

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

KATEDRA GEOLOGIE



**Nebezpečné prvky v materiálech bývalého odkaliště popílku
v lomu Hády**

Bakalářská práce

Barbora Zavřelová

Studijní obor: Environmentální geologie (B1201)

Prezenční studium

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

Olomouc 2017

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Barbora Zavřelová

Název práce: Nebezpečné prvky v materiálech bývalého odkaliště popílku v lomu Hády

Typ práce: bakalářská

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

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

Rok obhajoby práce: 2017

Abstrakt: Tato práce se zabývá charakteristikou materiálu z odkaliště teplárenských popílků Brno-Hády. Cílem práce je charakteristika odpadů z hlediska chemického složení popílku a zastoupení nebezpečných prvků v něm (As, Cr, Hg, V, ...) , které bylo provedeno metodami ED-XRF a WD-XRF. Morfologie popílkových částic byla pozorována pomocí mikrosondy a zrnitost popílkového materiálu byla zkoumána laserovou granulometrií, popílek byl také podroben vyluhovacímu testu dle vyhlášky 294/2005 Sb. a následně dle ní také vyhodnocen.

Klíčová slova: odkaliště, popílek, arsen, rtuť, kontaminace

Počet stran: 46

Počet příloh:

Jazyk: čeština

Bibliographical identification:

Author's first name and surname: Barbora Zavřelová

Title: Hazardous elements in materials from sludge bed Brno-Hády

Type of thesis: Bachelor thesis

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

Supervisor: RNDr. Petr Sulovský, Ph.D.

The year of presentation: 2017

Abstract: This bachelor thesis deals with characterization of material from the sludge bed in Brno-Hády. The review part of the thesis is characterization of fly ash for his chemical composition, representation of hazardous elements (As, Cr, Hg, V, ...) which were analysed by ED-XRF and WD-XRF. The ash particle morphology was observed by electron probe microanalyzer, and the granularity of the fly ash materials were analyses by laser granulometry, and also were subjected to the leaching test according to Degree 294/2005 Coll.

Keywords: sludge bed, fly ash, arsenic, mercury, contamination

Number of pages: 46

Number of appendices:

Language: Czech

Prohlášení:

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

Olomouc 2017

Souhlasím s veřejným půjčováním práce.

.....

Zavřelová Barbora

Poděkování:

Tímto bych chtěla poděkovat vedoucímu bakalářské práce RNDr. Petru Sulovskému, Ph.D. za trpělivost, cenné poznatky a pomoc při vyhotovování této práce. Dále si vážím pomoci ohledně vyhotovení nábrusů, které provedl pan Jan Zbirovský a chtěla bych také poděkovat Mgr. Jaroslavu Kapustovi za pomoc při vyhotovování analýz. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat vyučujícím, ať už z katedry geologie či z jiných kateder, za jejich úsilí a snahu se kterou mě učili právě jejich předmětu a podpořili tak můj zájem a touhu poznávat svět.

Obsah

1.	Úvod.....	1
2.	Geografie a geomorfologie.....	2
2.1	Antropogenní tvar-odkaliště.....	3
3.	Geologie.....	3
3.1	Geologické poměry na lokalitě Brno-Hády.....	4
3.2	Hydrogeologie.....	4
4.	Historický vývoj a současný stav odkaliště Brno-Hády.....	5
5.	Charakteristika popílku.....	6
5.1	Jihomoravský lignit.....	6
5.1.1	Úprava lignitu.....	8
5.1.2	Teplárenský a elektrárenský popílek.....	8
5.2	Slévárenský písek.....	9
5.3	Vysokoteplotní spalování uhlí.....	9
6	Použité metody.....	10
6.1	Sítová analýza.....	10
6.2	Laserová granulometrie.....	10
6.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) - mikrosonda.....	10
6.4	RTG difrakční analýza (XRD).....	11
6.5	Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF).....	11
6.6	Energiově disperzní analýza (EDX).....	12
6.7	Vyluhovací test dle vyhlášky 294/2005 Sb.	13
7	Výsledky.....	14
7.1.1	Odběr vzorků.....	14
7.1.2	Příprava vzorků – rozdělení na zrnitostní frakce.....	14
7.2	Laserová granulometrie.....	16
7.3	Mikrosonda.....	18
7.3.1	Morfologie částic.....	18
7.3.2	Chemismus částic.....	20
7.3.3	Chemické složení – vzorek M10.....	24
7.4	RTG difrakční analýza.....	27
7.5	Rentgenová fluorescenční spektrometrie (ED-XRF).....	29
7.6	Vlnově disperzní analýza (WD-XRF).....	36
7.7	Vyluhovací test dle vyhlášky 294/2005 Sb.	37

8.	Diskuze.....	39
9.	Závěr	43
10.	Použitá literatura:	44
11.	Internetové zdroje:.....	46

1. Úvod

Ve své práci se budu zabývat zbytkovým materiálem po spalování, který pochází z Tepláren Brno a je uložen na odkališti Brno-Hády. Odhadované množství popílkového materiálu je cca 1,5 milionů m³ a dle Analýzy rizik (ENVI-AQUA s.r.o.,2009) představuje potenciální zdravotní rizika. Cílem mé práce je charakteristika uložených odpadů, jaká jsou jejich ekologická rizika z hlediska kontaminace nebezpečnými prvky a případný vliv na životní prostředí. Na vzorcích popílku jsem zkoumala koncentrace nebezpečných prvků, morfologii částic a formy vazeb na jednotlivé minerální fáze popílkových částic jako je sklo či krystalické fáze. V neposlední řadě byl proveden test vyluhovatelnosti pro potenciálně toxické prvky. Práce bude také porovnávána s bakalářskou prací S. Doležalové (2013), která na tomto odkališti prováděla také chemické analýzy, týkající se popílkového odpadu. Dále budou hodnoty porovnány s diplomovou prací L. Nejeshlebové (2013), která prováděla práce na odkališti Bělov.

2. Geografie a geomorfologie

Odkaliště spadá do oblasti Brněnské vrchoviny, která má členitý reliéf a skládá se ze sníženiny Boskovické brázdy a dvou vrchovin, a to z Bobravské a Dražanské vrchoviny. Brněnská vrchovina se rozkládá na rozloze 1963 km², střední výška činí 412,7 m a střední sklon je 5°07'. Jádrem vrchoviny tvoří horniny brněnského plutonu, jež jsou obklopeny prvohorními horninami jako jsou pískovce, vápence, droby a břidlice. Ve střední části Brněnské vrchoviny se vyvinul reliéf hřbetů a sníženin zhruba ve směru S-J, ve sníženinách se nacházejí neogenní čtvrtohorní usazeniny. Východní část vrchoviny je masivní s plochým zvláště povrchem, který je prořezán hlubokými údolními. Ve vápencích Moravského krasu najdeme četné krasové jevy ať už v podobě propasti Macocha nebo jako soustavu jeskynních systémů. Nejvyšším bodem vrchoviny je bod Skalky s nadmořskou výškou 735 m, nejvyšší části jsou většinou zalesněny smrkovými porosty. Reliéf krajiny je značně pozměněn v oblastech brněnské aglomerace díky činnosti člověka (Demek 1987).

V blízkosti odkaliště, asi 1000 m vzdušnou čarou směrem na severozápad, se nachází lom Hády. Hády (424 m n.m.) je významný bod Ochozských plošin, patřící geomorfologicky k Dražanské vrchovině. Hádecká plošina je složena z devonských vápenců, jurských ostrůvků, neogenních usazenin a je omezena na JZ zlomovým svahem a na SV dlouhým mrazovým srubem s kryoplanační plošinou. V blízkosti lomu Hády najdeme PP Velká Klajdovka, která leží JV směrem od lomu. Okraj Hádecké plošiny, a místy i povrch, je narušen stěnovými i jámovými lomy na vápenec, některá místa jsou zčásti zavalena komunálními odpady z Brna. Tato oblast je významná z geologického, botanického, entomologického a archeologického pohledu (Demek 2006).

Průměrná teplota v této oblasti je v zimě 0° až -2°C, průměrná teplota v letním období se pohybuje v rozpětí 15° až 17°C. Úhrn ročních srážek se pohybuje mezi 450 až 550 mm/rok (Tolasz 2007).

2.1 Antropogenní tvar-odkaliště

Odkaliště spadá do kategorie antropogenních terénních zrcadel, což jsou vysloveně ploché tvary vznikající díky antropogenní sedimentaci v přírodních nebo člověkem vytvořených pánvích, na povrchu jsou téměř vodorovné. Dle petrografického složení klasifikujeme pouze několik typů, důležitá je především hořlavost materiálu a jeho podíl spalitelných složek. Odpad z průmyslových závodů, jmenovitě popílek z tepelných elektráren, se do sedimentárních pánví transportuje hydraulicky (Zapletal 1969).

Odkaliště jsou určena k uložení odpadního nebo nepotřebného materiálu a dochází zde k tzv. organizované sedimentaci pevných látek, která je několikanásobně rychlejší než přírodní sedimentace. Proto se často v odkalištích nachází tak mocná vrstva sedimentů. Odkaliště ovlivňují hydrologické a geologické poměry prostředí, často mění tvar, konfiguraci a složení zemského povrchu. Takovéto antropogenní sedimentační jámy přispívají ke změně jakosti podzemních drenážních vod, odpadních vod i srážkových vod. Taktéž ovlivňují směr průtoku a vydatnost vodních zdrojů (Kirchner a Smolová 2010).

3. Geologie

Prostor odkaliště spadá do oblasti brunovistulika. Tato jednotka vystupuje v okolí Brna jako Brněnský masiv, který patří mezi nejkomplikovanější geologická tělesa ve východním okraji Českého masivu. Má složitou geotektonickou a petrogenetickou stavbu. Krystalinický fundament brněnského masivu náleží k pokleslému platformnímu regionu brunnie. Dle povahy a stupně metamorfózy krystalinických břidlic a dle úrovně krystalinického fundamentu (odkryt na styku s karpatskou soustavou) lze říci, že brněnský masiv zaujímá ve střední Evropě hraniční pozici. Masiv má v odkrytém řezu plošnou rozlohu asi 600 km² a je tvořen plutonickými horninami od granitoidů, dioritoidů, až k bazickým a hyperbazickým horninám. Horninovou asociaci masivu tvoří také různé typy světlých a tmavých žilných hornin. V reliktech krystalinického pláště masivu jsou biotitické pararuly a amfibolity, které mají rozdílný stupeň migmatitizace. Dále zde můžeme najít kontaktně metamorfované erlany a relikty dioritů vyššího stáří (Štelcl a Weiss 1986).

Brněnský masiv lze rozdělit na východní a západní granodioritovou oblast, které jsou od sebe tektonicky odděleny centrálním bazickým pásmem. Západní část je složena

z granitů, granodioritů a dioritů, které reprezentují vyvinutější horniny magmatického oblouku nebo aktivního kontinentálního okraje s afinitou k S typu granitů. Centrální část (metabazitová zóna) je tvořena horninami ofiolitového komplexu. Východní část je pak složena z granodioritů, tonalitů a křemenných dioritů, zastupujících horniny primitivního vulkanického oblouku. Centrální ofiolitový komplex je intrudován granitoidy obou okolních partií (Leichmann a Höck 2008).

Stáří brněnského masivu, stejně jako brunovistulika jako celku, je prekambričné. Svědčí o tom jak transgredující devonské a nověji zjištěné i kambrické uložení, tak radiometrická měření, jejichž hodnoty vykazují stáří 590-580 Ma i větší, nově u metabazaltů 725 Ma (Finger 2000 in Chlupáč 2011) a řadí brunovistulikum ke kadomskému cyklu. Pro horniny pláště plutonitů v rámci brunovistulika vychází též proterozoické stáří (Chlupáč 2011).

3.1 Geologické poměry na lokalitě Brno-Hády

Odkaliště se nachází asi 1000 m vzdušnou čarou pod lomem Hády. V samotném odkališti jsou, primárně v jeho východní části poblíž hráze suchého poldru a také na jeho svazích, k nalezení rozrušené horniny (detrit) granodioritového původu (Obr 1. - červená barva), vzniklé rozpadem podložního biotitického granodioritu narůžovělé barvy. Odkaliště je lokalizováno ve východní granodioritové oblasti brněnského masivu.

Dále se v okolí nacházejí spraše a sprašové hlíny (Obr 1. – světle žlutá, žlutá barva), které tvoří kvartérní pokryv Českého masivu, nebo šterky a písky neogenního stáří. V okolí je též možno najít malé útvary fluvialních písčitých šterků kvartérního stáří, které pocházejí z extraglaciálních oblastí.

3.2 Hydrogeologie

Hydrogeologické poměry oblasti jsou velmi pestré. Hydrogeologické parametry jsou v dosahu brněnské sídelní aglomerace, a navíc je ovlivňují četné antropogenní zásahy do přirozených poměrů. Zejména zastavěné plochy omezují infiltraci, dále změnu

hydrogeologických poměrů narušuje kanalizace, odvodňování stavebních jam, těžba stavebních surovin, navážky, skládky a samotná odkaliště (Müller a Novák 2000).

Všechny povrchové vody v okolí Brna náleží do povodí Moravy, naprostá většina z nich pak do dílčích povodí Svatky, jejíž tok tvoří hlavní erozní bázi. Z levostranných přítoků Svatky dominuje Svitava, jejíž průměrný průtok při ústí je $5,1 \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ a tvoří S-J osu povrchové vodní sítě a přímo odvodňuje S a centrální část povodí Svatky (Müller a Novák 2000).

Jelikož je SV část povodí budována magmatickými metamorfovanými a paleozoickými sedimentárními horninami, je zde nízký specifický odtok podzemních vod, kdy se hodnoty pohybují kolem $1 \text{ až } 2 \text{ l} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{km}^{-2}$. Na stavbě převážně části Z, S, SV okolí Brna se podílí tzv. hydrogeologický masiv, jež definujeme jako jednokolektorový puklinový zvodněný systém s převažujícím mělkým prouděním podzemních vod v přípovrchové zóně rozpukaných a rozvolněných hornin (Müller a Novák 2000).

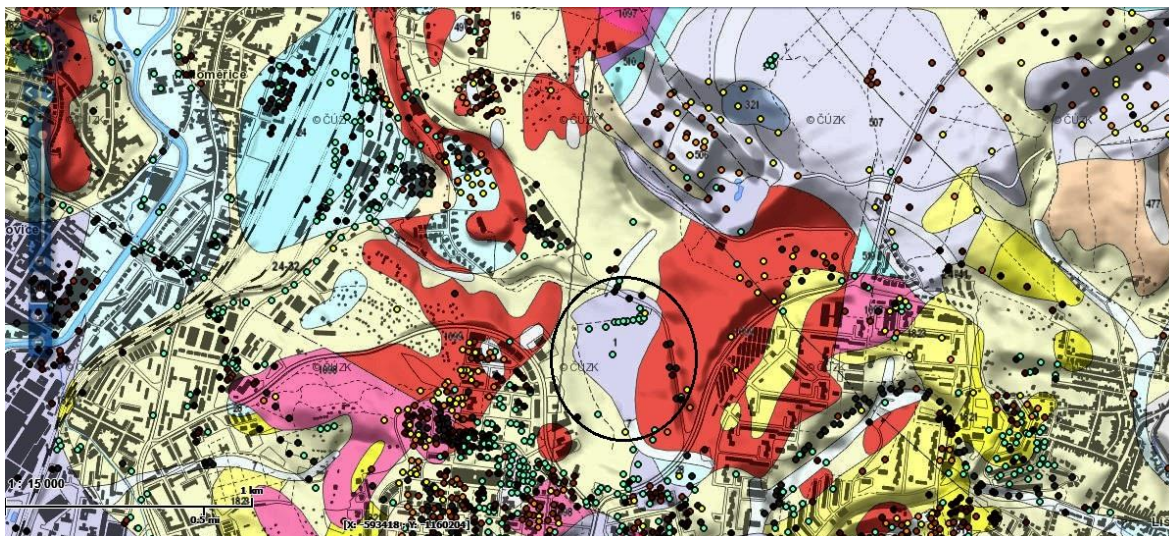
4. Historický vývoj a současný stav odkaliště Brno-Hády

Odkaliště Hády se nachází v severovýchodní části města Brna, mezi zastavěnými plochami městských částí Líšeň a Vinohrady. Převážná část odkaliště se nachází na parcele číslo 7988/1 spadající pod katastrální území Židenice, číslo LV 5611 (www1). Vlastníkem tohoto pozemku jsou Teplárny Brno a.s. V geologické mapě (viz Obr 1.) má tato oblast šedou barvu s popiskem „antropogenní uložení“. Rozloha odkaliště je odhadována na 45 ha.

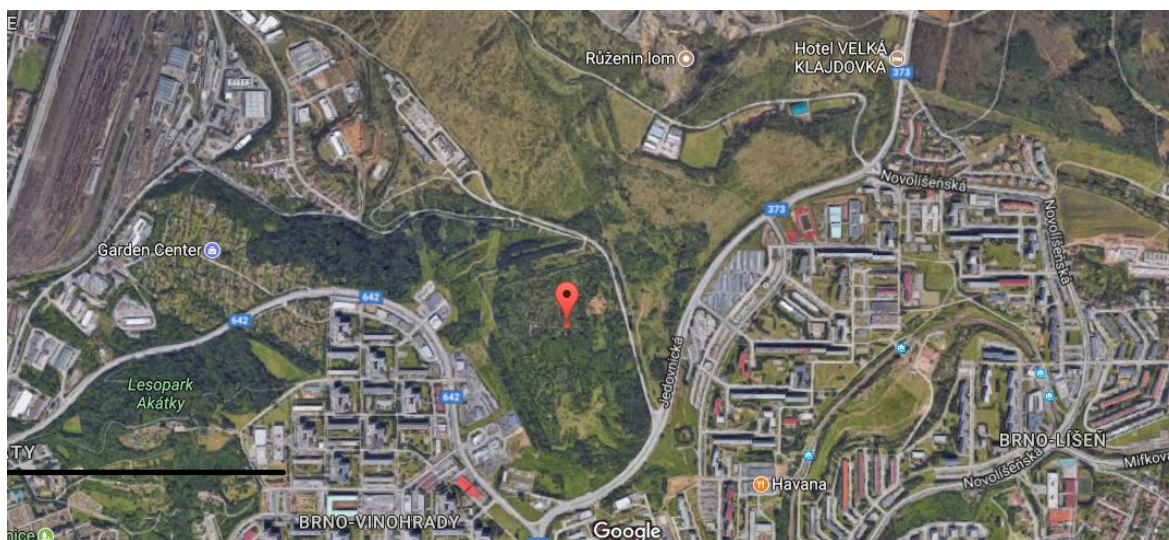
V minulosti sloužilo toto odkaliště k ukládání popílků z tepláren, patřících společnosti Teplárny Brno a.s., a navážce odpadních slévárenských písků a kalů. Odpadový materiál se sem vyvážel v letech 1967-1997 a jeho mocnost dosahuje až 11 m. Objem uložených odpadů nebyl nikdy zaznamenáván, odhady se ale pohybují kolem $1,5 \text{ mil. m}^3$. (Doležalová 2013).

Teplárny Brno a.s. toto území využívala hned pro několik svých provozů. Nejdéle se sem vyvážel odpad z teplárny Červený mlýn, která vyráběla teplo z hnědého lignitového uhlí z dolů Hodonín.

V dnešní době je prostor odkaliště zčásti překryt zeminou, převážně je zarostlý náletovou vegetací.



Obr 1. – mapa z portálu geology.cz, odkaliště označeno v elipse, šedá barva plochy odkaliště (www2)



Obr 2. – mapa z portálu google.maps.com, satelitní snímek, odkaliště se nachází v místě červeného označení (www3)

5. Charakteristika popílku

5.1 Jihomoravský lignit

Spalované uhlí, které sloužilo v teplárně k výrobě tepla, pocházelo z Jihomoravského lignitového revíru, konkrétně pak z ložiska Hodonín, které leží ve střední části moravské

předhlubně (Honěk, Hoňková, Staněk 2001 in Honěk et al. 2001) a jehož vlastníkem po určitou dobu byly právě Teplárny Brno.

Z petrografického hlediska představuje jihomoravský lignit málo kvalitní uhlí, které má vyšší obsah vody a relativně nízkou výhřevnost. V mikroskopu můžeme vidět dobře zachovalou strukturu dřeva, jak uvádí Petrascheck (1925 in Honěk et al. 2001). Z provedeného studia dílčích slojí (kyjovská, dubňanská a nadložní sloje) je zřejmé, že se základní petrografické složení slojí příliš neliší, avšak rozdíly v petrografickém složení v různých částech jednoho profilu mohou být výrazné (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

Xylitická složka se v uhlí vyskytuje v podobě drobných fragmentů, které jsou žluté až tmavě hnědočerné barvy. Je-li dobře viditelná struktura dřeva, označuje se složka pojmem „fossilní dřevo“ a bývá často houževnaté a pružné. Dojde-li k vysychání vody v uhlí, xylitická složka následkem změny koncentrace silně rozpraská. Nejčastějším litotypem v jihomoravských lignitech je xylo-detritické uhlí (XDU), méně časté jsou pak detritické uhlí (DU) a semidetritické uhlí (SDU), nejméně se zde nachází tzv. xylitické uhlí (XU). Obecně lze říci, že se zvyšujícím se podílem anorganické hmoty se zmenšuje zastoupení xylitické složky v litotypu (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

Lignit je slabě prouhelněné hnědé uhlí, které obsahuje velké množství vody, jeho výhřevnost není vysoká a obsahuje velké množství prchavé hořlaviny s malým obsahem uhlíku, ale naopak zvýšeným obsahem vodíku. Původní obsah vody v lignitu je velmi vysoký, například v lignitu s malým obsahem popela je voda zastoupena v množství 40-50 %, s rostoucím obsahem popela se obsah vody snižuje (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

Základním kvalitativním parametrem je obsah popela v bezvodném stavu, který vyjadřuje podíl anorganické složky, tj. popelovin, v uhelné hmotě. Minimální obsah popela se pohybuje mezi 8-10 %. Samotná xylitická složka obsahuje málo popela, avšak nejvíce popela obsahuje složka detritická (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

Elementární analýza hořlaviny lignitu z lokality Hodonín-Břeclav ukázala zastoupení hlavních prvků, uhlíku se v hořlavině vyskytuje 64-68 %, H – 5-6 %, N – 0,1-1,5%, O – 22-29 % a S – 0,5-3,5 % (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

Z hlediska minerálního a chemického složení popílku je významné zastoupení síry v dalších spalitelné složce uhlí, která ale nebývá při analýze počítána do hořlavin, tedy pyritu a dalších sulfidů. Při jejich dokonalé oxidaci (hoření) vzniká jednak plyn – oxid siřičitý, jednak oxidy, případně další sloučeniny kovů. V případě nejběžnějších sulfidů ve všech typech uhlí (lignit z toho nevyjímaje) – disulfidů Fe (pyritu, markazitu), z nich vzniká především magnetit a další spinelidy.

5.1.1 Úprava lignitu

Na Dole Tomáš v Ratíškovcích se uhlí třídilo na prodejní druhy surového lignitu a na uhlí určené do sušárny. Uhlí určené do sušárny se drtilo do velikosti 25 mm a následně se vysušovalo v bubnových sušičích přímým stykem s horkými kouřovými plyny. Kouřové plyny se surovým uhlím vstupovaly do bubnových sušičů, kde byla teplota 800 °C a následně se chladily stykem s vlhkým uhlím na teplotu 140 °C. Jeden sušič byl schopen za hodinu odpařit 5000 kg vody. V procentech to lze vyjádřit tak, že původní uhlí obsahovalo 45 % vody a po vysušení zbylo vody jen 12-15 %. Zbavením vody došlo ke zvýšení výhřevnosti až na 4500 kcal.kg⁻¹, přičemž úbytek hmotnosti činil až 40 % (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

5.1.2 Teplárenský a elektrárenský popílek

V klasických roštových kotlech, jaké v Teplárnách Brno v době ukládání popílku do odkaliště Hády používány, se spaluje uhlí při teplotách nad 1400 °C. Při zmíněných teplotách se anorganické složky taví a vzniklá tavenina v proudu spalin chladne za vzniku amorfního skla a krystalických odmíšenin silikátové a oxidické povahy. Chemické složení lignitového popela z lokality Hodonín-Břeclav je uvedeno v Tabulce 1 (Honěk a Čepelová 2001 in Honěk et al. 2001).

Tabulka 1

SiO₂	40 - 50 %	Mn₃O₄	0,02 - 0,08 %	TiO₂	0,7 - 1 %	CaO	6 – 12 %
Al₂O₃	20 - 26 %	Na₂O	0,3 - 1,5 %	Fe₂O₃	7 - 12 %	K₂O	1 - 4 %
MgO	2 - 3,5 %	P₂O₅	0,15 – 0,9 %	SO₃	4 - 12 %	Li₂O	0,02 – 0,03 %

Při spalování uhlí se vytvoří ve vzniklém popílku krystaly sulfidů, které mají často As příměs. Při hoření sulfidů dochází k odplynění ZnO a vzniku par chemického složení As₂O₃ a HgO. Plyny jdou z kotle vzhůru do komína, kde utuhnou a vzniká tavenina. Na povrchu sklovitých částic, které vznikají při vysokých teplotách, zkondenzují již zmíněné páry a obalí tak sklovitou částici. Bylo zjištěno, že největší koncentrace stopových prvků (As, Cr, Pb, V, Ti, ...) jsou na povrchu malých částic. Lze tedy říci, že čím je částice menší, tím se zvyšuje poměr tloušťky vrstvy ku velikosti částice (Linton, Natusch et al. 1976).

5.2 Slévárenský písek

Tento typ sedimentární horniny je světle zbarvený a buď přímo, nebo po vhodné úpravě, se používá k výrobě slévárenských forem. Mezi hlavní požadavky pro kvalitní slévárenský písek patří vysoká žáruvzdornost, pevnost a zrnitost. Po tom, co písek projde žáruvzdorným procesem se jeho vlastnosti mění na tolik, že jej nelze opakovaně užít (Kopecký 2013).

5.3 Vysokoteplotní spalování uhlí

Tento způsob spalování probíhá za teplot v rozmezí 1200° až 1700°C a jeho produktem je z 80 % úletový popílek, zbylých 20 % tvoří struska. Popílky, které vznikají tímto způsobem, jsou bohaté na sklo, z krystalických fází na tzv. β-křemen a mullit (3Al₂O₃.2SiO₂). Složení amorfnní skelné fáze zásadně ovlivňuje to, jak bude popílek reagovat s vápnem či cementem. Tento typ popílku nereaguje s vodou. Vysokoteplotní popílek je bohatý na SiO₂, má-li vyšší obsah CaO, tak zřejmě pochází ze spalování hnědého uhlí (Kejčík 2010).

6 Použité metody

6.1 Sítová analýza

Část všech vzorků byla rozdělena sítováním za sucha na sítěch 0,25 mm, 0,125 mm a 0,063 mm.

6.2 Laserová granulometrie

Zrnitostní frakce pod 0,063 mm byla charakterizována pomocí laserové granulometrie. K tomu byl použit přístroj FRITSCH Analysette 22 – MicroTec plus. Tento přístroj pracuje na principu ohybu laserového paprsku pro zjištění velikosti částic práškových vzorků. Přístroj se skládá z měřicí jednotky a dispergační jednotky, kde je možno měřit jak za sucha, tak za mokra (www4).

Každý vzorek byl měřen ve vodě v ultrazvukové dispergační jednotce o frekvenci ultrazvuku 36 kHz a výkonem 60 W. Výsledky byly interpretovány v podobě tabulek a následně vyhotoveném grafu. Výsledné hodnoty jsou v akumulacích procentech.

6.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) - mikrosonda

Metoda využívá sekundární elektrony (SEI metoda), odražené elektrony (metoda BEI). Při SEI obraz vzniká na základě různé emise sekundárních elektronů, kdy je klíčový úhel dopadu svazku elektronů na orientaci plochy. Maximální emise vykazují plochy ukloněné pod úhlem 45°. Obraz v sekundárních elektronech poskytuje informaci o morfologii vzorku. Emise zpětně odražených elektronů je závislá na chemickém složení fázi vzorku. Při BEI zobrazení je menší rozlišovací schopnost, jelikož odražené elektrony jsou vypuzovány z větší hloubky vzorku, než je tomu tak u sekundárních elektronů (Dolníček a Sulovský 2013). Pro zkoumání v sekundárních i zpětně odražených elektronech byly připraveny „reliéfní“ preparáty nasypáním popílků na ústřížky samolepicí vodivé uhlíkové pásky; ty byly ještě poté napařeny na katedře experimentální fyziky tenkou vrstvou uhlíku.

Pro práci na mikrosondě byly vyhotoveny nábrusy ze vzorků M3, M5, M7b, M8 a M10. Popílek (nevytříděný do zrnitostních frakcí) byl nasypán do formiček kruhového tvaru. Následně byl zalit epoxidovou pryskyřicí Araldit 2020 (obsahující A a B složku) a za

teploty 55°C formička tvrdla po dobu 48 h při vakuu. Poté byly výbrusy leštěny na skle s brusivem 800 μ a 1000 μ (URGA – brusič p. Zbirovský). Kvalita nabroušení ale nebyla dostačující a na závěr jsem je proto leštila na plátně suspenzí diamantového prášku o zrnitosti nejprve 1 μ a poté ¼ μ . na Katedře geologie PřF UP.

6.4 RTG difrakční analýza (XRD)

Výsledkem rentgen-difrakčních metod je kvalitativní i kvantitativní fázové složení studovaného vzorku, těmito metodami můžeme určit i struktury minerálů. Kvalitativní fázová analýza slouží k učení fázového složení. Kvantitativní analýzu používáme pro zastoupení jednotlivých fází, důležitá je intenzita určité linie, která je specifická pro stanovenou fázi. Tato metoda byla vybrána proto, že je vhodná pro rozlišení různých jemnozrnných fází, které jsou si často blízké svým chemickým složením. Metoda je ideální i pro kvalitativní/kvantitativní zastoupení amorfni složky ve vzorku – například sklovitá fáze v popílku (Dolníček a Sulovský 2013). V mém případě bylo možné posuzovat zastoupení amorfni složky (skla) pouze podle velikosti „hrbu“ na linii pozadí v oblasti mezi 19 a 35 ° 2 Θ .

RTG-difraktogramy byly zhotoveny u vybraných vzorků (M1, M4, M7a, M7b a M10) z podsítné frakce (<63 μ m), natřených v achátové misce na požadovanou jemnost (cca < 5 μ m) na pracovišti RCPTM na rentgenovém práškovém difraktometru PW3050/60 (fy PanAnalytical) se systémem X'PertPRO MPD za těchto podmínek: záření CoK α_1 (1,78901 Å), nastavení generátoru 30 mA, 40 kV, v režimu Theta/Theta s krokem 0.0170 °2 Θ ; úhlový rozsah záznamu 5 – 90 ° 2 Θ , detektor PSD délky 2.12 °2 Θ , (X'Celerator). Difraktogramy jsem vyhodnocovala s pomocí programu High Score v kombinaci s databází PDF-1.

6.5 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF)

Tento přístroj sleduje sekundární emise rentgenového záření, kdy atomy vzorku jsou ionizovány primárním rentgenovým zářením. Primární rentgenové záření dopadá na vzorek a budí sekundární fluorescenční rentgenové záření. To vzniká tak, že v atomech se rychle zaplňují vakance po vyražených elektronech elektrony, které jsou z vyšších slupek. Rozdíl

v energiích původního elektronu a elektronu z energeticky vyšší hladiny je vyzářen v podobě fotonu o energii odpovídající tomuto rozdílu. Toto záření se označuje jako rtg-fluorescenční. Zdrojem primárního rentgenového záření je rentgenová lampička. (Klouda 2003, Dolníček a Sulovský 2013).

Rentgenové záření má korpuskulárně-vlnovou povahu, tzn. že k jeho identifikaci je možno použít jednak vlnovou délku tohoto záření, jednak energii fotonů. Zatímco energetické spektrum je možno příslušným analyzátozem registrovat celé najednou (energieově-disperzní RTG-fluorescenční analýza, ED-XRF), u vlnově disperzní analýzy (WD-XRF) je fluorescenční záření rozkládáno (difraktováno) krystalem o známé mezirovinné vzdálenosti a na detektoru je registrována intenzita pouze jedné vlnové délky. Některé paprsky rentgenového záření se odráží na krystalových rovinách, na povrchu nebo jiné na vnitřní rovině. Odražené paprsky spolu interferují a zesílení nastane, když se setkají ve fázi. K difrakci dojde pouze tehdy, dopadá-li rentgenové záření na vzorek pod úhlem vyhovujícím Braggově difrakční podmínce (Klouda 2003, Dolníček a Sulovský 2013).

K ED-XRF metodě bylo využito přístroje DELTA (Innov-X, Inc., USA), který slouží k rychlé a přesné prvkové analýze pevných materiálů. Výsledkem je koncentrace prvků od atomových hmotností Mg po atomové hmotnosti U, výsledné jsou v ppm (www5).

Pro vlnově disperzní RTG-fluorescenční analýzu byl použit přístroj S4 Pioneer fy Bruker. K měření byly vybrány vzorky se zvýšenými obsahy rizikových prvků zjištěnými jednak EDX-XRF, jednak ICP-MS analýzou vodných výluhů (As, Hg); z nich u vzorků M1 a M2 byly tablety připraveny z frakce pod 0,063 mm, u dalších dvou, kde nebyla hmotnost této frakce dostatečná (M4 a M5), byl použit síťováním nerozdělený vzorek (duplikát). Tablety byly připraveny z namletého materiálu, smíchaného s malým množstvím pojiva (roztok polyvinylalkoholu) a lisovaného v hydraulickém lisu do matric o průměru 30 mm. Vlastní analýza byla provedena při napětí na RTG-lampě 40 kV, materiál lampy – Rh.

6.6 Energieově disperzní analýza (EDX)

Jako vzorek se používá leštěný výbrus/nábrus, který je orientován kolmo na primární svazek paprsků elektronů. K detekci rtg. záření byl využit na energieově-disperzní SDD analyzátor SAMx, který je součástí elektronového mikroanalyzátoru Jeol JXA8600

Superprobe (Dolníček a Sulovský 2013). Ke kvantitativní analýze byly použity profily, načtené z referenčních materiálů dodaných s přístrojem (hlavní kovy) a certifikovaných referenčních materiálů, které poskytlo Museum of Natural History, New York (přírodní silikáty, oxidy, fosfáty). Bodové analýzy byly prováděny při urychlovacím napětí 15 kV a proudu 10 nA, doba načítání spektra 60 s (livetime).

6.7 Vyluhovací test dle vyhlášky 294/2005 Sb.

Vyhláška se zabývá podmínkami pro ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu. Tato vyhláška se řídí předpisy Evropské unie a upravuje tak technické požadavky na skládky odpadů, seznam odpadů, jež je možno ukládat na skládku, způsob hodnocení odpadů dle vyluhovatelnosti a mísitelnosti atd. (www6). Výluhy jsem zhotovila za podmínek stanovených v příloze Vyhlášky (destilovaná voda, poměr pevná fáze/kapalina 1:10, třepáno v třepačce Haidolph „přes hlavu“ 24 hodin, výluh filtrován nejprve na papírovém filtru „modrá páska“, posléze pomocí filtračního zařízení s membránovými ultrafiltry s velikostí pórů 4 μm . Zfiltrovaný výluh byl analyzován na katedře analytické chemie metodou ICP-MS na hmotovém spektrometru Agilent7700x (Agilent, USA), analytik doc. David Milde.

7 Výsledky

7.1.1 Odběr vzorků

Odběr vzorků proběhl na podzim roku 2016. Bylo odebráno 12 vzorků, které byly označeny písmenem „M“ a příslušným pořadovým číslem. U lokality označené jako M7 byla pozorována určitá (barevná) stratifikace. Na tomto profilu byly ovzorkovány tři barevně se lišící vrstvy, označené M7a, M7b a M7c, načež bázi vrstevního sledu představuje M7a a strop vrstevního sledu je tvořen vrstvou M7c. U každého bodu odběru byla určena GPS souřadnice (viz. Tabulka 2) a bylo provedeno měření příručním ED-XRF spektrometrem.

Tabulka 2

název bodu	S.š.			V.d.		
	°	'	''	°	'	''
M1	49	12	37	16	40	05
M2	49	12	36	16	40	04
M3	49	12	37	16	39	59
M4	49	12	35	16	39	55
M5	49	12	34	16	39	46
M6	49	12	34	16	39	60
M7a,b,c	49	12	36	16	39	60
M8	49	12	33	16	39	56
M9	49	12	36	16	40	05
M10	49	12	18	16	39	35

7.1.2 Příprava vzorků – rozdělení na zrnitostní frakce

Příprava vzorků spočívala v tom, že ze vzorků byly odstraněny části rostlin a následně prošly popílkou sítím. Z každého vzorku byla oddělena menší část (10-15 g) jako duplikát a zbytek byl rozsítován na tři zrnitostní frakce a to na 250-125 μm , 125-63 μm , <63 μm . Do tabulek pak byly vyhotoveny jednotlivé váhy frakcí (Tabulka 3) a z nich vypočteno procentuální zastoupení jednotlivých frakcí v každém vzorku (Tabulka 4).

Tabulka 3

název vzorku	<63 μm	63-125 μm	125-250 μm	suma
M1	24,89	51,07	50,74	126,7
M2	30,48	62,12	51,62	144,22
M3	61,97	49,49	12,95	124,41
M4	6,48	27,06	18,98	52,52
M5	8,93	38,32	15,57	62,82
M6	38,61	46,70	38,52	123,83
M7c	15,81	27,32	22,77	65,90
M7b	30,84	39,35	16,11	86,30
M7a	15,73	41,21	24,62	81,56
M8	46,06	64,76	21,23	132,05
M9	21,20	32,56	23,83	77,59
M10	41,00	70,48	26,16	137,64

Výsledky jsou uvedeny v gramech (g).

Tabulka 4

název vzorku	<63 μm	63-125 μm	125-250 μm	suma
M1	19,64	40,31	40,05	100,00
M2	21,13	43,07	35,79	100,00
M3	49,81	39,78	10,41	100,00
M4	12,34	51,52	36,14	100,00
M5	14,22	61,00	24,79	100,00
M6	31,18	37,71	31,11	100,00
M7a	23,99	41,46	34,55	100,00
M7b	35,74	45,60	18,67	100,00
M7c	19,29	50,53	30,19	100,00
M8	34,88	49,04	16,08	100,00
M9	27,32	41,96	30,71	100,00
M10	29,79	51,21	19,01	100,00

Výsledky jsou uvedeny v procentech (%).

Co se týče zastoupení jednotlivých frakcí v odebraných vzorcích, tak bylo pozorováno, že nejhojnější zastoupení ve všech vzorcích (až na vzorek M3) má frakce o velikosti 63-125 μm . Jedině u vzorku M3 bylo nejhojnější zastoupení nejjemnější frakce, tedy <63 μm .

7.2 Laserová granulometrie

Výsledky laserové granulometrie přiblížily zastoupení frakcí, které jsou <63 μm . Měření bylo vyhotoveno v podobě tabulky zastoupení jednotlivých frakcí (Tabulka 5), kdy byl následně sestrojen graf (Obr. 3), kdy osa X kumulativní četnost a osa Y představuje kumulační procenta.

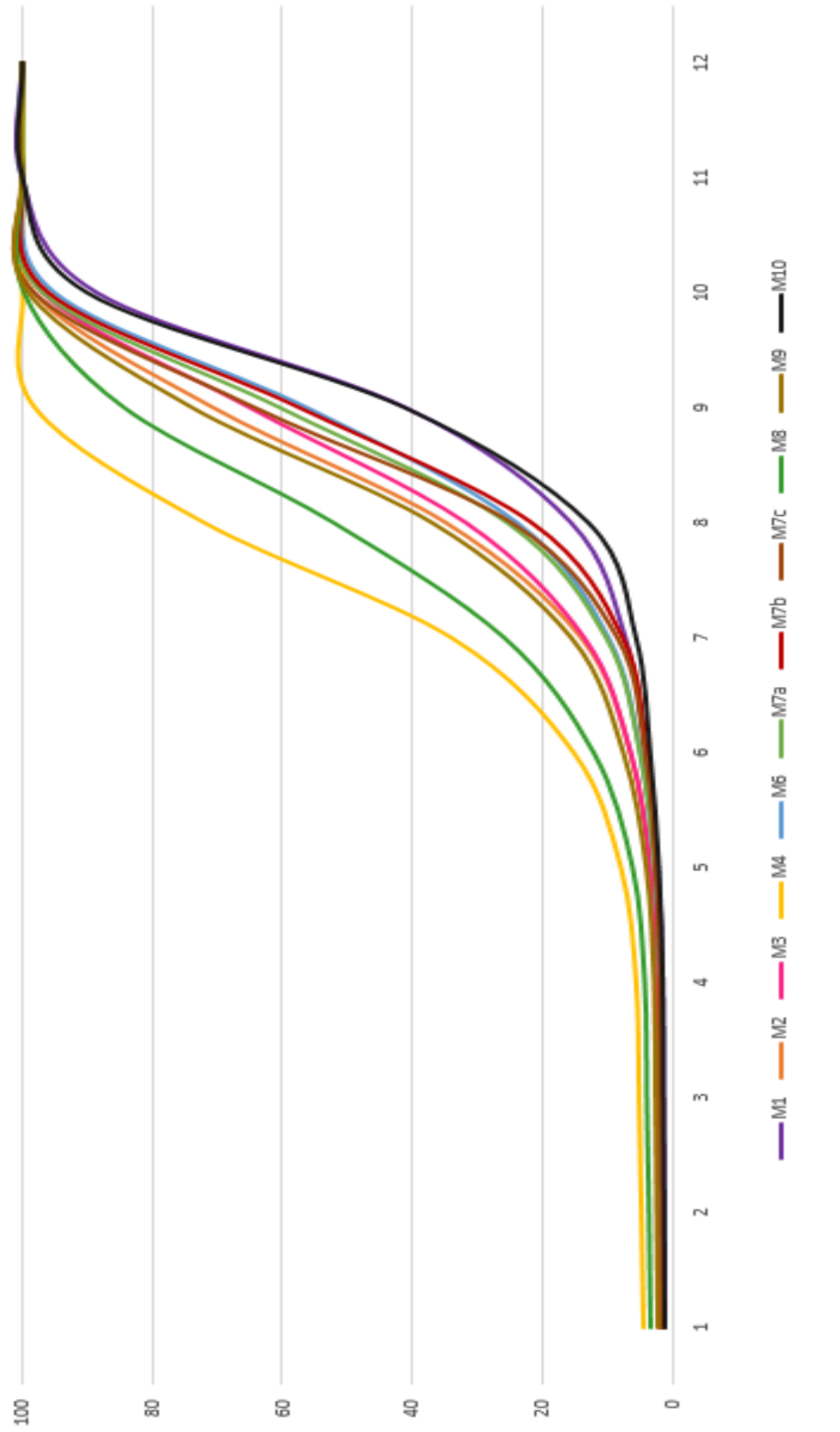
Z naměřených hodnot bylo zjištěno, že vzorky M4 a M8 mají největší zastoupení jemných frakcí o velikosti 1–62 μm – tedy, právě tyto dva vzorky jsou nejjemnější. Naopak jako nejhrubší vzorky (malé zastoupení jemných frakcí 1-62 μm) vyšly vzorky M10 a M1, a to možná právě proto, že tyto vzorky pocházejí z okrajů odkaliště, kde je popílek v kontaktu s okolními horninami.

Tabulka 5 – Relativní kumulativní četnosti zrnitostních tříd

x [μm]	M1	M2	M3	M4	M6	M7a	M7b	M7c	M8	M9	M10
1	1,2410	1,7369	2,0015	4,3274	1,5899	1,6006	1,4245	1,5077	3,5179	2,2343	1,1676
1,1	1,3416	1,8785	2,1502	4,6614	1,7050	1,7202	1,5197	1,6093	3,7909	2,4010	1,2695
1,21	1,4554	2,0384	2,3175	5,0363	1,8345	1,8533	1,6261	1,7221	4,0922	2,5890	1,3791
1,331	1,5828	2,2174	2,5033	5,4545	1,9785	2,0003	1,7436	1,8458	4,4239	2,7993	1,4959
2	2,2960	3,2436	3,5398	7,8115	2,7850	2,8121	2,3677	2,5068	6,2832	4,0038	2,0887
4	4,1336	6,3244	6,5216	15,0936	4,9980	5,0811	3,8782	4,2121	12,2566	7,5295	3,4378
8	7,3299	13,9141	13,6636	33,9482	9,9002	10,2539	7,5599	8,4662	26,0087	15,5454	5,6185
16	15,6644	34,7504	31,8586	72,0363	23,9238	25,4730	21,5917	24,7264	52,2197	36,9446	12,9636
31	41,0271	70,5559	65,0189	98,1266	56,1968	60,3931	57,3631	64,2109	84,3471	73,7783	41,2070
62	88,5071	98,1309	96,8255	100,0000	94,9531	96,7714	96,0217	98,2222	99,7190	98,9464	90,0876

Obr 3.

Zastoupení frakcí <math>< 63 \mu\text{m}</math>



7.3 Mikrosonda

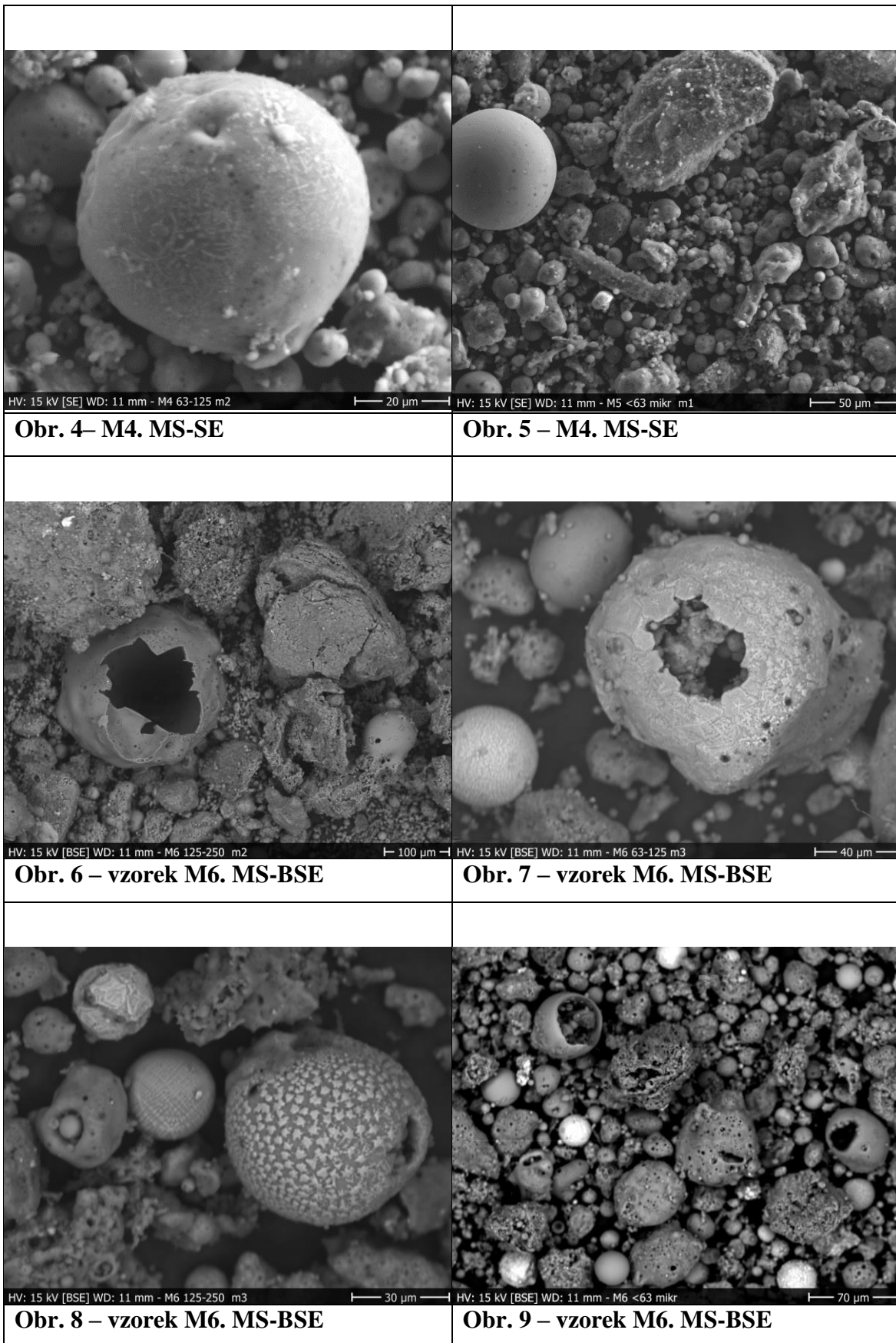
Na mikrosondě byla pozorována morfologie popílku a chemismus. Pro práci na mikrosondě byly použity jak výbrusy (vzorky M3, M5, M7b, M8 a M10), tak nasycené vzorky na lepící pásce. V popílku byly sledovány sklovité částice, magnetitové kuličky a jiné příměsi. Ve vzorku M10 byly sledovány částice, které pochází z okolního granodioritu, a proto mu bude věnována zvláštní podkapitola.

7.3.1 Morfologie částic

Popílek je především složen ze sklovitých částic, v jejichž obalu můžeme najít spinelidy, které vznikly částečným odloužením skla. Na Obr. 4 můžeme vidět skelnou částici ze vzorku M4, která má na svém povrchu tenké jehličky, které jsou tvořeny právě zmiňovanými spinelidy. Na Obr. 5 je v levé části obrázku vidět pravidelná, kulovitá částice popílku a v okolí se nacházejí nepravidelná zrna, která nejsou popílkového původu, kontaminace z hornin brněnského masivu.

Charakteristické pro popílkové částice jsou tzv. plerosféry a cenosféry. Cenosféra (Obr. 6) je dutá kulička ze skla. Naopak plerosféra na Obr. 7 je také kulička ze skla, která je ale vyplněna jinými menšími kuličkami skla.

Některé částice měly hodně členitý povrch, například na Obr. 8 je vidět několik kulovitých částic, které mají nerovný povrch. Na velké kuličce popílku, v pravé polovině obrázku, jsou světlé fáze, které jsou tvořeny odmišeninami spinelidů. Povrch částic ve vzorku M6 byl naopak velmi korodovaný, což se projevilo černými důlky na povrchích popílkových částic (Obr. 9).



7.3.2 Chemismus částic

Na mikrosondě byly některé částice podrobeny analýze, při níž se zjišťovalo chemické složení některých částic. Přednostně bylo sledováno chemické složení sklovitých částic a magnetitových spinelidů. Ve zkoumaných nábrusech se nepodařilo zřejmě kvůli velmi malým rozměrům jehliček mullitu provést analýzu této fáze; byla však velmi doložena rtg-difrakční analýzou. U vzorku M10 byla analyzována některá zrna horninového detritu, které pocházejí z brněnského granodioritu.

Nejhojněji zastoupenými částicemi v popílku jsou částice sklovité, v Tabulce 6a a 6b jsou uvedeny výsledky analýz. Všechny sklovité částice se vyznačují vysokým zastoupením SiO_2 a Al_2O_3 . Analýzy skel lze rozdělit do dvou skupin: běžnější typ má relativně nízký obsah CaO a MgO a také alkalických kovů; často mají takovéto složení cenosféry a plerosféry. Obsahy TiO_2 jsou v něm značně proměnlivé - od desetin % po téměř 14%; obsahy FeO nepřesahují 7%. Ve vzorku M8 bylo pozorováno hojné zastoupení sklovitých částic, které mají různé příměsi. Pokud bylo sledováno zvýšené množství Fe složky, jednalo se především o sklovité částice, které měly na svém povrchu spinelové agregáty. V tomto vzorku byla také nalezena skla, která měla příměsi barya. U vzorku M10 bylo nalezeno sklo, na jehož složení se významně podílel vápník a hořčík.

Tabulka 6a: Bodové mikroanalýzy skel s nízkým obsahem CaO (obsahy v hm. %)

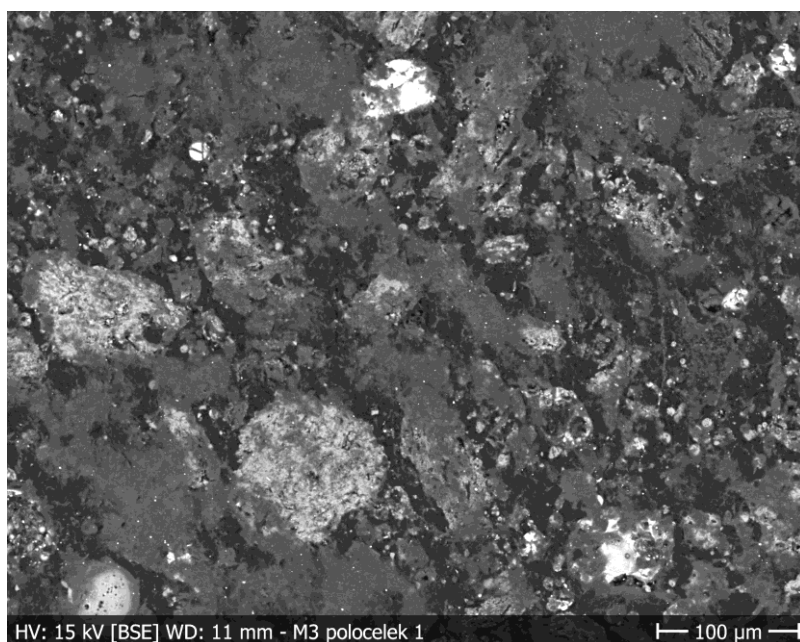
Analýza	M8 cenosf.	M8 bubl sklo 1	M8 plerosf	M8 velka cenosf	M8 sklo1	M8 bubl sklo 2	M8 sklo2	M8 sklo3	M8 sklo
SiO_2	55.27	51.84	53.71	56.58	53.46	62.61	52.73	60.11	58.74
TiO_2	1.14	2.87	1.00	1.82	13.85	1.58	1.74	0.65	1.01
Al_2O_3	35.84	32.07	33.96	36.13	24.62	24.09	29.83	30.75	31.62
FeO	3.13	2.73	5.06	2.12	3.03	5.27	6.77	3.78	3.14
MgO	1.46	2.09	1.02	1.03	0.81	0.96	1.84	1.41	1.06
CaO	2.04	5.51	1.47	2.69	1.06	1.35	2.43	0.99	0.49
Na_2O	0.27	0.44	0.31	0.32	0.32	0.26	0.36	0	0.52
K_2O	1.41	1.17	1.77	0.57	1.93	2.33	2.29	1.86	2.27
Suma	100.56	98.72	98.30	101.27	99.08	98.45	97.99	99.54	98.85

Tabulka 6b: Bodové analýzy skel se zvýšeným obsahem alkalických zemin (hm.%)

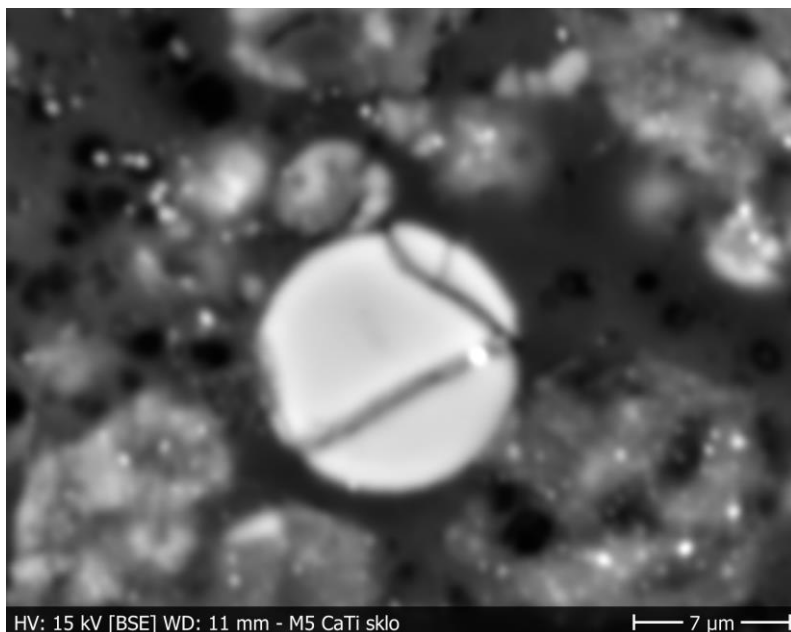
Analýza	M8 sklo se spinely	M8 svetlejší sklo na cenosf	M10 CaMg sklo	M10 sklo s vtrouse ninami	M8 sklo s Ba	CaTi sklol	CaTi sklo2	CaTi sklo3	CaTi sklo4	Ca sklo s P a S	M5 CaMg sklo
SiO ₂	34.40	39.94	22.59	29.68	42.55	32.42	28.41	43.4	41.06	27.02	32.94
TiO ₂	6.56	1.61	2.8	3.79	0.00	13.68	9.96	4.46	0.79	1.03	1.59
Al ₂ O ₃	15.67	24.65	39.07	24.30	17.58	27.33	30.48	27.72	35.33	26.60	25.89
FeO	14.29	8.98	12.79	19.44	21.62	3.21	3.21	8.98	3.72	4.22	4.71
MgO	1.10	3.50	8.55	1.87	0.59	2.46	2.94	1.98	2.92	6.67	3.86
CaO	20.61	19.34	11.34	18.60	1.32	15.37	18.53	8.85	13.54	26.15	27.34
Na ₂ O	0.60	0.43	0.24	0.65	0.17	1.3	1.47	0.6	0.46	1.08	0.56
K ₂ O	0.86	0.73	0.15	0.56	0.89	0.5	0.56	0.98	0.57	0.40	0.41
P ₂ O ₅			1.46				0.26		0.41	2.90	0.67
MnO					1.22						
BaO					11.01						
SO ₃										2.96	
Suma	94.09	99.18	98.99	98.89	96.95	96.27	95.81	96.97	98.80	99.04	97.97

Ve skupině skel se zvýšenými obsahy alkalických zemin – nejen Ca či Mg, ale v jednom případě Ba – se často vyskytují skla s relativně vysokými obsahy Ti a také fosforu. Také obsahy železa jsou v této skupině skel vyšší než u skel s nízkými obsahy alkalických zemin. Zřetelně nižší mají naopak obsah SiO₂ (v průměru 34% oproti 52.2% u skel z tab. 6a); rozdíl v obsahu Al₂O₃ už tak velký není (26,8% oproti 29,2%).

Obr. 10– vzorek M3, magnetit a CaTi sklo



Obr. 11 – vzorek M5, detail sklovité částice CaTi



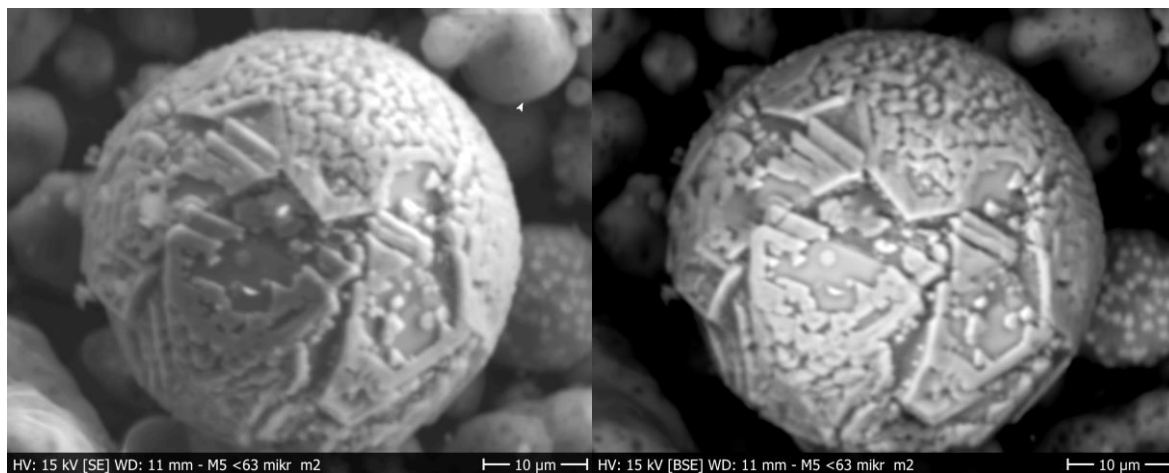
Krom sklovitých částic se ve vzorkách vyskytoval i magnetit. Jeden z nich je na Obr. 10 v horní části snímku, jeho chemické složení je v Tabulce 8 a nacházel se ve vzorku M3. Nalevo od magnetitu je vidět kulovitá sklovitá částice s trhlinou, která je tvořena vápníkem a titanem (Obr. 11). Ve vzorku M3 bylo také analyzováno železo (99,64 hm% Fe). Nalezení téměř čistého železa podporu domněnku, že se na toto odkaliště vyvážel v malých množstvích i slévárenský písek.

Tabulka 8 – magnetit

Oxid	Váh.%
Al ₂ O ₃	0.86
SiO ₂	2.00
Fe ₃ O ₄	97.88
Suma	100.74

Spinelidy často vytvářejí víceméně kulovité částice, které jsou na povrchu tvořeny kastrovitými krystaly těchto fází – viz Obr. 12.

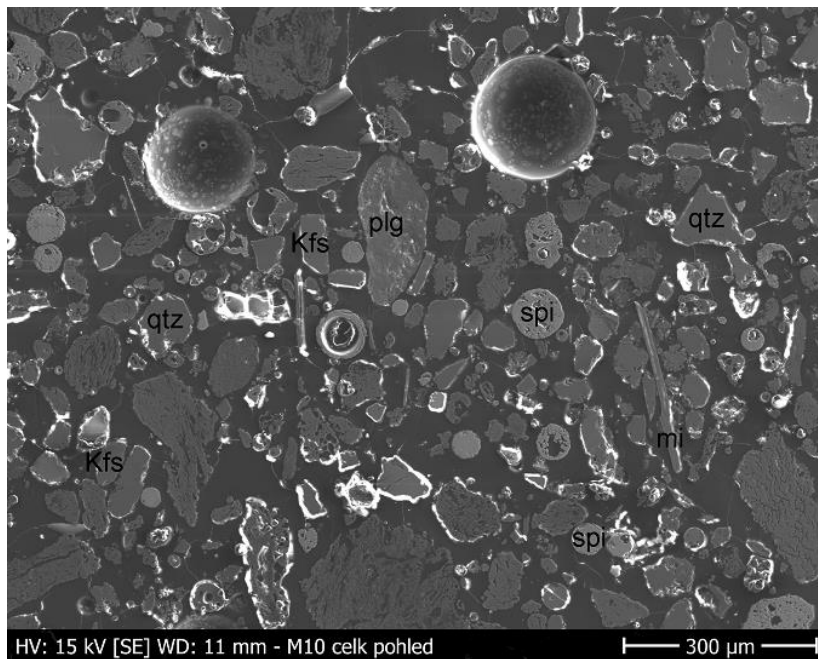
Obr. 12 – Vzorek M5 - Kulička s převahou spinelidy nad sklem, frakce <math><63\mu\text{m}</math> (vpravo SEI, vlevo stejná částice, jen ve zpětně odražených elektronech BSE)



7.3.3 Chemické složení – vzorek M10

Na Obr. 13, který byl pořízen z výbrusu, byly detekovány spinelidy, K-živce, alterovaná slída, plagioklas a křemen. V Tabulce 9 jsou výsledky chemického složení pro alterovanou slídu a K-živce.

Obr. 13 – vzorek M10

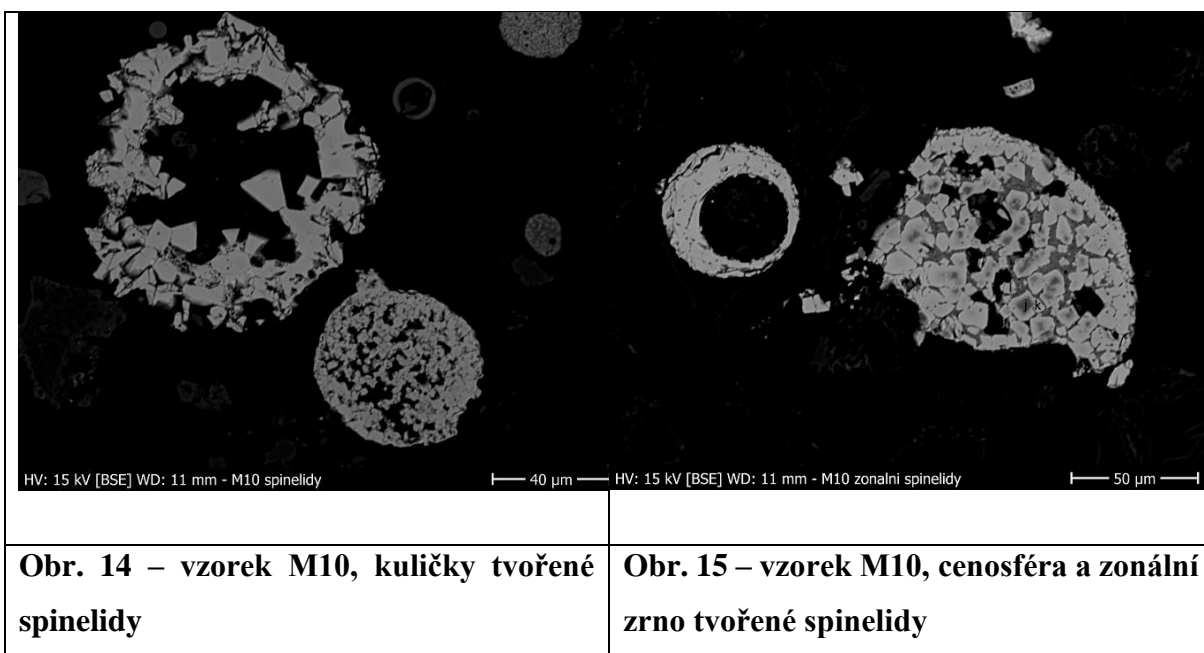


Pozn.: Spi=spinelidy, Kfs=K-živce, mi=alterovaná slída, plg=plagioklas, qtz=křemen

Tabulka 9 – chemické složení alter slída a K-živce

M10 - alter slída (mi)		Kfs (K-živce)	
oxid	%	oxid	%
MgO	2,13	Na2O	0,45
Al2O3	27,73	Al2O3	18,39
SiO2	50,07	SiO2	64,19
K2O	6,83	K2O	15,1
FeO	4,52	FeO	0,24
suma	91,28	suma	98,37

Dále se ve vzorku nacházely také kuličky, které jsou tvořeny agregáty spinelidů (Obr. 14) bohatých na FeO, výsledky z analýzy tohoto spinelidu jsou v Tabulce 10. V jiné části výbrusu bylo analyzováno zrno, které je tvořeno zonálním spinelidem. Analýza byla prováděna z centrální části (na Obr. 15 písmeno „j“) a z okrajové části zrna (písmeno „k“). Výsledky analýzy jsou v Tabulce 11.



Obr. 14 – vzorek M10, kuličky tvořené spinelidy

Obr. 15 – vzorek M10, cenosféra a zonální zrno tvořené spinelidy

Tabulka 10 – chemická analýza spinelidu

Label	M10 - spinelid (pův. analýza)	Analýza po rozpočítání Fe	
SiO ₂	4,72	SiO ₂	4,72
TiO ₂	0,88	TiO ₂	0,88
Al ₂ O ₃	27,39	Al ₂ O ₃	27,39
Cr ₂ O ₃	0,69	Cr ₂ O ₃	0,69
		Fe ₂ O ₃	25,18
MgO	7,36	MgO	7,36
FeO	54,1	FeO	31,44
CaO	2,3	CaO	2,3
TOTAL	97,44	TOTAL	99,96
Fe/Fe+Mg	0,8		
Cr/Cr+Al	0,03		
Fe(ii)	7,11		
Fe(iii)	5,13		
Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	0,58		
Fe ³⁺ /(Fe ³⁺ +Fe ²⁺)	0,42		

Tabulka 11 – Chemické složení zonálního spinelidu

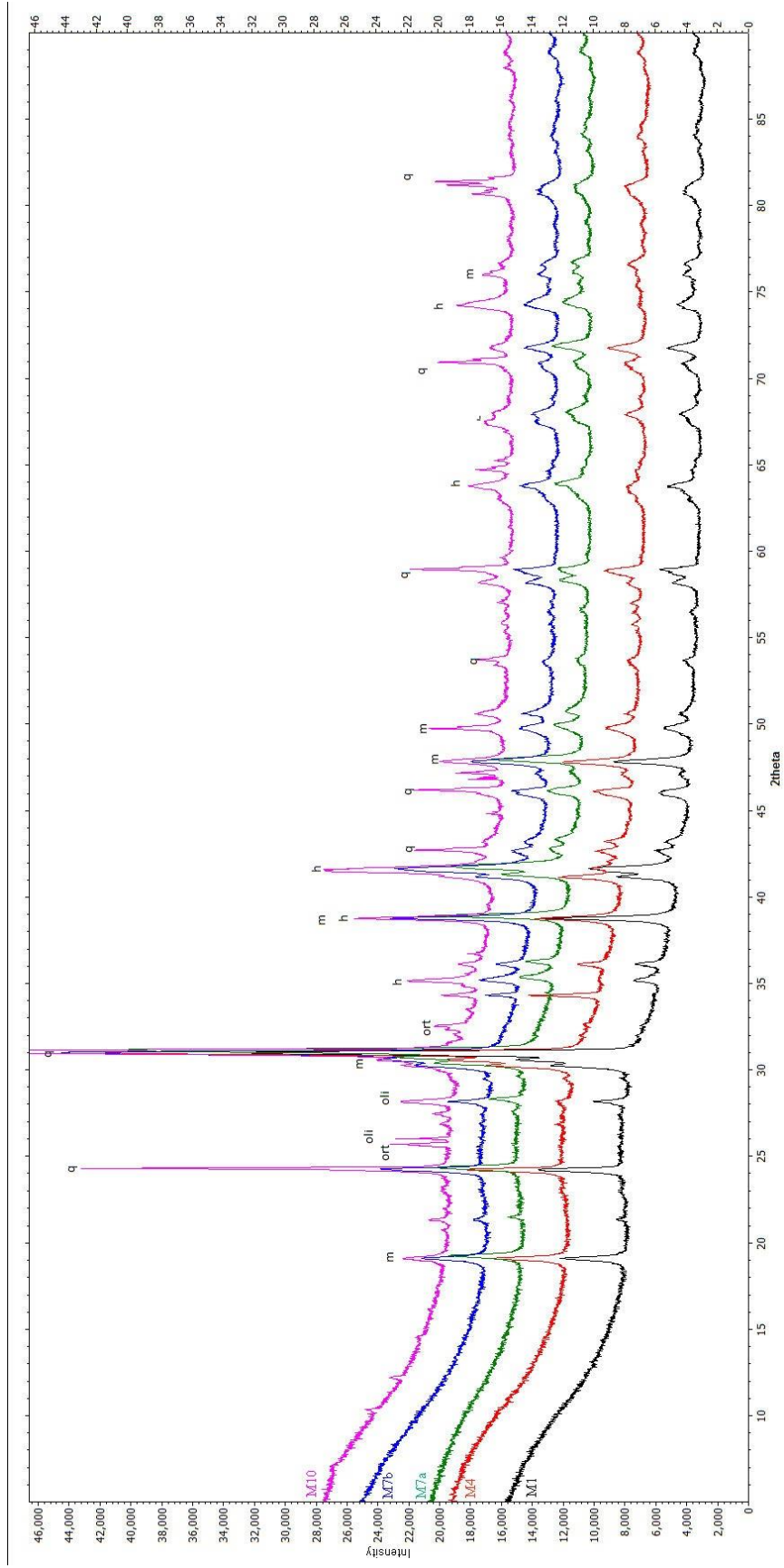
Label	M10 - jádro	M10 - okraj	Label	M10 - jádro	M10 - okraj
SiO ₂	0,47	0,5	Cr ₂ O ₃	0	0
Al ₂ O ₃	49,55	2,72	V ₂ O ₃	0	0
FeO	48,42	90,18	Fe ₂ O ₃	9,62	49,15
MgO	0,63	0	FeO	39,76	45,95
TOTAL	99,07	93,4	MnO	0	0
Fe/Fe+Mg	0,98	1	MgO	0,63	0
Cr/Cr+Al	0	0	CaO	0	0
Fe(ii)	8,27	15,3	ZnO	0	0
Fe(iii)	1,8	14,72	TOTAL	100,03	98,32
Fe ²⁺ /(Fe ²⁺ +Fe ³⁺)	0,82	0,51			
Fe ³⁺ /(Fe ³⁺ +Fe ²⁺)	0,18	0,49			
Recalc. Wt.%					
SiO ₂	0,47	0,5			
TiO ₂	0	0			
Al ₂ O ₃	49,55	2,72			

7.4 RTG difrakční analýza

Výsledkem této analýzy je křivka, která obsahuje píky, odpovídajícími difrakčním maximům přítomných fází (viz. Obr 16). Mezi hojnými fázemi / minerály, které se na křivce projevují píkami byly identifikovány: mullit, ortoklas, oligoklas, křemen a hematit. Zastoupení spinelidů včetně magnetitu bylo příliš nízké, aby se daly jejich píky na difrakčních záznamech jednoznačně identifikovat.

Sklovitá fáze se na křivce projevila tím, že křivka pozadí nepokračovala v exponenciálním sestupu (v jedné linii), ale tento sestup je narušen „hrbem“, jaký se objevuje na difraktogramech vzorků, obsahujících podstatný podíl amorfni hmoty. Hrb (v anglicky psané odborné literatuře označovaný jako „hump“) se vyskytuje od hodnot 19 až 35° 2 θ . Zatímco u vzorků M1, M4, M7a, M7b je velikost tohoto hrbu prakticky stejná, u vzorku M10 je mnohem plošší, protože je zde popílek „naředen“ horninotvornými minerály granodioritu. Z nich se difrakčně projevily především křemen, ortoklas a oligoklas. Procentuální zastoupení jednotlivých fází však nebylo možné z této kvalitativní analýzy určit (musela by se použít např. metoda konstantního přídatku, tj. vícenásobné snímkování vzorků s/bez přidaného referenčního materiálu, a to vzhledem k vyřízení příslušného pracoviště na RCPTM nebylo možné.

Obr 16.



Legenda k písmenům:

m... mullit ort... ortoklas oli... oligoklas q... křemen h... hematit

7.5 Rentgenová fluorescenční spektrometrie (ED-XRF)

Při této metodě byly analyzovány všechny zrnitostní frakce, každá zvlášť. Z výsledků je patrné podobné chování u všech vzorků a to, že nejvyšší koncentrace prvků (V, Cr, As, Ni, Fe, Cu, Zn, Pb) jsou v nejjemnější frakci (<63 μm).

Při porovnání výsledných hodnot z měření a mezních hodnot, které jsou uvedeny pro ukládání v přírodě bylo zjištěno, že některé prvky se na odkališti vyskytují v nadlimitních mezních hodnotách. Materiály ukládané na povrch v přírodním prostředí (tj. mimo zabezpečené skládky) mohou obsahovat arsen (As) maximálně v množství 10 ppm, přičemž bylo naměřeno MAX=448 ppm (u vzorku M7b) a MIN=136 ppm (M1). Mezní povolené hodnoty byly přednostně sledovány u arsenu, vanadu, niklu a chromu. V Tabulce 12 jsou uvedeny naměřená maxima/minima u jednotlivých prvků, název vzorku, kterému hodnota patří a mezní povolená hodnota prvku, kterou je možno ukládat v přírodě. Kompletní tabulka výsledků všech frakcí a všech vzorků je uvedena v Tabulce 13.

Tabulka 12

prvek	Cr	číslo b.	Ni	číslo b.	V	číslo b.	As	číslo b.	Hg	číslo b.	Pb	číslo b.
MAX	208	M10	136	M7a	622	M9	448	M7b	73	M7c	90	M4
MIN	79	M4	66	M1	361	M10	136	M1	0	M1	27	M7c
limit –obsah v sušině	200		80		180		10		0,8		100	

U vrstevního sledu, kde byly odebrány tři vzorky, přičemž vzorek z báze vrstevního sledu má název M7a, ze středu M7b a vzorek ze stropu vrstevního sledu má pak název M7c. V tomto vrstevním sledu bylo pozorováno (za pomoci váženého průměru), že ve středu báze (vzorek M7b) je největší koncentrace Fe, Cr, Ni, Zn, As, Pb i Hg a to oproti vzorkům M7a a M7c. Dále zde bylo sledována koncentrace Hg, jejíž obsah stoupá směrem do hloubky u frakce <63 μm . Koncentrace mědi nebyly nejvyšší právě ve vrstvě M7b, nýbrž ve stropní vrstvě M7c a nejnižší ve vrstvě báze M7a, lze tedy říci, že měď je nejvíce koncentrována při povrchu a její koncentrace se ztrácí směrem do hloubky.

Pomocí statistických metod byly z výsledků ED-XRF vyhotoveny tři tabulky (Tabulka 13, Tabulka 14 a Tabulka 15) korelací potencionálně toxických prvků. Tabulky porovnávají, jak se určité prvky podílejí na výskytu jiného prvku, například jestli zastoupení

Si v popílku nějak ovlivňuje výskyt jiného prvku. Každá tabulka byla vyhotovena pro jednu skupinu zrnitostní frakce. V tabulkách jsou modře vyznačeny hodnoty, které jsou statisticky kladně významné s hladinou významnosti $\alpha = 0,657$ a červenou barvou jsou vyznačeny statisticky významné záporné korelační koeficienty. Z těchto korelačních tabulek byl vynechán vzorek M10, kvůli jeho silné kontaminaci okolním koluvem brněnského granodioritu.

Z tabulek korelací vychází několik poznatků, například je zde zřejmá pozitivní korelace prvků Cr a Al, které se společně vyskytují ve spinelidech. Nezávislý je výskyt Si na výskytu P a Ca (prokázáno z frakcí $<63 \mu\text{m}$ a $125\text{-}250 \mu\text{m}$). Naopak přímo závislé jsou na sobě prvky P a Ca (korelace 96-99%), což je nejspíše dáno společným výskytem ve sklovitých částicích v popílku, kde se tyto prvky vyskytují v podobě odmíšenin apatitu. Téměř zcela přímou souvislost výskytu má Zn vůči As a Pb, u Pb dosahuje korelační koeficient hodnot 0,95-0,99. Neobvyklé hodnoty vyšly u korelace mezi Ni a Zn, ve frakci $<63 \mu\text{m}$ byla tato korelace negativní, kdežto u frakce $125\text{-}250 \mu\text{m}$ byla korelace pozitivní. Z tabulek pro frakci $63\text{-}125 \mu\text{m}$ a $125\text{-}250 \mu\text{m}$ je viditelná korelace výskytu Pb na Cu.

Tab. 13: Obsahy potenciálně nebezpečných prvků v jednotlivých frakcích všech vzorků (včetně M10)

		V	Cr	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb
M1	(<63)	550	171	112028	134	148	139	166	60
	(63-125)	495	84	44422	70	109	90	136	31
	(125-250)	487	116	35916	66	109	93	161	28
M2	(<63)	585	120	66943	113	156	207	259	71
	(63-125)	518	158	37612	104	121	129	208	44
	(125-250)	505	97	32189	67	142	124	255	42
M3	(<63)	614	141	52396	115	126	212	347	66
	(63-125)	593	114	40185	96	128	167	331	54
	(125-250)	602	98	39221	96	143	197	393	55
M4	(<63)	505	92	46474	96	142	322	441	90
	(63-125)	531	79	43920	90	140	315	441	88
	(125-250)	510	93	43359	98	143	328	417	90
M5	(<63)	569	116	49637	95	152	274	398	83
	(63-125)	594	122	42044	94	148	225	363	68
	(125-250)	575	116	36692	93	145	193	349	58
M6	(<63)	620	165	66905	122	144	167	246	57
	(63-125)	579	131	33749	82	124	109	206	33
	(125-250)	522	96	30938	72	131	108	251	31
M7a	(<63)	541	155	94119	136	124	206	315	65
	(63-125)	504	111	50002	82	107	119	275	36
	(125-250)	504	85	40729	73	118	125	385	30
M7b	(<63)	550	140	84714	125	114	203	369	63
	(63-125)	554	102	48461	87	105	128	344	35
	(125-250)	503	113	42161	84	119	130	448	31
M7c	(<63)	510	131	95124	120	117	175	329	63
	(63-125)	468	111	55256	91	97	118	262	33
	(125-250)	479	93	39361	68	110	106	277	27
M8	(<63)	580	90	61485	109	153	220	337	68
	(63-125)	565	88	50613	96	147	168	291	51
	(125-250)	543	91	40893	95	154	169	317	50
M9	(<63)	622	130	55919	107	154	196	248	63
	(63-125)	555	115	41926	90	132	147	223	46
	(125-250)	528	85	36334	82	136	155	261	45
M10	(<63)	493	208	96363	133	244	181	197	53
	(63-125)	417	160	69484	85	326	230	162	45
	(125-250)	361	203	53671	75	542	338	145	49

Pozn.: Hodnoty koncentrací jsou v ppm, červená barva značí maximální hodnoty v rámci daného vzorku, zelená barva minimální.

Naznačené rozdíly v chemickém, potažmo minerálním složení zrnitostních frakcí se promítly v rozdílech ve vztazích mezi potenciálně nebezpečnými prvky při korelační analýze výsledků XRF analýz jednotlivých frakcí. Zde se ukázala řada významných skutečností, např.:

a) zatímco ve dvou jemnějších frakcích je mezi fosforem a vápníkem velmi výrazná pozitivní korelace ($r = 0,98$, resp. $0,96$), u frakce $125\text{--}250\ \mu\text{m}$ je slabě negativní ($r = -0,27$)

b) statisticky významnou pozitivní korelaci k fosforu vykazuje také měď, a to ve všech třech zrnitostních frakcích

c) významné negativní korelace se objevují pouze ve frakci $<63\ \mu\text{m}$, v prostřední frakci jen jedna (Fe-Ti má $r = -0,85$) a ve frakci $125\text{--}250\ \mu\text{m}$ není žádná negativní korelace

d) ve frakci $125\text{--}250\ \mu\text{m}$ se objevují významné pozitivní korelace mezi přechodnými kovy (Mn s Ni, Cu a Zn, Ni s Cu a Zn)

e) jedna z nejtěsnějších kladných korelací, a to ve všech třech frakcích, existuje mezi Pb a Zn. Jde o prvky s vysokou volatilitou, které v proudu spalin kondenzují (v případě Zn jako ZnO) na povrchu již utuhlých (chladnějších) částic skla. Podobnou příčinu mají i kladné korelace As-Pb a as-Hg. Jak ukázalo studium na mikrosondě, Pb a Zn mohou vytvářet i samostatné fáze (viz Obr. 17).

Tabulka 14: Matice korelačních koeficientů ve frakci pod $63\ \mu\text{m}$

	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	W	Hg	Pb
P	1													
Ca	0.98	1												
Ti	-0.09	-0.18	1											
V	0.25	0.13	0.48	1										
Cr	-0.57	-0.59	-0.05	0.22	1									
Mn	0.33	0.28	-0.31	0.03	0.25	1								
Fe	-0.33	-0.28	-0.59	-0.40	0.64	0.48	1							
Ni	-0.37	-0.35	-0.38	-0.06	0.80	0.36	0.87	1						
Cu	0.57	0.50	0.50	0.42	-0.31	0.36	-0.41	-0.48	1					
Zn	0.08	0.13	0.28	-0.31	-0.76	-0.54	-0.71	-0.78	0.15	1				
As	-0.04	0.04	-0.02	-0.41	-0.66	-0.74	-0.54	-0.59	-0.31	0.85	1			
W	-0.37	-0.28	-0.58	-0.66	0.00	-0.34	0.45	0.31	-0.84	-0.04	0.37	1		
Hg	-0.36	-0.27	-0.58	-0.69	-0.03	-0.35	0.43	0.28	-0.83	-0.01	0.40	1.00	1	
Pb	0.06	0.09	0.28	-0.40	-0.74	-0.36	-0.61	-0.78	0.28	0.95	0.72	-0.11	-0.08	1

Tabulka 15: Matice korelačních koeficientů ve frakci 63–125 μm

	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	W	Hg	Pb
P	1													
Ca	0.96	1.00												
Ti	0.00	-0.17	1.00											
V	0.40	0.33	0.57	1.00										
Cr	-0.20	-0.40	0.57	0.15	1.00									
Mn	0.77	0.77	-0.33	0.01	-0.54	1.00								
Fe	-0.08	0.13	-0.85	-0.55	-0.52	0.18	1.00							
Ni	0.40	0.25	0.25	0.31	0.49	0.24	-0.10	1.00						
Cu	0.79	0.73	0.43	0.70	-0.08	0.54	-0.37	0.42	1.00					
Zn	0.40	0.43	0.28	0.32	-0.33	0.49	-0.06	0.34	0.69	1.00				
As	0.15	0.24	0.14	0.35	-0.31	0.20	0.19	0.37	0.42	0.84	1.00			
W	-0.39	-0.22	-0.48	-0.42	-0.29	-0.19	0.71	0.00	-0.52	0.08	0.48	1.00		
Hg	-0.28	-0.10	-0.44	-0.36	-0.35	-0.08	0.70	0.05	-0.37	0.26	0.60	0.98	1.00	
Pb	0.43	0.43	0.34	0.36	-0.25	0.52	-0.15	0.40	0.75	0.99	0.78	-0.05	0.13	1.00

Tabulka 16: Matice korelačních koeficientů ve frakci 125-250 μm

	P	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	W	Hg	Pb
P	1													
Ca	-0.27	1.00												
Ti	-0.27	1.00	1.00											
V	0.33	0.04	0.04	1.00										
Cr	-0.38	0.31	0.31	0.08	1.00									
Mn	0.82	0.20	0.20	0.42	-0.34	1.00								
Fe	-0.27	1.00	1.00	0.04	0.31	0.20	1.00							
Ni	0.64	0.11	0.11	0.72	-0.01	0.81	0.11	1.00						
Cu	0.76	-0.10	-0.10	0.70	-0.20	0.69	-0.10	0.72	1.00					
Zn	0.48	0.46	0.46	0.38	-0.14	0.82	0.46	0.80	0.61	1.00				
As	0.11	-0.05	-0.05	0.33	-0.05	0.31	-0.05	0.65	0.26	0.57	1.00			
W	-0.18	-0.09	-0.09	-0.37	-0.03	-0.01	-0.09	0.13	-0.32	0.24	0.72	1.00		
Hg	-0.14	0.09	0.09	-0.39	-0.02	0.09	0.09	0.18	-0.28	0.39	0.71	0.96	1.00	
Pb	0.54	0.45	0.45	0.43	-0.12	0.84	0.45	0.78	0.71	0.98	0.45	0.07	0.22	1.00

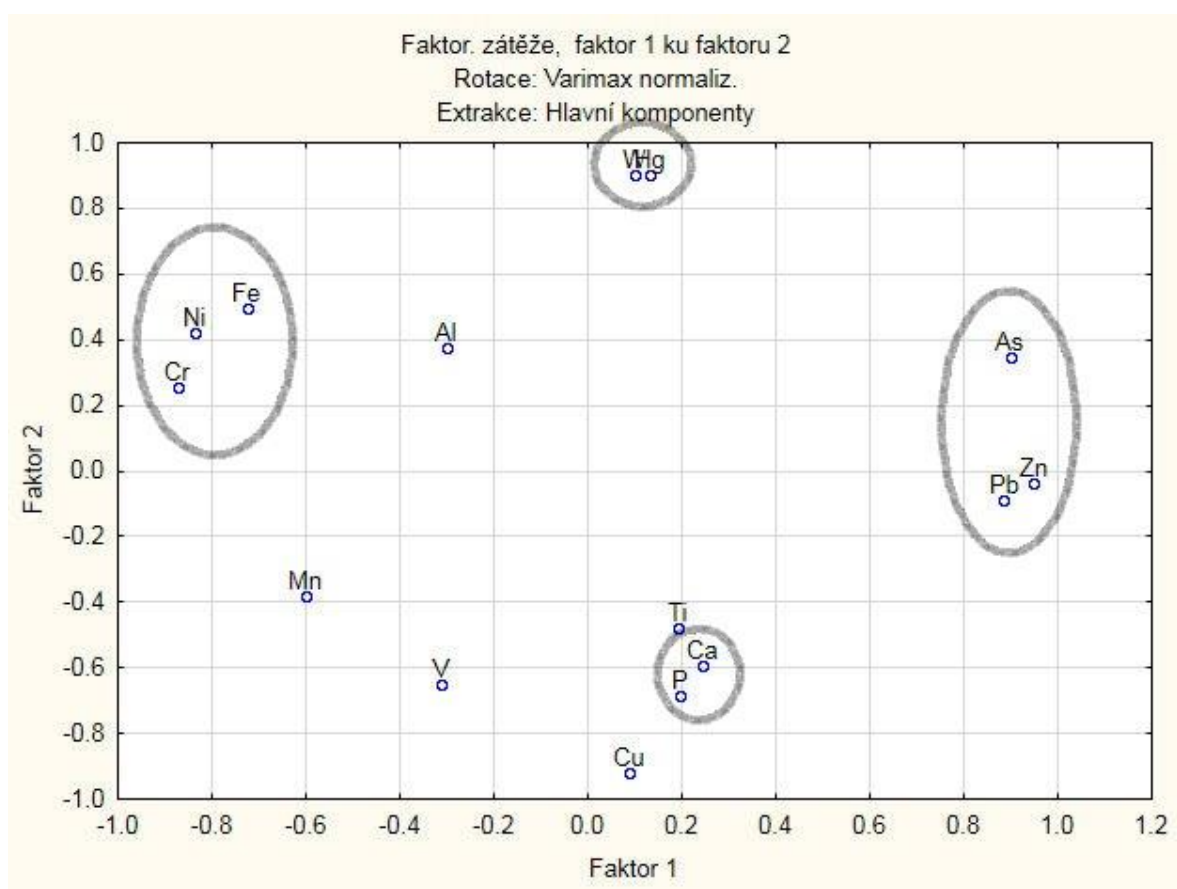
V tabulkách jsou modře vyznačeny kladné statisticky významné hodnoty při hladině významnosti $\alpha = 0,05$ (pro $n=11$ je $r_{krit}=0,657$) a červenou barvou jsou vyznačeny statisticky významné záporné korelační koeficienty.

Další statistickou metodou, použitou k interpretaci výsledků ED-XRF analýzy byla faktorová analýza. Do ní byly zahrnuty jen výsledky z bodů M1 až M9, výsledky z M10 byly kvůli „kontaminaci“ popílku horninovým detritem z analýzy vyloučeny. Výsledky jsou

prezentovány formou grafů faktorových zátěží (korelačních koeficientů vůči dvěma latentním proměnným – faktorům) na Obr. 17, 18 a 19.

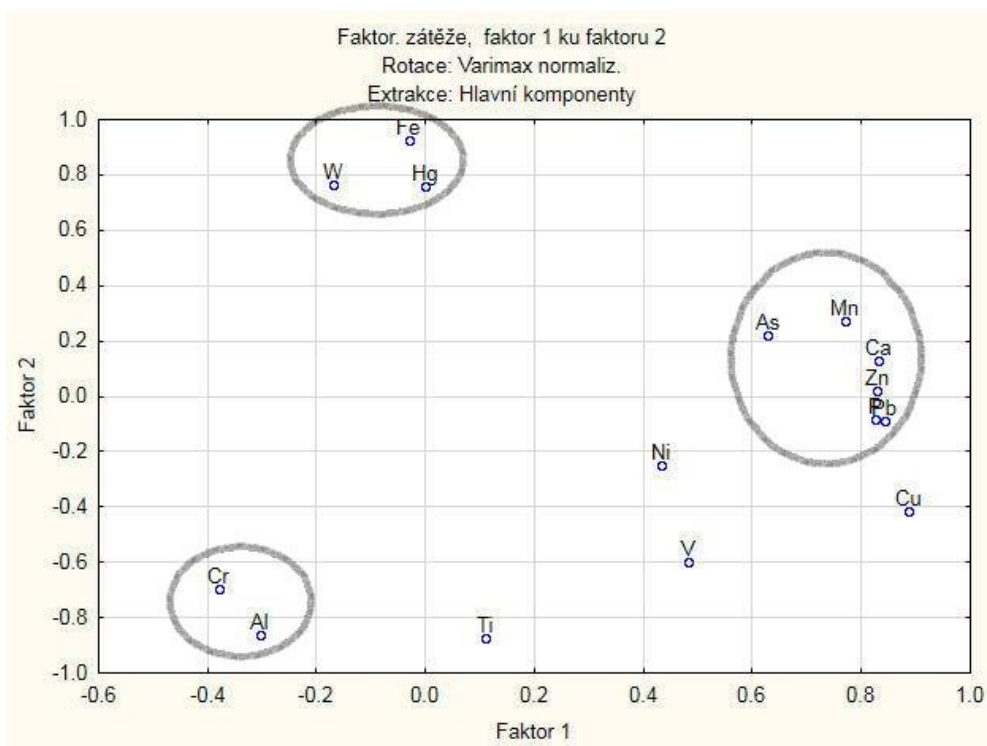
Z Obr 17. vyplývá, že v nejjemnější frakci se ve faktoru (latentní proměnné) 1 významně uplatňují těžké prvky – As, Pb a Zn a negativní vztah k němu mají Cr, Ni a Fe (prvky typické pro magnetitové kuličky). Ve Faktoru 2 se vysoce kladně uplatňují W a Hg a negativně naopak P, Ca, Ti, V.

Obr. 17: Graf faktorových zátěží pro frakci <63 μm



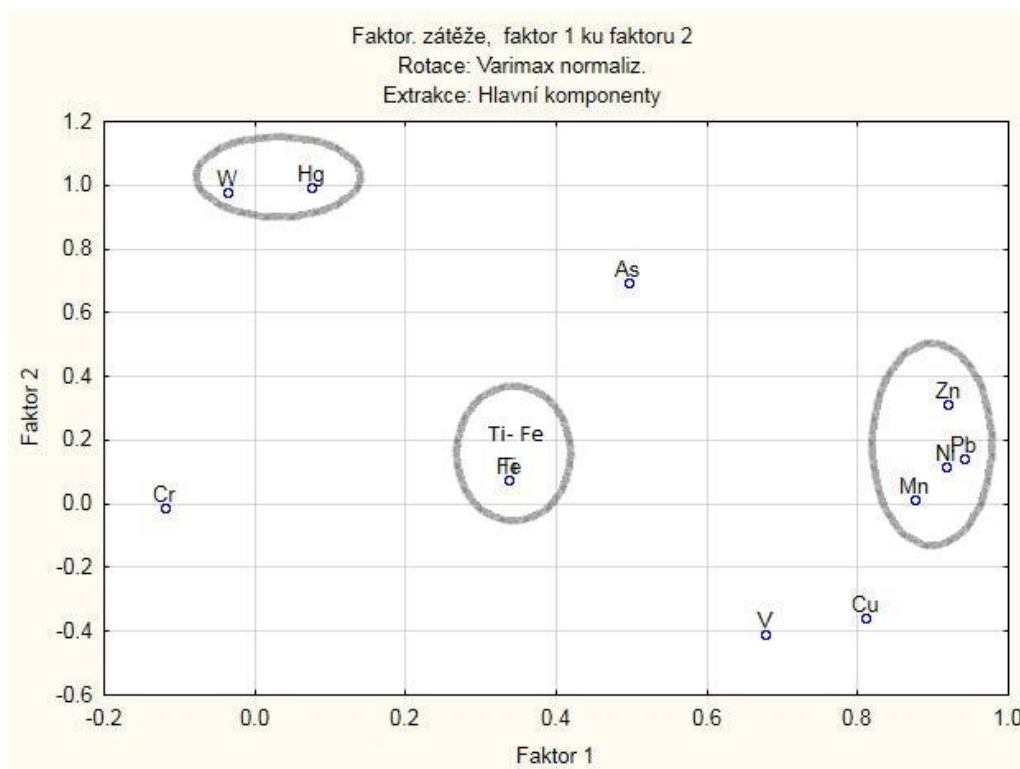
Poněkud jiný obraz skrytých vztahů mezi prvky poskytuje graf faktorových zátěží u frakce 63–125 μm . Zde se ke skupině tří volatilních prvků s vysokými zátěžemi ve faktoru 1 připojují ještě Cu, Mn, Ca a P. Ve faktoru 2 mají vysoké kladné zátěže podobně jako u frakce pod 63 μm wolfram a rtuť, k nimž se zde přidává ještě železo. Negativní zátěže (korelaci) k tomuto faktoru mají prvky spinelidů (Al, Cr) a také Ti.

Obr. 18: Graf faktorových zátěží pro frakci 63–125 μm



U nejhrubší frakce se ve faktoru 1 uplatňují volatilní prvky Zn a Pb, k nimž se stejně jako u frakce 63-125 μm přidávají Ca, P, a Mn a zde i Ni. Arzen v tomto případě hraje menší úlohu a uplatňuje se více ve faktoru 2, kde nejvyšší kladnou zátěž mají stejně jako ve dvou předchozích frakcích W a Hg.

Obr. 19: Graf faktorových zátěží pro frakci 125-250 μm



7.6 Vlnově disperzní analýza (WD-XRF)

Tato metoda byla prováděna pro kontrolu ED-XRF na vzorcích M1, M2, M4 a M5. Byla vyhotovena Tabulka 17 kde byly porovnány výsledné hodnoty z metod ED-XRF a WD-XRF pro dané vzorky. Obecně můžeme říci, že výsledky nejsou moc porovnatelné a nejsou moc nápomocné. U některých sloučenin si můžeme všimnout podobných hodnot – například u TiO_2 , CaO nebo K_2O .

Tam, kde bylo důležité hodnoty porovnat, tj. u prvků Hg a As, se o podobě hodnot nemůže mluvit ani zdaleka. Nejmenší výchytku mezi výsledky ED a WD u As má vzorek M5, kde je rozdíl „pouze“ 4 ppm (viz. Tabulka 17). U Hg vyšly hodnoty příliš rozdílné.

Tabulka 17

		M1<63mikronu		M2<63mikronu		M4 neupr		M5 neupr	
		WDXRF	EDXRF	WDXRF	EDXRF	WDXRF	EDXRF	WDXRF	EDXRF
Oxidy (v %)	SiO ₂	49,19	47,02	49,21	46,90	46,96	48,20	47,71	48,65
	TiO ₂	1,44	1,42	1,71	1,66	1,53	1,48	1,60	1,51
	Al ₂ O ₃	27,37	21,13	25,31	19,68	23,47	19,63	26,14	21,48
	FeO	12,39	14,41	7,84	8,61	5,64	4,14	5,23	4,52
	MgO	0,82	3,97	0,69	3,08	0,67	1,58	0,63	1,14
	CaO	2,83	2,88	2,30	2,31	4,07	3,14	2,74	2,48
	K ₂ O	1,74	1,29	1,71	1,27	1,70	1,42	1,60	1,30
	Na ₂ O	0,25	n.s.	0,17	n.s.	0,20	n.s.	0,22	n.s.
	P ₂ O ₅	0,16	0,32	0,09	0,32	0,19	0,44	0,18	0,31
Prvky (v ppm)	Mn	515	309,35	336	380	353	382	212	240
	Zr	270	390,91	306	327	234	382	264	285
	Sr	333	200,93	354	371	359	244	425	442
	As	156	166,33	236	259	422	362	360	364
	Rb	141	562,91	146	184	171	433	171	214
	Zn	126	139,44	206	207	334	206	216	224
	V	290	550,11	204	585	168	320	206	585
	Cu	133	147,86	156	156	159	520	155	148
	Ni	135	134,13	135	113	122	142	114	94
	Cr	221	170,96	209	120	202	93	211	120
	Y	28	n.s.	27	n.s.	27	n.s.	31	n.s.
	Nb	30	n.s.	44	n.s.	35	n.s.	40	n.s.
	Ba	610	n.s.	700	n.s.	580	n.s.	730	n.s.
	S	226	n.s.	358	n.s.	332	n.s.	180	n.s.
	Se	n.s.	1,54	n.s.	1,41	n.s.	2	n.s.	0,8
	Mo	n.s.	4,9	n.s.	7,77	n.s.	9	n.s.	7,0
	W	n.s.	38,95	n.s.	63,64	n.s.	130	n.s.	38,5
	Hg	n.s.	0	n.s.	5,75	n.s.	29	n.s.	0,3
	Pb	n.s.	59,92	n.s.	71,38	n.s.	89	n.s.	67,5

7.7 Vyluhovací test dle vyhlášky 294/2005 Sb.

Pro vyluhovací test byly použity duplikáty jednotlivých vzorků o váze 10 g, ty byly vloženy do nádobek, kde se vzorek smíchal se 100 ml destilované vody. Následovalo promíchávání sušiny s vodou v třepačce po dobu 24 h. Poté byla provedena filtrace přes filtr o velikosti pórů 0,45 μm. Z přefiltrované vody byly následně dělány rozborů pro zastoupení jednotlivých prvků, které byly provedeny na Katedře analytické chemie PŘF UP.

Výsledky jsou uvedeny v Tabulce 12, kde jsou stanovené koncentrace uvedeny v mg/l. V dolní části tabulky jsou uvedeny limity pro jednotlivé třídy vyluhovatelnosti, označené římskými číslicemi (odpovídají typům skládek, na nichž může být příslušný odpad ukládán. Limity jsou rozděleny do tří tříd vyluhovatelnosti. Na skládky typu „S – interní odpad“ nesmí hodnoty výluhu překročit limit daný výluhovou třídou I. Na skládky typu „S – ostatní odpad“ nesmí hodnoty výluhu překročit limit daný třídou IIb. Tabulka je vyhotovena tak, že hodnoty, které překračují limity pro I.třídu jsou označeny fialovou barvou. Hodnoty, které překračují limity pro třídu IIb jsou označeny sytě červenou barvou. Z výsledků je patrné, že limity jsou překračovány u arsenu a rtuti, které jsou typickými mobilními kontaminanty, vyluhovanými z pevných zbytků po spalování lignitu, a to nejen hodonínského, ale např. i z lignitu pánve Handlová – Nováky (SR).

Tabulka 18

g/l	V	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb
1	0,03	0,003	0,011	0,02	0,16	0,03	0,062	0,002
2	0,05	0,003	0,014	0,05	0,10	0,03	0,031	0,001
3	0,08	0,002	0,006	0,04	0,12	0,10	0,021	0,001
4	0,07	0,003	0,006	0,02	0,02	0,52	0,014	0,001
5	0,10	0,001	0,003	0,01	0,01	0,32	0,011	0,000
6	0,10	0,001	0,003	0,01	0,02	0,09	0,008	0,000
7a	0,13	0,010	0,011	0,02	0,04	0,07	0,006	0,000
7b	0,07	0,002	0,037	0,02	0,06	0,08	0,005	0,000
8	0,06	0,001	0,004	0,01	0,01	0,17	0,004	0,000
9	0,05	0,001	0,004	0,01	0,01	0,12	0,003	0,000
10	0,04	0,002	0,002	0,02	0,01	0,07	0,003	0,001
limity pro		Cr	Ni	Cu	Zn	As	Hg	Pb
třída I		0,05	0,04	0,2	0,4	0,05	0,001	0,05
třída II		1	1	5	5	0,2	0,02	1
třída III		7	4	10	20	2,5	0,2	5

8. Diskuze

Na místě odkaliště Brno-Hády byly odebráno 12 popílkových vzorků, z čehož 3 vzorky pocházely z vrstevního sledu (vzorky M7a, M7b a M7c). Všechny vzorky byly pojmenovány a byla určena GPS souřadnice místa odběru.

Při rozsítování vzorků na tři frakce 250-125 μm , 125-63 μm a <63 μm bylo zjištěno, že všechny vzorky mají největší zastoupení frakce 125-63 μm , krom vzorku M3, kde bylo největší zastoupení nejjemnější frakce <63 μm . Při laserové granulometrii se jako nejjemnější ukázaly vzorky M4 a M8 (mají největší zastoupení nejjemnějších frakcí) a jako nejhrubší (nejmenší zastoupení nejjemnějších frakcí) lze označit vzorky M1 a M10. Výsledky laserové granulometrie by se daly vysvětlovat tak, že vzorky M4 a M8 jsou nejjemnější proto, že se nacházejí blíže ke středu odkaliště a jsou v minimálním styku s horninami z okolí odkaliště. Naopak místa odběrů vzorků M1 a M10 se nacházely na místech, kde docházelo k zanášení popílku okolními horninami (v případě M10 byla v blízkosti crossová dráha, která je tvořena červeno-oranžovým granodioritovým pískem).

Fázové složení vzorků bylo sledováno jednak přímým zkoumáním na elektronové mikroskopě, jednak pomocí rtg-difraktometrie. Získané poznatky byly v souladu, i když pomocí elektronové mikroanalýzy se mullit pro jeho velmi malé rozměry nepodařilo analyzovat.

ED-XRF analýza pro každou zrnitostní frakci ukázala podobné chování všech vzorků. U téměř všech vzorků se nejvyšší koncentrace prvků (V, Cr, Fe, Ni, As, aj.) vyskytovaly v nejjemnější frakci (<63 μm). Nejvyšší hodnoty As byly naměřeny u vzorku M7b z vrstevního sledu (Obr 20.), kdy koncentrace As=448 ppm, výjimečně se tato hodnota naměřila v nejhrubší frakci (250-125 μm).

WD-XRF bylo provedeno pro kontrolu ED-XRF, a to u vzorků M1, M2, M4 a M5. Podobné výsledky vykazovaly jen sloučeniny TiO_2 , CaO a K_2O . U prvků arsenu a rtuti vyšly výsledky dosti odlišné od ED-XRF.

Z hlediska ohrožení životního prostředí (lokalita odkaliště Hády je uvažována jako volnočasový areál s cílem přebudovat ho na park a relaxační přírodní plochu – viz [www7](#)) nevycházejí zjištěné koncentrace potenciálně nebezpečných prvků jak v sušině, tak z hlediska jejich vyluhovatelnosti zrovna pozitivně. Navíc je možné očekávat, že vyluhování

zejména As a Hg bude i při běžném pH srážet pokračovat. I když nebylo možné v rámci této bakalářské práce detailně studovat speciaci těchto zmíněných prvků, lze v porovnání s údaji Speighta (2012) uvažovat o rozpustné chloridové formě Hg, případně o ještě toxičtější metylované formě.

I když se nepodařilo na elektronové mikroskopě nalézt fáze, v nichž je vázán wolfram, je podle ojedinělých literárních údajů (Etschmann et al. 2017) v některých uhlích vázán jako šestimocný na organickou složku uhlí, jak se ale jeho speciace spalováním změní zatím nikdo nezkoumal.

Z prací na mikroskopě byly získány obrázky některých charakteristických tvarů částic pro popílek, jako je například cenosféra nebo plerosféra. Díky chemické analýze z mikrosondy, byly nalezeny spinelidy a podrobněji bylo charakterizováno chemické složení sklovitých částic. Sklovité částice byly často s příměsí Ca, Ti, občas i Fe. U vzorku M10, který se nacházel v blízkosti akumulace brněnského granodioritu, bylo větší zastoupení horninotvorných minerálů jako je K-živec, alterovaná slída, plagioklas, spinelid a křemen, ve zbylých vzorcích tyto minerály téměř chyběly.

RTG difrakční analýza byla použita na vzorky M10, M7b, M7a, M4 a M1. Vzorek M10 se vyjímal vysokými píky křemene, a to především v hodnotách 24 a 31 2θ . Hrb, který naznačuje sklovitou fázi, se vyskytoval právě v oblastech, kde byly vysoké píky křemene.

Tabulka 19

Frakce		< 63 μm	63 - 125 μm	125-250 μm	Bělov 3a
oxidy (hm.%)	MgO	1,46	1,23	1,33	0,676
	Al ₂ O ₃	20,80	20,24	19,89	25,69
	SiO ₂	48,12	47,67	45,40	46,81
	P ₂ O ₅	0,35	0,34	0,35	0,0614
	K ₂ O	1,27	1,27	1,20	1,41
	CaO	3,30	2,95	1,20	1,774
	TiO ₂	1,51	1,48	1,20	1,743
	FeO	9,19	5,98	1,20	8,36
	Σ oxidů	86,01	81,16	71,78	
Stopové prvky (ppm)	V	561,7	530,9	509,9	291,29
	Cr	138,2	114,6	107,2	185,42
	Mn	375,3	319,7	328,3	387,23
	Ni	117,2	88,8	80,7	114,73
	Cu	147,8	140,3	166,1	119,02
	Zn	208,7	161,9	172,1	69,89
	As	304,4	270,1	304,9	181,78
	Se	1,70	1,20	1,20	nest.
	Rb	197,0	207,3	200,5	117,96
	Sr	388,0	378,9	387,3	279,05
	Zr	291,4	256,2	239,8	260,47
	Mo	5,70	6,70	7,40	nest.
	W	115,4	76,3	69,4	nest.
	Hg	19,30	9,30	8,90	nest.
Pb	66,7	46,9	44,5	nest.	

Obr 20. Vrstevní sled vzorku M7



Výsledky loužícího testu dle vyhlášky 294/2005 Sb. vyšly nepříznivě pro arsen a rtuť, u vzorku M7a byly zjištěny nadlimitní koncentrace chromu. Arsen se v nadlimitních hodnotách nacházel téměř u všech vzorků, jediné vzorky M1 a M2 neporušily kritérium koncentrace ani pro třídu I., ani pro třídu II. Rtuť se nacházela, v nadlimitních hodnotách pro výluhy, ve všech odebraných vzorcích, přičemž nejvyšší koncentrace Hg se nacházela ve vzorku M1, kdy byla koncentrace Hg=0,062 mg/l. Při porovnání výsledků s diplomovou prací L. Nejeschlebové (2013), která prováděla výzkum na odkališti Bělov, bylo pozorováno, že koncentrace As ve výluhu vyšla z odkaliště Hády nižší než u Nejeschlebové (As=0,68 mg/l). Koncentrace rtuti jsou si na lokalitě Bělov a Hády podobné, na lokalitě Hády jsou o něco málo vyšší.

Při porovnání s bakalářskou prací S. Doležalové (2013) nesouhlasím s jejím prohlášením, že lokalita není zdrojem rizik. Jak výsledky analýz výluhů, tak ED-XRF analýz sušiny naznačují, že se zde v nadlimitních koncentracích vyskytují některé nebezpečné prvky jako je například arsen, rtuť a jiné. Je třeba ale zkonstatovat, že v práci Doležalové nejsou žádné zmínky o vyluhovacích testech a při analýze ED-XRF nebyly sledovány koncentrace nebezpečných prvků, maximálně upozorňuje na místy vyšší koncentrace FeO a TiO₂, které ovšem žádné nebezpečí z hlediska životního prostředí nepředstavují.

9. Závěr

Práce se zabývala výskytem nebezpečných prvků v popílku, které pocházejí ze spalování hnědého lignitového uhlí, vyskytuje se zde teplárenský i elektrárenský typ popílku. Bylo odebráno 12 vzorků, které byly pojmenovány písmenem „M“ a pořadovým číslem, každému vzorku byly zjištěny GPS souřadnice místa odběru. Pro prozkoumání popílkového materiálu bylo využito laserové granulometrie, která ukázala podrobnější zrnitostní složení frakcí, které jsou menší než 63 μm . Díky ED-XRF bylo sledováno zastoupení jednotlivých prvků ve třech frakcích a vliv velikosti frakce na hojnost výskytu prvku. Za pomoci mikrosondy byl sledován charakter a struktura popílku, velikost a morfologie částic. Pomocí RTG difrakční analýzy bylo vyhodnoceno zastoupení jednotlivých minerálů v popílku. Vyluhovací test dle vyhlášky 294/2005 Sb. prokázal díky výsledným koncentracím As a Hg (v mg/l), že tento materiál není možno skladovat na daném prostoru, bez jakýchkoliv omezení, oplocení, výstrah.

Především výsledky vyluhovacích testů a ED-XRF ukázaly nevhodné koncentrace nebezpečných prvků jako je arsen, rtuť, chrom. Tyto prvky mohou škodit jak životnímu prostředí, tak zdraví člověka. Při porovnání bakalářské práce S. Doležalové (2013) musím nesouhlasit s prohlášením, že lokalita není riziková.

10. Použitá literatura:

- DEMEK, Jaromír a Peter MACKOVČIN. *Zeměpisný lexikon ČR*. Vyd. 2. Brno: AOPK ČR, 2006. ISBN 80-86064-99-9.
- DEMEK, Jaromír. *Hory a nížiny: zeměpisný lexikon ČSR*. Praha: Academia, 1987.
- DOLEŽELOVÁ, Simona. *Odkaliště sypkých průmyslových odpadů jako specifický druh ekologických zátěží: bakalářská práce*. Brno: Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, Katedra biologie, 2013. 50 s. Vedoucí bakalářské práce Jindřich Štelcl.
- DOLNÍČEK, Zdeněk a Petr SULOVSÝ. *Laboratorní metody výzkumu*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2013. Studijní texty. ISBN 978-80-244-3833-7.
- ETSCHMANN, Barbara, Weihua LIU, Kan LI, et al. Enrichment of germanium and associated arsenic and tungsten in coal and roll-front uranium deposits. *Chemical Geology* [online]. 2017, 463, 29-49 [cit. 2017-07-14]. DOI: 10.1016/j.chemgeo.2017.05.006. ISSN 00092541.
- FINGER, F., TICHOMIROVA, M., PIN, C. & HANŽL, P. 2000. Relics of an early-Panafrican metabasite-metarhyolite formation in the Brno Massif, Moravia, Czech Republic. *International Journal of Earth Sciences* 89, 328–335.
- HANŽL, P., MELICHAR R., Gregerová M. (2000): Brněnský masiv. In *Geologie Brna a okolí*, s. 14 – 17, Česká geologická služba, Brno 2000
- Honěk, J., Čepelová, L.: Petrografická a kvalitativní charakteristika uhelných slojí jihomoravského lignitového revíru. In: Honěk, J., et al.: *Jihomoravský lignitový revír-komplexní studie*. Sbor. věd. Prací Vys. šk. báň.-TU Ostrava, Ř. horn.-geol., monografie 3, 47, 113-138, 2001
- Honěk, J., Hoňková, K., Staněk, F.: Historie a současný stav průzkumných prací v jihomoravském lignitovém revíru. In: Honěk, J., et al.: *Jihomoravský lignitový revír-komplexní studie*. Sbor. věd. Prací Vys. šk. báň.-TU Ostrava, Ř. horn.-geol., monografie 3, 47, 55-86, 2001 b
- CHLUPÁČ, Ivo. *Geologická minulost České republiky*. Vyd. 2., opr. Praha: Academia, 2011. Neživá příroda. ISBN 978-80-200-1961-5.

- KEJÍK, P. Rozpustnost elektrárenských popílků ve vysoce alkalickém prostředí. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2010. 41 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. František Šoukal, Ph.D.
- KIRCHNER, Karel a Irena SMOLOVÁ. *Základy antropogenní geomorfologie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2010. Učebnice. ISBN 978-80-244-2376-0.
- KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. ISBN 80-86369-07-2.
- KOPECKÝ, F. Možnosti využití odpadních slévárenských písků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2013. 75 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- Leichmann, J., and Höck, V. (2008) The Brno Batholith: An insight into the magmatic and metamorphic evolution of the Cadomian Brunovistulian Unit, eastern margin of the Bohemian Massif. *Journal of Geosciences*, 53, 218–305.
- LINTON, R. W., A. LOH, D. F. S. NATUSCH, C. A. EVANS, Jr., and P. WILLIAMS (1976). Surface predominance of trace elements in airborne particles. *Science*, 191, 852-854.
- MÜLLER, Pavel a Zdeněk NOVÁK. *Geologie Brna a okolí*. Praha: Český geologický ústav, 2000. ISBN 80-7075-416-8.
- NEJESCHLEBOVÁ, Ludmila. Komplexní zhodnocení vlivu odkaliště Bělov na životní prostředí [online]. Olomouc, 2013 [cit. 2017-07-02]. Dostupné z: <http://theses.cz/id/08c3re/>. Diplomová práce. Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědecká fakulta. Vedoucí práce RNDr. Petr Sulovský, Ph.D..
- SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of coal*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2013. Chemical industries. ISBN 978-1-4398-3646-0.
- ŠTELCL, Jindřich a Jaroslav WEISS. *Brněnský masív*. Brno: Univerzita J.E. Purkyně, 1986. Spisy přírodovědecké fakulty University J.E. Purkyně v Brně.
- TOLASZ, Radim. *Atlas podnebí Česka*. Praha: Český hydrometeorologický ústav, 2007. ISBN 978-80-86690-26-1.
- ZAPLETAL, Ladislav. *Úvod do antropogenní geomorfologie*. 1969.

11. Internetové zdroje:

- www1: http://nahlizenidokn.cuzk.cz/ZobrazObjekt.aspx?encrypted=oeJi64PUa0qwiYGydGqimRpyGzW1RvdH_NagXgwnm2lsns-SilEfsPazaa9WbO3VgxHHIO93ObZ3-qAjZnV0niUa33nESh4gTOYjBWhMzrY9YRIkMNUQ8nN_aChS1NPB
- www2: http://mapy.geology.cz/geocr_50
- www3: <https://www.google.cz/maps/@49.2115378,16.6710263,2014m/data=!3m1!1e3>
- www4: <http://www.mercishop.cz/zbozi/z1300022840000-analyzator-velikosti-castic-fritsch-analysette-22-microtec-plus/>
- www5: <http://www.geology.upol.cz/o-katedre/sluzby-a84>
- www6: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2005-294>
- www7: <http://www.studentskebrno.cz/temata/volnocasovy-areal-hady/>