

GEOCHEMIE, MINERALOGIE / GEOCHEMISTRY, MINERALOGY

Srážení schwertmannitu z důlních vod vyvěrajících ze štoly dolu Arnošt v Českém Krumlově a problematika hydrogeologie krystalických vápenců

Schwertmannite precipitation in mine water of the Arnošt Mine drainage adit (Český Krumlov) and hydrogeology of marbles

Tomáš Navrátil¹, Jan Rohovec¹, Václav Křišťůfek², Michal Filippi¹, Jiří Bruthans³, Karel Žák¹, Pavel Bosák¹

Abstract

Acid mine drainage of the Arnošt Mine (a graphite deposit in paragneisses and marbles; left bank of the Vltava River, Český Krumlov, Czech Republic) showed an elevated temperature of 10.5 °C (in the studied period of April–September 2010; local average annual temperature around 7 °C). This partly reflects deep water circulation at deep mine levels but mainly a heat release by sulfide oxidation processes. The tritium activity (13.81 TU) is compatible with a long underground mean residence time (water infiltration between 1960 and 1980). The limited discharge variability (oscillating slightly around 0.5 L·s⁻¹) is in agreement with the relatively long residence time of groundwater. The buffering capacity of the marble present in the mine, and of karst water probably entering the mine, is not able to compensate for the acidity produced by the oxidation of sulfides. The origin of sulfate by sulfide oxidation was proved by combined sulfur and oxygen isotope data of the sulfate ($\delta^{34}\text{S}$ 1.6 to 2.5 ‰ V-CDT; $\delta^{18}\text{O}$ 2.0 to 3.5 ‰ V-SMOW). The pH of drainage water was low (average pH was 3.16) but its total dissolved solids were very high, generally above 1 g·L⁻¹, with Ca and Fe as dominating cations and sulfate as the main anion. Elevated concentrations in mine water were also recorded for cobalt (up to 103 µg·L⁻¹) and uranium (up to 35 µg·L⁻¹). Mine water oxidation in the ventilated section of the adit is responsible for an increase in the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio, resulting in massive precipitation of secondary iron precipitates. Microscopic and geochemical study of the precipitates identified iron oxyhydroxysulfate schwertmannite as the major phase.

1. Úvod

Zkrasování a související hydrogeologie krystalických vápenců pestré skupiny moldanubika v j. Čechách dosud nejsou dostatečně poznány. Známé jeskyně, vyskytující se v povodí horní Otavy zhruba v oblasti mezi Horažďovicemi, Hartmanicemi a Kašperskými Horami, v povodí Volyňky zhruba mezi Volyní, Vimperkem a Vacovem, a v povodí horní Vltavy v prostoru od státní hranice se SRN na pravém břehu Lipenské přehradní nádrže po Český Krumlov, byly přehledně popsány CÍCHOV (2009). V českokrumlovské větvi pestré skupiny moldanubika jsou na několika místech s krystalickými vápenci těsně spjata těžitelná ložiska grafitu v ortorulách i krystalických vápencích. Při jejich důlním průzkumu a těžbě došlo opakovaně k objevům volných krasových dutin a k průvalům stagnujících krasových vod

z volných dutin do dolů. V Českém Krumlově na ložisku grafitu Městský vrch obsahovaly volné krasové dutiny mimo jiné minerály evansit (hydratovaný fosfát Al) a todorokit (komplexní hydratovaný oxid Mn; PANOŠ a PUČÁLKA 1990, CÍCHA 2009). V dole Bližná nedaleko Černé v Pošumaví došlo ke katastrofálnímu průvalu vody a sedimentů z krasových dutin do dolu v roce 1983 (SOBOTKA, RADOVSKÝ a ŠARBACH 1985; KADLEC 1986; BOSÁK 1991; BOSÁK a KOROŠ 1991). Protože grafitické pararuly českokrumlovské větve pestré skupiny obsahují často také sulfidické minerály, dochází při oxidaci sulfidů k tvorbě kyselých podzemních vod, které se při styku s krystalickými vápenci chovají velmi agresivně a mohou v nich vytvářet krasové dutiny neobvyklého genetického typu. Poznání takových procesů je ale zatím neúplné.

V tomto příspěvku se zaměřujeme na geochemický, hydrogeologický a mineralogický výzkum stálého vývěru důlních vod a vznikajících minerálních sraženin z grafitového dolu Arnošt v Českém Krumlově a jeho odvodňovací štoly na úrovni IV. patra. Práce byly iniciovány Odborem geologie Ministerstva životního prostředí

¹ Geologický ústav AV ČR, v. v. i., Rozvojová 269, 165 00 Praha 6; navratilt@gli.cas.cz; rohovec@gli.cas.cz; filippi@gli.cas.cz; zak@gli.cas.cz; bosak@gli.cas.cz

² Biologické centrum AV ČR, v. v. i. – Ústav půdní biologie, Na Sádkách 7, 370 05 České Budějovice; kristuf@upb.cas.cz

³ Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užitá geofyziky, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 6, 128 43 Praha 2; jiri.bruthans@natur.cuni.cz

Poděkování: Výzkum byl financován projektem MŽP-OOHPP-10/10/SDD. Klimatické údaje připravil J. Daňhelka z Českého hydrometeorologického ústavu v Praze. Koncentrace tritia byla stanovena Z. Churáčkovou v laboratořích Ústavu hydrogeologie, inženýrské geologie a užitá geofyziky Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Izotopová stanovení byla provedena I. Jačkovou a Z. Lněničkovou v laboratoři stabilních izotopů České geologické služby v Praze. Mössbauerova spektra byla pořízena D. Nižnanským v pracovní skupině Mössbauerovy spektroskopie Katedry fyziky nízkých teplot Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze. Za cenné připomínky děkujeme oběma recenzentům, J. Faimonovi a L. Falteiskovi. Příprava rukopisu článku probíhala v rámci projektu institucionálního financování GLÚ AV ČR, v. v. i., č. RVO67985831.

Český kras (Beroun), XLIV (2018), 11–26, 6 tab., 8 obr.

© Muzeum Českého krasu, p. o., Beroun

ISSN 1211-1643

ISBN 978-80-87708-11-8

ČR a v roce 2010 tímto ministerstvem financovány (Bosák et al. 2010). Účelem výzkumu bylo lépe poznat současné hydrogeologické a hydrogeochemické chování opuštěného grafitového dolu, kde se vyskytují jak sulfidické minerály, tak i vápence. Podnětem výzkumu byly náhlé masivní výtoky důlních vod ze štol IV. patra dolu Arnošt v Rybářské ulici v Českém Krumlově v letech 2003 a 2006 (VÁŇA et al. 2003, 2004, 2006), které byly zřejmě způsobeny ucpáváním odtoku ze štol sráženými minerály, případně i důlními závaly. Při průvalu v roce 2003 důlní vody vytékaly ze štol v počátečním průtoku 1 až 2 m³·s⁻¹. Intenzivní výtok vod trval při postupně klesajícím průtoku zhruba 4 hodiny, objem uvolněných vod činil 4 000–5 000 m³ (VÁŇA et al. 2004). Voda unášela v suspenzi sekundární minerály železa a jílové součásti, které zakalovaly vodu do syté oranžové barvy. Po 12 hodinách se výtok ustálil na 2 až 3 l·s⁻¹ a vody byly jen mírně zakalené. Objemem menší průval z roku 2006 (19. srpna mezi 11 a 14 hodinou) měl zhruba 700 m³ vody (VÁŇA et al. 2006).

V současnosti ze štol vytékají důlní vody ve množství zhruba 0,5 l·s⁻¹, což odpovídá starším údajům TICHÉHO (1982a). Po vybudování tlakové stěny ve štolě, která má zabránit dalším náhlým průvalům vod (VÁŇA et al. 2004, 2006), dochází ke stálému usazování sedimentu v odvodňovací stružce a v potrubí v tlakové stěně, ve vrstvě silné zhruba 1 až 2 mm za měsíc. Sediment je nejprve měkký (plastický), postupně se však zpevňuje. Vysrážené látky tvořící sediment je nutno pravidelně odstraňovat, aby nedošlo k ucpání odtoku vod z dolu a následnému vzednutí hladiny důlních vod ve vytěžených prostorách na vnitřní straně tlakové stěny. Primárním praktickým cílem této práce tedy bylo stanovit geochemické podmínky a procesy, za kterých dochází k usazování sedimentu v odtokové trase důlních vod. Upravená verze studie byla předložena do periodika Český kras vzhledem k tomu, že získaná data mohou přispět k pochopení složitých procesů v prostředí, kde se stýkají silikátové horniny bohaté sulfidy s krystalickými vápenci podléhajícími krasovnění.

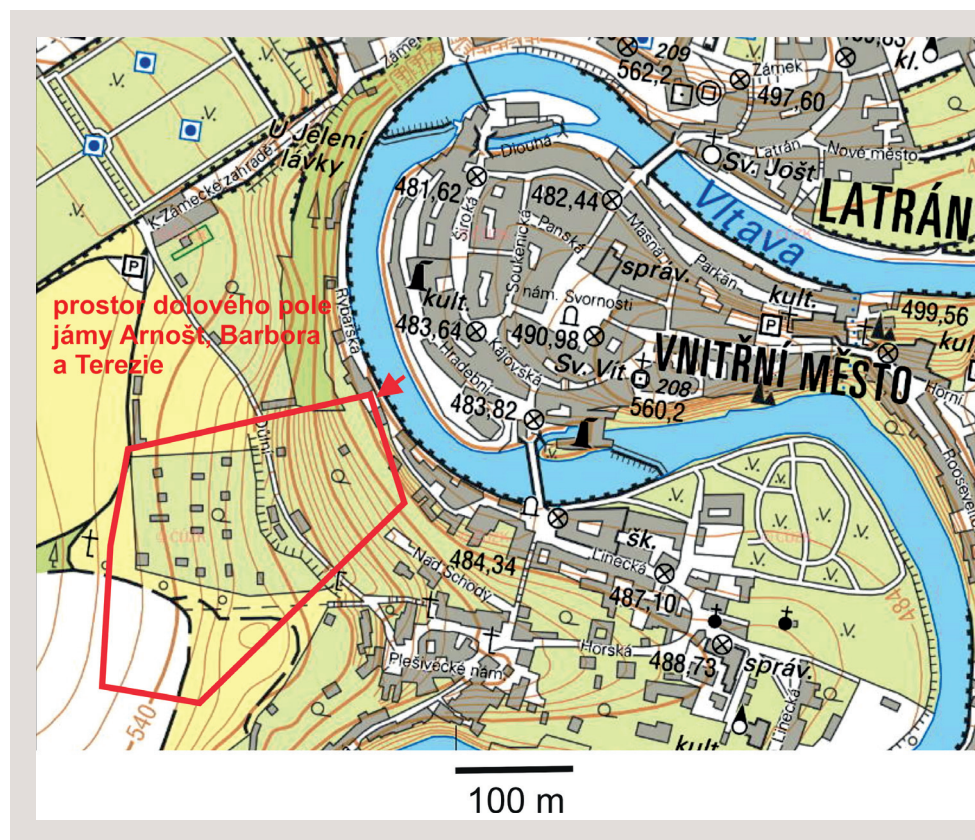
2. Geografické údaje

Ložisko grafitu Český Krumlov – Rybářská ulice se nachází na úbočí vrchu Plešivec na levém břehu řeky Vltavy (obr. 1). Ložisko zasahuje do zastavěné plochy města, které je městskou památkovou rezervací zařazenou do Seznamu světového kulturního dědictví UNESCO. Štola IV. patra dolu Arnošt byla vyražena v levém svahu údolí Vltavy v Rybářské ulici. Ústí štol se nalézá v nadmořské výšce 485 m n. m., výškově přibližně 4 m nad obvyklou hladinou Vltavy (VÁŇA et al. 2004).

3. Geologický rámec

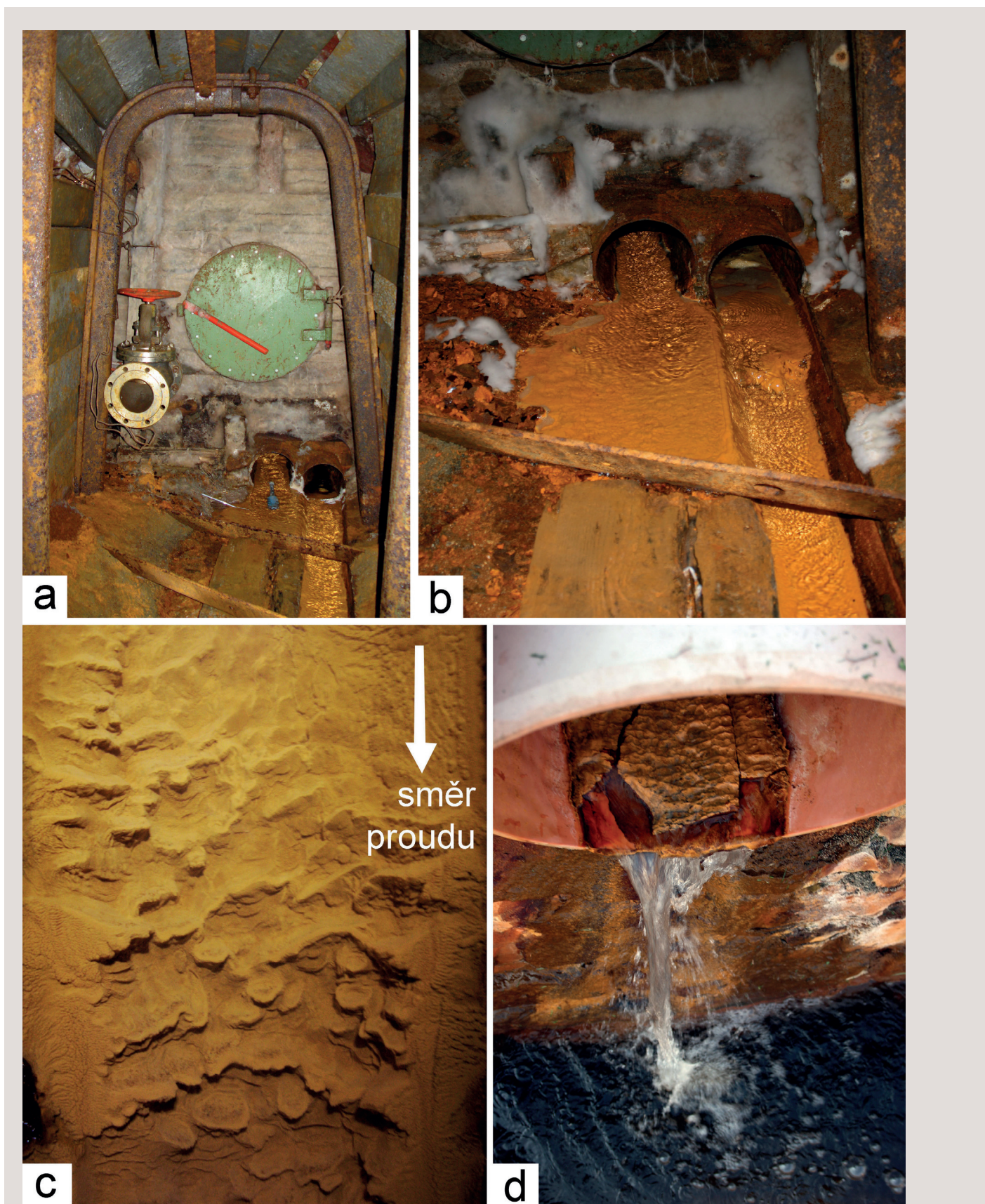
Ložisko Český Krumlov – Rybářská ulice (Plešivec) představuje jednu z největších grafitových akumulací (až 2 000 kt suroviny; TICHÝ 1982a) v pokračování spodních grafitonosných poloh z ložiska Český Krumlov – Městský vrch (TICHÝ 1982b). Území je součástí šumavské větve moldanubika, reprezentované českokrumlovskou větví pestré skupiny (pravděpodobné stáří spodní paleozoikum; TICHÝ 1982a). Ta je tvořena různými typy pararul a migmatitů, erlány, krystalickými vápenci a amfibolity. Šířka pestré skupiny ve výchozu se v tomto úseku pohybuje mezi 3–15 km, všeobecný směr pružů hornin je SV–JZ se sklonem k SZ.

Českokrumlovská grafitonosná struktura probíhá v délce 6,5 km nejméně ve dvou pružích přibližně s.-j. směrem se středními sklony 30–50° k Z až ZSZ. Délka ložiska Český Krumlov – Rybářská ulice při povrchu je 310 m ve směru SSV–JJZ, vrtným průzkumem je ověřeno hloubkové pokračování ložiska od výchozů v úbočí nad levým břehem Vltavy až do hloubky 320 až 1 000 m po úklonu. Ložiskové souvrství o celkové mocnosti zhruba 180 m je tvořeno celkem 21 zjištěnými grafitovými tělesy (loži), z nichž ložiskové významných je 6 až 8 poloh. Mocnosti ložiskových těles jsou značné, dosahují až 15 m. Grafitová surovina je mikrokrytalická („puďr“). Nadloží ložiskového souvrství tvoří biotitické pararuly nejméně 100 m mocné. V podloží grafitového ložiska se nacházejí krystalické vápence moc-



Obr. 1. Mapa části Českého Krumlova s vyznačením prostoru dolového pole jámy Arnošt, Barbora a Terezie podle VÁŇI et al. (2004). Mapový podklad © 2018 Český úřad zeměměřický a katastrální, www.cuzk.cz). Červená šipka ukazuje pozici studované štol. Mapa je orientována na sever souřadného systému S-JTSK.

Fig. 1. A map of the central part of the town of Český Krumlov with outlined area exploited by the Arnošt, Barbora and Terezie mines (after VÁŇA et al. 2004; background map © 2018 State Administration of Land Surveying and Cadastre, www.cuzk.cz). Position of the studied adit is indicated by a red arrow.



Obr. 2. Stav tlakové stěny ve štolě v září roku 2010 (a; foto K. Žák) s oranžově zbarveným precipitátem na dně chodby (b; foto M. Filippi) a s proudovými strukturami – čeřinami (c; pohled shora přes hladinu vody, foto K. Žák) a přepad důlních vod z odtokového potrubí do řeky Vltavy s patrným místem odběru pevného precipitátu (d; pohled shora, foto M. Filippi).

Fig. 2. The pressure wall closing the adit in September 2010 (a; photo by K. Žák) with orange-colored precipitate on the adit bottom (b; photo by M. Filippi) and with flow ripple-marks – čeřinami (c; view from above across the water level; photo by K. Žák), and pipe discharge of mine water into the Vltava River; the site where solid precipitate was sampled is well visible (d, view from above; photo by M. Filippi).

né 50 až 100 m, ruly, erlány a ojediněle amfibolity (TICHÝ 1982a, 1982b). Ložiskové polohy jsou doprovázeny relativně hojnými výskyty sulfidů, zejména pyritu a pyrhotinu, zjištěn byl ale i vzácný sulfid alabandin (MnS) a jeho oxidační produkty (DROZEN 1977; TICHÝ 1982a, 1982b).

Z hydrogeologického hlediska bylo zjištěno, že podzemní vody ložiska jsou vodami puklinovými s proměnnými, lokálně i zvýšenými vydatnostmi, zejména podél významných puklinových a zlomových pásem a struktur. Spodní důlní patra jsou zatopena. Štolové IV. patro odvádí podle TICHÉHO (1982a) prakticky všechnu důlní vodu z rozfárané oblasti.

4. Historie těžby grafitu

Hlavní údaje o historii těžby shrnují TICHÝ (1982a) a VÁŇA et al. (2004). Ložisko grafitu v prostoru vrchu Plešivec bylo těženo v letech 1865 až 1925. Náleželo Krumlovským grafitovým závodům bratří Poráků a bylo rozfáráno 8 patry do hloubky více než 120 m. Patra byla ražena po 10 až 20 m a propojena komíny. V roce 1885 byla za účelem odvodnění dolu založena 4 m nad hladinou Vltavy v Rybářské ulici štola na úrovni IV. patra a z ní bylo úklonnými hloubeními otevřeno 5. až 8. patro. Hlavní jáma Arnošt byla založena v roce 1893. Těžba grafitu z ložisek českokrumlovské větve pestré skupiny moldanubika byla poměrně významná. Od roku 1873 vyváželi Porákové grafit do Anglie, Německa i USA. Těžební a úpravárenské podniky Schwarzenbergů v Černé v Pošumaví exportovaly grafit do zahraničí již od roku 1826. Ložisko Český Krumlov – Rybářská ulice bylo opuštěno v roce 1925.

V letech 1953 až 1956 byla provedena revize ložiska Západočeským rudným průzkumem, n. p., Praha. Štola dolu Arnošt v Rybářské ulici byla hornickým způsobem zpřístupněna, včetně části dalších chodeb IV. patra dolu v délce přibližně 430 m. Cílem průzkumných prací na lokalitě bylo ověření míry roztežení ložiska na úrovni IV. patra dolu Arnošt a zjištění zásob grafitu zanechaných v ochranných pilířích doplňkovým vrtným průzkumem. Průměrný obsah grafitu v zásobách nevytěžené části ložiska činil 26 % C s průměrným obsahem síry 5,3 %.

Od úrovně odvodňovací štoly IV. patra směrem k povrchu je ložisko vytěženo, ložisková výplň je přítomna jen ve starých zakládkách a pilířích. Pod touto úrovní je ložisko částečně vytěženo a částečně k těžbě připraveno, ovšem všechny prostory pod úrovní IV. patra jsou dnes zaplaveny. Podle dostupných mapových podkladů bylo ložisko v nejproduktivnějších částech těženo komorovým způsobem. Jak vyplývá z geofyzikálního průzkumu (kombinace georadaru a gravimetrie) jsou některé štoly i jámy v současnosti zčásti zříceny (BENEŠ 2004).

5. Metodika prací v terénu

S ohledem na zadání projektu bylo pro odběry vzorků a jejich zpracování k dispozici krátké období od dubna do října roku 2010. Zvoleny byly tři termíny odběru vod a měření fyzikálně-chemických parametrů na místě (28. dubna, 15. července a 8. září 2010). Na studované lokalitě byla zvolena tři odběrová místa vzorků vod tak, aby bylo možné pozorovat změny v chemickém složení vod a usuzovat z nich na probíhající procesy. První odběrové místo dále v textu označované „u tlakové stěny“ (obr. 2a, b) se nachází v nejvzdálenějším místě větrané části štoly u tlakové stěny. Druhé odběrové místo se nachází uvnitř štoly na úrovni vchodu („ústí štoly“, obr. 2c) a třetím odběrovým místem bylo vyústění odvodňovacího potrubí do Vltavy („přepad do Vltavy“, obr. 2d). Na třech zvolených místech byly ve výše uvedených dnech odebrány vzorky vod a na místě byla provedena měření pH, Eh a teploty. Vzorky sedimentů byly odebrány jedno-

rázově při první návštěvě lokality 28. dubna 2010. Kontrolně byly při dvou odběrech měřeny i koncentrace CO_2 v atmosféře ve štole.

Vydatnost výtoků ze štoly byla stanovována v místě „přepad do Vltavy“ pomocí cejchované desetilitrové nádoby a měření času na její naplnění pomocí stopek. Údaj uvedený v tabulce 1 je průměrem tří měření s výslednou chybou zhruba $\pm 0,05 \text{ l.s}^{-1}$. Teplota byla měřena kalibrovaným skleněným teploměrem s odečtem na $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Teploměr byl odečítán při plném ponoření po dostatečně dlouhé době na úplné ustálení odečítané teploty.

Hodnota pH byla měřena terénním přístrojem Schott handylab pH12 pomocí kalibrované skleněné elektrody (SenTix). Kalibrace pH byla provedena bezprostředně před měřením v terénu s použitím komerčních pufrů pH 4 a pH 7. Eh bylo měřeno platinovou elektrodou SenTix se zabudovanou referenční argentchloridovou elektrodou. K odečtu byl použit stejný přístroj v modu milivoltmetru. Kalibrace byla provedena na komerční Eh pufr (Eijkelkamp).

Koncentrace CO_2 ve vzduchu ve štole byla měřena mobilním analyzátozem CO_2 Anagas CD 98 firmy Environmental Instruments. Měření bylo provedeno po celé délce štoly až po tlakovou stěnu, s kalibrací na vnější atmosférickou koncentraci na počátku a konci měření.

Vzorky železité sraženiny pro mikroskopický a bakteriologický výzkum byly odebrány v ústí štoly u vchodu (odběr mimo odvodňovací trubku a v trubce). Byl odebrán rezavý zpevněný precipitát (barva světle/tmavě oranžová). Vzorek byl umístěn sterilní kovovou lžící do umělohmotné sterilní zkumavky typu Falcon. Vzorek byl překryt vodou z roury. Vzorky byly transportovány v chladničce do laboratoře a zpracovány do 24 hodin.

6. Metodika prací v laboratořích

Koncentrace tritia ve vytékající důlní vodě byla stanovena v laboratořích Ústavu hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky Přírodovědecké fakulty UK v Praze pomocí kapalínového scintilačního spektrometru Perkin Elmer TRI-CARB 3170 po elektrolytickém obohacení tritia.

Chemické analýzy důlních vod. Vzorky vod byly odebrány do PE vzorkovnic a převáženy do laboratoře v chladicím boxu. Ihned po transportu do laboratoře byly vzorky vod filtrovány skrze celulózový $0,45 \mu\text{m}$ filtr. Konduktivita (vodivost) byla měřena bezprostředně po dovezení vzorků do laboratoře pomocí vodivostní elektrody na přístroji firmy Radiometer. Vzorky pro analýzu kationtů byly stabilizovány superčistou HCl a do analýzy skladovány v chladicím zařízení, stejně jako vzorky pro stanovení ostatních parametrů.

Analýzy hlavních prvků (Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si a S) byly provedeny na optickém spektrometru s indukčně vázanou plazmou ICP-OES Thermo Intrepid II. Analýzy stopových prvků (B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, Sr, Ti, Zn, Zr a As) byly také provedeny na přístroji ICP-OES, zatímco u stopových prvků Tl, Pb, U a Th byla provedena analýza na hmotnostním spektrometru s indukčně vázanou plazmou ICP-MS Thermo Element 2. Koncentrace aniontů (F^- , Cl^- , NO_3^-) byly stanoveny technikou HPLC na přístroji KNAUER. Koncentrace aniontu SO_4^{2-} byly vypočteny z analýzy celkové S metodou ICP-OES. Přesné stanovení takto vysokých koncentrací síranů je obtížné a je zatíženo chybou ve výši $\pm 10\%$. Koncentrace kationtu NH_4^+ byly stanoveny s použitím iontové selektivní elektrody. Koncentrace hydrogenuhličitanového aniontu (HCO_3^-) byla stanovována titračně. Analytické práce proběhly v laboratořích Geologického ústavu AV ČR, v. v. i.

Izotopová stanovení byla provedena v laboratoři stabilních izotopů České geologické služby v Praze na Barrandově po převe-

dení rozpuštěného síranu na sraženinu BaSO_4 (sražení za nízkého pH přidáním roztoku BaCl_2). Tento postup nemá vliv na $\delta^{18}\text{O}$ síranu. Pro stanovení izotopů síry se BaSO_4 převádí na SO_2 teplotním rozkladem ve vakuu při cca 800 °C ve směsi s V_2O_5 a SiO_2 za přítomnosti čisté mědi, která kontroluje parciální tlak kyslíku (HAUR, HLADÍKOVÁ a ŠMEJKAL 1973; YANAGISAWA a SAKAI 1982). Měření izotopového složení připraveného SO_2 bylo provedeno na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 s celkovou chybou stanovení hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ byla $\pm 0,3$ ‰. Pro stanovení izotopového složení kyslíku v síranu se sraženina BaSO_4 smísí s čistým grafitem a termálně rozkládá ve vysokém vakuu v odporově ohříváné platinové pásece při teplotě zhruba 1 000 °C, s převodem podílu vzniklého CO na CO_2 vysokonapětovým výbojem (RAFTER 1967; MIZUTANI 1971; SAKAI a KROUSE 1971). Měření izotopového složení CO_2 potom probíhalo také na hmotnostním spektrometru Finnigan MAT 251 (chyba stanovení $\delta^{18}\text{O}$ byla $\pm 0,3$ ‰).

Mineralogie a geochemie železitých sraženin. Vzorky sraženin byly transportovány v chladu v uzavřených PE sáčcích, dále byly zamrazeny na -20 °C a lyofilizovány ve vakuu při -50 °C pro odstranění vody. Takto usušené vzorky byly pro chemické analýzy homogenizovány a analyzovány. Pro stanovení hlavních prvků i stopových prvků technikou ICP-OES byl zváženy vzorek vysušené sraženiny rozpuštěn v koncentrované chlorovodíkové kyselině kvality pro stopovou analýzu (HCl redestilovaná v teflonové aparatuře) a doplněn po značku ultračistou destilovanou vodou. Z tohoto pracovního roztoku byl ředěním připraven vzorek pro stanovení stopových prvků technikou ICP-MS.

K sekvenční extrakci byla použita modifikovaná metodika dle ARUNACHALAMA et al. (1995). Byly stanoveny tři frakce zájmových rizikových prvků As, Cd a Pb: (1) slabě vázaná výměnná frakce s použitím roztoku 1 M octanu amonného, (2) frakce uvolnitelná v redukčním prostředí s použitím roztoku 0,1 M hydroxylaminhydrochloridu v 25% kyselině octové a (3) frakce uvolnitelná v silně kyselém prostředí 20% kyselinou chlorovodíkovou (pseudo-celková koncentrace).

Vzorky byly studovány také v pevném stavu pomocí rentgenové práškové difrakce na přístroji PHILIPS X'Pert PW 3710 za podmínek: $\text{CuK}\alpha$ záření, grafitový monochromátor, napětí 35 kV, proud 30 mA, krokový posun $0,02^\circ/1\text{s}$ v rozmezí $2\text{--}80^\circ 2\theta$. Vyhodnocení difrakčních záznamů bylo provedeno pomocí databáze JCPDS PDF-2 (ICDD 2002). Mössbauerova spektra byla pořízena na „custom made“ přístroji v pracovní skupině Mössbauerovy spektroskopie Katedry fyziky nízkých teplot Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy v Praze – Tróji.

Metody mikroskopického výzkumu. Optické studium leštěného nábrusu (vertikální řez kolmo ke směru přirůstání, po obvyklém zpevnění epoxidem) bylo provedeno pomocí polarizačního mikroskopu OLYMPUS BX51 vybaveného digitální kamerou DP 70 a programem Quick PHOTOMicro na zpracování obrazu. Mikrosondové analýzy a zobrazení metodou odražených elektronů bylo provedeno z leštěného nábrusu pokoveného uhlíkem pomocí vlnové disperzního spektrometru na elektronovém mikroanalýzátoru s mikroskopem CAMECA SX100 za standardních podmínek používaných v Laboratoři analytických metod Geologického ústavu AV ČR, v. v. i.

Železitá sraženina byla studována také pomocí skenovací elektronové mikroskopie s přípravou vzorků pomocí unikátní metodiky mrazového lámání (kryo-SEM). Velkou předností mrazových metod je možnost nahlédnout do vnitřní struktury studovaných objektů. Vzorek se velmi prudce zmrazí a ve zmrazeném stavu rozlomí. Lom se v materiálu šíří po nejkřehčích strukturách a spojích, takže zůstane zachována nejružnější struktura, které by při řezání byly řezným nástrojem zničeny. Studium pomocí skenování elektronové mikroskopie (SEM) bylo provedeno na pracovišti Laboratoře elektronové mikroskopie Biologického Centra AV ČR, v. v. i. – Parazitologického ústavu v Českých Budějovicích. Vzorky pro speciální metodiku kryo-SEM byly připraveny dle metod používaných v této laboratoři a pozorovány elektronovým mikroskopem JEOL JSM 6 300.

7. Výsledky a diskuse

7.1. Vydátnost, teplota, pH, Eh a vodivost důlních vod

Základní charakteristiky vytékajících důlních vod z hlediska jejich množství a fyzikálně-chemických parametrů jsou uvedeny v tabulce 1.

Teplota vytékajících důlních vod byla po celé sledované období v rámci chyby měření stálá, 10,5 °C. Tato teplota je zřetelně vyšší než je průměrná roční teplota oblasti a dokládá oběh většiny vod do určité hloubky pod povrchem a zejména zvýšení teploty díky probíhajícímu oxidačním procesům (viz níže, v bodě 7.8.).

Ani vydátnost se mezi třemi měřeními výrazně nelišila (tab. 1). Mírně zvýšená vydátnost při odběrech 15. července a 8. září se projevila mírným snížením hodnot vodivosti a mírným zvýšením hodnot Eh. To znamená zvýšený příspěvek vod s vyšším obsahem kyslíku, tedy pravděpodobně vod mělkého oběhu. Pro porovnání vydátností s chodem srážek v roce 2010 užíváme data ze stanice Přídolí ze sítě ČHMÚ (tab. 2), která se nachází zhruba 6 km jv. od studované štolky.

Tab. 1. Základní fyzikálně chemické parametry vytékajících důlních vod.
Tab. 1. Major physical and chemical parameters of mine drainage.

Datum a místo měření	Teplota [°C]	Vydátnost [$\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$]	pH	Eh [mV]	Vodivost [$\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$]
28. 4. 2010, u tlakové stěny	10,5		3,30	371	2,55
28. 4. 2010, v ústí štoly	10,5		3,25	382	2,50
28. 4. 2010, přepad do Vltavy	10,5	0,36	3,24	391	2,45
15. 7. 2010, u tlakové stěny	10,5		3,20	416	1,90
15. 7. 2010, v ústí štoly	10,5		3,21	423	1,90
15. 7. 2010, přepad do Vltavy	10,5	0,46	3,12	430	1,90
8. 9. 2010, u tlakové stěny	10,5		3,11	420	2,28
8. 9. 2010, v ústí štoly	10,5		3,08	426	2,25
8. 9. 2010, přepad do Vltavy	10,5	0,53	3,06	433	2,25

Měsíce leden až duben roku 2010 byly srážkově blízké dlouhodobému průměru, netypické bylo jen dlouhé trvání a výška sněhové pokrývky (trvala od 2. ledna do 3. března s maximem 38 cm mezi 12. a 16. únorem; většina sněhu odtála v prvních březnových dnech; dále ležela další sněhová pokrývka s maximem 15 cm mezi 7. a 19. březnem, kdy definitivně odtála; data ČHMÚ pro stanici Přídolí). Vodní hodnoty sněhu ale nebyly výrazně nadnormální. Výrazně srážkově nadnormální byly květen (dne 13. května denní úhrn 55,6 mm), červenec (17. července denní úhrn 46,2 mm) a mírně nadnormální byl srpen. Červen byl srážkově zhruba průměrný, září mírně podnormální. Tyto značné výkyvy v chodu srážek se na vydatnosti odtoku ze studované štolý nijak výrazně neprojeví. Po srážkově bohatém červenci a srpnu vzrostla při odběru v první dekádě září vydatnost jen mírně (tab. 1). Je tedy zřejmé, že výtok důlních vod ze studované štolý reagoval ve studovaném období na chod srážek se značným zpožděním a poměrně nevýrazně. To také odpovídá značně dlouhému zdržení vody v podzemí a jejímu pomalému oběhu.

Ve dvou odběrových termínech byly změřeny i koncentrace CO_2 v atmosféře ve štole. Pokud by odtékající důlní vody výrazně uvolňovaly rozpuštěný CO_2 , měly by být koncentrace CO_2 ve štole oproti vnější atmosféře zřetelně zvýšené (v roce 2010 byl průměrný obsah v atmosféře 0,039 objemových % CO_2). Koncentrace CO_2 ve štole se pohybovaly během dubnového odběru mezi 0,09 a 0,25 obj. % a během zářijového odběru mezi 0,03 a 0,07 obj. % CO_2 . Nejvyšší koncentrace byly naměřeny v obou případech na konci štolý u tlakové stěny, když se čidlo přístroje vložilo přímo k ústí trubky, kterou protéká voda tlakovou stěnou. Koncentrace jsou relativně nízké a je tedy zřejmé, že se z vody ve štole volný oxid uhličitý masivně neuvolňuje. Rozdíl mezi dvěma odběry je dán odlišnými teplotními poměry vně štolý a tedy rozdílnou dynamikou pohybu vzduchu ve štole.

7.2 Doba zdržení důlních vod na základě koncentrace tritia

Tritium je radioaktivní izotop vodíku (^3H) s poločasem rozpadu přibližně 12,3 roku. Ve velmi nízkých koncentracích vzniká ve stratosféře a je přirozeně přítomné ve vodě. Jeho koncentrace pro hydrologické účely se udávají v tritiových jednotkách (TU; 1 TU odpovídá jednomu atomu ^3H v 10^{18} atomech normálního vodíku). Současné průměrné roční koncentrace tritia atmosférických srážek středních zeměpisných šířek se pohybují okolo 9 TU (IAEA/WMO 2006, data z Vídně ze stanice Höhe Warte; viz též BRUTHANS 2006).

Vzorek z odběru vody z 8. září 2010 vykázal 13,81 TU, tedy zřetelně více než je hodnota současné průměrné infiltrujiící vody. Vy-

tékající voda tedy musí obsahovat velmi výrazný podíl vody, která infiltrovala v době antropogenně zvýšených koncentrací tritia v atmosféře, tedy zejména mezi roky 1960 a 1980. Srážková voda, která infiltrovala po roce 1980, by již nemohla naměřenou koncentraci tritia dosáhnout (průměrné srážky roku 1980 měly zhruba 41 TU, vzhledem k poločas rozpadu tritia by taková voda měla v současnosti pod 10 TU). Vývoj koncentrací tritia v rezervoárech podzemní vody lze početně modelovat, musí však být stanoveny okrajové podmínky takového modelu, což v případě dolu Arnošt vzhledem ke krátkému období sledování výtoků důlních vod není možné.

7.3. Pravděpodobná hloubka oběhu důlních vod

Nejjednodušším způsobem lze vypočítat hloubku oběhu podzemní vody podle její teploty s použitím vztahu [1]:

$$h = (TH - TZ)/G \quad [1]$$

kde h je vypočtená hloubka oběhu, TH je průměrná teplota vyvěrací vody a TZ je průměrná teplota horninových vrstev při povrchu v dané lokalitě a G je teplotní gradient. Uvedený postup lze ale použít jako nejjednodušší odhad minimální hloubky oběhu vod. Pokud za teplotu vytékající vody dosadíme změřenou hodnotu 10,5 °C, jako teplotu povrchových vrstev zvolíme průměrnou roční teplotu studované oblasti 7 °C (TOLASZ et al. 2007) a teplotní gradient dosadíme 22 °C.km⁻¹ (teplotní gradient v oblasti Českého Krumlova je nízký, teplota v hloubce 500 m je jen zhruba 18 °C; MYSLIL et al. 2007), vychází vypočtená hloubka oběhu 159 m pod povrchem, což je v podstatě hloubka dolu pod úrovní zarovnaného povrchu v oblasti dolu Arnošt. Jak ale bude odvozeno níže, větší vliv mělo teplo uvolňované během chemických reakcí. Do dolu mohou pronikat podzemní vody hlubokého oběhu, cirkulující v tělesech krystalických vápenců nebo podél puklinových zón. Odtok z dolu je totiž zřetelně větší, než by odpovídalo průměrnému podzemnímu odtoku z plochy samotného dobývacího pole.

Protože čocky krystalických vápenců se nacházejí v bezprostřední blízkosti vydobytých prostor, je velmi pravděpodobné, že došlo k částečnému propojení přirozeného krasového oběhu vod v čockách krystalických vápenců a důlních prostor, s odvodněním čock krystalických vápenců směrem do dolu (to naznačuje i vysoká koncentrace Ca ve vodách, která však může být i důsledkem reakce kyselých důlních vod s krystalickými vápenci přímo v dole). Jako další možná varianta se nabízí mísení dvou diametrálně odlišných vod. Vysoký obsah Ca ve výsledné studované vodě může pocházet z alkalických vod, které byly v kontaktu s vápencovou horninou a jichž bylo při soutoku významně menší množství, než kyselých vod, jejichž geochemické složení odpovídá zónám, kde dominuje oxidace sulfidických minerálů železa.

7.4. Prvková geochemie důlních vod

Z geochemického pohledu jsou vody vytékající ze štolý klasickým příkladem kyselých důlních vod označovaných v anglosaské literatuře jako AMD (*Acid Mine Drainage*). Kyselé důlní vody obvykle vznikají reakcí pyritu (FeS_2) nebo jiných sulfidů s kyslíkem zanášeným ventilací dolu nebo s infiltrujiícími vodami do horninového prostředí. Podle hodnot pH (tab. 1) jsou odtékající vody silně kyselé, přičemž kyselost důlní vody se prakticky nemění ani v průběhu sledovaného časového období, ani není příliš závislá na poloze odběrového místa. Vzhledem k přítomnosti vysokých koncentrací síranových aniontů ve vodě, ji lze interpretovat jako přítomnost volné kyseliny sírové se všemi obvyklými důsledky na korozi materiálů.

Hodnota Eh (tab. 1) odráží redoxní vlastnosti odtékající důlní vody. Při všech termínech měření byl prokázán trend růstu Eh

Tab. 2. Měsíční srážkové úhrny ve stanici Přídolí u Českého Krumlova. Podle dat ČHMÚ.

Tab. 2. Monthly precipitation sums at the Přídolí u Českého Krumlova Station. Based on data of the Czech Hydrometeorological Institute.

Měsíc a rok	Srážkový úhrn [mm]
leden 2010	46,0
únor 2010	28,6
březen 2010	30,3
duben 2010	63,7
květen 2010	151,6
červen 2010	99,3
červenec 2010	154,6
srpen 2010	124,5
září 2010	56,9

Tab. 3. Chemické složení vzorků důlních vod odebraných během sledovaného období.**Tab. 3.** Chemical composition of mine drainage in the studied period.

datum		28. dubna 2010			15. července 2010			8. září 2010		
jedn.	analyt	u tlakové stěny	v ústí štoly	přepad do Vltavy	u tlakové stěny	v ústí štoly	přepad do Vltavy	u tlakové stěny	v ústí štoly	přepad do Vltavy
mg.l ⁻¹	Al	18,6	19,1	15,3	25,0	25,1	24,2	25,2	25,9	25,3
„	Ca	292	282	415	341	341	333	339	347	341
„	Fe	134	124	154	150	135	137	136	135	128
„	K	5,8	6,3	4,1	6,3	6,3	6,2	5,1	5,3	5,5
„	Mg	66,3	65,9	62,4	65,0	64,5	63,0	72,5	74,9	73,4
„	Mn	12,6	11,9	15,2	15,1	15,0	14,5	13,3	13,6	13,3
„	Na	11,8	12,1	8,7	13,3	13,3	13,1	10,2	10,7	10,3
„	P	< 0,02	< 0,02	< 0,02	0,1	0,1	0,1	< 0,02	< 0,02	< 0,02
„	Si	10,9	10,9	11,4	15,6	15,6	15,0	15,0	15,5	15,3
„	NH ₄ ⁺	0,14	0,12	0,15	0,17	0,24	0,31	0,11	0,09	0,21
„	(HCO ₃) ⁻	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5	< 0,5
„	(NO ₃) ⁻	2,6	1,4	6,1	6,5	14,6	5,1	37,4	10,9	8,0
„	F ⁻	0,11	0,05	0,04	0,10	0,12	0,10	0,10	0,12	0,12
„	(SO ₄) ²⁻	1321	1236	1203	1500	1509	1594	1606	1621	1591
„	Cl ⁻	22,9	21,9	25,1	14,0	19,1	16,6	19,26	17,46	16,5
µg.l ⁻¹	B	64,1	71,3	57,0	151,9	139,3	125,6	91,8	100,2	135,0
„	Ba	3,0	3,1	3,1	5,9	10,0	11,2	6,8	8,5	7,4
„	Be	< 1,5	< 1,5	2,5	4,8	5,5	6,1	4,4	4,4	4,8
„	Cd	61,2	60,6	58,8	43,4	43,0	24,1	38,5	35,7	33,6
„	Co	64,1	70,7	63,3	83,0	85,9	61,2	100,7	102,9	99,2
„	Cr	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
„	Cu	138	98	150	227	250	230	378	386	359
„	Li	137	94	144	96	97	101	104	105	107
„	Ni	233	268	228	328	328	325	359	390	384
„	Sr	364	560	355	285	289	296	266	271	281
„	Ti	5,4	6,0	4,2	13,2	5,7	6,7	14,1	16,1	12,8
„	Zn	302	373	296	416	369	352	639	597	580
„	Zr	< 17	< 17	< 17	< 17	< 17	< 17	< 17	< 17	< 17
„	As	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20	< 20
„	Tl	0,022	0,019	0,019	0,032	0,032	0,031	0,046	0,043	0,047
„	Pb	0,9	1,7	2,7	0,7	0,1	0,3	0,8	1,0	0,4
„	U	28,2	27,9	28,1	35,5	35,3	34,8	27,8	25,6	25,1
„	Th	0,9	0,9	0,9	1,9	1,9	1,9	5,9	5,4	5,3
mg.l ⁻¹	DOC*	1,5	0,9	1,0						

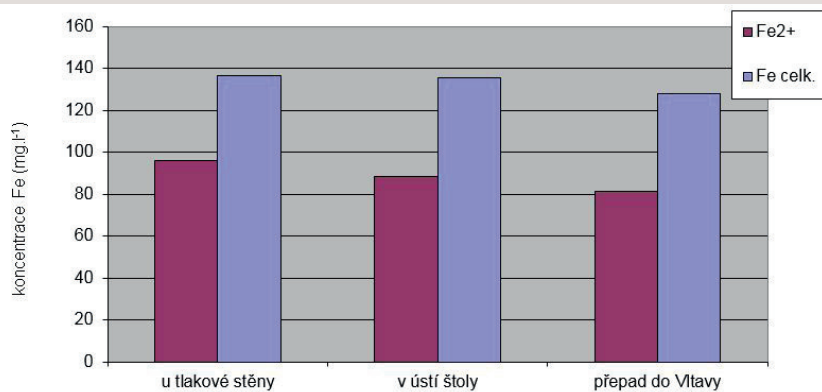
* DOC (Dissolved Organic Carbon) – rozpuštěný organický uhlík

ve směru od výstupu důlních vod z tlakové stěny směrem k přepadu do řeky. Tento trend odpovídá výstupu redukováných důlních vod a jejich postupné oxidaci atmosférickým kyslíkem. Zároveň je z tabulky 1 patrné, že uvedená oxidace není v rámci sledovaného úseku výstupu důlních vod úplná, největší pozorovaná změna Eh mezi body 1 a 4 činí 20 mV. Lze tedy očekávat další srážení železitých pevných fází po přepadu důlních vod do Vltavy, kde ovšem dochází k jejich masivnímu ředění říční vodou.

Naměřené hodnoty vodivosti důlních vod jsou rovněž vysoké a odkazují na přítomnost velmi pohyblivých iontů H⁺ v roztocích. Toto pozorování je v souladu s vysokou kyselostí vod (nízkou hodnotou pH). Pokles vodivosti vod ve směru od výstupu z tlakové stěny směrem k přepadu do řeky odpovídá postupnému vylučování neroz-

pustné pevné fáze. Příspěvek klesající koncentrace iontů železa však není příliš významný oproti dominantnímu efektu iontů H⁺, je zřetelný pouze na měřeních provedených 28. dubna 2010.

Chemické složení důlních vod (tab. 3) ukazuje, že hlavním kationem kyselých důlních vod na studované lokalitě byl vápník (Ca). Koncentrace Ca v rozmezí od 333 do 415 mg.l⁻¹ naznačují, že v horninovém prostředí dochází k reakci kyselých vod s vápenatými minerály pravděpodobně s karbonátem krystalických vápenců (CaCO₃). K neutralizaci vod ale nedošlo a zachoval se jejich kyselý charakter. Vody budou nepochybně působit na krystalické vápence silně korozivně. Vápník mohou do prostoru dolu také vnášet vody, procházející krystalickými vápenci. Druhým kationem s nejvyšší koncentrací je železo, jehož koncentrace se pohybují v rozmezí



Obr. 3. Koncentrace celkového Fe a zastoupení redukované formy Fe²⁺ ve vzorcích důlních vod odebraných dne 8. září 2010.

Fig. 3. Total Fe concentrations and proportions of reduced Fe²⁺ in the mine drainage samples from September 8, 2010.

od 124 do 150 mg.l⁻¹. Dalšími hlavními kationty důlních vod pak jsou Mg, Al, Na a K. Hlavním aniontem v odebraných vzorcích důlních vod byl vždy síran (SO₄²⁻; tab. 3). V poměrně nízkých koncentracích oproti síranu byly zjištěny chloridy (Cl⁻), dusičnany (NO₃⁻) a fluoridy (F⁻). Koncentrace bikarbonátu (HCO₃⁻) byly pod mezí detekce použité metody ve všech vzorcích.

Ze série vybraných stopových prvků dosahovaly nejvyšších koncentrací (stovky µg.l⁻¹, Sr, Zn, Ni, Cu a Li; tab. 3). V řádu desítek µg.l⁻¹ byly zjištěny Co, Cd, B a U. Ve stopových množstvích v řádu jednotek µg.l⁻¹ pak Ti, Ba, Pb, Be, Th a Tl. Koncentrace Cr, As a Zr byly ve všech vzorcích pod detekčním limitem použité metody.

Ve směru toku důlních vod byl pozorován velmi mírný gradient koncentrace Fe s výjimkou prvního odběru, kdy byla naměřena nejvyšší hodnota na přepadu do řeky Vltavy. V případě tohoto vzorku se pravděpodobně jedná o odlehlou hodnotu. Tento gradient, pozorovaný prostřednictvím chemického složení důlních vod, vyplývá právě ze vzniku železitých sraženin v odvodňovacích cestách. Jedná se o postupnou oxidaci redukováného železa (Fe²⁺) na jeho oxidovanou formu (Fe³⁺) atmosférickým kyslíkem. Kationty Fe²⁺ jsou stabilní a tedy rozpustné ve vodě v redukčním prostředí např. pod hladinou podzemních vod, kde jsou nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku. Způsobů vzniku resp. uvolňování kationtů Fe²⁺ vznikajících v horninovém prostředí je mnoho, ale v případě studované lokality se velmi pravděpodobně jedná o oxidaci sulfidických minerálů (zejména pyritu či pyrrhotinu). Kationty Fe³⁺ jsou velmi málo rozpustné ve vodě, a proto v místech, kde právě dochází k přechodu mezi redukčními a oxidačními podmínkami, vznikají železité sraženiny. Prostředí redoxních změn jsou často místem výskytu různých bakteriálních společenstev, která z redoxních procesů profitují, nebo se mohou i na jejich změnách přímo podílet.

Koncentrace redukované formy Fe²⁺ v důlních vodách byla měřena na vzorcích odebraných 8. září 2010. Dle výsledků můžeme konstatovat, že z celkové koncentrace Fe v rozmezí 127 až 136 mg.l⁻¹ bylo 60 až 75 % ve formě Fe²⁺ (obr. 3). Koncentrace Fe²⁺ poměrně strmě klesají ve směru toku důlních vod, tzn. v rozmezí od tlakového uzávěru po přepad do Vltavy o 14 mg.l⁻¹. Koncentrace celkového Fe klesají méně strmě, což indikuje, že v odvodňovacím žlabu nedochází k zachytu celé koncentrace oxidovaného Fe³⁺, ale jen jeho malé části.

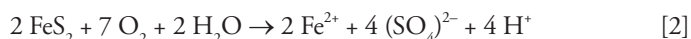
7.5. Síran v důlních vodách – geochemie stabilních izotopů síry a kyslíku v síranu

Nejvýznamnější složkou mineralizace důlních vod je rozpuštěný síran (SO₄²⁻), v obsazích 1 203 až 1 621 mg.l⁻¹. Je proto důležité pokusit se podrobně určit původ a procesy vzniku této síranové kontaminace. Velmi výhodné je využití kombinace poměrů stabilních izotopů

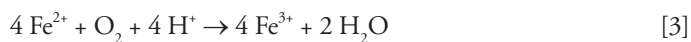
dvou různých prvků, které jsou přímo svázány se síranovým iontem, a které odrážejí procesy vzniku a další osud síranu v přírodních systémech. Jedná se o poměr stabilních izotopů síry ³⁴S/³²S (vyjadřovaný standardně jako hodnoty δ³⁴S v ‰ proti standardu V-CDT; podrobně k metodice udávání izotopových poměrů lehkých prvků viz HLADÍKOVÁ 1988) a o poměr izotopů kyslíku v síranu ¹⁸O/¹⁶O (vyjadřovaný jako hodnota δ¹⁸O, proti standardu V-SMOW).

Během oxidace sulfidů ve zvětrávací zóně ani během rozpouštění síranových minerálů nedochází k žádné výrazné izotopové frakcionaci síry, tedy rozpuštěný síran přibližně odpovídá svým poměrem izotopů síry (hodnotou δ³⁴S) průměrné hodnotě zdroje, ze kterého vzniká. V běžném prostředí podzemní vody obvykle nelze rozkladem sulfidů dosáhnout vysokých koncentrací síranu ve vodách. Omezujícím faktorem je relativně malé množství atmosférického kyslíku, který se dokáže v infiltrujících vodách rozpustit. Důlní prostředí se chová jinak, protože kyslík rozpuštěný ve vodě a spotřebovaný na rozklad sulfidů se může stále doplňovat z důlní atmosféry.

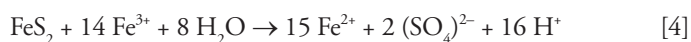
V případě izotopové geochemie kyslíku v síranech je situace složitější než u izotopů síry. Kyslík v síranu totiž při oxidaci sulfidů vzniká částečně na úkor izotopově těžkého atmosférického kyslíku rozpuštěného ve vodě (průměrná hodnota δ¹⁸O atmosférického kyslíku je cca +23,5 ‰; FAURE 1986), a částečně na úkor kyslíku vody (průměrná hodnota δ¹⁸O srážkových vod v ČR je v současných klimatických poměrech cca -9 až -10 ‰; BUZEK et al. 1991). Poměr v jakém se tyto dva zdroje kyslíku uplatní na kyslíku výsledného síranu, ale není úplně jednoduché odhadnout. Na základní rozkladnou reakci, vyjádřenou např. rovnicí [2]:



navazuje následná oxidace Fe²⁺ na Fe³⁺, například podle reakce [3]:



Reakce 2 a 3 mohou být oddělené (probíhat na různých místech ložiska) a/nebo se projevit v návaznosti, kdy další rozklad pyritu nastává pomocí trojmocného železa, na který už další volný kyslík není potřeba [4]:



Empirická měření ukazují, že v mírném klimatickém pásmu mají sírany vzniklé oxidací sulfidů hodnoty δ¹⁸O síranu nejčastěji v rozmezí od cca -6 ‰ do +5 ‰ (V-SMOW), sírany vzniklé ve velmi kyselém prostředí mají δ¹⁸O síranu spíše negativní, mezi 0 a -6 ‰ (ŠMEJKAL 1979; FRITZ 1983).

Vysoké hodnoty δ¹⁸O síranu, převážně přímo odvozené od atmosférického kyslíku, mají jen sírany vzniklé přímo spalováním

sulfidů na vzduchu, například v tepelných elektrárnách (tedy síraný v popílku, nebo které vylétají z komína elektrárny už jako síran). Tam mohou být zaznamenány hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ síranu až nad +15 ‰ (v ČR např. ŠMEJKAL a DUBÁNEK 1990). Srážkové síraný ale mají opět i podíl vzniklý hydratací SO_2 v atmosféře a mají v našich klimatických podmínkách $\delta^{18}\text{O}$ síranu okolo +7 až +10 ‰. Ovšem obsahy síranů ve srážkách obvykle nepřevyšují koncentraci prvních desítek mg.l^{-1} a jako zdroj síranu pro mineralizaci studovaných vod je lze považovat za bezvýznamné.

Prakticky se dá předpokládat, že za teplot nižších než 100 °C se v časech do řádu stovek tisíc let kyslík síranu a kyslík vody nijak navzájem izotopově neovlivňují (v extrémně kyselé oblasti je výměna o něco rychlejší), a že se tedy zachovává původní izotopová charakteristika síranu z doby jeho vzniku. Způsobeno je to mimořádně nízkou rychlostí izotopové výměny mezi síranem a vodou (MIZUTANI a RAFTER 1969a). Jediný proces v oblasti nízkých teplot, který dokáže rychle pozměnit izotopové složení jak síry, tak i kyslíku v síranu, který je už rozpuštěný v roztoku, je bakteriální redukce síranu. To je všeobecně známo, stejně jako fakt, že bakterie přednostně redukují síran s lehčími izotopy kyslíku i síry. Důsledkem bakteriální redukce síranu je tedy jednak pokles koncentrace síranu v roztoku, a potom zvyšování hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ tohoto zbylého, tedy dosud nezredukovaného síranu. Přitom síra zbylého síranu izotopově „těžkne“ zhruba 4x rychleji než kyslík (MIZUTANI a RAFTER 1969b). Bakteriální redukce síranu ale vyžaduje několik podmínek, kromě nízkého parciálního tlaku kyslíku v prostředí kde probíhá také dostupnou organickou látkou, kterou mohou bakterie oxidovat.

V tabulce 4 jsou uvedeny výsledky izotopových stanovení síry a kyslíku síranu z odběru na třech odběrových místech. Stanovení byla provedena pro odběrové termíny 28. dubna 2010 a 15. července 2010. Vzhledem k tomu, že všechna stanovená data si byla velmi blízká, nebyla již tato metodika při třetím odběru v září 2010 opakována.

Pro měnlivost $\delta^{34}\text{S}$ i $\delta^{18}\text{O}$ je velmi malá a jen mírně přesahuje analytickou chybu $\pm 0,3$ ‰. Pokud budeme předpokládat, že zdrojem síry síranu je rozklad sulfidů v horninách českokrumlovské pestré skupiny, měly by se průměrné hodnoty izotopového složení síry těchto sulfidů a síranu vytékajícího ze štoly shodovat. Sulfidy grafitových ložisek českokrumlovské pestré skupiny studovali MACENAUER (1990), HLADÍKOVÁ, KRÍBEK a MACENAUER (1993) a HLADÍKOVÁ, ŽÁK a KRÍBEK (1997). Zjištěné hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ sulfidů se pohybovaly v rozmezí od –6 do +8 ‰, s nejčastěji měřenými hodnotami v rozmezí +2 až +4 ‰. Měřené hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ rozpuštěného síranu ve vodě vytékající ze štoly dolu Arnošt v Českém Krumlově jsou v rozmezí od +1,6 do +2,5 ‰. Data jsou ve shodě s předpokladem, tedy vznikem síranu oxidací sulfidů bez podstatné izotopové frakcionace. Data zároveň ukazují, že síran není v prostoru dolu podstatným způsobem zpětně bakteriálně redukován. Dílčí bakteriální redukce malého podílu síranu je ale možná. Na izotopových poměrech se totiž projeví, až když je zredukován větší podíl přítomného síranu. Také izotopová složení kyslíku v síranu jsou v plné shodě s jeho sulfidogenním původem a jsou v obvyklém rozmezí pro síraný vzniklé oxidací a rozkladem sulfidů ve vodném prostředí, tedy mezi –6 ‰ do +5 ‰ (ŠMEJKAL 1979; FRITZ 1983), s dominancí kyslíku pocházejícího z vody a menším podílem kyslíku atmosférického původu.

7.6. Mineralogie a geochemie železitých sraženin

Pro mineralogické a geochemické studium byly odebrány pevné vzorky uloženin ze dna koryta ve štole v úseku mezi tlakovou stěnou a ústím štoly a z trubky na přepadu do Vltavy. Místa odběru byla vo-

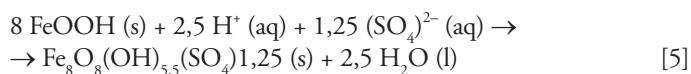
Tab. 4. Výsledky stanovení izotopového složení síry a kyslíku síranu.
Tab. 4. Sulfur and oxygen isotope determination of the dissolved sulfate.

Datum a místo vzorkování	$\delta^{34}\text{S}$ (SO_4) ²⁻ [‰, V-CDT]	$\delta^{18}\text{O}$ (SO_4) ²⁻ [‰, V-SMOW]
28. 4. 2010, u tlakové stěny	2,2	3,5
28. 4. 2010, v ústí štoly	2,3	2,8
28. 4. 2010, přepad do Vltavy	2,5	3,3
15. 7. 2010, u tlakové stěny	1,6	2,0
15. 7. 2010, v ústí štoly	1,9	2,8
15. 7. 2010, přepad do Vltavy	2,0	3,3

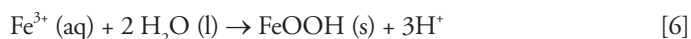
lena tak, aby jednak korelovala s místy odběru důlních vod, ale také aby vzorky pokryly možnou variabilitu v mineralogickém složení dnových sedimentů v rámci přístupné části důlní chodby. Jednalo se o tyto lokalizace: vzorek 1 = konec plastové roury na přepadu do Vltavy, vzorek 3 = v místě přechodu štolového dna do plastové trubky hned za vchodem do štoly, vzorek 4 = na konci přístupné části štoly před tlakovou stěnou; vzorek 5 = konec přístupné části štoly před tlakovou stěnou, na šterku na dně štoly mimo hlavní koryto. Vzorky 3, 4 a 5 byly velmi jemné rezavě hnědé nepevněné „kalové“ sedimenty, které bylo nutno odebírat i s důlní vodou a následně nechat sedimentovat a řádně vysušit, neboť netvořily pevné usazeniny, ale jemný okr, který se při odběrech vířil do vodní suspenze. V těchto vzorcích je nutno počítat s kontaminací horninotvornými minerály, které jsou transportovány jako částice spolu s vodou.

Výsledky stanovení **chemismu sraženin** u tří vzorků jsou uvedeny v tabulce 5. Čerstvé železité precipitáty jsou vzhledem ke svým povrchovým vlastnostem velmi dobrým sorbentem pro anionty, ale i některé kationty. Hlavní složkou studovaných precipitátů je železo, které představuje ve vzorcích přibližně 60 hm. %. Další důležitou komponentou je síra, která představovala až 15 hm. %. Toto zjištění koresponduje s identifikací pravděpodobného minerálu schwertmannitu. Ostatní analyzované komponenty s výjimkou Ca nedosahují ani 1 hm. %.

Reakce vzniku schwertmannitu konverzí goethitu v kyselém prostředí a v přítomnosti síranů dle (BIGHAMA et al. 1996):



Předcházející vznik goethitu pak lze popsat [6]:



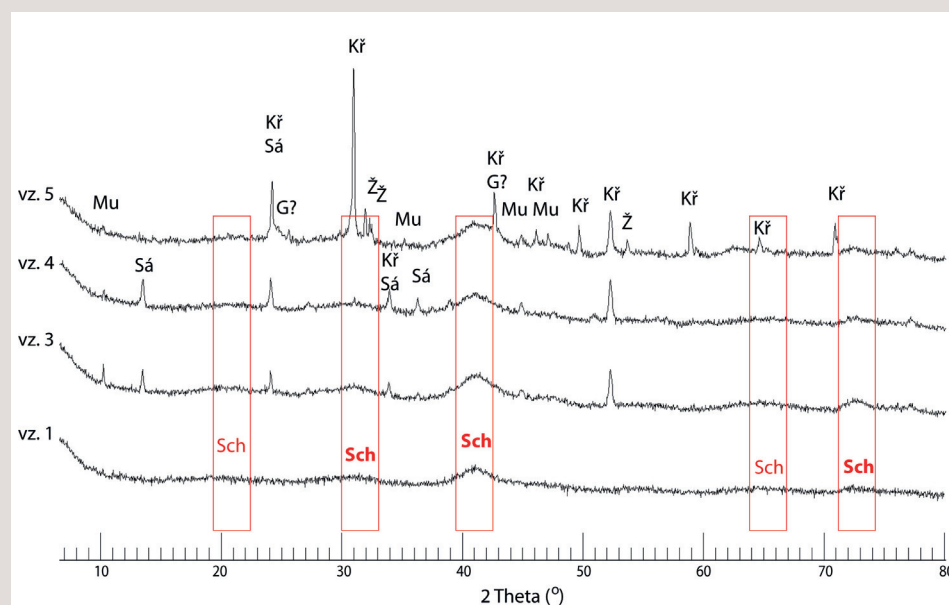
Sraženina byla zkoumána také metodou sekvenční extrakce, z hlediska možnosti uvolnění rizikových prvků – As, Pb a Cd. Výsledky dokazují, že nejmobilnější frakce As, Pb a Cd jsou zastoupeny poměrně málo, do 17 % z celkové koncentrace (tab. 5). V redukčním prostředí je uvolnitelných 91 až 98 % z celkové koncentrace arsenu a 54 až 60 % olova. Největší frakci prvku uvolnitelného v kyselém prostředí vykazují Cd (53 až 100 %, tab. 5).

Výsledky **rentgendifrakčního studia** sraženin jsou znázorněny v obrázku 4. Jednotlivé difraktogramy jsou si relativně podobné s tím, že od difraktogramu ze vzorku č. 1 stoupá množství vrcholů (píků) až ke vzorku č. 5. Všechny ostré píky v difraktogramech patří běžným horninotvorným minerálům – identifikován byl křemen, slída (patrně muskovit) a blíže nespecifikované živce. Sádrovec zjištěný v difraktogramech vzorků 3, 4 a 5, je důsledek jeho precipitace z vody během rychlého vysušení v lyofilizátoru, které předcházelo

Tab. 5. Chemické složení sraženin odebraných z odvodňovacího žlabu ve štole a výsledky sekvenční extrakce As, Cd a Pb. Vysvětlení zkratk: vým. – výměnná frakce, red. – frakce uvolnitelná při vzniku redukčních podmínek, kys. – frakce uvolnitelná při působení silně kyselého prostředí (podle ARUNACHALAMA et al. 1995).

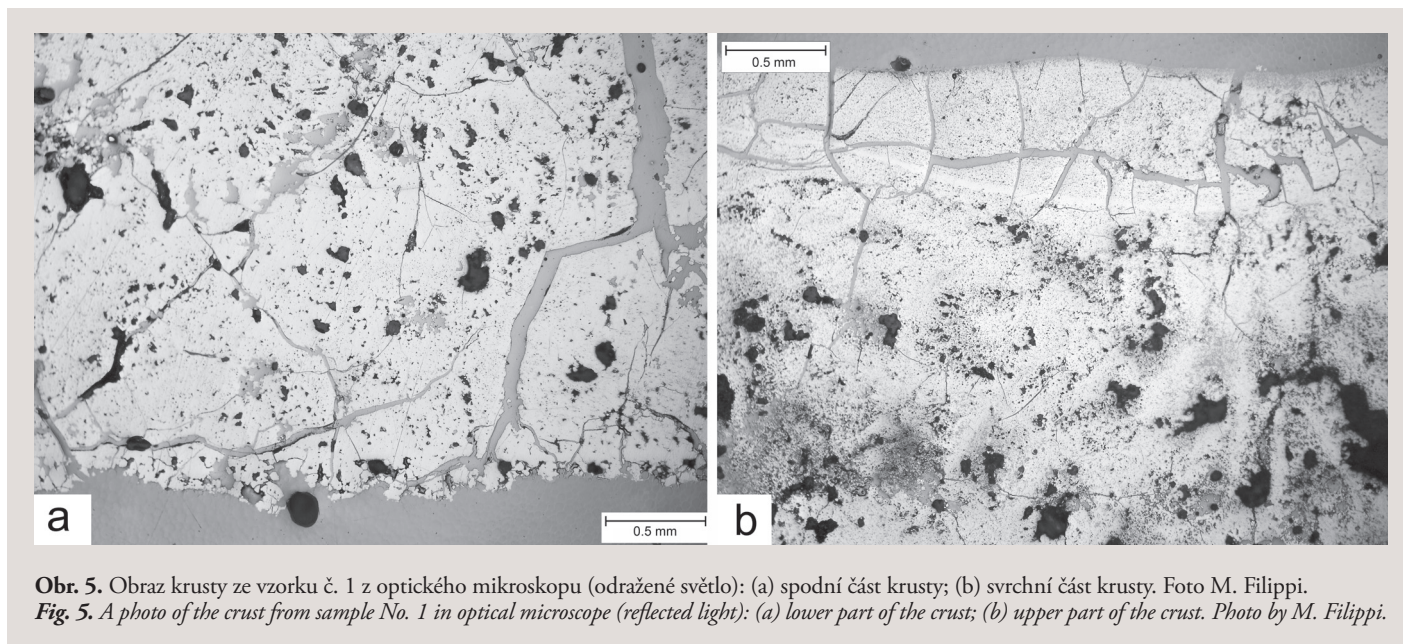
Tab. 5. Chemical composition of precipitates from the adit and results of sequential extraction of As, Cd and Pb. Explanation of abbreviations: vým. – exchangeable fraction; red. – fraction which can be released under reducing conditions; kys. – fraction which can be released in strongly acidic environment (after Arunachalam et al. 1995).

	u tlakové stěny	v ústí štoly	přepad do Vltavy		u tlakové stěny	v ústí štoly	přepad do Vltavy
hmot. %	vz. 4	vz. 3	vz. 1	frakce	vz. 4	vz. 3	vz. 1
C tot.	0,170	0,170	0,190	vým. As	<1 %	<1 %	<1 %
Al	0,046	0,184	0,199	vým. Cd	16 %	<1 %	<1 %
Ca	0,500	2,694	1,229	vým. Pb	8 %	17 %	7 %
Fe	66,683	63,077	63,373				
K	0,144	0,204	0,209	red. As	91 %	95 %	98 %
Mg	0,220	0,585	0,346	red. Cd	<1 %	47 %	<1 %
Mn	0,091	0,166	0,017	red. Pb	54 %	60 %	58 %
Na	0,069	0,117	0,831				
P	<	<	<	kys. As	9 %	5 %	2 %
S	12,610	15,433	12,965	kys. Cd	84 %	53 %	100 %
Si	0,058	0,126	0,112	kys. Pb	38 %	23 %	35 %
B	0,312	0,245	0,258				
Ba	0,015	0,017	0,017				
Be	<	<	<				
As	0,165	0,240	0,178				
Cd	0,016	0,014	0,007				
Pb	0,010	0,009	0,010				
Co	<	<	<				
Cr	<	<	<				
Cu	0,037	0,042	0,066				
Li	<	0,007	0,003				
Ni	<	0,007	0,004				
Sr	0,034	0,055	0,033				
Ti	0,053	0,016	0,048				
Zn	0,218	0,208	0,206				
Zr	0,027	0,021	0,025				



Obr. 4. Práškové difrakční rentgenové záznamy z odebraných vzorků. Význam zkratk: Sch – schwertmannit; Mu – muskovit; Sá – sádrovec; Kř – křemen; Ž – živce; G? – goethit?

Fig. 4. Powder X-ray diffraction records of the studied samples. Abbreviations: Sch – schwertmannite; Mu – muscovite; Sá – gypsum; Kř – quartz; Ž – feldspar; G? – goethite?



Obr. 5. Obrázek krusty ze vzorku č. 1 z optického mikroskopu (odražené světlo): (a) spodní část krusty; (b) svrchní část krusty. Foto M. Filippi.

Fig. 5. A photo of the crust from sample No. 1 in optical microscope (reflected light): (a) lower part of the crust; (b) upper part of the crust. Photo by M. Filippi.

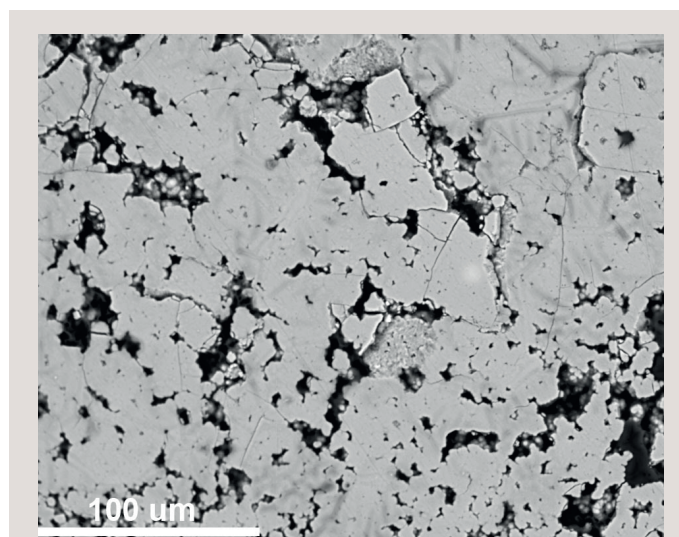
dalšímu zpracování vzorků a nemá vztah k původnímu mineralogickému složení precipitátu v době odběru. Pomineme-li píky odpovídající běžným horninotvorným minerálům, transportovaným vodou jako klastický materiál, zůstane několik málo nevýrazných difúzních píků s hodnotami d (tj. mezirovinné vzdálenosti ve struktuře minerálu) především v okolí maxim 2,5 Å, 3,4 Å a 4,9 Å v úhlech 2θ , které se opakují ve všech difraktogramech. Čistý vzorek č. 1 je tvořen pouze těmito nezřetelnými píky. Je tedy zřejmé, že právě tato stopa patří hlavní minerální fázi tvořící zkoumaný železem bohatý sediment.

Podle nevýraznosti a značné šířky píků je zřejmé, že se jedná o fázi prakticky amorfní, respektive jen velmi nedokonale krystalickou. Záznam byl softwarově testován na přítomnost Fe oxy-hydroxidů (sírání) goethitu, ferrihydritu, lepidokrokitu a schwertmannitu, které by připadaly v úvahu pro precipitáty ze studované kyselé důlní vody. Jako nejpravděpodobnější se jeví přítomnost velmi slabě krystalického schwertmannitu. Toto přibližné určení bylo provedeno především na základě srovnání našich dat s publikovanými údaji (BIGHAM et al. 1996; EGAL et al. 2009; ASTA et al. 2010). Podle záznamů rentgenové difrakce nelze vyloučit přítomnost ojedinělých a málo intenzivních píků goethitu ve vzorku 5 ze dna chodby mimo koryto. U ostatních fází shoda nalezena nebyla. Možnost výskytu malého množství goethitu ($\text{FeO}(\text{OH})$) v některých vzorcích podporují i fotografie ze skenovací elektronové mikroskopie.

Zobrazení v **optickém mikroskopu** ukázalo, že vzorek krusty (vz. 1) je mineralogicky značně homogenní, čemuž nasvědčuje vyrovnaná světle šedá barva na obrázku 5. Tmavší šedá odpovídá zalévací hmotě nábrusu a černé jsou nevyplněné dutiny. Na druhou stranu, fotografie ukazují, že vzorek je strukturně značně heterogenní (tj. porézní). Viditelné jsou větší praskliny i jemné nevyplněné póry (černé body) svědčící pro možný vznik agregací malých vysrážených jader. Spodní část krusty (obr. 5a) se zdá celistvější než část svrchní (obr. 5b), která je mladší, takže je pravděpodobné, že vlivem stárnutí dochází k jisté kompakci vzorku vlivem postupné krystalizace.

Zobrazení řezu vzorkem pomocí **odražených elektronů** na skenovacím elektronovém mikroskopu (obr. 6) opět ukazuje na vysokou porozitu materiálu s pravděpodobným vznikem z mnoha mikroskopických globulárních agregátů, které postupně agregovaly do jednolitě hmoty. Tyto poznatky korespondují s výsledky SEM studia morfologie povrchů precipitátů (viz níže). Obrazy z odražených

elektronů dále potvrzují mineralogickou/chemickou homogenitu zkoumané krusty, pozorovanou již při studiu optickou mikroskopií. Mikrochemické složení vzorku č. 1 bylo blíže specifikováno pomocí elektronového mikroanalýzátoru, kdy bylo analyzováno jedenáct bodů lokalizovaných ve vertikálním směru napříč krustou (tab. 6). Určité výkyvy v chemickém složení jednotlivých analyzovaných bodů je nutno brát s rezervou. Přesnost analýz byla totiž negativně ovlivněna jednak vysokou pórozitou vzorku (to má za následek docílení pouze nízkého vakua v komoře přístroje) a dále nízkou krystalinitou a vysokým obsahem strukturně vázané vody (s tím je spojena značná nestabilita vzorku v elektronovém svazku při měření). Získaná data ale jednoznačně ukazují, že kromě nejvýznačněji zastoupeného železa obsahuje vzorek jen podstatné množství síry (okolo 13 hm. % SO_3). Obsah jiných stanovovaných kovů nebyl zjištěn ve významném množství. Nízké sumy jednotlivých analýz svědčí pro přítomnost OH skupin a/nebo H_2O ve struktuře studované fáze.



Obr. 6. Detail vzorku v odražených elektronech zobrazující mikrostrukturu vzorku č. 1 (popis viz text). Foto M. Filippi.

Fig. 6. A close-up view of sample No. 1, showing its microstructure; a back-scattered electron image. Photo by M. Filippi.

Tab. 6. Chemické mikroanalýzy pevné krusty (vz. 1). V hmotnostních procentech.**Tab. 6.** Chemical microanalyses of the solid crust (sample No. 1). In wt. %.

Číslo analýzy /oxid	SO ₃	Fe ₂ O ₃	CuO	ZnO	As ₂ O ₅	Suma
1	15,95	58,47	0,01	0,00	0,07	74,50
2	13,84	66,25	0,01	0,00	0,02	80,13
3	13,87	68,30	0,02	0,01	0,07	82,27
4	13,95	68,37	0,00	0,02	0,00	82,33
5	13,73	72,54	0,00	0,00	0,09	86,36
6	12,57	66,86	0,00	0,03	0,07	79,54
7	13,27	66,01	0,00	0,02	0,06	79,37
8	12,73	68,42	0,00	0,02	0,06	81,24
9	13,59	68,52	0,03	0,00	0,03	82,18
10	12,79	68,32	0,02	0,02	0,05	81,20
11	14,05	64,20	0,03	0,00	0,06	78,34
průměrné složení, n=11	13,67	66,93	0,01	0,01	0,05	80,69
schwertmannit*	12,80	67,23	n.a.	n.a.	n.a.	81

* publikovaná analýza schwertmannitu (zdroj: <http://webmineral.com/>), analýza publikovaná v dopočtu na sumu 100 hm. % byla pro účel srovnání přepočtena na sumu 81 hm. % (~ suma průměrného složení studovaných vzorků)

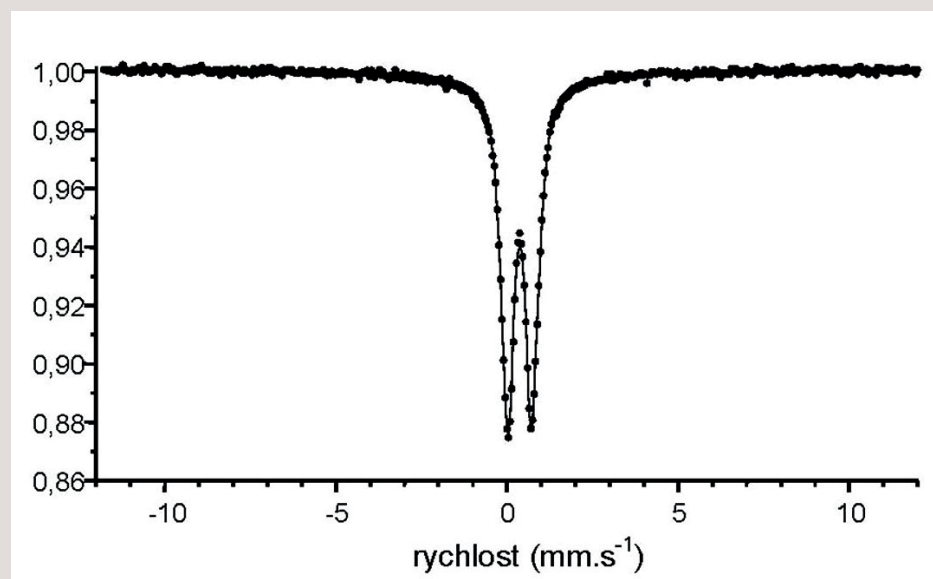
Získaná mikrochemická data podporují závěr rentgendifrakčního studia a ukazují na minerál schwertmannit.

Výsledky studia *Mössbauerovou spektroskopií* vzorků č. 3, 4 a 5 vykazují všechny stejný průběh naměřených spekter s nesymetrickými dvojicemi signálů (obr. 7). Tento spektroskopický fenomén na základě srovnání s literaturou můžeme interpretovat jako výskyt schwertmannitu. Vedle této fáze se však s vysokou pravděpodobností nachází ještě jedna či více, blíže neidentifikovaných látek obsahujících železo v oxidačním čísle 3. Mössbauerova spektra tedy ukazují na pravděpodobné společné vysrážení několika sloučenin železa, mezi nimiž je hlavní fází schwertmannit, případně na reakce mezi již vysráženými pevnými fázemi obsahujícími trojmocné železo za tvorby schwertmannitu. Tyto poznatky dobře korespondují se závěry dalších mineralogických metod.

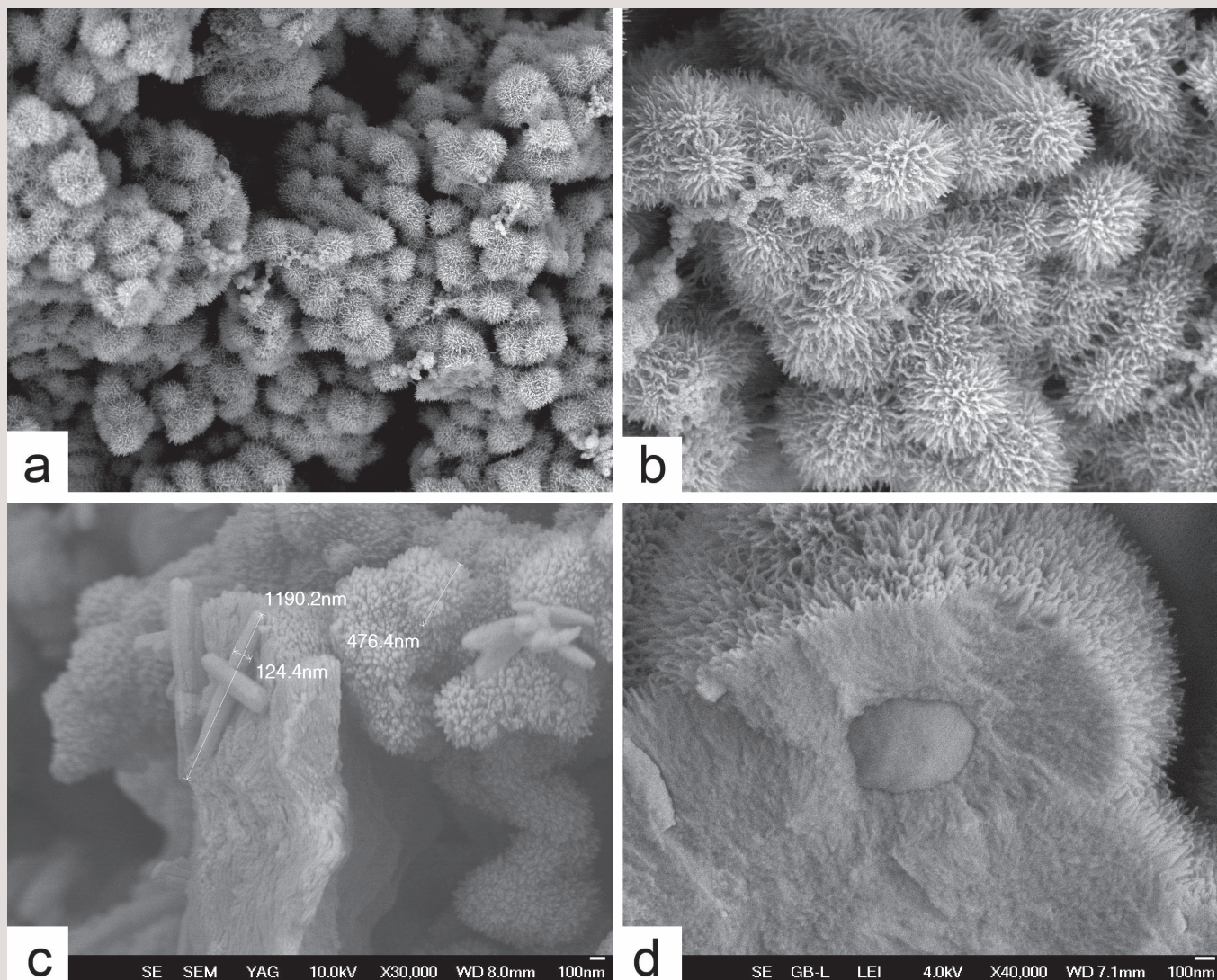
Zobrazení povrchu sraženiny pomocí *skenovací elektronové mikroskopie* ukázalo (obr. 8a, b), že odebraná sraženina je složena

z mikroskopických kulovitých útvarů o velikosti 0,5 až 2 mm těsně nahloučených na sebe. Jednotlivé útvary mají radiálně paprscitou strukturu tvořenou jemnými vlákny. Místa na povrchu precipitátu narůstají dobře vyvinuté křížovitě až hvězdovitě srostlé krystaly minerálu (obr. 8c), který nelze našimi metodikami identifikovat, ovšem na základě velmi dobré morfologické shody s publikovanými daty jej lze považovat za goethit (např. CORNELL a SCHWERTMANN 1996).

Výsledky komplexního mineralogického a geochemického výzkumu precipitátů tedy ukazují na přítomnost amorfního až slabě krystalického schwertmannitu. Další minerály zjištěné ve vzorcích jsou jen kontaminací horninotvornými minerály z horninového masivu. Nejistá, avšak pravděpodobná je i přítomnost malého množství goethitu (FeOOH) v některých partiích precipitátu. Vyloučit nelze ani minoritní přítomnost dalších sloučenin trojmocného železa, především v případě starších precipitátů.



Obr. 7. Mössbauerovo spektrum odebraného precipitátu ukazující na schwertmannit.
Fig. 7. A Mössbauer spectrum of the studied precipitate, indicating schwertmannite as the major component.



Obr. 8. Struktury sraženiny schwertmannitu ve snímcích ze skenovací elektronové mikroskopie: (a) celkový pohled s pozorovatelným nahloučením radiálně paprscitých kulovitých útvarů; velikost jednotlivých útvarů se pohybuje obvykle mezi 0,5 až 3 μm ; (b) detail struktury sraženiny se zřetelnou vláknitou (jehlicovitou) strukturou; (c) dobře omezené krystaly pravděpodobného goethitu na kulovitých agregátech schwertmannitu s analýzou velikostí krystalů; (d) hladký kulovitý útvar o velikosti cca 500 nm ve středu jehlicovitého precipitátu schwertmannitu. Fota V. Křišťůfek.

Fig. 8. Structure of the schwertmannite precipitate in scanning electron microscopy. (a) assemblages of radial spherical aggregates; sizes of particular aggregates range from 0.5 to 3 μm ; (b) a close-up view of precipitate structure with characteristic fibrous (acicular) character; (c) euhedral crystals of probable goethite growing on schwertmannite aggregates with a crystal size analysis; (d) a smooth spherical aggregate, approximately 500 nm in size, is located in the center of an acicular schwertmannite precipitate. Photos by V. Křišťůfek.

Slabě uspořádaný (krystalický) schwertmannit ($\text{Fe}_8\text{O}_8(\text{OH})_6\text{SO}_4$) je metastabilní fáze, která se obvykle sráží za spoluúčasti bakteriální oxidace dvojmocného železa v kyselých důlních vodách (BIGHAM et al. 1990, 1996). Vlivem stárnutí se tato fáze transformuje na stabilnější goethit a jarosit (např. PEINE et al. 2000; GAGLIANO et al. 2004). Morfologicky tvoří charakteristické jehličkovité globulární agregáty (okolo 200–500 nm v průměru). Zpočátku se vysrážení schwertmannitu projevuje jako jemný zákal vypadávající z důlní vody a usazující se na dně štoly v podobě kalu s čeřinami na povrchu (obr. 2c). Postupně se jednotlivé sedimentující vrstvičky konsolidují a vzniká pevná křusta, která neustále shora přirůstá.

7.7. Posouzení sraženin pomocí kryo-SEM

Z obrázku 8d je zřejmá přítomnost velmi malého kulovitého útvaru ve hmotě precipitátu. Velikost útvaru je do 1 mikrometru. Částice jsou vždy v centru radiálně paprscitého agregátu a bylo zaznamenáno,

že se jich v jednom agregátu může vyskytovat i více. Lze spekulovat, že se jedná o minerál goethit – jádro, na kterém se v dalším procesu mineralizace (?) tvoří schwertmannit. Námi pořízené snímky kryo-SEM technikou jsou v tomto směru unikátní, dosud jsme podobné snímky v literatuře nenalezli. V nepublikované zprávě zpracované přímo v průběhu výzkumu (BOSÁK et al. 2010) jsme tyto útvary interpretovali jako doklad přítomnosti bakterií z řádu *Acidithiobacillales* (srovnej CORNELL a SCHWERTMANN 1996; DUQUESNE et al. 2003; FORTIN a LANGLEY 2005; SEDLÁČEK 2007; SCHWERTMANN a CORNELL 2008; EGAL et al. 2009; LIAO et al. 2009). V současné době je považujeme spíše za útvary anorganického původu.

7.8. Termochemický náhled na situaci štoly Arnošt

Výtok ze štoly Arnošt vykazuje systematicky vyšší teplotu vody, nežli by odpovídalo infiltrovaným vodám studované oblasti. Vzhledem ke geologické situaci lze očekávat, že k nárůstu teploty vody přispí-

vají, kromě hloubky jejího oběhu (viz výše), podstatnou měrou také chemické procesy probíhající v opuštěném dole. Hlavním chemickým procesem je podle poznatků uvedených v kap. 7.5 oxidace pyritu působením vzdušného kyslíku ve vodném prostředí, proces je popsán výše uvedenou rovnicí [2]. V této kapitole bude hodnocen vztah mezi rozsahem reakce [2] jakožto zdrojem tepla a termickou bilancí odtékající vody.

7.8.1.

Nejprve jsme se pokusili výpočtem odhadnout množství pyritu, vyjádřené v molech FeS_2 či kg FeS_2 za minutu, které svou oxidací dle rovnice [2] poskytne teplo nutné pro ohřev odtékající vody. Vstupními parametry výpočtu byla naměřená teplota odtékající vody $10,5^\circ\text{C}$, teplota vstupní vody bez reakce 7°C a změřený výtok ze štolý Arnošt $0,53 \text{ l.s}^{-1}$. Z CRC tabulek byl převzat numerický údaj měrné tepelné kapacity vody $c = 4180 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Reakční teplo reakce [2] bylo vypočteno kombinací známých reakčních entalpií níže uvedených procesů, převzatých z databáze geochemického modelovacího programu MINEQL+ v. 4.5:



Kombinací rovnic [7] – [9] získáváme pro proces rovnice [2] reakční entalpii $\Delta H = -875,088 \text{ kcal/mol}$ neboli $\Delta H = -3661 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Z důvodu pohodlnějších výpočtů je proces dále normalizován na jeden mol FeS_2



reakční entalpii $\Delta H = -1831 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Teplo potřebné pro ohřev 1 litru vody ze 7°C na $10,5^\circ\text{C}$ se určí ze vztahu $Q = c \cdot m \cdot \Delta T = 14630 \text{ J}$. Oxidací 1 molu FeS_2 se tedy získá teplo pro ohřev $(1831000 \text{ kJ/mol} / 1 \text{ mol}) / (14630 \text{ J.l}^{-1}) = 1251$ vody v požadovaných mezích. S uvažováním průtoku $0,53 \text{ l.s}^{-1} = 31,8 \text{ l.min}^{-1}$ se v ložisku oxiduje $31,8/1251$ molů FeS_2 za minutu, aby byla uvolněna energie nutná pro ohřev odtékající vody v uvažovaných mezích. Numericky to odpovídá $0,25 \text{ mol FeS}_2/\text{min}$ neboli přibližně $30 \text{ g FeS}_2/\text{min}$.

7.8.2.

Na termochemickou situaci ve štolě můžeme rovněž nahlížet z pohledu látkové bilance síranu. V odtékající vodě se nachází síran přibližně v koncentraci nejméně 1200 mg.l^{-1} , viz Tab. 3. Předpokládáme, že výrazná většina síranu odtékajícího ze štolý má původ v oxidaci pyritu podle rovnice [2]. Tento předpoklad je podpořen jednak výsledky izotopové části studie, jednak nízkým obsahem síranu v infiltrující vodě srážkového původu (nejméně o dva řády nižším). Ze známé koncentrace síranu v odtékající vodě a známé reakční entalpie procesu oxidace pyritu můžeme vypočítat teoretické zvýšení teploty vody, ke kterému dochází v důsledku průběhu oxidační reakce.

Vstupními parametry výpočtu jsou koncentrace síranu 1203 mg.l^{-1} , což odpovídá $12,53 \text{ mmol.l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$, a změřený průtok důlní vody $31,8 \text{ l.min}^{-1}$. Ze štolý tedy odtéká $0,398 \text{ mol.min}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$. Při vzniku uvedeného množství síranu dochází k oxidaci $0,199 \text{ mol.min}^{-1} \text{ FeS}_2$ a současně se oxidační reakcí uvolňuje teplo $0,199 \text{ mol.min}^{-1} \cdot 1831 \text{ kJ.mol}^{-1} = 364 \text{ kJ.min}^{-1}$. Zvýšení teploty odtékající vody ΔT je pak rovno

$$Q/(c.m) = 364000 / (4180 \cdot 31,8)^\circ\text{C} = 2,7^\circ\text{C}$$

(Q je uvolněné teplo za minutu při dané produkci a odtoku síranu, c tepelná kapacita vody a m je průtok vody v litrech, resp. kilogramech za minutu). Je-li teplota pozadí rovna 7°C , pak očekávaný nárůst teploty v důsledku oxidační reakce pyritu vede za daných podmínek ke zvýšení teploty na $9,7^\circ\text{C}$.

Vypočtený údaj se blíží pozorované teplotě $10,5^\circ\text{C}$. Odlišnost naměřené a vypočtené hodnoty lze vysvětlit buď hlubokým oběhem části vod (viz výše) nebo vlivem dalších oxidačních reakcí, například oxidací organické hmoty (výdřevy) v dole. Celkově se jedná o modelové výpočty, které nezohledňují mnoho dalších parametrů (tepelnou vodivost hornin, proudění vzduchu ve štolě, odpar vody, možné další výtoky mimo štolu Arnošt, cirkulaci vody v horninovém prostředí aj.), přesto však poskytují přijatelný vhled do situace.

8. Souhrn a závěry

Vody vytékající ve sledovaném období ze štolý dolu Arnošt v Českém Krumlově ve vydatnosti okolo $0,5 \text{ l.s}^{-1}$ jsou charakteristické velmi nízkými hodnotami pH a poměrně vysokými hodnotami celkové mineralizace roztoku. Hlavními kationty těchto důlních vod jsou vápník a železo, hlavním aniontem v důlních vodách je síran. Druhově jsou tyto důlní vody typickým představitelem tzv. kyselých důlních vod. Z vybraných rizikových prvků byly ve zvýšených koncentracích nalezeny prvky kobalt a uran.

Hlavní příčinou vzniku železitých sraženin na výtoku z dolu je postupná oxidace vysokých koncentrací dvojmocného iontu železa, které se uvnitř dolu uvolňuje v důsledku oxidace sulfidů. Jak se důlní vody dostávají směrem z horninového prostředí k ústí štolý, vlastnosti prostředí se mění na plně oxidační. Oxidace důlních vod v přístupném úseku štolý je tedy jednou z hlavních příčin precipitace sekundárních minerálů železa. Izotopová geochemie kyslíku a síry v síranu potvrdila oxidaci pyritu jako hlavní zdroj vysokých koncentrací síranu.

Voda vyvěrající z dolu má v důsledku exotermních reakcí (zejména oxidace pyritu) a oběhu do hlubokých pater dolu zvýšenou teplotu ($10,5^\circ\text{C}$), mírně vyšší, než je průměrná roční teplota oblasti. Analýzy obsahu tritia prokázaly, že velký podíl vod má zdržení v podzemí v řádu desítek let. S pomalým oběhem vod je v souladu i slabá reakce výtoků vod na srážkové události. Hlavní složkou pevných uloženin, srážejících se na omývaných plochách žlabu ve štolě, je velmi slabě krystalický Fe oxy-hydroxy-síran schwertmannit.

Studované vody jsou zajímavým případem kyselých důlních vod, které byly v částečné interakci s krystalickými vápenci, nebo kde docházelo k mísení dvou typů podzemních vod, kyselých důlních vod s vysokým obsahem síranů a neutrální podzemní vody přitékající krasovou pórozitou z těles krystalických vápenců. Důsledkem toho jsou vysoké koncentrace vápníku ve vodách. Důlní prostředí se od přirozeného horninového prostředí ovšem liší tím, že těžební operace zpřístupnily podrcenou horninu podzemním vodám v mnohem větším rozsahu, než by bylo možné v přirozeném horninovém prostředí. Kyselé důlní vody mohou být jedním z důležitých faktorů vzniku korozních krasových dutin v krystalických vápencích česko-krumlovské větve pestré skupiny moldanubika.

Literatura

- ARUNACHALAM J., EMONS H., KRASNODEBSKA B., MOHL C. (1995): Sequential extraction on homogenized forest soil samples. – *The Science of the Total Environment*, 181: 147–159.
- ASTA M. P., AYORA C., ROMÁN-ROSS G., CAMA J., ACERO J., GAULT A. G., CHARNOCK J. M., BARDELLI F. (2010): Natural attenuation of arsenic in the Tinto Santa Rosa acid stream (Iberian Pyritic Belt, SW Spain): The role of iron precipitates. – *Chemical Geology*, 271, 1–2: 1–12.
- BENEŠ V. (2004): *Geofyzikální průzkum. Závěrečná zpráva. Lokalita Český Krumlov – jáma Arnošt. Průzkum poddolovaného území.* – Nепublikovaná zpráva, G IMPULS Praha, s. r. o.: 1–7, 6 příl. Praha.
- BIGHAM J. M., SCHWERTMANN U., CARLSON L., MURAD E. (1990): A poorly crystallized oxyhydroxysulphate of iron formed by bacterial oxidation of Fe(II) in acid mine waters. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 54: 2743–2758.
- BIGHAM J. M., SCHWERTMANN U., TRAINA S. J., WINLAND R. L., WOLF M. (1996): Schwertmannite and the chemical modeling of iron in acid sulfate waters. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60, 12: 2111–2121.
- BOSÁK P. (1991): Phreatic cave system of the Bližná graphite deposit, South Bohemia, Czechoslovakia. – *Studia carsologica*, 5: 7–35. Brno.
- BOSÁK P., KOROŠ I. (1991): Mining versus karst hydrogeology: Václav graphite mine near Bližná, South Bohemia, Czechoslovakia. – *Proceedings. International Conference on Environmental Changes in Karst Areas – I.G.U. – U.I.S. – Italy 15–27 Sept. 1991.* Quaderni di Dipartimento della Geografia, Università di Padova, 13: 177–183. Padova.
- BOSÁK P., FILIPPI M., KRIŠTŮFEK V., NAVRÁTIL T., ROHOVEC J., ŽÁK K. (2010): *Studium důlních vod ve štolě dolu Arnošt, Rybářská ulice, Český Krumlov. Závěrečná zpráva.* – Nепublikovaná zpráva, Geologický ústav AV ČR, v. v. i.: 1–38. Praha.
- BRUTHANS J. (2006): *Využití přirozených stopovačů (^{18}O ; ^3H ; freony; SF_6) a dalších metod pro zhodnocení doby zdržení vod a charakteru proudění v krasových oblastech ČR.* – Doktorská disertační práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy: 1–207 str. + přílohy. Praha.
- BUZEK F., HANZLÍK J., HRUBÝ M., TRYZNA P. (1991): Evaluation of the runoff components on the slope of an open-cast mine by means of environmental isotopes O-18 and T. – *Journal of Hydrology*, 127, 1–4: 23–36.
- CÍCHA J. (2009): Krasová a pseudokrasová území Šumavy, Pošumaví a jihočeských pánví. – In: HROMAS J., ed., *Jeskyň. Chráněná území ČR XIV.* Agentura ochrany přírody a krajiny ČR a Ekocentrum: 242–249. Praha a Brno.
- CORNELL R. M., SCHWERTMANN U. (1996): *The iron oxides – structure, properties, reactions, occurrence and uses.* – VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 572 pp.
- DROZEN J. (1977): *Mineralogicko-petrologický posudek k úkolu Grafít – Rybářská ulice.* – Česká geologická služba – Geofond, CGS001609: 1–25. Praha.
- DUQUESNE K., LEBRUN S., CASIOT C., BRUNEEL O., PERSONNÉ J.-C., LABLANC M., ELBAZ-POULICHET F., MORIN G., BONNEFOY V. (2003): Immobilization of arsenite and ferric iron by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its relevance to acid mine drainage. – *Applied and Environmental Microbiology*, 69: 6165–6173.
- EGAL M., CASIOT C., MORIN G., PARMENTIER M., BRUNEEL O., LEBRUN S., ELBAZ-POULICHET F. (2009): Kinetic control on the formation of tooeleite, schwertmannite and jarosite by *Acidithiobacillus ferrooxidans* strains in an As(III)-rich acid mine water. – *Chemical Geology*, 265: 432–441.
- FAURE G. (1986): *Principles of Isotope Geology.* – 2nd Edition, John Wiley & Sons, 589 pp.
- FORTIN D., LANGLEY S. (2005): Formation and occurrence of biogenic iron-rich minerals. – *Earth-Science Reviews*, 72: 1–19.
- FRITZ P. (1983): The isotopic composition of sulfur compounds in the hydrosphere. – „SCOPE“ working paper, Puschino: 1–21.
- GAGLIANO W. B., BRILL M. R., BINGHAM J. M., JONES F. S., TRAINA S. J. (2004): Chemistry and mineralogy of ochreous sediments in a constructed mine drainage wetland. – *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68: 2119–2128.
- HAUR A., HLADÍKOVÁ J., ŠMEJKAL V. (1973): Procedure of direct conversion of sulphates into SO_2 for mass spectrometric analysis of sulphur. – *Isotopenpraxis*, 9: 329–331. Berlin.
- HLADÍKOVÁ J. (1988): *Základy geochemie stabilních izotopů lehkých prvků.* – Skriptum University Jana Evangelisty Purkyně v Brně, Fakulta přírodovědecká: 1–96. Brno.
- HLADÍKOVÁ J., KRÍBEK B., MACENAUER T. (1993): The isotopic composition of sulphur in sulphides at graphite deposits of the Bohemian Massif. – *Věstník Ústředního ústavu geologického*, 68(2): 65–71.
- HLADÍKOVÁ J., ŽÁK K., KRÍBEK B. (1997): The distribution of carbon, oxygen and sulphur isotopes in rocks and ore deposits of the Teplá-Barrandian Unit and the Moldanubian Zone. – *Sborník geologických věd, Geologie*, 47: 205–211.
- IAEA/WMO (2006): *Global Network of Isotopes in Precipitation.* The GNIP Database. Accessible at: <http://www.iaea.org/water>
- ICDD (2002): JCPDS PDF-2 database. Newton Square, PA, USA: ICDD.
- KADLEC J. (1986): Krasové dutiny v grafitovém dole v Bližné na Šumavě. – *Český kras*, XII: 111. Beroun.
- LIAO Y., ZHOU L., BAI S., LIANG J., WANG S. (2009): Occurrence of biogenic schwertmannite in sludge bioleaching environments and its averse effect on solubilization of sludge-borne metals. – *Applied Geochemistry*, 24: 1739–1746
- MACENAUER T. (1990): *Jižní část českokrumlovské pestré skupiny a výzkum izotopického složení sulfidické síry vybraných grafitových ložisek Českého masívu.* – Diplomová práce, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy: 1–97. Praha.
- MIZUTANI Y. (1971): An improvement in the carbon-reduction method for the oxygen isotopic analysis of sulfates. – *Geochemical Journal*, 5: 69–77.
- MITZUTANI Y., RAFTER, T. A. (1969a): Oxygen isotope composition of sulphates: 3. Oxygen isotope fractionation in the bisulphate ion-water system. – *New Zealand Journal of Science*, 12: 54–59.
- MITZUTANI Y., RAFTER, T. A. (1969b): Oxygen isotope composition of sulphates: 4. Bacteria fractionation of oxygen isotopes in the reduction of sulphates and in the oxidation of sulphur. – *New Zealand Journal of Science*, 12: 60–80.
- MYSLIL V., KUKAL Z., POŠMOURNÝ K., FRYDRYCH V. (2007): Geotermální energie Ekologická energie z hlubin Země – současné možnosti využívání. – *Planeta, odborný časopis pro životní prostředí*, XV(4): 1–32.
- PANOŠ V., PUČÁLKA R. (1990): Těžba grafitu a kras v Českokrumlovské vrchovině. – *Sborník Československé geografické společnosti*, 95: 1–12. Praha.

- PEINE A., TRITSCHLER A., KÜSEL K., PEIFFER S. (2000): Electron flow in an iron-rich acidic sediment – evidence for an acidity-driven iron cycle. – *Limnology and Oceanography*, 45: 1077–1087.
- RAFTER T. A. (1967): Oxygen isotopic composition of sulphates – 1. A method for the extraction of oxygen and its quantitative conversion to carbon dioxide for isotope radiation measurements. – *New Zealand Journal of Science*, 10: 493–510.
- SAKAI H., KROUSE H. R. (1971): Elimination of memory effects in $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ determination in sulphates. – *Earth and Planetary Science Letters*, 11: 369–373.
- SEDLÁČEK I. (2007): *Taxonomie prokaryot*. – Masarykova univerzita: 1–270. Brno.
- SCHWERTMANN U., CORNELL R. M. (2008): *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*. – 2nd ed., Wiley-VCH: 1–204. New York.
- SOBOTKA J., RADOVSKÝ J., ŠARBACH M. (1985): Poznatky z ražení v krasové oblasti na grafitovém dole Bližná. – *Rudy*, 33: 315–323.
- ŠMEJKAL V. (1979): Oxygen isotopic composition of sulphates from some mineral waters and mine waters in western Bohemia. – „*Isotope Hydrology 1978*“, IAEA-SM-228/4: 83–98. International Atomic Energy Agency. Vienna.
- ŠMEJKAL V., DUBÁNEK V. (1990): Izotopické rozlišení zdrojů síranové kontaminace podzemních a povrchových vod v blízkosti odkaliště energetického popílku. – *Vodní hospodářství*, 3/1990: 114–118.
- TICHÝ L. (1982a): Grafitové ložisko Rybářská ulice v Českém Krumlově. – *Geologický průzkum*, 24, 1, 277: 4–7. Praha.
- TICHÝ L. (1982b): Nové ložisko jihočeského vločkového grafitu na Městském vrchu u Českého Krumlova. – *Geologický průzkum*, XVI, 4, 280: 4–7. Praha.
- TOLASZ R. et al. (2007): *Atlas podnebí Česka*. – Český hydrometeorologický ústav a Univerzita Palackého: 1–256. Olomouc.
- VÁŇA T., BERANOVÁ J., SCHRÖTTER T., BUBNÍKOVÁ V. (2003): *Projekt geologických prací. Likvidace projevů mimořádné události na štole Rybářská ulice v Českém Krumlově*. – Nepublikovaná zpráva, Timex Zdice, s. r. o.: 1–14, 3 příl. Zdice.
- VÁŇA T., BERANOVÁ J., SCHRÖTTER T., BUBNÍKOVÁ V., PATEROVÁ B. (2004): *Závěrečná zpráva úkolu. Likvidace projevů mimořádné události na štole Rybářská ulice v Českém Krumlově*. – Nepublikovaná zpráva, Timex Zdice, s. r. o.: 1–20, 11 příl. Zdice.
- VÁŇA T., BUBNÍKOVÁ V., BERANOVÁ J., SCHRÖTTER T. (2006): *Projekt geologických prací. Opravy štoly Rybářská ulice v Českém Krumlově po výtoku důlních vod*. – Nepublikovaná zpráva, Timex Zdice, s. r. o.: 1–7. Zdice.
- YANAGISAWA F., SAKAI H. (1982): Thermal decomposition of barium sulfate-vanadium pentoxide-silica glass mixtures for preparation of SO_2 in sulfur isotope ratio measurement. – *Analytical Chemistry*, 55: 985–987.
- ŽÁK K., HLADÍKOVÁ J., BUZEK F., KADLECOVÁ R., LOŽEK V., CÍLEK V., KADLEC J., ŽIGOVÁ A., BRUTHANS J., ŠŤASTNÝ M. (2001): Holocenní vápence a krasový pramen ve Svatém Janu pod Skalou v Českém krasu. – *Czech Geological Survey Special Papers*, 13: 1–133. Praha.
- SINE NOMINE (2013): *Metodický pokyn MŽP Indikátory znečištění*. – Ministerstvo životního prostředí ČR: 1–15. Praha.