

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta  
Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky



# **Vazba kontaminantů na koloidy ve vodách z důlní a hutní oblasti**

Contaminant binding to colloids in water from a  
mining/smelting area

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Bc. Dominik Walter

Vedoucí práce: doc. RNDr. Vojtěch Ettler, Ph.D.

Praha, 2013

**Prohlášení:**

Prohlašuji, že jsem závěrečnou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

V Praze, 21.7. 2013

## **Poděkování:**

Na úvod bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce doc. RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, Ph.D. za jeho příkladné vedení a rady při práci v laboratoři i při psaní práce. Dále bych rád poděkoval i dalším zaměstnancům ÚGMNZ a LGÚ za pomoc při zpracování a analýze vzorků, jmenovitě Marii Fayadové, Lence Jílkové, RNDr. Ondřeji Šebkovi a doc. RNDr. Ladislavu Strnadovi Ph.D.

## **ABSTRAKT**

Tato práce se zabývá studiem koloidních částic a jejich schopností vázat stopové prvky v povrchových a podzemních vodách v důlní a hutní oblasti Příbramska. Pro studium koloidů byla zvolena kombinace metod kaskádové filtrace a ultrafiltrace s tangenciálním tokem, pomocí které byly ze zkoumaných vzorků vod postupně oddělovány jednotlivé koloidní frakce. K tomuto účelu byly použity filtry o nominální velikosti pórů 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$ , 100 kDa, a 5 kDa. Vzorky vod byly po každém stupni filtrace analyzovány pomocí ICP-OES, ICP-MS a HPLC, měřeny byly také fyzikálně chemické vlastnosti vzorků vod (pH, Eh, elektrická vodivost). U vybraných vzorků byla provedena analýza rozpuštěného organického uhlíku (DOC) a analýza pevné fáze zachycené na použitých filtrech. Získaná data byla použita k termodynamickému modelování v programu PHREEQC-2.

Výsledky ukazují, že hlavní a stopové prvky lze podle jejich zastoupení v jednotlivých velikostních frakcích přibližně rozdělit do několika skupin. Většina prvků se ve zkoumaných vodách vyskytuje dominantně jako zcela rozpuštěné látky ( $< 5$  kDa), koloidy tvoří většinou nejvýše 5-20 % a to téměř výhradně ve frakci 5 kDa – 100 kDa. U prvků jako As, Co, Cr, Si, Sb a U byl pozorován postupný pokles koncentrace ve všech frakcích pouze při nízké hodnotě iontové síly 1,2 mmol/l. Postupný pokles koncentrace ve více vzorcích byl pozorován u Cd, Fe, Pb, Mn a Zn. Největší zastoupení ve frakci koloidů a menších hrubě disperzních částic bylo pozorováno v povrchových vodách u Fe a Pb, kde v činilo až 90 %. Hlavním faktorem ovlivňujícím zastoupení koloidů je iontová síla roztoku, s rostoucí iontovou silou se zastoupení koloidů snižuje.

## **SUMMARY**

This study deals with the association of trace elements with colloids and particles in surface waters and groundwaters of mining and smelting district of Příbram. Colloids were studied using combination of cascade filtration a tangential flow ultrafiltration method to separate individual colloid fractions. Colloids were separated by filtration membranes with nominal pore size 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$ , 0,1  $\mu\text{m}$ , 100 kDa, and 5 kDa. Water samples were analyzed using ICP-OES, ICP-MS and HPLC. The data were used for thermodynamic modeling using PHREEQC-2 programme.

The results show that major and trace elements can be divided into several groups, based on their abundance in individual size fractions. Most elements dominate in fraction of truly dissolved matter as dissociated ions ( $< 5$  kDa), maximum concentration in colloid fraction is 5-20 % and almost exclusively in fraction 5 kDa – 100 kDa. Gradual decrease of concentration in all fractions at low ionic strength (1,2 mmol/l) was observed in case of elements such as As, Co, Cr, Si, Sb and U. Gradual decrease of concentration in several samples was observed for Cd, Fe, Pb, Mn and Zn. Dominant binding to colloids and particles in surface waters was observed for Fe and Pb, where these fractions accounted for over 90 %. The main factor influencing colloid concentration is ionic strength and the colloid concentration generally decrease with increasing ionic strength.

## Obsah

<b>1. Úvod a cíl práce</b> .....	1
<b>2. Koloidní částice</b> .....	2
2.1. Definice a vlastnosti koloidních částic .....	2
2.1.1. Definice koloidních soustav .....	2
2.1.2. Rozměr a tvar koloidů .....	3
2.1.3. Agregace a rozpad koloidů.....	5
2.2. Vazba stopových prvků na koloidy .....	8
2.2.1. Způsoby adsorpce stopových prvků na koloidy.....	8
2.2.2. Iontová adsorpce .....	9
<b>3. Koloidy v přírodních vodách</b> .....	14
3.1. Základní dělení koloidů v přírodních vodách .....	15
3.2. Zdroje koloidů v přírodních vodách.....	15
3.3. Organické a anorganické koloidy a jejich kombinace.....	16
3.4. Koloidy v povrchových vodách .....	20
3.5. Koloidy v podzemních vodách.....	21
3.6. Dosavadní výzkum kontaminantů vázaných na koloidy.....	22
<b>4. Metodika práce</b> .....	23
4.1. Popis lokality.....	23
4.2. Odběr vzorků na lokalitě a jejich zpracování.....	25
4.3. Filtrace.....	29
4.4. Ultrafiltrace .....	30
4.5. Analytické přístroje a měření .....	32
4.6. Vyhodnocení dat .....	32
<b>5. Výsledky</b> .....	33
5.1. Základní charakteristika zkoumaných vod.....	33
5.2. Formy výskytu hlavních prvků a iontů ve zkoumaných vodách.....	36
5.3. Stopové prvky .....	41
5.3.1. Stopové prvky vyskytující se pouze v nízkých koncentracích.....	43
5.3.2. Železo .....	44
5.3.3. Olovo.....	46
5.3.4. Hlavní a stopové prvky v pevné fázi zachycené na použitých filtrech .....	49
<b>6. Diskuze výsledků</b> .....	49
6.1. Rozdělení prvků podle zastoupení v koloidech.....	49
6.2. Vazba stopových prvků na koloidy .....	50
6.3. Vliv iontové síly na koloidy .....	51
6.4. Rozdíly při různém způsobu odběru vzorků .....	53
<b>7. Závěr</b> .....	53
<b>8. Použitá literatura</b> .....	55
<b>9. Přílohy</b> .....	58

## 1. ÚVOD A CÍL PRÁCE

Koloidní částice mohou být přítomné ve všech přírodních prostředích (v půdě, vodě, atmosféře, horninovém prostředí). Díky své relativně malé velikosti a dalším specifickým vlastnostem mohou významně ovlivnit distribuci a transport určitých komponent v těchto prostředích, zejména v přírodních vodách. Zdrojem koloidních částic ve vodách mohou být kromě přírodních procesů také antropogenní procesy, např. důlní činnost nebo nakládání s odpady (Wigginton, Haus a Hochella 2007). Pro studium koloidních částic a jejich vlastností byla v posledních přibližně dvaceti letech vyvinuta řada nových metod, které využívají různé techniky filtrace, ultrafiltrace, elektronové mikroskopie a jiné (Wilkinson a Lead 2007).

Přestože jsou koloidy přítomny v podstatě ve všech vodách, jejich význam závisí na potřebách jednotlivých vědních oborů. Zatímco některé obory přikládají koloidům značný význam, jiné obory mohou jejich přítomnost zcela zanedbat a vystačí si pouze s přibližným dělením na částice a rozpuštěné látky. Například ve vodním inženýrství se používají pro oddělení částic a rozpuštěných látek filtry o velikosti pórů 5-10  $\mu\text{m}$ , v hydrochemii je většinou nutno z vody před analýzou oddělit i řádově menší částice, proto se zde nejčastěji používají filtry o velikosti pórů 0,45 nebo 0,2  $\mu\text{m}$  (Wilkinson a Lead 2007).

Cíle této práce lze shrnout do několika následujících bodů.

(i) Popsat, jaké je zastoupení jednotlivých chemických prvků ve formě koloidů v povrchových a podzemních vodách z důlní a hutní oblasti Příbramska. A také posoudit zda je zvolená metodika filtrace/ultrafiltrace a následná analýza roztoků pro tento účel vhodná.

(ii) Pokusit se určit, kterými hlavními prvky jsou koloidy tvořeny a v jaké míře jsou schopny vázat kontaminanty a další stopové prvky.

(iii) Určit, které fyzikálně chemické vlastnosti vody nejvíce ovlivňují výskyt a vlastnosti koloidů ve zkoumaných vodách.

(iv) Stanovit, k jak velkému zkreslení výsledků analýzy vody dojde v důsledku přítomnosti koloidů při použití filtrů o různých velikostech pórů pokud chceme stanovit ve vodě pouze zcela rozpuštěné látky, zejména disociované ionty.

Náplň práce lze rozdělit na dvě části. První část zahrnovala terénní odběr, laboratorní zpracování a následnou analýzu deseti vzorků vod z důlní a hutní oblasti Příbramska. Zpracování vzorků vod poté zahrnovalo postupnou filtraci vzorků pomocí metod frontální kaskádové filtrace a ultrafiltrace s tangenciálním tokem se zavedením nového přístroje za tímto účelem a následně také přípravu vzorků pro analýzu a měření fyzikálně chemických parametrů a alkality. Ve druhé části probíhalo vyhodnocení získaných dat a jejich interpretace s pomocí dostupné literatury.

## 2. KOLOIDNÍ ČÁSTICE

### 2.1. Definice a vlastnosti koloidních částic

#### 2.1.1. Definice koloidních soustav a dalších pojmů

Koloidní soustavy (koloidy) se z fyzikálně chemického hlediska chovají jako disperzní soustavy tvořené disperzním prostředím (kontinuum, médium) a disperzním podílem (diskontinuum, částice). Tyto soustavy se mohou tvořit ve všech skupenstvích. Příkladem přírodních koloidů může být disperze pevné, kapalně nebo plynné fáze ve vodě nebo ve vzduchu (Wilkinson a Lead 2007). V této práci bude disperzním prostředím vždy voda a uvažovaným disperzním podílem vždy pevná fáze, proto je vhodné zde uvést tři základní typy disperzních soustav, které tyto podmínky splňují. Podle Pittera (2009) to jsou:

- **hrubě disperzní** (suspenze) s velikostí částic větší než 500-1000 nm
- **koloidně disperzní** (koloidy) s velikostí částic od jednotek nm do 500-1000 nm
- **analyticky disperzní** (pravé roztoky) s velikostí částic menší než 1-5 nm, tyto roztoky obsahují jen zcela rozpuštěné látky, zejména jednoduché ionty a molekuly (v angličtině nazývané “truly dissolved matter”).

V rámci koloidní frakce se někdy nejmenší koloidy o velikosti  $< 100$  nm označují jako nanočástice. Přejít mezi těmito soustavami je plynulý a hranice mezi nimi jsou spíše orientační. Přírodní vody mohou běžně obsahovat částice, koloidy i rozpuštěné látky zároveň, v takovém případě všechny soustavy koexistují v tomtéž roztoku.

Termíny “koloidní soustava“ a “koloid“ jsou původně synonyma, přesto se termín “koloid“ pro zjednodušení často používá jen pro označení disperzního podílu (samotných koloidních částic). Zde je třeba si uvědomit, že vlastnosti a chování koloidních částic často nelze oddělit od fyzikálně chemických vlastností jejich disperzního prostředí. To znamená, že některé látky se mohou chovat jako koloidy v jednom vodním roztoku a jako částice v jiném vodním roztoku v závislosti na různých fyzikálně chemických vlastnostech těchto roztoků (Wilkinson a Lead 2007; Gustafsson a Gschwend 1997). Vody zkoumané v této práci představují z fyzikálně chemického hlediska relativně stejné disperzní prostředí, proto bude termín “koloid“ pro zjednodušení používán pouze ve významu koloidní částice. Termín “hrubě disperzní částice“ či jen “částice“ bude používán pro částice  $> 0,8 \mu\text{m}$ , tato hranice byla stanovena na základě velikosti pórů filtru použitého pro první stupeň filtrace odebraných vzorků vod. Termínem “rozpuštěné látky“ budou nazývány látky o rozměrech  $< 5$  kDa (neboli  $< 3-5$  nm), tato hranice byla stanovena opět na základě velikosti pórů ultrafiltrační membrány.

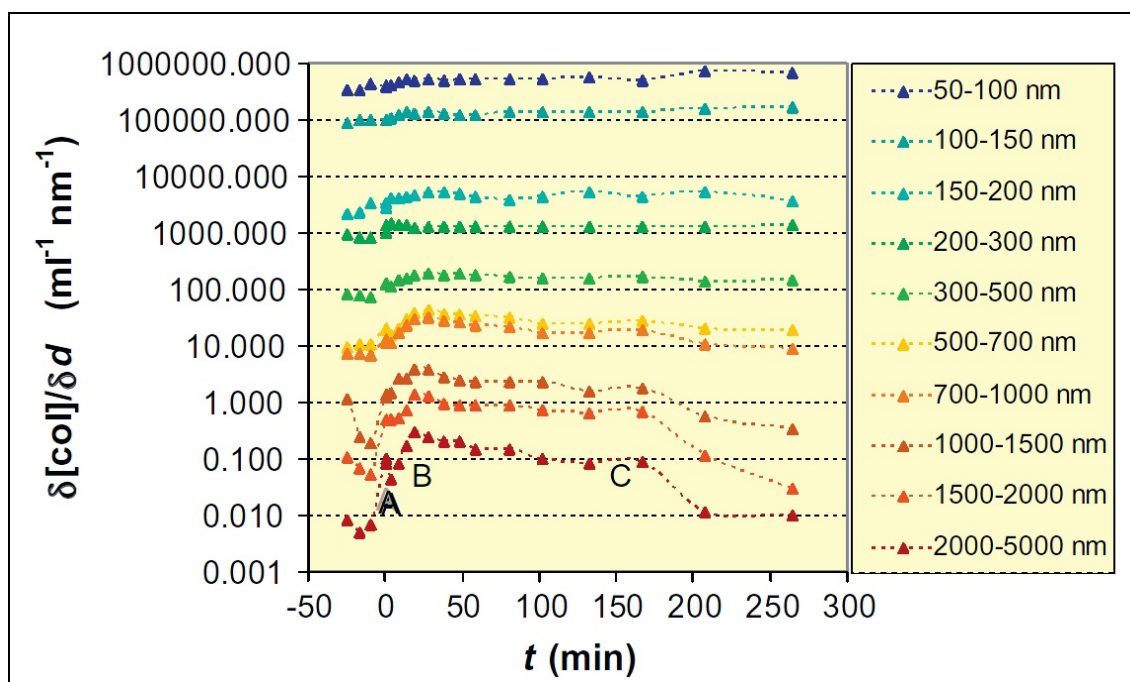


Podle výše zmíněného rozdělení disperzních soustav již lze koloidní soustavy přibližně definovat, ještě o něco přesnější definice je definice podle IUPAC (Mezinárodní unie pro čistou a užitou chemii, 2001). Podle ní jsou koloidní soustavy takové disperzní soustavy, ve kterých mají molekuly nebo polymolekulární částice dispergované v prostředí alespoň v jednom směru rozměr přibližně od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$ . Tato definice je stále velmi obecná, je založena pouze na rozměrech koloidů a nevypovídá nic o jejich dalších vlastnostech. Podle zkoumaných vlastností koloidních soustav se jejich definice v různých oborech dále upravuje buď definováním nových vlastností nebo posunutím hranice rozměru koloidů (Wilkinson a Lead 2007). Příkladem může být posouvání horní hranice koloidů v závislosti na rychlosti proudění vody. Rozměr 1  $\mu\text{m}$  se často označuje jako hranice, od které větší částice ve vodě sedimentují, tato hranice je však výrazně závislá na kinetické energii systému. Při rychlejším proudění, jako je například v krasu, se hranice, při které částice sedimentují, pohybuje okolo 5  $\mu\text{m}$ , zatímco v jezerech nebo podzemních vodách, kde je proudění pomalejší, je tato hranice přibližně 1 až 2  $\mu\text{m}$  (Atteia 1998).

### **2.1.2. Rozměr a tvar koloidů**

Koloidy jsou primárně definovány na základě rozměrů, protože se od nich odvíjí některé specifické vlastnosti, kterými se výrazně odlišují od hrubě disperzních částic nebo rozpuštěných látek. Již zmíněná horní hranice koloidů se odvíjí od jejich schopnosti sedimentovat. Vzhledem ke svému relativně malému rozměru jsou koloidy ve vodním prostředí oproti částicím ovlivňovány spíše tzv. Brownovým pohybem než gravitační silou a jsou schopny se ve vodním sloupci udržet ve vznosu po velmi dlouhou dobu i ve stojaté vodě. Podle schopnosti udržet se ve vodě ve vznosu nebo sedimentovat rozdělují např. Gustafsson a Gschwend (1997) částice na koloidy a gravitoidy. Koloidy mají v tomto případě schopnost udržet se ve vznosu po dobu několika hodin až dní, zatímco gravitoidy sedimentují mnohem rychleji. Toto rozdělení bylo učiněno modelově na základě velikosti a množství částic ve vodním prostředí a vztaženo k přírodním vodám s různým režimem proudění. Schopnost setrvání koloidů ve vodním sloupci v závislosti na jejich rozměru a změně režimu proudění popisuje experiment provedený ve výzkumném středisku Grimsel Test Site ve Švýcarsku uvedený na Obr. 1. V tomto experimentu byla po několik hodin sledována koncentrace koloidů v různých frakcích v podzemní vodě při několikanásobném náhlém zvýšení a opětovném snížení rychlosti proudění (Degueldre a Benedicto 2012). Z Obr. 1. je také vidět

jak s klesajícím rozměrem počet koloidních částic logaritmicky stoupá, toto pravidlo obecně platí pro většinu přírodních koloidních soustav (Wilkinson a Lead 2007).



Obr. 1. Normalizovaná koncentrace koloidů v čase. V čase  $t = 0$  došlo k 40-tinásobnému náhlému zvýšení průtoku po dobu 10 s, poté byl průtok opět náhle snížen na dvojnásobek původní hodnoty, A – koncentrace koloidů před zvýšením průtoku, B – dosažení nejvyšší koncentrace koloidů (tzv. “erozní peak“), C – výraznější klesání koncentrace koloidů, konec “erozního peaku“ (Degueldre a Benedicto 2012).

Jako dolní hranice koloidů je nejčastěji označován rozměr, při kterém má koloid dostatečnou velikost a strukturu pro vytvoření vlastního elektrostatického pole, kterým se odlišuje od okolního prostředí. Jinými slovy dojde mezi koloidem a okolním prostředím k vytvoření elektrické difuzní dvojvrstvy. Tyto podmínky splňují chemické entity větší než přibližně 1 nm. Nejmenší koloidy o velikosti přibližně do desítek nanometrů se často místo v jednotkách délky popisují v hmotnostních jednotkách – Da nebo kDa (dalton nebo kilodalton). Jeden Da je totéž co atomová hmotnostní jednotka –  $u$ , má tedy hmotnost  $1,66 \times 10^{-27}$  kg, která odpovídá jedné dvanáctině izotopu uhlíku  $^{12}\text{C}$ . Vzhledem k tomu, že nm je jednotka délky a Da je jednotka hmotnosti, nelze mezi těmito jednotkami dělat přesné převody. Alespoň přibližně platí, že 1 kDa  $\sim$  0,5-1 nm a 100 kDa  $\sim$  10-20 nm (Gustafsson a Gschwend 1997).

Určení přesného rozměru koloidů může proto být někdy velmi problematické, podle výše zmíněné definice IUPAC má koloid alespoň v jednom směru rozměr od 1 nm do 1  $\mu\text{m}$ . Vlastnosti a chování koloidů závisí v řadě případů více na jejich tvaru než na rozměru.

Pravidelné kulové tvary s nízkou pórovitostí mívají např. zrna křemene a to i při menším rozměru kolem 20 nm (Kobayashi a kol. 2005). Nepravidelný tvar a velká pórovitost jsou charakteristické pro koloidy jílových minerálů, které mohou tvořit např. jehlicovité nebo deskovité tvary mající v jednom směru mnohonásobně větší velikost než v jiném směru. Koloidy s nepravidelným tvarem a velkou pórovitostí jsou obecně mnohem náchylnější ke koagulaci nebo záchytu menších koloidů či iontů než koloidy pravidelných kulových tvarů s téměř nulovou pórovitostí jako např. zrna křemene, živce a kalcitu (Atteia a Kozel 1997).

### 2.1.3. Agregace a rozpad koloidů

Při procesu agregace dochází ke shlukování (srážení) menších koloidů do koloidů větších rozměrů. Pokud agregace pokračuje až do vytvoření větších, hrubě disperzních částic, hovoříme o procesu koagulace. Opačný proces, kdy se sraženina rozpadá na koloidní částice, se nazývá peptizace (Pitter 2009).

Míra agregace se často používá pro vyjádření stability koloidní soustavy. Pokud je soustava v rovnováze, koloidy si zachovávají konstantní počet a rozměr a k agregaci nedochází, pokud soustava v rovnováze není, dochází k agregaci nebo rozpadu koloidů až do opětovného dosažení rovnovážného stavu.

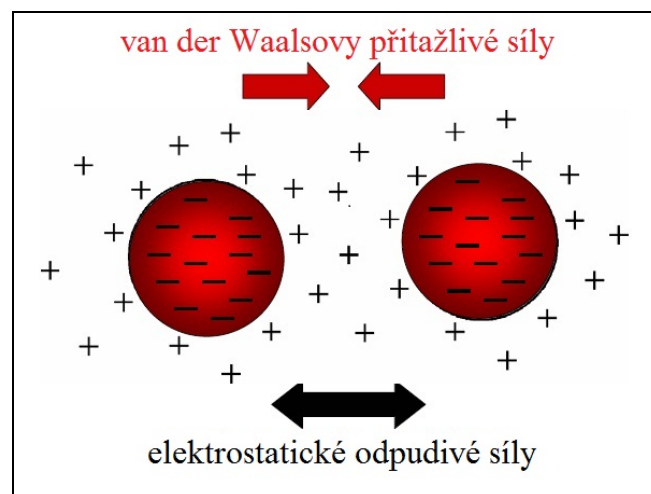
Schopnost agregace koloidů závisí na frekvenci jejich srážení a na míře úspěšnosti těchto srážek pro vytvoření větších koloidních částic. Úspěšnost srážek závisí hlavně na iontové síle, složení vody a adsorbci na povrch koloidů (Atteia 1998; Buffle et al. 1998; Wilkinson a Lead 2007). Stabilita soustavy se většinou popisuje srážkovým faktorem  $\alpha$ , který se stanovuje experimentálně a je definován podle rovnice (1) jako poměr počtu srážek vedoucích k trvalé agregaci ( $N_a$ ) ku celkovému počtu srážek ( $N_c$ ).

$$\alpha = N_a / N_c \quad (1)$$

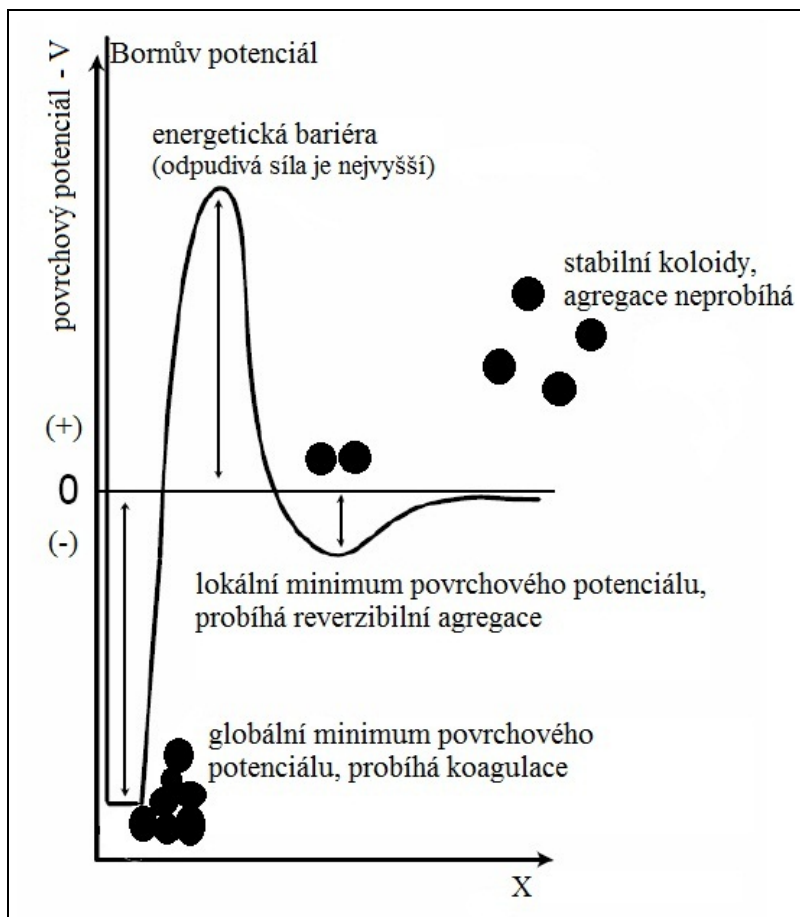
Pokud je soustava dokonale stabilní, žádná srážka nevede k agregaci a faktor  $\alpha = 0$ , pokud je soustava dokonale nestabilní, všechny srážky vedou k agregaci a faktor  $\alpha = 1$ . V některých případech se stabilita soustavy vyjadřuje jako míra stability –  $W$ , která je převrácenou hodnotou  $\alpha$ , čili  $W = \alpha^{-1}$  (Wilkinson a Lead 2007).

Základní mechanismy vzájemného působení koloidů popisuje DLVO teorie stability heterogenních koloidně disperzních soustav s vodním disperzním prostředím, pojmenovaná podle jejích autorů Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (Wilkinson a Lead 2007). Tato

teorie popisuje vzájemné působení přitažlivých van der Waalsových sil a odpuzivých elektrostatických sil mezi povrchy koloidů. Působení těchto sil ilustruje Obr. 2. V závislosti na vzdálenosti koloidů klesá nebo roste jejich povrchový potenciál (Gibbsova energie). Modelově je tato závislost popsána na Obr. 3. Při určitém přiblížení začnou převažovat odpuzivé síly, které vytvoří energetickou bariéru a brání tak agregaci koloidů (povrchový potenciál roste). Se zvyšující se iontovou silou roztoku je povrchový náboj kompenzován tenčí difuzní dvojvrstvou, protože koncentrace iontů blízko povrchu se zvyšuje. Následkem toho se zmenšuje velikost odpuzivých sil a snižuje se energetická bariéra, to umožní koloidům více se přiblížit a překonat energetickou bariéru. Po jejím překonání dojde k výraznému poklesu povrchového potenciálu, převáží přitažlivé síly a dojde ke koagulaci. Při dalším přiblížení až na vzdálenost menší než několik nanometrů se začnou výrazně uplatňovat opět odpuzivé síly (tzv. Bornův potenciál), které mají pravděpodobně důležitý význam při zpětném uvolnění koloidů. V některých případech (hlavně při vyšší iontové síle) může dojít k menšímu poklesu povrchového potenciálu ještě před energetickou bariérou, v takové situaci dochází ke slabší agregaci (Ryan a Elimelech 1996).

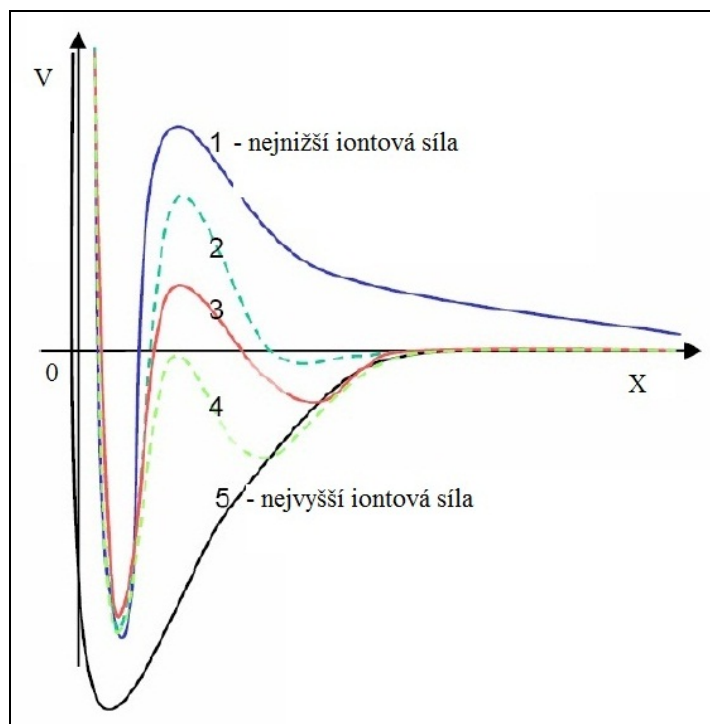


Obr. 2. Působení přitažlivých van der Waalsových a odpuzivých elektrostatických sil na koloidy se záporným povrchovým nábojem. Povrchový náboj koloidů je kompenzován opačně nabitými ionty okolního roztoku a společně tak tvoří elektrickou dvojvrstvu (<http://www.philadelphia.edu.jo/>).



Obr. 3. Velikost povrchového potenciálu a chování koloidů v závislosti na vzdálenosti koloidů od sebe. Na horizontální ose je vzdálenost koloidů – X, na vertikální ose je hodnota povrchového potenciálu – V. Kladné hodnoty (+) značí převahu odpudivých sil, záporné hodnoty (-) značí převahu přitažlivých sil. Upraveno podle <http://nptel.iitm.ac.in/courses/>.

Na iontové síle nebo celkovém chemismu roztoku jsou závislé pouze elektrostatické síly, nikoliv van der Waalsovy síly. To ukazuje jak důležitý vliv má iontová síla na stabilitu koloidů. Závislost hodnoty povrchového potenciálu na vzdálenosti koloidů při různé velikosti iontové síly ukazuje Obr. 4. Při nízké iontové síle jsou koloidy stabilní a nedochází u nich ani ke slabší agregaci. Naopak při vysoké iontové síle velká většina koloidů koaguluje a v roztoku je pak v poměru ke koloidům větší zastoupení zcela rozpuštěných látek a větších částic. Mezi výsledky experimentů a teorií při stanovení srážecího faktoru  $\alpha$  je značná neshoda, hlavně kvůli distribuci velikosti koloidů, heterogenitou jejich povrchového náboje, velikostí a geometrií pórů a drsností povrchu. To zamezuje aplikaci DLVO teorie pro spolehlivou předpověď chování přírodních vod, jak uvádí Wilkinson a Lead (2007).



Obr. 4. Závislost povrchového potenciálu – V na vzdálenosti koloidů – X při různé velikosti iontové síly (křivky 1-5). S rostoucí iontovou silou (ve směru od 1 do 5) se snižuje energetická bariéra a zvyšuje se rychlost koagulace koloidů. Upraveno podle <http://nptel.iitm.ac.in/courses/>.

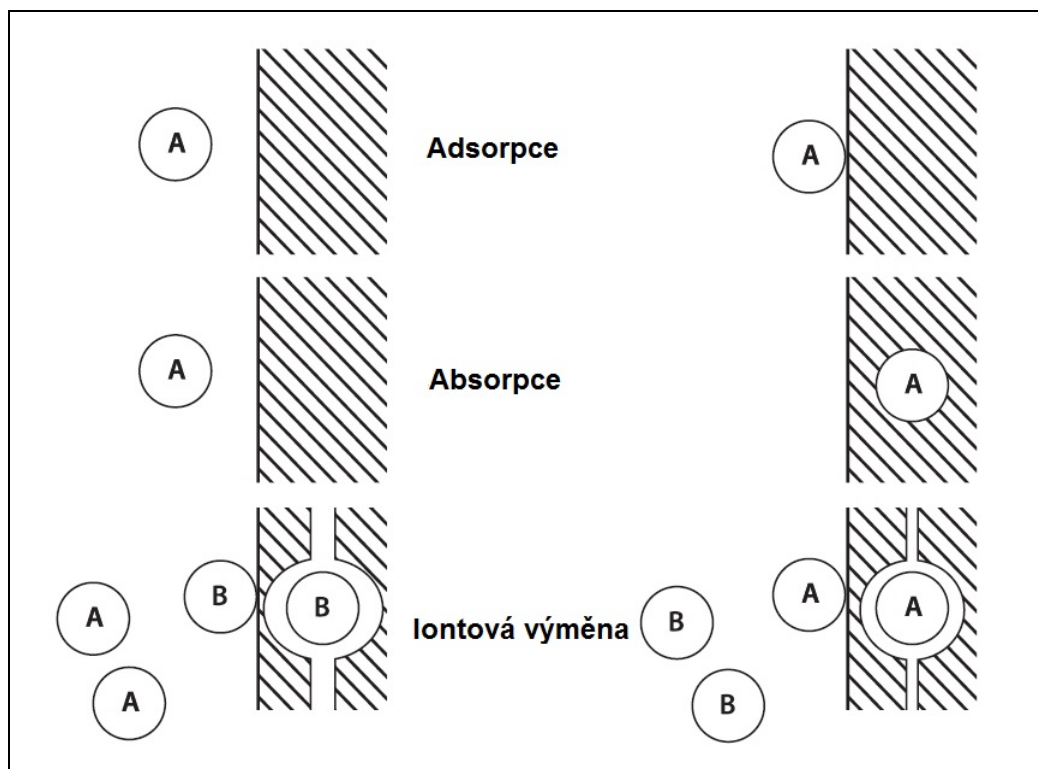
## 2.2. Vazba stopových prvků na koloidy

### 2.2.1. Způsoby adsorpce stopových prvků na koloidy

Adsorpce chemických látek na povrch pevné fáze je velmi důležitý proces, který může významně ovlivňovat koncentrace a mobilitu těchto látek ve vodě. Zvláště důležitý je tento proces v podzemních vodách, kde porézní horninové prostředí představuje obrovský povrch využitelný k adsorpci. Při kontaminaci podzemních vod může dojít k absorpci významné části kontaminantů na horninové prostředí, následkem toho dochází k poklesu koncentrace těchto kontaminantů ve vodě a k výraznému omezení (v některých případech i úplnému zastavení) jejich šíření (Šráček, Datel a Mls 2000). Adsorpce se také významně uplatňuje při úpravě a čištění vody. Řada kationtů a aniontů se při čiření vody odstraňuje adsorpcí na hydratovaných oxidech železa a hliníku a jiných látkách (Pitter 2009). Velikost reakčního povrchu hraje při adsorpci důležitou roli, čím větší povrch je, tím větší množství adsorbátu (adsorbující se látky) se na něj může navázat. Proto se adsorpce projevuje na koloidech výrazně více než na větších částicích.

Adsorpce z roztoku může být buď molekulová, při které se adsorbuje celá molekula, nebo iontová, při které se podle náboje pevné fáze adsorbují kationty nebo anionty. U

molekulové adsorpce je možné rozlišit adsorbenty (látky, na kterých adsorbce probíhá) podle polariry na polární adsorbenty (hydratované oxidy, hlinitokřemičitany) a nepolární adsorbenty, jako je např. aktivní uhlí (Pitter 2009). Při adsorpci nedochází pouze k jednosměrnému připoutání iontů z roztoku na pevnou fázi, ale velmi častá je i iontová výměna (výměnná adsorpce). Při tomto procesu dochází k výměně iontů v roztoku s ionty v krystalové mřížce pevné fáze nebo k výměně iontů v rámci vnější a vnitřní části elektrické dvojvrstvy. Pokud se iont nebo molekula nenavážou jen na povrch, ale navážou se celým svým objemem do struktury pevné fáze, hovoříme o absorpci (Pitter 2009; Appelo a Postma 2005). Tyto základní sorpční mechanismy ilustruje Obr. 5. V přírodních vodách má největší význam iontová adsorpce či výměna, proto o ní bude pojednáno podrobněji.

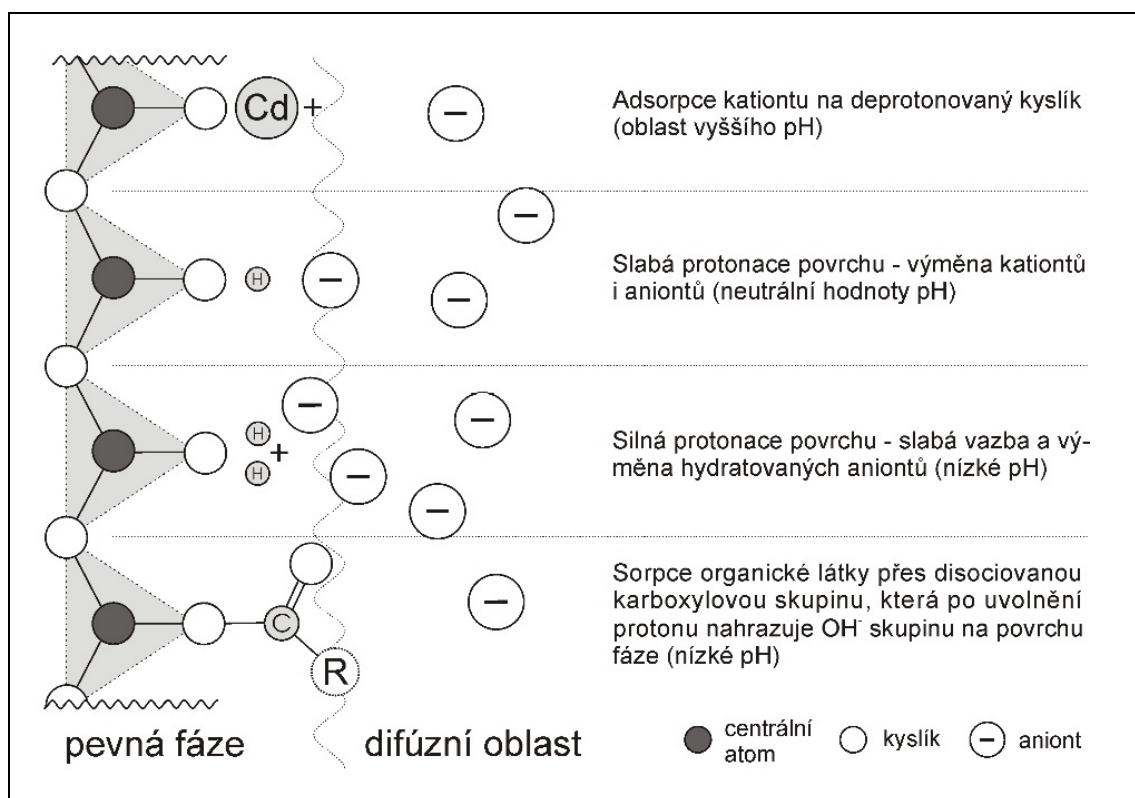


Obr. 5. Základní sorpční mechanismy (Appelo a Postma 2005).

### 2.2.2. Iontová adsorpce

Iontová adsorpce se zakládá na teorii elektrické dvojvrstvy (Obr. 6.) rozdělené na vnitřní a vnější část. Náboj vnitřní části, kterou tvoří povrch pevné fáze, je kompenzován adsorpcí opačně nabitých iontů, které tvoří vnější (difúzní) část dvojvrstvy. Detailní uspořádání dvojvrstvy se podle různých modelů liší. Nejužívanější je dnes Stern-Grahamův model, který dělí vnější vrstvu na další dvě části. Jedna část vnější vrstvy se nachází v těsné

blízkosti pevné fáze, v této části se adsorbát nepohybuje a kineticky náleží k pevné fázi. Druhá část vnější dvojvrstvy je vrstvou difúzní a nachází se ve větší vzdálenosti od pevné fáze. Vzhledem k rozdělení na celkově tři vrstvy se tento model někdy nazývá modelem elektrické trojvrstvy (Pitter 2009; Appelo a Postma 2005).



Obr. 6. Model elektrické dvojvrstvy s příklady adsorpčních mechanismů v závislosti na pH (Matura 2010).

Princip iontové adsorpce lze ukázat na příkladu rostoucího krystalu goethitu, kde je základní strukturální jednotkou oktaedr, ve kterém je šest kyslíků vázáno na centrální iont  $\text{Fe}^{3+}$ . Náboj kyslíků a hydroxidových skupin na povrchu krystalu závisí na jejich pozici a koordinaci, které určují počet vazeb na centrální atom. Kyslíky s jednoduchou vazbou na centrální atom mají největší potenciál přijmout protony nebo ionty kovů pro kompenzaci náboje. U hlinitokřemičitanů slouží místo kyslíků k vytvoření vazby zejména hydroxidové skupiny (Appelo a Postma 2005). Náboj povrchu pevné fáze může vzniknout také v důsledku poruch a substitucí atomů v krystalové mřížce. Například pro jílové minerály je typické nahrazování atomů s vyšším mocenstvím za atomy s nižším mocenstvím (např. výměna  $\text{Si}^{\text{IV}}$  za  $\text{Al}^{\text{III}}$  a  $\text{Fe}^{\text{III}}$  nebo výměna  $\text{Al}^{\text{III}}$  za  $\text{Mg}^{\text{II}}$  atd.). Tím získávají jílové minerály permanentní záporný povrchový náboj.



Hodnotu celkové hustoty náboje povrchu pevné fáze ( $\sigma$ ) ovlivňuje více složek. Podle rovnice (2) je  $\sigma$  dána součtem náboje tvořeného poruchami v krystalové mřížce a náboje adsorbovaných iontů.

$$\sigma = \sigma_O + \sigma_I = \sigma_O + \sigma_H + \sigma_K + \sigma_A \quad (2)$$

$\sigma$ .....celkový náboj povrchu pevné fáze

$\sigma_O$ .....povrchový náboj způsobený poruchami v krystalové mřížce a výměnou iontů

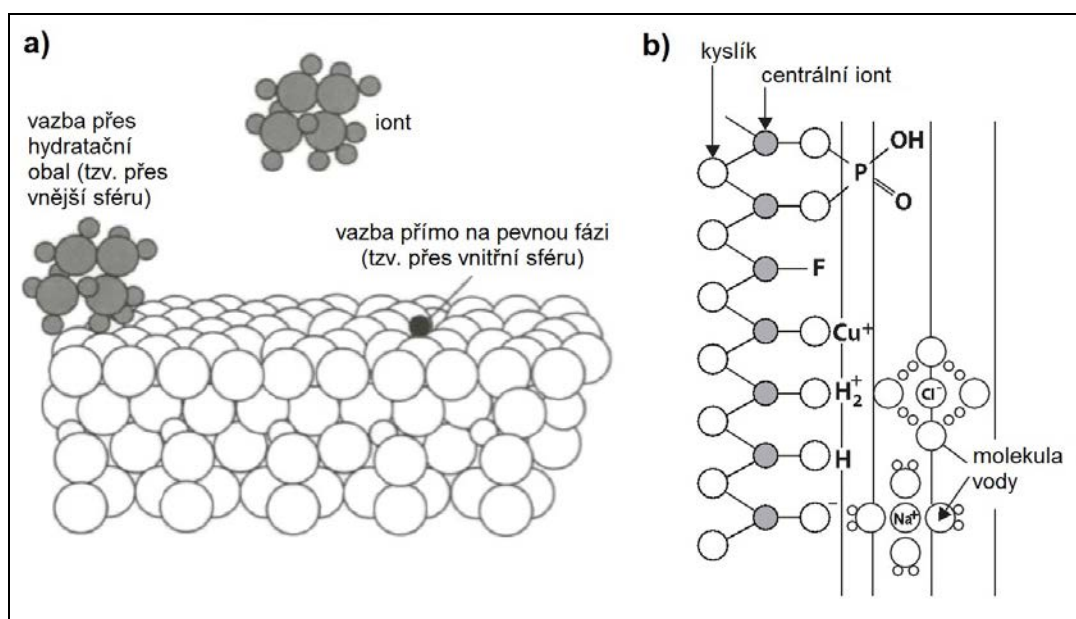
$\sigma_I$ .....celkový náboj adsorbovaných iontů

$\sigma_H$ .....součet náboje protonů

$\sigma_K$ .....součet náboje kationtů

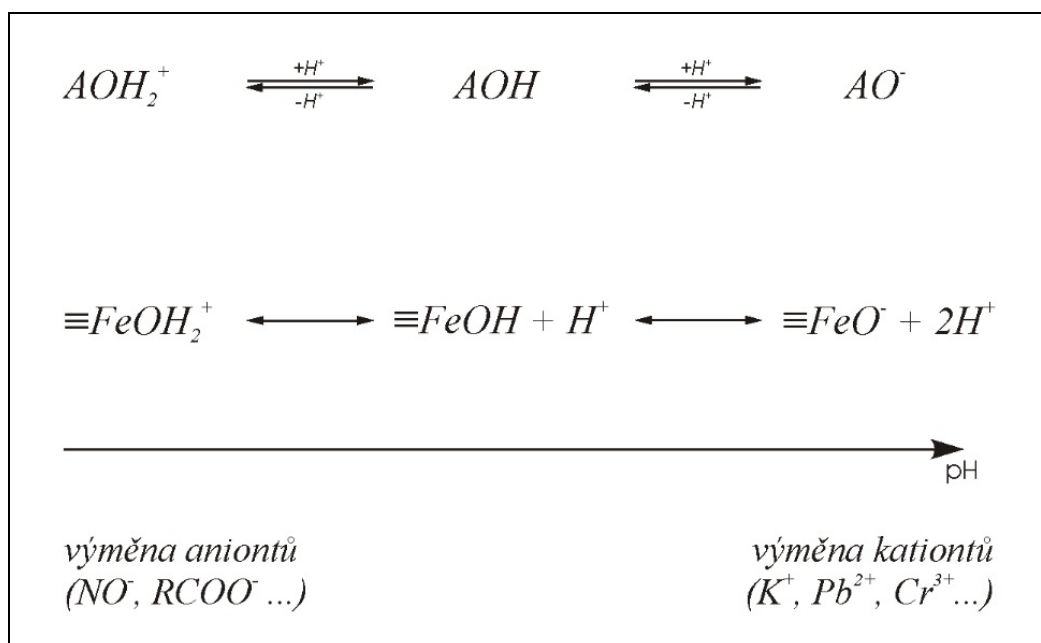
$\sigma_A$ .....součet náboje aniontů

Schopnost adsorpce jednotlivých iontů se velmi liší. Záleží hlavně na velikosti náboje iontu, velikosti jeho hydratačního poloměru, chemické podobnosti s ionty krystalové mřížky pevné fáze a také na jeho koncentraci v roztoku. Konzervativní ionty jako  $\text{Na}^+$  a  $\text{Cl}^-$  většinou adsorpci téměř nepodléhají, protože mají velký hydratační poloměr a k povrchu pevné fáze se přibližují pouze okrajem svého hydratačního obalu (Obr. 7). Naproti tomu  $\text{H}^+$ , kovy a většina oxyaniontů se adsorbuje účinněji přímo na povrch pevné fáze. Z toho vyplývá, že hodnota pH roztoku může významně ovlivnit, zda bude docházet spíše k adsorpci kationtů nebo aniontů (Appelo a Postma 2005).



Obr. 7. Vazba iontů na povrch pevné fáze přímo nebo přes hydratační obal (a) a tvorba tzv. komplexů ve vnitřní nebo vnější sféře (b) (Appelo a Postma 2005).

Jak ukazuje Obr. 8., v oblasti nízkého pH roztoku převažuje na povrchu pevné fáze kladný náboj a dochází k adsorpci aniontů na povrch pevné fáze a uvolnění  $\text{OH}^-$  do roztoku. Naopak v oblasti vysokého pH roztoku převažuje na povrchu pevné fáze záporný náboj a dochází na něm k adsorpci kationtů a uvolnění  $\text{H}^+$  do roztoku. Většina přírodních koloidů (organických i anorganických) má v oblasti kolem neutrálního pH záporný náboj (Wilkinson, Lead 2007).

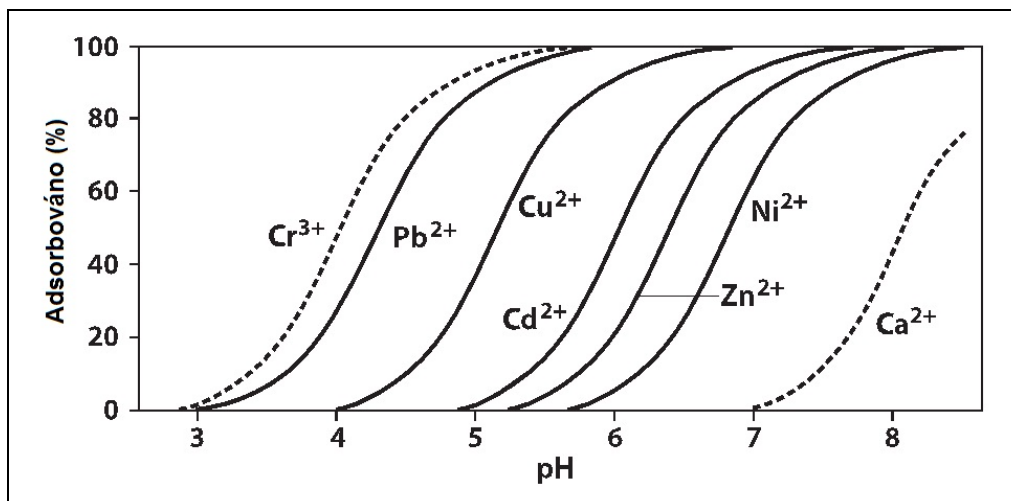


Obr. 8. Výměna iontů na povrchu pevné fáze v závislosti na pH, na pozici A může být Si, Al, Fe, Mn a jiné prvky (Matura 2010).

Pokud je celková hodnota povrchového náboje nulová ( $\sigma = 0$ ), hovoříme o tzv. izoelektrickém bodu (IEP – isoelectric point). V případě, že  $\sigma = 0$  a zároveň se na kompenzaci povrchového náboje podílejí pouze ionty  $\text{H}^+$  a  $\text{OH}^-$ , nazývá se hodnota pH, při které tato situace nastane, jako pH nulového bodu náboje, zkráceně  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (ZPC – zero point of charge). Hodnota  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  je pro každou pevnou fázi jiná, v Tab. 1. jsou uvedeny hodnoty pro vybrané čisté minerální fáze. U adsorbentů s nízkou hodnotou  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (křemen, jílové minerály, oxidy manganu) převažuje při neutrálním pH záporný povrchový náboj a bude na nich tedy docházet spíše k adsorpci kationtů. Adsorbenty s vysokou hodnotou  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$  (oxidy a hydroxidy železa, kalcit) se budou chovat opačně, při neutrálním pH budou mít převážně kladně nabitý povrch a budou adsorbovat spíše anionty (Pitter 2009). Adsorpce vybraných kovů v závislosti na pH je zobrazena na Obr. 9.

Tab.1. Hodnoty  $pH_{ZPC}$ , specifického povrchu a CEC vybraných fází, převzato z Pittera (2009) a Appelo a Postma (2005).

Název	Vzorec	$pH_{ZPC}$	specifický povrch ( $m^2/g$ )	CEC (meq/kg)
Křemen	$SiO_2$	2,9	300 - 800	100 - 350
Živce	$(Na,K)AlSi_3O_8$	2,0 - 2,4	-	-
Korund	$Al_2O_3$	8,5 - 9,1	-	-
Gibbsit	$Al(OH)_3$	5	-	-
Rutil	$TiO_2$	5,8	-	-
Goethit	$\alpha - FeOOH$	9,3	< 320	1000
Pyrolusit	$MnO_2$	2,2	-	100 - 740
Kalcit	$CaCO_3$	9,5	0,5 - 3,5	-
Kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	4,6	10 až 50	30 - 150
Montmorillonit	-	< 2,5	50 - 150	800 - 1200
Huminové látky	-	-	1000	1700 - 5900



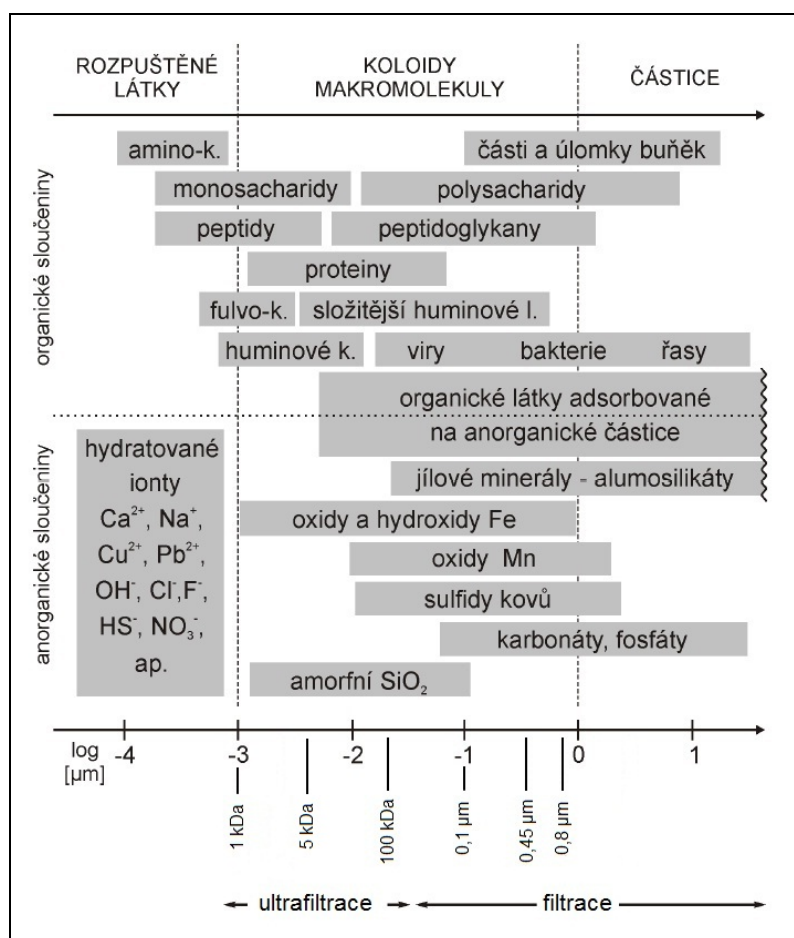
Obr. 9. Adsorpce vybraných kationtů kovů na povrch ferrihydritu ( $Fe(OH)_3$ ) v závislosti na pH (Appelo a Postma 2005).

Důležitou vlastností adsorbentů je velikost jejich specifického povrchu udávaná v  $m^2/g$  suchého adsorbentu. Čím větší je specifický povrch adsorbentu, tím vyšší je jeho adsorpční kapacita, ta se udává buď v  $mmol H^+/g$  nebo jako kationtová výměnná kapacita – CEC (cation exchange capacity) v  $meq/kg$  či v  $meq/100 g$  (Pitter 2009; Appelo a Postma 2005). Podle závislosti adsorpční kapacity na pH se dělí adsorbenty na dva základní typy. U prvního typu je adsorpční kapacita relativně konstantní a téměř nezávisí na pH, u druhého typu dochází ke změně adsorpční kapacity v závislosti na změně pH. Příkladem prvního typu jsou jílové minerály, druhý typ reprezentují např. oxidy a hydroxidy železa a manganu (Šrámek, Dátl a Mls, 2000). Na adsorpci má vliv také hodnota Eh (oxidačně-redukční potenciál) roztoku.

Hydratované oxidy  $\text{Fe}^{\text{III}}$  a  $\text{Mn}^{\text{III-IV}}$  mají podstatně vyšší adsorpční kapacitu než hydratované oxidy  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Mn}^{\text{II}}$  (Pitter 2009).

### 3. KOLOIDY V PŘÍRODNÍCH VODÁCH

V přírodních vodách se mohou vyskytovat nejrůznější druhy koloidů. Mohou být tvořeny jak anorganickým materiálem jako jsou minerály, tak organickým materiálem jako různé mikroorganismy, biomakromolekuly, huminové a fulvové kyseliny a další látky (Wigginton, Haus a Hochella 2007). V přírodě tvoří koloidy často heterogenní agregáty organických a anorganických látek. Byla zaznamenána řada případů, kdy byly koloidy tvořeny z velké části anorganickým materiálem, ale většina jejich povrchu byla pokryta organickou hmotou, která značně ovlivňovala celkové vlastnosti a stabilitu koloidu (Degueldre a kol. 2000; Wilkinson a Lead 2007). Podrobnější přehled hlavních druhů přírodních koloidů a přibližný rozsah jejich velikosti ilustruje Obr. 10.



Obr. 10. Přehled hlavních přírodních částic, koloidů a rozpuštěných látek. Na logaritmické stupnici délky je uveden přibližný rozsah velikosti koloidů a částic a také velikosti pórů filtrů použitých v této práci (s výjimkou 1 kDa). Upraveno podle Wilkinson a Lead (2007) a Matura (2010).

### 3.1. Základní dělení koloidů v přírodních vodách

Podle afinity koloidů k vodě lze koloidní soustavy rozdělit na dvě větší skupiny, a to na tzv. hydrofilní (koloidní roztoky) a hydrofobní (hydrosoly) disperze.

Hydrofilní koloidní disperze jsou homogenní soustavy, ve kterých mohou být disperzními částicemi makromolekuly (vysokomolekulární koloidní roztoky) nebo různé asociáty zvané micely (micelární či asociativní koloidy). Tyto koloidy vznikají samovolným rozpouštěním a tvoří stabilní agregáty, jsou tedy v termodynamické rovnováze. Ve vodách patří mezi vysokomolekulární koloidy bílkoviny, polysacharidy, huminové látky, organické flokulanty a jiné. Micely vznikají asociací menších molekul. Při nižších koncentracích tvoří pravé roztoky, až při překročení kritické molekulární koncentrace (KMK) se tvoří micely. Ve vodách patří mezi micely tenzidy, přírodní saponiny a některá barviva (Pitter 2009).

Hydrofobní koloidy tvoří heterogenní koloidní soustavy. Nevznikají samovolně, ale jen při umělé dispergaci nebo srážení. Nejsou v termodynamické rovnováze, proto netvoří stabilní agregáty a běžně u nich dochází ke koagulaci nebo za určitých podmínek i k peptizaci, kdy se sraženina rozkládá na koloidní disperzi. Ve vodách patří mezi hydrosoly všechny anorganické koloidy (např. amorfni  $\text{SiO}_2$ , hydratované oxidy kovů a hlinitokřemičitany) a také emulze olejů, tuků a jiné. Termín "hydrofobní" je zde poněkud zavádějící, neboť anorganické koloidy jsou vodou zvlhčené a na jejich povrchu se vytváří silně vázaný hydratační obal, který je tvořen většinou jednou nebo dvěma monomolekulárními vrstvami molekul vody vázanými na jejich povrch (Wilkinson a Lead 2007, Pitter 2009).

### 3.2. Zdroje koloidů v přírodních vodách

Zdroje koloidů v přírodních vodách mohou být různé. Na zemském povrchu nejčastěji dochází ke vzniku koloidu při jeho odtržení z půdního povrchu v důsledku dopadu srážkové vody nebo při zvětrávacích procesech. Koloidy mohou vznikat i jako produkt biologických procesů. Značnou roli může hrát i agregace menších koloidů či peptizace větších koloidů. Další distribuci koloidů ve vodách kontrolují fyzikálně chemické podmínky. Antropogenní činností mohou vznikat koloidy při nakládání s odpady. V posledních letech jsou z tohoto důvodu hodně studovány koloidy ve skládkových výluzích (Buffle et al. 1998).

V podzemních vodách vznikají koloidy v zásadě dvěma způsoby, buď uvolněním částic koloidních rozměrů z okolního horninového prostředí v důsledku změny fyzikálně chemických podmínek nebo srážením přesycených minerálních fází. Chemické složení

koloidních částic v podzemních vodách odráží chemismus okolního horninového prostředí (Ryan a Elimelech 1996).

Nejvýznamnější faktory, které rozhodují o stabilitě koloidů a jejich schopnosti transportovat kontaminanty jsou pH, Eh, iontová síla, tvrdost vody, koncentrace organického uhlíku, rychlost proudění a celková stabilita soustavy (Degueldre et al. 2000).

### **3.3. Organické a anorganické koloidy a jejich kombinace**

Koloidy a částice organických látek jsou značně heterogenní z hlediska rozměru, chemického a izotopického složení. Zpravidla více než 50% organické hmoty ve vodách tvoří huminové látky a fulvokyseliny. Největší podíl v koloidní frakci mají organické látky v oceánech, kde tvoří 30-40 % z celkové organické hmoty ve frakci < 0,22  $\mu\text{m}$ . Organické koloidy se ve vodách převážně vyskytují v jemnější frakci < 10-20 kDa, což bylo potvrzeno studiiemi z tropických oblastí (Eyrolle et al. 1996) i severních ledových oblastí (Pokrovsky a Schott 2002). V těchto studiích bylo také potvrzeno, že v této frakci se organické koloidy částečně podílejí na transportu prvků jako Al, Cd, Co, Cu, Ni, Zn, zatímco prvky jako Si, Ca, Mg se na organickou hmotu v těchto oblastech příliš nesorbují a vyskytují se dominantně ve zcela rozpuštěné formě. V odlesněných oblastech, kde dochází k podzolizaci tvoří organické látky větší koloidy (20 kDa-0,45  $\mu\text{m}$ ) a jsou schopny vázat většinu prvků včetně Ca a Mg (Eyrolle et al. 1996).

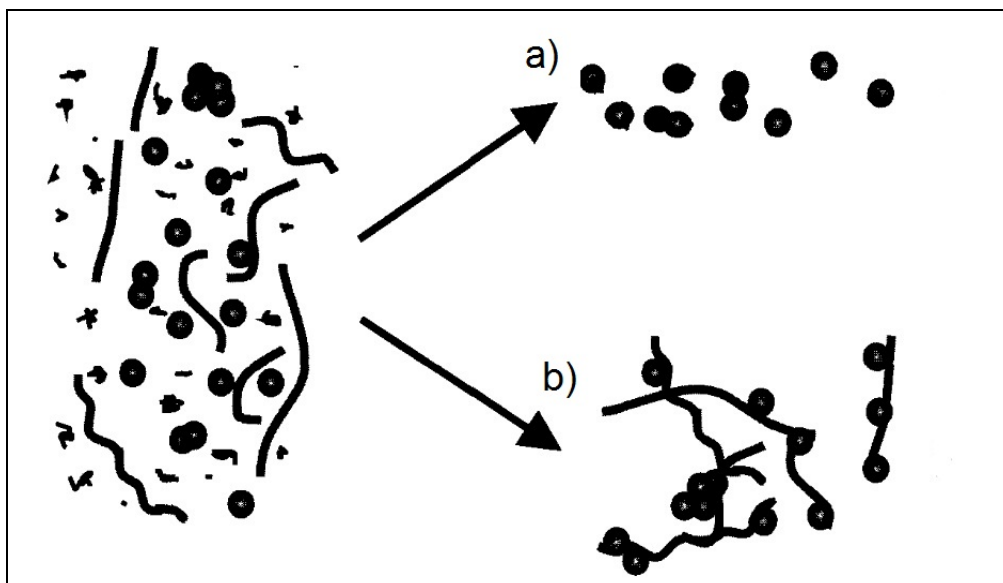
Anorganické koloidy jsou zejména alumosilikáty, hydratované oxidy Fe a Mn, karbonáty, amorfni či krystalický  $\text{SiO}_2$ , sulfidy, fosfáty a jiné látky. Významnou skupinou jsou jílové minerály, které vznikají zvětráváním křemičitanových hornin. Od ostatních koloidů se odlišují hlavně svým velmi nepravidelným tvarem, vrstevnatou strukturou a rozpětím velikosti, které ovlivňují CEC a způsob agregace (Lagaly a Ziesmer 2003). Povrchový náboj jílových minerálů se mění v závislosti na struktuře. Na vrstevních plochách mají v důsledku poruch v krystalové mřížce (viz kapitola 2.2.2.) stálý náboj nepříliš závislý na pH, zatímco na okrajích těchto ploch je náboj na pH závislý výrazně více. S tím souvisejí různé možnosti agregace, ke spojení koloidů může dojít buď plochou na plochu, plochou na okraj nebo okrajem na okraj. Stabilita koloidů tvořených jílovými minerály je ve vodách proto závislá na heterogenitě náboje a vzájemné pozici vrstevních ploch (Wilkinson a Lead 2007; Lagaly a Ziesmer 2003).

Další významnou skupinou jsou oxidy a hydroxidy Fe. Ty často vytvářejí kulové částice o velikosti 10-20 nm, jejichž měrný povrch je 100-300  $\text{m}^2/\text{g}$ . Dohromady pak

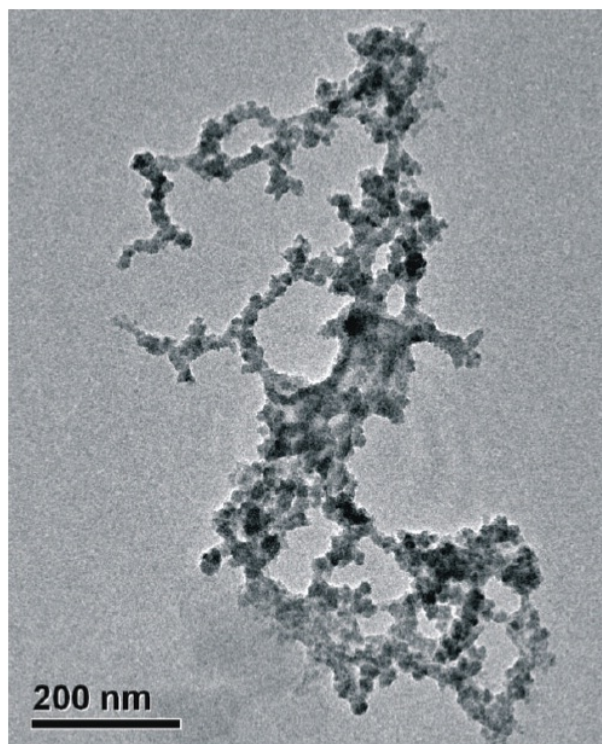
nejčastěji vytvářejí agregáty  $> 0,22 \mu\text{m}$ , spojené organickou hmotou (Obr. 11b). Organická hmota tvořící řetězové struktury může výrazně přispívat k agregaci a koagulaci koloidů jako v případě oxidů Fe. Jiné organické látky (např. fulvokyseliny) naopak stabilizují anorganické koloidy tím, že vytvoří povlak na jejich povrchu a modifikují jeho náboj (Obr. 11a) (Wilkinson, Négre a Buffle 1997). Podobně jako oxidy Fe se chovají i oxidy Mn, které vytvářejí s organickou hmotou obvykle ještě větší agregáty o velikosti  $> 1 \mu\text{m}$ . Oxidy a hydroxidy Fe a Mn se zpravidla vyskytují společně s menší příměsí prvků jako Ca a Si (Wilkinson a Lead 2007).

V půdě dochází ve velké míře k adsorpci huminových a organických látek na hydratovaných oxidech a jílových minerálech, vytváří spolu tzv. půdní sorpční komplex. Adsorpce na sorpčním komplexu bývá zpravidla větší než na samotné organické složce, protože ionty některých kovů snadněji tvoří vazbu s funkčními skupinami huminových látek než s OH skupinami anorganických materiálů (Pitter 2009).

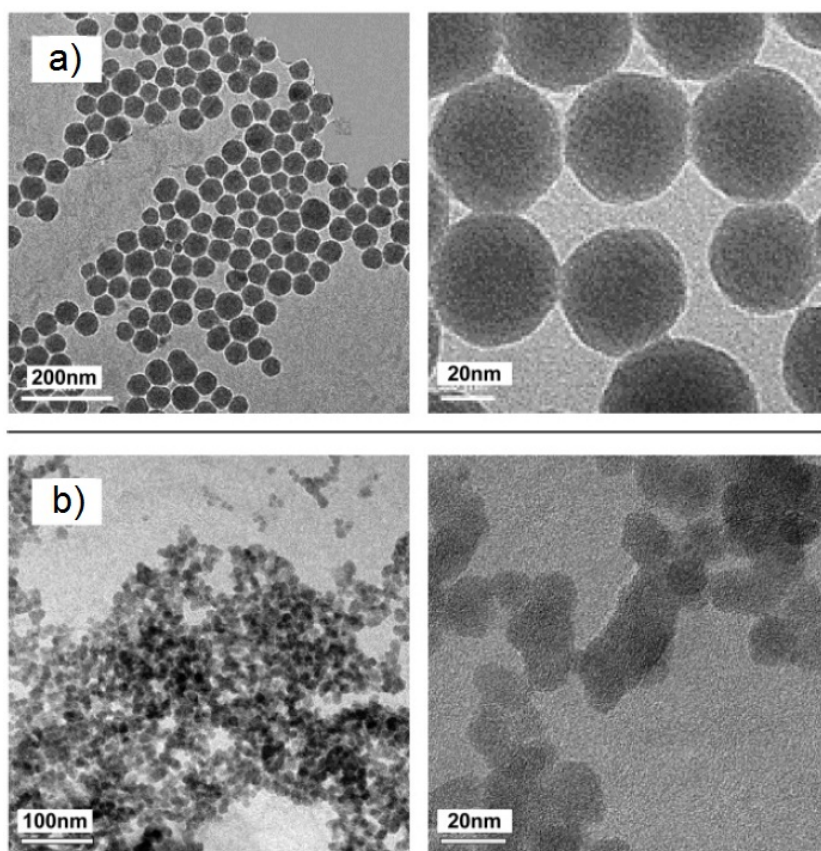
Fotky z transmisního elektronového mikroskopu na Obr. 12-15. ukazují různé složení, velikost a tvar koloidů.



Obr. 11. a) Stabilizace koloidů adsorpcí organické hmoty. Na kulové tvary koloidů je adsorbována organická hmota, která pokryje jejich povrch a zabraňuje tvorbě dalších agregátů. b) Agregace/koagulace koloidů s pomocí organické hmoty. Organická hmota tvoří větší podlouhlé struktury, které spojují koloidy a tím vytváří jejich agregáty (Wilkinson, Négre a Buffle 1997).

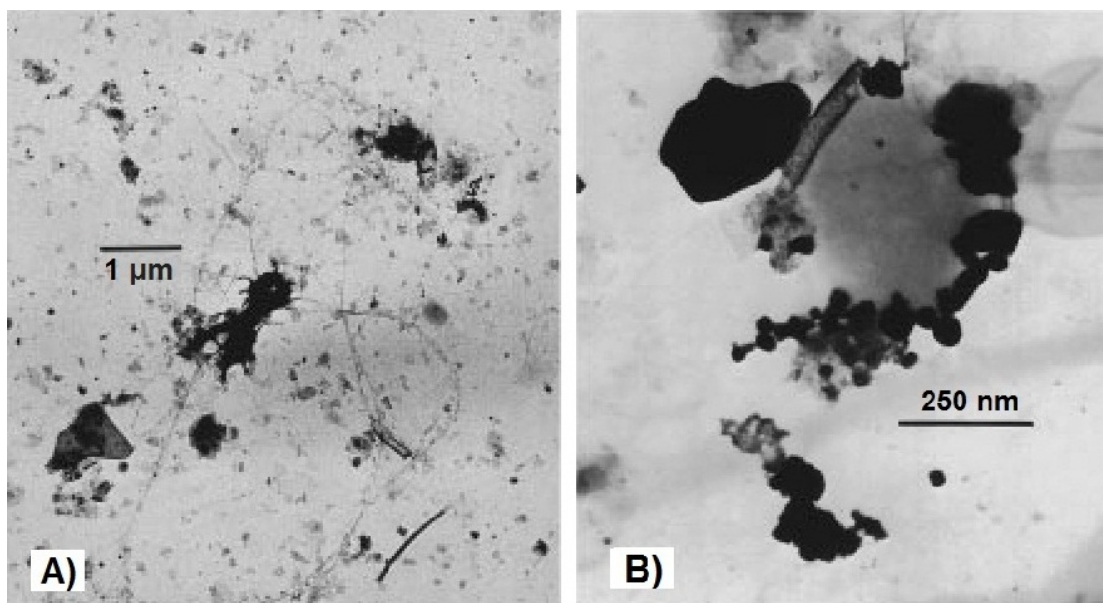


Obr. 12. Agregát oxidů a hydroxidů Fe nalezený v pitné vodě, která zásobuje město Washington, DC ve Spojených státech. Bylo zjištěno, že tyto koloidní částice jsou schopny vázat značné množství Pb (Wigginton, Haus a Hochella 2007).

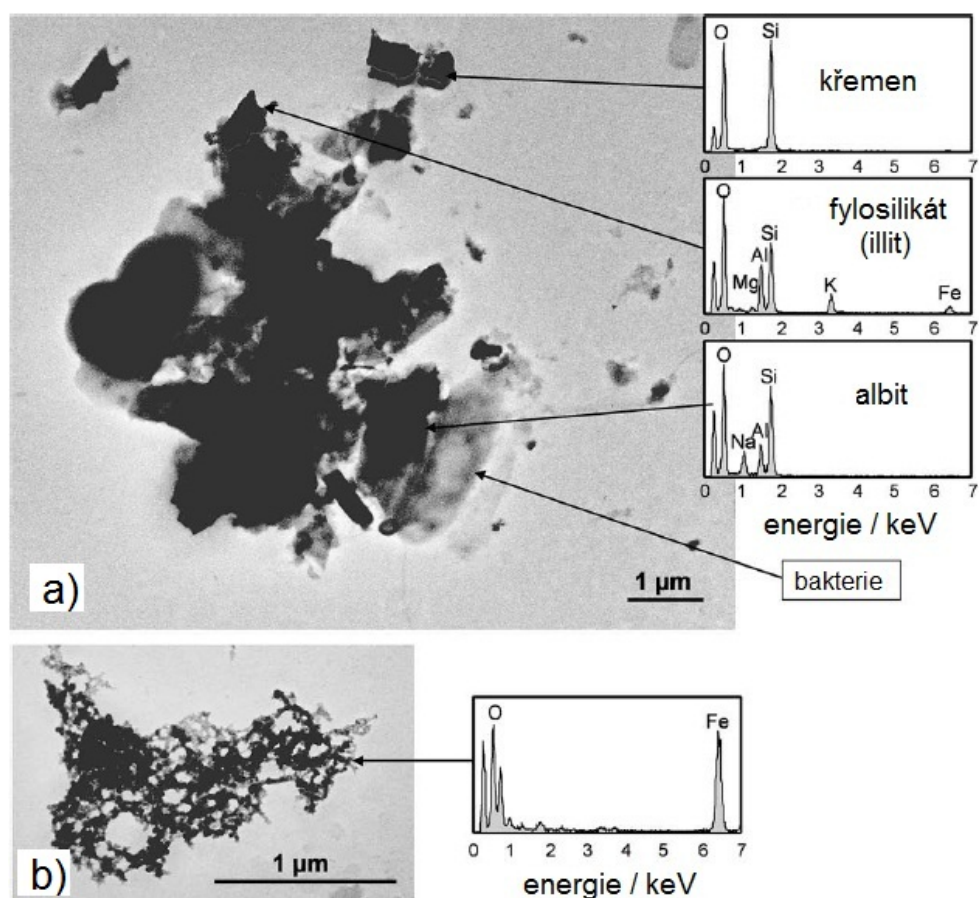


Obr. 13. Koloidy křemene při malém (vlevo) a velkém (vpravo) zvětšení: větší koloidy nahoře (a), menší koloidy dole (b), Kobayashi et al. 2005)





Obr. 14. Anorganické koloidy a jejich agregáty s organickou hmotou. A) koloidy na bázi jílových minerálů nalezené ve vodách řeky Rýna na území Švýcarska. Obrázek ukazuje izolované koloidy složené převážně z jílových minerálů a jejich agregáty spojené sítí vláken. B) kompaktní heterogenní agregát nalezený ve vodách z jezera Bret ve Švýcarsku. Krystal křemene (šedý uprostřed) spojený s menšími koloidy tvořenými hydroxidy Fe, jílovými minerály a organickou hmotou (Buffle et al. 1998).



Obr. 15. Agregáty nalezené v důlní drenáži u města Goesdorf v Lucembursku. a) Agregát složený převážně z koloidů křemene, illitu, albitu a bakterií. b) Agregát složený z oxidů a hydroxidů Fe (Filella et al. 2009).

### 3.4. Koloidy v povrchových vodách

Složení, převažující rozměr a koncentrace koloidů v povrchových vodách se liší v závislosti na geologickém prostředí, režimu proudění a fyzikálně chemických vlastnostech vody. Obecně lze na základě poznatků z řady studií vyčlenit dvě významné skupiny koloidů: (i) menší koloidy v rozmezí přibližně 1 kDa – 100 kDa tvořené hlavně organickou hmotou, schopné vázat prvky jako např. Ca, Cd, Co, Mn, Ni, Pb a Zn a (ii) koloidy > 0,2 μm tvořené hlavně agregáty oxyhydroxidů Fe(-Al) stabilizované příměsí organické hmoty, které vážou i kovy s vyšším mocenstvím – III, IV (Vasyukova et al. 2012; Pokrovsky, Schott a Dupré 2006). První skupina má větší zastoupení v tropických oblastech, kde je vyšší koncentrace organické hmoty, zatímco v chladnějších oblastech se více projevuje druhá skupina (Pokrovsky, Schott a Dupré 2006).

Schopnost vytvářet koloidy nebo se na ně navázat se u jednotlivých prvků liší. Železo se v běžných povrchových vodách vyskytuje dominantně ve formě hydratovaných oxidů nejvíce buď jako hrubě disperzní částice v suspenzi nebo jako koloidy > 0,22 μm. Oproti tomu prvky jako Mg, Ca, Na, Li, K, Si, As, Cu, Zn, Sb, Ni a organický uhlík se ve větších frakcích vyskytují jen velmi málo, v rámci koloidní frakce jejich koncentrace stoupá s klesajícím rozměrem (Ran et al. 2000). Přesto se tyto prvky dominantně vyskytují spíše jako zcela rozpuštěné, jejich podíl v koloidní frakci se většinou pohybuje okolo 10-20 % (Sigg et al. 2000; Pokrovsky, Schott a Dupré 2006). Značná pozornost byla věnována výskytu Ca v řekách tropických a subarktických oblastí. V obou případech byl podíl Ca v koloidech pouze kolem 16 %, zbytek Ca se vyskytoval ve zcela rozpuštěné formě (Dahlqvist et al. 2004). V řece Po v Itálii byly koncentrace Ca v koloidech a větších částicích < 3 %, zbylých 97 % tvořily ionty Ca<sup>2+</sup>. Některé kovy (Mn, Pb, Ni, Cr) se zde však vyskytovaly z více než 75 % v suspenzi, zbytek se vyskytoval většinou v rozpuštěné formě a jen nepatrná část v koloidech, výjimku tvořilo Pb, které mělo vyšší koncentrace v koloidech než jako zcela rozpuštěné (Vignati et al. 2005).

Závislost stability přírodních koloidů bohatých železem a organickými látkami na pH popisují výzkumy provedené na koloidech v povrchových tocích severozápadním Rusku. Bylo zjištěno, že při hodnotě pH < 5-6 dochází u většiny prvků postupně ke značnému přechodu z koloidní frakce na zcela rozpuštěné látky (Vasyukova et al. 2012).

Koncentrace koloidů v závislosti na režimu proudění byla studována na jezerě Risten ve Švédsku. Na přítoku a odtoku z jezera se koncentrace koloidů pohybovala v širokém rozmezí 1,4-100 mg/l, v samotném jezeře pak pouze v rozmezí 0,8-3,3 mg/l (Ledin et al.

1996). Dlouhodobě zde byla sledována také převažující velikost koloidů. V zimních a jarních měsících jsou zastoupeny koloidy převážně ve frakci 120-500 nm, v létě a na podzim převažuje velikost 300-700 nm, pravděpodobně kvůli zvýšenému množství organické hmoty (Ledín et al. 1996).

Komplikovanější situace je pozorována zejména v mořské vodě a estuáriích, kde je vysoká salinita. S rostoucí salinitou lineárně celkově klesá koncentrace organického uhlíku i většiny stopových prvků v koloidech, protože velká většina koloidů koaguluje ve větší částice. Bylo zjištěno, že koncentrace Cu, Cd, Ni a Pb lineárně stoupá s množstvím organického uhlíku ve vodě. Měď a Pb jsou nejvíce zastoupeny ve frakci 300 kDa – 0,22  $\mu\text{m}$ , Cd se objevuje nejvíce ve frakci < 300 kDa. Při bližším zkoumání však není úbytek koncentrace stopových prvků s rostoucí salinitou zcela jasně viditelný, zejména koncentrace Cd jsou nejvyšší při salinitě 10 ‰ a při jejím snížení nebo zvýšení koncentrace Cd klesá (Dai, Martin a Cauwet 1995; Waeles et al. 2008).

Kontaminované vodní toky z důlních nebo průmyslových oblastí mohou obsahovat značně zvýšené koncentrace těžkých kovů. Kupříkladu řeka Vistula v Polsku drénuje důlní oblast a koncentrace kovů (Co, Cr, Pb, Zn, Mn a Cd) jsou v povrchové vodě řádově v jednotkách až stovkách  $\mu\text{g/l}$  a celková salinita je pak 0,3-3,5 ‰. Přesto je koncentrace kovů v koloidech velmi nízká a většinou nepřesahuje 5 %. Dominuje zde proto transport kovů ve zcela rozpuštěné formě nebo v suspenzi (Guéguen a Dominik 2003). Podobné koncentrace kovů a salinitu, ale zcela rozdílné výsledky vazby na koloidy vykazuje řeka Yongdingxin v Číně. Ve většině vzorků z této řeky tvoří koncentrace kovů (Fe, Mn, Cr, Cu, Zn) v koloidní frakci alespoň 50% z celkové koncentrace (Ren et al. 2010).

### **3.5. Koloidy v podzemních vodách**

Koloidy se v podzemních vodách vyskytují v koncentracích zhruba od 0,1  $\mu\text{g/l}$  do 100  $\text{mg/l}$  (McCarthy a Degueudre 1993). Vody ve velkých hloubkách v krystalických horninách mají koncentraci koloidů zpravidla < 100  $\mu\text{g/l}$ . Hlavními prvky v koloidní frakci jsou zde Si, Al a Fe, podíl organické hmoty se směrem do hloubky výrazně snižuje a dominují anorganické koloidy. Koncentrace stopových prvků (Cu, Cd, Zn, Ag, Pb) v koloidní frakci 1 kDa – 0,45  $\mu\text{m}$  v mělkých podzemních vodách při pobřeží byly zjištěny v průměru 20-50 % (Sergio et al. 2002). Stabilita koloidů v podzemních vodách je značně ovlivněna koncentrací alkalických kovů a kovů alkalických zemin, v řadě případů jejich poměr lépe vyjadřuje stabilitu koloidů než celková iontová síla vody. Při ustáleném proudění podzemní vody bývají

koloidy považovány za stabilní, pokud koncentrace alkalických kovů nepřesahuje 10 mmol/l a koncentrace kovů alkalických zemin nepřesahuje 0,1 mmol/l a další kationty jsou přítomny jen ve stopovém množství (Degueldre et al. 2000).

Koncentrace koloidů může výrazně ovlivnit také mísení vod s různou iontovou silou. V pobřežních oblastech byly zjištěny případy kdy infiltrace málo mineralizované srážkové vody do kolektoru s brakickou vodou způsobila znatelný pokles hydraulické vodivosti kolektoru. Brakická voda má větší iontovou sílu a obsahuje výrazně méně koloidů než srážková voda. Koloidy ze srážkové vody při mísení těchto dvou typů vod koagulovaly a ucpaly některé póry v horninovém prostředí, což vedlo ke snížení propustnosti (Ryan a Elimelech 1996).

Velkým problémem je vzorkování přírodních koloidů v podzemních vodách. Při běžném odebrání vzorků podzemních vod je vždy nutné nejprve odčerpat z vrtu určité množství vody, aby byly vzorky vody dostatečně reprezentativní. Jako dostatečné množství vody, které je nutno z vrtu odčerpat se uvádí někdy 3-6 násobek objemu vody ve vrtu, nejčastěji se však doporučuje čerpat do té doby, než se ustálí fyzikálně chemické parametry vody. Při čerpání dochází k mnohonásobnému zvýšení rychlosti proudění vody v okolí vrtu, následkem toho může dojít k uvolnění velkého množství koloidů z horninového prostředí a do vzorku se tak dostane výrazně větší množství koloidů, než jaké je ve vodě při přirozeném režimu proudění. Proto se doporučuje čerpat velmi pomalu, většinou ne více než 100-1000 ml/min (Ryan a Elimelech 1995). Při takto pomalém proudění však nelze odčerpat z vrtu dostatečné množství vody a vzorek pak reprezentuje vodu ve vrtu místo vody v horninovém prostředí.

### **3.6. Dosavadní výzkum kontaminantů vázaných na koloidy**

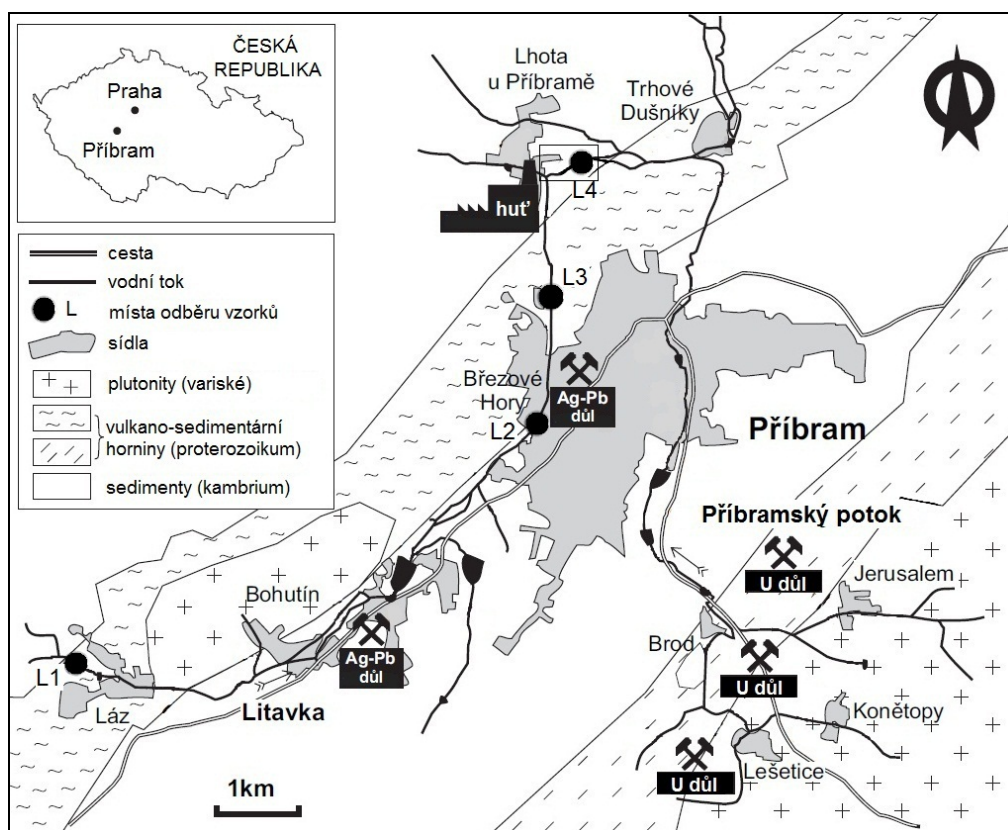
Koloidy jsou pro svou schopnost vázat různé kontaminaty a ovlivnit jejich transport předmětem studia v mnoha oblastech, kde dochází ke kontaminaci životního prostředí. Velká pozornost je v literatuře věnována koloidům ve výluzích ze skládek TKO a to zejména v oblastech, kde dochází k jejich kontaktu s podzemní vodou. Z existujících studií lze jmenovat např. následující klíčové práce: Baumann et al. (2006); Jensen a Christensen (1999) nebo Gounaris, Anderson a Holsen (1993). Koloidům ve vodách z důlní a hutní oblasti zdaleka tak velká pozornost věnována není. Většina existujících prací na toto téma se zabývá koloidy pouze v povrchových tocích, které drénují důlní, hutní nebo jiné průmyslové oblasti produkující do životního prostředí velké množství toxických kovů a jiných stopových prvků.

Koloidy v povrchových tocích v důlních oblastech se zabývají např. Filella et al. (2009), Guéguen, Dominik (2003), v průmyslových oblastech je studoval např. Ren et al. (2010). Práce zabývající se koloidy v podzemních vodách se zaměřují spíše na různá přírodní nekontaminovaná prostředí, kde mají podzemní vody různé fyzikálně chemické vlastnosti a vyskytují se v různých hloubkách (např. Degueldre et al. 1996; 2000).

## 4. METODIKA PRÁCE

### 4.1. Popis lokality

Příbramský rudní revír leží asi 60 km JZ od Prahy poblíž hranice tepelsko-barrandienského bloku a středočeského oslabeného pásma, od této pozice se odráží jeho geologická stavba. V nejbližším okolí Příbrami (Obr. 16.) dominují vulkano-sedimentární horniny svrchního proterozoika a sedimenty spodního kambria (droby, konglomeráty). Tyto dvě dominantní jednotky tvoří dlouhé pásy podél zlomů ve směru SV-JZ. Jihovýchodní část budují variské magmatity (granity a granodiority) středočeského plutonického komplexu. Menší tonalitová intruze se nachází JZ od Příbrami u Bohutína (Bambas 1990).



Obr. 16. Mapa lokality s vyznačenými místy odběru vzorků, oblast vyznačená obdélníkem kolem vzorku L4 je detailněji popsána na Obr. 17. Upraveno podle Ettler et al. (2006)

Na variské intruze v této oblasti jsou vázány dva hlavní typy ložisek: polymetalické rudní žíly (Pb-Ag-Zn-Sb) tvořené hlavně sulfidy příslušných kovů (galenit, sfalerit a antimonit s příměsí Ag) a uranové rudní žíly tvořené hlavně uraninitem. Nejvýznamnější ložiska polymetalických rud jsou situována v sedimentech příbramské synklinály v oblasti Březových Hor a Bohutína (březohorský rudní revír). Je zde soustředěno až 90 % dosud objevených zásob stříbra na Příbramsku. Ložiska uranových rud jsou vázána na kontaktní aureolu hornin svrchního proterozoika a středočeského plutonického komplexu JV od Příbrami (Bambas 1990; Bernard et al. 1986).

Oblast Příbramska je významnou důlní a hutní oblastí s dlouhou historií. Při těžbě a zpracování rud a jiných materiálů zde docházelo v minulosti ve velké míře k uvolňování toxických kovů a jiných kontaminantů do okolního prostředí. Z tohoto důvodu je dnes ideální lokalitou pro studium kontaminovaných vod, sedimentů, půd, ale také některých rostlin, které rostou na těchto kontaminovaných substrátech a jsou schopny v sobě tyto kontaminanty kumulovat.

Počátky hornické činnosti na Příbramsku sahají až do 13. století. Na ložiskách v březohorském revíru byly předmětem dobývání již zmíněné polymetalické rudy Ag-Pb-Zn-Sb a na dalších místech také Au, rudy U, Fe, Cu a jiných kovů. Historicky nejvýznamnější ale vždy byla těžba Ag a Pb. Až do 15. století zde těžba neměla zdaleka takový význam jako na Kutnohorsku nebo Jáchymovsku (Bernard et al. 1986). K výraznému rozvoji těžby došlo na Příbramsku v 16. století a hlavně pak ke konci 18. století, kdy průmyslová těžba zaznamenala velký ekonomický význam (Bambas 1990). V 19. století byly otevřeny doly Vojtěch a Anna a 3 km severně od Příbrami u soutoku Litavky a Obecnického potoka byla postavena nová kovohuť pro zpracování rud Pb a Ag. V těchto místech se nachází areál hutě i dnes. V 70. letech 20. století byla těžba Pb rud postupně ukončena a Pb se dále vyrábělo z olověných odpadů, zejména automobilových akumulátorů. V prvním desetiletí 21. století dochází k velkému rozvoji aktivit Kovohutí Příbram a.s. ve všech oblastech, výrazně se zvyšuje výroba Pb a drahých kovů a od roku 2005 zde funguje divize pro zpracování odpadu z elektrozařízení (Kunický a Vurm 2011).

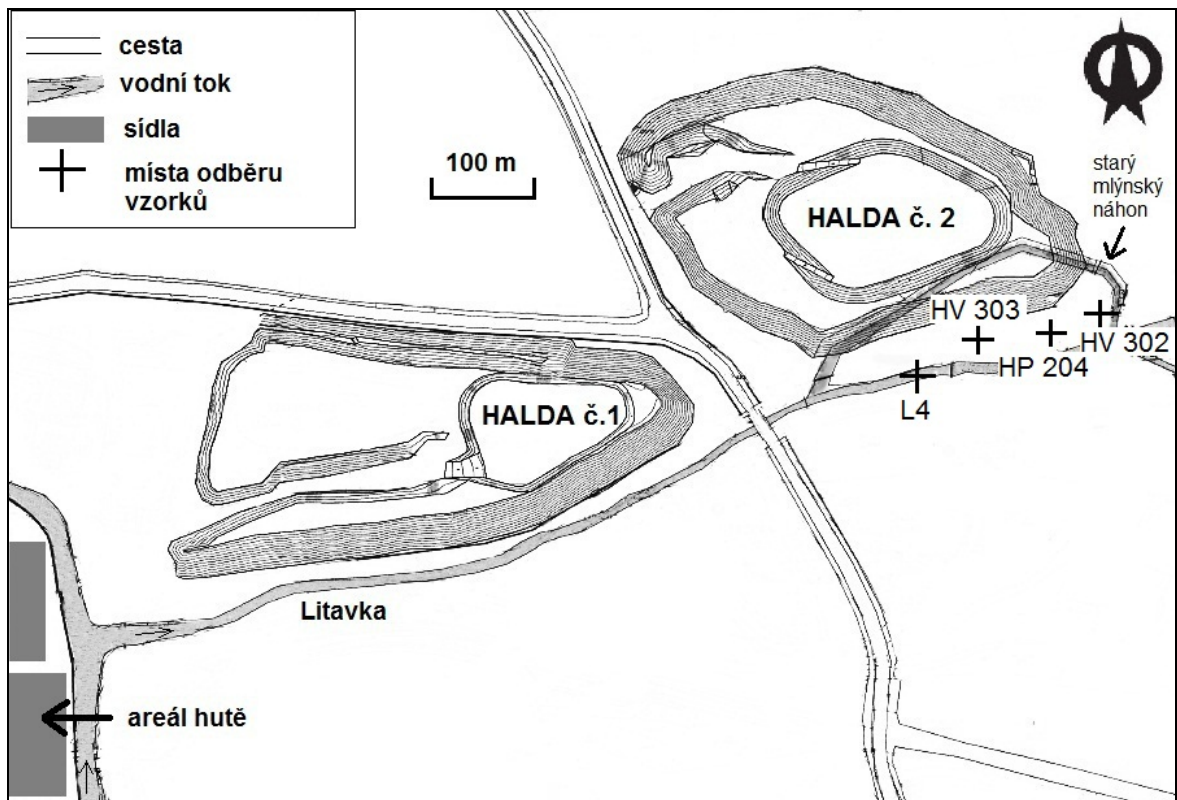
Těžba a zpracování rud v historii vždy negativně ovlivňovaly životní prostředí v okolní těžebních a hutních areálů. V okolí hutě může docházet ke znečištění ovzduší plynnými emisemi, ke znečištění přírodních vod vypouštěním kalů a ropných látek a problematické může být i skládkování pevných metalurgických odpadů (strusek, popílků, apod.) (Kunický a Vurm 2011).

Dlouhodobým problémem příbramské hutě bylo odstraňování plynných emisí, hlavně oxidu siřičitého a kovů ve formě prachu. Po dlouhých letech zkoušení různých možností a technologií se přibližně od roku 2000 podařilo snížit emise na úroveň hluboko pod povolenými limity. Rovněž čištění odpadních vod zaznamenalo výrazné zlepšení, když byla v roce 1995 uvedena do provozu centrální čistírna odpadních vod s dvojitým kanalizačním systémem. Díky tomu byly vyřazeny z provozu historické kanály, které odváděly odpadní vody do Litavky bez jejich čištění (Kunický a Vurm 2011).

Pevný metalurgický odpad se v minulosti používal na vyrovnávání nerovností a zvyšování úrovně terénu, po splnění těchto potřeb byl od poloviny 20. století vyvážen na dvě haldy nedaleko areálu hutě. Od roku 2006 již ke skládkování strusky a kamínku nedochází. Směs strusky a kamínků je drcena a po následném vytřídění se využívá jako certifikovaný stavební materiál a slouží také pro technické zabezpečení skládek (např. v Mydlovarech v jižních Čechách). Od roku 1996 až do současnosti probíhá v okolí hutě v několika etapách odstraňování starých ekologických zátěží, které po dlouhé roky vznikaly v důsledku těžby a činnosti hutě (Kunický a Vurm 2011). Kolem struskových hald č. 1 a 2 byly v posledních letech umístěny monitorovací vrty, které sledují zda se kontaminanty ze struskových hald uvolňují do podzemních a povrchových vod.

#### **4.2. Odběr vzorků na lokalitě a jejich zpracování**

Pro studium vazby kontaminantů na koloidy ve vodách v této oblasti byly odebrány vzorky povrchových vod na čtyřech místech toku Litavky (Obr. 16.) a vzorky podzemních vod z monitorovacích vrtů umístěných mezi haldou č. 2 a Litavkou (Obr. 17). Vzorky byly odebrány s dovozením technického ředitele Kovohutí Příbram Ing. Zdeňka Kumického a Ing. Vladimíra Pluchy, vedoucího odboru ekologie hutě. Všechny vzorky byly odebrány 20.9. 2012 při normálním vodním stavu (stanice ČHMÚ Čenkov, průtok 0,56 m<sup>3</sup>/s, <http://hydro.chmi.cz>). Vzorky povrchových vod z Litavky byly odebrány z oblasti toku od úpatí pohoří Brdy až po část toku za hutí a haldami, aby bylo možno sledovat předpokládaný nárůst celkové mineralizace a koncentrace jednotlivých kovů po směru toku. Z každého ze tří monitorovacích vrtů (HV 303, HP 204 a HV 302) byl nejprve odebrán vzorek stagnující vody přibližně metr pod hladinou vody ve vrtu (vzorek A) a poté po odčerpání prvních desítek litrů a dosažení ustálených hodnot elektrické vodivosti vody byl odebrán další vzorek přibližně ze střední části vrtného profilu (vzorek B). Celkem bylo odebráno 10 vzorků, každý o objemu 2000 ml. Fotografie z vybraných míst odběru vzorků jsou uvedeny na Obr. 18-20.



Obr. 17. Mapa oblasti v blízkosti hutě a struskových hald s vyznačením míst odběru vzorků.



Obr. 18. Odběr vzorku povrchové vody L2 (foto: O. Šebek).





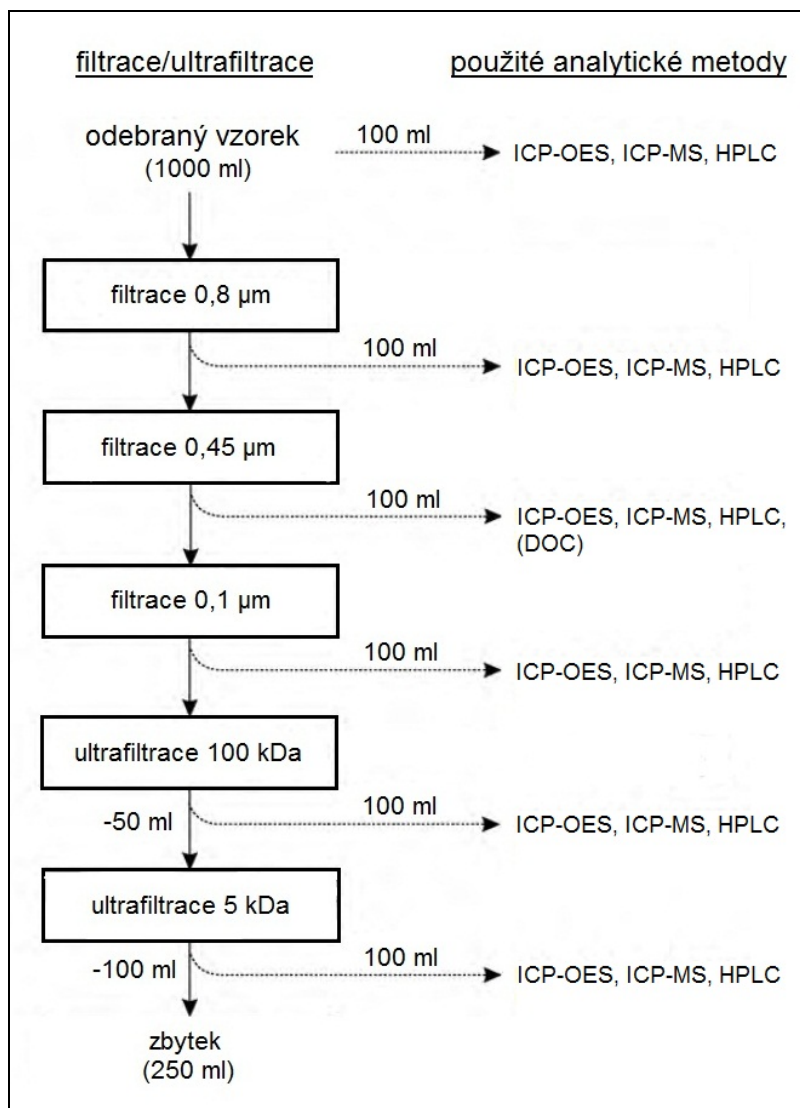
Obr. 19. Monitorovací vrt HV 303 pod haldou strusky č. 2 (foto: O. Šebek).



Obr. 20. Odběr vzorku vody z vrtu HV 303 (vlevo) a terénní měření fyzikálně chemických parametrů vody (vpravo) (foto: O. Šebek).

Vzorky byly odebírány do čistých HDPE lahví, které byly před odběrem vylouženy ve 2 % HNO<sub>3</sub>, vypláchnuté destilovanou vodou a důkladně usušené v laboratorní sušárně značky Binder (Německo). Vzorky byly ještě v den odběru umístěny do lednice, kde byly uchovávány při konstantní teplotě 4 °C. Při odběru vzorků byly přímo v terénu souběžně měřeny fyzikálně chemické parametry vody – teplota, pH, Eh a elektrická vodivost. K měření elektrické vodivosti byl použit přístroj Schott Handylab LF1 s elektrodou Schott LF 513 T (Schott AG, Německo). Ostatní zmíněné parametry byly měřeny přístrojem Schott Handylab 1, pro měření pH s elektrodou BlueLine 24 pH a pro měření Eh s elektrodou Redox BlueLine 31 Rx (Schott AG, Německo). Všechny přístroje byly před měřením kalibrovány pomocí příslušných kalibračních roztoků.

Další zpracování vzorků (filtrace, měření alkality, ředění) probíhalo vždy při pokojové teplotě, po zpracování byly vzorky opět umístěny do lednice. Každý vzorek byl rozdělen na dvě části (A a B, každá po 1000 ml), z nichž každá byla samostatně filtrována postupně přes filtry o velikosti pórů 0,8 µm, 0,45 µm, 0,1 µm, 100 kDa a 5 kDa. Tímto postupem byla každá ze dvou částí vzorku rozdělena na 6 frakcí, celkem tedy bylo získáno 120 vzorků. Vzorky byly rozděleny na dvě části, aby bylo možno stanovit odchylku při analytickém měření, jako výsledná hodnota měření je uváděn průměr z obou částí vzorku. Schéma postupné filtrace ukazuje Obr. 21. Po každém stupni filtrace (a také v původních nefiltrovaných vzorcích) byly změřeny výše zmíněné fyzikálně chemické parametry a do čisté HDPE lahve odměřena alikvotní část (100 ml vzorku) pro analýzu. Z tohoto množství bylo 30 ml použito na ředění do 10 ml HDPE vialek pro analýzu ICP-OES, ICP-MS a HPLC. Další 20 ml bylo použito pro titraci alkality. Zbýlé množství zůstalo jako rezerva a pro případné měření rozpuštěného organického uhlíku (DOC), které však bylo provedeno pouze orientačně v několika vzorcích. Vzorky pro ICP-OES a ICP-MS byly naředěny do 2 % HNO<sub>3</sub>, vzorky pro HPLC byly bez okyselení naředěny deionizovanou vodou tak, aby výsledná elektrická vodivost byla < 500 µS/cm.



Obr. 21. Schéma postupu filtrace a ultrafiltrace vzorků vod. Ztráty při ultrafiltraci (-50 a -100 ml) jsou nutné, kvůli naředění prvních 50-100 ml vzorku vod destilovanou vodou z předchozího čištění ultrafiltračního zařízení.

### 4.3. Filtrace

K filtraci vzorků byla použita metoda frontální kaskádové filtrace. Tato metoda je relativně levná a nenáročná na vybavení, k provedení filtrace stačí pouze filtrační sestava, membránové filtry a ruční pumpička nebo vývěva na vyvolání podtlaku ve filtračním zařízení. V této práci byly k filtraci použity filtrační sestavy Santorius D-3400 s filtry Millipore (průměr 47 mm). Filtrační sestavy byly mezi filtrací jednotlivých vzorků vždy vylouženy v 2 % HNO<sub>3</sub>, vypláchnuty destilovanou vodou a usušeny při 50 °C. Rychlost filtrace byla velmi závislá na velikosti pórů filtru a tlaku (podtlaku), při kterém filtrace probíhá. Zatímco přes filtr 0,8 nebo 0,45 μm probíhá filtrace při podtlaku -50 kPa rychlostí přibližně 500 ml/min, přes filtr 0,1 μm je rychlost filtrace jen 5 až 10 ml/min.

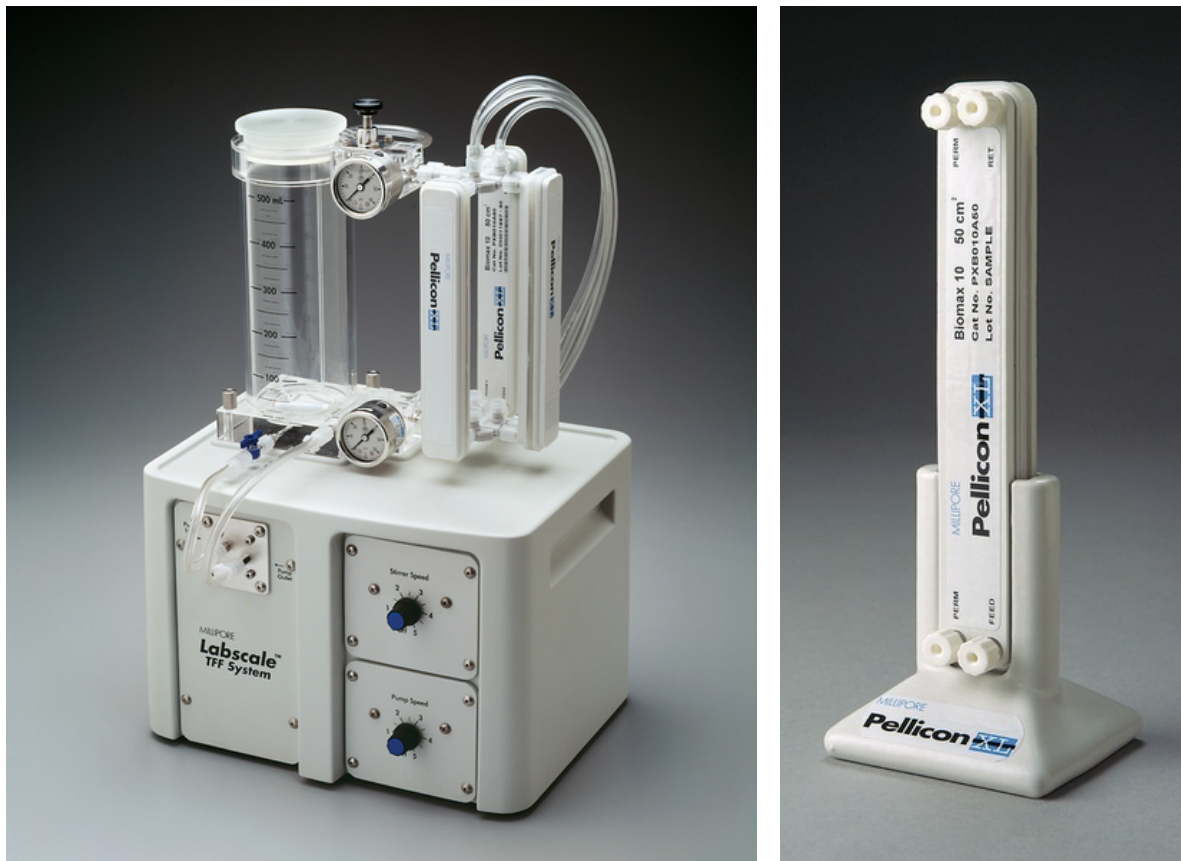
Pro filtraci vod se podle způsobu zpracování vzorků a potřeb různých oborů používají filtry o velikosti pórů v rozmezí od desetin až po stovky  $\mu\text{m}$ . V této práci byly z níže uvedených důvodů pro filtraci použity filtry o nominálních velikostech pórů 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$  a 0,1  $\mu\text{m}$ . Pro oddělení hrubě disperzních částic od koloidů a rozpuštěných látek byl použit filtr o velikosti pórů 0,8  $\mu\text{m}$ , což lze přibližně označit jako horní hranici koloidních částic. Filtr 0,45  $\mu\text{m}$  je historicky nejpoužívanější pro oddělení částic od rozpuštěných látek a také pro odstranění většiny mikroorganismů a zvýšení analytické citlivosti (Wilkinson a Lead 2007). Pojmy částice a rozpuštěné látky jsou v tomto případě zjednodušené, jako částice zde označujeme všechny částice větší než 0,45  $\mu\text{m}$  a jako rozpuštěné látky označujeme všechny látky menší než 0,45  $\mu\text{m}$ . Filtr 0,1  $\mu\text{m}$  sloužil pro oddělení frakce nanočástic a rozpuštěných látek od koloidů větších než 100 nm. Zkoumané vody nebyly zakalené a neobsahovaly ani větší množství sedimentu. Proto nebylo nutné použít filtry o velikosti pórů větší než jednotky  $\mu\text{m}$  k odstranění částic, které by mohly filtry o menší velikosti pórů ucpávat.

U vzorků vod z vrtu HV 302 byly analyzovány také filtry, přes které filtrace těchto vzorků probíhala. Tento proces byl proveden za účelem kontroly úbytku koncentrace prvků mezi jednotlivými frakcemi a pro analýzu množství případného sedimentu, který by se zachytil na filtrech 0,8  $\mu\text{m}$ . Filtry byly analyzovány jen u vzorků HV 302, protože vody z tohoto vrtu měly o řád vyšší mineralizaci a obsahovaly výrazně více kontaminantů než ostatní vzorky, bylo tedy pravděpodobné, že se na filtrech zachytí koloidní částice v dostatečném množství tak, aby je bylo možno analyzovat a stanovit bilanci. U ostatních vzorků filtry po skončení filtrace nebyly uchovány.

#### **4.4. Ultrafiltrace**

Pro ultrafiltraci vzorků byla zvolena metoda ultrafiltrace s tangenciálním tokem, kterou lze použít k filtraci roztoku a zároveň také ke koncentrování koloidů v původním roztoku. K ultrafiltraci bylo použito zařízení Millipore Labscale Tangential Flow Filtration (TFF) System vybavené peristaltickou pumpou, nádržkou na 500 ml roztoku a magnetickým míchadlem. Samotná ultrafiltrace pak probíhala přes ultrafiltrační kazetu Pellicon XL 50 Cassette, která je kompatibilní s Labscale TFF System a obsahuje ultrafiltrační membránu Biomax z polyethylensulfonu. Obě zařízení jsou uvedeny na Obr. 22 a v průběhu této práce byly poprvé uvedeny do provozu a testována jejich využitelnost. Pro ultrafiltraci byly použity membrány o velikosti pórů 100 kDa (~ 10-20 nm) a 5 kDa (~ 3-5 nm). Při studiu koloidů se většinou jako hranice pro oddělení nejmenších koloidů od zcela rozpuštěných látek (anglický

termín “truly dissolved matter“) používají membrány 1 kDa. Tato velikost se ale pro použité zařízení nevyrobí, proto byla jako spodní hranice koloidů zvolena nejmenší možná velikost, která je pro dané zařízení k dispozici, tedy 5 kDa.



Obr. 22. Ultrafiltrační zařízení Labscale TFF System (vlevo) a detail kazety Pellicon XL 50 (vpravo) (foto: Millipore, USA, <http://www.millipore.com/catalogue/module/c7759>)

Použití ultrafiltračního zařízení a kazety je jednoduché, ale vyžaduje pečlivou údržbu. Mezi filtrací jednotlivých vzorků bylo nutné ultrafiltrační zařízení a kazetu vždy promývat podle potřeby 500 – 1500 ml destilované vody do té doby, než naměřená hodnota elektrické vodivosti vody po propláchnutí klesla pod 5  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . Při filtraci přes 100 kDa bylo nutné vždy prvních 50 ml přefiltrovaného vzorku vylít kvůli nežádoucímu naředění destilovanou vodou, která zůstala ve filtračním zařízení po předchozím promývání. Při filtraci přes 5 kDa bylo nutno zlikvidovat až 100 ml vody dokud nebyla naměřená vodivost přefiltrované vody přibližně stejná jako před ultrafiltrací. Ultrafiltrace probíhala vždy při tlaku přibližně 100 – 200 kPa dle doporučení výrobce.

V této práci budou jako koloidní částice uvažovány částice mezi 0,8  $\mu\text{m}$  a 5 kDa kvůli krajním velikostem použitých filtrů. Částice  $> 0,8 \mu\text{m}$  budou uvažovány jako hrubě disperzní

částice a látky < 5 kDa budou uvažovány jako zcela rozpuštěné látky (jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1.1.).

#### 4.5. Analytické přístroje a měření

Hlavní anionty ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) byly stanoveny pomocí vysoce účinné kapalinové chromatografie (HPLC) na přístroji Dionex ICS-2000 (Dionex, USA; operátorka Lenka Jílková, LGÚ PřF UK). Hlavní kationty a stopové prvky byly stanoveny pomocí emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) na přístroji iCAP 6500 (ThermoScientific, USA; operátor: RNDr. Ondřej Šebek, LGÚ PřF UK). Stopové prvky, které byly na ICP-OES pod mezí detekce byly následně stanoveny pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) na přístroji XSeries<sup>II</sup> (ThermoScientific, USA; operátor: doc. RNDr. Ladislav Strnad, PhD, LGÚ PřF UK). Pro analýzu na ICP-MS byly použity certifikované kalibrační roztoky Astasol-MIX a standardní referenční materiál NIST 1643d. Ke stanovení alkality byl použit automatický titrátor Schott TitroLine Easy s elektrodou BlueLine 28 pH. Titrace probíhala do koncového bodu pH 4,5 a jako titrační činidlo byl použit roztok 0,05 M HCl. Celkový výčet stanovovaných prvků v abecedním pořadí je: Ag, Al, As, Ba, Be, Br, Bi, C, Ca, Cd, Cl, Co, Cr, Cu, F, Fe, K, Li, Mg, Mn, N, Na, Ni, P, Pb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, U, V, Zn.

U vybraných vzorků (L1, L2, L4 a HV 302) filtrovaných přes filtry 0,45  $\mu\text{m}$  byla stanovena koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) pomocí přístroje Shimadzu TOC-LCPH/CPN (Shimadzu Co., Japan). U všech těchto vzorků byla koncentrace DOC velmi nízká a nepřesahovala 4 mg/l, proto nebyl DOC dále měřen u žádných dalších vzorků zejména z důvodu finanční náročnosti takových analýz.

#### 4.6. Vyhodnocení dat

Termodynamické modelování bylo provedeno v programu PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo 1999). Pro poměrně velké množství stanovovaných prvků byla pro výpočty použita databáze Minteq.v4.dat, která obsahuje termodynamická data ke všem potřebným prvkům kromě Bi a Ti. Tyto dva prvky však bylo možné zanedbat, protože koncentrace Bi byla ve všech vzorcích pod detekčním limitem a koncentrace Ti se ve všech vzorcích pohybovala pouze v rozmezí 0,5 až 3  $\mu\text{g/l}$ .

V případě, že byla při analýze stanovena koncentrace určitého prvku pod detekčním limitem, byla pro účely modelování do programu zadána jako koncentrace tohoto prvku

hodnota jeho detekčního limitu. Smyslem této úpravy je, aby program počítal alespoň s nízkou koncentrací daného prvku, například pro zjištění formy (specie) v jaké by daný prvek ve vzorku mohl převládat.

## 5. VÝSLEDKY

### 5.1. Základní charakteristika zkoumaných vod

Odebrané vzorky vod měly v závislosti na místě odběru různě vysokou mineralizaci a obsahovaly různé množství kontaminantů a dalších stopových prvků. Fyzikálně chemické parametry měřené při odběru jsou uvedeny v Tab. 2. Ve vzorcích L1-L4 odebraných postupně ve směru proudění Litavky je vidět nárůst elektrické vodivosti a tím i celkové mineralizace vody. Hodnoty pH jsou u všech vzorků blízké neutralitě a hodnoty Eh odpovídají oxidačním podmínkám.

Tab. 2. Fyzikálně chemické vlastnosti a celková mineralizace studovaných vzorků vod (terénní měření).

Vzorek	pH	Eh (mV)	elektrická vodivost ( $\mu\text{S}/\text{cm}$ )	celková mineralizace (mg/l)
L1	6,67	434	84	33
L2	8,25	407	234	84
L3	7,86	416	308	133
L4	8,48	412	428	204
HV 303 A	7,57	410	490	204
HV 303 B	7,46	375	502	203
HP 204 A	7,24	396	520	218
HP 204 B	7,33	447	515	221
HV 302 A	6,82	441	4750	3201
HV 302 B	6,62	442	5980	4300

V povrchových vodách Litavky dochází ve směru proudění k nárůstu koncentrace většiny hlavních i stopových prvků (Tab. 3 a 4). Výjimku tvoří Fe, Si, Al a Be, které dosahují nejvyšších koncentrací ve vzorku L1. Výraznější nárůst koncentrace lze pozorovat mezi vzorky L2 a L3 u Mn, Zn a mezi vzorky L3 a L4 u As, Pb a Se.

Vzorky podzemních vod z vrtů HV 303, HP 204 a HV 302 jsou označeny podle způsobu odebrání vzorku písmeny A (odebraný bez odčerpání vody ve vrtu) a B (odebraný po odčerpání části vody ve vrtu). Podzemní vody ve vrtech HV 303 a HP 204 měly hodnotu elektrické vodivosti kolem 500  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , neobsahovaly žádné větší množství kontaminantů a

jejich složení odpovídalo běžným podzemním vodám mělkých hloubek. Ve srovnání s vodou z Litavky v těsné blízkosti struskové haldy č. 2 (L4) obsahovaly z hlavních kationtů a aniontů zřetelně více Ca, Mg, Sr, Ba,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{HCO}_3^-$  a naopak méně K, Na a  $\text{SO}_4^{2-}$ , koncentrace  $\text{Cl}^-$  byly přibližně stejné. Vody z těchto vrtů jsou podle výpočtu pomocí programu PHREEQC-2 mírně přesycené vůči kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ) a barytu ( $\text{BaSO}_4$ ). Koncentrace kontaminantů v těchto dvou vrtech byly velmi nízké, u prvků jako As, Pb, Cd, Co, Cr, Se, Sb a Zn nepřesahovaly 1  $\mu\text{g/l}$ .

Výrazně vyšší koncentrace většiny prvků se objevily ve vrtu HV 302, který je situován v místě starého mlýnského náhonu, pravděpodobně zapadaného struskou. Struska může být v těchto místech v trvale zvodněném prostředí a proto v důsledku rychlejšího rozpouštění uvolňuje výrazně více kontaminantů. Podle výpočtu v programu PHREEQC-2 byla voda ve vrtu HV 302 v rovnováze vůči karbonátovým minerálům Pb, Zn, Cd, Mn (cerusit, smithsonit, otavit, rodochrozit) a nasycení vůči těmto fázím kontroluje koncentrace těchto prvků ve vodě. V rozpuštěné formě se zde tyto prvky vyskytují nejčastěji buď samotné jako ionty  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  nebo tvoří iontový pár s  $\text{SO}_4^{2-}$ . Vzhledem k poměrně vysoké koncentraci  $\text{SO}_4^{2-}$  iontový pár mírně převažuje.

Tab. 3. Koncentrace hlavních prvků a iontů v nefiltrovaných vzorcích v mg/l.

Vzorek	Na	K	Ca	Mg	Si	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{HCO}_3^-$
L1	2,70	0,85	7,76	2,98	7,75	7,92	1,24	1,27	38,4
L2	10,6	2,84	22,5	5,98	4,02	20,6	12,1	4,91	94,6
L3	11,9	3,08	32,2	8,91	4,34	53,5	12,7	5,11	113
L4	26,9	11,0	34,8	8,82	4,70	76,0	30,7	9,38	117
HV 303 A	10,9	0,99	55,7	17,0	5,67	45,9	28,9	39,2	178
HV 303 B	11,0	1,02	55,4	16,9	5,69	45,9	28,8	38,5	181
HP 204 A	10,7	0,99	56,5	17,1	5,73	53,7	30,9	42,6	163
HP 204 B	10,7	0,97	57,0	17,2	5,77	54,8	31,4	43,4	168
HV 302 A	828	118	68,4	18,6	3,79	1703	398	27,3	111
HV 302 B	1068	139	95,6	26,4	4,36	2247	635	23,5	124

Kompletní výsledky chemické analýzy a fyzikálně chemické vlastnosti všech vzorků vod po jednotlivých stupních filtrace jsou uvedeny v přílohách č. 1, 2 a 3 (kapitola 9).



Tab. 4. Koncentrace stopových prvků v nefiltrovaných vzorcích a DOC ve vzorcích filtrovaných přes 0,45 µm, NA – nebylo analyzováno (koncentrace uvedeny v µg/l).

Vzorek	Ag	Al	As	Ba	Be	Bi	Cd	Co
L1	< 0,005	8,44	0,69	28,7	0,06	< 0,05	0,05	0,11
L2	< 0,005	< 4,83	5,94	23,3	< 0,01	< 0,05	0,05	0,15
L3	< 0,005	< 4,83	6,3	27,7	< 0,01	< 0,05	2,35	0,16
L4	< 0,005	< 4,83	36,8	31,2	< 0,01	< 0,05	8,00	0,25
HV 303 A	< 0,005	< 4,83	0,39	164	< 0,01	< 0,05	< 0,003	0,06
HV 303 B	< 0,005	< 4,83	0,39	172	< 0,01	< 0,05	< 0,003	0,06
HP 204 A	< 0,005	< 4,83	0,36	144	< 0,01	< 0,05	< 0,003	0,06
HP 204 B	< 0,005	< 4,83	0,45	136	< 0,01	< 0,05	< 0,003	0,06
HV 302 A	0,04	< 4,83	7,31	10,1	< 0,01	< 0,05	34,6	1,67
HV 302 B	0,17	< 4,83	10,3	11,6	0,03	< 0,05	62,7	10,3
Vzorek	Cr	Cu	Fe	Li	Mn	Ni	Pb	Sb
L1	0,24	0,59	264	1,95	10,7	1,11	0,20	0,38
L2	0,08	0,82	50,2	1,78	2,89	1,45	0,79	4,46
L3	0,07	1,19	70,3	3,13	41,1	2,77	1,27	5,68
L4	0,15	1,49	63,6	6,06	40,6	2,87	9,39	13,2
HV 303 A	0,12	< 0,12	15,8	1,31	< 0,06	1,32	< 0,026	0,15
HV 303 B	< 0,06	< 0,12	15,6	1,43	0,24	1,12	< 0,026	0,36
HP 204 A	< 0,06	< 0,12	15,0	1,19	2,82	1,11	< 0,026	0,05
HP 204 B	< 0,06	< 0,12	16,3	1,21	1,12	1,03	0,06	0,08
HV 302 A	0,37	13,0	27,9	313	967	1196	0,72	8,38
HV 302 B	0,46	37,9	65,4	274	4010	1987	137	10,8
Vzorek	Se	Sn	Sr	Ti	U	V	Zn	DOC
L1	< 0,53	< 0,012	15,7	0,91	0,09	< 0,39	1,55	2200
L2	< 0,53	< 0,012	72,2	1,67	0,91	0,91	3,02	NA
L3	< 0,53	< 0,012	104	2,98	1,67	< 0,39	626	3900
L4	4,96	< 0,012	94,5	1,67	1,33	1,24	930	2400
HV 303 A	0,63	< 0,012	163	1,25	1,89	1,66	< 0,25	NA
HV 303 B	0,55	< 0,012	167	1,24	1,99	1,28	< 0,25	NA
HP 204 A	< 0,53	< 0,012	164	1,23	1,46	0,85	< 0,25	NA
HP 204 B	< 0,53	< 0,012	167	1,26	1,75	0,91	< 0,25	NA
HV 302 A	129	< 0,012	216	1,46	0,97	5,60	18940	NA
HV 302 B	88,7	0,17	282	2,32	0,95	1,45	28670	2600

Většinu z analyzovaných stopových prvků bylo možné poměrně spolehlivě stanovit ve většině vzorků. V nízkých koncentracích pod detekčním limitem se ve většině vzorků vyskytovaly Ag, Be a Sn, pouze ve vzorcích HV302 A a B se tyto prvky objevily nad detekčním limitem. V případě Be byly nízké koncentrace do 0,06 µg/l změřeny i ve

vzorku L1. Jediný prvek, který vykazoval koncentrace pod mezí detekce bez výjimky ve všech vzorcích byl Bi. V povrchových vodách ve vzorcích L1-L3 byly pod detekčním limitem ještě Se a V. Ve vrtech HV 303 a HP 204 byly pod detekčním limitem nebo na jeho hranici prvky Cd, Cr, Cu, Mn, Pb, Se a Zn. Koncentrace těchto prvků nad detekčním limitem zde byly stále příliš nízké, aby je bylo možno spolehlivě kvantifikovat v jednotlivých koloidních frakcích. Ze všech analyzovaných prvků bylo nejproblematictější měření Al. Zatímco všechny ostatní prvky měly hodnotu detekčního limitu řádově v desetínách či setinách  $\mu\text{g/l}$ , detekční limit Al byl na ICP-MS výrazně vyšší –  $4,83 \mu\text{g/l}$ . Z tohoto důvodu bylo možné spolehlivě stanovit Al jen v nefiltrovaném vzorku L1, ve všech ostatních vzorcích byla hodnota Al pod detekčním limitem.

## 5.2. Formy výskytu hlavních prvků a iontů ve zkoumaných vodách

Jednotlivé koloidní frakce jsou v následujících grafech označeny v nanometrech podle velikosti pórů, přes které probíhla filtrace daného vzorku. Hodnoty 100 kDa a 5 kDa odpovídají přibližně velikosti 20 nm a 5 nm. Přesný převod mezi jednotkami nm a Da není možný, jak již bylo zmíněno v kapitole 2.1.2. V nefiltrovaných vzorcích jsou kromě volných iontů a koloidů obsaženy také menší hrubě disperzní částice (suspenze) o velikosti přibližně  $0,8 - 10 \mu\text{m}$ , které ve vodním sloupci sedimentují jen velmi pomalu. Dolní hranice velikosti těchto částic je přesně dána velikostí póru použitého filtru  $0,8 \mu\text{m}$ , horní hranici nebylo možno spolehlivě určit, hodnota  $10 \mu\text{m}$  je pouze odhadem na základě použité literatury Gustafsson a Gschwend (1997) nebo Atteia a Kozel (1997). Nefiltrované vzorky jsou proto v grafech znázorněny s odhadovanou průměrnou hodnotou 5000 nm, tento rozměr je také vyhovující pro zachování přehledného logaritmického měřítka grafu. Body na horizontální ose grafu mají vždy zleva doprava hodnoty 5 nm (5 kDa), 20 nm (100 kDa), 100 nm, 450 nm, 800 nm, 5000 nm (nefiltrovaný).

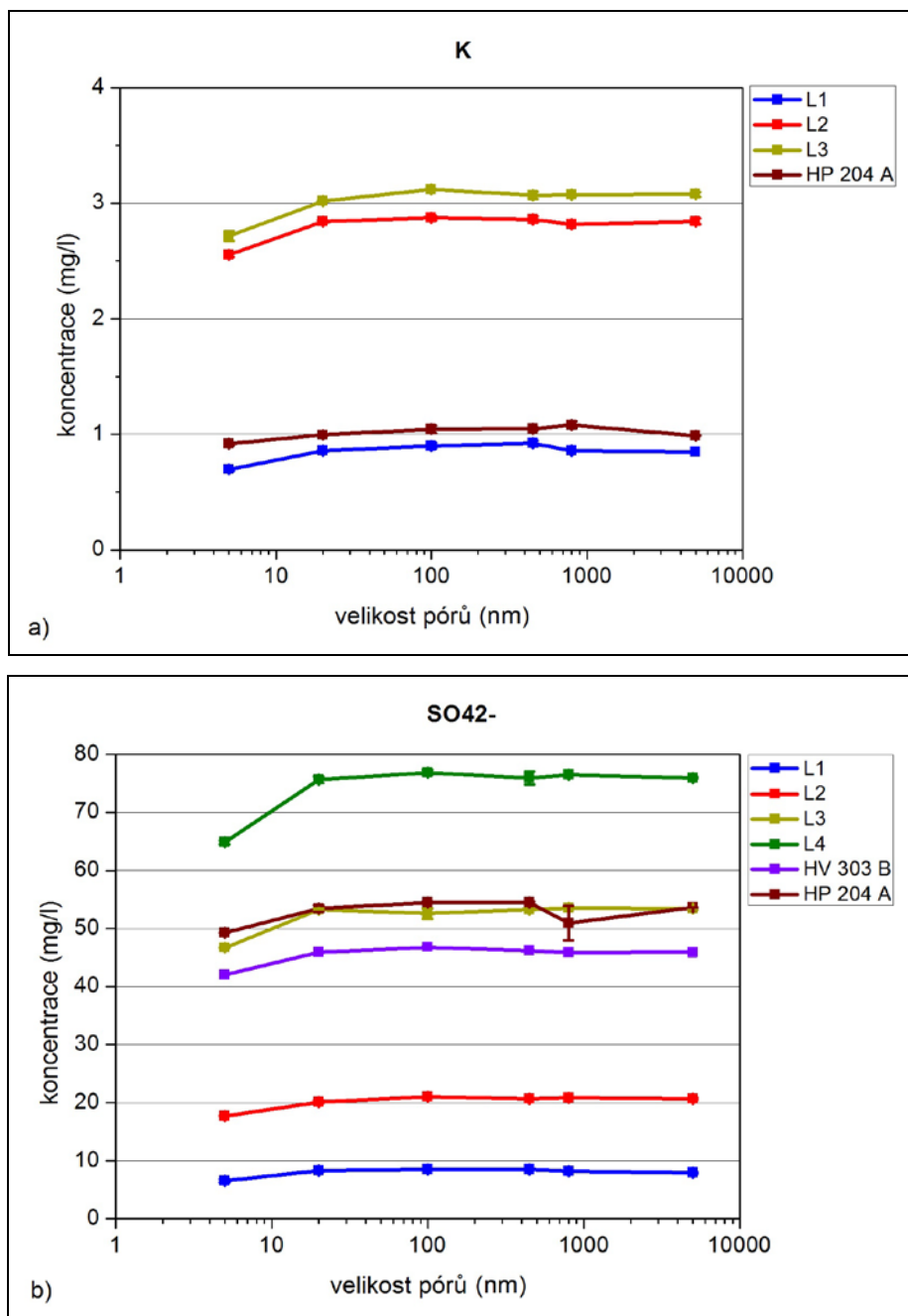
Hlavními prvky (a ionty) jsou v našem případě myšleny ty, které se ve všech vzorcích zkoumaných vod vyskytují v koncentracích  $> 1 \text{ mg/l}$ . Všechny hlavní kationty (K, Na, Ca, Mg) a anionty ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ) se ve zkoumaných vodách vyskytují dominantně ve frakci  $< 5 \text{ kDa}$  ve zcela rozpuštěné formě jako volné ionty. Ke znatelnému poklesu koncentrace zmíněných iontů dochází pouze ve frakci  $< 5 \text{ kDa}$ , ve všech ostatních frakcích zůstává jejich koncentrace téměř konstantní. Téměř všechny koloidy jsou tedy soustředěny ve frakci 5 kDa – 100 kDa. Procentuální zastoupení hlavních kationtů a aniontů v koloidní frakci (5 kDa –  $0,8 \mu\text{m}$ ) v jednotlivých vzorcích pak ukazuje Tab. 5. Z této tabulky je patrné, že větší zastoupení

v koloidní formě mají ionty v povrchových vodách a ve vodách s nižší iontovou silou. Ve výčtu hlavních aniontů chybí  $\text{HCO}_3^-$ , který byl stanoven titrací jako alkalita. Při titraci vycházely hodnoty alkality pro jednotlivé vzorky ve všech frakcích téměř totožné a vzhledem k nedostatečné přesnosti této metody nebylo možné určit, zda se snižujícím se rozměrem částic dochází také k poklesu koncentrace  $\text{HCO}_3^-$ .

Tab. 5. Iontová síla (v mmol/l) a zastoupení hlavních prvků a iontů v koloidní frakci (5 kDa – 0,8  $\mu\text{m}$  v %) v jednotlivých vzorcích.

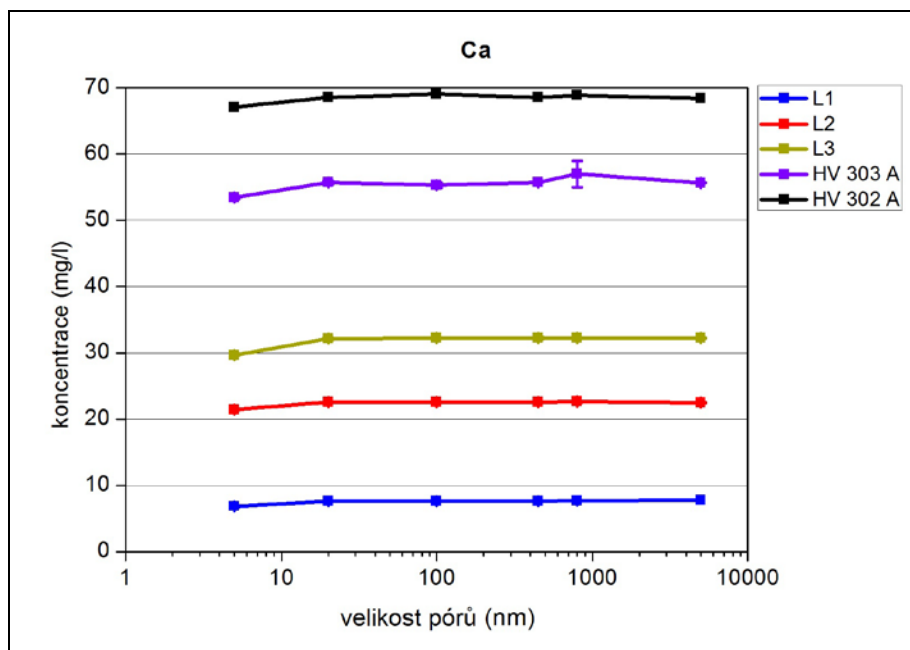
Vzorek	iontová síla (mmol/l)	Na	Ca	Mg	K	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{Cl}^-$	Si
L1	1,2	6,2	12,0	8,0	17,7	17,3	4,8	-1,1	21,0
L2	3,2	4,4	4,6	2,2	10,3	14,2	-3,4	-2,6	1,7
L3	4,6	4,5	8,1	5,3	11,7	12,6	4,7	-5,2	0,1
L4	5,9	5,7	8,3	4,4	10,5	14,7	0,8	-0,7	1,1
HV 303 A	7,1	1,1	3,9	2,2	7,2	8,6	0,9	-1,4	3,8
HV 303 B	7,1	1,8	3,9	1,7	2,3	8,4	-3,9	-2,6	0,5
HP 204 A	7,2	1,8	5,0	2,0	7,1	8,2	-3,9	-1,9	0,2
HP 204 B	7,3	1,1	3,4	1,6	5,1	14,4	7,2	6,5	0,5
HV 302 A	60	0,8	2,0	1,7	2,9	1,7	5,0	0,7	0,7
HV 302 B	80	2,2	0,5	0,9	3,2	2,7	-7,1	8,0	0,5

Největší pokles koncentrace ve frakci < 5 kDa byl zaznamenán u iontů K a  $\text{SO}_4^{2-}$  (Obr. 23). Jejich zastoupení v koloidní formě tvoří v povrchových vodách přibližně 10-15 % (v případě vzorku L1 i přes 17 %) z jejich celkové koncentrace. Menší zastoupení v koloidní frakci měli K a  $\text{SO}_4^{2-}$  ve vodě z vrtů, většinou do 5-10 %. V případě vrtu HV 302 je to pouze kolem 3 %.



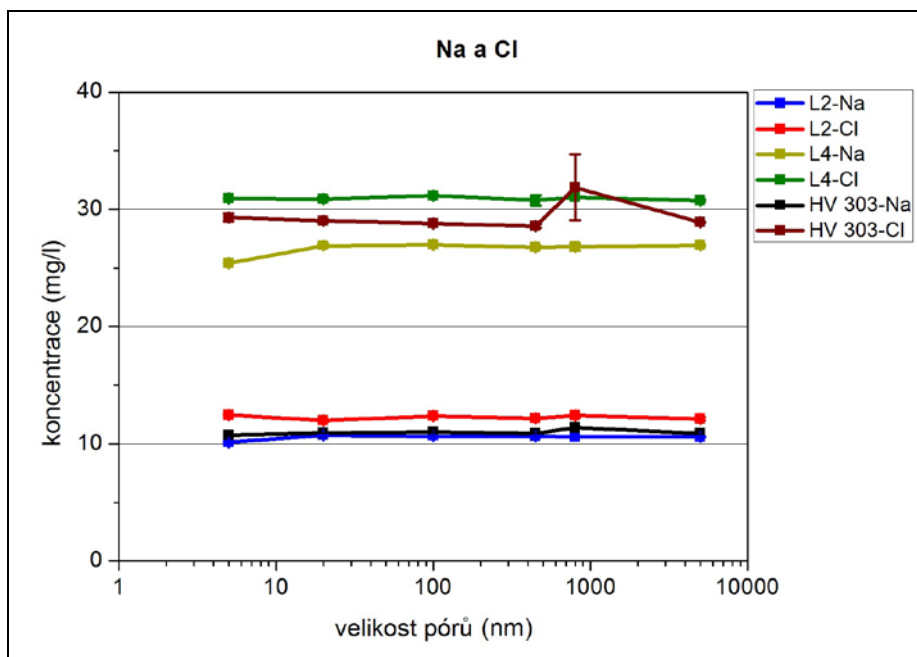
Obr. 23. Průběh koncentrace K (a) a  $\text{SO}_4^{2-}$  (b) v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

Menší zastoupení v koloidní frakci má Ca, v povrchových vodách do 10 % (v případě L1 až 12 %), ve vodě z vrtů do 5 % (v případě HV 302 pouze do 2 %). Voda ve vrtech HV 303 a HP 204 je podle výpočtu pomocí programu PHREEQC-2 mírně přesycená vůči kalcitu ( $\text{CaCO}_3$ ), tím je kontrolována celková koncentrace Ca, která se pohybuje kolem 55 mg/l. Voda ve vrtu HV 302 je kvůli nižší alkalitě vůči kalcitu nenasycená a koncentrace Ca tak dosahuje téměř až 100 mg/l. Průběh koncentrace Ca v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích ukazuje Obr. 24.



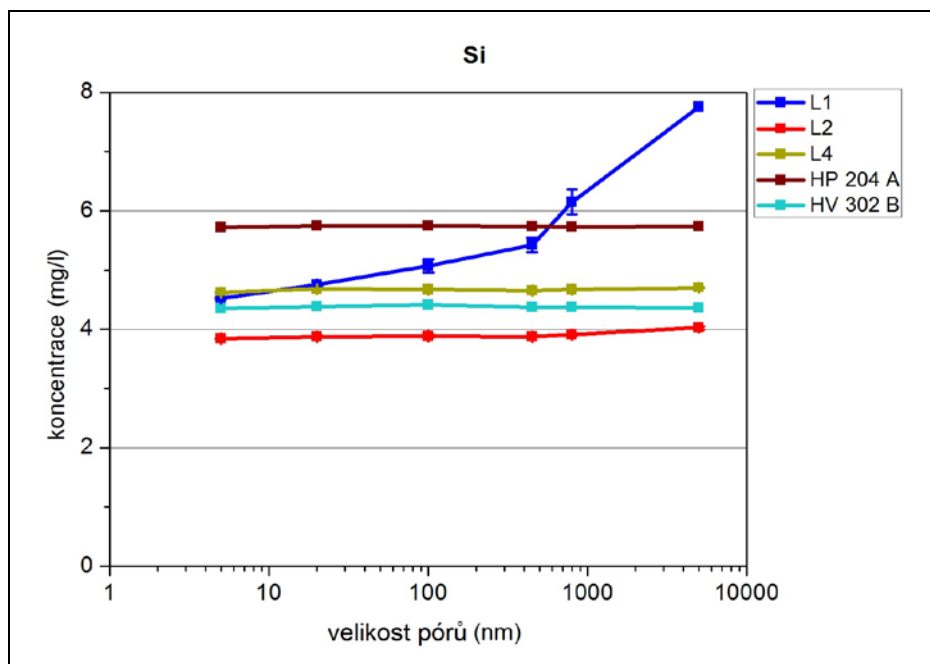
Obr. 24. Průběh koncentrace Ca v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

Zbylé hlavní prvky a ionty ( $\text{Na}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) se chovají spíše konzervativně. K výraznějšímu poklesu koncentrace u nich ve frakci  $< 5$  kDa téměř nedochází. V koloidní frakci není většinou vázáno více než 5 % z celkové koncentrace, výjimku opět tvoří vzorek L1, kde je vázáno v koloidní formě i více než 5 % z celkové koncentrace. Analýza kationtů Na a Mg na ICP-OES byla dostatečně přesná pro zjištění alespoň malého poklesu koncentrací těchto prvků. Zato v případě aniontů  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$  byla přesnost analýzy pomocí HPLC nižší a nebylo možno z ní dostatečně spolehlivě určit průběh koncentrace v jednotlivých frakcích. Proto jsou v Tab. 5. některé hodnoty  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{Cl}^-$  neobvykle vysoké nebo dokonce záporné. Průběh koncentrace v jednotlivých frakcích konzervativních prvků Na a  $\text{Cl}^-$  ukazuje Obr. 25.



Obr. 25. Průběh koncentrace Na a Cl<sup>-</sup> v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

Jedinou výjimkou v chování hlavních prvků tvoří Si. Postupný pokles koncentrace Si ve všech frakcích byl pozorován pouze ve vzorku L1, který má hodnotu iontové síly 1,2 mmol/l. Volné ionty ve frakci < 5 kDa tvoří 60 % z celkové koncentrace Si, ve formě koloidů (5 kDa – 0,8 μm) je vázáno 20 % Si a ve formě menších hrubě disperzních částic (> 0,8 μm) rovněž 20 % celkového Si. Ve všech ostatních vzorcích se Si téměř výhradně vyskytoval v rozpuštěné formě jako nenabitě molekuly H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> o čemž svědčí konstantní hodnoty Si ve všech frakcích. Průběh koncentrace Si je opět zobrazen na příslušném Obr. 26. Celkově se koncentrace Si ve všech vzorcích pohybují pouze v úzkém rozmezí 3,8-7,8 mg/l, protože rozpustnost křemene či amorfního SiO<sub>2</sub> není příliš vysoká. V oblasti neutrálního pH a teploty do 25 °C mohou koncentrace Si dosahovat hodnot maximálně jednotek nebo prvních desítek mg/l (Pitter 2009).



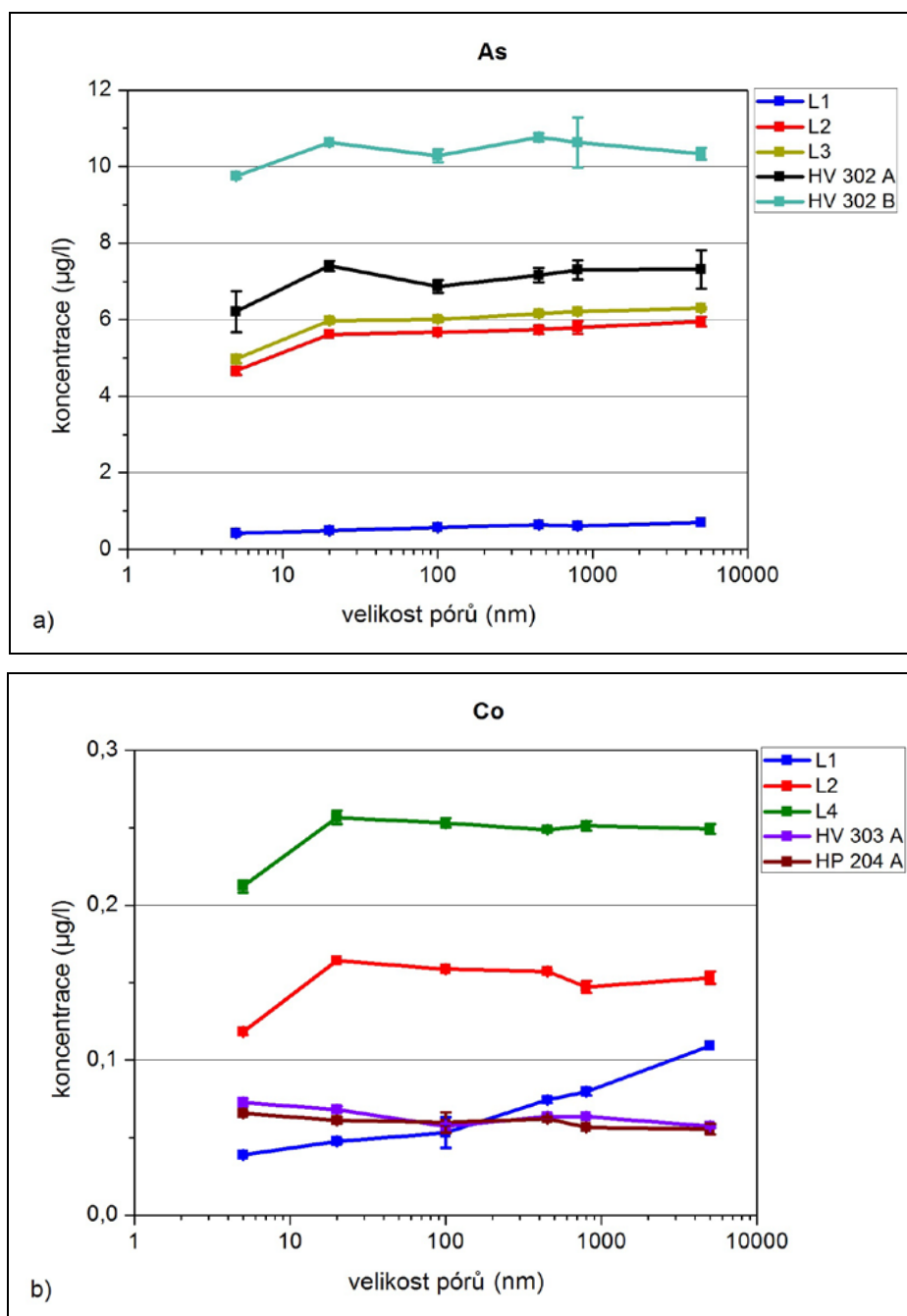
Obr. 26. Průběh koncentrace Si v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

### 5.3. Stopové prvky

Většina kontaminantů a dalších stopových prvků se ve zkoumaných vodách vyskytuje stejně jako hlavní prvky dominantně ve formě zcela rozpuštěných látek ve frakci  $< 5$  kDa. Prvky jako As, Ba, Co, Cr, Cu, Sb, Sr, Ti a U se vyskytují v koloidní frakci nejčastěji v rozmezí přibližně 5-20 % a jejich koncentrace výrazněji klesá až ve frakci  $< 5$  kDa, v ostatních frakcích je koncentrace těchto prvků konstantní nebo dochází jen k nepatrnému poklesu koncentrace. U prvků As, Co, Cr, Sb a U dochází k postupnému poklesu koncentrace stejně jako v případě Si pouze ve vzorku L1. Procentuální zastoupení těchto prvků ve vzorku L1 ukazuje Tab. 6. Průběh koncentrace As a Co v jednotlivých frakcích v L1 a dalších vzorcích ukazuje Obr. 27. Pouze v případě As dochází malému postupnému poklesu koncentrace ve vzorcích povrchových vod ve všech frakcích. Zastoupení koloidů opět závisí hlavně na iontové síle, ve vzorku L1 je běžně zastoupení koloidů i vyšší než 20 %, naopak ve vzorku HV 302 je koncentrace menší než 3 %.

Tab. 6. Procentuální podíl částic ( $> 0,8 \mu\text{m}$ ), koloidů ( $0,8 \mu\text{m} - 5$  kDa) a iontů ( $< 5$  kDa) na celkové koncentraci vybraných prvků ve vzorku L1.

%	As	Cr	Co	Sb	U
částice	12,1	7,4	27,0	28,6	22,0
koloidy	27,5	42,7	37,5	20,6	54,8
ionty	60,4	49,9	35,5	50,8	23,2



Obr. 27. Průběh koncentrace As (a) a Co (b) v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

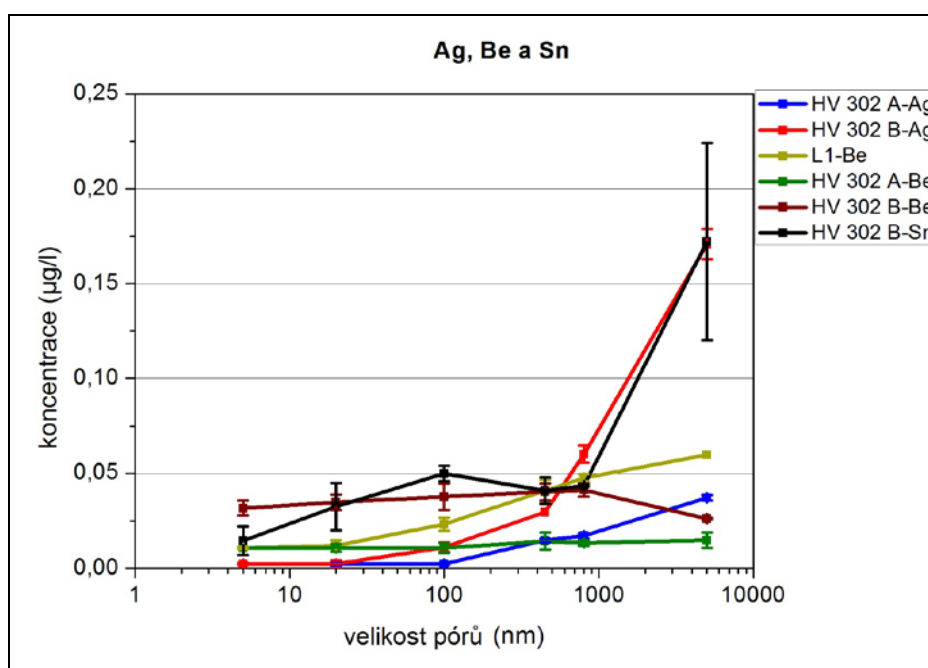
Podobně jako konzervativní hlavní prvky Na nebo Cl se ze stopových prvků chovají jen Li a Ni, u kterých koncentrace téměř neklesla ani ve frakci < 5 kDa a to ani při nízké iontové síle 1,2 mmol/l. V koloidní frakci jsou proto Li a Ni zastoupeny nanejvýš ze 3 %. Celková koncentrace Ni se ve směru toku Litavky příliš nezvyšovala, v povrchových vodách i ve vodě z vrtů HP 303 a HP 204 se pohybovala v poměrně úzkém rozmezí 1-3,5 µg/l. Naopak ve vodě z vrtu HV 302 dosahovaly koncentrace Ni až 2000 µg/l, což je po Mn a Zn třetí



nejvyšší koncentrace ze všech stopových prvků. Také koncentrace Li v Litavce nebyly příliš vysoké, nejvýše 6 µg/l ve vzorku L4, ve vrtu HV 302 dosahovala koncentrace Li až 300 µg/l.

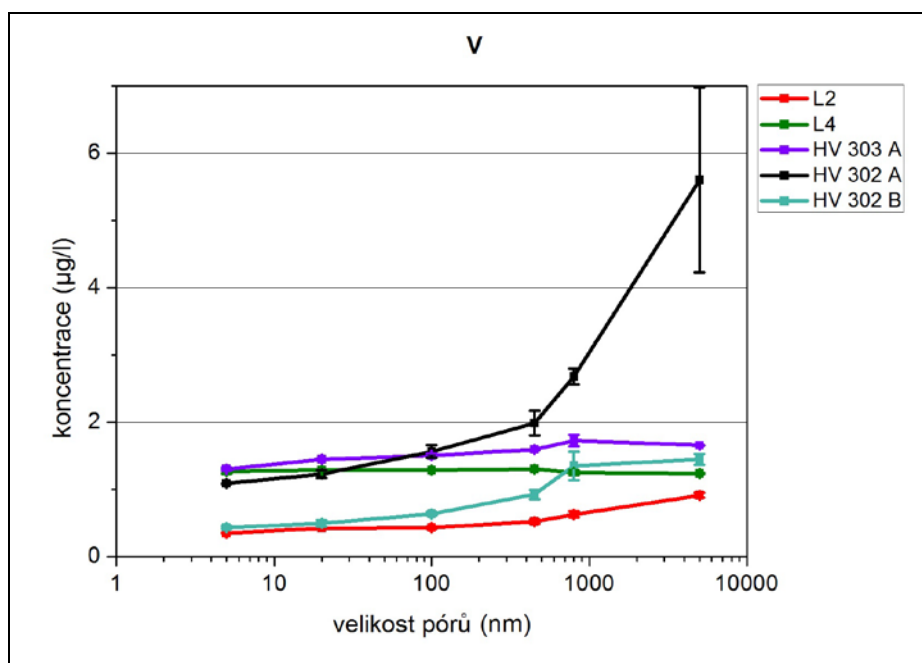
### 5.3.1. Stopové prvky vyskytující se pouze v nízkých koncentracích

Koncentrace prvků Ag, Be, Sn ve všech vzorcích nepřevyšují hodnotu 0,1-0,2 µg/l. Nad detekčním limitem se tyto prvky objevují pouze vodě z vrtu HV 302, nízké koncentrace Be nad detekčním limitem se objevily i ve vzorku L1. Ve vzorku HV 302 A byly koncentrace Ag a Be ve frakci < 0,45 µm pod detekčním limitem, koncentrace Sn byla v tomto vzorku pod detekčním limitem ve všech frakcích (Tab.4). Křivky na Obr. 28 ukazují, že k postupnému poklesu koncentrace Ag a Sn dochází i při vysoké iontové síle 80 mmol/l (HV 302). V suspenzi je vázáno přibližně 50-75 % Ag a Sn z jejich celkové koncentrace, v koloidech pak 15-30 % a ve zcela rozpuštěné formě nanejvýš 10 %. V případě Be je ve vrtu HV 302 vázáno v koloidech asi 25 %, zbytek Be je ve zcela rozpuštěné formě. Ve vzorku L1 s nižší iontovou silou 1,2 mmol/l dochází ve všech frakcích k postupnému poklesu, 20 % Be je vázáno v suspenzi, 60 % v koloidech a zbylých 20 % ve zcela rozpuštěné formě.



Obr. 28. Průběh koncentrace Ag, Be a Sn v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

Jediný prvek, u kterého docházelo k nejméně výraznějšímu postupnému poklesu koncentrace při vyšší iontové síle 80 mmol/l byl V (Obr. 29). Naopak při nižší iontové síle jsou výsledky poměrně nejasné. Ve vzorcích L2 a HV 303 A a B lze pozorovat menší pokles, naopak ve vzorcích L4 a HP 204 A a B jsou koncentrace konstantní.

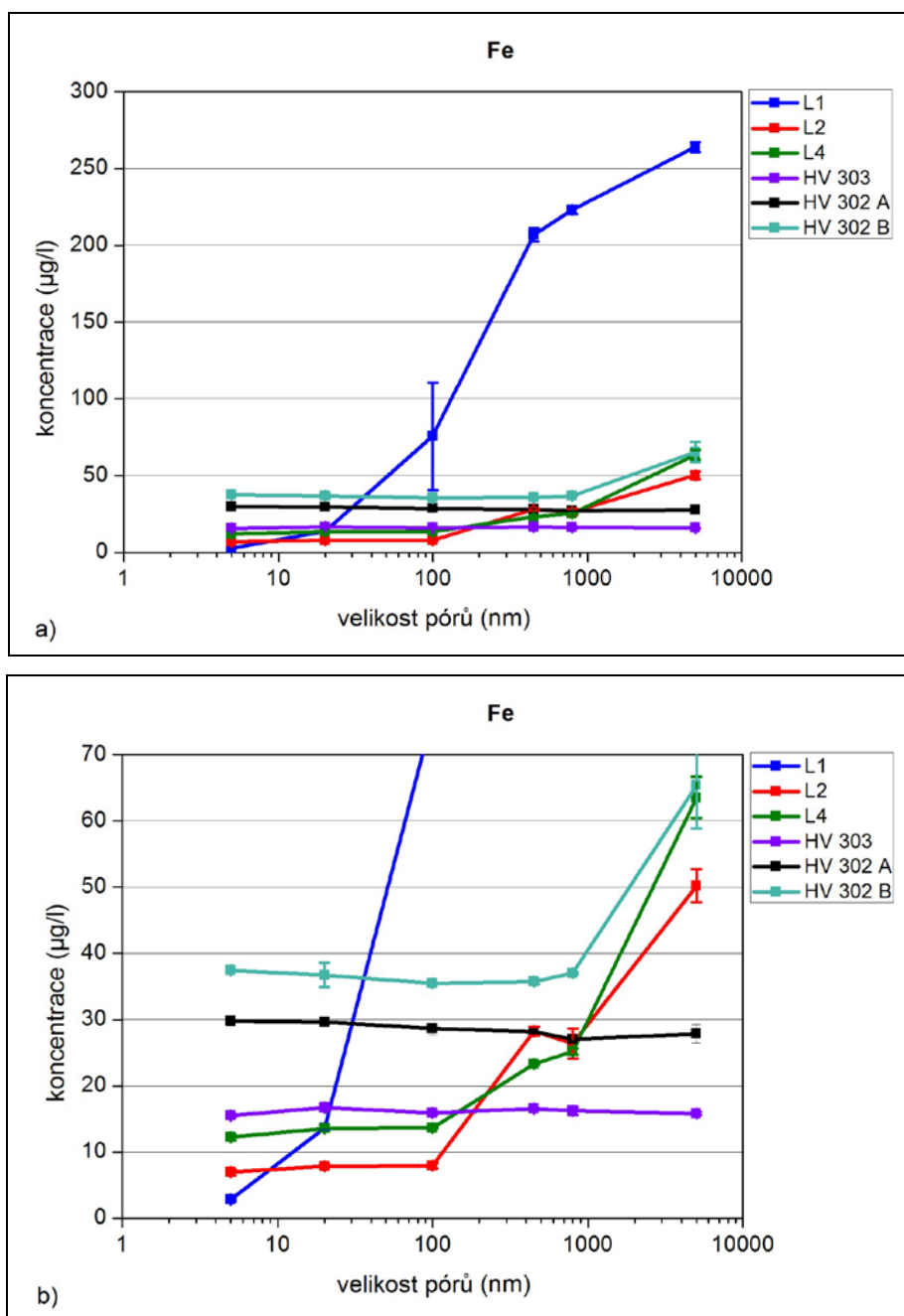


Obr. 29. Průběh koncentrace V v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

### 5.3.2. Železo

Nejvyšší koncentrace v koloidní frakci byly zjištěny u Fe. V povrchových vodách je v koloidech a menších hrubě disperzních částicích vázáno v průměru 80-90 % Fe (v případě L1 téměř až 99 % Fe). Křivky popisující pokles koncentrace Fe v závislosti na velikosti částic v povrchových vodách mají v jednotlivých frakcích vždy velmi podobný průběh, který se odvíjí od celkové koncentrace Fe ve vzorku. Koncentrace Fe v L1 postupně klesala až na hodnotu pod detekčním limitem ve frakci < 5 kDa. Podle výpočtu pomocí programu PHREEQC-2 je frakce < 5 kDa ve vzorku L1 jediná frakce, ve které je voda nenasycená vůči ferrihydritu ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ). Ve všech ostatních vzorcích a frakcích byla voda vůči ferrihydritu přesycená a koncentrace Fe byla nad detekčním limitem. K postupnému poklesu koncentrace došlo jen ve vzorcích povrchových vod L1-L4. Zcela opačná situace byla v podzemních vodách, zde bylo Fe přítomno pouze ve frakci < 5 kDa, protože koncentrace Fe byly téměř ve všech frakcích konstantní. Výjimku tvořil pouze nefiltrovaný vzorek HV 302 B, kde byla přibližně polovina obsahu Fe přítomna v suspenzi jako menší hrubě disperzní částice. Průběh

koncentrace Fe v jednotlivých frakcích je znázorněn na Obr. 30., procentuální podíly Fe ve formě částic, koloidů a iontů jsou uvedeny v Tab. 7.



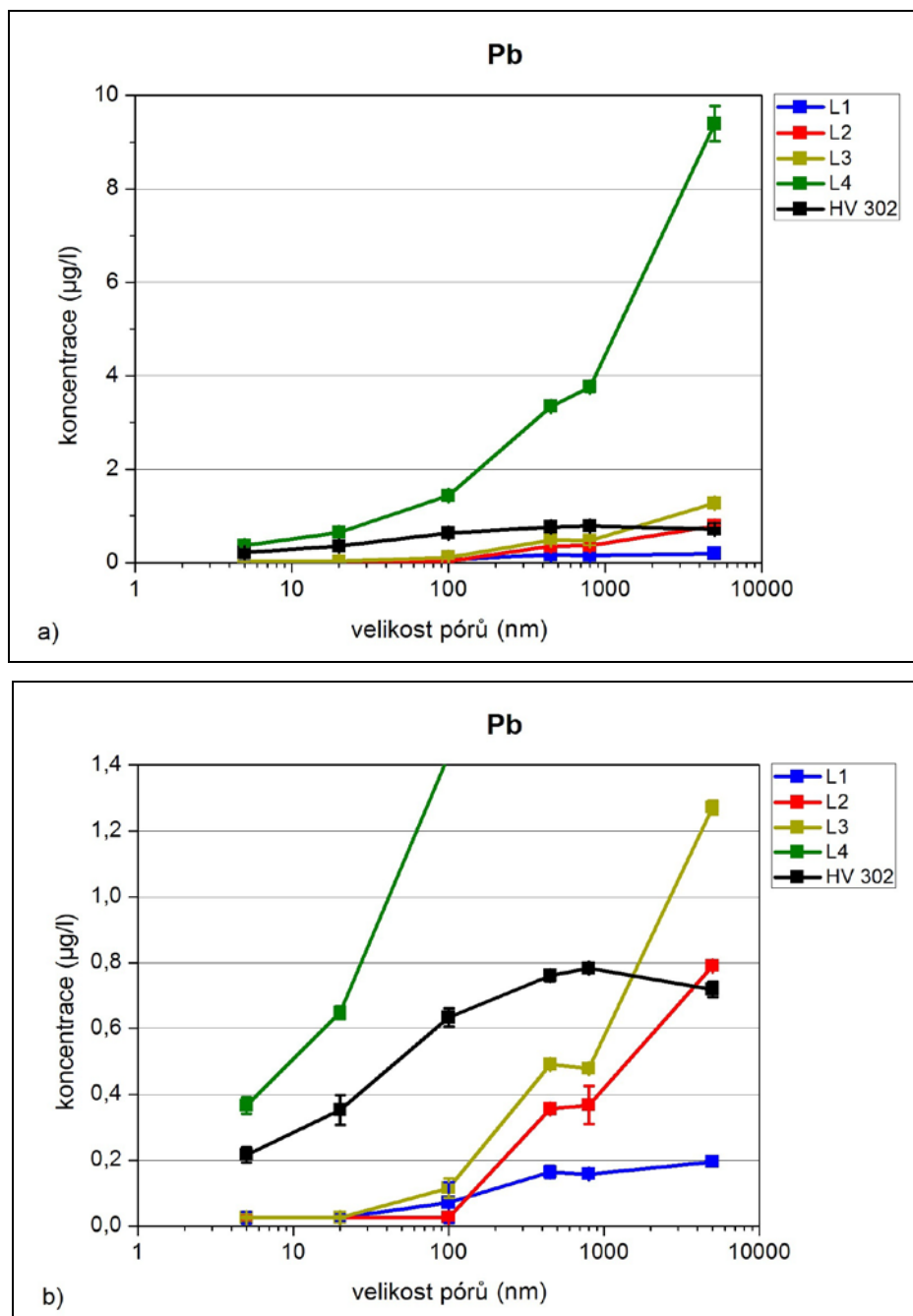
Obr. 30. Průběh koncentrace Fe v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod, vzorek HV 303 A a B jsou zobrazeny jako jeden, a) měřítko do 300 µg/l, b) zoom na oblast nižších koncentrací (do 70 µg/l).

Tab. 7. Procentuální podíl částic (> 0,8 µm), koloidů (0,8 µm – 5 kDa) a iontů (< 5 kDa) na celkové koncentraci Fe a Pb ve všech vzorcích. Vynechaná místa v tabulce znamenají, že podíl nebylo možno ani přibližně určit.

Vzorek	Fe			Pb		
	částice	koloidy	ionty	částice	koloidy	ionty
L1	15,5	83,4	< 1,1	19,2	> 67,7	< 13,1
L2	47,5	38,7	13,8	53,5	> 43,2	< 3,2
L3	58,7	25,4	15,9	62,4	> 35,6	< 2,0
L4	60,4	20,4	19,2	59,9	36,2	3,9
HV 303 A	-	-	> 97	-	-	-
HV 303 B	-	-	> 97	-	-	-
HP 204 A	-	-	> 97	-	-	-
HP 204 B	-	-	> 97	-	-	-
HV 302 A	-	-	> 97	-	< 69,9	< 30,1
HV 302 B	43,2	< 1,0	55,8	-	< 72,2	< 27,8

### 5.3.3. Olovo

Velmi podobný pokles koncentrací v jednotlivých frakcích jako u Fe byl pozorován u Pb. Při nižší iontové síle < 3 mmol/l je v povrchových vodách (L1-L4) ve formě koloidních a menších hrubě disperzních částic vázáno až 95 % Pb, volné ionty tak tvoří méně než 5 % z celkové koncentrace Pb. U vzorků L1-L3 klesla koncentrace Pb ve frakci < 100 kDa až pod detekční limit. Ve vzorku HV 302 B je při iontové síle 80 mmol/l ve formě koloidních a menších hrubě disperzních částic vázáno stále až 30 % Pb (Tab. 7). Křivky na Obr. 31 ukazují mírnější pokles koncentrace Pb ve vzorku HV 302 A než tomu bylo u povrchových vod. Podobný průběh koncentrace Pb byl pozorován i ve vzorku HV 302 B, kde koncentrace Pb dosahovala hodnot přes 130 µg/l. Ve vrtech HV 303 a HP 204 byly koncentrace Pb pod detekčním limitem, výjimku tvořil pouze nefiltrovaný vzorek HP 204 B kde bylo naměřeno 0,06 µg/l Pb, v menších koloidních frakcích již Pb detekováno nebylo.

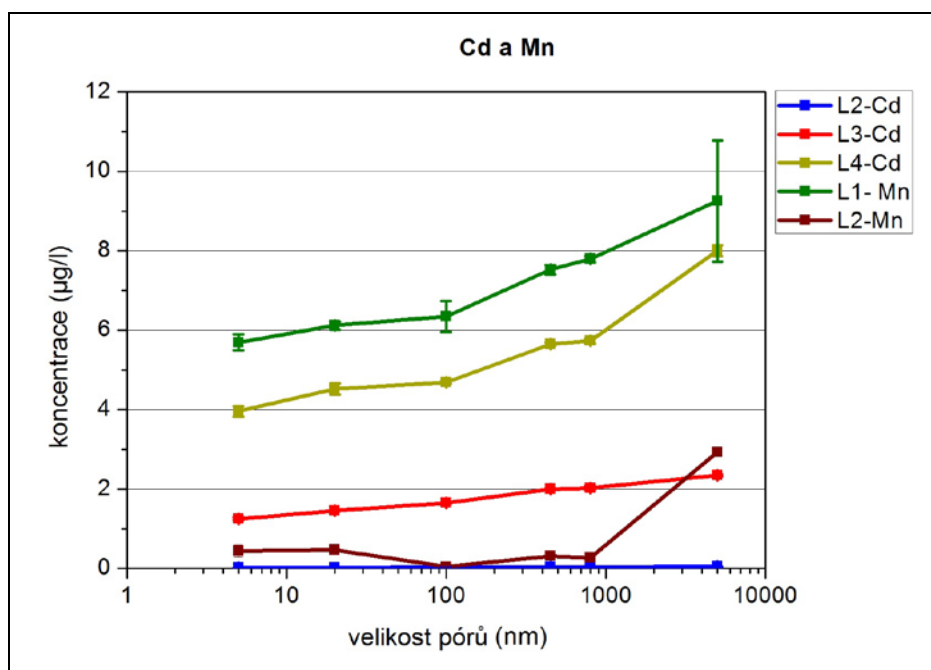


Obr. 31. Průběh koncentrace Pb v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod, a) měřítko do 10 µg/l, b) zoom na oblast nízkých koncentrací (do 1,4 µg/l).

Při odběru na lokalitě i při následném laboratorním dělení vzorku bylo zjištěno, že Pb se ve stagnující vodě koncentruje převážně ve spodní části vodního sloupce. To je patrné ze vzorků A a B z vrtu HV 302 (Tab. 4). Ve stagnující vodě v hloubce 1 m pod hladinou (A) byla koncentrace Pb pouhých 0,72 µg/l, po odčerpání několika desítek litrů vody ve vrtu dosahovala koncentrace Pb v hloubce 5 m pod hladinou hodnot až 137 µg/l, tedy téměř o tři řády více. Olovo má ze všech analyzovaných prvků největší měrnou hmotnost (relativní

atomová hmotnost je 208), to je pravděpodobně důvodem proč se koncentruje ve spodní části vodního sloupce. Ve vrtu HV 302 jsou v nefiltrovaných vzorcích nižší koncentrace Pb než ve vzorcích filtrovaných přes 0,8  $\mu\text{m}$ , protože při dělení vzorku byla pro analýzu odebrána voda ze střední a nikoliv spodní části vzorkovnice, aby nedošlo ke zpracování části jemného sedimentu, který by mohl poškodit použitý analytický přístroj (např. HPLC). Při opakovaném dělení pro novou analýzu byla voda odebírána pečlivěji až ze spodní části, přesto byl výsledek téměř shodný. U dalších těžších prvků jako např. Ba, Sb, Cd se chování podobné Pb neprojevilo.

K podobným postupným poklesům koncentrace jako u Fe a Pb docházelo v menší míře také u Cd, Mn a Zn. V povrchových vodách (L1-L4) bylo na koloidy a menší hrubě disperzní částice vázáno až 50 % z celkové koncentrace Cd. Postupný pokles koncentrace byl pozorován u Zn pouze ve vzorku L4 a u Mn ve vzorcích L1 a L3. V podzemních vodách z vrtů HV 303 a HP 204 byly koncentrace Cd, Mn a Zn ve všech frakcích pod detekčním limitem. Ve vrtu HV 302 jsou koncentrace těchto prvků naopak vysoké (Cd: 63  $\mu\text{g/l}$ , Zn: 28  $\text{mg/l}$ , Mn: 4  $\text{mg/l}$ ) a k poklesu koncentrace u nich dochází pouze ve frakci < 5 kDa a to o přibližně 3 %. Koncentrace Zn v jednotlivých koloidních frakcích ve většině vzorků značně oscilovaly a výsledky jsou proto velmi nejasné. Koncentrace Cd a Mn v jednotlivých frakcích jsou na Obr. 32.



Obr. 32. Průběh koncentrace Cd a Mn v jednotlivých frakcích ve vybraných vzorcích vod.

### 5.3.4. Hlavní a stopové prvky v pevné fázi zachycené na použitých filtrech

V této kapitole jsou uvedeny výsledky analýzy pevné fáze zachycené na filtrech 0,8  $\mu\text{m}$ , 0,45  $\mu\text{m}$  a 0,1  $\mu\text{m}$  při filtraci vzorku vody z vrtu HV 302. Analýzou použitých filtrů 0,8  $\mu\text{m}$  bylo možno určit složení pevné fáze, která ve vodě tvoří jemný sediment. Množství sedimentu ve vodě je přibližně 10-15 mg/l, hlavní prvky tvořící sediment jsou uvedeny v Tab. 8. Filtry o velikosti pórů 0,45  $\mu\text{m}$  a 0,1  $\mu\text{m}$  byly analyzovány hlavně pro kontrolu bilance jednotlivých prvků zachycených na filtrech a obsažených ve filtrátu. Analýza filtrátů HV 302 ukazuje, že ve frakcích  $< 0,45 \mu\text{m}$  a  $< 0,1 \mu\text{m}$  k poklesu koncentrace u většiny prvků prakticky nedocházelo. Množství jednotlivých prvků zachycených na těchto filtrech proto činilo většinou nejvýše desetiny nebo výjimečně až jednotky  $\mu\text{g/l}$ . Navíc slepé vzorky nepoužitých "čistých" filtrů a  $\text{HNO}_3$ , ve které byly filtry rozpuštěny, obsahovaly často vyšší koncentrace prvků než použité filtry, např. koncentrace Cu v čistém filtru 0,45  $\mu\text{m}$  byla 1,25  $\mu\text{g/l}$  a v použitém filtru o stejné velikosti pórů jen 0,39  $\mu\text{g/l}$ . Z toho vyplývá, že většina prvků se na těchto filtrech nezachytila ve spolehlivě měřitelném množství, což se shoduje s výsledky analýzy filtrátů. Je však s podivem, že na filtru 0,1  $\mu\text{m}$  nedošlo k zachycení přibližně 20  $\mu\text{g/l}$  Pb. Přestože je tento úbytek mezi frakcemi  $< 0,45 \mu\text{m}$  a  $< 0,1 \mu\text{m}$  jasně viditelný z analýzy filtrátů, na filtru bylo naměřeno pouze 1,08  $\mu\text{g/l}$  Pb. Výsledky analýzy filtrů jsou uvedeny v příloze č. 4 (kapitola 9).

Tab. 8. Složení sedimentu ve vzorku HV 302 vyjádřené v hmotnostních procentech.

Mg	Ca	Mn	Fe	Zn	Na	Si	Al	Pb	suma
3,2	3,3	12,0	36,9	7,3	3,7	12,1	9,3	10,4	98,2

## 6. DISKUZE VÝSLEDKŮ

### 6.1. Rozdělení prvků podle zastoupení v koloidech

Analyzované prvky lze podle jejich zastoupení v jednotlivých koloidních frakcích zařadit do několika hlavních skupin. Některé prvky (např. As a Sb) bylo možno zařadit do více skupin najednou, protože u nich byly v různých vzorcích pozorovány odlišné trendy v chování.

(i) Konzervativní prvky a ionty, které se v koloidní frakci téměř nevyskytují (Mg, Na, Ni, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Podíl těchto prvků v koloidní frakci tvoří nanejvýš 5 % a to zejména při nízké iontové síle (přibližně do 10 mmol/l) a ve frakci 5 kDa – 100 kDa.

(ii) Prvky a ionty, jejichž podíl v koloidní frakci dosahuje až 20 % (As, Ba, Ca, Co, Cu, K, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Sb, Sr, U). I zde jsou téměř všechny koloidy ve frakci 5 kDa – 100 kDa. Při iontové síle 1,2 mmol/l dosahuje podíl výše uvedených prvků v koloidní frakci až 20 % a se zvyšující se iontovou silou klesá zastoupení těchto prvků přibližně na 5 % ve vrtech HV 303 a HP 204 a ve vzorcích L3 a L4 přibližně na 10 %. Ve vodě z vrtu HV 302 pak při iontové síle 60-80 mmol/l je podíl prvků v koloidech pouze < 3 %. Všechny prvky této skupiny byly ve všech vzorcích vod stanoveny nad detekčním limitem a s dostatečnou přesností tak, aby bylo možno pozorovat podobný vývoj jejich koncentrací v jednotlivých frakcích.

(iii) Prvky u kterých byl pozorován postupný pokles koncentrace v jednotlivých koloidních frakcích (Cd, Fe, Mn, Pb, Zn). Postupný pokles se u těchto prvků objevil v jednom nebo více vzorcích. U prvků Cd, Fe a Pb byl postupný pokles koncentrace jasně viditelný u všech vzorků povrchových vod, u Mn a Zn byl pokles koncentrace zaznamenán jen v některých vzorcích povrchových vod.

(iv) Prvky u kterých docházelo k postupnému poklesu koncentrace v koloidních frakcích pouze při nízké iontové síle 1,2 mmol/l (As, Co, Cr, Si, Sb, U). Při vyšší iontové síle tyto prvky buď nebyly zastoupeny v koloidní frakci vůbec (Cr a Si) nebo pouze ve frakci 5 kDa – 100 kDa. Prvky této skupiny bylo (s výjimkou Cr) možno stanovit s dostatečnou přesností. Koncentrace Cr se ve většině vzorků (kromě L1 a HV 302 A a B) pohybovaly pod hranicí detekčního limitu nebo jen těsně nad ní, proto naměřené hodnoty nebylo možno spolehlivě kvantifikovat a určit zastoupení Cr v jednotlivých frakcích při různých hodnotách iontové síly.

## **6.2. Vazba stopových prvků na koloidy**

Použitými postupy bylo možno sledovat koncentrace jednotlivých prvků v různých frakcích, ale nebylo z nich možno určit přesné složení a strukturu koloidů a jejich schopnost vázat konkrétní stopové prvky. Nejvhodnější metodou pro zjištění těchto skutečností by bylo pozorování vzorků koloidů v transmisním elektronovém mikroskopu (TEM), což je však technika velmi finančně náročná a komplikovaná zejména z hlediska přípravy vzorků. Použití TEM v průběhu této práce bohužel nebylo možné. Přesto lze z výše uvedených výsledků usuzovat, že v povrchových vodách je značná část koloidů a částic (zejména ve frakci > 0,1 μm) tvořena hlavně hydratovanými oxidy Fe, které jsou schopny účinně vázat kontaminanty jako Pb a Cd a v menší míře také As. Vedle oxidů Fe patří mezi nejúčinnější adsorbenty



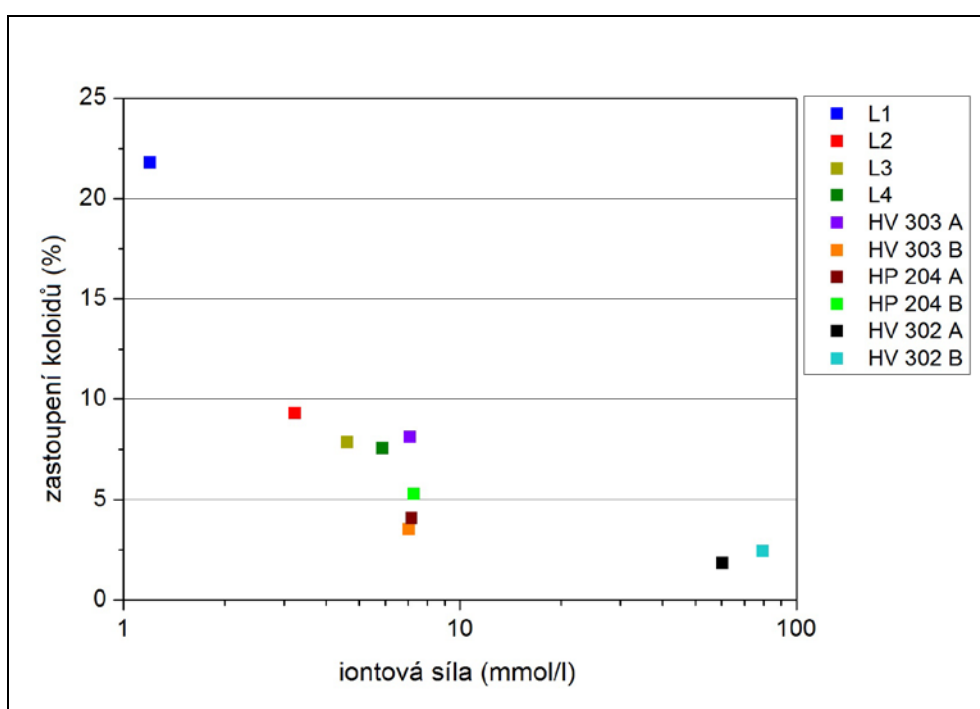
obecně také oxidy Mn a jílové minerály (kapitola 2.2.2.). Oxidy Mn a jílové minerály se však v našem případě v koloidní frakci vyskytovaly oproti Fe pouze v zanedbatelném množství, protože koncentrace Al, Si i Zn dosahovaly v koloidní frakci nejvýše několika jednotek  $\mu\text{g/l}$ . Pouze ve vzorku L1 byla koncentrace Al kolem  $8,5 \mu\text{g/l}$  s postupným poklesem až pod detekční limit ve frakci  $< 0,45 \mu\text{m}$  a byly zde zaznamenány i úbytky Si v jednotlivých frakcích. To ukazuje na možný výskyt alespoň malého množství jílových minerálů, které by v koloidní frakci mohly vázat prvky jako Co nebo Sb, jejichž křivky poklesu koncentrace zde měly podobný průběh jako křivka Si. Tato skutečnost vychází pouze z podobnosti křivek popisujících pokles koncentrace v jednotlivých frakcích a nelze ji spolehlivě potvrdit, vazbu významnější části stopových prvků na jílové minerály nebo oxidy Mn lze v ostatních vzorcích vyloučit.

Stanovení vybraných prvků je při studiu koloidů ve většině případů doprovázeno stanovením obsahu rozpuštěné organické hmoty ve formě rozpuštěného organického uhlíku (DOC), který může tvořit významný podíl zvláště u koloidů  $< 0,45 \mu\text{m}$  (Eyrolle et al. 1996; Wilkinson, Négre a Buffle 1997). V této práci byl z důvodu nedostatku prostředků stanoven DOC pouze orientačně u čtyř vzorků a nebylo tak možné sledovat množství organické hmoty v různých frakcích a její podíl na koncentraci koloidů, je však zřejmé, že jeho koncentrace jsou tak nízké, že pravděpodobně nebudou mít vliv na složení koloidů a případnou vazbu stopových prvků.

### **6.3. Vliv iontové síly na koloidy**

Iontová síla je hlavním faktorem, který ovlivňuje množství koloidů ve vodě. Podle DLVO teorie (viz kapitola 2.1.3.) obecně platí, že s rostoucí iontovou silou roztoku klesá poměr koloidů ke zcela rozpuštěným látkám. Mocnost elektrické dvojvrstvy se s rostoucí iontovou silou zmenšuje a koloidy přestávají být stabilní a postupně koagulují. Tento trend lze pozorovat i ve vodách zkoumaných v této práci. Obr. 33. ukazuje procentuální podíl koloidů na celkové koncentraci látek ve vodách (součet všech koloidů a zcela rozpuštěných látek tvoří 100%) při různých hodnotách iontové síly. Zastoupení koloidů, které je vyjádřeno v hmotnostních procentech, do značné míry závisí na správnosti chemické analýzy jednotlivých prvků. Bilance chemických ekvivalentů kationtů a aniontů se u většiny vzorků pohybovala v rozmezí plus nebo minus 3% až 8%. Proto nejsou zde uvedené podíly koloidů zcela přesné a mohou se od skutečných hodnot lišit přibližně v rozmezí prvních jednotek procent. To je nejlépe vidět na příkladu vzorků A a B z vrtů HV 303 a HP 204, jejichž

chemické složení a iontová síla jsou téměř identické, ale podíl koloidů se pohybuje v rozmezí 3,5 % až 8,1 %. Zde uvedené výsledky vlivu iontové síly na koloidy se shodují s poznatky řady prací již uvedených autorů, např. Guégen a Dominik (2003); Wilkinson a Lead (2007) nebo Ryan a Elimelech (1996). Chování hlavních prvků a iontů (Ca, Mg, Na, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) během ultrafiltrace při různých hodnotách iontové síly, které popisuje studie Guo, Hunt a Santschi (2001), je téměř identické i v této práci, výjimkou je pouze Mg, jehož zastoupení v koloidní frakci je v této práci menší. To může být způsobeno tím, že v této práci byla pro ultrafiltraci použita membrána o velikosti 5 kDa zatímco ve zmíněné studii membrána o velikosti 1 kDa.



Obr. 33. Procentuální zastoupení koloidů ve studovaných vzorcích vod v závislosti na iontové síle.

Na příkladu Pb lze také pozorovat, jakým způsobem se mění křivka poklesu koncentrace v jednotlivých frakcích v závislosti na iontové síle. Z Obr. 30 (kapitola 5.3.3.) je vidět, že křivky popisující pokles koncentrace Pb mají při iontové síle do 6 mmol/l (vzorky L1-L4) téměř stejný průběh a většina Pb je vázána ve frakci > 100 nm. Naproti tomu křivka HV 302 A (iontová síla 60 mmol/l) má vůči křivkám L1-L4 inverzní průběh a většina Pb je vázána ve frakci < 100 nm.

#### 6.4. Rozdíly při různém způsobu odběru vzorků

Koncentrace jednotlivých prvků a jejich zastoupení v koloidech ve vzorcích A a B z vrtů HV 303 a HP 204 byly téměř stejné a různý způsob odběru vzorků A a B (popsaný výše v kapitole 4.2.) neměl na koncentraci koloidů ve vzorku vliv. Rozdíl koncentrací některých prvků ve vzorcích A a B z vrtu HV 302 byl poměrně značný, v případě Co a Pb se koncentrace lišily o více než jeden řád. Koncentrace koloidů byly vzhledem k poměrně vysoké iontové síle vzorků A a B (60 a 80 mmol/l) velmi nízké (s výjimkou Pb). Pro vzorkování koloidů v pozemní vodě lze na základě poznatků z této práce použít i vyšší rychlost čerpání než doporučených 100-1000 ml/min jak uvádí Ryan a Elimelech (1995). Při rychlosti čerpání přibližně 2 l/min po dobu přibližně 30 min nedošlo k uvolnění dalších koloidů z horninového prostředí do vody ve vrtu. Při případném příštím odebrání více vzorků z jednoho vrtu by bylo vhodnější odebrat nejprve vzorek bez předchozího odčerpání vody nebo po odčerpání malého množství vody (rychlostí řádově jednotek l/min) a poté vzorek po čerpání při výrazně vyšší rychlosti (řádově jednotky l/s nebo vyšší). Při této rychlosti by již téměř jistě mělo dojít k uvolnění dalších koloidů z horninového prostředí a bylo by tak možné lépe sledovat jak velké množství koloidů se z horninového prostředí při čerpání uvolní.

#### 7. ZÁVĚR

V závěru této práce je věnována pozornost čtyřem bodům popsaným v úvodu, které představují cíle práce.

(i) Většina hlavních i stopových prvků se ve zkoumaných povrchových i podzemních vodách vyskytuje dominantně ve formě zcela rozpuštěných látek (iontů) ve frakci < 5 kDa. Ve formě koloidů je vázáno nejvýše 10 až 20 % z celkové koncentrace většiny prvků, přičemž tento podíl představují téměř výhradně koloidy ve frakci 5 kDa – 100 kDa. Větší koloidy se zde prakticky nevyskytují, protože koncentrace ve větších frakcích byly konstantní. Větší zastoupení koloidů bylo pozorováno vždy zpravidla v povrchových vodách Litavky než v podzemních vodách v okolí struskových hald. Postupný pokles koncentrace byl pozorován v povrchových vodách u prvků Fe, Pb, Cd, Mn a Zn a pouze při nízké iontové síle (1,2 mmol/l) také u As, Co, Cr, Sb, Si a U. V těchto případech bylo celkové zastoupení těchto prvků v koloidech a menších hrubě disperzních částicích nejvýše 50 %. Výraznou výjimku tvoří pouze Fe a Pb, které se ve formě koloidů a menších částic vyskytují v povrchových vodách i více než z 90 %. Použitá metodika filtrace a ultrafiltrace se ukázala být dostatečně přesná a vhodná pro zjištění koncentrací v jednotlivých frakcích.

(ii) Použitá metodika práce neumožnila příliš spolehlivě určit chemické složení koloidů a hlavně jaké konkrétní stopové prvky mohou určité koloidy vázat. K tomuto účelu by bylo nutné použít například metodu transmisní elektronové mikroskopie (TEM). Původním záměrem bylo sledovat křivky poklesu koncentrace hlavních prvků (které měly tvořit převážnou část hmoty koloidů) a stopových prvků (které se na ně měly adorbovat) a vzájemně je korelovat. Většina hlavních prvků však tvořila koloidy pouze ve frakci 5 kDa – 100 kDa a větších frakcích se jejich koncentrace již nezvyšovaly. Z trendů stopových prvků, u kterých docházelo k postupnému poklesu koncentrace v jednotlivých frakcích lze usuzovat, že v povrchových vodách se ve všech frakcích vyskytují koloidy tvořené zejména z hydratovaných oxidů Fe, které jsou schopné vázat kontaminanty, jako jsou například Cd, Pb a v menší míře také As.

(iii) Hlavním faktorem, který zásadně ovlivňuje zastoupení koloidů ve zkoumaných vodách, je iontová síla vody. Při nízké iontové síle kolem 1 mmol/l, která odpovídá celkové mineralizaci přibližně 30 mg/l, může být v koloidech a menších hrubě disperzních částicích běžně vázáno až 30 % z celkového obsahu všech prvků. Tento podíl s rostoucí iontovou silou výrazně klesá, při iontové síle 10 mmol/l (~ 300 mg/l) je to již pouze 5 až 8 % a při 100 mmol/l (~ 3000 – 5000 mg/l) už méně než 3 %.

Také obsahy prvků v jednotlivých frakcích se v závislosti na iontové síle liší. Pokud se daný prvek při nízké iontové síle vyskytuje převážně ve formě větších koloidů (např. > 0,45  $\mu\text{m}$ ), s rostoucí iontovou silou začne postupně převládat ve formě menších koloidů (< 0,45  $\mu\text{m}$ ) a iontů. Není však jasné jakým mechanismem se tento proces řídí a zda dochází s rostoucí iontovou silou spíše ke koagulaci koloidů (podle DLVO teorie) až do vytvoření větších částic, které sedimentují nebo se jiným způsobem vyčlení z roztoku nebo zda se uplatňuje také rozpad větších koloidů na menší koloidy a ionty.

(iv) Vzhledem k použití pěti filtračních membrán o různých velikostech pórů se nabízí otázka, k jak velkému zkreslení výsledků způsobeném přítomností koloidů dochází při analýze iontů. V případě analýzy hlavních prvků, které koloidy tvoří jen minimálně, lze použít i filtry s většími póry jako 0,45  $\mu\text{m}$  (nebo i 0,8  $\mu\text{m}$ ) aniž by došlo k výraznému zkreslení výsledků analýzy přítomností koloidů, protože koloidy tvoří nejvýše jen 10-20%. Totéž platí i pro stopové prvky jako As, Ba, Sr, Cu, Ni a Li. V případě prvků, které mohou být vázány v koloidech různých velikostí jako jsou Cd a Zn dojde k nadhodnocení koncentrace iontů při použití filtru 0,45  $\mu\text{m}$  přibližně o 30 % a při použití filtru 0,1  $\mu\text{m}$  nejvýše o 10 %. K výraznému zkreslení však může dojít u Fe a Pb, při použití filtru 0,45  $\mu\text{m}$  i o více než 90 % a při použití filtru 0,1  $\mu\text{m}$  stále o více než 50 %.

## 8. POUŽITÁ LITERATURA

- Appelo C.A.J., Postma D. (2005): *Geochemistry, groundwater and pollution*, 2nd edition. A.A. Balkema Publishers, Leiden, The Netherlands a member of Taylor & Francis Group plc, 649 str.
- Atteia O., Kozel R. (1997): Particle size distribution in waters from a karstic aquifer: from particles to colloids. *Journal of Hydrology*, Vol. 201, str. 102-119.
- Atteia O. (1998): Evolution of size distribution of natural particles during aggregation: Modelling versus field results. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol. 139, str. 171-188.
- Bambas J. (1990): Březohorský rudní revír. Pro Symposium Hornická Příbram ve Vědě a Technice, VZ Kamenná. 200 str.
- Baumann T., Fruhstorfer P., Klein T. Niessner R. (2006): Colloid and heavy metal transport at Landfill sites in direct contact with groundwater. *Water Research*, Vol. 40, str. 2776-2786.
- Bernard J.H., Pouba Z. a kol. (1986): Rudní ložiska a metalogeneze československé části Českého masívu. Ústřední ústav geologický v Akademii, nakladatelství Československé akademie věd, Praha, 320 str.
- Buffle J., Wilkinson K.J., Stoll S., Filella M., Zhang J. (1998): A generalized Description of Aquatic Colloidal Interactions: The Three-colloidal Component Approach. *Environmental Science & Technology*, Vol. 32, str. 2887-2899.
- Dai M., Martin J.-M., Cauwet G., (1995): The significant role of colloids in the transport and Transformation of organic carbon and associated trace metals (Cd, Cu and Ni) in Rhone delta (France). *Marine Chemistry*, Vol. 51, str. 159-175.
- Dahlqvist R., Benedetti M.F, Anderson K., Turner D., Larsson T., Stolpe B., Ingri J. (2004): Association with colloidal particles and speciation of calcium in the Kalix and Amazon rivers. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 68, str. 4059-4075.
- Degueudre C., Benedicto A., (2012): Colloid generation during water flow transients. *Applied Geochemistry*, Vol. 27, str. 1220-1225.
- Degueudre C., Pfeiffer R.H., Alexander W., Wernli B., Bruetsch R. (1996): Colloid properties in granitic groundwater systems, I: Sampling and characterization. *Applied Geochemistry*, Vol. 11, str. 677-695.
- Degueudre C., Triay I., Kim J., Vilks P., Laaksoharju M., Miekeley N. (2000): Groundwater colloid properties: a global approach. *Applied Geochemistry*, Vol. 15, str. 1043-1051.
- Ettler V, Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J. (2006): Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, Vol. 142, str. 409-417.

- Eyrolle F., Benedetti M.F., Benaim J.Y., Février D. (1996): The distribution of colloidal and dissolved organic carbon, major elements and trace elements in small tropical catchments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 60, str. 3643-3656.
- Filella M., Chanudet V., Philippo S., Quentel F. (2009): Particle size and mineralogical composition of inorganic colloids in waters draining the adit of an abandoned mine, Goesdorf, Luxembourg. *Applied Geochemistry*, Vol. 24, str. 52-61.
- Gounaris V., Anderson P.R., Holsen T.M. (1993): Characteristics and Environmental Significance of Colloids in Landfill Leachate. *Environmental Science & Technology*, Vol. 27, str. 1381-1387.
- Guéguen C., Dominik J. (2003): Partitioning of trace metals between particulate, colloidal and truly dissolved fractions in a polluted river: the Upper Vistula River (Poland). *Applied Geochemistry*, Vol. 18, str. 457-470.
- Guo L., Hunt B.J., Santschi P.H. (2001): Ultrafiltration behaviour of major ions (Na, Ca, Mg, F, Cl, and SO<sub>4</sub>) in natural waters. *Water Resources*, Vol. 35, str. 1500-1508.
- Gustafsson Ö., Gschwend M. (1997): Aquatic colloids: Concepts, definitions, and current challenges. *American Society of Limnology and Oceanography*, Vol. 42, str. 519-528.
- IUPAC (eds. Everett D.H., Koopal L.K. 2001): Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Part I, str. 37-44. [http://old.iupac.org/reports/2001/colloid\\_2001/manual\\_of\\_s\\_and\\_t.pdf](http://old.iupac.org/reports/2001/colloid_2001/manual_of_s_and_t.pdf)
- Jensen D.L., Christensen T.H. (1999): Colloidal and Dissolved Metals in Leachates from Four Danish Landfills. *Wat. Res.* Vol. 33, str. 2139-2147.
- Kobayashi M., Juillerat F., Galletto P., Bowen P., Borkovec M. (2005): Aggregation and Charging of Colloidal Silica Particles: Effect of Particle size. *Langmuir ACS Publications*, Vol. 21, str. 5761-5769.
- Kunický Z., Vurm K. (2011): 700 let hutnictví stříbra a olova na Příbramsku (1311 – 2011), 225 let Stříbrné hutě – Kovohutí Příbram (1786 – 2011). *Kovohutě Příbram nástupická, a.s.*, 213 str.
- Lagaly G., Ziesmer S. (2003): Colloid chemistry of clay minerals: the coagulation of Montmorillonite dispersions. *Advances in Colloidal and Interface Science*, Vol. 100-102, str. 105-128.
- Ledin A., Karlsson S., Hakansson K., Sandén P., Düker A. (1996): Temporal changes in concentration, composition and size distribution of the colloidal phase in Lake Risten, Sweden. *The Science of the Total Environment*, Vol. 188, str. 87-99.
- Matura M. (2010): Vazba stopových prvků na koloidy ve výluzích ze skládek TKO. *Disertační práce, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta*, 73 str.

- McCarthy J., Degueldre C. (1993): Sampling and characterization of colloids in groundwater for studying their role in contaminant transport, Characterization of Environmental particles. UIPAC Environmental Analytical chemistry Series Vol. II
- Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999): User's guide to PHREEQC (Version 2) – A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. US Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, 312 str.
- Pitter P. (2009): Hydrochemie. Vydavatelství VŠCHT Praha, 4. aktualizované vydání, 579 str.
- Pokrovsky O.S., Schott J., (2002): Iron colloids/organic matter associated transport of major and trace elements in small boreal rivers and their estuaries (NW Russia). Chemical Geology, Vol. 190, str. 141-179.
- Pokrovsky O.S., Schott J., Dupré B. (2006): Trace element fractionation and transport in boreal rivers and soil porewater of permafrost-dominated basaltic terrain in Central Siberia. Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol. 70, str. 3239-3260.
- Ran Y., Fu J.M., Sheng G.Y., Beckett R., Hart B.T. (2000): Fractionation and composition of colloidal and suspended particulate materials in rivers. Chemosphere, Vol. 41, str. 33-43.
- Ren H., Liu H., Qu J., Berg M., Qi W., Xu W. (2010): The influence of colloids on the geochemical behaviour of metals in polluted water using as an example Yongdingxin River, Tianjin, China. Chemosphere, Vol. 78, str. 360-367.
- Ryan R.N., Elimelech M. (1996): Colloid mobilization and transport in groundwater. Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects, Vol. 107, str. 1-56.
- Sergio A., Rossi F.K., Bokuniewicz H., Paulsen R.J. (2002): Trace metal Levels in Uncontaminated Groundwater of a Coastal Watershed: Importance of Colloidal Forms. Environmental Science & Technology, Vol. 36, str. 1435-1441.
- Sigg L., Xue H., Kistler D., Schönenberger R. (2000): Size Fractionation (Dissolved, Colloidal and Particulate) of Trace Metals in the Thur River, Switzerland. Aquatic Geochemistry, Vol. 6, str. 413-434.
- Šráček O., Dátl J., Mls J., (2000): Kontaminační hydrogeologie. Učební text pro posluchače Přírodovědecké fakulty UK, nakladatelství Karolinum, Praha 2000, 210 str.
- Vasyukova E., Pokrovsky O.S., Viers J., Dupré B. (2012): New operational method of testing colloid complexation with metals in natural waters. Applied Geochemistry, Vol. 27, str. 1226-1237.
- Vignati D.A.L., Dworak A., Ferrari B., Koukal B., Loizeau J., Minouflet M., Camusso M.I., Polesello S., Dominik J. (2005): Assessment of the Geochemical Role of Colloids and Their Impact on Contaminant Toxicity in Freshwaters: An Example from the Lambro – Po System (Italy). Environmental Science & Technology, Vol 39, str. 489-497.

Waeles M., Tanguy V., Lespes G., Riso R.D. (2008): Behaviour of colloidal trace metals (Cu, Pb and Cd) in estuarine waters: An approach using frontal ultrafiltration (UF) and stripping chronopotentiometric methods (SCP). Estuarine, Coastal and Shelf Science, Vol. 80, str. 538-544.

Wilkinson K.J., Lead J.R. (2007): Environmental Colloids and Particles. Behaviour, Separation and Characterization (Current Knowledge and Future Development). IUPAC Series on Analytical and Physical Chemistry of Environmental systems. Vol. 10, 707 str.

Wilkinson K.J., Négre J.-C., Buffle J. (1997): Coagulation of colloidal material in surface waters: the role of natural organic matter. Journal of Contaminant Hydrology, Vol. 26, str. 229-243

Wigginton N.S., Haus K.L., Hochella Jr M.F. (2007): Aquatic environmental nanoparticles. Journal of Environmental Monitoring, Vol. 9, str. 1285-1432.

Internetové zdroje:

ČHMÚ, Hlásná a předpovědní povodňová služba

[http://hydro.chmi.cz/hpps/popup\\_hpps\\_prfdyn.php?seq=307282](http://hydro.chmi.cz/hpps/popup_hpps_prfdyn.php?seq=307282), navštíveno 22. 9. 2012

<http://www.philadelphia.edu.jo/academics/ohanbali/uploads/SUSPENSION%201.pdf>,

navštíveno 6. 2. 2013

[http://nptel.iitm.ac.in/courses/103104045/pdf\\_version/lecture37.pdf](http://nptel.iitm.ac.in/courses/103104045/pdf_version/lecture37.pdf), navštíveno 6. 2. 2013

<http://www.millipore.com/catalogue/module/c7759>, navštíveno 23.4. 2013

## 9. PŘÍLOHY

Do příloh přikládám v elektronické podobě na cd data získaná při odběru vzorků v terénu a výsledky chemických analýz všech vzorků vod i použitých filtrů.

Seznam příloh:

Příloha č. 1 – Výsledky chemické analýzy vzorků vod – hlavní prvky

Příloha č. 2 – Výsledky chemické analýzy vzorků vod – stopové prvky

Příloha č. 3 – Fyzikálně chemické vlastnosti vzorků vod

Příloha č. 4 – Výsledky chemické analýzy použitých filtrů vzorku HV 302