

STUDIUM KONTAMINACE VODNÍCH TOKŮ A JEJICH SEDIMENTŮ POTENCIÁLNĚ TOXICKÝMI PRVKY Z OPUŠTĚNÝCH LOŽISEK POLYMETALICKÝCH RUD V HRUBÉM JESENÍKU

STUDY OF WATER FLOWS CONTAMINATION AND THEIR SEDIMENTS WITH POTENCIONALLY TOXIC ELEMENTS OF POLYMETALIC ORE IN JESENÍKY MOUNTAIN

Veronika Štěrbová¹, Jiří Kupka^{1*}, Jakub Lichnovský¹, Peter Andráš²

¹Veronika Štěrbová, Jiří Kupka, Jakub Lichnovský, VŠB – Technical University of Ostrava, Faculty of Mining and Geology, Institute of Environmental Engineering, 17. listopadu 15, 708 33, Ostrava 1; veronika.sterbova@vsb.cz, jiri.kupka@vsb.cz, jakub.lichnovsky@vsb.cz
Prof. RNDr. Peter Andráš, PhD., Matej Bel University, Faculty of Natural Sciences, Department of Environmental Management, Tajovského 40, 974 01 Banská Bystrica, Slovakia, peter.andras@umb.sk

DOI <http://dx.doi.org/10.24040/actaem.2017.19.2.63-68>

Abstrakt: Novoveské a Zlatohorské rudní ložiska byla v minulosti důležitými zdroji nerostných surovin v oblasti Jeseníků. Novoveské ložisko je dnes historicky nejvýznamnějším hydrotermálním ložiskem žilného typu v celé jesenické oblasti. Těžba Pb-Zn rud zde s delšími přestávkami probíhala od středověku až do roku 1959. Zlatohorský revír je pak nejvýznamnějším rudním revírem české části Slezska. Nalézají se zde nežilná ložiska polymetalických, měděných a zlatonosných rud vyvinutá v komplexu metamorfovaných devonských hornin v jižním a jihozápadním okolí Zlatých Hor. Dlouhodobá historie dolování rud zanechala v krajině nesmazatelné stopy, k těm nejvýraznějším patří odvaly a poklesy. Je pravděpodobné, že se z deponií hlutinového materiálu do okolního prostředí uvolňují některé z doprovodných prvků, které mohou být potenciálně toxické. V rámci tohoto článku jsou představeny dílčí výsledky komplexní studie zaměřené na studium potenciálních environmentálních dopadů ve výše zmiňovaných oblastech (Novoveské a Zlatohorské ložiska). Článek prezentuje výsledky výzkumu zaměřeného na studium kontaminace vybraných vodních toků a jejich sedimentů potenciálně toxickými prvky (Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Co, Cd, Cr a As) v místech dříve exponovaných těžbě, za účelem zjištění míry kontaminace a odpovídá na otázky týkající se případných rizik spojených s historickými odvaly.

Klíčová slova: hornické deponie, vodní toky, sediment, potenciálně toxické prvky

Abstract: The Novoveské a Zlatohorské rudní deposits in the Jeseníky region have been important sources of minerals in the past. The Novoveské deposit is today the most important hydrothermal deposit of the venous type in the whole Jeseník region. Pb-Zn ore extraction here with longer breaks took place from the Middle Ages until 1959. The Zlatohorské district is then the most important ore basin of the Czech part of Silesia. There are found non-ferrous deposits of polymetallic, copper and gold-bearing ores developed in the complex of metamorphic Devonian rocks in the southern and southwest surroundings of Zlaté Hory. The long-term history of ore mining has left indelible traces in the countryside, the most significant of which are dunes and dips. It is likely that some of the accompanying elements, which may be potentially toxic, are released from the deposition of dump material into the environment. This article presents partial results of a comprehensive study focusing on the study of potential environmental impacts in the above-mentioned areas (Novoveské a Zlatohorské ložiska). The paper presents the results of the study focused on the study of contamination of selected watercourses and their sediments with potentially toxic elements (Pb, Zn, Cu, Ni, Fe, Mn, Co, Cd, Cr, As, etc.) at sites previously exposed to the level of contamination answers questions about the potential risks associated with historical dredges.

Key words: mining depots, watercourses, sediment, potentially toxic elements

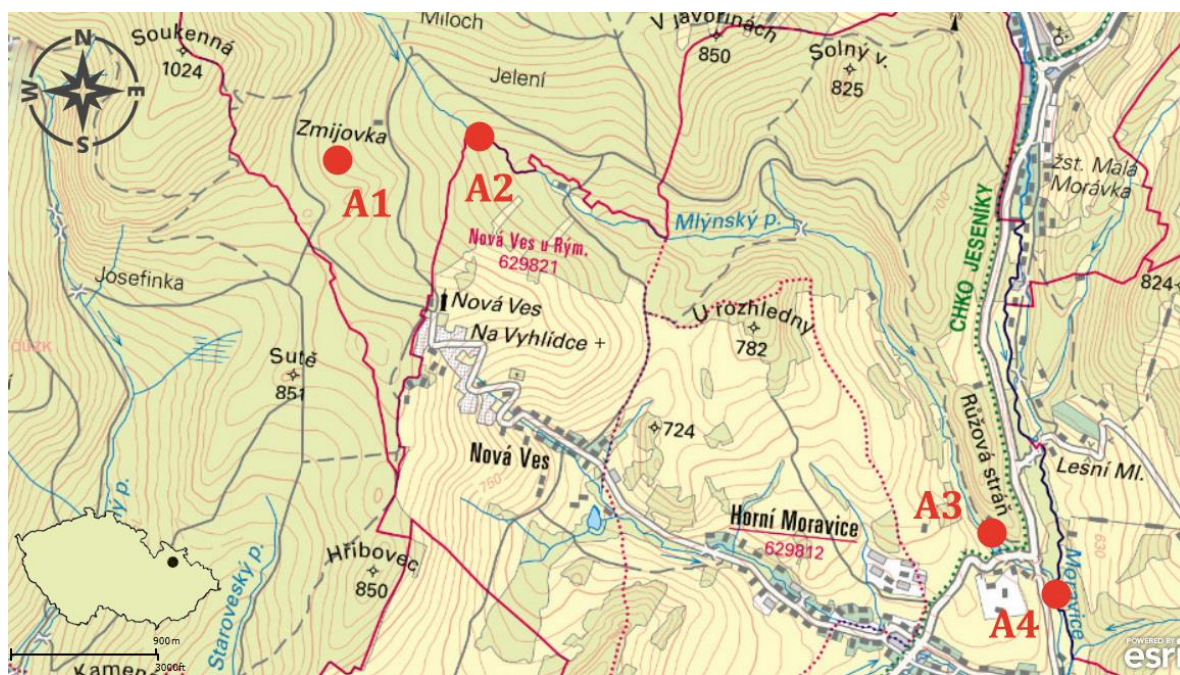
Úvod

Historicky nejvýznamnějším hydrotermálním ložiskem žilného typu v jesenické oblasti je novoveské ložisko Pb-Zn rud. Těžilo se na východních a jihovýchodních svazích vrcholu Soukenná (1026 m n. m.). Již od středověku zde probíhala těžba polymetalických rud (Vencálek 1998, Vávra, Štelcl 2014, Pauliš 2009). Naopak Zlatohorský rudní revír je nejvýznamnějším rudním revírem české části Slezska. Nalézají se zde nežilná ložiska polymetalických, měděných a zlatonosných rud. Spadá zde i Příčný vrch, který je s výškou 975 m n. m. nejvyšší horou Zlatohorské vrchoviny. Na Příčném vrchu se můžeme s pozůstatky těžby setkat dodnes (Večera J., Večerová V. 2010).

Problematickou historických odvalů, zejména to, zda mohou představovat rizika pro okolní krajinu, jsou hlavním cílem této studie.

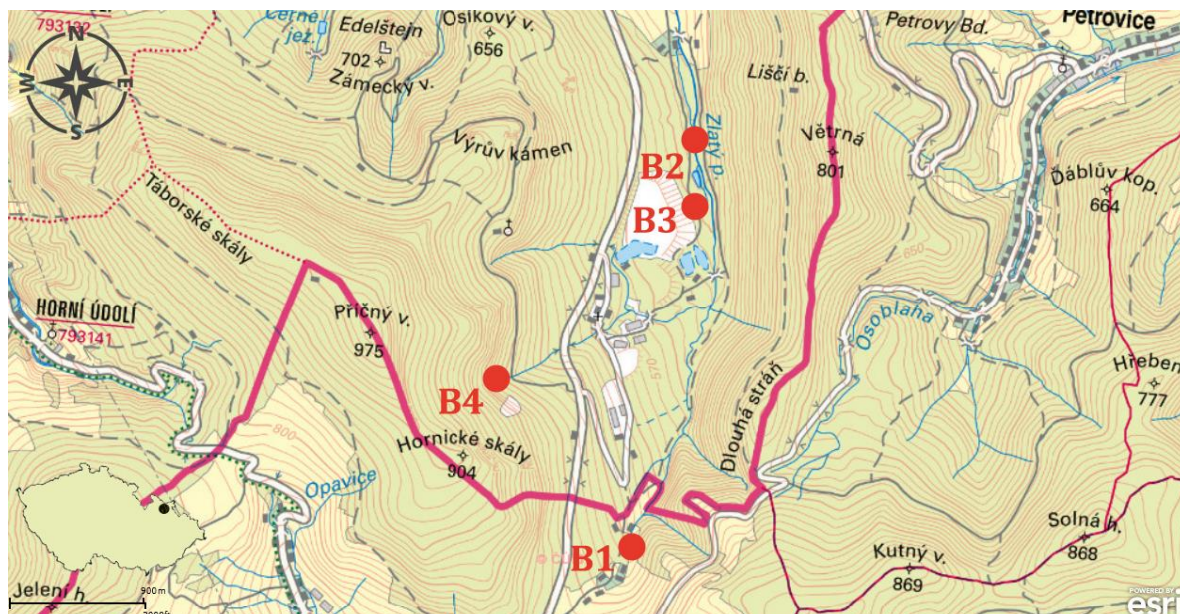
Materiál a metodika

Studie byla realizována tak, aby poskytla komplexní informace o modelových územích (Soukenná a Příčný vrch). Po rekognoskaci terénu byla pro odběr vzorků povrchové vody a sedimentu vytyčena odběrová místa a to tak, abychom získali představu o vzájemných interakcích mezi krajinou a pozůstatky po historické těžbě. Odběrová místa pro modelové území Soukenná, jsou označena písmenem A (Obr 1), pro modelové území Příčný vrch písmeny B (Obr 2).



Obr 1 Odběrová místa pro modelové území Soukenná. **Legenda:** A1 - "Dědičná štola" (název odběrového místa je orientační, jelikož k tomuto modelovému území se nedochovala projektová dokumentace), A2 - Mlýnský potok po soutoku s bezejmenným přítokem (bezejmenný přítok vytéká z "Dědičné štoly"), A3 - Mlýnský potok před soutokem s řekou Moravicí, A4 - řeka Moravice po soutoku s Mlýnským potokem

Fig 1 Sampling points for model area Soukenná. **Legend:** A1 - "The hereditary platform" (the name of the sampling site is indicative because the project documentation is not available for this model area), A2 - Mlýnský potok after the confluence with the nameless tributary (nameless influx flows from the "Honeymoon"), A3 - Mlýnský potok before the confluence with the river Moravice, A4 - River Moravice after the confluence with the Mlýnský potok



Obr 2 Odběrová místa pro pro modelové území Příčný vrch. **Legenda:** B1 - prameniště Zlatého potoka (pramení v údolí pod Příčným vrchem), B2 - Zlatý potok, B3 - bezejmenný přítoku Zlatého potoka, B4 - Kaskáda Modrého potoka (Modrý potok pramení na Příčném vrchu)

Fig. 2 Sampling points for model area Transverse hill. Legend: B1 - the spring stream of the Zlatý potok (spring in the valley below the Cross Hill), B2 - Zlatý potok, B3 - the tributary of the Zlatý potok, B4 - Blue stream creek (Modrý potok is on Průčník vrch)

Vzorky povrchových vod a sedimentů byly odebírány každý druhý měsíc (od ledna 2016 do listopadu 2016). Analýza vzorků povrchové vody byla v laboratoři provedena metodou plamenové absorpce na absorpčním spektrometru VARIAN AA 280FS. Vzorky sedimentu se v laboratoři vysušily do konstantní hmotnosti, pomlely na jemný prach a po přimíchání vosku se vylisovaly pelety, které byly následně analyzovány pomocí rentgenového fluorescenčního spektrometru WD-XRF. Výsledky získané analýzou vzorků vody byly porovnány dle normy ČSN 75 7221, výsledky získané analýzou vzorků sedimentu byly vyhodnoceny dle zákona č. 9/2009 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech), ve znění pozdějších předpisů, a další souvisejících zákonů.

Výsledky

Při analýze vzorků povrchových vod modelového území Soukenná (Obr 1) byly zvýšené koncentrace v porovnání s normou ČSN 75 7221 zaznamenány u Zn a Cu. Nejvíce byly zvýšené hodnoty Zn (až 0,633 mg/l), které na odběrových místech A1 a A2 indikovaly velmi silně znečištěnou vodu. U odběrového místa A2 klesly v druhé polovině roku hodnoty na silně znečištěnou vodu. Zvýšené hodnoty indikující velmi silně znečištěnou vodu byly také zaznamenány u Cu (až 0,147 mg/l) na odběrových místech A1 a A2, ale pouze v měsíci září. V ostatních měsících se znečištění u Cu snížilo. Ostatní prvky Pb, Fe a Mn nevykazovaly zvýšených hodnot, indikovaly vodu neznečištěnou. Koncentrace Zn a Cu (na odběrových místech A3 a A4) s postupem do řeky Moravice klesaly. V povrchových vodách modelového území Příčný vrch (obrázek 2) bylo zaznamenáno více prvků s vyššími koncentracemi znečištění. Jednalo se o Zn, Cu, Fe a Mn. Největší koncentrace potenciálně toxických prvků byla zjištěna na odběrovém místě B3, kde Zn (až 0,447 mg/l) a Mn (až 5,93 mg/l) téměř ve všech měření vykazovaly velmi silně znečištěnou vodu. Také Cu (0,292 mg/l) a Fe (až 9,02 mg/l) zde v jednom měření dosáhly zvýšených hodnot a ukazovaly velmi silně znečištěnou

vodu. Odběrové místo B2 indikovalo v některých měřeních silně znečištěnou vodu, a to u Zn (až 0,123 mg/l), Cu (až 0,051 mg/l) a Mn (až 0,638 mg/l). Cu (až 0,124 mg/l) dokonce v jednom měření dosáhla hodnot velmi silně znečištěné vody. Na odběrových místech B1 a B4 se vyskytla v pár měření podle třídy jakosti znečištění voda znečištěná Cu (až 0,041 mg/l) a mírně znečištěná voda Zn (až 0,050 mg/l). Také Fe (až 0,63 mg/l) na odběrovém místě B4 vykazovalo v jednom měření znečištěnou vodu.

Přihlédneme-li k zákonu č. 9/2009 Sb., pak výsledky z analýzy sedimentů na modelovém území Soukenná (obrázek 1) ukázaly, že vysoké hodnoty, které přesahovaly limitní koncentrace potenciálně toxických prvků, byly zjištěny u Zn (až 5 667 mg/kg), především na odběrovém místě A1 a A2. Další rizikové prvky, které na těchto dvou odběrových místech přesáhly stanovené limitní hodnoty, byly Co (až 39 mg/kg), Cu (až 238 mg/kg), Ni (až 90 mg/kg), As (až 39 mg/kg). Na odběrovém místě A2, byly také výrazně zvýšené hodnoty Pb (až 6 388 mg/kg), a hodnoty Cd (až 27 mg/kg). Na odběrovém místě A3 byly v sedimentu lehce zvýšené hodnoty Pb (až 558 mg/kg) a Zn (až 627 mg/kg). Sedimenty na odběrovém místě A4 splnily zákonem stanovené limitní hodnoty potenciálně toxických prvků (až na mírně zvýšenou koncentraci Pb). Výsledky zjištěné při stanovení potenciálně toxických prvků v sedimentech vybraných povrchových vodních toků Příčného vrchu (obrázek 2.) ukázaly, že na odběrovém místě B1 žádný z prvků nepřekročil stanovené limitní hodnoty. Naopak nejvyšší překročení limitních hodnot bylo zaznamenáno na odběrovém místě B3, a to u Zn (až 4 953 mg/kg), Cu (až 2 526 mg/kg), Co (až 524 mg/kg), Cd (až 27 mg/kg), Ni (až 447 mg/kg) a také lehce u As (až 40 mg/kg). Na odběrovém místě B2 byly také překročené limitní hodnoty Cd (až 18 mg/kg), Zn (až 3 659 mg/kg), Ni (až 199 mg/kg) a Cu (až 202 mg/kg). Sediment z odběrového místa B4 obsahoval zvýšené hodnoty Cu (až 1 061 mg/kg) a Co (až 164 mg/kg). Koncentrace Pb a Cd v sedimentech byly zvýšeny jen lehce.

Diskuze

Vzhledem k dosaženým výsledkům lze konstatovat, že vybrané lokality Soukenná a Příčný vrch se ukázaly jako vhodné modelové území. Na lokalitě Soukenná se nachází ložisko Pb-Zn rud, na Příčném vrchu ložiska Pb-Zn rud a především Cu rud.

V roce 2016 zde bylo provedeno 912 analýz z celkem 10 prvků v povrchových vodách a 9 prvků v sedimentech. Na modelovém území Soukenná byla v povrchových vodách kromě Zn zvýšena i koncentrace Cu, což můžeme přisoudit místnímu ložisku, kde Cu vznikala v oxidační zóně jako druhotný minerál. V sedimentu byly kromě Pb a Zn taktéž zvýšené hodnoty Co, Ni, Cu, Cd a As. Tyto prvky jsou často přítomny jako příměsi galenitu PbS, sfaleritu ZnS a pyritu FeS₂, které jsou obsaženy v místních odvalů (Novotný 2010.). Na modelovém území Příčný vrch, byly ve vzorcích povrchové vody a sedimentu zaznamenány kromě Zn, Pb a Cu, také vyšší koncentrace Mn, Fe, Ni, Co a As. Ložiska na Příčném vrchu tvořily sfalerit ZnS, galenit PbS, chalkopyrit CuFeS₂, pyrit FeS₂ aj (Kotris 2015), v jejichž sloučeninách jsou tyto prvky obsaženy, a proto mohli být ve vzorcích povrchových vod a sedimentů zaznamenány.

Zvýšené koncentrace Pb můžeme očekávat pouze v sedimentech, jelikož má vysoký akumulační faktor. Ve vodách je špatně rozpustné, hromadí se v ní poměrně málo, protože galenit PbS na rozdíl od jiných sulfidických rud nepodléhá chemické a biochemické oxidaci (Alloway 1995, Navrátil, Rohovec, 2006, Pitter 2009). Zn se do vod dostává zvětráváním zinkových rud a usazuje se většinou na dně, ale malé množství může zůstat rozpuštěné ve vodě (Pitter 2009). Cu se váže v půdách na organické látky nebo na jílovité částice, což je důvodem výskytu mědi převážně ve svrchních vrstvách půdy, proto může dojít ke splachu do vodního prostředí. Ve vodě rozpuštěná Cu může být transportována na velké vzdálenosti, častěji je ale

pevně vázána v sedimentu (Makovníková et al. 2006). Vyšší koncentrace Fe lze vysvětlit jeho mobilitou. Do vod se dostává zvětráváním železných rud (Horáková et al. 2003). Mn se ve vodě vyskytuje obvykle současně s železem, proto bývají v místech výskytu železných rud jeho koncentrace zvýšené. Do vodního prostředí se Mn dostává z půd a sedimentu (Sankaret al. 2012). Ni může do vody vstupovat přirozeně rozpouštěním minerálů dna, nebo může být obsažen v dešťové vodě. Váže se na částice obsahující Fe a Mn (Poonkothai, Vijayavathi 2012). Co se může absorbovat do částic zemin a sedimentů. V kompaktním stavu je Co vůči vzduchu i vodě stabilní (Kimm et al. 2006). As se vyskytuje jako doprovodný prvek, nejčastěji v rudách Cu, Ag, Pb a při získávání těchto kovů z rud se uvolňuje do životního prostředí. Má dobrou schopnost usazovat se ve vodních sedimentech (Kafka, Punčochárová 2002). Cd patří v přírodě k nejtoxičtějším prvkům. Nejčastěji se vyskytuje v rudách s obsahem Pb, Zn a Cu. V čistém stavu se nevyskytuje (Neumann et al. 1990).

Závěr

Na základě provedených analýz ze vzorků odebraných z jednotlivých odběrových míst, není možno jednoznačně stanovit, zda uvedené lokality představují zátěž pro životní prostředí. Tato problematika je dále na modelových územích (Soukenná a Příčný vrch) studována a řešena pomocí stanovení koncentrace potenciálně toxických prvků ve složkách životního prostředí (biomasa a půda), včetně zjištění sorpční kapacity přírodních sorbentů. Představu, jak se v krajině chovají pozůstatky po historické těžbě k okolnímu životnímu prostředí tak získáme následně.

Poděkování

Studie byla realizována z projektů SP2015/19 Potencionální environmentální dopady brownfields (hornických deponií) ložiska olověno-zinkových rud Nová Ves u Rýmařova na složky životního prostředí; SP2016/38 Potencionální environmentální dopady brownfields (hornických deponií) ložisek železných rud na složky životního prostředí (Příčný vrch, Zlatohorský rudní revír).

Příprava a analýza vzorků byla prováděna s podporou laboratoře ICT a grantové agentury VEGA 1/0538/15 za což děkujeme.

Literatura

- Vencálek, J. 1998. *Okres Bruntál*. Bruntál : Okresní úřad Bruntál a Školský úřad Bruntál, 104 s. ISBN 80-238-2542-9.
- Vávra, V., Štelcl, J. 2014. *Významné geologické lokality Moravy a Slezska*. Brno : Masarykova univerzita. 292 s. ISBN 978-80-210-6715-8.
- Večera J., Večerová V. 2010. *Historie zlatohorských dolů = History of mining in Zlaté Hory*. Jeseník : Pinka. 98 s. ISBN:978-80-903141-2-2.
- Pauliš, P., Toegel, V., Veselovský, F., Hak J. 2009. Corkit z Nové Vsi u Rýmařova (Česká republika). *Bull. mineral.-petrolog. Odd. Nár. Muz. (Praha)*, 17/2, 87-90. ISSN: 1211-0239.
- Novotný, P. 2010. *Významné mineralogické lokality Chráněné krajinné oblasti Jeseníky*. Sborník referátů z konference ke 40. výročí chráněné krajinné oblasti Jeseníky. Jeseník : AOPK ČR – Správa CHKO Jeseníky. S. 54-59. ISSN 978-80-87051-93-1.
- Kotris, J. 2015. *Čištění důlních vod ve Zlatohorském rudním revíru*. Olomou : Zprávy Vlastivědného muzea v Olomouci. č. 309, s. 60-72. ISBN: 978-80-85037-76-0. ISSN 1212-1134.
- Alloway, B. J. 1995. *Heavy metals in soils*. Blackie and Son Ltd. Glasgow. 339 s. ISBN-10: 021692698X.
- Navrátil, T., Rohovec, J. 2006. Olovo: Těžká minulost jednoho z těžkých kovů. *Vesmír*, 2006, č. 85, s. 518-521.
- Pitter, P. 2009. *Hydrochemie*. Praha : VŠCHT Praha. 580 s. ISBN 978-80-7080-701-9.

- Makovníková, J., Barančíková, G., Dlapa, P., Dercová, K., 2006. Anorganické kontaminanty v půdnom ekosystéme. *Chemické listy*, č. 100, s. 424-432. ISSN 1213-7103. Dostupné na: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2006_06_424-432.pdf.
- Horáková, M. et al. 2003. *Analytika vody*. Skripta. Praha : VŠCHT Praha. 335 s.
- Sankar, M.S., Vega, M.A., Defoe, P.P., Kibria, M.G., Ford, S., Telfeyan, K., Neal, A., Mohajerin, T.J., Hettiarachichi, G.M., Barua, S., Hobson, C., Johannesson, K. & Datta, S. 2014. Elevated arsenic and manganese in groundwaters of Murshidabad, West Bengal, India. *Science of The Total Environment*, č. 488-489, p. 570-579. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.02.077>.
- Poonkothai, M., Vijayavathi, S. B. 2012. Nickel as an essential element and a toxicant. *International Journal of Environmental Sciences*, Vol. 1, No. 4. p. 285-288.
- Kim, J.H., Gibb, H.J., Howe, P.D. 2006. Cobalt and inorganic cobalt compounds [online]. In *Concise International Chemical Assessment Document*, vol. 69. World Health Organization. [cit. 2017-11-10]. Available in: <http://www.inchem.org/documents/cicads/cicads/cicad69.htm>
- Kafka, Z., Punčochárová, J. 2002. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy*, Vol. 96, p. 611-617.
- Neumann, J., Lopuchovský, J., Zapletal, O. 1990. *Chemizace zemědělství, farmakologie a toxikologie*. Praha: Státní zemědělské nakladatelství, 303 s. ISBN 80-209-0144-2