

Projekt:

Příprava mezinárodního doktorského programu Environmental Engineering

Věc:

Konzultace a pomoc se zpracováním podkladů pro předmět Environmentální informatika v novém studijním programu EE (odborná stránka a využitelnost pro praxi)

Zaměření:

Reálné postupy využívané v terénu při environmentálních průzkumech a monitorinzích v rámci vyvíjení a aplikací inovativních sanačních metod

Zpracovala: Mgr. Vendula Cencerová

Datum: prosinec 2018

Společnost: MEGA a.s.

Specializace společnosti:

MEGA a.s. je výhradně českou společností založenou na vlastním průběžně inovovaném a rozšiřovaném know-how s více než 25letou historií. Firma je dlouhodobě aktivní ve třech oblastech, ve kterých poskytuje kompletní dodávky kvalitních technologií a komplexní služby zákazníkům. Jedná se o membránové procesy (separace kapalin), povrchové úpravy materiálů a ekologické služby.

Divize ekologie a sanací se v současnosti orientuje zejména na propojení komerční a akademické sféry v oblasti pokročilých sanačních technologií. V segmentu „Výzkumné a vývojové projekty“ probíhá spolupráce v rámci Centra kompetence „NANOBIOWAT – Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod půd“. Projekt řeší pokročilé technologie odstraňování kontaminantů se zaměřením na rizikové organické látky, jako jsou endokrinní disruptory. Projekt „Pokročilé sanační technologie podporované elektrickým polem“ byl zahájen již v roce 2014 a v roce 2017 byl úspěšně dokončen včetně přijetí patentu. Pozornost byla zaměřena především na optimalizaci technologie elektrogeochemické reduktivní dehalogenace chlorovaných uhlovodíků, jakožto jednoho z nejrizikovějších kontaminantů v životním prostředí. V projektu „Čištění skládkových výluhů kombinovanou membránovou technologií s použitím biologických systémů předčištění“ byla provedena inventarizace všech skládek v ČR v návaznosti na jejich produkci skládkových výluhů a byly experimentálně ověřeny možné postupy eliminace rizikových látek ze skládkových výluhů. Projekt „Pokročilé real-time řízení a monitoring sanačních technologií“ je řešen ve spolupráci s Technickou univerzitou v Liberci a zabývá se inteligentním on-line řízením našich patentovaných sanačních technologií. Výsledky VaV projektů jsou postupně uváděny do praxe, především speciálními sanačními pracemi spočívajícími v in-situ chemických redukcích na velmi obtížně sanovatelných lokalitách. Jedná se především o implementaci patentů udělených v roce 2014 a 2017 (vlastník MEGA, TUL) a patentu uděleného v roce 2015 (vlastník UPOL) v rámci projektu DIFBAR (příjemce dotace MEGA) pokrývající využití kompozitů na bázi mikro a nanočástic ryzího železa.

Osnova konzultovaných činností:

- Základní monitoring na lokalitách
- Zpracování a vyhodnocení získaných dat

Výše uvedené práce jsou součástí komplexního procesu, který na každé nové lokalitě začíná detailní rešeršní částí, která zajistí povědomí o typu a způsobu znečištění lokality, následuje detailní monitoring oblasti a na základě jeho vyhodnocení je navržen postup dalších prací, jak průzkumných, tak sanačních a monitorovacích.

Úspěch správného vyhodnocení kontaminace lokality a nasazení vhodné sanační technologie závisí na detailním prvotním monitoringu. Společnost MEGA a.s. dlouhodobě studuje problematiku stratifikace kontaminantů v saturované zóně horninového prostředí, ke které, jak již bylo na mnoha lokalitách ověřeno, dochází i v případě dokonalé mísitelnosti jednotlivých látek s vodou. Jedná se například o areály starých průmyslových podniků, kde došlo ke kontaminaci horninového podloží úkapy kyselin nebo zásad používaných ve výrobě.

Pro vyhodnocení stavu podzemních vod na lokalitách využívá společnost MEGA a.s. pro naši firmu speciálně vyvinutý přístroj, pomocí kterého je do hydrogeologických objektů spouštěna multiparametrová sonda, která při průchodu zvodnělou vrstvou měří fyzikálně-chemické parametry vody (pH, Eh, konduktivitu a teplotu) a měřená data ukládá do paměti přístroje. Pracovník je na základě zpracování těchto dat přímo na lokalitě okamžitě schopen vyhodnotit, zda dochází ve vodním sloupci k vertikální stratifikaci vod, jestli se ve vodě zásadně mění fyzikálně-chemické parametry vody a z jakých úrovní vodního sloupce je vhodné odebrat vzorky vod i jejich množství. Následně může dle potřeby dojít k provedení odběrů vzorků v dynamickém stavu hladiny.

Tento postup je velmi důležitý pro určení správného typu kontaminace lokality (častokrát jde o několik různých typů). V první fázi monitoringu také ušetří značné množství financí, jelikož zabrání duplicitním odběrům vzorků, jejichž analýzy jsou finančně velmi nákladné.

Práce s multiparametrovou sondou a následné vyhodnocení získaných dat, je uvedeno v přílohách níže, které obsahují články publikované ve sbornících z odborných konferencí a technický list k monitoringu.

Literatura:

AMBROŽOVÁ, Vendula, HRABAL, Jaroslav. Gravitační stratifikace rozpuštěných látek ve zvodni. In: Podzemní voda a společnost, sborník příspěvků XV Hydrogeologického kongresu, 4-7.9.2017. Brno: PŘF MU, ČAH a ČAIG, 2017. str. 131-133. ISBN 978-80-903635-5-7.

HRABAL, Jaroslav, AMBROŽOVÁ, Vendula. Fyzikálně chemické vlastnosti silně mineralizovaných roztoků na lokalitě Ostramo. In: Podzemní voda a společnost, sborník příspěvků XV Hydrogeologického kongresu, 4-7.9.2017. Brno: PŘF MU, ČAH a ČAIG, 2017. str. 131-133. ISBN 978-80-903635-5-7.

Gravitační stratifikace rozpuštěných látek v přípovrchových zvodněných kolektorech a s tím související problematika průzkumu, monitoringu a případné sanace starých ekologických zátěží

Vendula Ambrožová¹, Jaroslav Hrabal¹

MEGA a.s., pracoviště Stráž pod Ralskem – vendula.ambrozova@mega.cz

MEGA a.s., pracoviště Stráž pod Ralskem – jaroslav.hrabal@mega.cz

Abstrakt

V příspěvku jsou diskutovány principy a projevy přirozené gravitační stratifikace rozpuštěných látek ve zvodni. Identifikace a charakterizace vertikální separace kontaminace ve zvodni vyžaduje nasazení vhodné metodiky průzkumu, vzorkování a také vhodného způsobu zpracování získaných dat. Na praktických příkladech z reálných lokalit jsou demonstrovány výsledky monitoringu, který zohledňuje vertikální stratifikaci rozpuštěných látek ve zvodni. Monitoring prostorové distribuce rozpuštěných látek ve zvodni je nutno považovat za velmi důležitý předpoklad pro ideální návrh optimálního řešení sanačního zásahu.

Klíčová slova: vertikální stratifikace, kontaminace, monitoring, interpretace dat

1. ÚVOD

Základním prvkem úspěšného nasazení téměř každé in-situ sanační metody je podrobná znalost geologie, hydrogeologie a petrografie zkoumané lokality. Absence těchto údajů může vést k závažným pochybením při projektování sanačního zásahu a tím i k reálnému riziku nedosažení cíle sanačních opatření. U každého hydrogeologického (dále HG) objektu se kterým bude pracováno je v první fázi monitoringu klíčové ověřit jeho aktuální funkčnost, případnou kolmataci, úroveň hladiny i dna a také přeměřit výšky odměrných bodů. Společně s prvotní technickou dokumentací k jednotlivým HG objektům je nezbytné tato data graficky zpracovat a používat je i při vyhodnocování monitoringu.

Samotný monitoring saturované zóny by měl obsáhnout celý vertikální profil zvodně. Po zkušenostech z různých lokalit se zdá být nejvhodnější metodou pro zajištění relevantních dat kontinuální zonální proměření fyzikálně-chemických parametrů zvodně. Vzájemnou korelací získaných dat mohou být určeny například odlišnosti ve vertikální stratifikaci vod, směr proudění podzemních vod, pohybu kontaminantů nebo úrovně přítoků kontaminace do vrtů. Na základě těchto výsledků mohou být cíleně naplánovány přesné úrovně odběrů vzorků, kompletní metodika vzorkování a způsob monitoringu. Tímto je možné předejít zkresleným výsledkům a z nich nevhodně odvozeným závěrům o hydrogeologických poměrech na lokalitě a o distribuci kontaminace v geologické struktuře.

2. KONTINUÁLNÍ IN-SITU MĚŘENÍ FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH VLASTNOSTÍ ZVODNĚ

Podstatou in-situ kontinuálního (semikontinuálního) měření je monitoring základních fyzikálně-chemických parametrů zvodně přímo ve vodním sloupci každého HG objektu. Pro tento účel je využívána speciální multiparametrová sonda a standardní terénní měřicí přístroj od firmy WTW. Sonda má ve svém těle zabudované tlakové čidlo pro určení přesné hloubky úrovně měření a obsahuje tři konektory, do kterých je možno připojit námi požadované měřicí elektrody. Během prostupu vodním sloupcem zobrazuje na displeji měřicího přístroje aktuálně měřené hodnoty fyzikálně-chemických vlastností zvodně, které je možno ukládat do paměti přístroje.

Měření s multiparametrovou sondou vyžaduje precizní řízenou manipulaci, která umožní spouštět sondu neustále kontinuální rychlostí i ve velmi hlubokých vrtech. K tomuto účelu byl speciálně pro potřeby MEGA a.s. zkonstruován firmou PluNoTech s.r.o. multifunkční přístroj Sink Control, který umožňuje nastavení různých rychlostí spouštění sondy, bezpečné usazení na variabilní rozměry zhlaví vrtů a bezpečné zpětné vyzdvihování sondy z hlubokých HG objektů. Bez tohoto přístroje není možné udržet kontinuální rychlost spouštění a dochází ke zkreslení naměřených hodnot u jednotlivých parametrů. Multiparametrovou sondu a přístroj pro spouštění sondy do vrtu dokumentují obrázky uvedené níže.

Obr. 1: WTW multimetr s multiparametrovou sondou; řízené spouštění sondy do vrtu pomocí přístroje Sink Control (MEGA a.s. 2017)



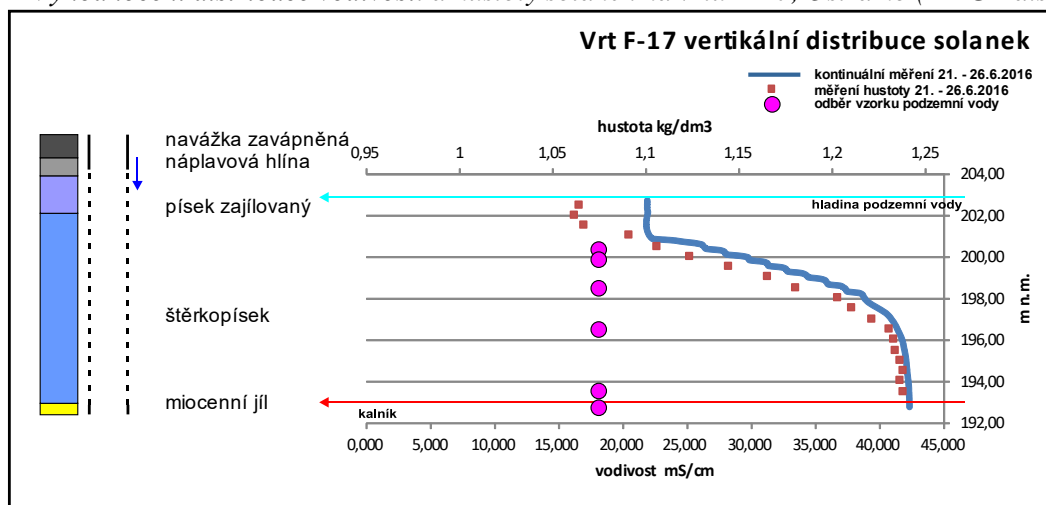
3. GRAVITAČNÍ SEPARACE POLUTANTŮ VE ZVODNI, PRINCIPY A DŮSLEDKY

Principem gravitační separace látek je rozdíl v hustotě vody a v ní přimísených látek a to i látek ve vodě rozpuštěných. Gravitační separace se netýká jen omezeně mísitelných kapalin s vodou (DNLAP a LNLP), ale i dalších případných polutantů (sírany, fosforečnany, apod.) rozpuštěných ve vodě. Vyšší hustota iontů rozpuštěných ve vodě vede k jejich prostupu směrem k bázi kolektoru, kde se za jistých podmínek mohou akumulovat. Proti tomuto procesu působí řada dalších faktorů jako například proudění podzemní vody a především longitudální, transverzální a vertikální disperzivita horninového prostředí. Koeficient hydrodynamické disperze je pro proces gravitační separace v průlinově propustných horninách rozhodující, jelikož propustnost ve vertikálním směru je obvykle nejnižší. V puklinových kolektorech může být naopak vertikální směr prostupu těžších iontů a molekul prioritní.

Důsledkem gravitační separace je kumulace silně mineralizovaných vod na bázi kolektoru. Tento jev je možno ve specifických případech zachytit například na některých lokalitách silně kontaminovaných anorganickým znečištěním. Indicie gravitační separace je však možno pozorovat i v kontaminaci nezasažených zvodních s mocnějším vodním sloupcem, kde bývá obvykle pozorován i vliv infiltrace srážkových vod v povrchové vrstvě kolektoru.

Velmi dobrým příkladem gravitační separace polutantů je výskyt solanek na lokalitě OSTRAMO. Příkladem vyhodnocení formou kontinuálního měření fyzikálně-chemických parametrů podzemních vod může být jeden z vrtů v centrální části odkaliště (geologický profil, schéma výstroje i výsledky kontinuálního měření jsou uvedeny na dalším obrázku).

Obr. 2: Vyhodnocení distribuce vodivosti a hustoty solanek na vrtu F-17, Ostramo (MEGA a.s. 2016)

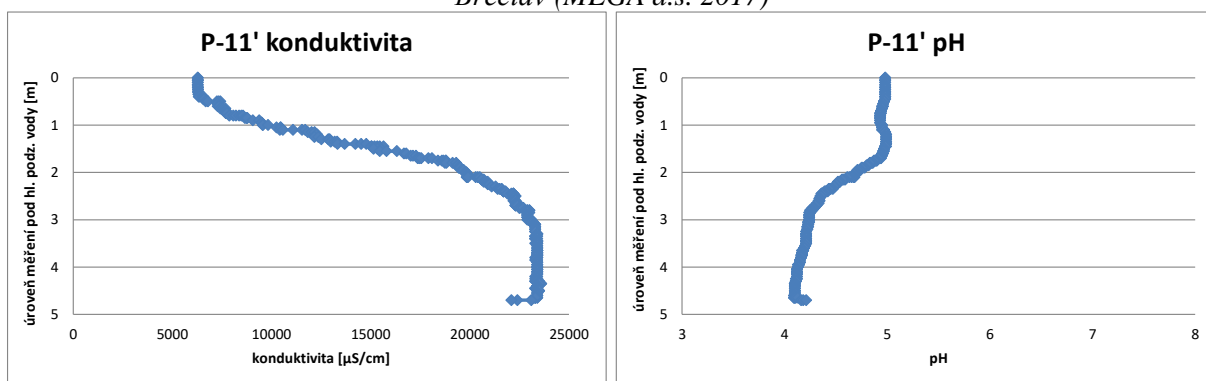


Z vývoje hloubkových změn vodivosti a hustoty lze odvodit vznik silně koncentrovaných roztoků lokalizovaných do předkvartérní deprese, relativně demineralizované zóny ve svrchní části zvodně

a přechodové zóny. Podrobnější interpretace je uvedena v příspěvku Hrabal J., Ambrožová V.: Fyzikálně-chemické vlastnosti silně mineralizovaných roztoků na lokalitě OSTRAMO v rámci tohoto sborníku. Na tomto místě je prezentován jako typický příklad procesu gravitační separace rozpuštěných látek v případě průniku kontaminace do propustného prostředí s antropogenně zamezeným prouděním podzemní vody. Dosažená koncentrace rozpuštěných látek je limitována součinem rozpustnosti přítomných iontů (síranů železa).

Podobným příkladem je i gravitační separace silně mineralizovaných roztoků na lokalitě FOSFA Břeclav. Majoritní kontaminace je tvořena fosfáty doprovázených sírany a sodíkem. V prostoru odkaliště, kde je vyloučeno proudění podzemních vod instalací podzemní těsnicí stěny, dochází k postupnému zaklesnutí kontaminace na bázi kolektoru (Obr. 3). Rozdíl konduktivity na povrchu zvodně a na její bázi je extrémní, téměř pětinasobný a nelze jej interpretovat pouhým ředěním infiltrovanými srážkovými vodami. Nárůst konduktivity je velmi dobře korelovatelný s poklesem pH, což odpovídá nárůstu koncentrace fosfátových iontů a jejich disociací. Pokles pH o řád souvisí s částečnou disociací H_2PO_4^- na HPO_4^{2-} a uvolněním protonů do roztoku. Je možno upozornit i na změnu konduktivity a pH na bázi kolektoru (podloží je tvořeno terciárními jíly s obsahem karbonátů a má určitou neutralizační kapacitu). Výsledný tvar křivky konduktivity je velmi podobný lokalitě OSTRAMO. Geneze nárůstu koncentrace rozpuštěných látek je tedy identická. Dochází k postupnému zaklesávání iontů těžších jak voda k bázi kolektoru a maximální koncentrace jsou řízeny součinem rozpustnosti rozpuštěných látek. Proces není narušován prouděním podzemních vod.

Obr. 3: Vyhodnocení distribuce vodivosti a pH ve vrtu uvnitř podzemní těsnicí stěny na lokalitě Fosfa Břeclav (MEGA a.s. 2017)

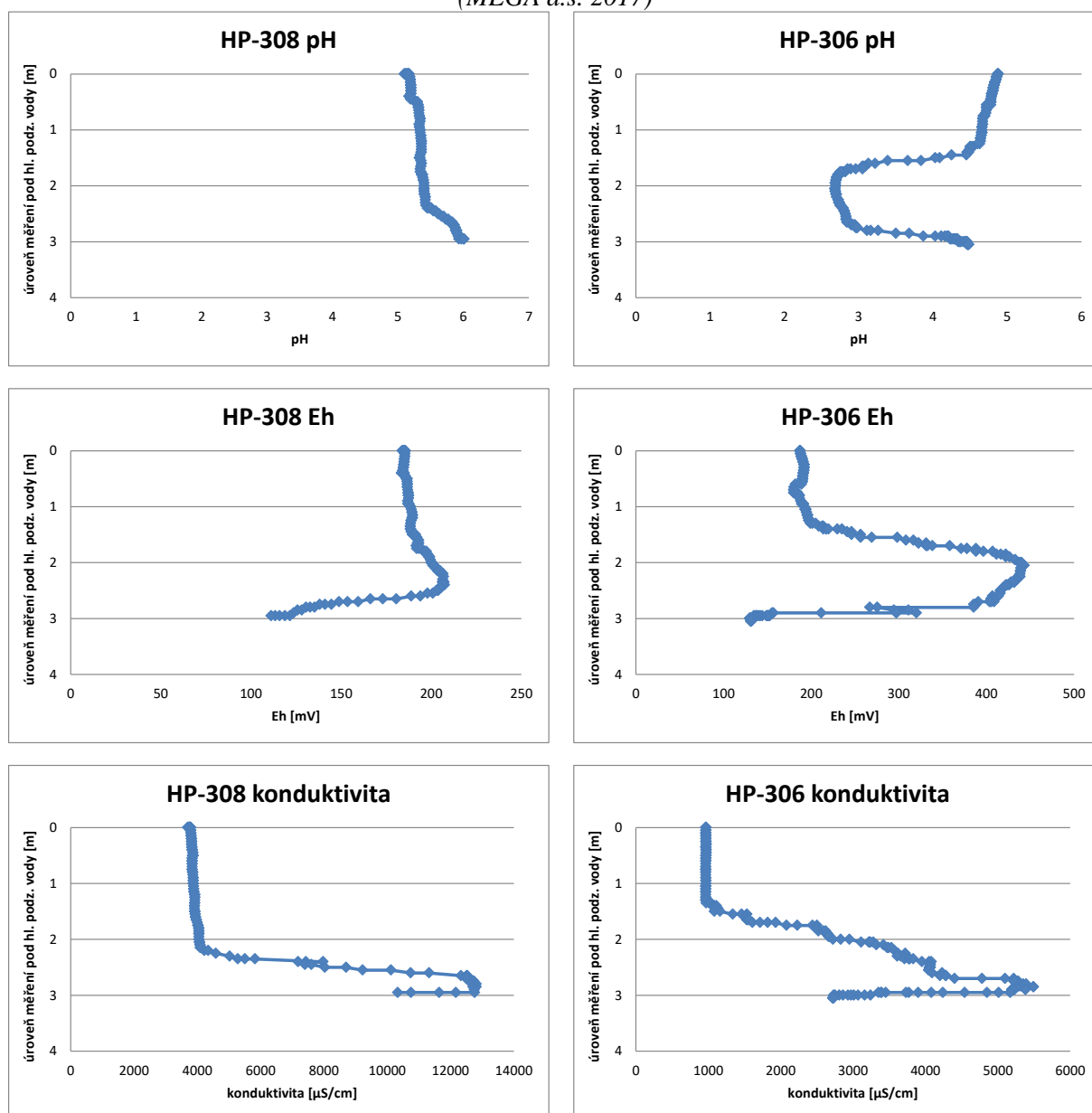


Na dalším obrázku je vyhodnocena stratifikace podzemních vod v ohnisku kontaminace v místě bývalé výroby kyseliny fosforečné a jejich komerčně využívaných solí. V této oblasti není proudění podzemních vod ovlivněno. I přes relativně malou mocnost zvodně byla zachycena velmi výrazná stratifikace podzemních vod na obou vrtech s velmi podobným profilem Eh a konduktivity. Obsahy fosforečnanů se kumulují nad bází kolektoru, přičemž poslední 0,5 m kolektoru je charakteristické poklesem konduktivity i redoxpotenciálu. Pravděpodobnou příčinou je reakce podzemních vod s extrémním obsahem fosforečnanů (nad 2 g/l) s podložními jíly s obsahem karbonátů. Uvolněný Ca vstupuje do reakce s fosforečnanem a sírany za vzniku nerozpustných solí vytvářejících na lokalitě polohy chemogenních slepenců. Sekundárním efektem je i snížení propustnosti těchto poloh a omezení proudění vysoce mineralizovaných roztoků. To je doprovázeno snížením mineralizace i poklesem redoxpotenciálu.

Oba sledované vrty se odlišují vývojem pH v profilu zvodně. Zatímco vrt HP 308 je charakteristický vyrovnaným vývojem pH v profilu a to i při velmi vysoké mineralizaci. Fosfátový iont se vyskytuje v převažující formě H_2PO_4^- . U vrtu HP 306 byl pozorován pozoruhodný vývoj pH s rozdílem více jak 2 řádů. Obsah volných protonů byl indikován na základě velmi vysoké $\text{ZNK}_{4,5}$. Na tomto místě je třeba upozornit na specifické geochemické chování fosfátů, respektive aspekty jejich disociace. Pokud obecně na lokalitě se vyskytující aniont H_2PO_4^- vstoupí do reakce s bází (Ca^{2+} , Fe^{3+}), dojde vedle vytvoření sraženiny i k uvolnění protonů a silnému okyselení roztoku. Při podrobnějším porovnání výsledků kontinuálního měření na vrtu HP 308 lze upozornit na skutečnost, že kulminace hodnot konduktivity leží mimo oblast minimálních hodnot pH. To je možné interpretovat přítokem podzemních vod s obsahy bází v hloubce 2 až 3 m pod hladinou podzemní vody. V daném případě dochází v profilu zvodně i ke

geochemickým reakcím, které mohou významně měnit chemizmus podzemních vod v profilu vrtu. Vliv na konduktivitu lze očekávat i v závislosti na proudění podzemních vod a přítoku prostých nebo kontaminovaných vod v různých hloubkových úrovních. Vysoce mineralizované roztoky na bázi kolektoru se již mohou chovat jako samostatná kapalina a šířit se, v jistých případech, nezávisle na generelním směru proudění podzemních vod. Jejich vyšší hustota předurčuje preferenční šíření kontaminantu podle sklonu báze kolektoru a mohou k němu být využívány i sníženiny předkvartérního terénu (ronové rýhy, přehloubená koryta apod.).

Obr. 4: Vyhodnocení měřených parametrů ve vrtech v centru kontaminace na lokalitě Fosfa Břeclav (MEGA a.s. 2017)



Na výše uvedeném případě lze velmi dobře demonstrovat přínos kontinuálního měření parametrů zvodně pro návrh způsobu monitoringu podzemních vod. Je zcela zřejmé, že dynamické odběry prováděné podle běžných standardů, byť v poměrně málo mocném kolektoru, nemohou přinést interpretovatelné výsledky. Výsledky chemických analýz jsou ovlivněny spíše způsobem odběru (přesná hloubka zaklesnutí čerpadla, doba a intenzita čerpání), nikoliv skutečnými změnami chemizmu podzemních vod. Pokud jsou na lokalitě kontinuálním měřením identifikovány vertikálně separované roztoky, je bezpodmínečně nutno provést hloubkově přesně stratifikované odběry, nejlépe staticky

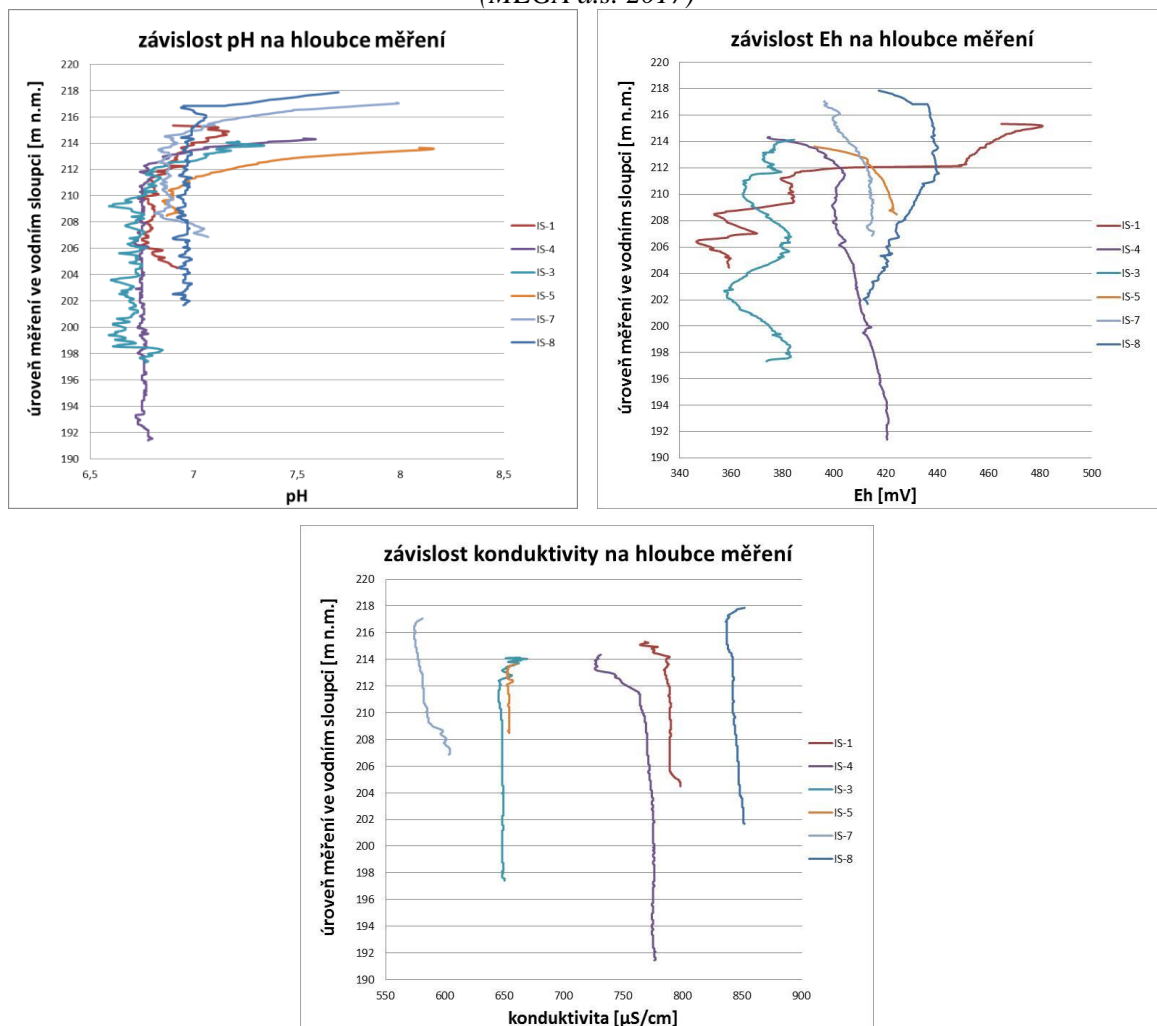
kvalitní zonální odběrnou nádobou, bez promísení profilu zvodně. Jen takto provedený monitoring může podat objektivní informaci o kontaminované struktuře.

Příkladem vertikálního vývoje fyzikálně-chemických parametrů podzemních vod v prostředí minimálně ovlivněném antropogenní činností jsou výsledky měření v oblasti holešovské plošiny (Obr. 5). Kolektor zde dosahuje mocnosti až 60 m, přičemž monitorovacími vrty je zpřístupněno necelých 30 m vodního sloupce. V případě měření pH je jednoznačný vliv infiltrujících srážkových vod přes horizont sprašových hlín s výskytem cicvárů a alkalizace svrchní části zvodně o mocnosti přibližně 2 m. V hlubším horizontu se již pH nemění.

V případě Eh lze konstatovat nevýrazný vertikální profil u většiny vrtů. Výjimkou je vrt IS-1, který byl ovlivněn sanačním zásahem v jeho blízkém okolí. Probíhala zde sanace CIE metodou ventingu a airspargingu. Projevy oxidace svrchní části zvodně jsou dobře patrné ještě 5 let po ukončení aktivní sanace.

Měření konduktivity prokázalo také nevýrazný vertikální profil s mírným nárůstem mineralizace s hloubkou. Rozložení hodnot však dobře indikuje umístění vrtu ve struktuře. Mineralizace podzemních vod narůstá od infiltračního čela (IS-7) směrem do centra struktury (IS-8). Podzemní voda v dané struktuře proudí velmi rychle (struktura je intenzivně vodohospodářsky využívána) a není tak dostatek času pro vertikální stratifikaci mineralizace. Vrtů však není zpřístupněn celý profil kolektoru a nelze tak získat informaci o hlubších partiích mimo dosah vodárenské exploatace, kde by projevy vertikální stratifikace mineralizace pravděpodobně indikovány mohly být.

Obr. 5: Vyhodnocení měřených parametrů v neovlivněných vrtech, lokalita: holešovská plošina (MEGA a.s. 2017)



ZÁVĚR

Problematika vertikální stratifikace podzemních vod je všeobecně velmi podceňovaným aspektem při průzkumech kontaminovaných lokalit i při provádění nápravných opatření. Požadavek dynamických odběrů vzorků může být v případech sledování polutantů těžších jak voda kontraproduktivní a nemusí vést k relevantním výsledkům. Pro sledování mocnějších zvodní je jednoznačně nutno volit metodiku prostorově orientovaných odběrů, jejímž nezbytným předpokladem je kontinuální měření fyzikálně-chemických parametrů podzemních vod.

Výzkum a vývoj inovativních sanačních technologií s sebou přináší mnoho možností pro rychlejší, efektivnější, k životnímu prostředí šetrnější a v konečném důsledku levnější metody sanací i v oblastech, ve kterých to dříve nebylo možné. Se specializovanými in-situ sanačními metodami přicházejí vyšší nároky na znalost horninového prostředí, fyzikálně-chemických vlastností zvodněných kolektorů a hlavně na monitoring reálného stavu kontaminantů přímo v horninovém prostředí. Bez komplexních informací o lokalitě nemohou být získaná data relevantně vyhodnocena a v budoucnu porovnávána s daty z jiných lokalit. Se zvyšujícími se nároky na množství získaných informací před samotným zahájením sanace se zvyšují i požadavky na technické vybavení pro monitoring na lokalitě i na následné zpracování získaných dat. Proto je nevyhnutelné neustále prohlubovat naše znalosti o studovaných lokalitách a hledat co nejjednodušší řešení pro stále nové a nové komplikované otázky, které s sebou přináší každý výzkum nových technologií, stejně jako práce na dosud neprobádaných lokalitách.

LITERATURA

HRABAL, J., AMBROŽOVÁ, V., KOVÁŘ, M., KOVÁŘOVÁ, K. *Zajištění technických podkladů nezbytných pro vypracování projektu obnovení těsnicí funkce podzemní těsnicí stěny na lokalitě Laguny Ostramo a projektu sanace saturované zóny*. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem. 2016.

Použité podklady

AMBROŽOVÁ, V., HRABAL, J. *Vyhodnocení monitoringu na lokalitě Fosfa*. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem. 2017.

AMBROŽOVÁ, V., HRABAL, J. *Vyhodnocení monitoringu na monitorovacích vrtech v oblasti LOANA-MOPAS Holešov*. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem. 2017.

Poděkování

Tato práce je realizována za podpory prostředků Technologické agentury České republiky, v rámci projektu TE01020218 „Ekologicky šetrné nanotechnologie a biotechnologie pro čištění vod a půd“.

Fyzikálně chemické vlastnosti silně mineralizovaných roztoků na lokalitě Ostramo

Jaroslav Hrabal¹, Vendula Ambrožová²

¹ MEGA a.s., pracoviště Stráž pod Ralskem – jaroslav.hrabal@mega.cz

² MEGA a.s., pracoviště Stráž pod Ralskem – vendula.ambrozova@mega.cz

Abstrakt

V článku jsou prezentovány výsledky průzkumných a laboratorních prací zaměřených na detailní popis tzv. solankové kontaminace na lokalitě Ostramo. Diskutovány jsou základní fyzikální a chemické vlastnosti solanek a pozornost je věnována i geochemickým aspektům při jejich neutralizaci. Stručně jsou popsány i principy distribuce solanek v kontaminované struktuře.

Klíčová slova: solanky, hustota, konduktivita, geochemie, Ostramo

1 ÚVOD

Jako solanky jsou na lokalitě Ostramo označovány silně mineralizované síranové vody $\text{Al}^{3+} - \text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ asociace se silně kyselou reakcí a redukčním charakterem. Takto pojmenovány byly v rámci doprůzkumu pro aktualizovanou analýzu rizika (Matela, Píšala, Žalčík, 2012) na základě vyhodnocení tehdy dostupných informací. Definovány byly jako roztok charakterizovaný souběžnými koncentracemi $\text{SO}_4^{2-} > 20\,000$ mg/l, $\text{Fe} > 3000$ mg/l, $\text{Al} > 2000$ mg/l, $\text{NH}_4^+ > 30$ mg/l, $\text{Cr}_{\text{celk}} > 3,0$ mg/l, $\text{Be} > 0,10$ mg/l a hodnotami $\text{pH} < 4$ a elektrické konduktivity $> 20\,000$ $\mu\text{S}/\text{cm}$. Označovat kontaminované podzemní vody na lokalitě Ostramo jako solanky není zcela přesné, především z důvodu jejich chemického složení. V předkládaném článku je tato nomenklatura přejata, jelikož termín je již místně zažitý. Lze namítnout i poněkud zavádějící souvislost mezi elektrickou konduktivitou a mineralizací nebo souvislost mezi obsahem síranů a pH. Korelace mezi jednotlivými složkami závisí především na geochemických interakcích při kontaktu kyselých vod s minerální matricí a s odpady (rozpuštění Al, Fe a dalších kovů) za vzniku extrémně koncentrovaných zasolených roztoků vyskytujících se v centrální části lagun a naopak jejich ředění podzemní vodou při jejich postupu po bázi kvartérního kolektoru a také srážení částí rozpuštěné mineralizace ve formě minerální fáze.

Vyhodnocování kontaminace v případě gravitačně stratifikovaných podzemních vod je problematické především z důvodu kvality a objektivity vstupních dat. Metodika dynamických odběrů, obvykle doporučovaná až vyžadovaná pro odběr reprezentativních vzorků podzemních vod, je v těchto případech naprosto nevhodná a může vést ke zcela zkresleným výsledkům závislých na hloubce zapuštění čerpadla, délce čerpání, kolísání hladiny podzemní vody i na změnách mocnosti solankové vrstvy. Návazné interpretace výsledků pak mohou být naprosto chybné. Vysoce mineralizované solanky se v horninovém prostředí chovají jako, na nadložní vrstvě podzemní vody, do určité míry nezávislá kapalina. Směr jejich pohybu nemusí být shodný se směrem proudění podzemní vody a je určován reliéfem předkvartérního podloží. U napjaté hladiny podzemních vod je možno uvažovat i s tlakovým ovlivněním vrstvy solanek, a jejich pohyb tak může být moderován i tvarem stropního izolátoru.

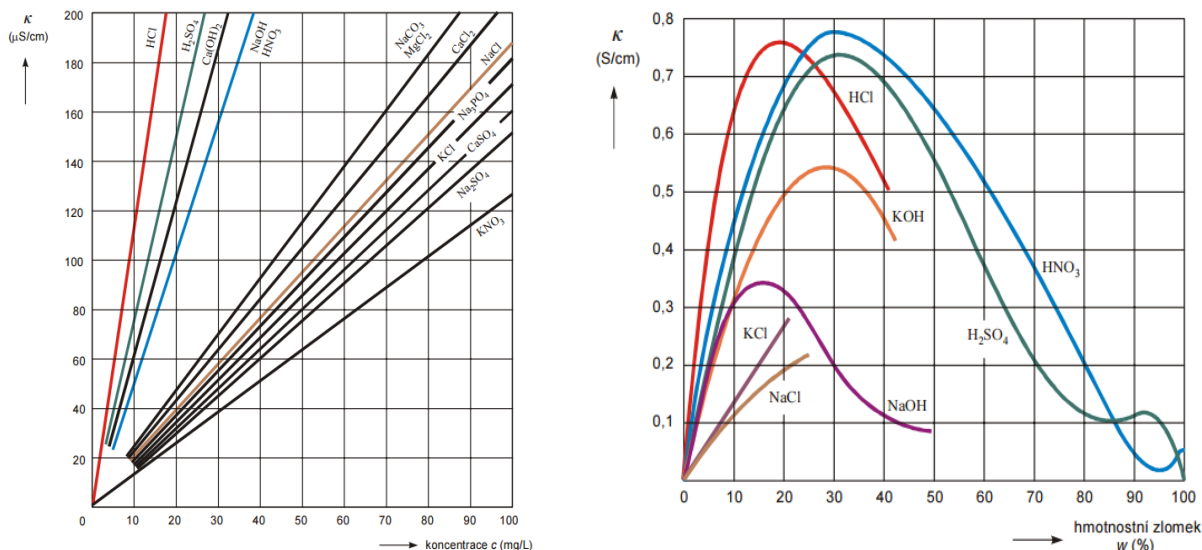
2 FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI SOLANEK

2.1 Konduktivita (měrná vodivost)

Stanovení konduktivity umožňuje orientační odhad koncentrace iontově rozpuštěných látek a celkové mineralizace ve vodách. Konduktivita závisí na koncentraci iontů, jejich náboji, pohyblivosti a na teplotě roztoku. Zatímco u kovových vodičů přenášejí elektrický náboj elektrony, u elektrolytů je přenos zprostředkovan disociovanými ionty rozpuštěné látky a konduktivita roztoku je závislá na stupni jejich disociace. V oblasti nízkých koncentrací se měrná vodivost roztoku zvětšuje téměř lineárně s koncentrací (obr. č. 1a), při vyšších hodnotách hmotnostního zlomku již nárůst lineární není. U některých kyselin a zásad dosahuje měrná vodivost maximální hodnoty při určité koncentraci a se stoupající hodnotou hmotnostního zlomku opět klesá (obr. č. 1b). Měrná vodivost roztoků se zvyšuje se stoupající teplotou o 1,5 % až 7 % na 1 °C. Vzrůst konduktivity elektrolytů s teplotou

souvisí se skutečností, že s rostoucí teplotou se snižuje viskozita a roste pohyblivost iontů. U slabých elektrolytů se s teplotou zvyšuje i množství disociovaných molekul.

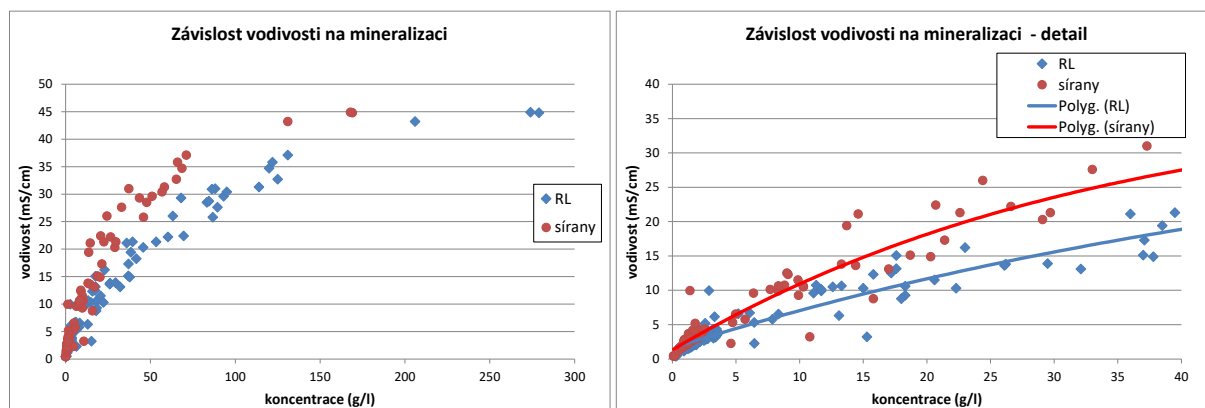
Obr. 1: a) graf závislosti konduktivity na koncentraci u zředěných roztoků, (Macháč J., 2007)
b) graf závislosti konduktivity na koncentraci u koncentrovaných roztoků (Macháč J., 2007)



Při reálném měření je konduktivita závislá, mimo výše uvedené, i na citlivosti měřicí cely. V koncentrovaných roztocích už konduktivita není přímo úměrná mineralizaci a odchylky se zvětšují s nárůstem mineralizace vzorku. Pokud kolísá poměr hlavních složek kontaminantu, nemůžeme vyvozovat závěry z porovnání měrných vodivostí roztoků, bez znalosti přesného chemického složení každého roztoku, ve kterém byla konduktivita měřena.

Tyto teoretické předpoklady byly prokázány i na předemtné lokalitě (viz následující obrázek). Vedle vlivu disociace a spektra iontů je nutno zohlednit i metodiku stanovování rozpuštěných látek (RL). U vysoce mineralizovaných roztoků s převahou síranů je stanovení mineralizace metodou odparu (dle klasické analytické metody) zatíženo chybou způsobenou krystalizací síranů, popřípadě kamenců s vysokým obsahem krystalické vody. Výsledně stanovená mineralizace je tak vyšší než odpovídá obsahu rozpuštěných anorganických solí (RAS).

Obr. 2: Závislost měrné vodivosti na mineralizaci u reálně odebraných vzorků na lokalitě Ostramo

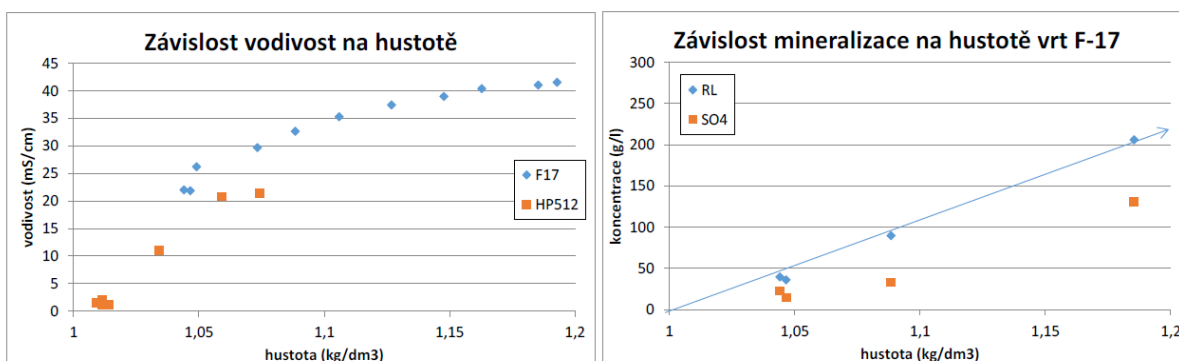


2.2 Hustota

Jednou z důležitých vlastností solanek je jejich vyšší hustota způsobená rozpuštěnou mineralizací. Hustota je určována rozpustností jednotlivých solí a jejich relativní atomovou hmotností. Dosud provedené práce na lokalitě vycházely z odběrů vzorků a měření hustoty kapaliny na povrchu nebo pomocí matematického modelování. Měření na povrchu vede k odplynění solanky a k určitému

ovlivnění výsledku měření. Použití speciálně upravených odběrných nádob je zdlouhavé a nepraktické. Pro stanovení hustoty solanek ve vrtech bylo proto využito metody přímého měření tíhové síly v profilu vrtu. Těleso o vhodné hustotě (mírně vyšší než solanka) bylo spouštěno do hydrogeologického objektu, přičemž byla měřena tíhová síla. Na základě odvozené hydrostatické vztlakové síly tělesa a změřené tíhové síly pak byla vypočtena hustota kapaliny v určené hloubce. Měření probíhalo v kroku 0,5 m a pro měření byly použity upravené digitální váhy. V grafickém vyhodnocení na obr. č. 3 je měření hustoty srovnáno s měřením měrné vodivosti. Hustota je parametr, který velmi dobře indikuje přítomnost rozpuštěné mineralizace. Na vrtu F-17 (centrální část lagun), dosahují solanky nejvyšší mineralizace, na vrtu HP-512 (odtokový profil) dochází ke gravitační separaci solanek v kalníku. Závislost hustoty na rozpuštěných látkách (na lokalitě Ostramo) je téměř lineární, naopak závislost hustoty na vodivosti není lineární z důvodu výrazně nelineární závislosti vodivosti na mineralizaci.

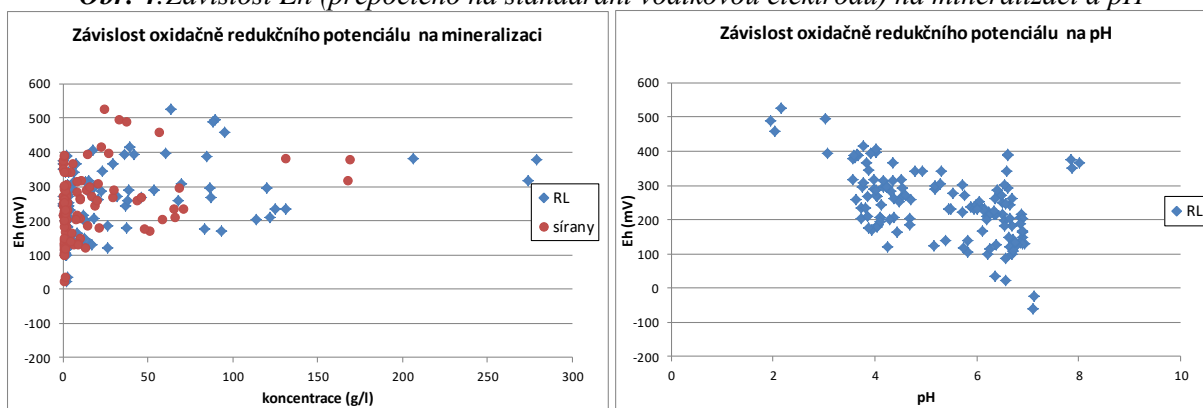
Obr. 3: Vyhodnocení závislosti hustoty na vodivosti a mineralizaci



2.3 Oxidačně redukční potenciál (Eh)

Hodnoty oxidačně redukčního potenciálu definují oxidační nebo redukční podmínky ve zvodni. Rozpuštěné látky svým oxidačním stavem určují hodnotu Eh. Je tedy zřejmé, že Eh není příliš závislé na celkové mineralizaci, ale především na složkách rozpuštěných v podzemní vodě. Na obrázku je demonstrována absence závislosti Eh na obsahu rozpuštěných látek a síranů. Tyto hodnoty jsou závislé spíše na obsahu Fe, Al a amonných iontů. I z tohoto důvodu lze vysledovat závislost mezi Eh a pH. Podle provedených měření je možno konstatovat, že naprostá většina záměrů podzemních vod vykazují redukční, až silně redukční prostředí.

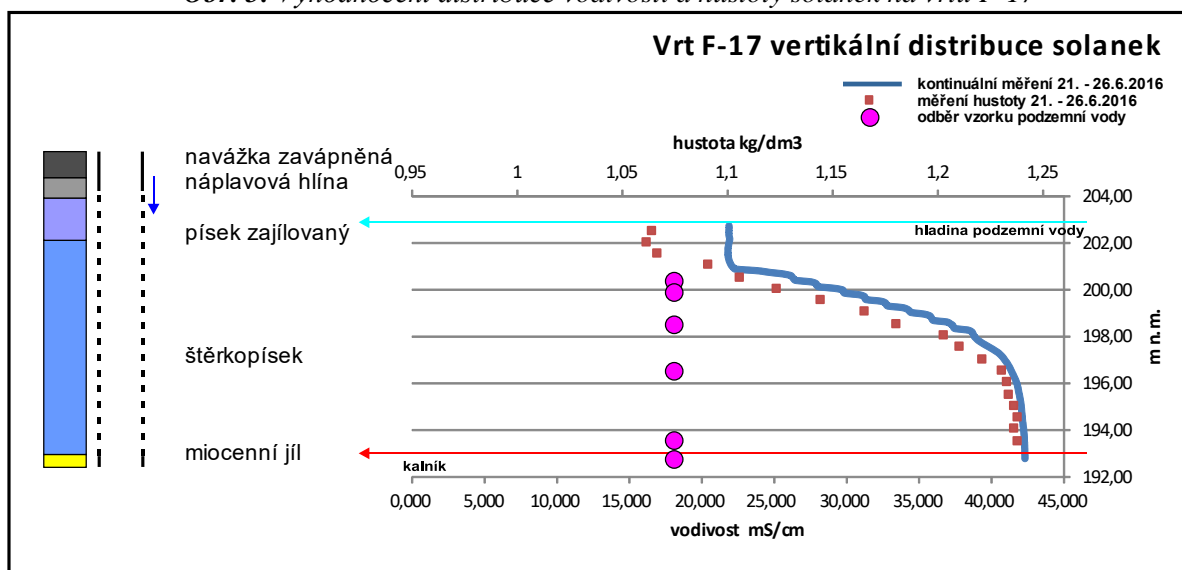
Obr. 4: Závislost Eh (přepočteno na standardní vodíkovou elektrodu) na mineralizaci a pH



3 CHEMICKÉ VLASTNOSTI SOLANEK

Solanková vrstva je výrazně vertikálně stratifikována. Stratifikace je primárně generována gravitací, geochemickými reakcemi s horninovým prostředím a v neposlední řadě sanačními zásahy (vápnění, čerpání). Tyto efekty lze nejlépe demonstrovat na vrtu F-17 umístěném ve výrazné depresi předkvartérního podloží uvnitř lagun (geologický profil, výstrojní schéma i výsledky kontinuálního měření jsou uvedeny na dalším obrázku).

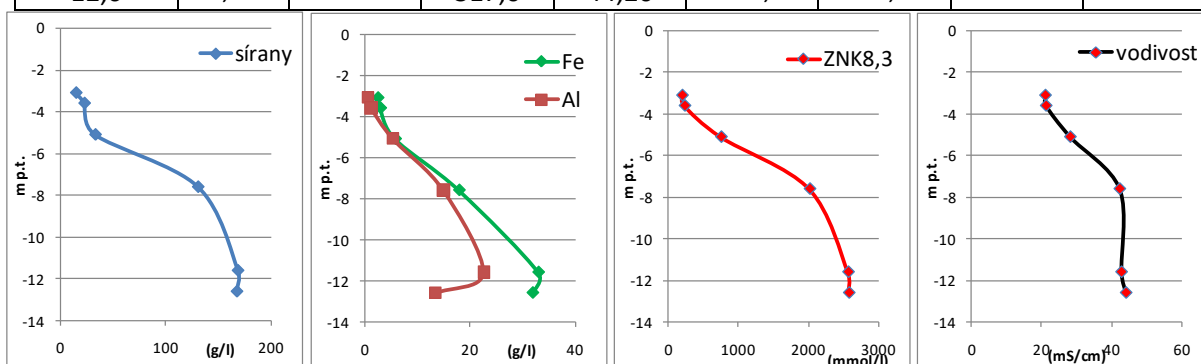
Obr. 5: Vyhodnocení distribuce vodivosti a hustoty solanek na vrtu F-17



Vrt má perforovanou výstroj v celém profilu zvodně, volnou hladinu a nadloží hlavního kvartérního kolektoru je vyvinuto ve formě jílovitopísčitéch poměrně dobře propustných sedimentů. Vrstva písčitých náplavových hlín má malou mocnost (pouze 80 cm), která je pravděpodobně snížena antropogenním zásahem. Zásadní skutečností ovlivňující stav kontaminace podzemních vod je poloha zavápněné směsi odpadů z rafinace ropy a původních náplavových hlín. Na obrázku jsou kromě vyhodnocení vývoje vodivosti a hustoty uvedeny i hloubkové úrovně odběru vzorků podzemních vod. Výsledky analýz z těchto odběrů jsou pak prezentovány v následující tabulce.

Vertikální charakteristika chemizmu solanky ve vrtu F-17

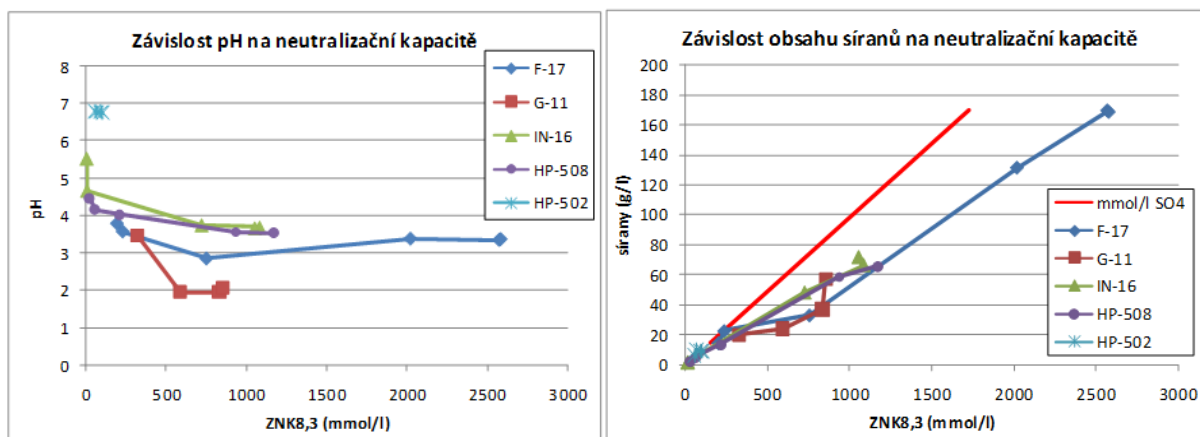
Odběr (m od O.B.)	pH	ZNK _{8,3} mmol/l	Eh mV	vodivost mS/cm	SO ₄ g/l	Fe g/l	Al g/l	Ca mg/l
3,1	3,78	198	395,2	21,20	14,6	2,41	0,676	417
3,6	3,57	234	415,5	21,40	22,6	2,9	1,18	436
5,1	2,86	754	495,7	28,30	33,	5,74	5,31	491
7,6	3,38	2020	381,8	42,40	131,0	17,9	14,9	421
11,6	3,35	2570	377,0	42,90	169,0	33,0	22,5	387
12,6	3,37	2580	317,0	44,20	168,0	31,9	13,3	408



V profilu vrtu nedochází k příliš výrazné změně pH, minimální hodnota byla zachycena v hloubce 5,1 m od odměrného bodu. Hodnota pH obecně na dané lokalitě necharakterizuje intenzitu solankové kontaminace. Jako optimální parametr kvantifikace solanek se jednoznačně jeví zásadová neutralizační kapacita pro pH 8,3 (pH 8,3 je standardní laboratorní metoda vycházející z metodiky stanovení karbonátového systému). Absence závislosti mezi těmito dvěma parametry je zřejmá z obrázku, ve

kterém jsou vyneseny vrty lagun (F-17, G-11), vrty za podzemní těsnicí stěnou (PTS) (IN-16, HP-508) a vrt rozptylové aureoly (HP-502). Se zvyšováním solnosti obecně nedochází k poklesu pH.

Obr. 6: Vyhodnocení závislosti pH a síranů na neutralizační kapacitě solanek

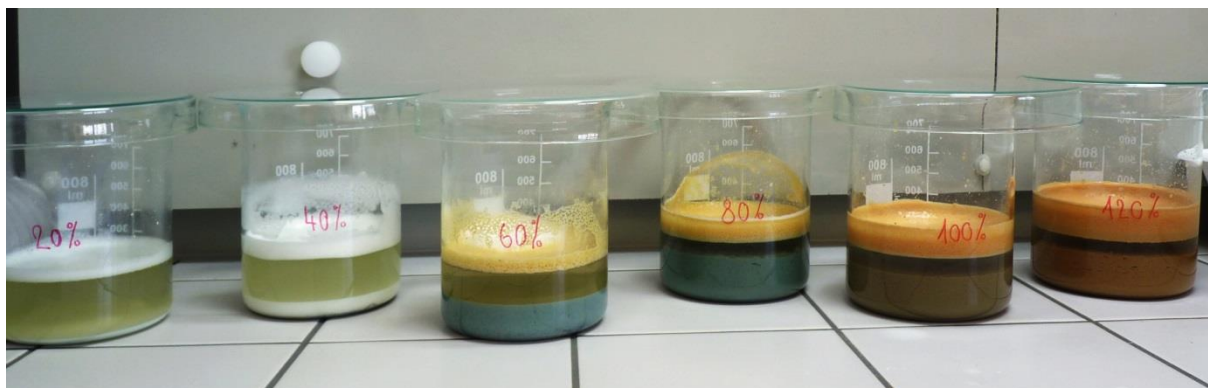


Závislost obsahu síranů na neutralizační kapacitě je přibližně lineární s odchylkami na jednotlivých vrtech. Červenou linií je vyznačen skutečný molární obsah síranů ve vrtu F-17. Z detailu grafu vyplývá odchylka ZNK u vrtů v laguně R2 oproti solankám za PTS. V hlubších partiích laguny je zřejmý posun k vyšší ZNK, tj. neutralizační kapacita je výrazně vyšší, než odpovídá obsahu síranů, což je způsobeno mimo jiné i přítomností volné kyseliny. Naopak v povrchové zóně horninového profilu je u vrtu F-17 tento trend opačný, i když obsahy síranů jsou relativně vysoké a pH nízké, především obsah Al je v porovnání s obdobně mineralizovanými solankami nízký. Tyto závislosti nelze interpretovat pouhým ředěním solanek srážkovými vodami, ale nejspíše vlivem provápnění povrchu laguny a migrací vápna do solanek. Obsah Ca^{2+} je vyrovnán v celém profilu, což souvisí s jeho srážením do sádrovce, avšak migrace OH^- iontu má za následek neutralizaci volné kyseliny (protonů) a srážení Al^{3+} iontů ve formě hydroxidu hlinitého (gibbsitu). Hodnota ZNK je v celém profilu koncentrovaných solanek téměř shodná, což signalizuje homogenní prostředí bez výrazné indikace dotace silněji kyselých roztoků z povrchu. S hloubkou se zvyšují obsahy Fe a Al. Na tomto vrtu je zřejmé, že nedochází k dotaci silně kyselých vod do hlavního kvartérního kolektoru z povrchu. Odstranění silně kyselých kalů a provápnění stávajícího povrchu laguny má nejspíše pozitivní vliv. Je třeba si také uvědomit, že nadložní povodňové hlíny, v tomto prostoru vyvinuté v malé mocnosti, mají poměrně nízkou efektivní pórovitost, takže při dotaci vápna budou poměrně rychle ztrácet schopnost propouštět vodu v zóně kontaktu vymývaného vápna se solankovou kontaminací – bude docházet ke kolmataci profilu.

3 GEOCHEMICKÉ ASPEKTY NEUTRALIZACE SOLANEK

V rámci studia geochemie solanek byly provedeny vsádkové a kolonové testy pro neutralizaci a srážení solanek hydroxidem barnatým, hydroxidem vápenatým a chloridem vápenatým. Výsledky byly hodnoceny geochemickým modelováním. Z rozsáhlého souboru dat jsou v tomto článku prezentovány geochemické změny po dotaci Ba^{2+} a OH^- iontů. V tabulce jsou shrnuty naměřené hodnoty a výsledky analýz, procentuálním množstvím je označen stechiometrický poměr činidla. Z obrázku jsou velmi dobře patrné děje probíhající při srážení a neutralizaci. Bílý baryt vznikající v kyselém a redukčním prostředí je nejprve zbarven do šedomodra sloučeninami Fe^{2+} a následně je systém převeden do oxidovaného stavu (100 % stechiometrického množství činidla), přičemž produkty srážení Fe^{3+} barví sraženinu do rezavě hnědé barvy. Pěna na povrchu kapaliny vznikla intenzivním mícháním a je způsobena přítomností tenzidů v solankách. V tabulce jsou shrnuty naměřené hodnoty a výsledky analýz.

Obr. 7: Srážení solanky hydroxidem barnatým



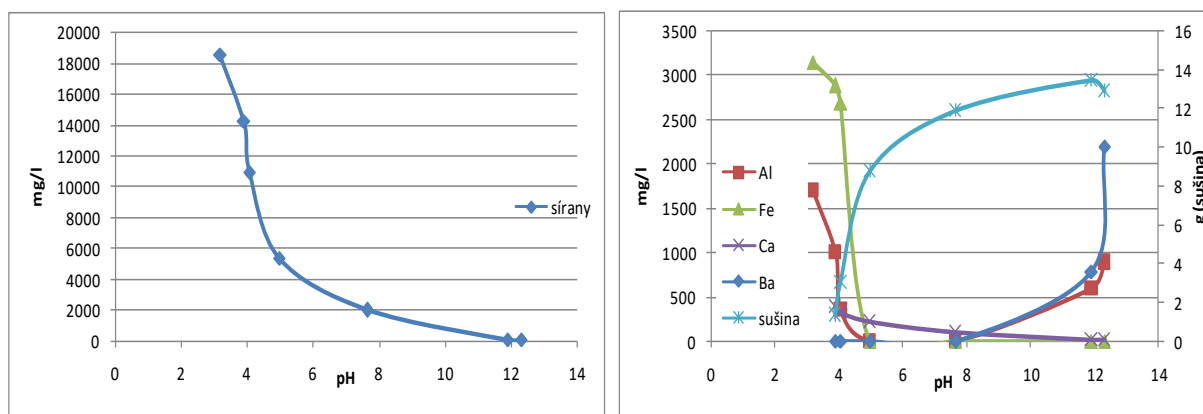
Výsledky měření fyzikálně chemických parametrů při srážení $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

	navážka (g)	pH	ORP (mV)	Eh (mV)	vodivost (mS/cm)	teplota (°C)	sušina (g)
solanka		3,17	237,7	451,7	14,75	20,2	
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 20%	3,035	3,89	213	420	12,68	20,2-23,4	1,361
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 40%	6,070	4,05	200	407	10,3	20,2- 22,7	3,048
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 60%	9,105	4,96	101,5	308,5	7,22	20,2 -23,0	8,819
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 80%	12,141	7,65	103,2	310,2	3,83	20,2 - 25,2	11,925
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 100%	15,176	11,90	-116,7	90,3	4,52	20,2 - 25,1	13,501
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 120%	18,211	12,32	-178	29	8,85	20,2 - 25,3	12,924

Výsledky analýz při srážení $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

	Al (mg/l)	Fe (mg/l)	S (mg/l)	SO_4^{2-} (mg/l)	Ba (mg/l)	Na (mg/l)	Mg (mg/l)	K (mg/l)	Ca (mg/l)
solanka	1700	3150	6190	18570					
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 20%	1001	2887	4753	14258	<0,1	498	596	263	391
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 40%	356	2697	3649	10948	<0,1	491	574	209	323
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 60%	1	<0,1	1785	5356	<0,1	456	487	150	218
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 80%	0	<0,1	664	1991	<0,1	425	122	147	107
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 100%	599	1	24	72	782	406	<0,1	108	22
$\text{Ba}(\text{OH})_2$ - 120%	893	0	28	83	2197	400	<0,1	106	18

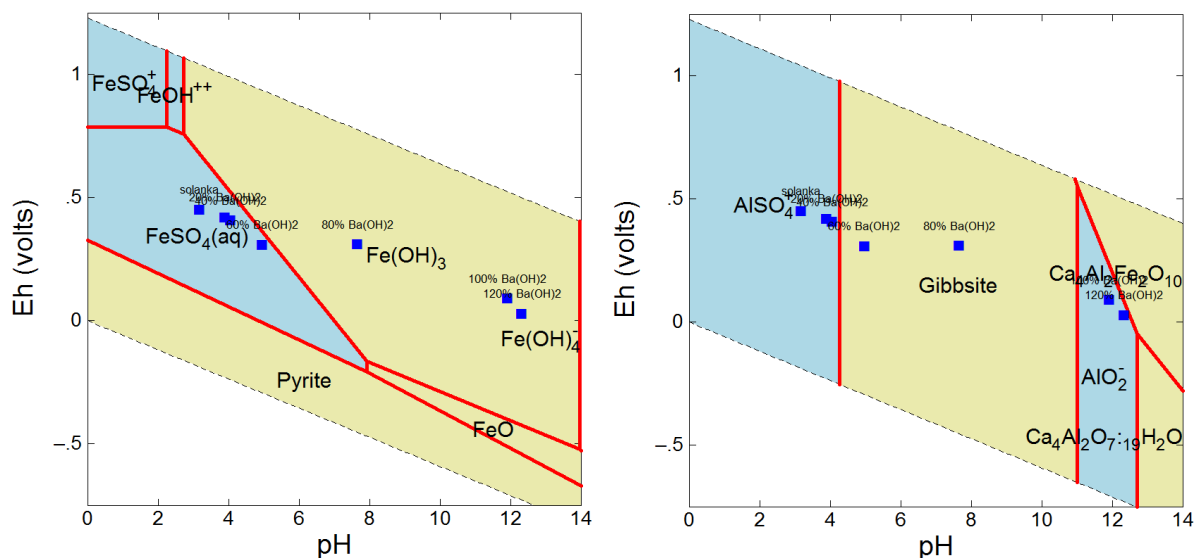
Obr. 8: Laboratorní experiment srážení solanek $\text{Ba}(\text{OH})_2$ – závislost sledovaných složek na pH



Při přidavku $\text{Ba}(\text{OH})_2$ došlo k nárůstu pH, poklesu redox potenciálu a měrné vodivosti. Nejnižší vodivosti bylo dosaženo za neutrálního pH. Obsah Ba v roztoku je do neutrálního pH pod mezí detekce. V nízkých dávkách v kyselém prostředí je řízen srážením barytu. Po vyčerpání dostupných síranů zůstává Ba v systému jako rozpuštěný $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Vybrané stabilitní diagramy geochemického modelu

jsou uvedeny na následujícím obrázku. Zatím co v případě Fe zůstávají ionty i při přechodu do alkalického pH ve sraženině, Al je při pH 11 až 12,7 opětovně převeden do roztoku.

Obr. 9: Stabilní diagramy pro Fe a Al během průběhu reakce s $Ba(OH)_2$



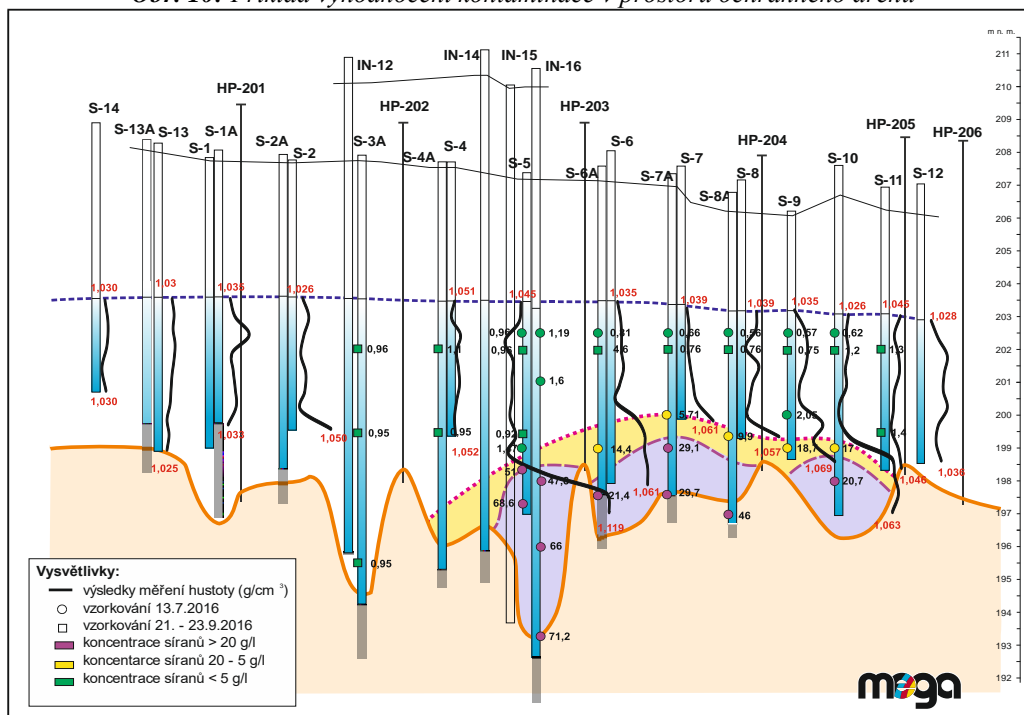
3 ZÁKLADNÍ PRINCIPY DISTRIBUCE SOLANEK V KONTAMINOVANÉ STRUKTUŘE

Jedním z důležitých faktorů ovlivňujících distribuci solanek je detailní geologická stavba území, mimo jiné i charakter a funkce horizontu holocenních písčitojilovitých sedimentů (povodňových hlín) kryjících kvartérní kolektor. V části lagun dosud neztratily svou původní izolační funkci a piezometrická úroveň hladiny je v tomto prostoru téměř shodná s původním stavem. Úklon stropu kolektoru je generelně od JV k SZ a mocnost a litologie krycí vrstvy je poměrně pestrá. Vyskytují se tak enklávy, kde izolační funkce této vrstvy je primárně oslabena a kde v minulosti i současnosti dochází k průniku vod z povrchu lagun do podloží.

Rozhodujícím faktorem geologicko-hydrogeologických fenoménů s dopadem na distribuci solanek jsou tzv. „visutá údolí“. Jedná se o erozní rýhy na původním předkvartérním povrchu terénu, které byly modelovány tekoucí vodou. Mají charakter úzkých a hlubokých erozivních rýh v peneplenizovaném reliéfu, podle současných informací hlubokých až 7 m. Napojení visutých údolí na přehlubené koryto není zcela zřejmé. Tato erozivní údolí budou mít zcela jistě drobnější boční přítoky. Solanky jako separovaná kapalina s vyšší hustotou stékají do těchto prohlubní, ve kterých dále pokračuje gravitační separace mineralizace s vyčleněním vysoce koncentrovaných solanek na dně depresí. Migrace této kontaminace, pokud není promíchána čerpáním, je řízena gravitací. Solanky se tedy pohybují po spádu terénu a využívají k tomu visutá údolí. Jelikož terén se v generelu svažuje od JV k SZ, mohou na SZ zájmové zóny vznikat mocnější vrstvy solanek a může docházet i k jejich přelévání na peneplenizovaný paleoreliéf. Takto mohou vznikat izolovaná ohniska solanek i v dalších sníženinách předkvartérního terénu, přímo nekorespondujících s hlavní migrační trasou, respektive mohou vnikat přetoky solanek do dalších visutých údolí. Vymapování těchto úzkých preferenčních migračních cest vyžaduje poměrně podrobný geologický průzkum a kvalitní revizi a interpretaci všech dostupných dat.

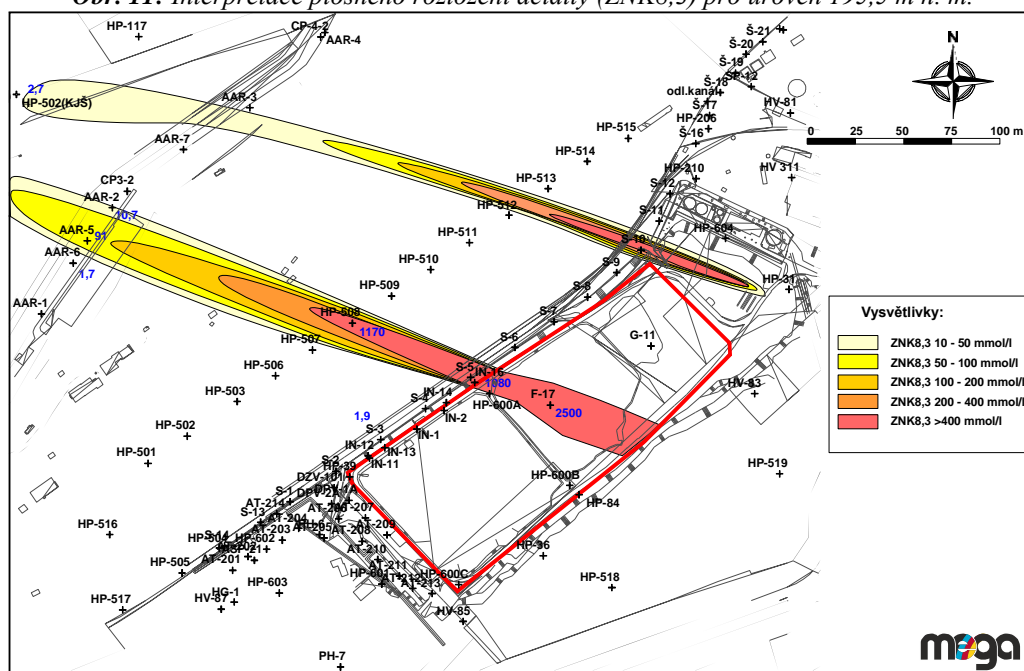
Pokus o objektivní interpretaci rozšíření kontaminace se tak musí opírat o celou řadu předpokladů a je poměrně značně zatížen nejistotami a neurčitostmi. Pohyb solanek není v generelu určován prouděním podzemní vody, ale úklonem báze kolektoru, v tomto případě miocenními vápnatými jíly. Karbonátová složka v jílech reaguje s kyselinou obsaženou v solankách, za vzniku oxidu uhličitého, jehož obsah je v solankách výrazně vyšší, než odpovídá původním obsahům hydrogenuhlíčanů v podzemních vodách a také mírně ovlivňuje jejich fyzikální vlastnosti, především viskozitu. Reakce s uhličitany způsobuje vznik sraženiny sádrovce, jež dále zvyšuje nepropustnost báze. Přitom však není vyloučeno, že v ploše lagun se nacházejí písčitéjší facie miocenní sedimentace. Příkladem interpretace výskytu solanek může být převýšený řez s vyznačením výskytu solanek v profilu příčném na směr visutých údolí.

Obr. 10: Příklad vyhodnocení kontaminace v prostoru ochranného drénu



Interpretace prostorového rozložení kontaminace je složitá. Obecně zde nelze použít obvyklé metodiky hodnocení migrace a dispergace znečištění, protože distribuce kontaminace není určována prouděním podzemních vod. Z hlediska chemizmu solanek podává optimální informaci o úrovni zatížení kolektoru acidita (ZNK8,3). Na následujícím obrázku je pro tento parametr interpretována úroveň 195,5 m n. m., tedy úroveň s výskytem báze erozivních údolí. Úzký tvar interpretovaných izolinií je způsoben izolací solanek v úzkých a hlubokých korytech. Laguny nejsou v celé ploše zasaženy, jelikož úroveň 195,5 m n. m. leží pod úrovní dna kvartérního kolektoru.

Obr. 11: Interpretace plošného rozložení acidity (ZNK8,3) pro úroveň 195,5 m n. m.



Závěr

Provedené průzkumné práce byly zaměřeny na detailnější poznání rozhodujících fyzikálně chemických parametrů solankové asociace na zkoumané lokalitě. Byly koncipovány jako doplnění již známých informací a jejich účelem bylo zpřesnění informací nutných pro konkrétní návrhy dalšího postupu nápravných opatření.

Je možno konstatovat, že solanky v neovlivněných podmínkách vytvářejí samostatnou vrstvu (pravděpodobně i vnitřně stratifikovanou) v rámci kolektoru, která se pohybuje v podstatě nezávisle na proudění podzemní vody a je usměřňována depresiemi předkvartérního reliéfu. Vymapování těchto cest prioritní migrace je nezbytně nutné pro lokalizaci solanek a jejich bilanci. Přejímová zóna mezi solankami a nadložní zvodní je velmi ostrá, nicméně lze identifikovat rozmyívání solanek podzemní vodou, ale pouze v omezeném rozsahu. Negativním zásahem je čerpání vrtů v rámci monitoringu lokality, kdy dochází k promísení solankové vrstvy s nadložní zvodní a tím i ke zrychlení migrace kontaminantu.

Jako nejjednoznačnější parametr definující solanky in-situ, tedy bez provedení odběru vzorků a chemické analýzy se jeví kontinuální měření hustoty v profilech vrtů. Použití měření vodivosti je pouze doplňující parametr, protože vodivost nelze lineárně interpolovat s mineralizací solanek. Stejně tak měření pH není v korelaci s celkovou mineralizací.

Z hlediska chemického složení je velmi vhodným parametrem acidita (standardně stanovovaná jako ZNK_{8,3}), která nejlépe charakterizuje stav kontaminace, tedy neutralizační kapacitu roztoků určenou především obsahem zbytkové kyseliny sírové a částečně i síranů. Mineralizace solanek je vedle majoritních síranů tvořena Fe, Al, v menší míře i Mg. Solanková asociace, tak jak je vyvinuta na lokalitě, je určována stabilizací geochemických podmínek umožňujících udržení těchto látek v rozpuštěné formě. Dochází k interakcím podzemní vody (solanek) s horninovou maticí a k dynamickým změnám látek rozpuštěných v roztoku. Změna podmínek pak s sebou nese i změnu chemického složení. Na bázi nepropustného podloží tak může dojít k dosažení extrémních koncentrací rozpuštěných látek až na hranici nasyceného roztoku vůči jednotlivým složkám.

LITERATURA

HRABAL, J., AMBROŽOVÁ, V., KOVÁŘ, M., KOVÁŘOVÁ, K. *Zajištění technických podkladů nezbytných pro vypracování projektu obnovení těsnicí funkce podzemní těsnicí stěny na lokalitě Laguny Ostrava a projektu sanace saturované zóny*. MEGA a.s., Stráž pod Ralskem. 2016.

MATELA, J., PÍŠALA, R., ŽALČÍK, V. *Hydrogeologický průzkum solanek*. AQUATEST a.s., Ostrava, Praha. 2012.