

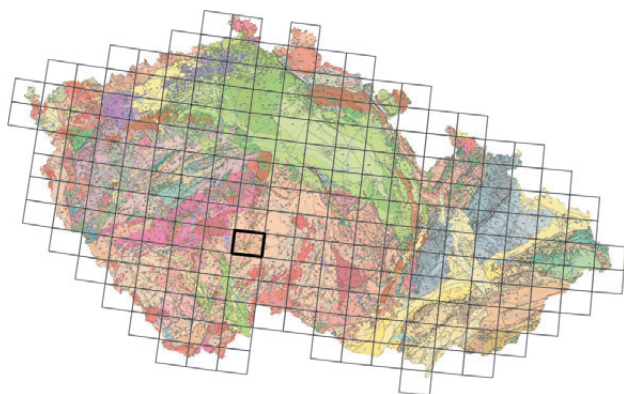
## CHOVÁNÍ A MOBILITA VYBRANÝCH TĚŽKÝCH KOVŮ VE DVOU VÝTOCÍCH DŮLNÍCH VOD V OKOLÍ RATIBOŘSKÝCH HOR V JIHOČESKÉM KRAJI

### Geochemical behaviour of heavy metals in the two different types of waste water – Ag-Pb-Zn mines near Ratibořské Hory in the South Bohemian Region

MICHAL POŇAVIČ

Česká geologická služba, Klárov 3, 118 21 Praha 1

(23-13 Tábor)



*Key words:* waste water, mining risks, heavy metals

**Abstract:** Within the frame of the project of the Czech Geological Survey “Mining Environmental Impact”, proceed the detailed geochemical investigation of the behaviour of the selected heavy metals in the two different types of waste waters from old mine works near of Ratibořské Hory in the South Bohemian Region.



Obr. 1. Geografická situace zájmového území.

The first type water represents the waste water with bacterial reduction of sulphate, short of Fe-oxyhydroxide, this water origin from adit collar St. Kateřina. The other origin from adit St. Michael, represents water with coprecipitated Fe-oxyhydroxide. The amounts of heavy metals and other geochemical parameters were measured in the waste waters, stream sediments and collected soil samples.

V rámci projektu České geologické služby „Vliv těžby na životní prostředí (637200)“, zahájeného v roce 2007, je řešen dílčí úkol „Výtok sirných důlních vod z historických dobývek polymetalických rud v okolí Ratibořských Hor na Tábořsku“. Rok 2007 představoval úvodní etapu projektu. V rámci této etapy byly provedeny odběry vzorků vod, stream-sedimentů a půdních vzorků (pro stanovení obsahů studovaných prvků) a periodické sledování pH a Eh vod.

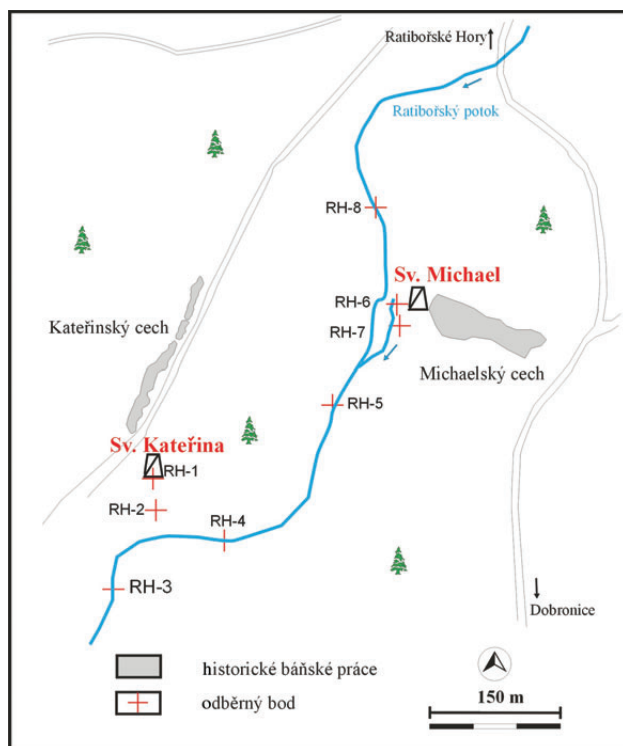
Zájmové území se nalézá v Jihočeském kraji, při sv. okraji okresu Tábor, na území katastrů obcí Vřesce (786667) a Dobronice u Chýnova (627399). Lokalita se nachází mezi těmito obcemi v lese Lopeček (viz obr. 1).

Ratibořskohorský a sousední severní Starovožický rudní revír se nalézají na rozhraní středních a jižních Čech, nedaleko Mladé Vožice, přibližně ve střední části Blanické brázd. Území Ratibořskohorského rudního revíru je silně tektonicky postiženo. Na tektonické poruchy jsou vázány četné různě mocné rudní žíly asociace *pol* (BERNARD 2000), geneticky spjaté s intruzí hornin středočeského plutonu.

Těžba polymetalických rud byla v popisovaném území zahájena počátkem 16. století (KRATOCHVÍL (1962). Do dnešní doby se dochovalo značné množství pozůstatků historických důlních děl jako jsou rozsáhlá obvalová pásma a četné zbytky zasypaných ústí štol, mnohdy s výtokem důlních vod. Zcela ojedinělým fenoménem je důlní voda vytékající ze zavaleného ústí štoly sv. Kateřiny. Tato voda je charakteristická intenzivním zápachem unikajícího sulfanu ( $H_2S$ ) a makroskopicky rozpoznatelnými shluky odumřelých bakterií, bez patrných sraženin oxyhydroxidů železa.

Aby bylo možné objektivně zhodnotit chování vybraných těžkých kovů ve vodě vytékající z ústí štoly sv. Kateřiny, byla vybrána další srovnávací lokalita: přibližně 350 m vzdálený výtok důlních vod ze zavaleného ústí štoly sv. Michaela (s výraznou tvorbou sraženin Fe-oxyhydroxidů v blízkosti ústí).

Těžba polymetalických rud (v obou případech především stříbrnosného sfaleritu, galenitu, místy tetraedritu) byla na zmíněných důlních dílech ukončena přibližně ve stejném období, koncem 18. století (ČECH et al. 1952). Pro zjednodušení situace předpokládáme, že v systémech



Obr. 2. Lokalizace odběrových bodů.



Obr. 3. Výtok důlních vod z ústí štoly sv. Kateřiny; za pozornost stojí bílé shluky odumřelých bakterií.

obou štol (systém: ruda – důlní voda – atmosférický kyslík) došlo k ustanovení daných rovnováh (rovnováha redoxní, zvětrávací, sorpční atd.) téměř současně.

Cílem této práce je porovnání chemických vlastností obou typů vod, studium speciace těžkých kovů – Pb, Zn, Cu, Cd, As, Ni a Mo – a zhodnocení možných rizik kontaminace přírodního prostředí těžkými kovy.

Důlní vody vytékající ze štoly sv. Kateřiny (monitorovací bod RH-1) jsou charakteristické intenzivním zápachem unikajícího sirovodíku ( $H_2S$ ). Voda po spádnicí odtéká směrem k nivě Ratibořského potoka. V úseku od 30 m do 50 m od ústí se veškerá voda vsakuje do podloží (délka úseku je závislá na aktuálním průtoku). Předpokládáme, že důlní voda alespoň částečně dotuje Ratibořský potok.

Ve vzdálenosti 4 m od ústí štoly byl v červenci a listopadu 2007 měřen průtok důlních vod, který se pohybuje mezi  $6,9\text{--}8,5\text{ l min}^{-1}$ .

V blízkosti obtížně rozpoznatelného zavaleného ústí štoly sv. Michaela se nalézají dva výtoky vod. Jednak je to výtok vod, ve kterých dochází k intenzivnímu srážení Fe-oxyhydroxidů (monitorovací bod RH-7); tato voda volně odtéká přímo do Ratibořského potoka. Dále jde o výtok blíže neurčené vody (bod RH-6), upravený jako studánka, který se nalézá cca 12 m od předchozího výtoku. Také tato voda přímo odtéká do Ratibořského potoka.

### Použitá metodika

Před zahájením periodických kontrol pH a Eh charakteristik vod byly definovány a pomocí GPS zaměřeny moni-

Tabulka 1. Hodnoty pH a Eh (Eh přepočteno na std. vodíkovou elektrodu) zjištěné v roce 2007

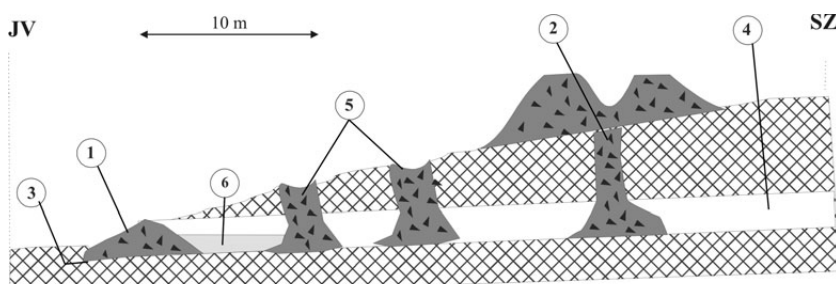
odběrový bod	květen 2007		červenec 2007		září 2007		listopad 2007	
	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh	pH	Eh
RH-1	6,65	237	6,53	248	6,25	251	6,50	246
RH-2	7,47	254	7,42	260	7,45	246	7,53	233
RH-3	7,69	216	7,35	354	7,58	251	7,71	242
RH-4	7,64	349	7,54	287	7,54	138	7,61	237
RH-5	7,56	298	7,61	212	7,32	212	7,57	230
RH-6	7,52	178	7,54	235	7,12	189	7,62	157
RH-7	7,45	305	7,52	254	7,08	324	7,54	213

Tabulka 2. Obsahy studovaných kovů ve vodách ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) v červenci 2007

odběrový bod	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Ni
RH-1	13,1	48,2	8,53	0,22	1,96	8,20
RH-3	75,4	193	9,12	2,58	13,9	4,61
RH-6	38,0	126	21,8	0,97	10,4	4,84
RH-7	49,0	153	8,81	1,22	11,7	6,13

Tabulka 3. Obsahy studovaných kovů ve vodách ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) v listopadu 2007

odběrový bod	Pb	Zn	Cu	Cd	As	Ni
RH-1	25,9	86,8	2,85	0,38	0,86	6,30
RH-3	44,2	755	26,3	0,83	10,5	4,28
RH-6	10,7	426	32,4	0,72	2,54	9,26
RH-7	4,28	23,7	6,09	<0,05	3,65	14,1



- 1 zasuté ústí štoly sv. Kateřiny  
2 zavalená jáma sv. Kateřiny  
3 výtok důlních vod  
4 předpokládaný průběh štoly  
5 propady na štole  
6 sifon

Obr. 4. Idealizovaný řez ústím štoly sv. Kateřiny se znázorněním sifonu (4) a předpokládaného redox rozhraní (2) v materiálu závalu (1).

torovací body (viz obr. 2). Krom již zmíněných výtoků byly další monitorovací body stanoveny na Ratibořském potoce, a to nad i pod přítoky důlních vod ze zmíněných štol.

V průběhu roku 2007 byly na jednotlivých monitorovacích bodech provedeny celkem čtyři periodické kontroly hodnot pH a Eh vod (v květnu, červenci, září a listopadu). Zjištěné hodnoty jsou uvedeny v tab. 1. Měření bylo provedeno přímo v terénu přístrojem pH330i/SET s vyměnitelnými elektrodami SenTix 41 a SenTix ORP.

Pravidelné odběry vzorků vod a jejich chemické analýzy budou zahájeny až v roce 2008, přesto byly v červenci a v listopadu na vybraných monitorovacích bodech (RH-1, RH-3, RH-6 a RH-7) provedeny první odběry orientačních vzorků důlních a povrchových vod. Obsahy studovaných kovů byly v odebraných vzorcích stanoveny v Laboratoři geologických ústavů Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze metodou ICP-MS (v matici  $\text{HNO}_3$ ). Obsahy jednotlivých prvků ve vodních vzorcích ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) jsou uvedeny v tab. 2 a 3.

Zároveň byly v listopadu na všech monitorovacích bodech jednorázově odebrány vzorky půd a stream-sedimentů. Obsahy studovaných kovů v odebraných vzorcích jsou v současné době analyzovány Centrální laboratoří České geologické služby v Praze na Barrandově (metoda FAAS).

### Komentář předběžných výsledků

Chování těžkých kovů v systému důlní voda – stream-sedimenty – půda nelze zcela jednoznačně interpretovat

vzhledem k tomu, že v současné době jsou k dispozici pouze obsahy těžkých kovů ve vodách.

Přesto můžeme shrnout dosavadní poznatky do několika bodů:

*Vodní tok Ratibořského potoka:* relativně vysoké obsahy kovů ve vodách Ratibořského potoka mohou být způsobeny antropogenní kontaminací vodního toku, a to kontaminací recentní (černá skládka přibližně 300 m s od ústí štoly sv. Michaela), popř. historickými úpravárenskými kaly vznikajícími při drcení a mletí rudy. V dotčeném úseku Ratibořského potoka byly nově nalezeny zbytky stoupen a odkališť.

*Výtok důlních vod ze štoly sv. Michaela (RH-7):* při výstupu vod z anaerobního prostředí štoly do oxidačního prostředí dochází k intenzivnímu srážení oxyhydroxidů železa. V systému důlní voda – ruda dochází k významné oxidaci sulfidických minerálních fází. Relativně nízký obsah studovaných kovů ve vodách lze interpretovat tak, že podstatná část kovů je vázána na vznikající oxyhydroxidy, a to buď přímo koprecipitací (BOWEN 1979), případně sorpcí na povrchu tak, jak popisují např. ALLOWAY (1990) a FERGUSSON (1990).

*Výtok blíže neurčené vody (RH-6):* výsledky nasvědčují, že voda může být směsí důlní vody ze štoly sv. Michaela a vody připovrchové, která infiltruje okolními horninami.

*Výtok důlních vod ze štoly sv. Kateřiny (RH-1):* voda je charakteristická intenzivním zápachem unikajícího sirovodíku, s patrnými zbytky uhynulých bakterií. Předpokládáme, že v anaerobním prostředí sifonu štoly jsou zajištěny takové podmínky, které umožňují rozvoj bakterií redukujících síru sulfátovou na sulfidickou. Zdrojem síranů může být oxidace primárních sulfidických fází v důlním komplexu. Při výstupu vod z anaerobního prostředí sifonu na zemský povrch dochází k opětovné oxidaci sulfidické síry na sulfátovou, bakterie při styku se vzdušným kyslíkem postupně odumírají. Je možné předpokládat, že v kamenito-písčitém materiálu závalu ústí štoly bude docházet k ustanovení rovnováh mezi formou kovů stabilní v anaerobním, resp. oxidačním prostředí (redox rozhraní), které může být spojeno se srážením novotvořených minerálních fází.

Práce na úkolu budou pokračovat i v letech 2008 a 2009

prováděním dalších periodických kontrol pH a Eh charakteristik vod, odebráním dalších vzorků vod, stream-sedimentů, půd a vzorků oxyhydroxidů v blízkosti ústí štoly sv. Michaela. Zároveň budou pravidelně odebrány vzorky srážkových vod.

Pozornost se zaměří na studium fyzikálně-chemických vlastností materiálu závalu ústí štoly sv. Kateřiny se zvláštním zřetelem na chování vybraných těžkých kovů. Dále bude proveden mikrobiologický rozbor vody vytékající ze štoly sv. Kateřiny.

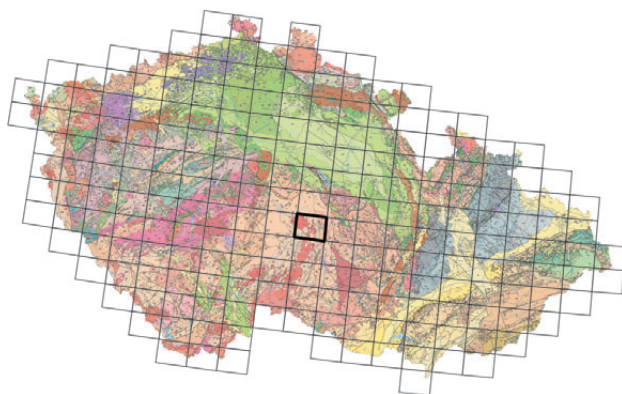
## GRAFITICKÁ PARARULA Z VRTU MÍROVKA

### Graphitic paragneiss from the borehole Mírovka

VÁCLAV PROCHÁZKA

Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2  
Vysoká škola chemicko-technologická, Ústav skla a keramiky, Technická 5, 166 28 Praha 6, vaclav.prochazka@vscht.cz

(23-21 Havlíčkův Brod)



**Key words:** *graphite, paragneiss, sulphides, arsenic, Moldanubicum*

**Abstract:** A sample of strongly peraluminous graphitic paragneiss from borehole Mírovka was chosen from several cm thin layer rimmed by quartzite. This paragneiss seems to contain more graphite (> 10 %) than graphitic paragneisses in a thick formation which form lower part of the borehole. The rock is poor in Ca, Sr, Na and P and has high contents of S and As, which are contained mainly in metamorphic pyrite, arsenopyrite and löllingite. Older ilmenite is replaced mainly by rutile, pyrite and quartz. Abundances of transition metals are elevated too but with the exception of Mn they are not significantly higher than in cordierite paragneisses from the area.

Byla zkoumána grafitická pararula z vrtu Mi 2a (Mírovka u Havlíčkova Brodu) ze skladu vrtného jádra České geologické služby – Geofondu. Přesná poloha vrtů u Mírovky a dokumentace jádra jsou ve zprávě URBANA (1949). Většinu jádra tvoří běžné pararuly jednotvárné skupiny s různým stupněm migmatitizace. Průzkum byl zaměřen na polym-

## Literatura

- ALLOWAY, B. J. (1990): Heavy metals in soils. – Halsted Press John Wiley & Sons, Inc. New York.
- BOWEN, H. J. M. (1979): Environmental chemistry of the elements. – Academic Press, London.
- ČECH, V. – KOŘAN, J. – KOUTEK, J. (1952): Rudní ložiska v okolí Ratibořských Hor a Staré Vožice u Tábora. – Geotechnika, 13.
- FERGUSON, J. E. (1990): The heavy elements: Chemistry, Environmental impact and Health Effects. – Pergamon Press.
- KRATOCHVIL, J. (1962): Topografická mineralogie Čech, 5. sv. O-Ř. – 2. vyd. Nakl. Čs. akad. věd, Praha.

talické zrudnění, ale sulfidy byly zjištěny jen v nehojných žilkách. Zkoumaný vzorek pochází z hloubky 42,2 m. Souvislá poloha grafitických pararul byla zjištěna v hloubce od 63 m až do konce vrtu v hl. 108 m, dochované vzorky jádra z této části však nejsou grafitem tak bohaté. Zajímavé je, že v sousedních vrtech tato mocná poloha grafitických rul nepokračuje.

Vzorek je tvořen několik centimetrů mocným páskem pararuly, která obsahuje přes 10 % grafitu a střídá se s kvarcitem, který je na grafit chudší. Vybrán byl pro posouzení, zda jsou grafitické polohy výrazně bohatší některými stopovými prvky, které mohly být koncentrovány organickou hmotou v protolitu. Tento proces se předpokládá i v oblasti nejvýznamnějšího výskytu grafitických hornin v Česku – okolí Českého Krumlova (obohacení zvláště o V a Cu; viz JÍRELE 1983), od něž se zájmové území liší především absencí karbonátů. Hlavními minerály v pararule jsou vedle grafitu sillimanit, křemen, muskovit, biotit a cordierit.



Obr. 1. Vrtné jádro se zkoumaným vzorkem grafitické pararuly.