Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Multielementární chemická analýza popílků ze zpracování druhotných surovin olova

Multielement analysis of flue gas residues from secondary lead smelting

Ondřej Šebek

Disertační práce

Školitel práce: Prof. Martin Mihaljevič, CSc.
Konzultant: Doc. Vojtěch Ettler, PhD.

Praha, 2014

PŘEDMLUVA

Předložená disertační práce, vedená v rámci studijního programu Aplikovaná geologie na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů (ÚGMNZ) na Přírodovědecké fakultě Univerzity Karlovy v Praze, je shrnutím výsledků části studia problematiky chemické analýzy netradičních geomateriálů, především popílků z metalurgie druhotných surovin olova v podniku Kovohutě Příbram nástupnická, a. s.. Výsledky jsou prezentovány formou přiložených článků. Textová část slouží jako úvod do problematiky a současně je doplňujícím a upřesňujícím textem k článkům v příloze.

K textu jsou přiloženy následující rukopisy, v rámci kterých byly vykonány práce v průběhu studia. Ve shrnujícím textu jsou pak uvedeny jako **PŘÍLOHY I-V**.

SEZNAM PŘÍLOH

I. **Šebek O.**, Ettler V., Strnad L., Vonásková V., Drahota P., Mihaljevič M. (2014): Evaluation of 7 digestion methods for multielement analysis of industrial materials with anomalous composition: example of Pb smelter flue gas residues. *(předloženo k publikaci)*

II. Ettler, V., **Šebek, O.**, Grygar, T., Klementová, M., Bezdička, P., Slavíková, H. (2008): Controls on metal leaching from secondary Pb smelter air-pollution-control residues. *Environmental Science and Technolology* 42: 7878–7884. *(IF_{12} = 5,257)*

III. Ettler V., Mihaljevič M., **Šebek O.**, Matys Grygar T., Klementová M., (2012): Experimental *in Situ* Transformation of Pb Smelter Fly Ash in Acidic Soils. *Environmental Science and Technology* 46: 10539−10548. *(IF_{12} = 5,257)*

IV. Ackerman, L., Rohovec, J., **Šebek, O.** (2012): Determination of Total Sulfur in Fifteen geological Materials Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Combustion/Infrared Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36: 407-414. *(IF_{12} = 2,770)*

V. **Šebek, O.**, Mihaljevič, M., Strnad, L., Ettler, V., Ježek, J., Štědrý, R., Drahota, P., Ackerman, L. Adamec, V. (2011): Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of Hazardous Materials* 198: 331-339. *(IF_{12} = 3,925)*

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Vojtovi Ettlerovi, že mě přivedl k zajímavému tématu chemické analýzy netradičních geomateriálů. Bez jeho nápadů a práce, by nevznikla ani tato práce. Děkuji všem, kteří mi pomohli při práci a i mimo ní. Protože bych při výčtu mnoha spolupracovníků a přátel, kteří mi pomohli, na někoho zcela jistě zapomněl, zdržím se výčtu jmen. S omluvou za patos, místo popsaného papíru s díky, jsem vám vděčen v mysli a pokud mi bude paměť sloužit, na vaší pomoc nezapomenu. Děkuji školiteli, že mě vyškolil. Děkuji „fakultě a sekci“, že mi dovolily vytvořit tuto práci.

Tato disertační práce vznikla za finanční podpory projektů Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR (MSM 0021620855), Grantové agentury ČR (projekty č. 526/06/0418, 13-17501S, P210/12/1413 a 205/09/0414) a dále za podpory Fondu rozvoje vysokých škol (projekty č. 784/2007, 810/2008, 795/2013).

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem disertační práci vypracoval samostatně pod vedením školitele a především doc. Vojtěcha Ettlera, PhD.. Veškeré použité zdroje jsou řádně citovány v seznamu literatury.

V Praze, dne 26.6.2014

Ondřej Šebek

ABSTRAKT

Multielementární chemická analýza popílků ze zpracování druhotných surovin olova, byla testována pomocí sedmi metod rozkladů na čtyř rozdílných vzorcích popílků a jednom certifikovaném referenčním materiálu (CRM) CPB-2 (Pb koncentrátu, CCRMP). Studované vzorky obsahovaly jak silikáty, tak i vysoké zastoupení fází s Pb, především chloridy a sírany Pb. Mineralizáty připravené různými způsoby rozkladu byly analyzovány pomocí ICP OES (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn). Nejvyšší výtěžnosti pro většinu prvků byly získány kombinovaným rozkladem (s dotavením) a rozkladem pomocí sintrace. Obě metody nicméně vykazovaly větší ztráty těkavých prvků (As, Bi, Sb, Tl). Proto musí být jedna z těchto metod vždy kombinována s metodou rozkladu v uzavřeném systému. Práce rovněž ukazuje, že pro výzkumy netradičních odpadních geomateriálů (např. popílků z vysokoteplotních průmyslových procesů), bude v budoucnu nutná výroba nových certifikovaných referenčních materiálů s anomálním chemickým a mineralogickým složením, které nejsou v současné době na trhu dostupné.

Na dvou různých typech popílků byly zároveň provedeny laboratorní loužící testy – kinetický (30 dnů) s poměrem L/S = 10 a loužící test s různým poměrem L/S (0,5; 1; 5; 10; 50; 100; 500 a 1000) (48 h). Roztoky ze všech L/S testů ukázaly rychlé rozpouštění primárních fází. Výluh s vysokým poměrem L/S, který lze použít jako model pro dlouhodobou vyluhovatelnost, ukázal, že primární fáze (zejména caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$) a KPb_2Cl_5) byly rozpuštěny a došlo k vytvoření stabilního anglesitu ($PbSO_4$). Primární amorfní $PbSO_3$ během loužení částečně krystalizuje a vytváří se sekundární anglesit. To je v souladu se zjištěními, kdy v historicky exponovaných půdách v okolí huti byl zjištěn pouze anglesit. Pro likvidaci popílků recyklací v redukční šachtové peci, se mohou popílky zbavit rozpustných solí pomocí výplachu při L/S > 50 a zbylý nerozpustný zbytek (převážně anglesit) by se mohl vrátit do vsázky výrobního procesu spolu s primárními recykláty olova. Různé mineralogické složení, podmíněné použitým typem chladící kapaliny (čistá voda vs. alkalická odpadní voda), má vliv na reaktivitu popílku. Popílek, který byl zachycen po zchlazení spalin čistou vodou, má vyšší reaktivitu než popílek, který byl zachycen po zchlazení alkalickou odpadní vodou. Loužící experimenty popílku z metalurgie olova *in situ* v různých půdních systémech prokázaly, že pro výzkum expozice popílku v půdním profilu je možné použít sáčky vyrobené z polyamidového síta. Během jednoho roku se rozpustilo 62 – 66% popílku. Rozpuštěn byl především caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$) a KPb_2Cl_5, za vzniku sekundárních fází - anglesitu ($PbSO_4$), $PbSO_3$ a stop karbonátů. Rozdíly ve výsledcích mezi lokalitami umístěnými na lesních plochách a lokalitou na volné ploše jsou nízké. Hlavním faktorem ovlivňujícím loužení Pb a jeho následnou distribuci do půdního profilu je pH, na rozdíl od Cd a Zn, jejichž vyluhovatelnost je na pH téměř nezávislá. Významný podíl vyloužených kovů (hlavně Cd a Zn) byl nalezen v labilních půdních frakcích. Data byla ve shodě s experimenty provedenými v laboratoři. Pro zjištění kinetiky uvolňování Pd a Pt z automobilových katalyzátorů byly provedeny vsádkové loužící experimenty. Je možné konstatovat, že vhodný laboratorní test může být použit k predikci chování popílků a automobilových katalyzátorů v přírodním prostředí.

Pomocí setu patnácti certifikovaných referenčních materiálů byla provedena validace dvou metod pro stanovení nízkých koncentrací síry v geomateriálech. Experimenty bylo prokázáno, že metoda ICP OES je vhodná pro stanovení celkové síry v geomateriálech s různým obsahem síry (včetně koncentrací na úrovni jednotek mg/kg). Byl zároveň navržen analytický protokol k odstranění vlivů matrice (především u vysokých obsahů Ca a Al v řádech jednotek až desítek hm. %). Bylo potvrzeno, že vhodnou alternativou pro stanovení obsahů nad 50 mg/kg S v geomateriálech je i spalovací metoda s infračervenou detekcí.

SUMMARY

Multielement analysis of flue gas residues from secondary lead smelting was tested using seven decomposition methods on four different flue gas residues and certified reference materials (CRM) CPB-2 (Pb concentrate, CCRMP). The studied samples contained both silicates and also high contents of phases with Pb, primarily Pb chlorides and sulphates. Solutions prepared by various decomposition methods were analysed using ICP OES (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V, Zn). Greater yields were found for most of the elements by combined decomposition (with fusion) and decomposition by sintering. Nonetheless, both methods exhibited major losses of volatile elements (As, Bi, Sb, Tl). Thus, one of these methods must always be combined with a method of decomposition in a closed system. The work also demonstrates that, for investigation of untraditional waste geological materials (e.g. flue residues from high-temperature industrial processes), it will be necessary in the future to produce new certified reference materials with anomalous chemical and mineralogical compositions, which are not currently available on the market.

Laboratory extraction tests were performed on two different types of flue residues – kinetic (30 days) with ratio L/S = 10 and an extraction test with various L/S ratios (0.5; 1; 5; 10; 50; 100; 500 and 1000) (48 h). The solutions from all the L/S tests exhibited rapid dissolution of the primary phases. The extract with high L/S ratio, corresponding to long-term extractability, indicated that the primary phases ((caracolite ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$) and KPb_2Cl_5) were dissolved and formed stable anglesite ($PbSO_4$). During the extraction, primary amorphous PSO_3 partly crystallized and formed secondary anglesite. This is in accordance with the finding that only anglesite was found in historically exposed soils around metallurgical plants. In order to dispose of flue residues by recycling in reducing shaft furnaces, soluble salts can be removed from the flue residues by washing with L/S > 50 and the remaining insoluble residue (mainly anglesite) could be returned to the production process batch together with the primary recycled Pb materials. Various mineralogical compositions determined by the type of cooling liquid used (pure water vs. alkaline waste water) affect the reactivity of the flue residues. The flue residue that was separated following cooling of the combustion products with pure water is more reactive than flue residue separated following cooling with alkaline waste water. Extraction experiments on flue residue from Pb metallurgy *in situ* in various soil systems demonstrated that bags made of polyamide mesh can be used for study of the exposure of flue residues in the soil profile. During one year, 62 – 66% of the flue residue was dissolved, especially caracolite ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$) and KPb_2Cl_5, with formation of a secondary phase – anglesite ($PbSO_4$), $PbSO_3$ and traces of carbonates. There are only small differences in the results between sites located in forest areas and sites in open areas. The main factor affecting extraction of Pb and its subsequent distribution into the soil profile is the pH, in contrast to Cd and Zn, which are practically independent of the pH. A substantial fraction of the extracted metals (mainly Cd and Zn) was found in the labile soil fractions. The data were in agreement with experiments performed in the laboratory. To determine the release kinetics of Pd and Pt from the automobile catalysts were performed batch leaching experiments. It can be stated that a suitable laboratory test can predict the behaviour of flue residues and automobile catalysts in the natural environment.

The experiments performed in the submitted work included the determination of low concentrations of sulphur in geological materials and validation of two methods – inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) and combustion methods with infrared detection using fifteen CRM. It was demonstrated in experiments that the ICP OES method is suitable for determination of total sulphur in geological materials with various sulphur contents (including low concentration about 10 mg/kg). An analytical protocol was proposed for elimination of the effect of the matrix (especially for high Ca and Al contents of the order tens of wt. %). It was confirmed that a combustion method with infrared detection is a suitable alternative for determination of contents above 50 mg/kg S in geological materials.

OBSAH

1. ÚVOD ... 1
1.1 Cíle práce ... 2
1.2 Historie výroby olova v Čechách ... 2
1.3 Metalurgie a využití olova ... 4
1.4 Záchyt prachových částic ze spalin ... 6
1.5 Chemická analýza popílků ... 6
1.6 Loužící testy ... 7
1.7 Stanovení obsahů síry v geomateriálech ... 8

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST ... 9
2.1 Popis lokality – zdroj popílků ... 9
2.2 Vzorky a jejich popis ... 10
2.3 Materiál a metody ... 14
2.4 Rozklady pevných vzorků pro multiprvkovou analýzu ... 14
2.5 Loužící testy popílků ... 15
2.6 Stanovení obsahů síry v geomateriálech ... 16

3. VÝSLEDKY A DISKUZE ... 17
3.1 Rozklady a multiprvková analýza popílků ... 17
3.2 Loužící testy popílků ... 20
3.3 Stanovení obsahů síry v geomateriálech ... 26

4. ZÁVĚR ... 28

5. LITERTURA ... 30

SEZNAM PŘÍLOH

I. **Šebek O.**, Ettler V., Strnad L., Vonásková V., Drahota P., Mihaljevič M. (2014). Evaluation of 7 digestion methods for multielement analysis of industrial materials with anomalous composition: example of Pb smelter flue gas residues. *(předloženo k publikaci)*

II. Ettler, V., **Šebek, O.**, Grygar, T., Klementová, M., Bezdička, P., Slavíková, H. (2008): Controls on metal leaching from secondary Pb smelter air-pollution-control residues. *Environmental Science and Technolology* 42: 7878–7884. *(IF_{12} = 5,257)*

III. Ettler V., Mihaljevič M., **Šebek O.**, Matys Grygar T., Klementová M., (2012): Experimental *in Situ* Transformation of Pb Smelter Fly Ash in Acidic Soils. *Environmental Science and Technology* 46: 10539−10548. *(IF_{12} = 5,257)*

IV. Ackerman, L., Rohovec, J., **Šebek, O.** (2012): Determination of Total Sulfur in Fifteen geological Materials Using Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES) and Combustion/Infrared Spectrometry. *Geostandards and Geoanalytical Research* 36: 407-414. *(IF_{12} = 2,77)*

V. **Šebek, O.**, Mihaljevič, M., Strnad, L., Ettler, V., Ježek, J., Štědrý, R., Drahota, P., Ackerman, L. Adamec, V. (2011): Dissolution kinetics of Pd and Pt from automobile catalysts by naturally occurring complexing agents. *Journal of Hazardous Materials* 198: 331-339. *(IF_{12} = 3,925)*

1. ÚVOD

Mezi nové trendy v geochemii a environmentálních vědách patří studium celé řady technologických minerálních odpadů. K těmto materiálům patří metalurgické strusky a škváry ze spalování TKO i popílky z čištění spalin vysokoteplotních metalurgických provozů. Tyto materiály často obsahují extrémně vysoké koncentrace kovů a mají komplikované chemické a mineralogické složení a současně vykazují vysoké environmentální riziko. Roste tedy zájem o studium a charakterizaci těchto odpadních produktů apod. (např. Lundtorp et al., 2003; Ettler et al., 2005a; Ettler et al., 2005b). Pro posuzovaní rizikovosti je nutné popisovat a znát chemické a mineralogické složení těchto extrémních materiálů. Proto je třeba definovat chemické složení a současně také volit vhodné postupy pro prvkovou analýzu těchto vzorků a především volit vhodné typy rozkladů. Metody rozkladů a chemických analýz hornin a minerálů jsou relativně dobře popsány (např. Potts, 1987; Šulcek a Povondra, 1989), avšak metody rozkladů nově studovaných geomateriálů, jako jsou strusky a popílky, nejsou zatím souborně zpracovány. Za účelem zkoumání environmentálních rizik, je kromě podrobného chemického a mineralogického popisu popílků a strusek, prováděna řada experimentů ve formě loužících testů. Rozpouštění a srážení pevných fází s procesy sorpce a desorpce kontaminantů jsou nejvíce ovlivňovány hodnotou pH a poměrem roztok/pevná fáze (L/S) (např. Gleyzes et al., 2002; Sahuquillo et al., 200;, Dijkstra et al., 2006; Ettler et al., 2009; Vítková et al., 2009). Jedním z parametrů pro posuzovaní geomateriálů je informace o obsahu síry, která je důležitá pro posuzování popílků a půd interagujících s popílky, ale zároveň síra hraje významnou roli pří různých endogenních geochemických procesech. Stanovení síry v geomateriálech není běžné (především v nízkých koncentracích) a bylo studováno pomocí různých metod relativně malým počtem atorů (např. Terashima, 1979; Okai et. al., 2001; Michel a Villemant, 2003; Wilkin a Bischoff 2006; Bedard et al., 2008).

Předkládaná práce se zabývá experimentálním zpracováním (testy rozkladů, loužící testy, mineralogické studium) vzorků popílku pocházejících ze záchytu spalin při metalurgickém zpracování olověných odpadů z Kovohutí Příbram a jejich různými interakcemi. Území v blízkosti příbramské huti, ale i území, která se nachází ve větší vzdálenosti (např. nivní oblasti řeky Litavky) jsou příkladem zasažení antropogenní činností spojené s těžbou, úpravou a zpracováním zdrojů stříbra a olova (rud i odpadů). Tato činnost probíhala v historii a probíhá i v současnosti. Území a jeho kontaminace jsou výrazným badatelským objektem a přírodní laboratoří, které jsou v současné době intenzivně studovány řadou autorů (např. Neugschwandtner et al., 2012; Dlouhá et al., 2013, Borovička et al., 2014).

1.1 Cíle práce

Hlavním tématem práce byla optimalizace postupů při analýze popílků s extrémním chemickým složením (především s vysokým obsahem olova) a komplikovaným mineralogickým složením a produktů experimentů prováděných s těmito materiály. Dílčí cíle byly:

i) Nalézt a validovat optimální metodiku pro multiprvkovou analýzu popílků a ustanovit analytický protokol pro analýzu nových geomateriálů jako jsou popílky z průmyslové činnosti s vysokým obsahem olova (a dalších rizikových prvků) a automobilové katalyzátory pomocí ICP OES (PŘÍLOHA I a V).

ii) Posoudit metalurgické popílky s vysokým obsahem olova a automobilové katalyzátory s zhodnotit uvolňování kovů (pro popílky - Pb, Cd, Zn; pro katalyzátory - Pd a Pt) pomocí loužících testů (PŘÍLOHY II, III a V).

iii) Validovat metody pro stanovení nízkých obsahů síry v geomateriálech - metodu ICP OES a spalovací metodu s infračervenou detekcí (PŘÍLOHA IV).

1.2 Historie výroby olova v Čechách

Jak bylo zmíněno v úvodu, studium popílků má základ ve zpracování rud a recyklátů olova na našem území. Průmyslová činnost zpracování olova je na našem území tradiční a dlouhodobá. Proto se také emise vznikající při zpracování staly naším výzkumným tématem. Tato a následující kapitoly 1.3 a 1.4. jsou orientovány na obecná témata – olovo a jeho metalurgie. Důvodem je uvést provedené experimentální práce do širšího historického a technologického kontextu, nikoliv otrávit čtenáře olovem.

Galenit, jako hlavní ruda olova, je znám již od 4. tisíciletí př.n.l., kdy v předdynastickém Egyptě používali galenit jako oční mast, podobně byl ve staré Indii používán tento minerál jako oční stíny a mast ve 4. a 3. tícíciletí př.n.l. (Needleman, 1991). Ložiska olověných rud jsou ve světě relativně hojná a výroba olova je relativně snadná, proto je olovo v historii dobře známo. K nejstarším nálezům výrobků z olova patří olověné náramky, které pocházejí ze 7. tisíciletí př.n.l. z významného naleziště Jarim Tepe, středoasyrského města mezi řekami Eufrat a Tigris. Dále v chrámu boha Osirise v Abydu v Egyptě (asi 3800 let př.n.l.) byla nalezena soška, která je uložená v British museum v Londýně a je považována za nejstarší známý umělecký předmět z olova (Krysko, 1979). Z let 668–626 př.n.l. pochází pravděpodobně první zmínka o olovu, pojmenovaném „abaru“, na babylonských tabulkách. Kovové olovo a jeho sloučeniny používali Římané ve velké míře. Vyráběli olověné vodovodní potrubí (např. ve zbytcích paláce Livie, manželky prvního císaře Augusta), plechy pro vykládání lázní a nádoby pro uchovávání potravin. Sloučeniny olova se využívaly ve starověku v kosmetice a jako příměsi do vína k získání barvy, sladké chuti a pro konzervaci. Je obecně známým faktem, že otravě z octanu olovnatého a působení výše uvedených olověných výrobků se přikládá podíl na chronických otravách především aristokratických Římanů a na zániku Římské říše (více viz např. Eisinger, 1996; Gracia, 2007; Navrátil a Rohovec, 2006).

Ve střední Evropě se používání olova datuje asi od roku 900 př.n.l. – olovo bylo použito na zesílené okraje bronzových a hliněných nádob. Ve starověku se olovo vyrábělo na Kypru, Rhodosu a kolem Lavria (jižně od Athén). Římané získávali olovo ve Španělsku, Británii, Galii a v dnešním Německu. Středověk získával olovo v Německu a v Čechách (Teyssler a Kotyška, 1933). V průběhu 16. století se těžilo v okolí Stříbra a Oloví a dle odhadu se v celé této oblasti získalo v průběhu 16. století až 45000 tun olova. Do 20. století nemělo olovo takový význam jako stříbro. Bylo získáváno společně při získávání stříbra. Používalo se pro výrobu munice a ve zvonařství. Do českých zemí se dováželo z Goslaru, polských Tarnowic (zde se olovo vyrábělo již od 16. stol.) a z dalších lokalit (Teyssler a Kotyška, 1933). S postupem času se použití olova mění. Od dřívějších barviv, střeliva,

potrubí, střešních krytin a podobně, v současné době jasně převažuje použití olova na výrobu akumulátorů, zejména autobaterií (Kunický, 2010).

Hutnictví olova na Příbramsku je spjato s hutnictvím stříbra. Současná olověná huť navazuje na činnost stříbrné huti. Proto je třeba historii hutnictví olova uvést historií hutnictvím stříbra. Lze předpokládat, že zpracovaní rud na Příbramsku navazuje již na keltské osídlení. Prospektoři již ve středověku věděli o nalezištích stříbronosných rud na Příbramsku, ale v té době měla větší význam těžba stříbra na Jihlavsku a Kutnohorsku. Jak potvrzují archeologické výzkumy, již ve 13. století existovala hornická a hutnická činnost na Litavce a u Pilského potoka v lesích u Bohutína (Velfl, 2003). Činnost současné huti navazuje na historickou činnost stříbrné huti doloženou písemně již v roce 1311. V roce 1779 započalo hloubení Vojtěšského dolu a budováním nové Stříbrné hutě v letech 1786-1793 (v místech, kde již v roce 1632 stávala huť stará) byl položen základ nového příbramského důlního podnikání. Jednalo se o neslavnější období. kdy byly položeny základy pro těžbu na jednom z nejmohutnějších ložisek stříbrných a olověných rud v Evropě. Za bohatým ložiskem se začalo pronikat do větších hloubek, v oblasti Březových Hor a v oblasti Bohutína bylo založeno mnoho nových dolů, z nichž většina byla v provozu až do ukončení těžby v revíru v druhé polovině 20. století (Vurm, 2001).

V začátku a polovině 19. století se příbramská stříbrná huť dynamicky rozvíjí a byla významným finálním článkem příbramského báňského podnikání a její výroba byla pro monarchii velmi důležitá. V roce 1848 zajišťovala přes 80% výroby stříbra celé rakouské monarchie (9079 kg) a v 90. letech 19. století dosáhla výroba více než 97% celkové výroby stříbra v monarchii. Zároveň se stala jeho hlavním producentem ve střední Evropě (Vurm, 2001). Kritickým obdobím pro stříbrnou huť je konec 19. století, kdy huť a celý příbramský důlní podnik zasáhly dvě velké rány: 1892 požár na dole Marie a smrt 319 pracovníků. Jednalo se o v té době největší důlní katastrofu na světě (Valta, 1946). Druhý problém: v roce 1892 došlo k mimořádnému poklesu světové ceny stříbra, pokles ceny dále pokračoval, až cena byla počátkem 20. století (ve srovnání s cenou před rokem 1892) na poloviční hodnotě. Následně, až do ukončení provozu v druhé polovině 20. století, doly pracují stále ve ztrátě (Bambas, 1990). V průběhu 1. poloviny 20. století se současně stříbrná huť mění na huť olověnou. Konec 2. světové války znamená nástup zpracovávání stále většího množství druhotných surovin a stoupá zpracování olověných rudných koncentrátů (klesal podíl výroby stříbra), ale výroba olova a slitin byla relativně nízká - nedosahovala ani 10 000 tun/rok. Kovohutě Příbram proto patřily mezi malé hutě a mnoho technologických problémů přinášelo to, že nezpracovávaly čistě ani primární ani sekundární suroviny. Sedmdesátá léta 20. století přináší nové požadavky hygienických orgánů. Ke konci roku 1972 tak bylo zastaveno zpracování olověných koncentrátů a rud, protože výroba z primárních zdrojů byla nízká a modernizace by byla neekonomická. Těžba olověných rud pokračovala, ale v okolí Příbrami byla ukončena v roce 1980 a následně roku 1989 i v Jeseníkách. Protože již v 70. letech stoupaly dodávky druhotných surovin, zastavení výroby z primárních zdrojů nemělo zásadní vliv na produkci. Olovo i stříbro se po roce 1972 vyrábí již jen z druhotných surovin (Vurm, 2001).

Podle dostupných údajů se v Čechách a na Moravě vyrobilo z rud od konce 13.století do roku 1972 z místních rud minimálně 416 845 tun olova. Od roku 1973 do roku 1980 se z příbramského ložiska olověné koncentráty vyvážely a mohlo se z nich získat kolem 4 350 tun olova. Údaje o obsahu olova v exportovaných koncentrátech rud z jesenického ložiska v letech 1973-1989 nejsou k dispozici. Celkový součet výroby olova (rudy+odpady) v Příbrami do konce roku 2010 je celkem 1,56 milionu tun olova (Kunický a Vurm, 2011).

1.3 Metalurgie a využití olova

Stručný popis metalurgie olova

Nejvýznamnější rudy olova jsou galenit (PbS), skoro vždy s obsahem stříbra; cerusit ($PbCO_3$), má menší význam; anglesit ($PbSO_4$), je bezvýznamný. Obsahují galenit 86,9%, cerusit 77,6% a anglesit 68,3% olova.

Přestože byla navržena a v nejrůznějším rozsahu i ověřena celá řada výrobních postupů, zůstává stále nejrozšířenější postup pražně redukční s redukcí v šachtové peci. V českých zemích je výroba olova úzce spjata s výrobou stříbra a má v Čechách dlouhou a silnou tradici. Produkce obou kovů byla nejdříve vázána na Kutnou Horu, kde byl největší rozkvět ve 13.-15. století, následně přebírá v 18.století hlavní význam Příbram (Kunický, 2010).

Pro výrobu olova ze sulfidických rud se nejčastěji používá způsob pražně redukční. Skládá se ze čtyř hlavních procesů – pražení sulfidické rudy (odstranění síry), aglomerace prachového koncentrátu (olovo je v aglomerátu již obsaženo jako kysličník, křemičitan, železitan, síran a sirník, částečně i v kovové formě), redukční tavení a rafinace surového olova. Hlavní úkoly redukčního tavení v šachtové peci jsou: a) získat co největší množství surového olova z aglomerátu; b) zajistit co nejvyšší přechod drahých kovů do olova; c) vyrobit chudé strusky do níž přecházejí všechny složky jaloviny obsažené v aglomerátu a co největší množství zinku z aglomerátu; d) oddělit měď od olova v podobě kamínku, pokud je ve vsázce obsaženo větší množství mědi, pokud není, provádí se tzv. bezkamínkové tavení, při kterém se všechna měď převádí do surového olova. Obecnými produkty redukčního tavení jsou: a) kov, b)struska (jalovina z aglomerátu - oxidy Ca, Si, Fe, Al, Mg, atd. přechází do strusky), c) kamínek (obsahuje především sulfidy Fe, Cu a Pb), d) míšeň (slitina arzenidů s příměsí drahých kovů), e) úlety a prachy (obsahují 40 - 80% Pb), f) plyny (CO, CO_2, SO_2, těkavé formy kovů - hlavně As).

Oddělení probíhá na základě rozdílných fyzikálních a chemických vlastností (měrná hmotnost, teplota tavení, vzájemná nemísitelnost). Účelem těchto pochodů je získat fyzikálními a hlavně chemickými pochody ze zpracovaných rudných surovin, přísad při použití paliv, vhodných a nutných pro použitou výrobní technologii (koks pro výrobu kovů v šachtových pecích) produkt s vysokým obsahem užitkových kovů. Těžené olovněné rudy obsahují např. 3 až 5% Pb (kromě jiných doprovodných prvků, jako jsou Zn, Sb, As, Cu, Bi, Ag). Úpravou rud se získá sulfidický olovněný koncentrát s obsahem 40 až 70% Pb. Pražením a aglomerací koncentrátu se získá aglomerát, který obsahuje již jen malé množství síry, a ten se zpracuje redukčním tavením na surové olovo. Hutní plyny, jež vykonaly svůj redukční úkol, opouštějí pec a strhávají s sebou i jemné částice vsázky, popř. páry těkajících kovů. Z důvodů ekonomických i ekologických se tyto částice za pecemi zachytávají a podle charakteru úletů se buď vrátí po vhodné úpravě do tavícího pochodu, nebo se zpracují odděleně, např. hydrometalurgicky. Reakce probíhající v šachtové peci jsou posány rovnicemi níže (a). Surové olovo obsahuje pouze 92-96% Pb a musí se podrobit dvoustupňové rafinaci 1. stupeň – harisování, 2. – parkesování. Harisováním se pomocí taveniny $NaNO_3$, NaOH a NaCl odstraní z olova příměsi cínu, antimonu a arsenu. Přídavkem elementární síry se odstraní příměsi mědi, vzniklý Cu_2S plave na hladině taveniny jako struska. Druhý stupeň rafinace olova se nazývá parkesování. Při parkesování se pomocí Zn odstraňují z olova další příměsi, zejména stříbro a zlato. Menší příměsi bizmutu se z olova odstraní přídavekm hořčíku nebo vápníku, při vyšším obsahu bismutu se provádí elektrolytická rafinace z roztoku H_2SiF_6 a $PbSiF_6$. Výsledným produktem rafinace olova je kov o čistotě až 99,99% (Kadlec, 1964).

Reakce probíhající v šachtové peci (a):

$$PbO + CO \rightarrow Pb + CO_2$$

$$PbO \cdot SiO_2 + CaO \rightarrow PbO + CaO \cdot SiO_2$$

$$PbO \cdot Fe_2O_3 \rightarrow PbO + Fe_2O_3$$

$$PbSO_4 \rightarrow PbO + SO_3$$

$$PbS + 2PbO \rightarrow 3Pb + SO_2$$

$$PbSO_4 + 4CO \rightarrow PbS + 4CO_2$$

$$PbSO_4 + Pb \rightarrow 2PbO + SO_2$$

$$PbSO_4 + SiO_2 \rightarrow PbO \cdot SiO_2 + SO_3$$

Pro výrobu surového olova z příbramských olověných rud s příměsí stříbra se na Příbramsku používaly nízkošachtové pece od středověku až do roku 1798, kdy byly nahrazeny polovysokými šachtovými pecemi. V polovině 19. století docházelo k velkém rozmachu důlní činnosti a bylo nutné modernizovat i huť, která navázala na modernizaci pražení rud v letech 1860 – 1862 výstavbou vysokých šachtových pecí. Nejdříve se jako palivo (redukovadlo) používalo dřevěné uhlí a následně bylo nahrazováno částečně koksem (od roku 1869). Docházelo ke zdokonalování a zvyšování výroby na šachtových pecích. Na počátku 1. světové války bylo v huti 7 kruhových šachtových pecí (průměr 1,5 a 2 m a výška 9 m). Na začátku 50. let 20. století se provedla náročná rekonstrukce a dostavba haly šachtových pecí. Protože byl požadavek na zvýšení výroby, v roce 1953 bylo zavedeno snížení zásypu ze 6 na 2 metry, jednalo se o ve světě ojedinělé a netradiční řešení. Tímto opatřením se výroba surového olova sice podstatně zvýšila, ale byla doprovázena vysokými ztrátami kovů do plynných emisí a strusek a zároveň došlo pro obsluhu pece ke zhoršení pracovních a hygienických podmínek. Tato technologie pracovala více jak 40 let, a to i po změně typu vsázky, kdy se přešlo z rud na druhotné suroviny. Po této změně se přestal velmi rizikový provoz pražírny používat, ale nastaly jiné problémy, které působila především přítomnost plastů ve vsázce. Nabízelo se řešení dodávky moderní šachtové pece na zpracování celých akumulátorů ze západu, to však vzhledem ke geopolitické situaci nebylo možné. Našlo se řešení v šachtové peci s eliptickou nístějí, která byla navržena ve spolupráci s inženýry z Polska – „Polská“ pec. Současně s touto Polskou pecí byla udržována v chodu historická šachtová pec č. 8, která vypomáhala při odstávkách Polské pece a při tlaku na zvyšování produkce. V roce 1994 byla záhájena jednání s německou Vartou a byla započata stavba moderní šachtové pece vybavené výkonným dohořívánim pecních plynů. V roce 1997 byla pec uvedena do provozu včetně technologie, která zabezpečuje šetrnost výroby k životnímu prostředí a je schopná zpracovávat veškerý olověný odpad vzniklý v České republice (Dostál et al., 2006). V současné době se pomocí technologie Varta (redukční tavení v šachtové peci) zpracovávají především olověné akumulátory, které tvoří až 80% vsázky. Akumulátory se v minulosti zpracovávaly celé, včetně obalu a elektrolytu. S požadavky směrnic EU o využití akumulátorů a požadavkem snížení plastů ve vsázce se huť zabývá recyklací obalového polypropylenu autobaterií, který je od roku 2007 separován a recyklován (Kunický a Vurm, 2011). Dále se v huti provádí rafinace surového olova, tavení v krátkých bubnových pecích a druhovýroba olověných produktů.

Využití olova z příbramské huti

Abychom mohli olovo získávat z rud (koncentrátů) nebo druhotných surovin, je třeba provést výše (stručně) popsanou sekvenci činností. Na počátku je těžba a úprava rud (nebo získávání druhotných surovin), následuje metarulgie olova a výsledkem je surové olovo, které je dále rafinováno pomocí

různých technologií (viz výše). Takto upravené olovo, či olovo ve slitině s dalšími neželeznými kovy (např. Sb, Sn, Cu, Zn, Cd, Bi, Ag, In) končí v podobě polotovaru nebo finálního produktu pro další využití. Využití je v současnosti především na olověné akumulátory, dále na pájky, střelivo, plechy, anody pro galvanotechniku apod. K využití podrobněji viz například www.kovopb.cz.

1.4 Záchyt prachových částic ze spalin

Vysokoteplotní průmyslové procesy jsou provázeny negativními jevy a to především tvorbou emisí ve formě plynů, které obsahují částice s rizikovými prvky a jsou proto předmětem podrobných studií (např. Lundtorp et al., 2003; Ettler et al., 2005a; Ettler et al., 2005b). Záchyt tuhých emisí je prioritou, a proto je v současné době každý větší emisní zdroj vybaven zařízením na záchyt a čištění spalin. Technologie na čištění spalin jsou pro: 1) zachycení prachu a tím i těžkých kovů a PCDD + PCDF (dioxinů + furanů); 2) odstranění kyselých složek spalin – SOx, HCl, HF; 3) denitrifikaci spalin - odstranění (snížení) NOx; odstranění specifických příměsí (např. Hg), které se používá především při spalování TKO. Technologie odlučování částic (záchytu popílků) se člení na a) odlučovače mechanické, b) odlučovače elektrostatické a c) filtry. Mechanické odlučovače jsou založeny především na oddělení tuhých částic na základě rozdílních hustot plynu a částic procesem gravitace nebo setrvačnosti. Dělí se na suché a mokré, jsou jednoduché a levné. Nevýhodou je ralativně nízká účinnost (85%). Mokrá varianta zvyšuje účinnost na 90 – 95%. Elektrostatické odlučovače jsou založeny na využití přitažlivých sil mezi elektricky nabitými prachovými částicemi a opačně nabitou elektrodou (deskou). Mají vysokou účinnost (99%) a zařazují se před mokré čištění spalin. Jsou relativně drahé a objemné. Tkaninové filtry zachycují prach na povrchu tkaniny, která má tvar kapsy nebo roury (rukávové). Filtry jsou vybaveny většinou mechanickým oklepem nebo protiproudem pro regeneraci. Tyto odlučovače jsou levné, spolehlivé a vysoce účinné (99%). Nemohou být použity pro vlhké spaliny nebo pro plyny obsahující lepivou příměs (Obroučka, 2001).

1.5 Chemická analýza popílků

Chemickoanalytické prvkové metody, které pomáhají definovat chemické složení geomateriálů (včetně popílků) lze rozdělit na dvě základní skupiny. První část pracuje se vzorky v pevném stavu (např. rentgenfluorescenční analýza (XRFA), instrumentální neutronová aktivační analýza (INAA), Ramamnova spektrometrie (RS), elektronová mikroanalýza (EPMA) (např. Potts, 1997, Carter et al. 2010). Tyto metody nevyžadují především převod vzorku do roztoku, ale mohou mít jiná omezení – dražší a náročnější instrumentace, vyšší nároky na operátory, někdy vyšší ceny analýz. Druhá velká část chemickoanalytických metod, využívaných v současnosti, pracuje se vzorky ve formě roztoku (AAS, ICP OES, ICP MS) (např. Welz a Sperling, 1999; Carter et al., 2010; Hill, 2007). Pevné vzorky proto vyžadují předúpravu – rozklad. Výhoda kapalného vzorku je především v jeho homogenitě a možnosti dávkovat při analýze malá množství.

Při rozkladu pevných vzorků pro multielementární anorganickou analýzu je třeba volit metodu rozkladu především podle typu vzorku, škály požadovaných stanovení a použité analytické metody (např. Potts, 1987; Šulcek a Povondra, 1989). Je nutné dbát především na to, aby byl vzorek kompletně rozložen a rozpuštěn. Což u některých přírodních materiálů nebo netradičních geomateriálů může být problém. Při rozkladu vzorků popílků s vysokým obsahem rizikových prvků, především olova, vznikají tři hlavní problémy – 1) část vzorku po běžném rozkladu může zůstat nerozložena; 2) během procesu rozkladu (či po něm), vznikají v roztoku nové nerozpustné fáze; 3) může docházet během procesu rozkladu ke ztrátám analytů.

Běžné rozklady vzorků popílků pomocí směsí kyselin nemusí pro požadovanou škálu analyzovaných prvků poskytnout správné výtěžnosti z výše uvedených důvodů. Riziko deficitu

některých dalších prvků (As, Ba, Pb, Sb, Sn, Sr a Tl) ve výsledku při použití směsi kyselin v otevřeném systému může být také vysoké (např. Potts, 1987; Šulcek a Povondra, 1989). Problém většinou nemusí řešit ani použití uzavřených systémů za zvýšení tlaku při rozkladu ve směsi kyselin v teflonových kelímcích PTFE (např. Šulcek a Povondra, 1989; PŘÍLOHA IV). Někdy může být problém i při účinném a rychlém rozkladu pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení (např. Wu et al., 1996; Das, 2001; Yu et al, 2001). Zároveň však vzniká riziko, že při použití těchto technik, může dojít ke vzniku nových nerozpustných fází již během rozkladu nebo při chladnutí. Rozklad vzorku pomocí tavení například podle (Potts, 1987), se zdá jako dobré řešení, které poskytne dobré výtěžnosti a výsledky. Tavidlo však zavádí do rozkladu vysoký obsah solí a vysoké slepé pokusy, zároveň neumožní stanovit prvky obsažené v tavidle (např. Na, K, Li, B) a může dojít k poškození Pt nádobí. Popílky obsahují širokou škálu prvků a rezistentní fáze, které vyžadují specifický přístup v přípravě jejich roztoků pro analýzu. Neexistuje jednoduchý jednokrokový univerzální postup pro přípravu roztoku pro multielementární analýzu vzorků s vysokým obsahem olova pomocí ICP OES a je třeba vždy hledat pro daný materiál nejvhodnější rozklad nebo jejich kombinaci (podle zadané škály prvků) (PŘÍLOHA I).

1.6 Loužící testy

Loužící testy jsou založené na interakci mezi pevnou látkou a extrakčním (loužícím) roztokem. Pomáhají a mají za cíl vyhodnotit za jakých podmínek a jakým způsobem se vyluhují látky (většinou kontaminanty) do okolního prostředí. Pomáhají popsat možné vlivy emisí/imisí (v našem případě popílku) na životní prostředí a člověka. Jsou důležitým nástrojem pro sledování a predikci chování popílku např. v půdním profilu, v dýchacích cestách nebo zažívacím traktu člověka. Loužicí testy se dělí na dvě základní skupiny – jednoduché extrakce a sekvenční extrakční analýza (SEA). Do první skupiny patří extrakce, často po dobu 1-24 hodin, s pomocí laboratorní třepačky nebo míchadla s poměrem L/S v rozmezí 2-10. Příkladem jsou nejčastější extrakce: (0,01 mol/l $CaCl_2$, 10 ml/g vzorku), (0,1 mol/l $NaNO_3$, 2,5 ml/g vzorku), (0,05 mol/l EDTA, 10 ml/g vzorku), (0,005 mol/l DTPA + 0,01 mol/l TEA + $CaCl_2$ o pH = 7,3) nebo (0,43 mol/l CH_3COOH, 40 mlIg vzorku). Druhá skupina loužících testů je založena na různých modifikacích metodiky SEA navržené Tessierem et al. (1979). SEA se skládá z kroků, aby byly získány frakce, kde jsou kovy (polokovy) vázány v 1) výměnné frakci; 2) frakci vázané na karbonáty; 3) frakci vázané na oxidy a hydroxidy Fe a Mn; 4) frakci vázané na organickou hmotu a sulfidy; 5) rezidualní frakci. Na základě této metody byla navržena nejčastěji používaná normovaná tříkroková BCR metoda SEA, která zároveň disponuje referenčním materiálem. Loužící metody jsou evaluovány a používány v poslední době řadou autorů (např. Gleyzes et al. 2002; Sahuquillo et al. 2003; Bacon a Davidson, 2008; Ettler et al., 2009; Vítková et al., 2009). Loužící metody jsou relativně jednoduché a levné a simulují v laboratorních podmínkách uvolňování látek (často rizikových) do různých prostředí a mají nezastupitelnou roli v environmentálních vědách a výzkumu a predikování chování odpadních materiálů.

Experimentální loužení popílku *in situ* v půdě je variantou loužení popílku v reálném prostředí. Například Birkefeld et al. (2007) provedl experiment s částicemi umístěnými na nosič z polymeru a epoxydové pryskyřice, který deponoval do půdy. Avšak tato metoda není vhodná pro popílek, který obsahuje částice menší než 5 mikrometrů. Proto někteří autoři (např. Augusto et al., 2001) používají při studiu zvětrávání částic metodu sáčků s vhodnou velikostí ok. Přes některá omezení tohoto řešení (menší kontakt s půdním prostředím, zásah do půdního profilu) se jedná o vhodnou metodu „přírodního experimentu“. Závěry výzkumů depozice Pb emisí do půd v okolí příbramské huti, které provedli Ettler et al., (2005c) a Vaněk et al., (2005), byly podkladem pro experiment loužení popílku *in situ* v nekontaminovaných acidifikovaných půdách (PŘÍLOHA III).

Abychom mohli charakterizovat materiál vstupující do loužícího testu, musíme znát především jeho chemické složení a to je možné většinou na základě analýz po převedení vstupního materiálu do roztoku – jeho rozkladu (viz kapitoly 1.5 a 2.4). Dále pro hodnocení loužících testů musíme znát chemické složení výluhů. Případně i reziduí zbylých po loužení, kde je třeba opět rozklad – opakované téma a cíl této práce.

1.7 Stanovení obsahů síry v geomateriálech

Studium netradičních geomateriálů často vyžaduje stanovení obsahů síry (např. Ettler et al. 2005b; Lundtorp et al., 2003; PŘÍLOHY II a III). Současně je v poslední době studována role a chování síry (sulfidů) v různých geologických procesech. Přítomnost síry například velmi ovlivňuje chování siderofilních prvků ve svrchním plášti a jejich chování a koncentrace během různých geologických procesů jako jsou např. parciální tavení a metasomatóza (např. Ackerman et al., 2013). Stanovení obsahů síry v geomateriálech není běžným stanovením a je relativně komplikované ve srovnání se stanovením například síry ve vodách.

V současné době je překvapivě málo publikovaných dat pro koncentrace síry v geomateriálech. Velmi málo informací o koncentracích síry je pro horniny s nízkým obsahem síry (desítek až stovek mg/kg), např. čedičích a peridotitech. Některé použité analytické metody jsou často časově a instrumentálně náročné. Současně jsou stanovení nízkých koncentrací těmito metodami zatížena velkou chybou stanovení nebo nízké koncentrace nelze vůbec stanovit. Naříklad Michel a Villemant, (2003) použili pro stanovení síry pyrohydrolýzu s chromatografickou detekcí s chybou některých stanovení RSD až 34 %. Gazulla et al., (2008) použili pro stanovení síry v geomateriálech WD XRF a udává, že výsledky jsou ve shodě se spalovací metodou s IR detekcí. Avšak v práci není uvedena mez detekce metody WD XRF. Z udaných výsledků lze odvodit, že koncentrace v úrovni X0 mg/kg nelze metodou WD XRF stanovit. Současně chyba stanovení v úrovni stovek mg/kg je o řád vyšší než u spalovací metody s IR detekcí. Některé práce uvádí coulometrické stanovení síry po pyrolýze vzorku s V_2O_5 (např. Wilkin a Bischoff, 2006). Avšak stanovení je časově náročné a stanovení nízkých koncentrací je zatíženo opět relativně vysokou chybou. Optickou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem pro stanovení síry v geomateriálech použili (např. Okai et al., 2001). Některé výsledky stanovení nízkých koncentrací jsou však zatíženy vyšší chybou stanovení a zároveň autoři neřeší možné interference (vyšší koncentrace Ca a Al ve vzorku) při měření na analytické čáře 182,0 nm. Velmi dobré výsledky s velmi nízkými chybami stanovení poskytuje metoda HR ICP MS (např. Makishima a Nakamura, 2001). Použití této metody je vzhledem k ceně a dostupnosti stále omezené. Řádově levnější a rychlejší je použití spalovací metody s IR detekcí (např. Terashima, 1979; Bedard et al., 2008; PŘÍLOHA IV). Je však nutné zohlednit jaký typ pece pro dekompozici vzorku je v zařízení použit. Obecně lze konstatovat, že použití odporové pece má jistá omezení oproti použití pece indukční, avšak je možné je vhodnými kroky – především použití katalyzátoru (V_2O_5) a co nejvyšší teploty spalování (1450 °C) eliminovat (PŘÍLOHA IV).

2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Multiprvková analýza těchto popílků, jejich výluhů, případně reziduí z experimentů vyžaduje specifický přístup v metodice chemické analýzy. Na základě výsledků celé řady analýz a konkrétních problémů vznikajících při prováděných analýzách, lze konstatovat, že k chemické analýze popílků s vysokým obsahem olova nelze přistupovat jako k běžným geomateriálům. Často pro popílky neplatí normované ani jiné publikované univerzální nebo doporučené chemickoanalytické postupy (PŘÍLOHA I). Vzorky zpracovávané v rámci popsaných experimentů jsou zároveň zdrojem experimentů pro analytika. Často se jedná o materiály nestandardní, nové a v minulosti minimálně analyzované a nelze na ně aplikovat univerzální postupy.

2.1 Popis lokality – zdroj popílků

Lokalitou, která poskytla většinu vzorků pro studium, jsou Kovohutě Příbram nástupnická, a. s. a nachází se nachází severozápadně od města Příbram, cca 1,5 km od okraje města, mezi obcemi Podlesí (Nové Podlesí) a Lhota u Příbramě, na soutoku říčky Litavky a Obecnického potoka (Obr. 1). Příbram VI č.p. 530, 261 81, Příbram, GPS data: 49°42'26.514"N, 13°58'58.589"E.

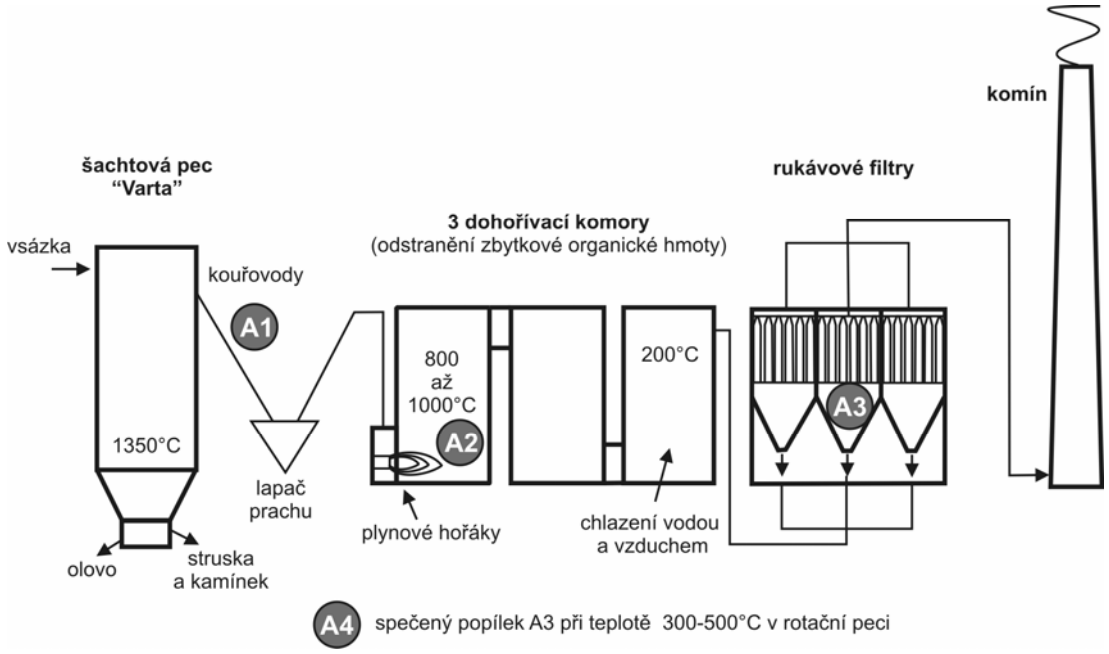
Technologie výroby olova v Kovohutích je posána v kapitole 1.3. Kovohutě měly v historii, podobně jako jiné hutní provozy, problémy s emisemi především ve formě oxidů síry a částic a byly významným zdrojem emisí částic s vysokým obsahem olova. V současné době lze považovat tento problém, za problém minulosti. Pouze pokud by došlo k nežádoucí havárii, lze považovat Kovohutě za rizikový emisní zdroj. Vurm, (2001) ve spvé práci uvádí podrobný časový vývoj a nasazení čistících technologií v Kovohutích. Jako klíčové pro pokles tuhých emisí z příbramské huti lze označit roky 1982/1983. Po hávárii filtrační jednotky v roce 1982 (huť a okolí byly pokryty olověným popílkem – emise 259 t Pb/rok), nastal v následném roce 1983 pokles emisí na 15 t Pb/rok. Velmi významný bod ve snižování emisí je rok 1997, kdy byla dokončena výstavba nové pece Varta. Následoval další pokles emisí na 1,2 t Pb/rok v roce 1999. Pokles emisí je doložen i poklesem depozice do přilehlých ekosystémů (např. Mihaljevič et al., 2006). V roce 2003 byl v Kovohutích instalován čistící systém, který je složen ze tří dohořívacích komor, které slouží k odstraňování organických polutantů a třech tkaninových filtrů, napojených na dopalovací komory pomocí kouřovodů. Prach z filtrů se likviduje následným zpracováním v šachtové peci (Vurm, 2001).

Těžištěm předkládaných prací je studium popílků zachycených právě v tomto procesu záchytů popílků po zpracování druhotných surovin olova. Přesná lokalizace a popis vzorků jsou uvedeny v kapitole 2.2.

Obr. 1. Mapa s vyznačenou lokalitou. (upraveno z www.mapy.cz)

2.2 Vzorky a jejich popis

Vzorky popílků, na kterých byla prováděna většina experimentů, byly získány v roce 2002 v podniku Kovohutě Příbram nástupnická a.s. za nezbytné a cenné pomoci a součinnosti ing. Zdeňka Kunického (v současné době ředitel divize Recyklace olova). Jednotlivé vzorky popílků odpovídají různým technologiím záchytu spalin (viz kapitolu 1.4 a Obr.2). Hmotnost každého vzorku byla cca 3 kg a vzorky byly odebrány do polyetylenových sáčků. V následujích několika letech byly podrobovány různým testům a současně s dalšími vzorky byly součástí několika studií, které položily základy deskripce chemického a miralogického složení popílků. Dále sloužily k popisu chování popílků z metalurgie olova v přírodním prostředí (Ettler et al., 2005b; Ettler et al., 2005c; Vítková et al., 2009; Ettler et al., 2009; PŘÍLOHY II a III). Lokalizace odběru vzorků ve schématu technologie výroby je uvedena na Obr. 2. Chemické a mineralogické složení vzorků je uvedeno v Tab. 1 a 2. Ve výčtu vzorků nejsou uvedeny další stovky vzorků (rozklady, výluhy, zbytky po loužení, atd.), které byly v rámci experimentálních protokolů předložených prací analyzovány za účelem prvkové analýzy.



Obr. 2. Schéma procesu technologie záchytu spalin v podniku Kovohutě Příbram nástupnická a.s. s vyznačením lokalizace bodů odběru popílků A1-A4 (upraveno dle Ettler et al., 2005b).

A1 - je kusový rozpadající se hnědočerný prachový materiál. Pochází z kouřovodu za šachtovou pecí, který ústil do dohořívacích komor. Reprezentuje polétavý prach z hutní technologie 80. let 20. stol., která byla tvořena šachtovou pecí (tzv. Polská) a starou šachtovou pecí z 19. století. Ty pracovaly s technickými úpravami až do roku 1997.

A2 - je kusový spečený popílek hnědočerné barvy o hmotnosti, pochází z let 1985-1990 a koresponduje se vzorkem A1. Tento materiál se koncentroval ve spodní části dohořívací pece, kde jsou umístěny hořáky pro tepelnou likvidaci spalitelných zbytků (především organických složek).

A3 - je prachový jemnozrnný světle šedý popílek a byl odebrán spolu se vzorkem A4 v roce 2002. Popílek je zachycován an fitrech za dohořívacími komorami. Tento vzorek představuje odpad ze současné hutní technologie, kterou tvoří šachtová pec tzv. Varta, která byla uvedena do provozu v roce 1997. Ta byla schopná zpracovávat celé akumulátory. V současné době (od r. 2007) je polypropylen z obalů autobaterií separován a recyklován. Pro odstranění případných organických zbytků se pecní spaliny produkované procesy probíhajícími v šachtové peci odvádí do dohořívacích komor, kde se zahřívají na teploty 800 až 1000 °C. Aby nedošlo k poškození tkaninových filtrů musí se spaliny chladit na teplotu 200 °C, před vstupem do rukávových filtrů. Zachycený prach z filtrů se zpracovává v šachtové peci spolu se vsázkou, aby nemusel být deponován jako odpad. Chlazení spalin se provádí vzduchem a také se prováděl přídavkem alkalické vody (50 g/l Cl^-, CO_3^{2-} a SO_4^{2-}) ze skládky v areálu závodu, která vznikala reací dešťové vody a sodné strusky ze sintračního zpracování popílku (A4). Tato odpadní voda navíc výrazně snižovala emise nebezpečných látek (zejména SO_2) díky tvorbě solí, které se srážely a odebíraly ve spodní části dohořívací komory.

A4 - sintrovaný (spečený) produkt „popílek“, který má barevnou zonalitu. Produkt vznikal spékáním jemnozrnného popílku A3 z rukávových filtrů. Spékání a tím i snížení objemu z 0,5 t/m^3 na 1,5 t/m3 se provádělo v rotační peci za teplot 300-500°C. Materiál se dále zpracovával v bubnové peci s přídavkem sody a uhelného mouru jako redukovadla. Vznikala sodná struska (3000 tun/rok), která se ukládala na zabezpečenou skládku. Sodná struska je velmi rozpustná a tím i nebezpečná, a proto se od tohoto zpracování ustoupilo a dochází ke zpracování popílků z rukávových fitrů ve vsázce v šachtové peci.

Tab. 1. Hlavní chemické (g/kg) a mineralogické[a] složení popílků A1-A4 použitých v experimentech (upraveno dle Ettler et al., 2005b).

	A1	A2	A3	A4
Pb	175,6	604,8	428,9	433,6
Cl	4,9	30,9	201,1	117,6
S	35,0	33,0	38,0	53,5
Si	188,3	13,9	2,15	1,84
Al	141,6	16,6	0,15	0,25
Fe	18,6	20,5	6,90	3,60
Mn	0,19	0,30	0,22	0,09
Mg	2,8	0,84	0,13	0,18
Ca	2,63	1,32	0,89	0,40
Na	5,49	2,16	30,4	32,2
K	17,2	6,81	58,7	28,2
Zn	6,3	19,3	5,34	49,5
Sb	1,81	12,3	2,74	23,7
Sn	1,5	0,80	1,60	5,70
Cd	0,07	0,16	8,65	13,2
Cu	0,22	0,85	0,17	1,43
As	0,15	0,04	0,61	4,09
	křemen (SiO_2)	**anglesit ($PbSO_4$)**	**chlorid olovnato draselný ($KCl{\cdot}2PbCl2$)**	**cotunnit ($PbCl_2$)**
	muskovit ($KAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$)	**laurionit (Pb(OH)Cl)**	caracolite ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$)	**anglesit ($PbSO_4$)**
	anglesit ($PbSO_4$)	lanarkit ($PbO{\cdot}PbSO_4$)		**caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$)**
	cristobalit (SiO_2)	galenit (PbS)		oxid zinku a cínu (Zn_2SnO_4)
	sklo obohacené Pb[b]			chlorid olovnato draselný ($KCl{\cdot}2PbCl_2$)
	K-živec ($KAlSi_3O_8$)			sylvit (KCl)
	rutil (TiO_2)			*oxid železitý (FeO)*
	mullit ($Al_6Si_2O_{13}$)			*senarmonit (Sb_2O_3)*
				arsenolit (As_2O_3)

[a] z XRD, hlavní složky tučně, vedlejší normal a stopové kurzívou
[b] amorfní fáze, určená pomocí SEM/EDS a EPMA

CRM CPB-2 je certifikovaný referenční materiál s vysokým obsahem Pb a podobným mineralogickým složením jako studované popílky. Jedná se o koncentrát olověné rudy, jeho mineralogické složení je: galenit (PbS), anglesit ($PbSO_4$), sfalerit ((Zn,Fe)S), pyrhotin ($Fe_{1-x}S$ (x = 0 to 0.2)), pyrit (FeS_2), směs silikátů, křemen (SiO_2), biotit ($K(Mg,Fe)_3(AlSi_3O_{10})(F,OH)_2$, chalkopyrit ($CuFeS_2$) a apatit ($Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$). Ve světě není dostupný CRM popílek s vysokým obsahem Pb s certifikovanými hodnotami. Je dostupný pouze popílek PD-1 (prach/popílek) ze zinkové a měděné huti, který má však „jen" 2,75% Pb. Oba CRM jsou z produkce kanadské instituce (CCRMP, CANMET- Mining and Mineral Science Laboratories). Pro účely studia účinnosti rozkladů a posuzování výtěžností byl použit CPB-2, protože má kromě informace o mineralogickém složení, certifikován obsah Pb a současně má i relativně mnoho dalších certifikovaných nebo doporučených hodnot koncentrací vedlejších i stopových prvků. Pojmy „hlavní", „vedlejší" a „stopové" ztrácejí u studovaných materiálů tradiční geochemický význam a je třeba se orientovat spíše podle konkrétních dat.

Vzorky A1-A4 a CPB-2 byly použity v experimentech PŘÍLOHY I.

A a **B -** popílky z tkaninového rukávového filtru zachycené po ochlazení na 200 °C. Vzorek A byl zachycený filtrem ze spalin přímo zchlazených čistou vodou, vzorek B byl zachycený filtrem ze spalin přímo zchlazených alkalickou vodou. Alkalická voda vznikala reakcí tzv. „alkalické strusky" a

dešťové vody na deponii v areálu závodu. Jedná se o vzorky použité v experimentech PŘÍLOHY II. Hlavní chemické a mineralogické složení je uvedeno v Tab. 2.

FA - označení pro výše uvedený vzorek popílku B, který byl použit v *in situ* experimentu a popsaném experimentálním protokolu PŘÍLOHY III. Součástí této práce byly za účelem multiprvkové analýzy zpracovány **vzorky půdního profilu** a **vzorky půdní pórové vody**.

Tab. 2. Vybrané chemické a mineralogické parametry čerstvých popílků použitých v loužících testech (upraveno dle PŘÍLOHY II).

Prvek	**Popílek A**[a]	**Popílek B**
Cu (mg/kg)	149 ± 3	274 ± 8
Cd (mg/kg)	9950 ± 640	4460 ± 240
Pb (mg/kg)	539300 ± 20510	248300 ± 18200
Zn (mg/kg)	4900 ± 90	5010 ± 210
Na (mg/kg)	26400 ± 550	204800 ± 2630
K (mg/kg)	60370 ± 850	32770 ± 770
Cl (hm. %)	19,7 ± 0,4	19,9 ± 0,4
S (hm. %)	2,91 ± 0,044	6,45 ± 0,014
TIC[b] (hm. %)	<0,01	0,10 ± 0,01
Mineralogické složení (%)[c]		
Fáze (vzorec)	**Popílek A**	**Popílek B**
caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)3Cl$)	30,1	36,5
chlorid olovnato draselný ($KCl \cdot 2PbCl_2$)	69,9	6,1
siřičitan olovnatý ($PbSO_3$)		6,0
galenit (PbS)		1,4
fosgenit ($PbCl_2 \cdot PbCO_3$)		2,2
halit (NaCl)		35,9
thenardit (Na_2SO_4)		11,9

[a] průměr ± (směrodatná odchylka) (n = 6, n = 3 pro Na, K, Cl, S, a TIC)

[b] TIC - celkový anorganický uhlík

[c] % množství v krystalické fázi vypočtené podle Rietvelda z XRD záznamu
amorfní/nanokrystalické části odpovídá 52% u A a 49% u B

15 vzorků CRM je použito v experimentech PŘÍLOHY IV. Jedná se o 15 vzorků referenčních geomateriálů: 2780 (důlní odpad, NIST), 1646a (sediment z estuarie, NIST), 1d (vápenec, NIST), SCH-1 (ruda Fe, CCRMP), GS-N (granit, ANRT), BCR-2 a BHVO-2 (bazalty, USGS), TDB-1 (diabas, CCRMP) a W-2a (diabas, USGS), AGV-2 (andesit, USGS), UB-N (serpentinit, ANRT), DTS-2b (dunit, USGS), JP-1 (peridotit, GSJ), ZW-C (cinvaldit, GIT-IWG) a JDo-1 (dolomit, GSJ), které byly použity pro experimenty a vývoj metodiky stanovení síry v geomateriálech.

4 vzorky automobilových katalyzátorů jsou použity v experimentech PŘÍLOHY V. Jedná se o vzorky katalyzátorů pro dieslové a benzinové motory, od každého typu paliva vždy po jednom vzorku nepoužitého a použitého katalyzátoru.

2.3 Materiál a metody

Materiál a chemikálie požité pro chemické analýzy provedené v rámci předložených prací byly především: platinové nádobí (misky a kelímky), kalibrované polypropylenové a skleněné odměrky a další chemické nádobí, teflonové kelímky pro rozklad vzorků Savillex® (USA), pipety, papírové kvantitativní filtry (18A, 125 mm, Fisherbrand, USA), polykarbonátové filtrační zařízení (Sartorius, Německo), polypropylenové reakční nádoby a vzorkovnice (Brand, Německo), deionizovaná voda (18.2MΩ) z zařízení Milli-Q® (Millipore Corporation, Billerica, MA, USA). Chemikálie: HNO_3 65%, $HClO_4$ 70%, HF 40%, H_2O_2 30%, HBr 47%, saturovaný roztok H_3BO_3, HCl 37%, Na_2CO_3, $NaNO_3$, $Na_2B_4O_7$ (p.p., Suprapur®, EMSURE®), výrobci (Merck, Německo, Lachner a Penta, ČR). Použité kalibrační roztoky byly připravené ředěním komerčních výrobků firem Merck (Německo) a Analytika Praha (ČR). Katalyzátor pyrolýzy vzorků pro stanovení celkové síry V_2O_5 (Eltra, Německo).

Pro ověřování a kontrolu analytického protokolu byla požita řada certifikovaných referenčních materiálů z produkce výrobců CCRMP (Kanada), NIST (USA), USGS (USA), GIT-IWG (Francie), GSJ (Japonsko), ANRT (Francie), GSJ (Japonsko) a BCR (EU, Belgie).

Použitá instrumentace: třepačky, topné desky, centrifugy, mikrovlnné rozkladné zařízení Mars 5 (CEM, Matthews, USA) s nádobkami XP-1500 TFM® (fluoropolymer); kapalinový chromatograf (HPLC) ICS-2000 (Dionex, USA) – stanovení koncentrací aniontů ve výluzích; automatický mikrotitrátor TitroLine (Schott, Německo) – stanovení alkalinity výluhů; rentgendifrakční analýza (XRD) byla provedena pomocí difraktometru X'Pert Pro (PANalytical, Nizozemí) - určení mineralogického složení popílků; transmisní elektronový mikroskopie (TEM) JEM-3010 (JEOL, Japonsko) - určení mineralogického složení popílků; elelektronová mikroskopie a mikroanalýza (SEM/EDS a EPMA) – identifikace fází; plamenový atomový absorpční spektrometr (FAAS) SpectrAA 280 FS (Varian, Austrálie), analytické podmínky byly standardní, doporučené výrobcem pro plamen C_2H_2/vzduch nebo C_2H_2/N_2O; optický emisní spektrometr s indukčně vázanou plazmou a radiálním snímáním spektra (ICP OES) iCAP 6500 radial (ThermoScientific, Velká Británie); optický emisní spektrometr s indukčně vázanou plazmou a duálním snímáním spektra (ICP OES) IRIS Intrepid II XPS (Thermo Jarrel Ash, USA); quadrupolový hmotový spektrometr s indukčně vázanou plazmou (Q ICP MS) XseriesII (ThermoScientific, Německo); spalovací infračervená spektrometrie a s odporovou pecí (RF IR) CS530 (Eltra, Německo).

2.4 Rozklady pevných vzorků pro multiprvkovou analýzu

Pro posouzení účinnosti různých metod rozkladů, bylo testováno sedm různých typů rozkladů. Bylo použito především rozkladů ve směsích anorganických kyselin, peroxidu vodíku a kombinace/nebo tavení pomocí různých tavidel. Každý rozklad byl proveden v pěti replikách s 0,2 g (resp. 0,1 g) vzorku popílků (A1-A4) nebo certifikovaného referenčního materiálu CRM CPB-2. Stanovení koncentrací 29 prvků bylo provedeno metodou ICP OES. Metody rozkladů a použité chemikálie jsou zkráceně uvedeny v Tab. 3. Detailní postupy rozkladů vzorků jsou popsány v PŘÍLOZE I.

Tab. 3. Přehled použitých metod rozkladů (upraveno dle PŘÍLOHY I).

Metoda rozkladu	Označení	Navážka (g)	Objem (ml)	Chemikálie
Kyselinový rozklad v otevřeném systému	1	0,2	100	4 ml $HClO_4$ + 15 ml HF, (2 % v/v HNO_3)*
Kyselinový rozklad v uzavřeném systému	2	0,2	100	9 ml HCl + 3 ml HNO_3 + 5 ml HF, 50 ml satur. H_3BO_3
Rozklad lučavkou královskou v uzavřeném systému	3	0,2	100	9 ml (HCl + HNO_3), *lučavka*, 3:1 v/v, (2 % v/v HNO_3)*
Kyselinový rozklad pomocí mikrovlnného zařízení	4	0,1	50	10 ml HNO_3 + 2 ml HF + 4 ml H_2O_2, 30 ml satur. H_3BO_3
Kyselinový rozklad v uzavřeném systému pro stanovení Si	5	0,2	100	2 ml HNO_3 + 5 ml HF, 50 ml satur, H_3BO_3
Kombinovaný rozklad: rozklad kyselinami s dotavením	6	0,2	100	20 ml HNO_3 + 5 ml HBr, cca 0,05 g (Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7$, 3:1)
Rozklad sintrací	7	0,2	100	0,6 g (Na_2CO_3 + $NaNO_3$, 15:1), 30 ml HNO_3, 5 ml HF, cca 0,05 (Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7$, 3:1), (2 % v/v HNO_3)*

*kyselina použitá pro rozpuštění odparku po rozkladu

2.5 Loužící testy popílků

V práci jsou využity dva rozdílné typy loužících experimentů (dle umístění v prostředí): laboratorní loužící testy PŘÍLOHY II a V a test provedený v přírodních podmínkách a PŘÍLOHA III. Obecné informace o těchto testech jsou v kapitole 1.6.

PŘÍLOHA II popisuje loužící testy, které byly prováděny s dvěma typy popílků A a B (popis viz kapitolu 2.2) a jsou použity dva typy laboratorních loužících testů. Kinetický loužící test - vsádkový loužící experiment v deionizované vodě s poměrem kapalina/pevná látka (L/S) 10 l/kg. Běžně se experimenty provádí v řádů hodin. Pro zajištění lepší odezvy našeho testu než jsou testy krátkodobé (aby byly zajištěny dostatečná doba interakce a čas pro kinetiku extrakce) byl vsádkový loužící test proveden v relativně dlouhém čase 30 dnů. Výluhy byly odebrány v časech 0,5; 1; 2; 12; 24; 48; 168; 360; 720 hodin. Ve výluzích byly analyzovány Al, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Si, Zn a anionty (Cl^- , SO_4^{2-}) a alkalinita. Dále byly při každém odběru stanoveny pH, Eh, vodivost a teplota. Dále byl provedeny se vzorky A a B loužící experimenty s různými poměry L/S: poměr 1, 5, 10, 50, 100, 500 a 1000 l/kg. Loužící testy ukázaly, že rovnováha se dosahuje většinou po cca 48 h, proto byly testy s různými poměry L/S provedeny v čase 48 h a se stejným experimentálním protokolem. V PŘÍLOZE III je popsán *in situ* experiment loužení popílku s označením FA. Mineralogické a chemické složení je popsáno v kapitole 2.2. Jedná se o popílek z Pb huti zachycený při čištění spalin v rukávovém filtru, který byl za účelem studia interakcí v půdě umístěn do sáčků (velikost 3x6 cm) z polyamidové tkaniny s velikostí ok 1 mikrometr. Sáčky byly následně vloženy do horizontu B půdního profilu na 3 lokalitách v vlízkosti výzkumné plochy GEOMON Načetín v Krušných Horách. Půdy do kterých byly úmístěny experientální sáčky byly na lokalitách v prostoru smrkového porostu se smrkem ztepilým (*Picea abies* (L.) Karst.), bukového porostu s bukem lesním (*Fagus sylvatica* L.) a na volné ploše s trvalým travním porostem. Expozice trvala jeden rok v období červen 2007 až červen 2008. Popisy půdních horizontů a další údaje o lokalitách jsou uvedeny v PŘÍLOZE III. Na vzorcích půd byly provedeny loužící testy za účelem zjištění iontové výměnné kapacity (CEC), dále byla vzorcích půd před a po inkubaci popílku byla provedena sekvenční extrakční analýza BCR podle schématu popsaného v práci Rauret et al., (1999). Dále byly pro zjištění

zdrojů olova v profilu stanoveny izotopické poměry olova $^{206}Pb/^{207}Pb$ a $^{208}Pb/^{206}Pb$ ve vzorku FA a ve výluzích vzorků půd před a po expozici popílku v půdním profilu.

Prvkové analýzy popílků použitých v experimentech a půd z *in situ* experimentu byly po kyselinovém rozkladu provedeny metodami FAAS a ICP OES; analýzy roztoků výluhů, CEC a pórových vod byly provedeny metodami FAAS, ICP OES, Q ICP MS a HPLC; stanovení celkové síry a organického uhlíku ve vzorcích půd bylo provedeno pomocí spalovací metody s infračervenou detekcí; stanovení izotopických poměrů Pb bylo provedeno metodou Q ICP MS; mineralogické složení reziduí výluhů a jejich morfologie byly studovány pomocí metod XRD a TEM. Pro statistická hodnocení výsledků (vztahů mezi jednotlivými parametry) byl použit software NCSS. Pro určení mobility kovů a speciací v roztocích a porové vodě byl použit geochemický model PHREEQC-2.

2.6 Stanovení obsahů síry v geomateriálech

V PŘÍLOZE IV se pomocí experimentů s certifikovanými referenčními materiály (viz kapitolu 2.2) validují dvě různé a relativně jednoduché spektrální techniky pro stanovení obsahů síry. Byla validována metoda ICP OES a spalovací metoda s infračervenou spektrometrií (RF IR). Analytický protokol pro stanovení pomocí ICP OES je detailně popsán v PŘÍLOZE IV a skládal se především z převodu pevných vzorků refernčních materiálů do roztoku pomocí směsí kyselin v teflových uzavřených nádobkách Savillex® (modifikováno podle Okai et al., 2001), dále byly pro každý referenční máteriál stanoveny koncentrace Ca a Al, protože u vysokých koncentrací těchto analytů lze očekávat interference, které komplikují stanovení (především nízkých) obsahů síry. Síru lze u běžných ICP OES spektrometrů stanovit pouze na vlnových délkách 180,731 nm nebo 182,034 nm. Vlnová délka 180,731 je však výrazně ohrožena interferencemi od Ca a Al (např. Okai et al., 2001), které jsou přítomné ve větším množství ve většině geomateriálů ve srovnání s obsahem síry. Vlnová délka 182,034 nm by měla být použitelná pro matrice s velmi nízkými obsahy Al a Ca (např. dunit), pro ostatní materiály však vykazuje tato linie také problémy, protože vzniklé interference se nedají odstranit ani pomocí sofware s možností „inter-elemental correction“. Jako srovnávací metoda byla použita a současně validována spalovací metoda s odporovou pecí s infračervenoou detekcí. Pro zvýšení účinnosti pyrolýzy byl použit katalyzátor (V_2O_5) a teplota spalování (1450 °C).

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

3.1 Rozklady a multiprvková analýza popílků

V textu PŘÍLOHY I jsou použity dva termíny pro výtěžnost prvku z rokladu. Termín „recovery“ je použit pro výsledky a diskuzi výtěžností u certifikovaného referenčního materiálu CPB-2 a je vyjádřen v % podle vztahu (b):

$$\% \text{ recovery} = (\text{naměřená hodnota/tabelovaná hodnota})*100 \quad (b)$$

Termín „yield“ je použit pro výsledky a diskuzi u reálných vzorků popílků, kde není možné srovnání výtěžnosti s tabelovanými hodnotami jako u CPB-2 a jsou tak srovnávány míry výtěžnosti jen mezi jednotlivými rozklady. Pro zjednodušení byl v textu disertační práce použit termín výtěžnost pro oba typy výsledků. Podobně pro zpřehlednění textu nebyly udávány v diskuzi všechny v PŘÍLOZE I diskutované hodnoty recovery.

Kyselinový rozklad v otevřeném systému (1)

U této metody se pohybují výtěžnosti u CPB-2 mezi 48 – 103%. Vzorek při rozkladu není pražen, ale přesto dochází zřejmě ke ztrátám analytů Sn, Sb, As, Bi. Vzhledem k přítomnosti anglesitu ve vzorku, jsou oproti předpokladu velmi dobré výtěžnosti a směrodatné odchylky z replik (5 jednotlivých rozkladů) stanovení (SD) pro Pb (viz Tab. 4). Pro reálné vorky popílků metoda poskytuje pro většinu prvků relativně nízké SD, ale jsou nízké výtěžnosti pro As, Bi (pro A2), Sb, Sn a Tl. Oproti předpokladům, poskytuje metoda nejvyšší výtěžnosti pro Bi u vzorků A3 a A4 (PŘÍLOHA I), přestože vzorky obsahují vysoké koncentrace Cl (Ettler et al., 2005b).

Kyselinový rozklad v uzavřeném systému (2)

Metoda vykazuje pro CPB - 2 výtěžnosti v rozmezí 56 – 111%. Obecně problematické prvky jako As, Bi, Sb, Sn a Tl mají dobré výtěžnosti, ale SD jsou vysoké (viz Tab. 4). Pro vzorky popílků metoda poskytuje dobré výtěžnosti (podobně zjistili např. Yu et al., 2001). Pro As a Tl (pro vzorky A2 a A3) a pro Se u vzorku A4 poskytuje metoda nejvyšší výtěžnosti. Metoda poskytuje nejlepší výtěžnost ze všech metod pro Na u všech vzorků popílků (PŘÍLOHA I).

Rozklad lučavkou královskou v uzavřeném systému (3)

Metoda vykazuje pro CPB–2 nízké výtěžnosti u řady prvků, které se pohybují se v rozmezí 25 – 107% a většina výsledků má nízké hodnoty SD (viz Tab. 4). Podobné výsledky poskytla metoda pro popílky – nízké výtěžnosti i relativně nízké SD. Akceptovatelné výsledky poskytla metoda jen pro Cd (A1 – A4) a výtěžnosti jsou srovnatelné s výsledky z ostatních účinnějších metod (PŘÍLOHA I). Metoda byla volena jako srovnávací, i když se jedná o výluh a ne o celkový rozklad.

Tab. 4. Naměřené hodnoty a výtěžnosti získané pro certifikovaný referenční materiál CPB-2 (mg/kg) z jednotlivých metod rozkladu (upraveno dle PŘÍLOHY I).

	Certifikováno[a,b]	1		2		2		4		5		6		7	
		Stanoveno (prům. ± SD)[c]	Recov. %	Stanoveno (prům. ± SD)	Recov. %	Stanoveno (prům. ± SD)	Recov. %	Stanoveno (prům. ± SD)	Recov. %	Stanoveno (prům. ± SD)	Recov. %	Stanoveno (prům. ± SD)	Recov. %	Stanoveno (prům. ± SD)	Recov. %
Al	740 ± 100	744 ± 39,6	101	825 ± 121	111	550 ± 33,3	74	772 ± 92	104	777 ± 37,3	105	725 ± 32,7	98	750 ± 47,3	101
As	[400]	252 ± 26,5	63	430 ± 54,3	108	278 ± 5,4	70	345 ± 34,2	86	304 ± 14,1	76	274 ± 7,95	68	340 ± 12,3	85
Ba	[7]	<0,1[d]		<0,2		<0,1		<0,1		<0,1		5,79 ± 0,51	83	8,2 ± 1,01	113
Be		<0,1		<0,2		<0,1		<0,1		<0,1		<0,2		<0,2	
Bi	(211,2 ± 8,3)	169 ± 12,8	80	214 ± 27,18	101	142 ± 25	68	180 ± 7,33	85	238 ± 7,18	113	180 ± 4,02	85	196 ± 4,97	93
Ca	(776 ± 53)	741 ± 63,8	96	834 ± 100	108	626 ± 56,7	81	898 ± 135	116	861 ± 104	111	668 ± 9,7	86	810 ± 61,9	104
Cd	167 ± 13	126 ± 1,91	76	182 ± 23,7	109	165 ± 1,5	99	159 ± 3,96	95	172 ± 3,99	103	151 ± 2,24	90	149 ± 2,2	89
Co	[4]	<0,6		<0,7		<0,9		<0,7		3,62 ± 0,06	90	4,02 ± 0,49	101	4,53 ± 0,5	113
Cr	[60]	48 ± 0,85	80	33,5 ± 5,87	56	17,8 ± 3,39	30	37,5 ± 1,77	63	59,9 ± 0,6	100	55 ± 1,55	92	63,4 ± 2,95	106
Cu	1213 ± 40	1260 ± 25,1	103	1080 ± 39,1	89	1060 ± 26	87	1030 ± 48	85	1240 ± 19,7	102	1250 ± 28	103	1230 ± 29,4	101
Fe[e]	70,65 ± 0,56	69,7 ± 0,34	99	68,8 ± 1,31	97	69,8 ± 0,19	98	70,2 ± 0,33	99	70,6 ± 1,06	100	69,8 ± 0,11	99	69,3 ± 0,97	98
K	[200]	179 ± 12,2	89	161 ± 32,4	81	70 ± 23,4	35	238 ± 55	119	155 ± 67	78	166 ± 0,17	83	ND[f]	
Li		<0,5		<1		<1		<1		<1,2		<1,2		<1,5	
Mg	683 ± 42	635 ± 17,3	93	699 ± 93,9	102	250 ± 9,73	37	662 ± 85,4	97	716 ± 11	105	620 ± 8,6	91	708 ± 13,6	103
Mn	(395 ± 36)	399 ± 3,11	101	348 ± 33,4	88	300 ± 7,6	76	395 ± 9,51	100	422 ± 6,29	107	364 ± 9,74	92	370 ± 4	94
Mo	[9]	<1		<2		<1		<1		5,3 ± 2,73	59	7,49 ± 0,66	83	8 ± 0,73	89
Na	[100]	91 ± 17,4	91	76,8 ± 21	77	66,2 ± 24,4	66	81,3 ± 30	81	86 ± 19,8	86	ND		ND	
Ni	[11]	<2		<2		<1,5		<2		6,95 ± 0,28	63	6,79 ± 2	62	9,43 ± 0,63	86
P		<8		<5		<5		<9		8,44 ± 3,24		48,8 ± 8,84		55 ± 10,9	
Pb[e]	635,2 ± 0,6	648,8 ± 6,53	102	538,8 ± 73,5	85	156,9 ± 34,0	25	273,2 ± 46,3	43	267,6 ± 18,8	42	639,6 ± 3,09	101	624,8 ± 7,73	98
Sb	(4230 ± 80)	2250 ± 325	53	4500 ± 492	106	4070 ± 88,8	96	4280 ± 106	101	4390 ± 86	104	4290 ± 244	101	3910 ± 220	92
Se	[10]	<5		<14		<8		<8		<9		<11		<8	
Si	(3047 ± 285)	ND		ND		ND		ND		3315 ± 192	109	ND		ND	
Sn	[100]	48 ± 17,8	48	109 ± 19,2	109	99,1 ± 4,63	99	91,6 ± 4,98	92	112 ± 2,87	112	102 ± 1,37	102	98,2 ± 1,36	98
Sr		<0,09		<0,05		<0,05		<0,06		0,82 ± 0,1		1,05 ± 0,05		5 ± 0,14	
Ti		28 ± 4,28		20 ± 4,94		<0,4		62,7 ± 28		49,7 ± 4,83		43,4 ± 1,1		81 ± 10,9	
Tl	[340]	323 ± 3,72	95	375 ± 51,1	110	364 ± 2,16	107	364 ± 12,4	107	354 ± 7,78	104	267 ± 6,27	78	256 ± 4,98	75
V		<1		<1		<2		<1		<1		<2		<3	
Zn[e]	60,4 ± 0,8	60,7 ± 0,48	100	60,0 ± 0,97	99	60,6 ± 0,28	100	60,8 ± 0,56	101	60,2 ± 1,22	100	61,5 ± 0,73	102	59,9 ± 0,63	99

[a] hodnoty v kulatých závorkách nejsou certifikované (pouze „provisional values“)
[b] hodnoty v hranatých závorkách nejsou certifikované [pouze „information value“]
[c] průměr z pěti stanovení pěti rozkladů ± standardní chyba stanovení
[d] hodnota pod uvedeným detekčním limitem metody
[e] hodnoty v g/kg
[f] nestanoveno

Rozklad pomocí mikrovlnného zařízení (4)

Metoda vykazuje pro CPB-2 výtěžnosti v rozmezí 65 – 119%, u některých koncentrací jsou relativně vysoké SD (Al, As, Ca, Cu, K, Mg, Na). Výjimku tvoří Pb, kde tato metoda zcela selhává. Rezistentní fáze Pb jsou zřejmě nedostatečně atakovány a může docházet i k precipitaci nových a nerozpustných Pb fází, které vznikají za zvýšené teploty a tlaku nebo po zchladnutí roztoku (viz Tab. 4). Pro popílky poskytuje metoda pro vzorky A1-A4 relativně homogenní výsledky, stanovení u některých prvků vykazují vyšší SD. Pro prvky, které často vykazují deficit analytu (As, Sb, Se, Sn, Tl) vykazuje metoda, ve srovnání s ostatními metodami, dobrou výtěžnost a hodnoty SD. Ve srovnání s výtěžnostmi prvků pro CPB-2 má metoda dobré výtěžnosti a SD pro Pb. Je pravděpodobné, že Pb fáze přítomné v popílku jsou méně resistentní. Dále je pravděpodobné, že významnou pozitivní roli při rozkladu mohou hrát chloridy přítomné jako součást popílků, které mají kladný vliv na výtěžnosti Pb v této metodě (PŘÍLOHA I).

Metoda je vhodná pro rozklad Pb popílků s následným stanovením vybraných prvků, což je ve shodě s řadou autorů (např. Das et al., 2001; Iwashita et al., 2007; Al-Harahsheh et al., 2009; Meeravali et al., 2013). Komplikace ale nastává, jak bylo také ukázáno v PŘÍLOZE I, při požadavku analýzy široké škály prvků. Podobný problém byl popsán v práci Low F. a Zhang, (2012), kde autoři studovali širší škálu prvků a popisují zásadní vliv přítomnosti HF v kombinaci s výkonem MW zařízení na výtěžnosti některých prvků ve vzorcích uhlí a popílku. Pro CPB-2 jsou nízké výtěžnosti pro klíčové prvky jako Ba, Cr, Co, Ni a pro Pb (viz Tab.4). Podobně je tomu u výsledků analýz popílků rozložených touto metodou, kde nejsou dobré výtěžnosti pro Ba, Cr, Co, Ni, částečně i pro Pb (PŘÍLOHA I). Proto pro tyto prvky ve vzorcích popílků (a zřejmě i pro jiné geomateriály), nemusí metoda poskytovat správné výsledky.

Kyselinový rozklad v uzavřeném systému pro stanovení Si (5)

Pro CPB-2 jsou výtěžnosti relativně konzistentní v rozsahu 63 – 113 %. Nízké výtěžnosti mají Pb a Mo. Vzhledem k výši koncentrace Mo a komplikovanosti jeho převodu do roztoku popsané např. v práci Das et al., (2007) jsou hodnoty u Mo očekávané. Velmi dobré výtěžnosti vykazují prvky náchylné ke ztrátám (viz Tab. 4). Pro podobnost metod (2) a (5) se nabízí jejich srovnání (PŘÍLOHA I). Metody se zásadně liší jen v přítomnosti/nepřítomnosti HCl. Proto pro vzorky popílků poskytuje metoda (5) podobné výsledky jako metoda (2) (PŘÍLOHA I). Nižší jsou výtěžnosti pro Mg a Ca, což může být v některých případech způsobeno tvorbou fluoridů (např. Potts, 1987; Šulcek a Povondra). Stanovení Si je doplňkové a bylo provedeno jen u této metody. Informace o zjištěných obsazích Si je však u geomateriálů významná a proto je součástí výsledků.

Kombinovaný rozklad: rozklad kyselinami s dotavením (6)

Metoda vykazuje pro CPB-2 velmi dobré hodnoty jak pro výtěžnosti stanovení, tak pro SD. Výtěžnosti jsou v rozsahu 68 – 103%. Výjimkou je Ni (výtěžnost 62%). Nižší výtěžnosti má As, Bi a Tl Metoda poskytla nejlepší hodnoty výtěžnosti a SD pro zvláště sledované Pb. Pro popílky poskytuje metoda relativně homogenní výsledky s nízkými SD. Většina nalezených koncentrací prvků má vysoké výtěžnosti. Výjimku tvoří volatilní prvky (As, Bi, Sb, Sn), které z důvodu tvorby těkavých sloučenin s Br během rozkladu unikají. Dochází také ke ztrátám Tl zřejmě vlivem dotavování nerozpustného zbytku v druhém stupni rozkladu (např. Griepink et al., 1988). Dotavování nerozpustného zbytku dle očekávání zvyšuje výtěžnosti pro Ba, Mg, Mo, Ni, P, a Sr ve srovnání s předešlými metodami (PŘÍLOHA I).

Rozklad v kyselinách v prvním kroku, umožňuje rozpuštění velkého váhového podílu vzorku a následně je možné použít jen velmi malé množství tavící směsi a nedochází ke zbytečnému zasolení zásobního roztoku jako při tavení celého vzorku, zároveň se snižuje riziko poškození Pt nádobí.

Rozklad sintrací (7)

Pro CPB-2 vykazuje tato metoda nejlepší výtěžnosti a SD většiny stanovení. Pro všechny sledované prvky jsou hodnoty výtěžků v rozmezí 85 – 104%. Výjimku na jednom konci tvoří podle předpokladu Tl (recovery 75%), ztráta je zřejmě způsobena při tavení v peci a dotavováním nerozpustných zbytků. Na druhé straně je výjimkou Co (výtěžnost 113%), to lze vysvětlit velmi nízkou koncentrací analytu v roztoku. Metoda vykazuje velmi dobré hodnoty pro Pb (výtěžek 98%) a velmi nízké SD (viz Tab. 4). Pro popílky poskytuje metoda relativně homogenní výsledky s relativně nízkými SD podobně jako metoda (6). Metoda má podobný nedostatek jako ostatní otevřené systémy a tím je ztráta analytů. Dochází ke stejným ztrátám jako u metody (6), jen As a Bi mají ztráty menší. Oproti předpokladu vzorek popílku A1 dokonce vykazuje pro As nejvyšší výtěžnosti ze všech metod (PŘÍLOHA I). To může být pravděpodobně způsobeno tím, že vzorek A1 má jiné složení než vzorky A2-A4 (obsahuje více silikátů) a má výrazně nižší obsah Cl (Ettler et al., 2005b), což může mít vliv na menší míru ztrát As během rozkladu.

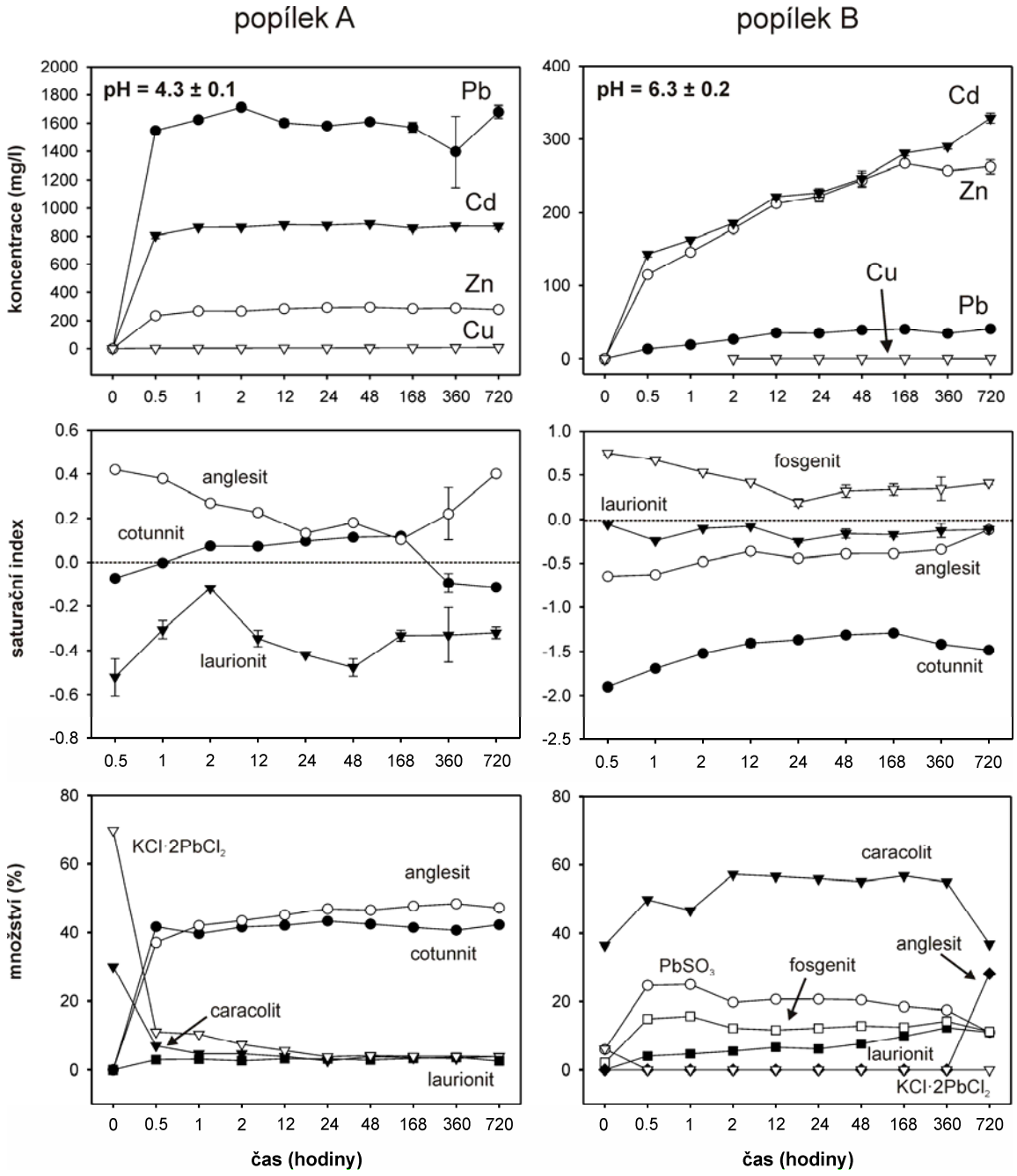
Výhodou této metody rozkladu je vysoká účinnost, relativně malé ztráty analytů. Rozklad umožňuje u vzorků s vyšším obsahem silikátů i vážkové stanovení SiO_2. Pro vyvádění Si z roztoku byl oproti užívanějšímu režimu v HCl zvolen režim v HNO_3, protože při experimentech bylo zjištěno, že během rozkladu může docházet ke srážení chloridů Pb z roztoku (například cotunnitu $PbCl_2$, který byl identifikován pomocí rtg difrakční analýzy). Další velkou výhodou sintrace proti tavení je, že se používá malý poměr sintrační směs/vzorek (poměr je pouze 3) a může být i u silikátů ještě nižší - jen 1.2 (Finn a Klekotka, 1930) ve srovnání s alkalickým tavením, kde bývá poměr 6-10 (Potts, 1987; Šulcek a Povondra 1989). Jedná se o klasickou, ale dnes často opomíjenou metodu.

Například Bettinelli et al., (1987) provedli srovnání třech různých metod rozkladů pro vzorky popílku z uhlí (kyselinový rozklad, tlakový rozklad v PTFE tlakových bombách a mikrovlnný rozklad) a analyzovali 18 prvků. Autoři došli k závěru, že všechny metody jsou použitelné pro rozklad popílků ze spalování, avšak v jejich práci není do analýzy zahrnuta řada prvků, některé těkavé (As, Bi, Sb, Se, Sn, Tl) a další problematické prvky jako jsou Mo, Pb, Sr. Jak ukázaly naše experimenty, problém nastává při požadavku analyzovat právě prvky jako jsou As, Ba, Bi, Mo, Pb, Sb, Se, Sn, Sr a Tl. Pak ani použití výkonného mikrovlnného rozkladného zařízení nemusí přinést očekávané výsledky. Při rozkladech méně tradičních materiálů (např. průmyslových odpadů) pro analýzu široké škály prvků musí být sledována řada kritických kroků rozkladu – teplota, tlak, množství HF (např. Low a Zhang, 2012).

3.2 Loužící testy popílků

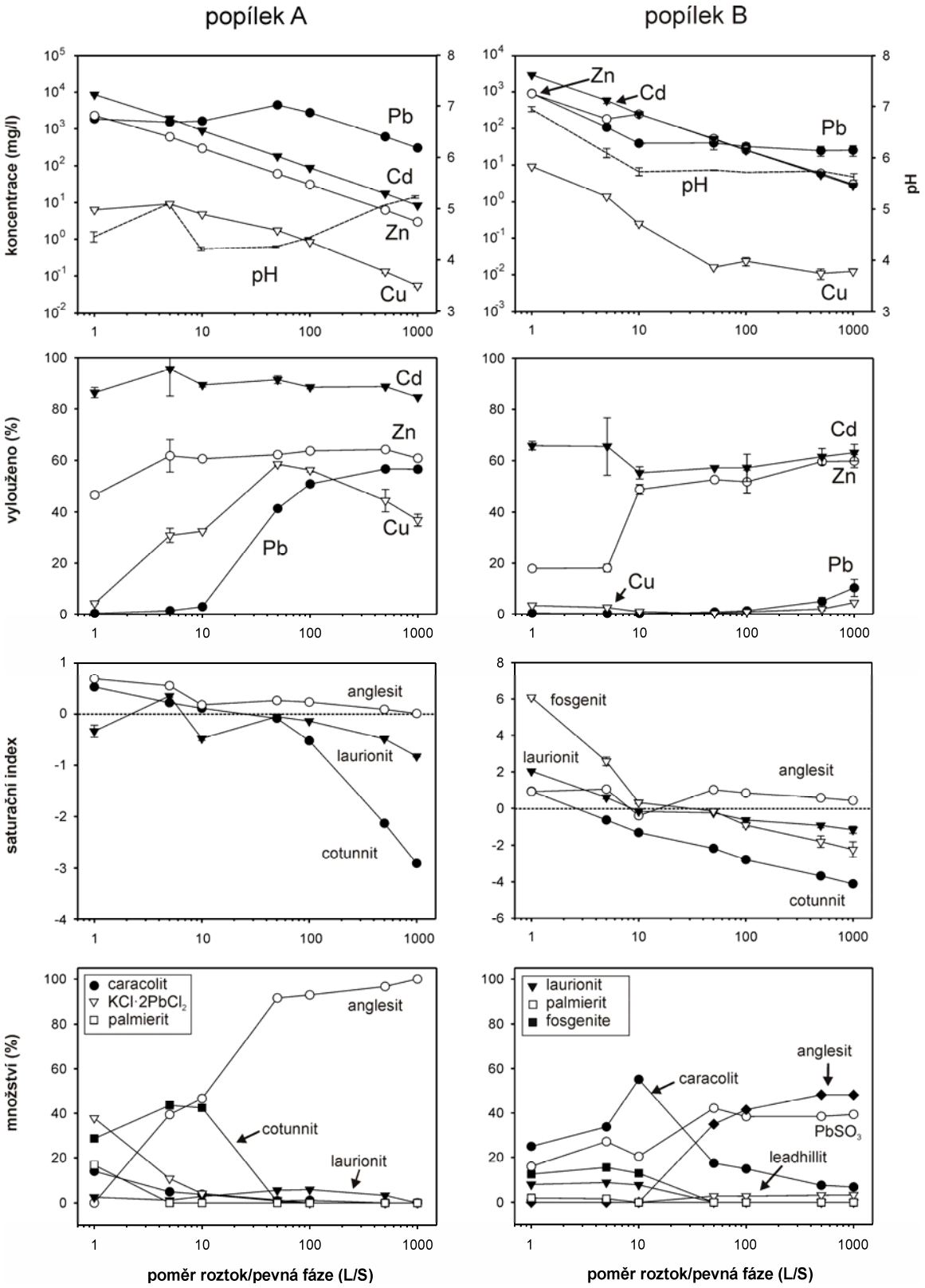
Časově závislé loužení vzorků popílků A a B při (L/S = 10) ukazuje jejich různé chování (viz Obr. 3 a PŘÍLOHA II. Test popílku A ukazuje, že ustálení rovnováhy loužení kovů nastává během několika hodin. Nejvýznamnější jsou uvolňování Pb (až do koncentrace 1713 mg/l) a Cd (až do koncentrace 889 mg/l). Výrazně nižší koncentrace ve výluzích byly nalezeny u Zn (do 297 mg/l) a Cu (do 8,7 mg/l). Popílek B vykazuje rozdílné chování. Ve výluhu postupně narůstají především koncentrace Cd a Zn a oba prvky vykazují podobné loužící křivky (Cd až do 329 mg/l a Zn do 267 mg/l). Proti tomu se Pb louží pomaleji (než oba kovy a než v případě vzorku A) a dosahuje ustáleného stavu po 48 hodinách (ve srovnání s A pouze do 40 mg/l). Ve srovnání s popílkem A (pH ~ 4,3) je pH výluhu B o něco vyšší a dosahuje hodnoty 6,3. Současně byly počítány saturační indexy pomocí modelu

PHRREEQC-2, byly kvantifikovány změny zastoupení fází v čestvém a vylouženém popílku a byly studovány změny mineralogického složení popílků vlivem loužení (viz Obr. 3 a PŘÍLOHA II).



Obr. 3. Časově závislé loužení Pb, Zn, Cu a Cd v L/S = 10 pro popílky A a B, respektive saturační indexy (vypočteno pomocí PHREEQC-2) a mineralogické složení vyloužených zbytků (v % krystalické frakce, vypočteno z XRD záznamů). Fáze: anglesit ($PbSO_4$), kosočtverečný siřičitan olovnatý ($PbSO_3$), laurionit (Pb(OH)Cl), cotunnit ($PbCl_2$), caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$), chlorid olovnato draselný ($KCl \cdot 2PbCl_2$), fosgenit ($PbCl_2 \cdot PbCO_3$) (upraveno dle přílohy PŘÍLOHY II).

Testy provedené s různými poměry L/S ukazují, že koncentrace Cd, Cu a Zn u obou popílků ve výluhu klesá s rostoucím L/S (viz Obr. 4 a PŘÍLOHA II. Avšak Pb vykazuje u popílku A jiné chování (růst koncentrace ve výluhu k L/S = 50 s následným poklesem) a vzorek B vykazuje pokles koncentrace (do L/S = 10) s následnou stabilizací.

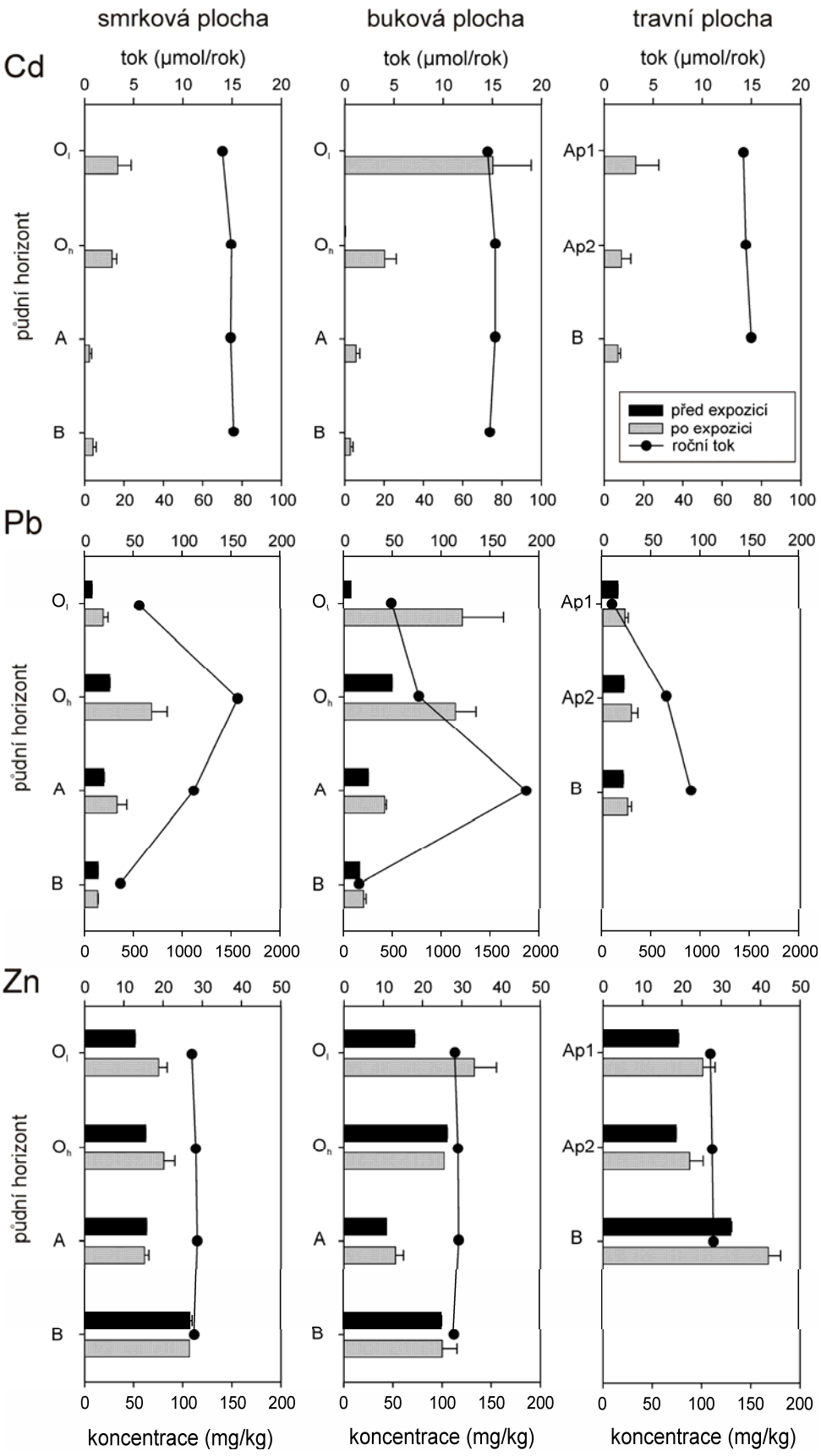


Obr. 4. Loužitelnost popílků A a B pro Pb, Zn, Cu a Cd (koncentrace ve výluzích a % vylouženého) při různých poměrech L/S, respektive saturační indexy (vypočtené pomocí PHREEQC-2) a mineralogické složení vyloužených popílků (v % krystalické frakce, vypočteno z XRD záznamů). Fáze: anglesit ($PbSO_4$), kosočtverečný siřičitan olovnatý ($PbSO_3$), laurionit (Pb(OH)Cl), cotunnit ($PbCl_2$), caracolit ($Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$), chlorid olovnato draselný ($KCl \cdot 2PbCl_2$), fosgenit ($PbCl_2 \cdot PbCO_3$), palmierit ($K_2Pb(SO_4)_2$), leadhillit ($Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$) (upraveno dle PŘÍLOHY II).

Vyloužené koncentrace přepočtené na % obsahu kovu v počátečním materiálu lépe ukazují účinnost loužení kovu v daném poměru L/S (viz Obr. 4). Kadmium se silně louží ve všech L/S, 85-96% pro popílek A a 55-66% pro popílek B z celkového Cd. Podobně je tomu u vylouženého Zn (popílek A 47-63%, popílek B 18-60%) celkového Zn s výrazným nárůstem při L/S > 5 pro popílek B. Měď má odlišné chování u obou popílků s vrcholem vyluhovatelnosti pro popílek A při L/S = 50 (59%), ale pouze do 5% celkové Cu u popílku B bez výrazného vrcholu. Výrazně se liší chování Pb. Vyluhovatelnost Pb stoupá z 0,3 na 57% z celkového obsahu Pb při L/S > 10 pro popílek A. Naopak pouze maximálně 10% z celkového Pb se louží až při nejvyšším poměru L/S = 1000 pro B. Významnou roli v rozdílném chování obou popílků hraje i pH. Pro výluhy popílku A jsou hodnoty pH v rozmezí 4,2-5,2, pro výluhy popílku B jsou posunuté více k neutrální hodnotě pH (rozmezí 6,1-7,2).

Loužící test popílku FA (popis vzorku viz kapitolu 2.2) byl proveden v přírodních podmínkách s experimentální protokolem uvedeným v PŘÍLOZE III. Výsledky navazují na řadu výsledků uvedených v předešlých pracích Ettler et al., (2005c); Vítková et al., (2009); Ettler et al, (2009) a PŘÍLOHY II. *In situ* experiment umožnil popis mineralogické a chemické transformace popílku FA a jejich kvantifikace, které jsou graficky znázorněny na Obr. 5, data jsou uvedena v Tab. 5. Data ukazují, že většina primálních fází byla rozpuštěna a vznikly nové sekundární fáze. Bylo zjištěno, že po loužení *in situ* je anglesit dominantní fází s obsahem nad 58% hm. (ve srovnání s obsahem v čerstvém materiálu - nad 22% hm.). Toto zjištení koresponduje se zjištěními Ettler et al., (2005c), kde byl anglesit nalezen jako hlavní fáze obsahující Pb v kontaminovaných půdách v okolí huti. Zároveň výsledky korespondují se závěry z laboratorních loužících testů s vysokým poměrem L/S uvedenými v PŘÍLOZE II. Další novotvořenou fází, o které není známo příliš informací o chování v přírodních podmínkách, je $PbSO_3$ a lze předpokládat, že se v čase bude transformovat ve stabilní $PbSO_4$. Tato zjištění jsou ve shodě s výsledky prací Vítková et al., (2009); Ettler et al, (2009) a v PŘÍLOZE II. Ve zvětralém popílku byly nalezeny nové fáze (viz Tab. 5), které jsou ve shodě s výsledky uvedenými například v pracích Birkefeld et al., (2007) a PŘÍLOHY II. V Obr. 5 jsou znázorněny roční toky nejvýznamnějších kovů Pb, Cd, Zn (v μmol/rok), které byly vypočteny na základě změn chemismu inkubovaného popílku FA. Uvolňování Cd a Zn z čerstvého popílku FA je vzájemně podobné a vykazuje velmi uniformní charakter (viz Obr. 5). Toky Cd a Zn tak nejsou zřejmě výrazně ovlivněny žádným z půdních parametrů. Rozdílné chování vykazuje Pb, které je ovlivněno tvořením sekundárních Pb fází a byla prokázána statisticky významná závislost uvoňování Pb na hodnotě pH.

Výsledky a diskuse vsádkových loužících experimentů provedených na automobilových katalyzátorech jsou uvedeny v PŘÍLOZE V.



Obr. 5. Koncentrace Cd, Pb a Zn v jednotlivých půdních horizontech na třech studovaných plochách před a po expozici popílku FA a roční toky vypočítané ze změn chemického složení popílku (upraveno dle PŘÍLOHY III).

Tab. 5. Mineralogické složení[a] čestvého a vylouženého popílku FA po expozici v půdách na různých stanovištích a odpovídající hmotnostní ztráta v % (upraveno dle PŘÍLOHY III).

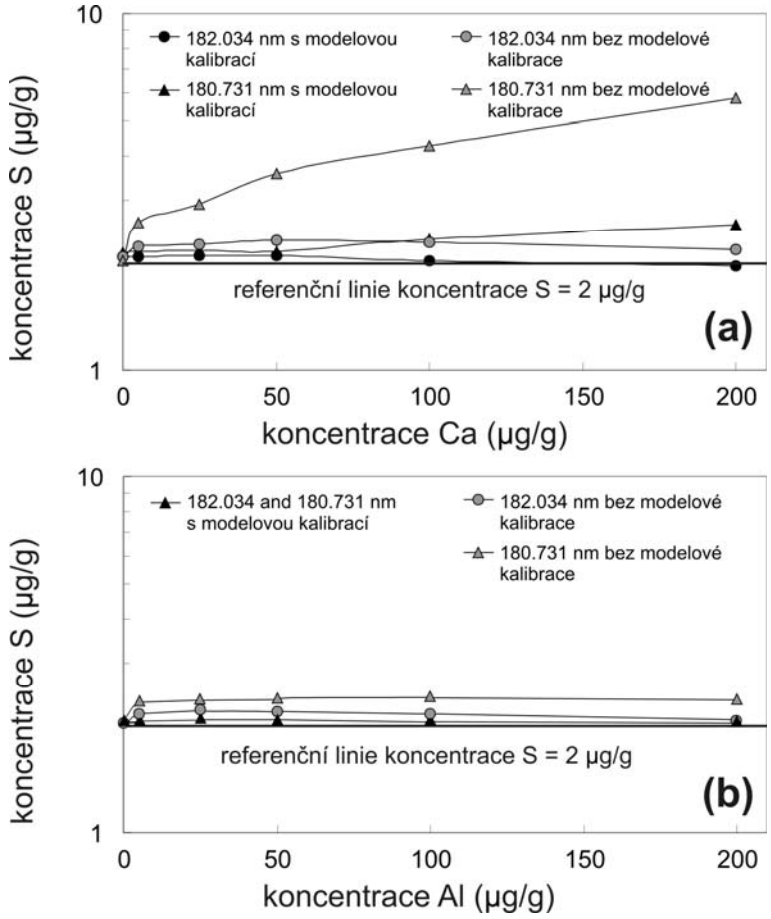
Fáze	Složení	Čerstvý FA	smrková plocha				buková plocha				travní plocha		
			O1	Oh	A	B	O1	Oh	A	B	Ap1	Ap2	B
Caracolit	$Na_3Pb_2(SO_4)_3Cl$	38,1 ± 0,05[b]											
Galenit	PbS	1,4 ± 0,09											
KPb_2Cl_5	KPb_2Cl_5	10,6 ± 0,06											
Halit	NaCl	46,9 ± 0,10											
$PbSO_3$	$PbSO_3$	3,1 ± 0,07	34,6 ± 0,6[c]	31,7 ± 4,6	28,8 ± 0,6	24,0 ± 0,3	31,9 ± 0,4	26,4 ± 0,4	25,1 ± 1,5	23,7 ± 0,9	35,9 ± 1,0	33,9 ± 0,9	27,6 ± 0,3
Anglesit	$PbSO_4$		61,0 ± 0,6	67,2 ± 4,0	69,8 ± 2,0	66,9 ± 0,4	66,4 ± 0,5	72,8 ± 0,8	74,9 ± 1,5	67,2 ± 0,8	58,6 ± 1,2	62,1 ± 0,7	64,6 ± 0,6
Leadhillit	$Pb_4(SO_4)(CO_3)_2(OH)_2$		4,4 ± 0,5	1,1 ± 0,8d	1,4 ± 1,4d	1,7 ± 0,5	1,8 ± 0,2	0,7 ± 0,6[d]		0,3[e]	5,4 ± 0,2	4,0 ± 0,3	1,9 ± 0,5
Cerussit	$PbCO_3$					7,4 ± 1,1				8,7 ± 0,5			5,9 ± 0,6
Ztráta			62,0 ± 0,4	63,8 ± 1,7	64,7 ± 1,3	61,6 ± 0,2	64,6 ± 0,6	66,2 ± 0,8	63,7 ± 0,7	61,9 ± 0,2	61,7 ± 0,1	63,2 ± 0,6	62,9 ± 0,5
Přepočteno na původní hmotnost:													
$PbSO_3$	*$PbSO3$*		*13,1 ± 0,2*	*11,4 ± 1,1*	*10,2 ± 0,6*	*9,2 ± 0,1*	*11,3 ± 0,3*	*8,9 ± 0,3*	*9,1 ± 0,4*	*9,0 ± 0,3*	*13,8 ± 0,4*	*12,5 ± 0,3*	*10,2 ± 0,01*
Anglesit	*PbSO4*		*23,2 ± 0,3*	*24,4 ± 2,6*	*24,6 ± 0,3*	*25,7 ± 0,2*	*23,5 ± 0,3*	*24,6 ± 0,3*	*27,2 ± 0,9*	*25,6 ± 0,3*	*22,5 ± 0,5*	*22,8 ± 0,4*	*24,0 ± 0,5*
Leadhillit	*$Pb4(SO4)\ (CO3)2(OH)_2$*		*1,7 ± 0,2*	*0,4 ± 0,3[d]*	*0,5 ± 0,5d*	*0,7 ± 0,2*	*0,6 ± 0,1*	*0,3 ± 0,2d*		*0,3[e]*	*2,1 ± 0,1*	*1,5 ± 0,2*	*0,7 ± 0,2*
Cerussit	*$PbCO_3$*					*2,8 ± 0,4*				*3,3 ± 0,2*			*2,2 ± 0,2*

[a]% krystalické frakce přepočtená z XRD záznamů.
[b]počítáno z duplikovaných XRD.
[c]průměr a standardní odchylka ze třech měření pro každý horizont.
[d]zjištěn jen u dvou ze třech opakování.
[e]zjištěn jen v jednom vzorku za třech opakování.

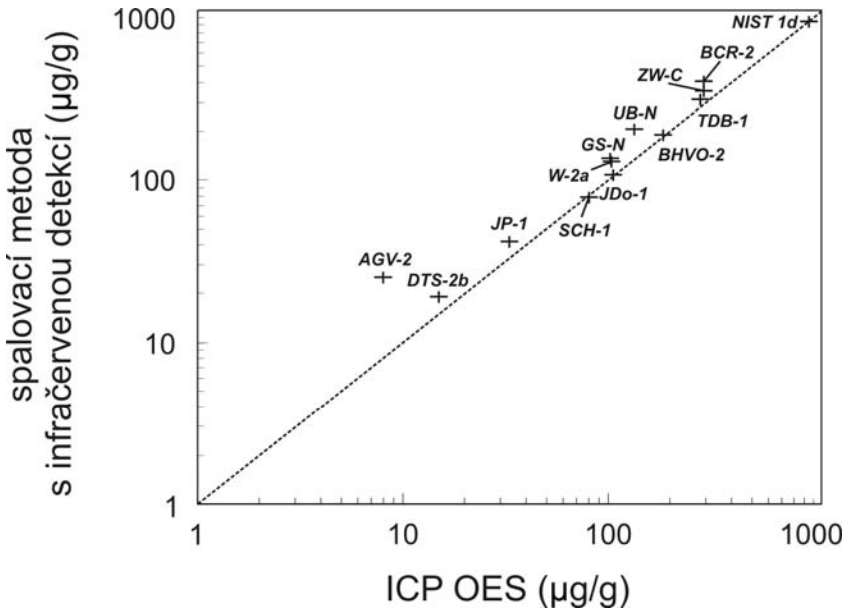
3.3 Stanovení obsahů síry v geomateriálech

Jak bylo posáno v kapitole 2.6, stanovení síry pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP OES) přináší některé problémy. To bylo potvrzeno i experimenty uvedenými v PŘÍLOZE IV. Pro popis problému interferencí Al a Ca byla na obou vhodných vlnových délkách pro stanovení S měřena sada pěti roztoků se stejnou koncentrací S (2 mg/l) a s různými koncentracemi Ca a Al v rozsahu 5 až 200 mg/l. Z experimentu výplývá, že koncentrace S silně koreluje s obsahem Ca u linie 180,731 nm. Linie 182,034 nm poskytla lepší výsledky, ale stanovení je rovněž ovlivněno přítomností Ca (výtěžnost S je vyšší než očekávaná) (viz Obr. 6). Tento problém byl pozorován i v přitomnosti Al, ale není tak významný. Proto byly vyrobeny sady kalibračních roztoků pro S s různými obsahy Ca a Al podle aktualních obsahů ve vzorcích a následně byly měřeny výtěžnosti 2 mg/l S. U linie 180,731 nm se projevil mnohem nižší, ale stále významný, příspěvek rušivého vlivu vápníku. Pro linii 182,034 přinesla tato kalibrace velmi dobré výsledky v experimentu s výtěžností S. Pro stanovení pomocí ICP OES byly vzorky mineralizovány v teflonových kelímcích pomocí směsi kyselin HNO_3+HCl+HF (modifikováno podle Okai et al., 2001). Následně byly všechny vzorky CRM proměřeny na obsahy síry s linií 182,034 každý zvlášť, se idividuálně připravenou kalibrací s definovaným obsahem Ca a Al. Současně pro stanovení obsahů síry v 15 referenčních materiálech byla použita jako srovnávací metoda spalovací infračervená spektrometrie s odporovou pecí. Všechny naměřené koncentrace síry v 15 CRM pomocí obou metod jsou uvedeny v PŘÍLOZE IV. Byla nalezena velmi dobrá shoda naměřených koncentrací S z obou použitých metod (viz Obr. 7). Hodnota detekčního limitu (DL) byla 8 (27) mg/kg (v závislosti na faktoru ředění) pro ICP OES. Pro spalovací metodu byl DL 5 mg/kg (nicméně s vyšší relativní směrodatnou odchylkou - RSD) (PŘÍLOHA IV). RSD stanovení koncentrací S v CRM byla u obou metod <18%. Hodnoty jsou ve shodě s výsledky jiných autorů (např. Okai et al., 2001; Bedard et al., 2008). Velmi dobré hodnoty RSD (0,1-9%) pro obě metody, byly nalezeny pro výsledky stanovení koncentrací S u referenčních materiálů s certifikovanou hodnotou S. Některá naměřená data (pro BCR-2 a BHVO-1) vykazovala vyšší hodnoty než publikované výsledky (např. Michel a Villemant, 2003). Tito utoři použili iontovou chromatografii pro stanovení S z roztoku vzniklém reakcí produktů pyrolýzy vzorku, kdy produkty pyrolýzy byly jímány do roztoku NaOH. Je velmi pravděpodobné, že při této reakci mohlo docházet ke ztrátám S z roztoku (vznikem Na_2SO_3) nebo neúplným rozkladem síranů při pyrolýze vzorku. Je třeba upozornit, že pokud je ve vzorku významné množství S přítomné ve formě síranů, nemusí být pomocí kyselinového rozkladu dosaženy správné výtěžnosti. To vyplývá i z výsledků pro AGV. Pokud je předpoklad přítomnosti např. barytu ($BaSO_4$) ve vzorku, je na místě použít spalovací metodu s katalyzátorem pyrolýzy (V_2O_5). To bylo ověřeno i našimi experimenty, kdy spalovací metoda vykazovala výrazně vyšší hodnotu pro naměřené koncentrace S u AGV-2 než výzledek z ICP OES po kyselinovém rozkladu (PŘÍLOHA IV).

Data uvedená v PŘÍLOZE IV, lze označit za ojedinělá, neboť neexistuje jiná práce, která porovnává instrumentální metody, kterými je možné stanovit nízké obsahy síry v geomateriálech v úrovni jednotek (ICP OES) resp. desítek mg/kg (spalovací metodu). Práce současně studuje vliv matrice vzorku (obsahu Al a Ca) na stanovení a navrhuje přehledný analytický protokol pro stanovení S pomocí ICP OES. Zároveň data v této práci přispívají k vypřesnění koncentrací síry u studovaných materiálů, které nemají certifikované hodnoty.



Obr. 6. Vztah mezi naměřeným obsahem S a koncentracemi Ca v roztoku obsahujícím 2 µg/g S a 5 – 200 µg/g Ca (a) a Al (b). Křivky ukazují naměřený obsah S s a bez odpovídajícího aktualního obsahu Ca a Al v roztoku (upraveno dle PŘÍLOHY IV).



Obr. 7. Výsledky stanovení síry pomocí ICP OES vs. výsledky získané pomocí spalovací metody s infračervenou detekcí pro 13 certifikovaných referenčních materiálů. Dva CRM (NIST 2780 a NIST 1646a) byly v grafu vynechány pro vysoký obsah síry (upraveno dle PŘÍLOHY IV).

4. ZÁVĚR

Cíle práce se podařilo naplnit s těmito závěry:

i) Nalézt a validovat optimální metodiku pro multiprvkovou analýzu popílků a ustanovit analytický protokol pro analýzu nových geomateriálů jako jsou popílky z průmyslové činnosti s vysokým obsahem olova (a dalších rizikových prvků) pomocí ICP OES.

Pro stanovení 29 prvků (Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Ti, Tl, V a Zn) v metalurgických popílcích, není možné použít jeden univerzální rozklad. Rozklad (extrakce) lučavkou královskou (v práci uvedený jako metoda 3), není vhodný pro rozklad popílků z Pb huti pro většinu prvků, včetně As, Bi, Sb, Se, Sn a Tl a to i přes poměrně dobré výtěžnosti, které byly získány pro CRM CPB-2 pro Sb, Sn a Tl. V závislosti na škále analyzovaných prvků mohou být použity jiné testované způsoby rozkladů. Rozklad pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení (HNO_3 + HF + H_2O_2) (metoda (4), může být použit pro analýzu menší škály prvků (Al, Bi, Ca, Cd, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, (Si), Se, Sb, Sn, Tl, Zn). Značná část prvků (Ba, Be, Co, Cr, Cu, Ni, P, Pb, Sr, Ti, V, částečně As) však nemůže být v tomto typu rozkladu studovaných vzorků stanovena. Nejlepší výtěžnosti byly nalezeny pro sintrační metodou (sintrace s Na_2CO_3) (metoda 7), tento rozklad lze použít pro stanovení Al, As, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V a Zn. Nicméně z roztoku získaného z této metody rozkladu však nemohou být stanoveny Na, Se a Tl. Poněkud rychlejší alternativa s podobnými výtěžnostmi jako má sintrace (metoda 7), poskytuje kombinace kyselinového rozkladu (směsí HNO_3 + HBr) s následným dotavením nerozpustného zbytku vzorku v malém množství Na_2CO_3 + $Na_2B_4O_7$ (metoda 6). Z roztoku po tomto rozkladu je možno stanovit Al, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, P, Pb, Sb, Si, Sn, Sr, Ti, V a Zn, nicméně As, Bi, Na, Se a Tl nelze z roztoku po tomto typu rozkladu analyzovat. Významným závěrem je, že pro analýzu všech 29 prvků v popílcích z Pb huti testovaných v této práci je jednoznačně nutná kombinace dvou metod rozkladů. Pro rozklad vzorků a následné stanovení většiny sledovaných prvků je možné použít kombinovanou metodu (kyselinový rozklad s dotavením) (metoda 6) nebo sintraci (metoda 7), které mají nejvyšší výtěžnosti jak pro CRM, tak pro reálné vzorky popílků. Tyto metody však vykazovaly vyšší ztráty těkavých analytů (As, Bi, Sb, Tl) a musí být proto kombinovány s uzavřeným systémem rozkladu, optimálně s rozkladem pomocí mikrovlnného rozkladného zařízení (metoda 4) nebo s rozkladem ve směsi kyselin v uzavřené teflové nádobě (např. Savillex®) (metody 2 a 5). Kombinace těchto dvou typů rozkladu umožní získat přesné a správné analytické výsledky pro posuzování odpadů a antropogenních materiálů složených z odolných fází s obsahem kovů a s vysokým obsahem těkavých prvků. Práce rovněž upozorňuje na skutečnost, že na trhu nejsou dostupné certifikované referenční materiály pro zabezpečení kontroly kvality (QC/QA) postupů rozkladů a chemických analýz environmentálně relevantních průmyslových materiálů s anomálním chemickým a mineralogickým složením. V budoucnu proto bude nezbytná certifikace nových CRM s širokým spektrem prvků pro materiály jako jsou popílky z čištění spalin vysokoteplotních procesů nebo strusky ze zpracování rud.

ii) Posoudit metalurgické popílky s vysokým obsahem olova a zhodnotit uvolňování kovů (především Pb, Cd, Zn) pomocí loužících testů.

Chování popílků z různých technologických kroků chlazení spalin pro záchyt popílků na rukávových filtrech je za stejných podmínek různé. Byl potvrzen předpoklad, že různé mineralogické složení, podmíněné použitým typem chladící kapaliny (voda vs. alkalická odpadní voda), má vliv na reaktivitu popílku. Popílek, který je zachycen po chlazení spalin čistou vodou (označený v práci jako vzorek A) má vyšší reaktivitu než popílek, který je zachycen po chlazení alkalickou odpadní vodou (označený jako vzorek B). Je možné konstatovat, že pro likvidaci popílků recyklováním v redukční šachtové peci

se mohou popílky zbavit rozpustných solí loužením při L/S > 50 a zbylý nerozpustný zbytek (převážně anglesit) lze vrátit do vsázky výrobního procesu spolu s primárními recykláty Pb. K environmentálně významným závěrům lze přiřadit především potvrzení vysoké rozpustnosti popílků a tím způsobený transport a dostupnost kontaminantů pro všechny složky životního prostředí. Významným potvrzeným rizikem spojeným s velikostí částic čestvých i vyloužených popílků (často <500 nm) je nežádoucí inhalace popílků člověkem a možným průnikem hluboko do plic. Loužení popílku z Pb metalurgie v různých půdních systémech navázalo na řadu předchozích prací zaměřených na popisy chemického a mineralogického složení a laboratorní experimenty prováděné na tomto typu odpadového materiálu. Pro výzkum expozice a interakcí popílku (FA) v půdním profilu je možné použít sáčky vyrobené z polyamidové síta, částice prochází skrz síto jen omezeně. Rozdíly ve výsledcích mezi lokalitami umístěnými na lesních plochách (smrkové a bukové) a lokalitou na volné ploše jsou nízké. Malý vliv na loužení kovů mají organické ligandy a půdní vlhkost. Hlavním faktorem ovlivňujícím loužení Pb ze studovaného popílku a jeho následnou distribuci do půdního profilu je pH. Oproti tomu chování Cd a Zn vylouženého ze studovaného popílku je na pH téměř nezávislé. Laboratorní pH-statické loužící testy lze využít i pro základní simulaci dlouhodobé expozice popílků v půdě.

iii) Validovat metody pro stanovení nízkých obsahů síry v geomateriálech - metodu ICP OES a spalovací metodu s infračervenou detekcí.

Metoda ICP OES je vhodná pro stanovení celkové síry v geomateriálech s různým obsahem S (včetně koncentrací v řádu jednotek mg/kg), jak bylo dokumentováno pomocí 15 certifikovyných referenčních materiálů. Avšak pro odstranění vlivů matrice (především u vysokých obsahů Ca a Al v řádech jednotek až desítek hm. %) je třeba dodržet navržený analytický protokol. Vhodnou alternativou pro nízké obsahy síry nad 50 mg/kg, je spalovací metoda s infračervenou detekcí.

5. LITERTURA

Ackerman, L., Pitcher, L., Strnad, L., Puchtel, I.S., Jelinek, E., Walker, R.J., Rohovec, J. (2013): Highly siderophile element geochemistry of peridotites and pyroxenites from Horni Bory, Bohemian Massif: Implications for HSE behaviour in subduction-related upper mantle. *Geochim. Cosmochim. Ac.* 100: 158-175.

Al-Harahsheh, M., Kingman, S., Somerfield, C., Ababneh, F. (2009): Microwave-assisted total digestion of sulphide ores for multi-element analysis. *Anal. Chim. Acta* 638: 101-105

Augusto, L., Ranger, J., Turpault, M. P., Bonnaud, P. (2001): Experimental *in situ* transformation of vermiculites to study the weathering impact of tree species on the soil. *Eur. J. Soil Sci.* 52: 81−92.

Bambas, J. (1990): *Březohorský rudní revír*. Příbram, 156 pp.

Bedard, L.P., Savard, D., Barnes, S.J. (2008): Total sulfur concentration in geological reference materials by elemental infrared analyser. *Geostand. Geoanal. Res.* 32: 203-208.

Bettinelli, M., Baroni, U., Pastorelli, N. (1987): Analysis of coal fly ash and environmental materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry: comparison of different decomposition procedures. *J. Anal. Atom. Spectrom*. 2: 485-489.

Birkefeld, A., Schulin, R., Nowack, B. (2007): *In situ* transformations of fine lead oxide particles in different soils. *Environ. Pollut.* 145: 554−561.

Borovička, J., Mihaljevič, M., Gryndler, M., Kubrová, J., Žigová, A., Hršelová, H., Řanda, Z. (2014): Lead isotopic signatures of saprotrophic macrofungi of various origins: Tracing for lead sources and possible applications in geomycology. *Appl. Geochem.* 43: 114-120.

Carter, S., Fisher, A.S., Goodall, P.S., Hinds, M.W., Lancaster, S., Shore, S. (2010): Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials. *J. Anal. Atom. Spectrom*. 25: 1808-1858

Das, A.K., Chakraborty, R., de la Guardia, M., Cervera, M.L., Goswami, D. (2001): ICP-MS multielement determination in fly ash after microwave-assisted digestion of samples. *Talanta* 54: 975-981.

Dijkstra, J.J., van der Sloot, H.A., Comans, R.N.J. (2006): The leaching of major and trace elements from MSWI bottom ash as a function of pH and time. *Appl. Geochem.* 21: 335–351.

Dlouhá, Š., Petrovský, E., Kapička, A., Borůvka, L., Ash, C., Drábek, O., (2013): Investigation of Polluted Alluvial Soils by Magnetic Susceptibility Methods: a Case Study of the Litavka River. *Soil Water Res.* 8: 151-157.

Dostál, J., Kunický, Z., Vurm, K. (2006): *220 let olověné a stříbrné hutě Příbram 1786-2006.* Příbram, 118 pp.

Eisinger, J. (1996): Sweet poison. *Nat. His.* 105: 48-53.

Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L. (2005a): Leaching of APC residues from secondary Pb metallurgy using single extraction tests: the mineralogical and the geochemical approach. *J. Hazarad. Mater.* 121: 149-157.

Ettler, V., Johan, Z., Baronnet, A., Jankovský, F., Gilles, C., Mihaljevič, M., Šebek, O., Strnad, L., Bezdička, P. (2005b): Mineralogy of air-pollution-control residues from a secondary lead smelter: Environmental implications. *Environ. Sci. Technol.* 39: 9309–9316.

Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P. (2005c): Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58: 1449-1459.

Ettler, V., Vrtišková, R., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T., Drahota, P. (2009): Cadmium, lead and zinc leaching from smelter fly ash in simple organic acids-Simulators of rhizospheric soil solutions. *J. Hazarad. Mater.* 170: 1264-1268.

Gazulla, M.F., Gomez, M.P., Orduna, M., Zumaquero, E., Vicente S. (2009): Sulfur determination in geological samples based on coupled analytical techniques: Electric furnace-IC and TGA-EGA. *Geostand. Geoanal. Res*. 33, 71–84.

Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trac-Ttrend Anal. Chem.* 21: 451-467.

Gracia, R.C., Snodgrass, W.R. (2007): Lead toxicity and chelation therapy, *Am. J. Health-Syst. Ph.* 64: 45-53

Griepink, B., Sager M., Tölg G. (1988): Determination of traces of thallium in various matrices. *Pure Appl. Chem.* 60: 1425-1436.

Hill J. (2007): *Inductively* Coupled *Plasma Spectrometry and its Applications.* (2nd Edition). Blackwell Publishig, 427 pp.

http://www.kovopb.cz/, 20.4.2014

Iwashita, A., Nakajima, T., Takanashi, H., Ohki, A., Fujita, Y., Yarnashita, T. (2007): Determination of trace elements in coal and coal fly ash by joint-use of ICP-AES and atomic absorption spectrometry. *Talanta* 71: 251-257.

Kadlec, F. (1964): *Výroba těžkých neželezných kovů.* SNTL, Praha, 224 pp.

Krysko, W.W. (1979): *Lead in History and Art*. Riederer Verlag, Stuttgart, 243 pp.

Kunický, Z. (2010): Příbramská Stříbrná huť – minulost, tradice a současnost. *In: Hornická Příbram ve vědě a technice 49. ročník*, T12, Příbram, http://slon.diamo.cz/hpvt/2010/tradice/T_12.pdf, 20.1.2014.

Kunický, Z., Vurm, K. (2011): 700 *let hutnictví stříbra a olova na Příbramsku*. Příbram, 213 pp.

Low, F., Zhang, L. (2012): Microwave digestion for the quantification of inorganic elements in coal and coal ash using ICP-OES. *Talanta* 101: 346-352

Lundtorp, K., Jensen, D.L., Sørensen, M.A., Mosbæk, H., Christensen, T.H. (2003): On-site treatment and landfilling of MSWI air pollution control residues. *J. Hazarad. Mater.* 97: 59-70.

Makishima, A., Nakamura E. (2001): Determination of total sulphur at microgram per gram levels in geological materials by oxidation of sulphur into sulphate with *in situ* generation of bromine using isotope dilution high-resolution ICP-MS. *Anal. Chem.* 73: 2547–2553.

Meeravali, N.N., Madhavi, K., Kumar, S.J. (2013): Microwave assisted aqua regia extraction of thallium from sediment and coal fly ash samples and interference free determination by continuum source ETAAS after cloud point extraction. *Talanta* 104: 180-186.

Michel, A., Villemant, B. (2003): Determination of halogens (F, Cl, Br, I) sulfur and water in seventeen geological reference materials. *Geostandard Newslett.* 27: 163–171.

Mihaljevič, M., Zuna, M., Ettler, V., Šebek, O., Strnad, L., Goliáš, V. (2006): Lead fluxes, isotopic and concentration profiles in a peat deposit near a lead smelter (Pribram, Czech Republic). *Sci. Total Environ.* 372: 334-344.

Navrátil T., Rohovec J. (2006): Pb - Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír* 85: 518-521.

Needleman, H.L. (1991): *Human Lead Exposure*, CRC Press, 304 pp.

Neugschwandtner, RW., Tlustoš, P., Komárek, M., Szaková, J., Jakoubková, L. (2012) : Chemically Enhanced Phytoextraction of Risk Elements from a Contaminated Agricultural Soil Using Zea Mays and Triticum Aestivum: Performance and Metal Mobilization Over a Three Year Period. Int. *J. Phytoremediat.* 14: 754-771.

Obroučka, K. (2001): *Látky znečišťující ovzduší.* Ostrava VŠB - Technická univerzita Ostrava, 73 pp.

Okai, T., Terashima, S., Imai N. (2001): Determination of total sulfur in thirty-one geochemical reference materials using an inductively coupled plasmaatomic emission spectrometer fitted with a semiconductor photodiode detector. *Geostandard Newslett.* 25: 133–136.

Parkhurst, D.L., 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 Geol. Surv. Water Resour. Invest. Rep. No. 99-4259.

Potts, P.J. (1987): *A hanbook of silicate rock analysis*, reprinted 1995, Blackie Acedamic and Professional, London, 622 pp.

Potts, P.J. (1997): Geoanalysis: Past, present and future. Geoanalysis 97 - 3rd International Conference on the Analysis of Geological and Environmental Materials Location: VAIL, CO , 1997, *Analyst* 122: 1179-1186.

Rauret, G., López-Sánchet, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R, Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. (1999): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference material. *J. Environ. Monitor.* 1: 57-61.

Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003): Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac-Ttrend Anal. Chem.* 22: 152-159.

Šulcek, Z., Povondra, P. (1989): *Methods of digestion in inorganic analysis.* CRC Press, Boca Raton, FL, 325 pp.

Terashima S. (1979): Determination of total carbon and sulfur in forty-two geochemical reference samples by combustion and infrared spectrometry. *Geostandard Newslett.* 3: 159–198.

Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson, M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.* 51, 844-850

Teyssler V., Kotyška V. (1966): *Technický slovník naučný IX.* Nakladatelé Borský a Šulc, Praha XI, 1088 pp.

Valta, K. (1942): *Důlní katastrofa březohorská 1892.* Příbram, nakl. Haussmann, 178 pp.

Vaněk, A., Borůvka, L., Drábek, O., Mihaljevič, M., Komárek, M. Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant Soil Environ.* 51: 316-321.

Velfl, J. (2003): *Příbram v průběhu staletí.* Příbram, 166 pp.

Vítková, M., Ettler V., Šebek O., Mihaljevič M., Grygar T., Rohovec J. (2009): The pH-dependent leaching of inorganic contaminants from secondary lead smelter fly ash. *J. Hazarad. Mater.* 167: 427-433.

Vurm, K., (2001): *Dějiny příbramské hutě (1311-2000).* Kovohutě Příbram a.s., 200 pp.

Wilkin, R.T., Bischoff, K.J. (2006): Coulometric determination of total sulfur and reduced inorganic sulfur fractions in environmental samples. *Talanta* 70: 766-773.

Welz, B., Sperling M. (1999): *Atomic Absorption Spectrometry.* (3rd Edition), Wiley, NY, 964 pp.

Wu, S., Zhao, Y.H., Feng, X.B., Wittmeier, A. (1996): Application of inductively coupled plasma mass spectrometry for total metal determination in silicon-containing solid samples using the microwave-assisted nitric acid hydrofluoric acid hydrogen peroxide boric acid digestion system. *J. Anal. Atom. Spectrom*. 11: 287-296

Yu, Z.S., Robinson, P., McGoldrick, P. (2001): An evaluation of methods for the chemical decomposition of geological materials for trace element determination using ICP-MS. *Geostandard Newslett.* 25: 199-217