000, list Šumperk, Náchod*; Český geologický ústav: Praha, 1991.
  89. TOLASZ, R., et al. *Atlas podnebí České republiky*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2007. ISBN 978-80-86690-26-1.
  90. RÉTHLY, A., SIMON, A., et al. *Meteorological events and natural disasters in Hungary between 1801-1900*. Budapest, 1999.
  91. KNAPOVÁ, A. *Odkaliště 03 Zlaté Hory – vybudování piezometrických bodů: závěrečná zpráva*. Košice: Rudný projekt Košice, 1985.
  92. PITTER, P. *Hydrochemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. ISBN 80-03-00525-6.
  93. ZEMAN, J. *Obecný geochemický model přírodního systému: zpráva*. Brno: Masarykova univerzita, 2008.
  94. JAŠKOVÁ, K. *Remediační procesy v mokřadním systému v Nové Vsi u Moravské Třebové: bakalářská práce*. Brno: Masarykova univerzita, 2009.

#### **Mapy:**

1. Státní mapa 1:5000, (2003) list 1-6 Jeseník, ČÚZK
2. Čurda J. et al. (1990): Základní hydrogeologická mapa ze souboru geologických a ekologických map přírodních zdrojů, list 15-13 Vrbno pod Pradědem, ČGÚ
3. Čurda J. et al. (1992): Základní hydrogeologická mapa ze souboru geologických a ekologických map přírodních zdrojů, list 15-11 Zlaté Hory, ČGÚ
4. Otava J. et al. (1992): Základní geologická mapa ze souboru geologických a ekologických map přírodních zdrojů, list 15-13 Vrbno pod Pradědem, ČGÚ
5. Otava J. et al. (1992): Základní geologická mapa ze souboru geologických a ekologických map přírodních zdrojů, list 15-11 Zlaté Hory, ČGÚ
6. Krásný J. et al. (1981): Mapa odtoku podzemní vody – ČHMÚ.
7. Loutocký, (1971): Mapový podklad pro rozšíření odkaliště 03 částečná recirkulace důlní vody, Interprojekt Brno

---

**Legislativa:**

(K citovaným zákonům byly zohledněny všechny související předpisy ve znění pozdějších změn)

1. Zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon)
2. Zákon č. 62/1989 Sb., o geologických pracích v platném znění
3. Zákon č. 44/1988 Sb., o ochraně a využití nerostného bohatství (horní zákon)
4. Zákon č. 50/1976 Sb., o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon)
5. Zákon č. 114/1992 Sb., o ochraně přírody a krajiny v platném znění
6. Zákon č. 289/1995 Sb., o lesích (lesní zákon)
7. ČSN EN 25 667-1: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Pokyny pro návrh odběrů vzorků (ISO 5667-1:1980)
8. ČSN EN 25 667-2: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků (ISO 5667-2:1991)
9. ČSN EN ISO 5667-3: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi
10. ČSN ISO 5667-10: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod
11. ČSN ISO 5667-11: Jakost vod – Odběry vzorků – Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod.



---

## SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

### Příspěvky v odborných časopisech:

1. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Geochemical description and modeling of a wetland system of acid drainage water. odeslán do redakce
2. FIEDLER, J., NAVRÁTILOVÁ, V., ŠUPÍKOVÁ, I. Ochrana a využití vod v příhraničním krystaliniku Ústeckého kraje. *Vodní hospodářství*, 2007, vol. 11, p. 389–391.

### Kapitoly v knize:

3. ČERNÍK, M., et al. *Geochemie a remediace důlních vod*. Praha: AQUATEST a.s., 2008. ISBN 978-80-254-2921-1.
4. ČERNÍK, M., et al. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: VŠCHT, 2010. ISBN 978-801-7080-767-5.

### Příspěvky na konferencích:

5. MACHÁČKOVÁ, J., ČERNÍK, M., NOSEK, J., STUHLÍK, M., JIŘÍČKOVÁ, L., HRABÁK, P., KVAPIL, P., ŠUPÍKOVÁ, I. Experimentální vývoj a laboratorní testování technologie čištění důlních vod zatížených hexachlorcyklohexany a chlorbenzeny. In *Těžba a její dopady na životní prostředí VI*. 2015, p. 74–79. ISBN 978-80-86832-86-9.
6. KVAPIL, P., POLÁCH, L., ŠUPÍKOVÁ, I., MACHÁČKOVÁ, J., ČERNÍK, M., NOSEK, J., JIŘÍČKOVÁ, L., HRABÁK, P., HOMOLKOVÁ, M. Biobarrier for HCH removal from mine water of a former uranium surface mine. In *Third international symposium on bioremediation and sustainable environmental technologies (Miami, Florida, May 2015)*. 2015, ISBN 978-0-9964071-0-6, Battelle Memorial Institute, Columbus, OH.
7. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ŠURÁŇOVÁ, R. Čištění důlních vod pomocí přírodního bioremediačního systému. In DATEL, J., HAUEROVÁ, J. (ed.). *XIV. hydrogeologický kongres a II. inženýrskogeologický kongres*. 2014, p. 195–196. ISBN 978-80-903635-4-0.
8. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Čištění důlních vod pomocí přírodních systémů. In *Těžba a její dopady na životní prostředí IV*. 2012, p. 87–93. ISBN 978-80-86832-67-8.
9. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Geochemické interakce v mokřadních systémech. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 58–63. ISBN 978-80-86832-57-9.
10. ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I., ZEMAN, J. Funkce mokřadních systémů při čištění důlních vod. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 54–57. ISBN 978-80-86832-57-9.

- 
11. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I., Mobilita uranu v důlních vodách a předpokládané působení NZVI. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2008, p. 41–48. ISBN 978-80-86832-57-9.
  12. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Odhad dlouhodobého vývoje složení důlních vod po uzavření ložiska. In *Mezinárodní symposium Hornická Příbram ve vědě a technice*. 2011,
  13. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Dynamic model of long term geochemical evolution of mine water after mine closure and flooding. In *International Mine Water Conference: Pretoria*. 2009
  14. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Geochemický model přírodního mokřadního systému. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II*. 2008, p. 31–36. ISBN 978-80-86832-36-4.
  15. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Stratifikace důlních vod po zatopení dolů, její příčiny a důsledky. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II*. 2008, p. 37–40. ISBN 978-80-86832-36-4.
  16. ŠUPÍKOVÁ, I., KOŘALKA S., ČERNÍK, M., Zonální odběry důlních vod a jejich interpretace pro vývoj chemismu zatopených důlních děl. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II*. 2008, p. 66–70. ISBN 978-80-86832-36-4.
  17. ZEMAN, J., ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M. Mine water stratification at abandoned mines and its geochemical model. In *Mine water and the environment proceedings, 10th International mine water association congress, June 2008, Karlovy Vary, Czech Republic*, p. 183–186. ISBN 978-80-248-1767-5.