

1	ÚVOD	5
1.1	SHRNUTÍ ÚČELU A CÍLŮ PROJEKTU	6
1.2	POSTUP ŘEŠENÍ PROJEKTU	7
1.3	SOUHRNNÉ ÚDAJE O PROJEKTU	8
1.3.1	<i>Spolunositelé a subdodavatelé a jejich postavení a úkoly.....</i>	<i>8</i>
1.3.2	<i>Cíle projektu v roce 2004</i>	<i>9</i>
2	ETAPA A1.2 – SCREENING EXISTUJÍCÍCH DAT A INFORMACÍ.....	11
2.1	METODIKA PRŮBĚŽNÉHO DOPLŇOVÁNÍ DATABÁZE	11
2.2	ODBĚRY VZORKŮ PEVNÉ FÁZE	12
2.2.1	<i>Lokalita Jívka</i>	<i>12</i>
2.2.2	<i>Lokalita Zlaté Hory</i>	<i>13</i>
2.2.3	<i>Lokalita Roudný.....</i>	<i>13</i>
2.3	ANALÝZY VZORKŮ PEVNÝCH FÁZÍ.....	14
2.4	VZORKY POVRCHOVÝCH VOD.....	14
2.4.1	<i>Metodika odběru vod.....</i>	<i>14</i>
2.4.2	<i>Způsoby odběrů vzorků vod.....</i>	<i>15</i>
2.4.3	<i>Režimní vzorkování.....</i>	<i>15</i>
2.4.4	<i>Zonální vzorkování</i>	<i>16</i>
2.4.5	<i>Lokalita Roudný.....</i>	<i>16</i>
2.5	ANALÝZY VZORKŮ POVRCHOVÝCH VOD.....	17
2.5.1	<i>Metodika laboratorních prací a ověřování kvality.....</i>	<i>17</i>
2.5.2	<i>Další měření a sledování (hydrologická měření)</i>	<i>18</i>
2.6	PŘÍPRAVA ODBĚRU VZORKŮ TECHNOGENNÍCH SEDIMENTŮ	20
2.7	ZÁVĚRY ETAPY A1.2.....	21
2.8	LITERATURA	21
3	ETAPA B1.1 - VÝZKUM GEOCHEMICKÝCH PROCESŮ I.....	22
3.1	ÚVOD	22
3.1.1	<i>Vývoj složení důlních vod na uranovém ložisku Olší-Drahonín</i>	<i>22</i>
3.1.2	<i>Ložisko Kutná Hora.....</i>	<i>24</i>
3.1.3	<i>Rosicko-oslavanská uhelná pánev.....</i>	<i>27</i>
3.1.4	<i>Dílčí závěry.....</i>	<i>27</i>
3.2	ETAPA B1.1 - VYHODNOCENÍ DLOUHODOBÝCH A SEZÓNŇÍCH TRENDŮ	28
3.2.1	<i>Olší-Drahonín: Uran.....</i>	<i>28</i>
3.2.2	<i>Rosicko-oslavanská uhelná pánev: Sířany a železo</i>	<i>30</i>
3.3	GEOCHEMICKÁ ZONÁLNOST A STRATIFIKACE	31
3.3.1	<i>Důl Jindřich II.....</i>	<i>31</i>
3.3.2	<i>Důl Kukla.....</i>	<i>34</i>
3.3.3	<i>Dílčí závěry.....</i>	<i>37</i>
3.4	KONCEPČNÍ MODEL GEOCHEMICKÉHO VÝVOJE DŮLNÍCH VOD	37
3.5	ZÁVĚRY ETAPY B1.1	40
3.5.1	<i>Obecné závěry ke geochemickému chování důlních vod.....</i>	<i>41</i>
3.5.2	<i>Závěry pro opatření ke snížení rizik a technologii nakládání s důlními vodami</i>	<i>41</i>
3.6	LITERATURA	41
4	ETAPA B1.2 – VÝZKUM BAKTERIÁLNÍCH BIOGEOCHEMICKÝCH PROCESŮ	43

4.1	PŘEHLED SOUČASNÉHO STAVU ŘEŠENÍ PROBLEMATIKY BAKTERIÁLNÍ OXIDACE A MOBILIZACE TĚŽKÝCH KOVŮ	43
4.1.1	<i>Mikroorganismus Thiobacillus ferrooxidans – obecný popis</i>	43
4.1.2	<i>Využití železooxidující bakterie T.ferrooxidans</i>	44
4.1.3	<i>Biooxidace Fe²⁺ v roztoku</i>	45
4.1.4	<i>Zajímavé enzymové oxidace dalších iontů kovů</i>	46
4.1.5	<i>Biooxidace sulfidů</i>	46
4.1.6	<i>Biooxidace pyritu</i>	48
4.1.7	<i>Oxidace elementární síry</i>	49
4.1.8	<i>Biooxidace siřičitanu</i>	50
4.1.9	<i>Biooxidace thiosíranu</i>	51
4.1.10	<i>Biooxidace tetrathionanu</i>	51
4.1.11	<i>Adsorpce buněk na povrchy</i>	52
4.1.12	<i>Loužení sulfidických rud a odpadů</i>	53
4.2	TERÉNNÍ A EXPERIMENTÁLNÍ STUDIUM BAKTERIÁLNÍ AKTIVITY	53
4.2.1	<i>Kvalitativní testy na přítomnost acidofilních chemolithotrofních bakterií oxidujících Fe²⁺ a síru</i>	54
4.2.2	<i>Kvalitativní testy na přítomnost anaerobních sulfát redukujících bakterií (SRB)</i>	56
4.3	ZÁVĚRY ETAPY B1.2	57
4.4	LITERATURA	57
5	ETAPA C1.1 - VÝVOJ MATEMATICKÝCH MODELŮ	61
5.1	VÝBĚR A HODNOCENÍ DOSTUPNÝCH SW NÁSTROJŮ GEOCHEMICKÉHO MODELOVÁNÍ	61
5.1.1	<i>Obecné požadavky na matematické modely a jejich dělení</i>	61
5.1.2	<i>Rozbor existujících SW nástrojů popisujících proudění a transport</i>	63
5.1.3	<i>Rozbor existujících SW nástrojů popisujících reakční procesy</i>	64
5.1.4	<i>Model GMS</i>	66
5.2	ROZBOR KONCEPCE NOVÝCH SW NÁSTROJŮ	67
5.2.1	<i>Vodný roztok jako elektrolyt</i>	67
5.2.2	<i>Oxidačně-redukční rovnováhy</i>	69
5.2.3	<i>Popis rovnovážných dějů záchytu kontaminantů</i>	71
5.2.4	<i>Kinetika sorpce kontaminantů</i>	73
5.2.5	<i>Kinetika interakce mezi kapalnou a pevnou fází</i>	76
5.2.6	<i>Popis chování plynů</i>	78
5.3	ZÁVĚRY ETAPY C1.1	79
5.4	LITERATURA	80
6	ETAPA D1 - VÝVOJ BIOREMEDIÁČNÍ TECHNOLOGIE	82
6.1	ÚVOD	82
6.2	GEOCHEMIE DŮLNÍCH VOD	82
6.3	MIKROBIOLOGICKÉ ASPEKTY NAVRHOVANÝCH BIOREMEDIÁČNÍCH TECHNOLOGIÍ	86
6.4	PASIVNÍ REMEDIÁČNÍ TECHNOLOGIE ČIŠTĚNÍ DŮLNÍCH VOD	89
6.4.1	<i>Závěry z pasivního čištění vod</i>	91
6.5	ZÁVĚRY ETAPY D1	91
6.6	LITERATURA	92
7	ZHODNOCENÍ PROVEDENÝCH PRACÍ V ROCE 2004	95
8	HARMONOGRAM PRACÍ V ROCE 2005	96

8.1	KLÍČOVÉ ÚKOLY PROJEKTU V ROCE 2005	96
9	PŘÍLOHY	98
9.1	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY JÍVKA	98
9.1.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	98
9.1.2	<i>Hydrogeologie zájmové oblasti</i>	100
9.1.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	101
9.2	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY KUTNÁ HORA	102
9.2.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	102
9.2.2	<i>Hydrogeologie zájmové oblasti</i>	102
9.2.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	103
9.3	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY LEDVICE	105
9.4	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY LICOMĚŘICE	106
9.4.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	106
9.4.2	<i>Hydrogeologické poměry</i>	106
9.4.3	<i>Stručná historie díla</i>	106
9.5	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY OLŠÍ-DRAHONÍN	108
9.5.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	108
9.5.2	<i>Hydrogeologie zájmové oblasti</i>	108
9.5.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	110
9.6	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY OSLAVANY	112
9.6.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	112
9.6.2	<i>Hydrogeologie zájmové oblasti</i>	112
9.6.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	113
9.7	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY PUCOV	117
9.7.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	117
9.7.2	<i>Hydrogeologické poměry</i>	117
9.7.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	118
9.8	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY ROUDNÝ	119
9.8.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	119
9.8.2	<i>Hydrogeologické poměry</i>	120
9.8.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	120
9.9	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY ROŽNÁ	122
9.9.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	122
9.9.2	<i>Hydrogeologické poměry</i>	123
9.9.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	123
9.10	STRUČNÁ CHARAKTERISTIKA LOKALITY ZLATÉ HORY	125
9.10.1	<i>Stručná geologická charakteristika lokality</i>	125
9.10.2	<i>Hydrogeologické poměry</i>	125
9.10.3	<i>Historie díla až do současnosti</i>	128
9.11	MATEMATICKÝ ZÁPIS TRANSPORTNĚ-REAKČNÍHO MODELU	129
9.11.1	<i>Seznam zkratk a použitých symbolů</i>	129
9.11.2	<i>Složky roztoku a základní vztahy</i>	131
9.11.3	<i>Rozšířené vztahy mezi složkami roztoku</i>	136
9.11.4	<i>Matematický zápis oxidačně-redukčních rovnováh</i>	139
9.11.5	<i>Numerické řešení systému</i>	139
9.11.6	<i>Podrobný popis zápisu povrchově-komplexačních modelů</i>	140
9.11.7	<i>Matematický zápis vývoje plynné fáze</i>	149
9.12	VÝSLEDKY LABORATORNÍCH STANOVENÍ	154
9.12.1	<i>Přehledy odebraných vzorků</i>	154

9.13	NÁVRH METODIKY ODBĚRU A KOMPLEXNÍHO ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ TECHNOGENNÍCH SEDIMENTŮ	157
9.13.1	<i>Technologický postup při hloubení jádrového vrtu.....</i>	157
9.13.2	<i>Odběr vzorků polotekutých až tekutých kalů</i>	158
9.13.3	<i>Postup při zpracování jádra.....</i>	158
9.13.4	<i>Základní charakteristiky zemin/ technogenních sedimentů.....</i>	160
9.13.5	<i>Základní geomechanické parametry zemin/technogenních sedimentů.....</i>	163
9.13.6	<i>Závěr.....</i>	164

Autorský kolektiv podle kapitol

Kapitola	Autorský kolektiv
1. Úvod	Jiří Slovák
2. Screening existujících dat a informací	Irena Šupíková, Antonín Kopřiva, Klára Novotná, Martin Stejskal
3. Výzkum geochemických procesů I	Josef Zeman
4. Výzkum bakteriálních biochemických procesů	Martin Mandl
5. Vývoj matematických modelů	Miroslav Černík, Pavel Štrof
6. Vývoj bioremediační technologie	Libor Polách, Tomáš Lederer
7. Zhodnocení provedených prací v roce 2004	Jiří Slovák
8. Harmonogram prací v roce 2005	Jiří Slovák

1 Úvod

Dobývání nerostných surovin, především kovů a uhlí, přináší na dotčených lokalitách nezanedbatelný vliv na životní prostředí a to jak při vlastní těžbě, tak i po dlouhou dobu po jejím ukončení. Hlavní dopady, které jsou často nákladným způsobem eliminovány, se soustřeďují na kvalitu podzemních a povrchových vod. Srážkové, podzemní a důlní vody přicházející do kontaktu s oxidačními procesy narušenou horninou v zatopeném podzemí či povrchových lomech nebo prosakující přes odvaly, haldy hlušiny a uložený rmut v odkalištích, jsou kontaminovány nejrůznějšími toxickými látkami a především častými doprovodnými prvky jako Fe a Mn.

Jsou to právě sulfidy železa (pyrit, chalkopyrit), které ve většině případů doprovází právě těžbu kovových nerostů a uhlí a které jsou v období těžby často nežádoucí příměsí, a proto jsou spolu s okolními horninami vytěženy na odvaly nebo končí ve rmutu na odkalištích, případně zůstávají v podzemí jako zakládky. V podzemí v po dobu aktivní důlní činnosti je jejich vliv na kvalitu důlních vod ve většině případů zanedbatelný, což je dáno především vysokým ředícím poměrem čerpaných důlních vod.

K zásadní změně dochází po skončení dobývací činnosti, po zatopení ložiska. Na jedné straně dochází k rychlé stabilizaci hydrogeologické situace, na straně druhé ovšem k masivnímu vyluhování nejrůznějších kontaminantů z hornin narušených oxidačními procesy do důlních vod. Stabilizace hladiny důlních vod také postupně vede ke stabilizaci poměrů z hlediska kontaminace. Tento proces je ovšem podstatně delší a je ovlivňován mnoha faktory. Rozhodujícím činitelem je především „neutralizační potenciál“ konkrétního horninového a vodního prostředí. Hlavním problémem dlouhodobě ovlivňujícím další postup remediace zůstává oxidační prostředí v podzemních prostorách a v okolním narušeném geologickém prostředí nad úrovní stabilní hladiny důlních vod v zatopeném dole. Ne vždy je totiž dosaženo situace, kdy veškeré vydobyté prostory na ložisku jsou důlními vodami zatopeny. V tomto případě oxidační procesy mohou dále probíhat a důlní vody tak jsou dotovány jak hlavními kontaminanty Fe a Mn, tak díky produkci kyseliny sírové způsobené oxidací sulfidů dalšími toxickými prvky dle typu a geologie ložiska. Tato doba případ od případu může znamenat desítky i stovky let, především to však znamená, že toto období lze obtížně definovat a tím nelze ani dostatečně přesně plánovat potřebu technických a technologických sanačních opatření k čištění důlních vod. To přirozeně má i své nejistoty v požadavcích na ekonomiku sanačních prací a ve svém důsledku na realizační rozpočet.

Volné vypouštění kontaminovaných důlních vod přitom není možné a z hlediska ochrany životního prostředí je žádoucí jejich čištění. Stát je tak po desetiletí nucen vynakládat nemalé prostředky na ochranu životního prostředí, přičemž je obtížné odpovědět na tyto otázky:

- Jaký bude vývoj kontaminace v čase a kdy bude dosaženo úrovně kontaminace umožňující opuštění lokality a její ponechání přirozenému dalšímu vývoji?
- Jak dlouho a v jaké výši bude třeba hradit náklady spojené s čištěním důlních vod na lokalitě z prostředků státního rozpočtu?

Jiná situace je v případech plného zatopení zoxidovaných vytěžených prostor bývalého dolu. Zde probíhají jiné procesy než v případě nesaturované zóny. V některých případech jsou tyto procesy z hlediska sanace pozitivní, vedoucí k rychlému nastolení původní rovnováhy, v jiných případech zase jsou kontaminací ovlivňovány okolní podzemní vody se všemi negativními důsledky pro životní prostředí z toho vyplývající.

Stávající znalosti jednotlivých výše uvedených přírodních procesů umožňují jejich poměrně přesnou identifikaci, včetně stanovení jejich vlivu na životní prostředí (negativních ale v určitých případech i pozitivních). Tyto poznatky ovšem neumožňují jejich hodnocení v komplexu jejich synergických působení. Lze tedy jen obtížně odpovědět na výše uvedené otázky a komplikuje se tak možnost efektivně využít pozitivních remediačních procesů na lokalitě k optimalizaci postupu sanace a tím ke snížení nároků na prostředky ze státního rozpočtu.

Odpovědět na otevřené otázky související s dopady těžebních aktivit na důlní vody a související s geochemickými a biochemickými procesy v horninovém prostředí je cílem projektu, zahájeného v roce 2004 za dotační podpory MPO.

1.1 Shrnutí účelu a cílů projektu

Výzkumný projekt je zaměřen na orientovaný a aplikovaný výzkum přírodních geochemických, biogeochemických a remediačních procesů, které probíhají v prostředí zasaženém těžbou nerostů. Především po ukončení těžební činnosti na ložisku a jeho zatopení důlními vodami, dochází ve většině případů k intenzivnímu vyluhování nejrůznějších kontaminantů z okolních hornin vlivem narušení a změny původně stabilizovaných oxidačně – redukčních poměrů. Takto kontaminované důlní vody představují vážné ohrožení životního prostředí. Jejich volné vypouštění není z hlediska ochrany životního prostředí možné, tudíž se logicky naskytá otázka jejich čištění či jiného způsobu jejich zneškodňování.

Projekt je tedy zaměřen na výzkum těchto procesů které na ložisku probíhají po ukončení těžby a především na řešení otázek vývoje kontaminace v čase a možností využití procesů a metod remediace k čištění kontaminovaných důlních vod.

Cílem výzkumu je návrh vhodných sanačních opatření, která by v konkrétních podmínkách zamezila transportu kontaminantů obsažených v důlních vodách do okolního prostředí a zabránila tak jeho znečišťování a poznání procesů ovlivňujících mobilizaci kontaminace k její efektivní predikci a umožnění operativní řízení postupu sanace.

Ke splnění tohoto základního cíle je výzkumný projekt rozdělen na řešení tří stěžejních úkolů:

1. Studium a popis všech hlavních transportních procesů v systému roztok – hornina v nasyceném i nenasyceném prostředí, řešení hydrodynamických a chemických procesů probíhajících uvnitř studované oblasti, odhad dlouhodobého vývoje chemického složení důlních vod a popis vlivu těchto procesů na kvalitu vypouštěných vod, včetně studia sezónních variací chemického složení důlních vod při změnách atmosférických podmínek (teplota ovzduší, množství srážek, obsah CO₂ v atmosféře apod.).

2. Vývoj a realizace počítačového matematického simulačního modelu pro predikci mobilizace kontaminace a k návrhu a hodnocení variant sanačních metod a postupů na základě znalosti geochemických procesů.

3. Vyhodnocení samovolných bioremediačních procesů probíhajících v daném prostředí a **návrh vhodné remediační technologie** pro praktické využití včetně jejího ověření v praxi formou pilotního testu.

Výsledky výzkumu budou sloužit především pro stanovení kritických (okrajových) podmínek rozvoje a průběhu jednotlivých geochemických, biogeochemických a přirozených remediačních procesů, dále pro vývoj a praktickou aplikaci bioremediační technologie na bázi biochemických a geochemických imobilizačních procesů a konečně pro vývoj procesního technicko – technologického a ekonomického modelového nástroje k predikci geochemického vývoje na lokalitách a k optimalizaci postupu sanace.

1.2 Postup řešení projektu

Stěžejní práce na úkolu jsou zaměřeny na orientovaný a aplikovaný výzkum přírodních geochemických, biogeochemických a remediačních procesů, které probíhají v prostředí zasaženém důlní činností. Výzkumné práce se soustředí především na oxidačně – redukční prostředí zatopených dolů, dále na oxidačně – redukční prostředí hlušínových odvalů a odkališť a na případy přirozených remediačních procesů v mokřadech v okolí vodních toků a ploch zasažených důlní činností.

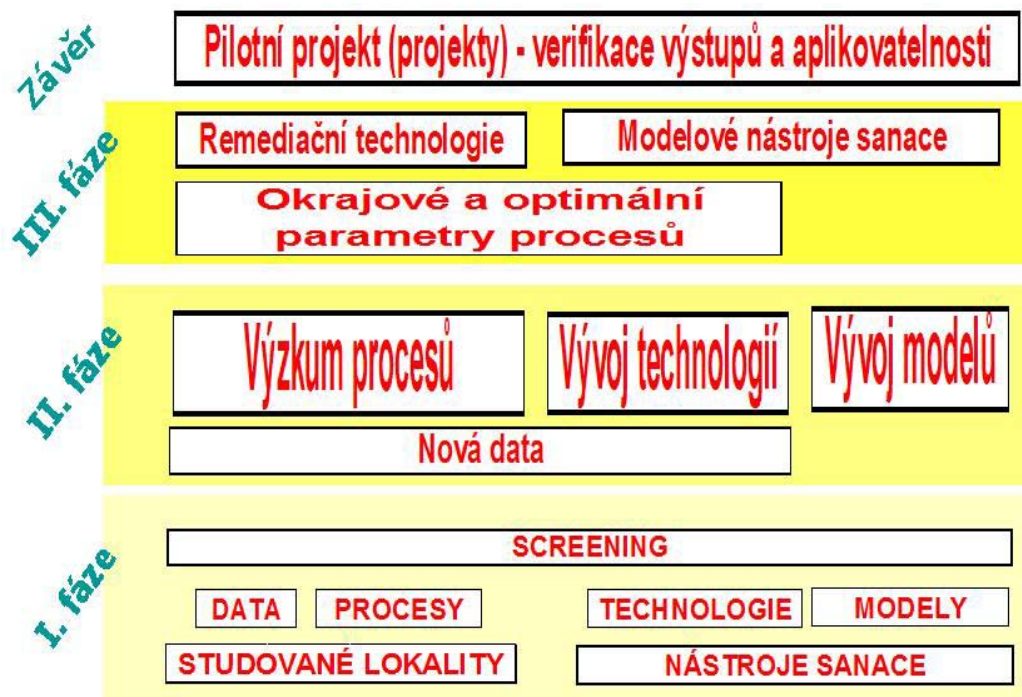
Projekt v první fázi (1. rok řešení) se soustředí na získání a zhodnocení relevantních dat ze studovaných lokalit v oblasti geochemických a biochemických procesů, rešerši existujících remediačních technologií a dostupných modelových nástrojů k modelování procesů. Současně screening existujících dat povede k návrhu požadavku na nová data.

II. fáze projektu (rok 2005) si klade za cíl detailní výzkum mobilizačních a imobilizačních procesů jak v horninovém prostředí a důlních vodách, tak z hlediska jejich uplatnění (některých z nich) v remediačních technologiích. Modelování se soustředí na vývoj nových modelových nástrojů k predikci vývoje geochemické situace na lokalitách.

III. fáze projektu (rok 2006) je plynulým navázáním na předcházející fázi a je soustředěna na vydefinování okrajových podmínek geochemických mobilizačních a remediačních procesů, návrh a založení pilotního testovacího projektu k verifikaci a proveditelnosti remediační technologie na vybrané lokalitě. V této fázi budou dokončeny modelové predikativní nástroje.

Závěrečná fáze projektu předpokládá provedení a po prvním období vyhodnocení pilotního testu remediační technologie a pilotní ověření modelovacího predikativního nástroje na zvolené případové studii.

Obr 1.1: Fáze projektu



1.3 Souhrnné údaje o projektu

Ev.č. projektu:	FT-TA/066
Název projektu:	Výzkum přírodních geochemických a remediálních procesů a jejich využití pro sanace po těžbě nerostů
Nositel projektu:	AQUATEST a. s.
Řešitel projektu: telefon/mobil, e-mail	RNDr. Jiří Slovák, 234 607 359 / 737 272 693 slovak@aquatest.cz
Termín ukončení projektu: (měs./rok)	12/ 2008

1.3.1 Spolunositelé a subdodavatelé a jejich postavení a úkoly

Hlavní partneři a subdodavatelé podílející se na řešení projektu a jejich hlavní úkoly jsou uvedeny v následujícím přehledu.

AQUATEST a.s.Praha

- Řešitelská organizace
- Zpracování projektové dokumentace

- Zpracování plánu projektu pro jeho jednotlivé části
- Celková koordinace úkolu
- Shromáždění informací o remediačních technologiích
- Vývoj nestandardních metod vzorkování
- Analýzy vzorků vod
- Vývoj a výzkum remediačních technologií
- Aplikace nástrojů matematického modelování přírodních procesů
- Vývoj nástrojů k hodnocení procesů sanace
- Realizace pilotních testů
- Dílčí a průběžné zprávy projektu, závěrečné vyhodnocení

MU Brno, Přírodovědecká fakulta

- Spoluřešitelská organizace
- Geochemický výzkum přírodních a remediačních procesů in situ a v laboratorních podmínkách
- Biochemický výzkum přírodních procesů in situ a v laboratorních podmínkách

Ústav informatiky AV ČR

- Spoluřešitelská organizace
- Použití metod nelineární optimalizace a numerické aproximace pro řešení úloh získaných matem. modelováním přírodních procesů
- Analýza systémů cifer. rovnic popisujících přírodní procesy a jejich numerické řešení
- Optimální implementace numerických postupů
- Vývoj a implementace efektivních řešičů lineárních rovnic z matematických modelů

GEOMIN, družstvo Jihlava

- Subdodavatel
- Zpracování informačních zdrojů
- Sběr a zhodnocení geochemických dat
- Rešerše archivních geochemických dat
- Odběry vzorků pevných fází a materiálů z odkališť a odvalů, vyhodnocení

DIAMO, s.p., odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka

- Subdodavatel
- Sběr dat, založení, provozování a doplňování informačních zdrojů (včetně odběrů vzorků)
- Zajištění technických dat vztahujících se k vybraným lokalitám
- Předání dat získaných monitoringem zájmových lokalit
- Spolupráce na realizaci odběru vzorků
- Spolupráce na realizaci pilotních testů
- Supervize projektu

1.3.2 Cíle projektu v roce 2004

Cíle projektu pro rok 2004 stanovené na základě Věcného a časového harmonogramu řešení jsou specifikovány v Tab. 1.1.

Tab. č.1.1: Úkoly pro rok 2004 a termín jejich ukončení

Etapa	Činnost	Termín ukončení
A 1.1	Plán projektu - zpracování podrobného plánu projektu pro jednotlivé jeho části na celé období řešení - zpráva	7/2004
A 1.2	Screening existujících dat a informací - shromáždění a vyhodnocení existujících dat z hlediska jejich využitelnosti pro řešení projektu, založení databáze, návrh kvantitativního a kvalitativního rozsahu jejich doplnění a způsob zajištění odběru vzorků pro potřeby následujícího výzkumu – dílčí výzkumná zpráva	10/2004
B 1.1	Výzkum geochemických procesů I. – Rozbor trendů geochemického vývoje důlních vod, vliv jednotlivých faktorů na rozvoj geochemických procesů mobilizace kontaminantů v horninovém prostředí a ocenění jejich vlivu na celkové změny v horninovém prostředí a důlních vodách – etapová výzkumná zpráva	12/2004
B 1.2	Výzkum bakteriálních biogeochemických procesů I. – Znalostní báze procesů ve světě a v České republice, odběry vzorků ke studiu procesů v laboratorních podmínkách, zahájení experimentálních prací – etapová výzkumná zpráva	12/2004
C 1.1	Vývoj matematických modelů I – Výběr a hodnocení dostupných SW nástrojů geochemického modelování, návrh struktury modelového řešení a použitých SW nástrojů – etapová výzkumná zpráva	12/2004
D 1.1	Vývoj bioremediační technologie I. - Shromáždění a vyhodnocení dostupných dat, definování potřeb výzkumu procesů vhodných pro aplikaci v bioremediačních technologiích – etapová výzkumná zpráva	12/2004
E 1.1	Průběžná zpráva projektu za rok 2004	12/2004

2 Etapa A1.2 – Screening existujících dat a informací

Projekt GEOCHEM předpokládá studium geochemických procesů na různých lokalitách po těžbě nerostných surovin. Proto byla v první fázi projektu provedena rešerše dostupných údajů o jednotlivých lokalitách. Údaje byly shromážděny a vyhodnoceny z hlediska využitelnosti pro řešení projektu, založeny příslušné báze dat a navrženy rozsahy jejich doplňování. Ve většině případů se vycházelo z původních materiálů DIAMO (technické zprávy, technické projekty likvidace dolů, záznamy o dlouhodobém monitoringu), materiály GEOMINU a TU Brno získané v předchozích letech. Přehled základních dat o jednotlivých lokalitách je uveden v Příloze, další informace na www.sci.muni.cz/~geochem/.



Obr. 2.1: Přehled o studovaných lokalitách

2.1 Metodika průběžného doplňování databáze

Základem pro úspěšnou realizaci projektu GEOCHEM je dlouhodobé sledování změn kvalitativních parametrů podzemní vody na lokalitách s cílem pochopit a popsat tyto změny. Proto vedle počáteční rešerše dostupných dat a informací o jednotlivých lokalitách jsou v průběhu celého projektu prováděna režimní i jednorázová měření různých parametrů a výsledky porovnávány s daty v existujících databázích. V průběhu prvního roku projektu byla tato měření zahájena. V principu lze tato měření rozdělit následovně:

- Režimní měření zajišťovaná v rámci pravidelného monitoringu prováděného firmou DIAMO
- Režimní sledování zajišťovaná nad rámec pravidelného monitoringu DIAMO a prováděná v rámci projektu GEOCHEM
- Jednorázová či opakovaná zonální měření v profilu důlního díla
- Hydrologická měření provedená na Ledvickém potoce
- Zonální odběry pevných vzorků pro chemické či bakteriologické stanovení

Z pohledu odběru vzorků a jejich stanovení byly tyto práce rozděleny na odběry a analýzy pevných vzorků a odběry a analýzy vzorků vod.

2.2 Odběry vzorků pevné fáze

Po provedení terénních rekognoskací a vyhodnocení dalšího postupu bylo naplánováno a zahájeno provádění terénních prací na vybraných lokalitách. V roce 2004 byly pro odběr pevných vzorků, „stream“ sedimentů vybrány lokality:

- Jívka - odkaliště,
- Zlaté Hory – odkaliště
- Roudný – odkaliště a povrchové toky kolem ložiska.

Cílem bylo zjistit zonální distribuci zájmových složek v tělese jednotlivých odkališť (Jívka, Zlaté Hory, Roudný) a prostorovou distribuci zájmových složek v dnových sedimentech. Přehled o odběru a vzorkování pevných vzorků je uveden v příloze.

2.2.1 Lokalita Jívka

Pro odběr pevných vzorků z tělesa odkaliště byly dne 14.-15.9.2004 realizovány vrtné práce v rámci Analýzy rizik, kterou na lokalitě provádí Aquatest a.s. Vrtáno bylo strojně v celém prostoru odkaliště (viz. Obr 2.2).



Obr.2.2: Vrtné práce v tělese odkaliště na lokalitě Jívka

Pro účely projektu GEOCHEM bylo ovzorkováno celkem 5 nevystrojených sond SV1, SV5, SV6, SV7, SV8 a 1 monitorovací vystrojený hydrogeologický vrt HV4. Byla provedena geologická dokumentace vrtů, z jednotlivých intervalů v rámci vrtných profilů byly odebrány reprezentativní geologické vzorky, tyto byly homogenizovány, kvartovány a uloženy v archivu (družstvo Geomin Jihlava). Ve všech odvrtných dílech byla hladina zastižena velmi blízko pod terénem, takže odebrané vzorky byly značně zvodnělé. Odvrtané

metráže u jednotlivých vrtů a intervaly odběru vzorků jsou uvedeny v příloze. Geologická dokumentace vrtných prací je k dispozici v archívu Aquatest a.s. Praha. Všechny vzorky ze sondy SV7 a hg. vrtu HV4 byly odeslány k analýze na vybrané složky do laboratoře. V rámci lokality Jívka je značná část rešeršních geochemických údajů ze šlichové a metalometrické prospekce umístěna v databázi družstva Geomin Jihlava.

2.2.2 Lokalita Zlaté Hory

Na lokalitě Zlaté Hory byly vrtné práce v prostoru odkaliště realizovány 19.10.2004. Odvrtány byly celkem dva mělké nevystrojené vrty ZH1 a ZH2 do konečných hloubek 5 a 4 m, a to pomocí lehké přenosné elektrické soupravy MAKITA technologií nárazového jádrového vrtání bez výplachu, jednoduchými jádrovnicemi s tvrdokovovou korunkou o průměrech 80 a 60 mm (viz. Obr. 2.3). Jako zdroj energie byla použita benzínová elektrocentrála. Po odvrtání vpichů a jejich geologické dokumentaci byla všechna průzkumná díla zlikvidována záhozem vyvrtaným materiálem. Hladina podzemní vody nebyla zastižena.



Obr. 2.3.: Vrtné práce v tělese odkaliště na lokalitě Zlaté Hory

Vrt ZH1 byl odvrtán z důvodu ověření technologického postupu vrtání a orientačního odběru vzorků na bakteriologický rozbor (MU Brno), proto nebyla provedena jeho geologická dokumentace. Z vrtu ZH2 byly odebrány vzorky, které byly odeslány k analýze na vybrané složky do laboratoře. Zároveň byl odebrán jeden vzorek kalů z čištění důlních vod.

2.2.3 Lokalita Roudný

Vrtné práce v prostoru odkaliště na lokalitě Roudný proběhly dne 18.10.2004, odvrtána byla jedna sonda S1 přenosnou elektrickou soupravou Makita, ze které bylo odebráno 6 vzorků. Vzorky byly odeslány k analýze na vybrané složky do laboratoře. Zároveň byly 7.12.2004 odebrány vzorky stream (dnových) sedimentů z bezejmenného toku s. od ložiska, do kterého jsou zaústěny průsakové důlní vody a vody ze starých výsypek a hald a

z Bořetického potoka, který obtéká ložisko Roudný z j.strany. Do mikrotenových sáčků bylo ručně odebráno celkem 5 vzorků stream sedimentů, vzorky byly vysušeny a odeslány k analýze na vybrané složky do laboratoře. Protokoly z odběru odkalištních vzorků a stream sedimentů jsou opět k dispozici v archívu AQUATEST.

2.3 Analýzy vzorků pevných fází

Odebrané vzorky pevných fází ze všech tří lokalit byly odeslány k analýze na vybrané složky do laboratoře ACME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver v Kanadě (www.acmelab.com). Vzorky byly standardně vysušeny a byla provedena silikátová analýza (stanovení hmotnostního obsahu SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO , Cr_2O_3 , celkový uhlík, celková síra).

Zároveň byly vzorky analyzovány na široké spektrum kovů a prvků vzácných zemin: Mo, C, Pb, Zn, Ni, As, Cd, Sb, Bi, Ag, Au, Hg, Tl, Se, Ba, Be, Co, Cs, Ga, Hf, Nb, Rb, Sn, Sr, Ta, Th, U, V, W, Zr, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

Část vzorků z odkaliště Zlaté Hory byla analyzována v laboratořích Aquatest a.s. Praha (silikátová analýza, obsah základních kovů, obsah základních kovů ve vodném výluhu, obsah základních kovů).

Z vrtů a sond na lokalitách Jívka, Zlaté Hory a Roudný byla část vzorků analyzována na přítomnost bakteriální aktivity v laboratořích MU Brno (viz. kapitola 4).

Výsledky analýz sedimentů budou k dispozici v průběhu měsíce ledna 2005.

2.4 Vzorky povrchových vod

Obecný přehled o lokalitách a realizovaných odběrech vod je uveden v příloze této zprávy.

2.4.1 Metodika odběru vod

Metodika odběrů vod vychází z interních předpisů SOP společnosti AQUATEST a.s. a platných legislativních předpisů - ČSN EN 25 667-1: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Pokyny pro návrh odběrů vzorků (ISO 5667-1:1980), ČSN EN 25 667-2: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků (ISO 5667-2:1991), ČSN EN ISO 5667-3: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi, ČSN ISO 5667-10: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod, ČSN ISO 5667-11: Jakost vod – Odběry vzorků – Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod.

V průběhu odběrů vzorků vody byla vedena povinná prvotní dokumentace, která je uložena v archívu společnosti AQUATEST a.s. Sledovány byly následující parametry:

- hladina podzemní vody (u vrtů)
- hloubka odběru (u zonálních odběrů)
- fyzikálně chemické parametry – pH, vodivost, teplota, U_H
- typ odběru – statický / dynamický
- vzhled vzorku
- klimatické podmínky
- fixace předepsaných látek

2.4.2 Způsoby odběrů vzorků vod

V rámci projektu byly čtvrtletně prováděny **režimní odběry** a jednorázově byly provedeny na vybraných lokalitách (důlních dílech) **zonální odběry**. Souhrnný přehled o objektech sledovaných jak v rámci režimních odběrů tak o analýzách, které byly provedeny jednorázově ukazuje příloha.

Všechny odebrané vzorky na stanovení kovů byly ihned po odběru stabilizovány 1 ml HNO₃, vzorky na stanovení U a Ra byly na lokalitě stabilizovány 5 ml HNO₃. Pro co nejvyšší omezení ztrát těkavých látek (CO₂) a zamezení sorpce na stěny vzorkovnice byly přijaty následující opatření:

- odběr vzorků do předepsaných vzorkovnic
- naplnění vzorkovnic až po hrdlo a těsným uzavřením vzorkovnice víčkem
- přeprava vzorků v chladících boxech za teploty 4oC a jejich skladování před analýzou za stejných podmínek
- analytické zpracování nefixovaných vzorků do 24 hodin po odběru

2.4.3 Režimní vzorkování

V rámci režimního vzorkování byly sledovány:

- **Podzemní vody** (důlní vody) - z jámy / z dědičné štoly
- **Odpadní vody** z odkališť a odvalů

Většina vzorků důlních vod byla odebrána dynamickým způsobem z výtlačného potrubí čerpadel nebo z výtoků z dědičných štol. Výjimkou bylo vzorkování vrtu PV-1 na lokalitě Pucov, které bylo prováděno staticky.

Vzorky z odvalů a z odkališť byly také odebírány dynamicky z vývěrů u paty odvalu nebo odkaliště. Výjimkou bylo vzorkování odkaliště Jívka, kde neexistuje přirozený vývěr, proto bylo pro vzorkování použito vrtu HV 4 vyhloubeného do hráze tohoto odkaliště. Vzorek z vrtu HV 4 byl odebrán staticky. Z technických důvodů nebyl odebrán výtok z odkaliště Rožná. V rámci odběrů vzorků byly měřeny fyzikálně chemické parametry jednotlivých vzorků - vodivost, teplota, pH a redox potenciál (přístroje firmy WTW.)

Tab..2.1: Přehled lokalit – režimní vzorkování

Charakter vody	Místo odběru	lokality
důlní vody	jáma	Pucov + vrt PV-1
		Licoměřice
		Kaňk
		Rožná
		Roudný – Prokop, Barbora
		Zlaté Hory – jih, západ
	dědičná štola	Oslavany
		Zlaté Hory - směs
		Drahonín
Odpadní vody	odkaliště	Zlaté Hory
		Roudný
		Jívka
	odvaly	Drahonín
		Licoměřice
		Roudný

Odběry na lokalitě Ledvice nebyly v roce 2004 realizovány z důvodu komplikované situace na Ledvickém potoce. Problémy byly zejména způsobeny přerušovaným režimem vypouštění důlních vod z důl Bílina do Ledvického potoka. Pro podrobné vzorkování jednotlivých profilů Ledvického potoka bylo nejprve nutné zjistit dobu zdržení vypouštěné důlní vody v jednotlivých úsecích potoka. Pro byla provedena hydrologická měření, která byla realizována v roce 2004 a budou ještě pokračovat v první polovině roku 2005. Po ukončení hydrologických měření na Ledvickém potoce budou následovat odběry vody z jednotlivých vytipovaných profilů potoka.

2.4.4 Zonální vzorkování

Na vybraných lokalitách - důlních dílech byly provedeny zonální odběry. Tyto odběry slouží k objasnění vertikální stratifikace podzemní vody v jámách. Hloubky odběrů byly určeny podle výsledků karotážních měření, tam kde bylo možné předpokládat určité změny v chemickém složení důlní vody.

Vlastní vzorkování bylo provedeno staticky takovým způsobem, aby nedošlo k porušení stratifikace důlní vody. K odběrům bylo použito zonálního vzorkovače určeného k odběrům neporušených vzorků vody za ložiskových tlaků a teplot z jedné hloubkové úrovně. V rámci odběrů byla provedena měření pH, teploty, vodivosti a redox potenciálu bez kontaktu odebraného vzorku vody se vzduchem.

Zonální odběry byly realizovány na lokalitách:

- Oslavany – Jindřich II. a Kukla,
- Pucov – jáma J-13 a vrt PV-1, který je s touto jámou propojen
- Roudný – jáma Aleška.

Zonální odběry byly také plánovány na lokalitě Kaňk, ale z výsledků karotážního měření vyplynulo, že hloubka přístupné zvodnělé zóny je pouze 30 m (93 m p.t. – 123 m p.t.). Proto byly zonální odběry na této lokalitě prozatím odloženy.

2.4.5 Lokalita Roudný

Na lokalitě Roudný byly kromě pevných odkalištních vzorků a stream sedimentů odebrány také vzorky povrchových vod P0-P7, a to především z bezejmenného toku, ležícího severně od ložiska (Obr. 2.4), dále pak z Bořetického potoka. Místo odběru vzorků povrchových vod bylo shodné s odběrem stream sedimentů, navíc byly odebrány ještě vzorky průsaků podzemních vod (P0 - počátek bezejmenného toku, P1 - vzorky výronů průsakových vod z hald a výsypek a P2 – voda ze studny pod ložiskem). V průběhu odběru vzorků byly zároveň měřeny jejich základní fyzikálně-chemické parametry – pH, Eh (redoxpotenciál), vodivost a teplota. Protokoly z odběru vzorků povrchových vod jsou k dispozici v archívu AQUATEST.

V rámci lokality Roudný je značná část rešeršních geochemických údajů ze šlichové a metalometrické prospekce umístěna v databázi družstva Geomin Jihlava.



Obr. 2.4.: Výtok průsakových vod do bezejmenného toku – lokalita Roudný

2.5 Analýzy vzorků povrchových vod

2.5.1 Metodika laboratorních prací a ověřování kvality

Všechny vzorky byly analyzovány v laboratořích firmy AQUATEST a.s. a DIAMO, státní podnik, odštěpný závod GEAM akreditovaných ČIA dle normy ČSN EN ISO/IEC 17025. Jednotlivá stanovení byla provedena v souladu s akreditovanými SOP (standardními operačními postupy):

- **vybrané kovy** (Sb, As, Be, B, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Al, Ag, včetně kovů zahrnutých v ÚCHR) - SOP 5.12.1, SOP 5.0.4 a SOP 5.13.1
- **U** – SOP 4.9.1
- **Ra** – SOP 4.10.1
- **ÚCHR** – SOP 1.1.1-4, SOP 1.17.1, SOP 1.2.1.- SOP 1.14.1 a SOP 4.5.1

Postupy zkoušek jsou uvedeny pod identifikačním označením příslušných SOP, jejichž název a plné textové znění je k dispozici v laboratořích a v příloze osvědčení o akreditaci laboratoře.

S ohledem na malý počet vzorků bylo ověření kvality prováděno v rámci denní kontroly QA/QC systému laboratoře:

- dodržování postupů a směrnic "Good Laboratory Practice"
- aplikace postupů v souladu s normou EU č. 45000
- kontrolní vzorky byly zpracovány v jiných laboratořích
- kalibrace pomocí certifikovaných standardů

Vzorky povrchových vod z lokality Roudný P0 – P7 (bezejmenný tok, Bořetický potok) byly analyzovány v laboratořích Aquatest a.s., Praha – v rozsahu ÚCHR (úplný chemický rozbor). Část vzorků (P2, P4, P6, P7) byla také odeslána do Kanady (CME Analytical Laboratories Ltd., Vancouver, Kanada - www.acmelab.com) k rozšířené analýze na následující složky: Ag, Al, As, Au, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Ce, Cl, Co, Cr, Cs, Cu, Dy, Er, Eu, Fe, Ga, Gd, Ge, Hf, Hg, Ho, In, Ir, K, La, Li, Lu, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pr, Pt, Rb, Re, Rh, Ru, S, Sb, Sc, Se, Si, Sm, Sn, Sr, Ta, Tb, Te, Th, Ti, Tl, Tm, U, V,

W, Y, Yb, Zn, Zr. Výsledky analýz povrchových vod budou k dispozici v průběhu měsíce ledna 2005.

2.5.2 Další měření a sledování (hydrologická měření)

V roce 2004 nebyly na lokalitě Ledvice – Ledvický potok realizovány žádné odběry z důvodu neznalosti hydrologických poměrů na lokalitě. Bylo vytipováno 8 profilů podél toku, které měly být vzorkovány, ale z přerušovaného režimu vypouštění důlních vod do Ledvického potoka nemohlo být vzorkování prozatím provedeno. Nejprve bylo nutné zjistit rychlost prodění v některých profilech toku a dobu za jakou se důlní vody dostanou do míst určených ke vzorkování.

Proto byla v roce 2004 provedena hydrologická měření. Jako nejlepší místo pro hydrometrování, s přesně definovaným profilem toku, byl vybrán propustek pod tratí ČD. V tomto místě byly měřeny následující parametry:

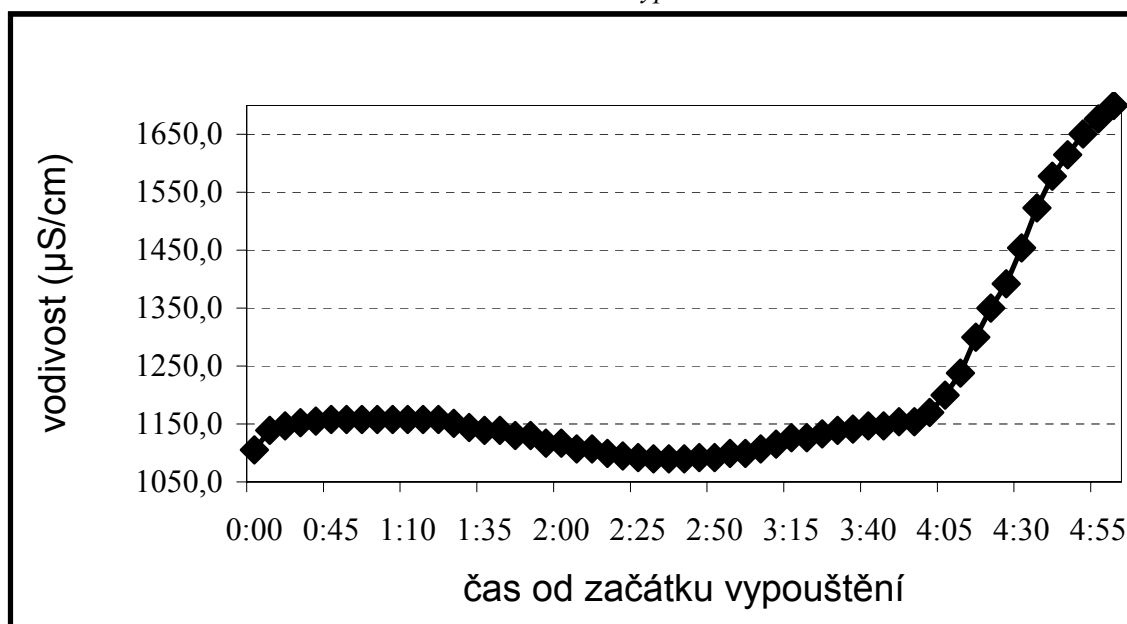
- celkový průtok
- střední profilová rychlost
- nárůst hladiny
- vodivost

Tyto parametry byly měřeny:

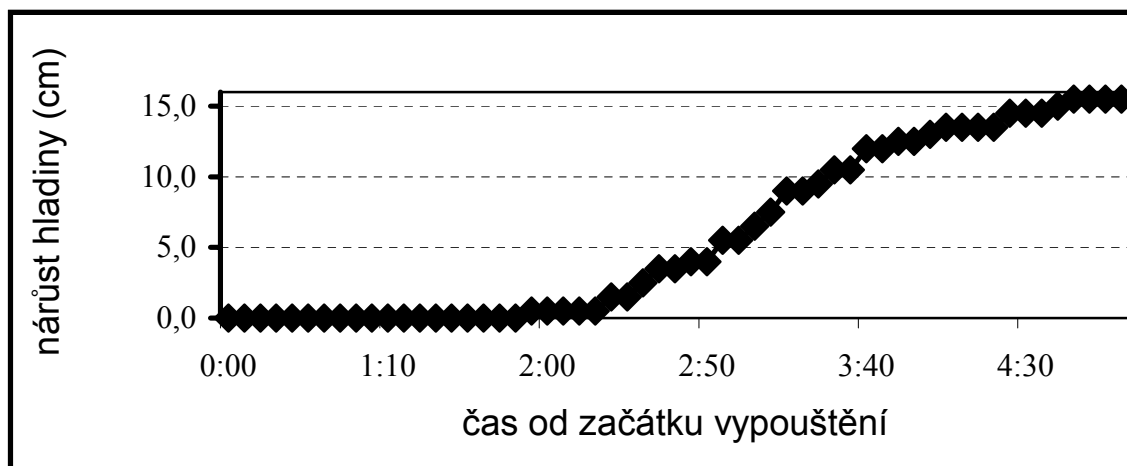
- před zahájením vypouštění důlních vod
- během vypouštění
- po ukončení vypouštění

Vypouštěné důlní vody mají v porovnání s vodami z odkaliště plavení popílku elektrárny Ledvice vysokou vodivost – cca 2200 μ S/cm, proto nemuselo být použito stopovací látky ke zjištění doby za jakou se důlní vody dostane k propustku ČD, ale byla měřena pouze vodivost. Nárůst vodivosti byl zřetelný – cca po **2 hodinách a 40 min** od začátku vypouštění, viz Obr. 2.4. Hladina v potoce začala v porovnání s vodivostí vzrůstat už po 2 hodinách, tj. o 40 minut dříve, viz. Obr. 2.5.

Obr. 2.4: Závislost vodivosti toku na čase od začátku vypouštění



Obr. 2.5.: Nárůst hladiny toku v závislosti na době od začátku vypouštění



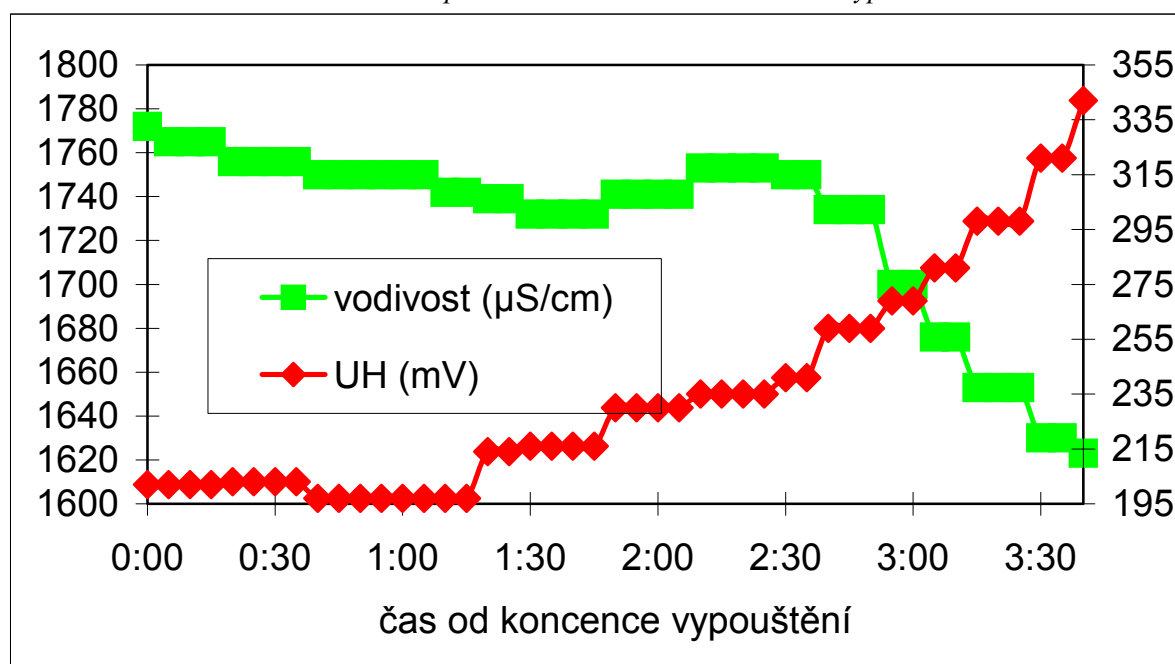
Z hydrologického měření byly zjištěny tyto parametry:

- průtok před začátkem vypouštění důlních vod - 25,07 l/s
- průtok v době vypouštění důlních vod – 71,63 l/s
- z rozdílu před a během vypouštění byl průtok vypouštěných důlních vod – 46,56 l/s
- střední profilová rychlost během vypouštění – 0,10735 m/s

Kdybychom uvažovali konstantní rychlost vody (0,10735 m/s) v celé délce toku –pak by doba, za kterou urazí důlní vody cca 1000 m k propustku ČD, byla **2 hodiny a 35 min.** Tato doba vypočtená z hydrologických měření je téměř shodná s empiricky zjištěnou dobou z měření vodivosti.

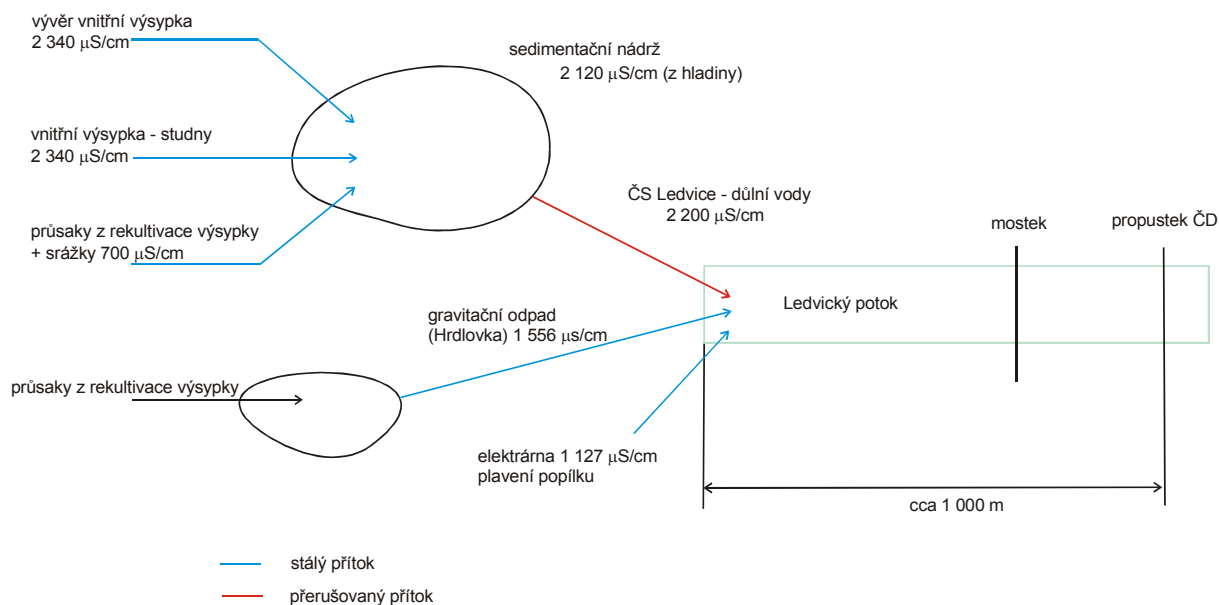
Pro úplnost byla ještě zjištěna doba za jakou začne vodivost klesat po ukončení vypouštění. Byla měřena vodivost a redox potenciál přepočtený na normálovou elektrodu. Z měření vyplývá, že pokles vodivosti byl zřetelný po **2 hodinách a 30 min.** od ukončení vypouštění, viz Obr. 2.6.

Obr. 2.6.: Závislost vodivosti a redox potenciálu toku na čase od konce vypouštění



Závěrem lze konstatovat, že doba za jakou se dostane vypouštěná důlní voda k propustku pod tratí ČD se pohybuje v rozmezí **2 hodinách a 30 min. až 2 hodinách a 40 min.** Tyto doby byly empiricky ověřeny.

Ledvický potok - schéma vypouštění



2.6 Příprava odběru vzorků technogenních sedimentů

Základním prvkem průzkumu úložiště technogenních sedimentů je realizace jádrových vrtů obdobně jako v jiných inženýrsko-geologických průzkumných pracích. Vzhledem k tomu, že se jedná o uměle vytvořená souvrství specifických materiálů pocházejících převážně z hydrometalurgických způsobů úpravy nerostných surovin, popř. hydraulického ukládání popelovin ze spalování uhlí, vyznačují se uložené materiály některými zcela specifickými fyzikálně-mechanickými, geotechnickými a geochemickými vlastnostmi. Jedná se zejména o vysoké obsahy pórové vody, značnou vertikální a často i plošnou anizotropii zrnitosti uloženého materiálu, široký rozsah konzistence (od kašovitých přes plastické až tuhé materiály), hydraulické propustnosti, smykové parametry apod. Z geochemického hlediska pak často uložené materiály obsahují nejen původní složky upravovaných hornin (obvykle těžké kovy a další kontaminanty), ale i sloučeniny pocházející z technologického procesu jejich přepracování, např. vysoké obsahy síranových aniontů, amonné ionty, hydratované oxidy některých trojmocných kationtů (Al^{3+} , Fe^{3+}) a další specifické sloučeniny jako např. sádrovec, vznikající při konečné neutralizaci materiálů podrobených kyselým zpracovatelským postupům.

Všechny tyto specifické vlastnosti je nutno vzít do úvahy při realizaci vrtných prací s ohledem na použití vhodné technologie hloubení jádrových vrtů. Dalším kritériem, které je nutno zohlednit při volbě technologie hloubení, jsou požadavky na množství a kvalitu získaného jádrového materiálu s ohledem na potřeby laboratorních metod používaných pro stanovení potřebných charakteristik popisujících zkoumaný objekt. Jedná se zejména o dosažení potřebného výnosu jádra, zachování vertikální struktury jádra a odběr tzv. neporušených vzorků pro stanovení některých specifických fyzikálně-mechanických a geotechnických parametrů.

Podrobnější popis metodiky odběru a komplexního zpracování vzorků technogenních sedimentů je uveden v příloze.

2.7 Závěry Etapy A1.2

Etapa A1.2 přináší tyto závěry:

- V rámci projektu GEOCHEM byly shromážděny základní geologická, hydrogeologická a historická data o studovaných lokalitách: Jívka, Kutná Hora, Ledvice, Ličoměřice, Olší-Drahomín, Oslavany, Pucov, Roudný, Rožná, Zlaté Hory.
- Byl vypracován plán pravidelného monitoringu těchto lokalit s ohledem na pravidelný na monitoring prováděný firmou DIAMO.
- Byl zahájen monitoring a jednorázové odběry, jejichž součástí jsou odběry pevných vzorků a odběry vod. Odběry pevných vzorků se v prvním roce projektu soustředily na jednorázová či opakovaná zonální měření v profilu důlního díla, hydrologická měření provedená na Ledvickém potoce a zonální odběry pevných vzorků pro chemické či bakteriologické stanovení. Odběry vod reprezentují periodické odběry důlních vod (z jam a dědičných štol) a průsakových vod z odkališť a odvalů. Na lokalitách Roudný a Ledvice byly provedeny i odběry povrchových vod.
- Zonální odběry důlních vod slouží k objasnění vertikální stratifikace podzemní vody v jámách. Hloubky odběrů byly určeny podle výsledků karotážních měření, tam kde bylo možné předpokládat určité změny v chemickém složení důlní vody. Zonální odběry byly realizovány na lokalitách: Oslavany, Pucov a Roudný.

2.8 Literatura

ČSN EN 25 667-1: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 1: Pokyny pro návrh odběrů vzorků (ISO 5667-1:1980)

ČSN EN 25 667-2: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 2: Pokyny pro způsoby odběru vzorků (ISO 5667-2:1991)

ČSN EN ISO 5667-3: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi

ČSN ISO 5667-10: Jakost vod – Odběr vzorků – Část 10: Pokyny pro odběr vzorků odpadních vod

ČSN ISO 5667-11: Jakost vod – Odběry vzorků – Část 11: Pokyny pro odběr vzorků podzemních vod.

3 Etapa B1.1 - Výzkum geochemických procesů I.

3.1 Úvod

Výzkum geochemických procesů zahrnuje rozbor trendů geochemického vývoje důlních vod, vliv jednotlivých faktorů na rozvoj geochemických procesů mobilizace kontaminantů v horninovém prostředí a ocenění jejich vlivu na celkové změny v horninovém prostředí a důlních vodách.

Po útlumu těžby nerostných surovin v České republice na přelomu 80. a 90. let vyvstala nutnost řešit problémy souvisejících s odstraňováním a zahlazováním následků hornické činnosti. Jako nejzávažnější problém se ukázala nikoliv samotná likvidace důlních děl, ale ostré změny složení důlních vod. Pro účinná a ekonomicky efektivní opatření je nutné pochopení příčin změn v samotném vývoji složení důlních vod a reálný odhad jejich dlouhodobého vývoje.

Většina důlních vod svojí kvalitou sice neodpovídala náročným kritériím pro vypouštění důlních vod do povrchových vodotečí, složení důlních vod z doby aktivní činnosti dolů však dávalo předpoklad, že pro jejich úpravu postačí přechodné čištění a dočasná opatření. U většiny důlních vod se zdálo, že po přechodném období několika málo let bude možné důlní vody, soustředěné do dědičných štol, přímo vypouštět do povrchových vodotečí bez další úpravy.

Pro analýzu dlouhodobých a sezónních trendů byly z rozsáhlé datové báze, která byla sestavena v rámci projektu, vybrány tři odlišné typy ložisek, pro které byly k dispozici dlouhodobé a relativně podrobné časové řady monitorování vybraných složek důlních vod – ložisko uranových rud Olší-Drahonín v oblasti Dolní Rožínky, ložiska uhlí v rosicko-oslavanské uhelné pánvi se svedenými důlními vodami a polymetalické ložisko Kaňk u Kutné Hory. Jedná se o uzavřená ložiska s datovým pokrytím kompletního vývoje od doby provozu přes období zatápění až po ustálený režim odtoku či odčerpávání důlních vod.

3.1.1 Vývoj složení důlních vod na uranovém ložisku Olší-Drahonín

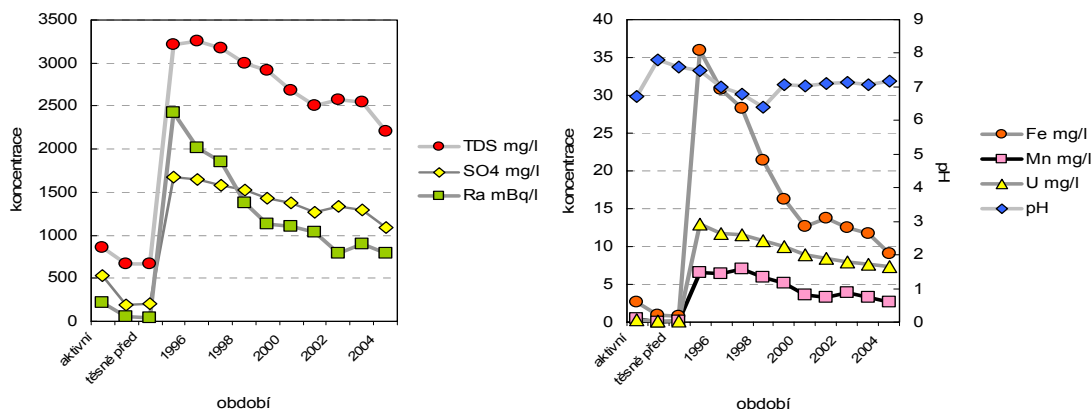
Prvním signálem, že řešení problému nebude jednoduché, byl vývoj situace na uranovém ložisku Olší-Drahonín v ložiskové oblasti Dolní Rožínky. Tento důl byl uzavřen v roce 1989, od roku 1990 probíhalo jeho řízené a monitorované zatápění. V listopadu 1995 dosáhly důlní vody úrovně dědičné štoly a začaly volně vytékat na povrch. Jak je patrné z tabulky 3.1, průměrné hodnoty složení důlních vod vyžadovaly pouze čištění uranu (limit 0,1 mg/l).

Tab.3.1: Průměrné složení důlních vod na ložisku Olší-Drahonín v průběhu aktivní těžby, zatápění a po zatopení dolu.

Období	pH	TDS mg/l	SO ₄ ²⁻ mg/l	Fe mg/l	Mn mg/l	U mg/l	Ra mBq/l
aktivní	6,7	862,0	536,0	2,6	0,4	0,3	221,0
zatápění	7,8	662,0	189,0	1,0	0,1	0,2	58,0
těsně před	7,6	661,0	200,0	0,8	0,2	0,2	40,0
těsně po	7,5	3220,0	1673,0	36,0	6,6	12,9	2430,0
1996	7,0	3250,0	1643,0	30,8	6,5	11,7	2012,0
1997	6,8	3168,0	1580,0	28,3	7,0	11,6	1851,0

1998	6,4	3000,8	1527,7	21,3	6,0	10,8	1376,2
1999	7,1	2916,3	1428,0	16,3	5,1	10,0	1132,2
2000	7,0	2680,8	1371,7	12,6	3,5	9,0	1097,6
2001	7,1	2508,8	1272,1	13,7	3,3	8,4	1031,7
2002	7,1	2572	1335,1	12,6	3,8	8,0	792,5
2003	7,1	2550	1297,5	11,7	3,2	7,6	898,3
2004	7,2	2200	1093,3	9,0	2,7	7,4	790,0

Tři měsíce po zatopení dolu došlo k prudké změně složení důlních vod. Ostré zvýšení koncentrací všech rozpuštěných složek včetně uranu, radia a zejména železa a manganu vedlo k výraznému zhoršení ekologické situace. Oxidací železa a manganu a jejich srážením došlo k likvidaci veškeré bioty v Hadůvce, do které byly důlní vody do té doby vypouštěny, došlo k ohrožení následných řek Loučky a Svratky s přímým ohrožením jednoho ze zdrojů pitné vody pro Brno (Brněnská přehrada). Kromě okamžitých opatření k omezení vlivu na životní prostředí vyvolala daná situace potřebu odhadu dlouhodobého vývoje složení důlních vod. Proto byly důlní vody, vody povrchových vodotečí a dnové sedimenty dlouhodobě monitorovány. Studium poskytlo následující výsledky (obr. 3.1).

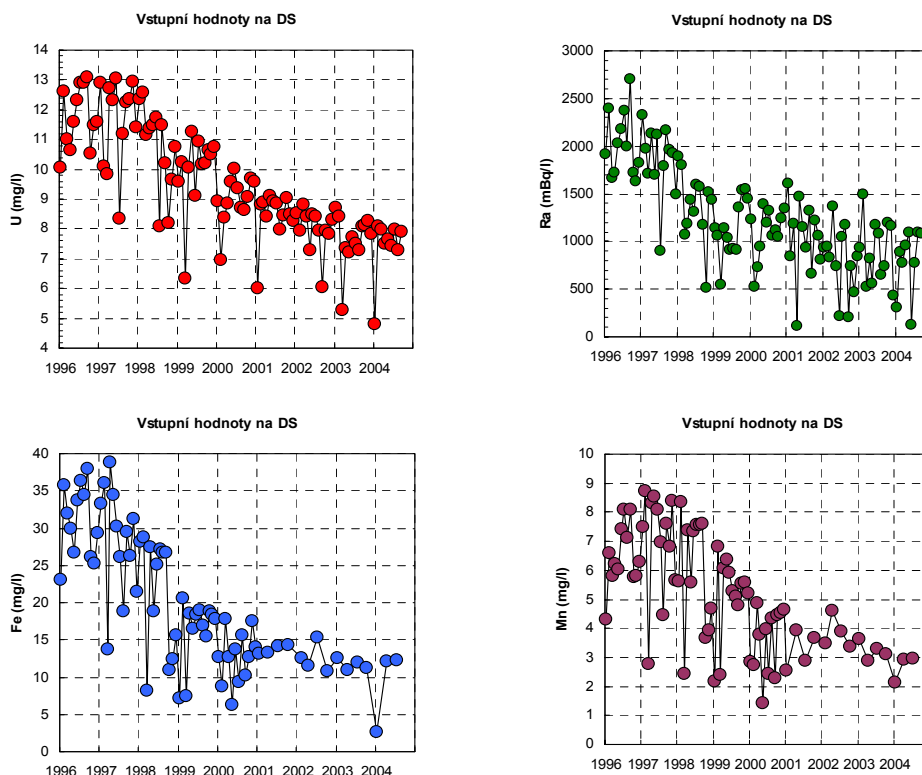


Obr.3.1: Vývoj průměrného složení důlních vod na ložisku Olší-Drahonín od doby aktivní těžby do roku 2004.

Daná situace vyvolala potřebu odhadu dlouhodobého vývoje složení důlních vod. Proto byly důlní vody, vody povrchových vodotečí a dnové sedimenty dlouhodobě monitorovány. Studium poskytlo následující výsledky (obr. 3.2).

Po strmém nárůstu koncentrací sledovaných prvků tři měsíce po dosažení povrchu docházelo k postupnému poklesu koncentrací, u jednotlivých složek různou rychlostí. Celkový dlouhodobý trend poklesu je výrazně modifikován sezónními vlivy. Kromě toho je možné v detailnějším ohledu identifikovat také rozdíly v časovém chování.

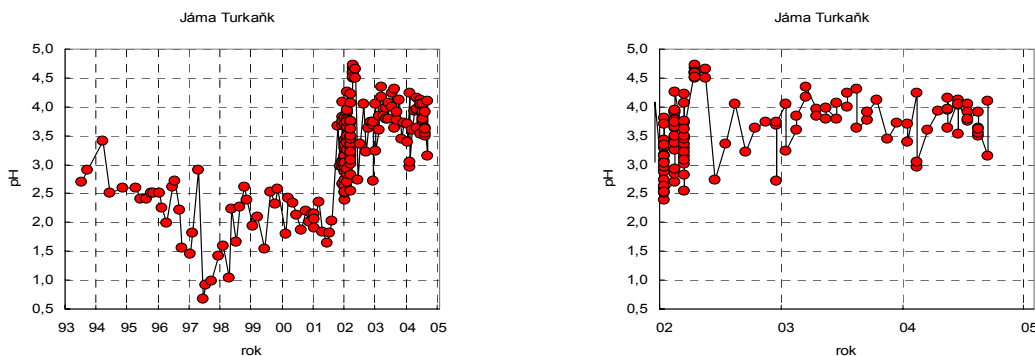
Je patrné, že v průběhu roku dochází k výraznému kolísání koncentrací jednotlivých složek v důlních vodách. Na ložisku Olší-Drahonín jsou sezónní trendy charakterizovány výrazným poklesem koncentrací na počátku jara, poté koncentrace postupně stoupají aby dosáhly maxima na přelomu roku s menším minimem v podzimních měsících. Zatímco koncentrace radia klesají okamžitě po jejich extrémním zvýšení, dochází u dalších složek ještě k nárůstu koncentrací a změna trendu k poklesu se dostavuje u jednotlivých složek s různou časovou prodlevou v řadě železo-uran-mangan.



Obr. 3.2: Vývoj koncentrací uranu, radia, železa a manganu v důlních vodách ložiska Olší-Drahonín v letech 1996–2004.

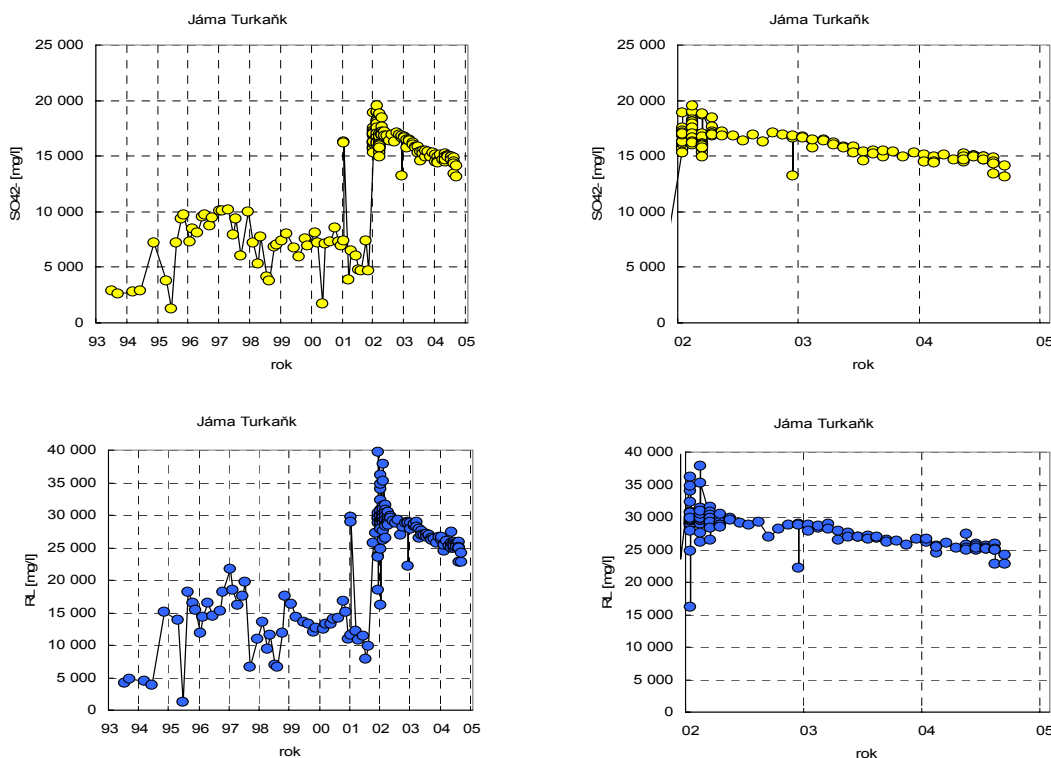
3.1.2 Ložisko Kutná Hora

Na ložisku Turkaňk je možné identifikovat tři různá období související se změnou režimu podzemních vod. První období do roku 1993 v podstatě odpovídá aktivní činnosti dolu s relativně nízkými koncentracemi složek v důlních vodách. Druhé období od roku 1994 odpovídá řízenému zatápění dolu, kdy docházelo v prvních dvou letech zatápění k nárůstu koncentrací, poté nastoupil klesající trend až do doby nastoupání důlních vod na úroveň dědičné štoly. Po dosažení úrovně dědiční štoly došlo v průběhu dvou měsíců k ostrému vzrůstu koncentrací rozpuštěných složek. Stejně jako na ložisku Olší-Drahonín můžeme identifikovat výrazné sezónní trendy, tentokrát s minimy na konci letních měsíců a opět dochází k časovému posunu v dlouhodobých trendech poklesu mezi jednotlivými složkami.

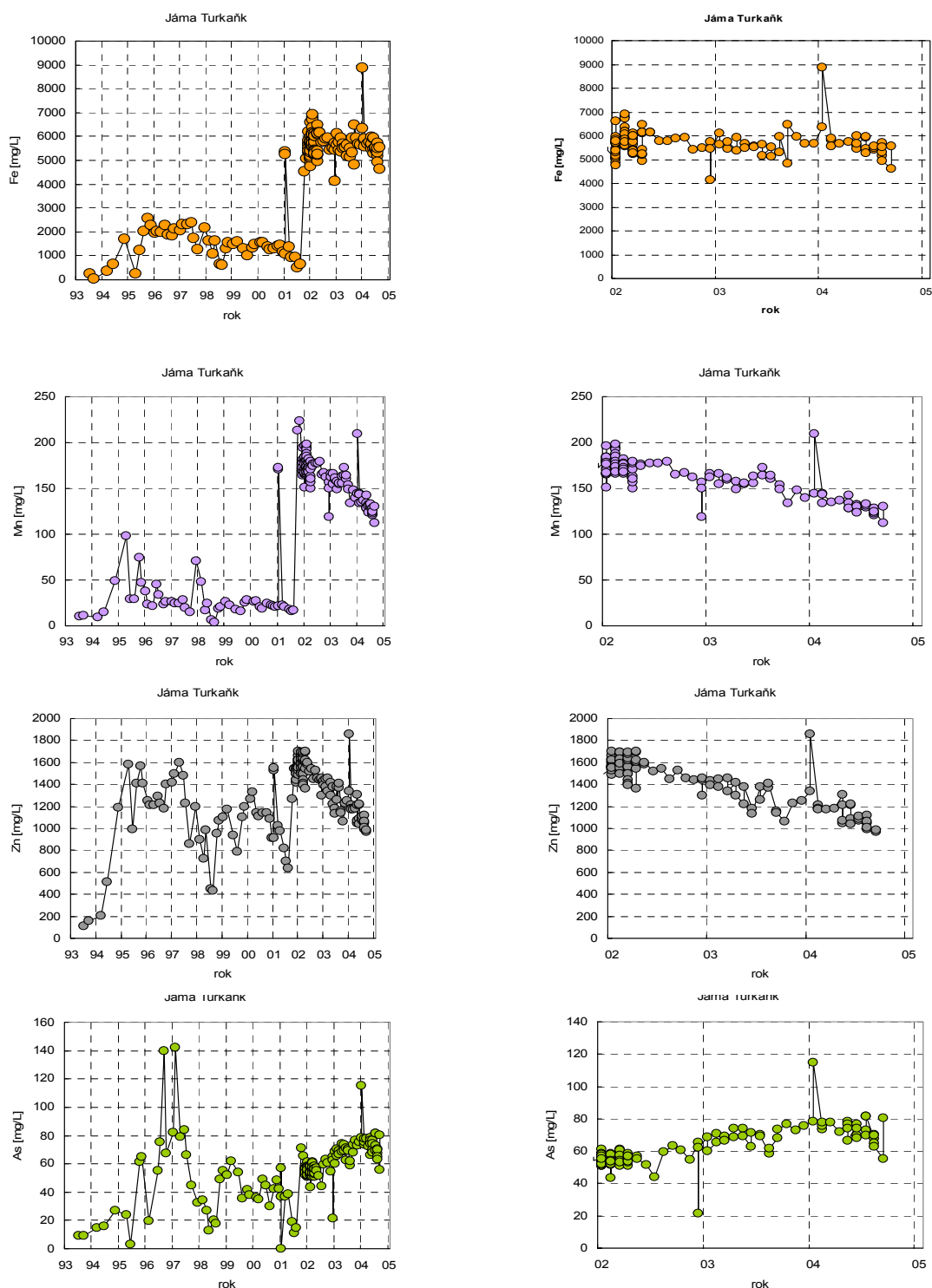


Obr. 3.3: Vývoj pH důlních vod ložiska Turkaňk v letech 1993-2004. Na levém obrázku je celkový vývoj, na pravém obrázku je detail z let 2002-2004, který mapuje vývoj po zatápění dolu.

Kromě toho došlo v chování jednotlivých složek k určitým typovým odlišnostem. Zatímco například u železa a manganu dochází v době změny hydrogeologického režimu k řádovému nárůstu koncentrací s následným kontinuálním poklesem, u zinku je změna patrná, koncentrace však zůstávají srovnatelné. Chování arzenu se od chování všech ostatních složek výrazně odlišuje. Variace v období zatápení jsou výraznější než změny v době změny hydrogeologického režimu a koncentrace vykazují kontinuální stále ještě stoupající trend.



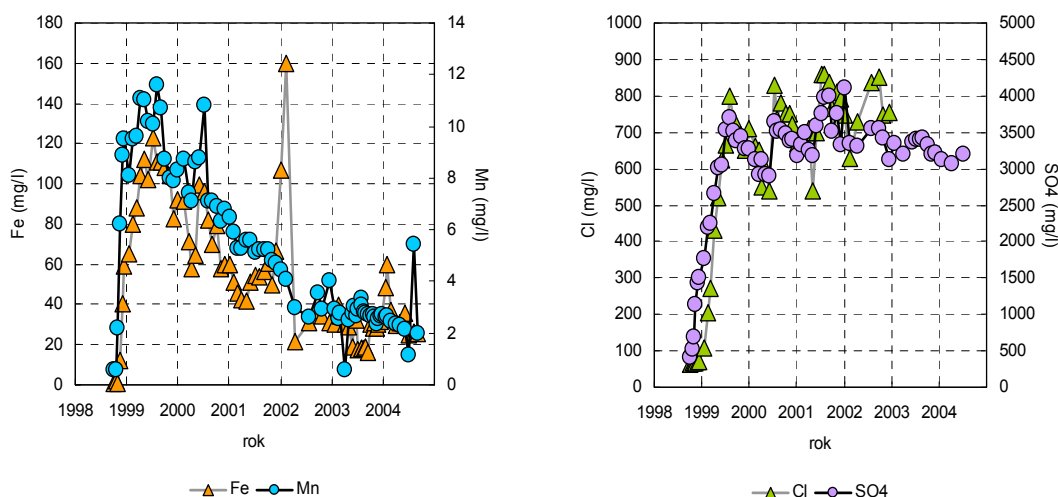
Obr. 3.4 Vývoj koncentrací síranových iontů a celkového množství rozpuštěných látek v důlních vodách ložiska Turkaňk v letech 1993-2004. Na levém obrázku je celkový vývoj, na pravém obrázku je detail z let 2002-2004, který mapuje vývoj po zatopení dolu.



Obr.3.5: Vývoj koncentrací železa, manganu, zinku a arzenu v důlních vodách ložiska Turkaňk v letech 1993-2004. Na levém obrázku je celkový vývoj, na pravém obrázku je detail z let 2002-2004, který mapuje vývoj po zatopení dolu.

3.1.3 Rosicko-oslavanská uhelná pánev

Posledním příkladem jsou důlní vody z rosicko-oslavanské uhelné pánve (obr.3.4). Po postupném uzavření dolů a nastoupení důlních vod na úroveň dědičné štoly došlo znovu k prudkému růstu koncentrací rozpuštěných složek. Ve složení důlních vod je možné identifikovat dva různé dlouhodobé trendy. Zatímco u železa, manganu, niklu a dalších dochází k postupnému poklesu koncentrací (opět s časovou separací), naopak u síranů, chloridů a některých dalších složek je ostrý nárůst koncentrací následován dalším mírným nárůstem. Charakteristické jsou opakované sezónní variace, tentokrát s výraznými minimy na přelomu jara a léta a maximy uprostřed léta.



Obr. 3.6 Vývoj koncentrací železa, manganu, síranů a chloridů v důlních vodách v rosicko-oslavanské uhelné pánve po nastoupení důlních vod na úroveň dědičné štoly.

Podobný typ chování byl předběžně identifikován i na dalších ložiscích bez ohledu na jejich typ a geologickou pozici. Podrobnější zhodnocení bude předmětem dalších etap projektu.

3.1.4 Dílčí závěry

Z uvedených pilotních studií je možné identifikovat některé obecné charakteristiky geochemického vývoje důlních vod v průběhu aktivní těžby, zatápnění a vývoje po zatopení ložiska bez ohledu na typ ložiska, jeho geologickou pozici a klimatické podmínky. Jsou to zejména:

- relativně nízké koncentrace rozpuštěných složek v průběhu aktivní činnosti dolu s malými sezónními výkyvy v porovnání s dalším vývojem
- s určitou prodlevou dochází po zatopení ložiska k ostrému nárůstu koncentrací rozpuštěných složek
- další vývoj má obvykle sestupný trend, dochází však k časové separaci obdobného chování jednotlivých složek v závislosti na jejich geochemické charakteristice
- bez ohledu na kapacitu rezervoáru důlních vod podléhají koncentrace rozpuštěných složek výrazným a charakteristickým sezónním výkyvům. Ty závisí na lokálních klimatických a hydrogeologických podmínkách
- příčinou daného chování důlních vod jsou změny hydrogeologického režimu důlních vod a změna redukčního prostředí na oxidační a naopak

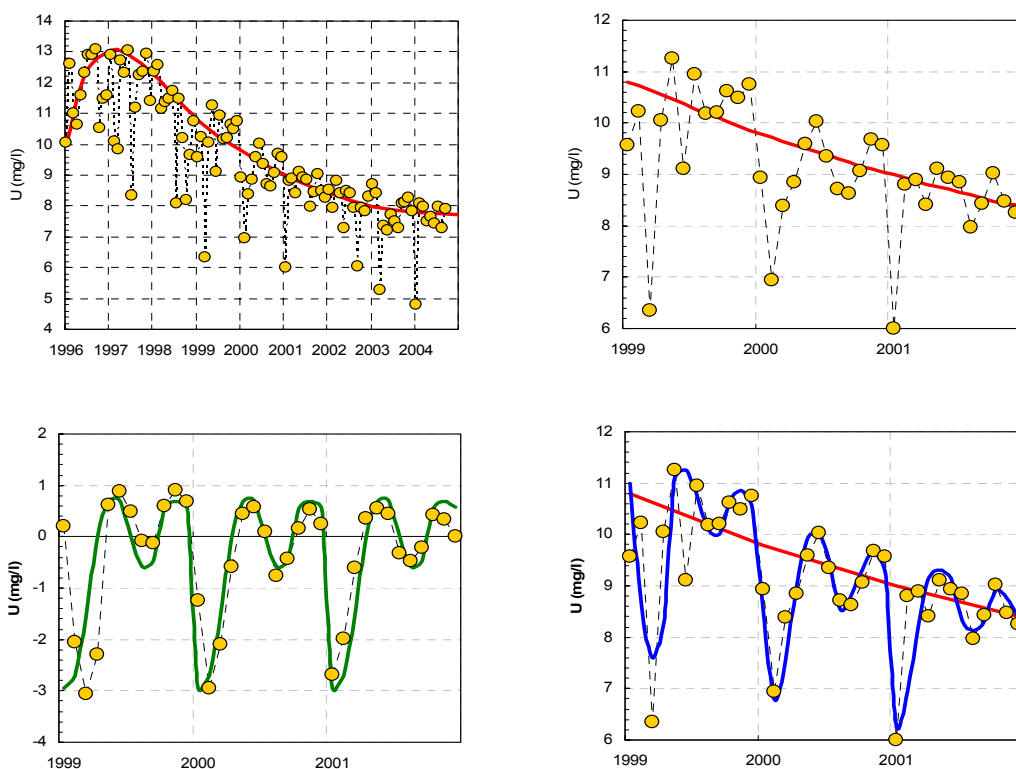
3.2 Etapa B1.1 - Vyhodnocení dlouhodobých a sezónních trendů

Přestože vypadají časové změny koncentrací jednotlivých složek v důlních vodách značně komplikovaně a různorodě, je možné v jejich chování objevit určité zákonitosti, které jsou významné z hlediska dlouhodobého odhadu jejich vývoje. Jako příklad je uveden rozbor trendu změn koncentrace uranu v důlních vodách ložiska Olší-Drahonín (obr. 7) a změn koncentrace síranů a železa v důlních vodách rosicko-oslavanské uhelné pánve (obr. 8).

3.2.1 Olší-Drahonín: Uran

Zjištěnými koncentracemi uranu v důlních vodách je možné proložit empirický trend, který je znázorněn plnou linií. Pro lepší názornost zpracování dat bylo pro analýzu sezónního trendu vybráno tříleté období 1999–2001. Po odečtení dlouhodobého trendu zůstávají zbytkové „koncentrace“ uranu, které vyjadřují sezónní kolísání. Tyto hodnoty ve skutečnosti nejsou koncentracemi, ale výchylkami, které se uplatňují na dlouhodobém trendu v důsledku změn vnějšího prostředí (srážky, hydrogeologický režim, teplota atd.). Uvedené body lze proložit složitější empirickou linií v jednom roce, která se periodicky opakuje. Minima na této křivce odpovídají nízké dotaci důlních vod povrchovými vodami (globální minimum na počátku roku v důsledku zámruzu, lokální minimum v podzimních měsících nízkým srážkám v oblasti), maximum v letních měsících odpovídá maximální srážkové činnosti (nejvyšší srážky v oblasti dlouhodobě připadají na přelom června a července). Výsledkem součtu dlouhodobého a sezónního trendu změn koncentrací uranu je křivka, která velmi dobře simuluje skutečný průběh koncentrací uranu. Obdobně je možné postupovat i u ostatních složek a dalších ložisek, vlastní trendové linie se však liší a jsou charakteristické pro každý prvek a ložisko.

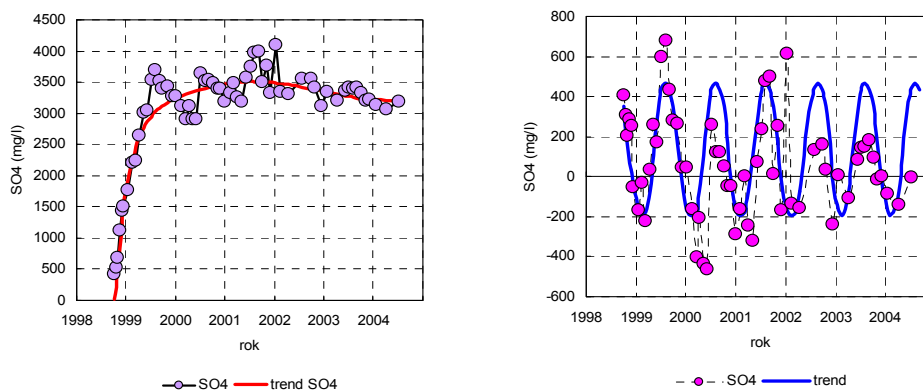
S pomocí trendových linií je pak možné velmi dobře předvídat dlouhodobé a sezónní trendy ve vývoji složení důlních vod pro konkrétní podmínky.



Obr. 3.7 Analýza a simulace dlouhodobého a sezónního trendu změn koncentrací uranu v důlních vodách ložiska Olší-Drahonín. Kroužky – koncentrace uranu, linie – trendy. Vlevo nahoře – dlouhodobý trend změn koncentrace uranu, období 1996–2004. Vpravo nahoře: dlouhodobý trend v období 1999–2001. Vlevo dole: hodnoty „koncentrací“ uranu po odečtení dlouhodobého trendu v období 1999–2001. Vpravo dole: trend ve vývoji koncentrací uranu jako výsledek součtu dlouhodobého a sezónního trendu v období 1999–2001.

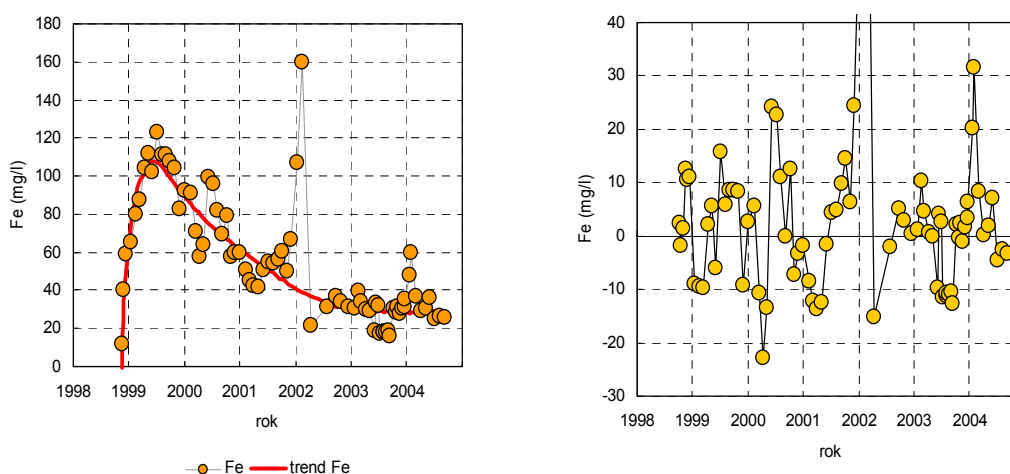
3.2.2 Rosicko-oslavanská uhelná pánev: Síraný a železo

Stejným způsobem jako v předchozím případě je možné změnami koncentrací síranů v důlních vodách rosicko-oslavanské uhelné pánve proložit dlouhodobý trend a po jeho odečtení zjistit i trend sezónní. Sezónní trend je odlišný od sezónního trendu uranu na ložisku Olší-Drahonín, dobře však vystihuje periodicitu. Kromě toho se však projevuje i výrazná tlumivá složka, kdy přes ustálený hydrogeologický režim poklesly sezónní výkyvy v průběhu pěti let zhruba na polovinu (obr. 3.8).



Obr.3.8: Dlouhodobý a sezónní trend koncentrací síranů v důlních vodách rosicko-oslavanské uhelné pánve.

Podobné chování vykazují i ostatní složky. Jinak je tomu však u železa (obr. 3.9). Dlouhodobý trend je výrazný a dobře „definovaný“, po jeho odečtení je možné získat i výrazný periodický trend. V tomto „sezónním“ trendu však dochází v průběhu pěti let k posunu maxim a minim. Původní maxima v létě a minima na začátku roku se postupně přesouvají do protifáze s maximy v zimě a minimy v létě. Určité indicie naznačují, že by se mohlo jednat o dva periodické jevy s různou délkou periody.



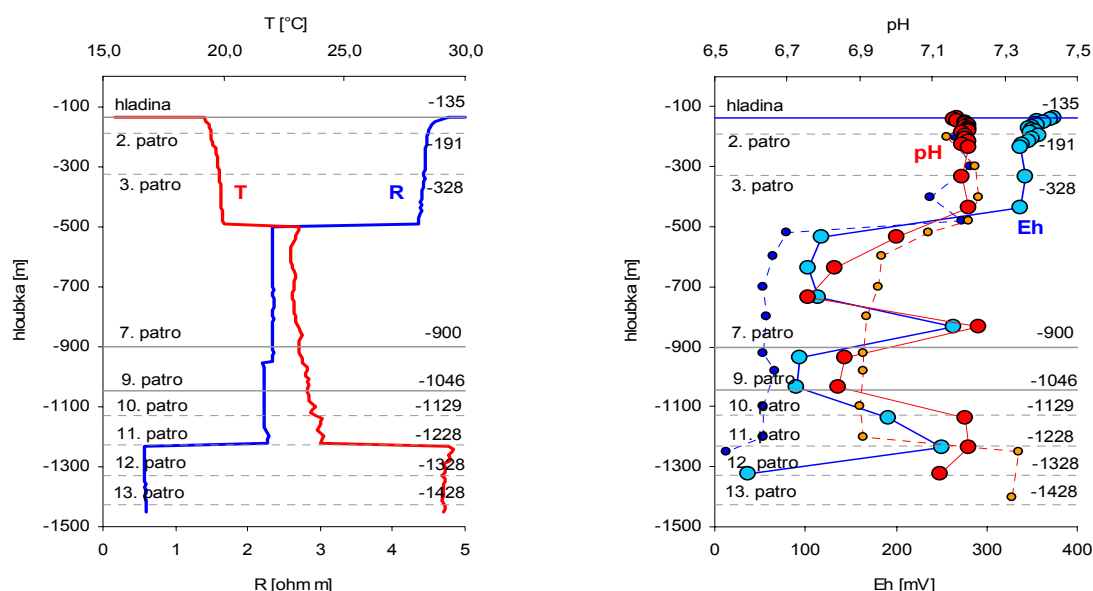
Obr. 3.9: Dlouhodobý a sezónní trend koncentrací železa v důlních vodách rosicko-oslavanské uhelné pánve.

3.3 Geochemická zonálnost a stratifikace

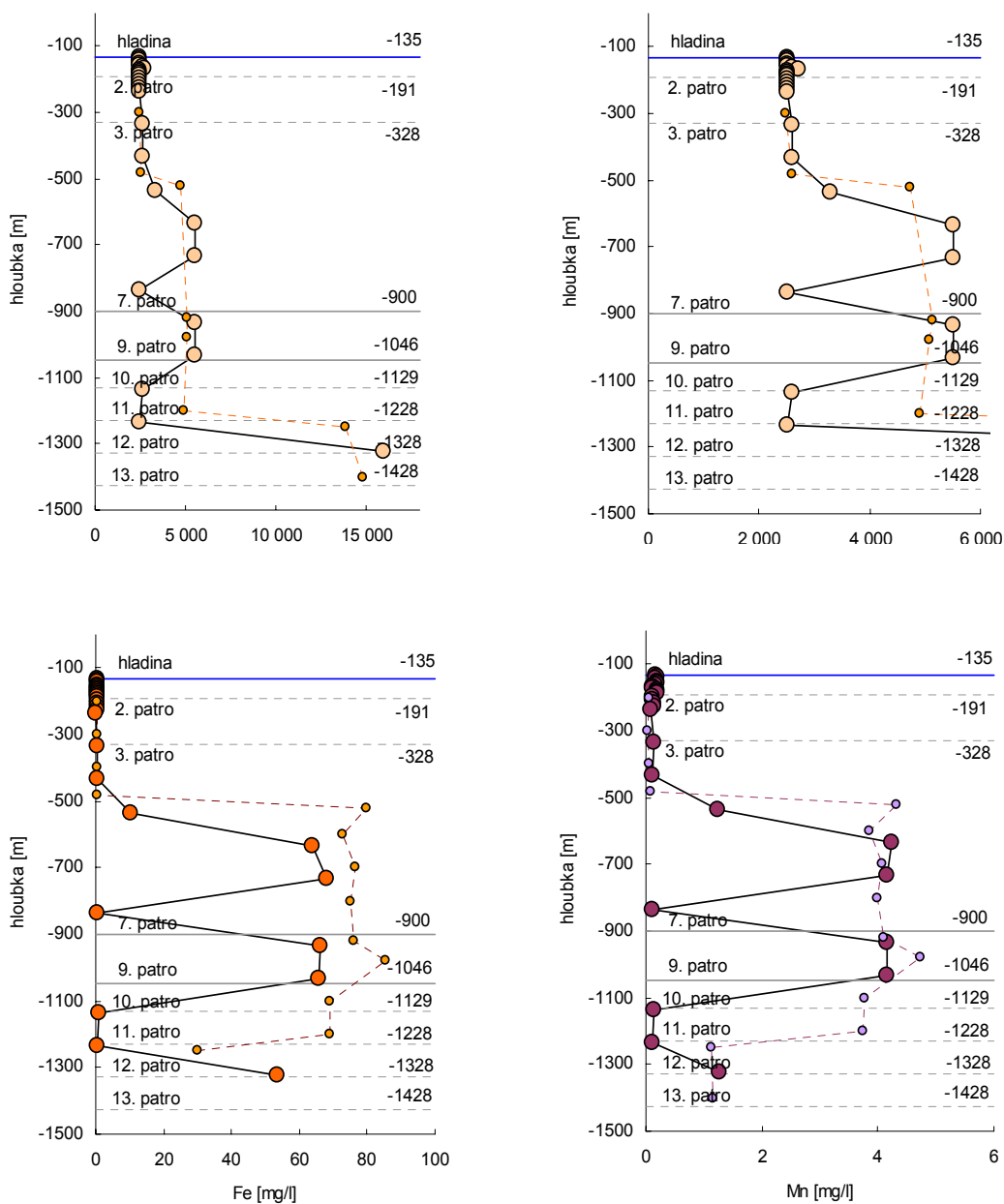
Detailní rozbor příčin ostrého nárůstu koncentrací po zatopení dolů s časovou prodlevou a další geochemický vývoj se sezónními změnami, jak byly popsány v předchozích kapitolách, ukazují, že se jedná o obecnější jev, který je vlastní geochemickému vývoji geologického prostředí v době relativně rychlé změny oxidačně-redukčních podmínek. Analýza geochemického chování vedla řešitele projektu k vyslovení předpokladu, že jednou z příčin může být stratifikace důlních vod v průběhu zatápění a v průběhu ustavení stacionárního hydrogeologického režimu s vytvořením ostrého či ostrých koncentračních rozhraní, která zůstávají relativně stálá. Proti této interpretaci byl postaven obecně přijímaný předpoklad, že v průběhu zatápění i po zatopení ložiska dochází v důsledku teplotního gradientu k míšení a cirkulaci podzemních vod, které důlní vody homogenizují. Dalším obecně přijímaným předpokladem je, že odvodňování ložiska či čerpání důlních vod vede k vytvoření dynamického systému, který opět způsobuje promíchání či promíchávání vod a neumožňuje vytvoření dlouhodobě stratifikovaného stavu. Kromě toho se předpokládá, že pokud dochází ke změnám ve složení důlních vod v podzemí, je rozhodujícím faktorem proudění vod v rámci propojených pater a chodeb a vliv betonových výztuží a zabezpečení jam, které nedovolují komunikaci důlních vod v jámách či chodbách s horninovým prostředím. Pro ověření vysloveného předpokladu vzniku geochemické zonálnosti a s využitím předběžných výsledků, které byly shromážděny v rámci screeningu dat byl zvolen pilotní odběr hlubinných vzorků důlních vod na lokalitách dole Jindřich II (hloubka 1450 m) a Kukla (hloubka 621 m) v rosicko-oslavanské uhelné pánvi. Výsledky měření a analýz jsou v grafické podobě uvedeny na následujících obrázcích.

3.3.1 Důl Jindřich II

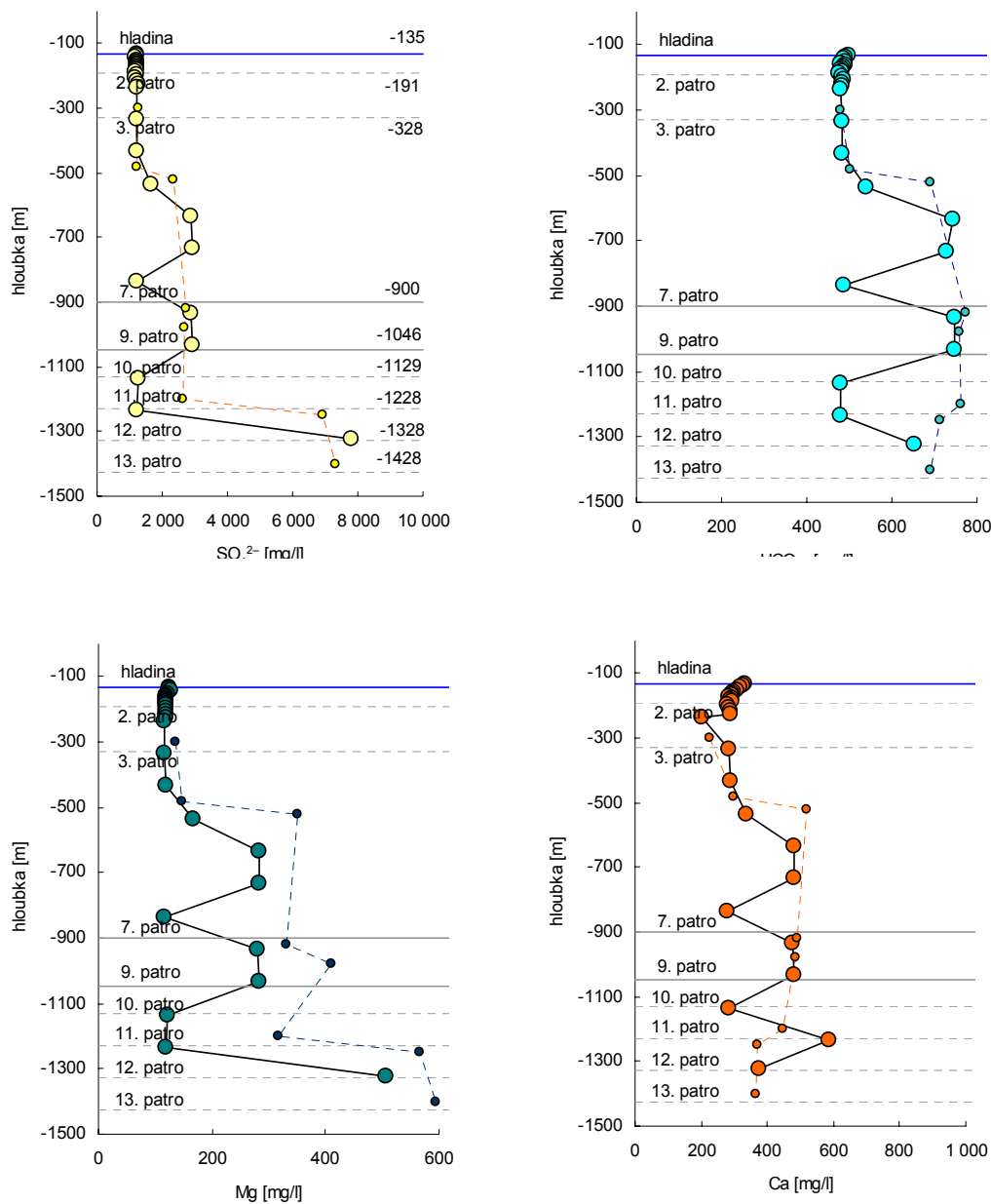
První vzorkování bylo na dole Jindřich uskutečněno podnikem DIAMO, s.p. v říjnu 2003, v rámci projektu bylo provedeno nové měření a vzorkování v srpnu 2004. V obou případech se podařilo dosáhnout až jámové tůně v hloubce 1450 m.



Obr. 3.10: (a) Výsledky karotáže (teplota a měrný elektrický odpor) na dole Jindřich II, provedené v srpnu 2004 (vlevo). (b) Hloubkový profil hodnot pH a Eh měřený v letech 2003 (čárkované linie) a v roce 2004 (plné linie).



Obr. 3. 11: Profil celkového množství rozpuštěných látek, koncentrací železa a manganu na dole Jindřich II. Měřeno v roce 2003 (čárkované linie) a v roce 2004 (plné linie).



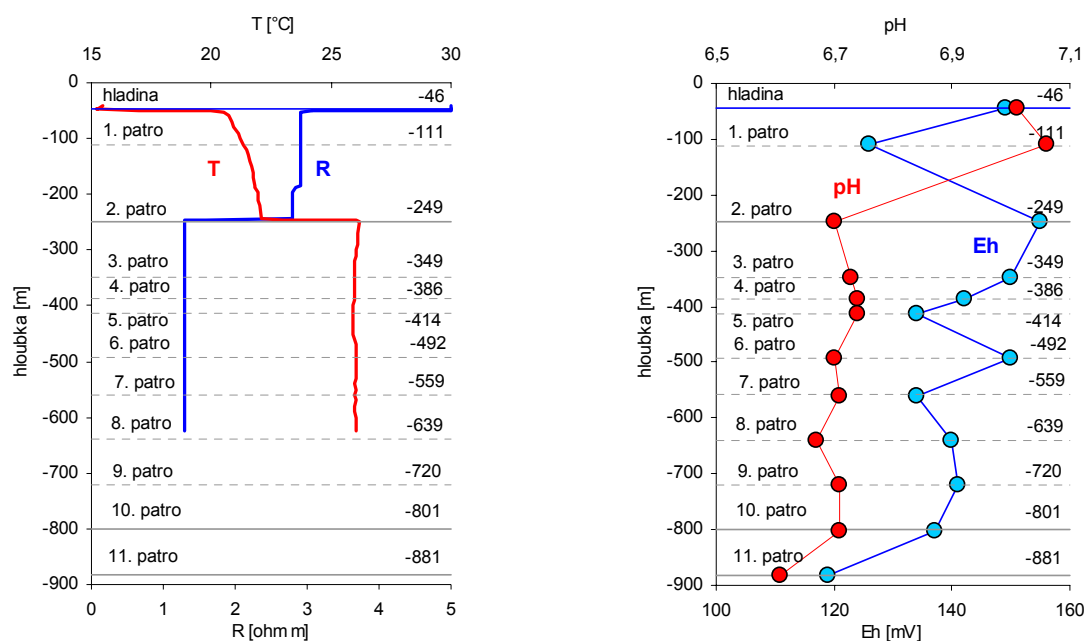
Obr. 3.12: Profil koncentrací síranů, uhličitánů, hořčíku a vápníku na dole Jindřich II. Měřeno v roce 2003 (čárkované linie) a v roce 2004 (plné linie).

Na dole Jindřich II je prakticky na všech parametrech dobře patrná stratifikace. Je možné rozlišit čtyři vrstvy s rozhraními v úrovních 494, 948 a 1223 m pod ohlubní jámy. Kromě toho je v detailním vzorkování patrný jemnější vývoj v nejvyšší vrstvě mezi 135 a 160 m pod ohlubní. Směrem do hloubky skokově roste koncentrace rozpuštěných látek, klesá oxidačně-redukční potenciál. Vývoj pH není tak jednoznačný, směrem do hloubky nejprve stupňovitě klesá, ve spodní vrstvě opět skokově vzroste. Koncentrace železa a manganu směrem do hloubky nejprve skokově rostou, v poslední vrstvě opět skokově klesají. Složitější vývoj je patrný na koncentracích rozpuštěných uhličitánových látek, hořčíku, vápníku a dalších složek, které nejsou zobrazeny. Jejich detailní rozbor a modelování budou předmětem další etapy projektu.

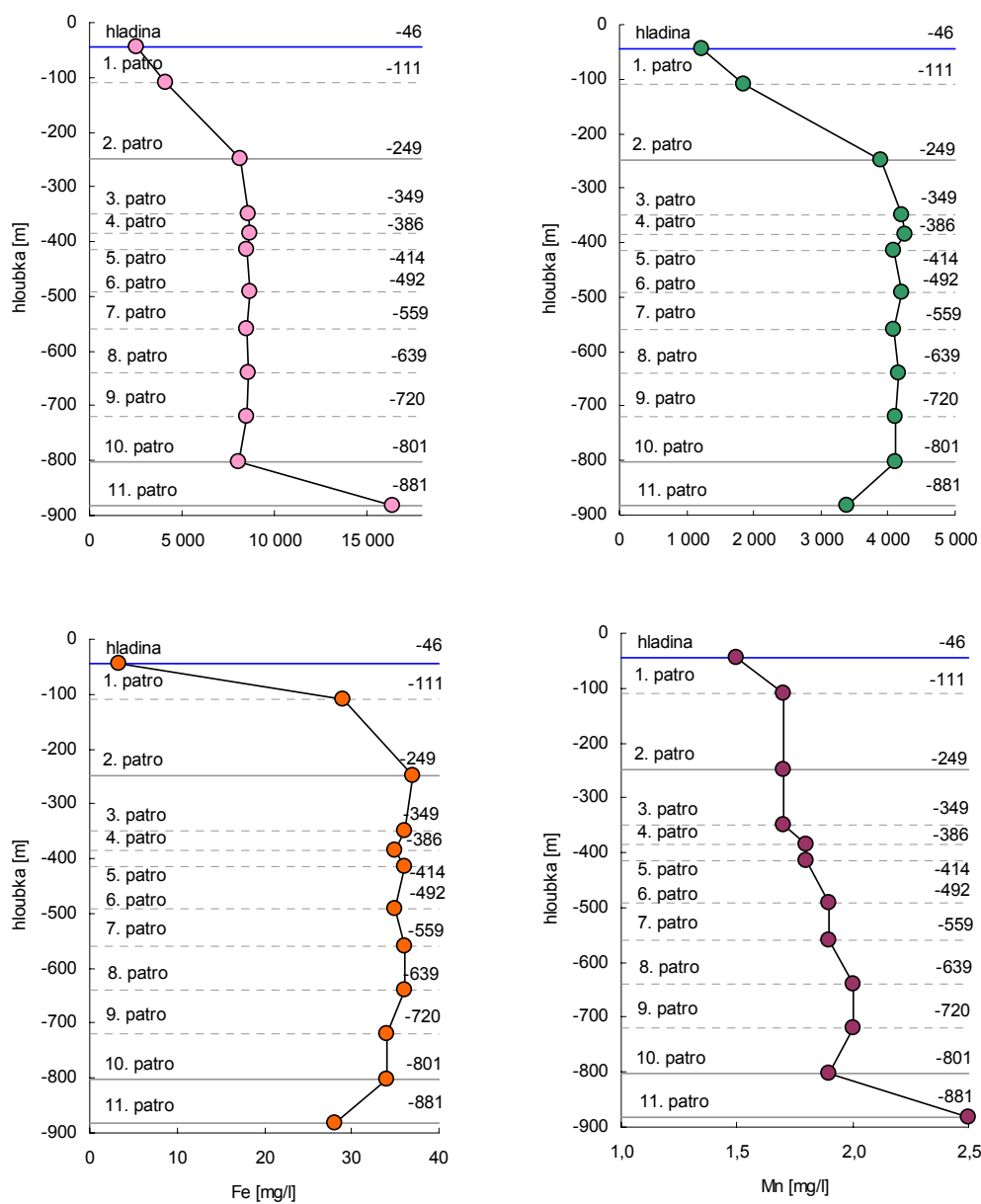
Jednoznačně je však možné z průběhu sledovaných parametrů a složek vyvodit závěr, že skutečně dochází v důlních vodách k ostré stratifikaci. Na rozhraní jednotlivých vrstev se skokově mění vlastnosti a koncentrace rozpuštěných složek. Tato stratifikace je dlouhodobě stabilní – rozhraní vrstev se v intervalu jednoho roku nezměnilo a přímo nesouvisí s jednotlivými patry na dole („komunikační“ patra, která jsou určitým způsobem propojena na Dědičnou štolu jsou vyznačena plnými šedými liniemi, ostatní liniemi přerušovanými). Zároveň je zřejmé, že ani výrazný teplotní gradient $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ nezpůsobí termickou konvekci, promíchání a homogenizaci vrstev. Hromadění teplejší vody je možné pozorovat vždy na vrchní části pod rozhraním vrstvy.

3.3.2 Důl Kukla

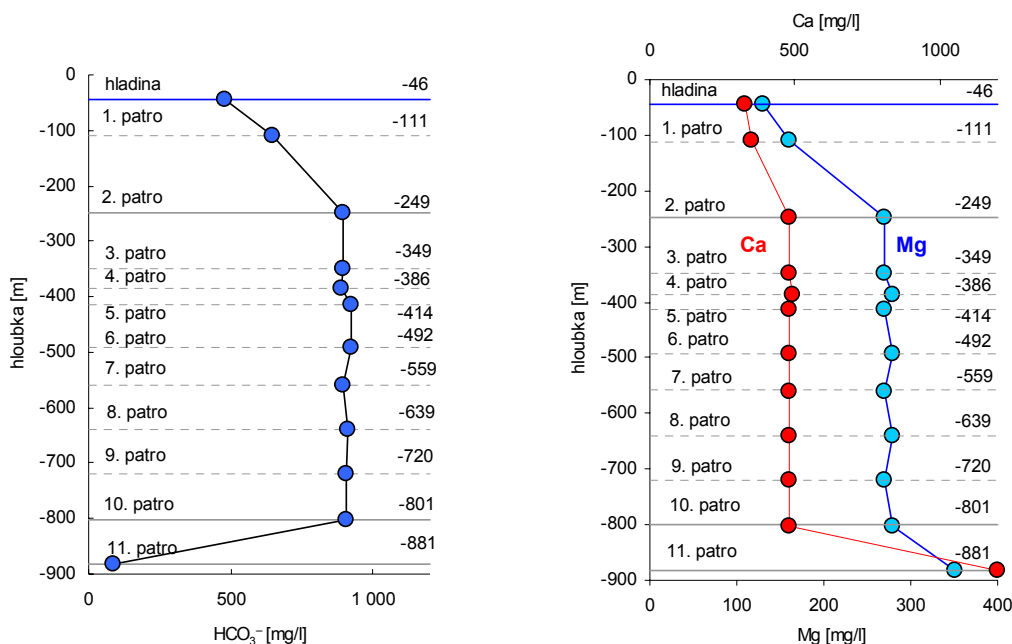
Důl Kukla patří do stejné pánve jako důl Jindřich, je vzdálen 4,5 km od dolu Jindřich ve směru k Dědičné štolě. Od Dědičné štoly je důl Kukla vzdálen necelého půl kilometru. Vzkovávání na dole Kukla mělo především dva cíle: (a) ověřit hloubkový geochemický vývoj důlních vod v rámci pánve a sledovat možnou horizontální geochemickou zonálnost. Na dole Kukla se podařilo v říjnu 2004 dosáhnout jámové tůně v hloubce 621 m. Výsledky měření a analýz jsou uvedeny na následujících grafech.



Obr. 3.13: (a) Výsledky karotáže (teplota a měrný elektrický odpor) na dole Kukla (karotážní měření se podařilo provést pouze do hloubky 615 m). (b) Hloubkový profil hodnot pH a oxidačně-redukčního potenciálu.



Obr.3. 14: Profil množství rozpuštěných látek, koncentrací síranů, železa a manganu na dole Kukka.



Obr. 3. 15: Profil koncentrací uhličitánů, vápníku a hořčíku na dole Kukla.

Na dole Kukla je opět dobře patrná stratifikace důlních vod s jejich rozdělením na čtyři vrstvy s rozhraními v úrovních 188, 244, 470 a kolem 800 m pod ohlubi. Celková charakteristika je průběhu měřených parametrů a koncentrací je podobná tomu, co bylo zjištěno na dole Jindřich II včetně mírně obráceného teplotního gradientu v rámci hlubších vrstev. Rozdíl proti Jindřichovi II je v tom, že celková mineralizace, koncentrace síranů a některých dalších složek jsou na dole Kukla vyšší (vody jsou celkově koncentrovanější), u některých rozpuštěných složek je však trend právě opačný - u železa a manganu se jedná o zhruba poloviční koncentrace.

Opět se potvrzuje, že rozhraní nejsou vázána na jednotlivá patra a nesouvisí přímo s patry, která komunikují (7. patro na dole Jindřich II a 10. patro na dole Kukla), která jsou dále napojena na Dědičnou štolu. Hladina důlních vod je v obou dolech na stejné úrovni a zhruba 10 m nad ústím Dědičné štoly. Také je zřejmé, že betonová výztuž či skořepina v jámě není z hlediska geochemického vývoje vod důležitá a je pravděpodobné, že složení vod v jámách odpovídá složení a stratifikaci vod v rámci celého ložiska. To je celkem pochopitelné, protože koeficienty filtrace běžného betonu jsou srovnatelné s typickými koeficienty filtrace běžných metamorfovaných a vyvřelých hornin. Kromě toho podléhá beton v daných podmínkách rychlé a intenzivní síranové korozi, kdy se koeficient filtrace betonu výrazně zvyšuje.

Celkové parametry zjištěné při hloubkovém vzorkování na dole Jindřich II a Kukla jsou shrnuty v následujících tabulkách.

Tab. 3.2 Identifikace a parametry vrstev stratifikované důlní vody na dole Jindřich II.

Jindřich		hloubka	mocnost	T	skok	R	skok
Rozhraní		m	m	°C	°C	Ohm/m	Ohm/m
	hladina	-135		15,50		4,770	
vrstva 1	začátek	-160	334	19,43	3,93	4,530	-0,24
	konec	-494		20,00	0,57	4,355	-0,18
vrstva 2	začátek	-494	454	23,10	3,10	2,329	-2,03
	konec	-948		23,28	0,18	2,339	0,01
vrstva 3	začátek	-948	275	23,28	0,00	2,234	-0,11
	konec	-1223		24,01	0,73	2,263	0,03
vrstva 4	začátek	-1223	227	29,30	5,29	0,569	-1,69
	konec	-1450		29,10	-0,20	0,588	0,02

Tab. 3.3: Identifikace a parametry vrstev stratifikované důlní vody na dole Kukla.

Kukla		hloubka	mocnost	T	skok	R	skok
Rozhraní		m	m	°C	°C	Ohm/m	Ohm/m
	hladina	-46		15,20		3,070	
vrstva 1	začátek	-52	136	20,54	5,34	2,900	-0,17
	konec	-188		21,81	1,27	2,900	0,00
vrstva 2	začátek	-188	56	21,95	0,14	2,800	-0,10
	konec	-244		22,07	0,12	2,800	0,00
vrstva 3	začátek	-244	226	26,18	4,11	1,300	-1,50
	konec	-470		25,97	-0,21	1,300	0,00
vrstva 4	začátek	-470	155	26,05	0,08	1,300	0,00
	konec	-625		26,05	0,00	1,300	0,00

Předběžné výsledky prací (karotáž, měření pH, Eh a teploty) provedených na dalších ložiscích (Roudný, Pucov, Brzkov) rovněž potvrzují předpoklad ostré stratifikace důlních vod jak v režimu aktivního čerpání, tak v režimu dlouhodobě ustáleného stavu bez vnějších technických zásahů.

3.3.3 Dílčí závěry

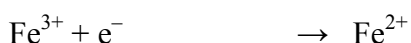
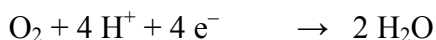
1. Byl potvrzen původní předpoklad stratifikace důlních vod.
2. V rámci ustavení ustáleného hydrogeologického režimu se může vyvinout několik vrstev vod o rozdílných parametrech, mocnost vrstev roste dlouhodobě stabilně.
3. Ve vertikálním profilu nedochází oproti všeobecně přijímaným předpokladům k termické cirkulaci vod s jejich následnou homogenizací.
4. Stratifikace vod bezprostředně nesouvisí ani se způsobem původního rozfárání ložiska, ani s možnostmi komunikace jednotlivých pater mezi sebou navzájem a s Dědičnou štolou (to však neznamená, že není těmito faktory ovlivněna – není jimi rozhodujícím způsobem určena).

3.4 Konceptní model geochemického vývoje důlních vod

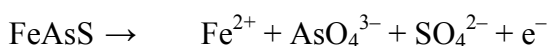
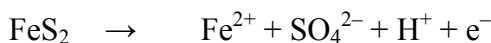
Na základě studia dlouhodobých a sezónních trendů byl vypracován základní konceptní model geochemického vývoje důlních vod od doby otevření ložiska až po jeho uzavření a zatopení. Jako příčiny uvedeného trendu obecných změn složení důlních vod v průběhu

aktivní činnosti dolu, při zatápění a po nastoupení důlních vod na povrch byly identifikovány následující procesy.

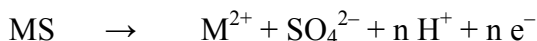
Před zahájením těžby je rozhraní mezi oxidační a redukční zónou v principu lokalizováno v oblasti hladiny podzemních vod. To zajišťuje stabilitu rudních minerálů. Po otevření ložiska dojde k výraznému snížení hladiny podzemních vod a obnažení hornin působení atmosféry. Tím začne docházet k oxidačnímu rozpouštění rudních i horninotvorných minerálů. Hlavním oxidantem je kyslík, oxidačně však působí i trojvalentní železo podle následujícího schématu redukce oxidantů



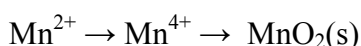
oxidační rozpouštění



a obecně



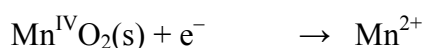
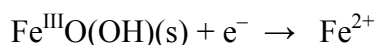
Některé z produktů jsou oxidovány dále a tím imobilizovány (například železo a mangan)



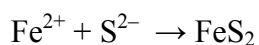
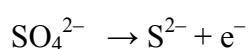
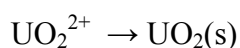
Tyto oxidační reakce jsou ještě dále umocněny vlastní těžební činností, dochází k mechanickému porušování hornin, zvětšuje se reagující povrch a je snadnější přístup atmosférického kyslíku a srážek nasycených kyslíkem k jednotlivým minerálům.

Na ložisku jsou v době aktivní těžby přítomny dva druhy vod. První vody, které bývají označovány jako oplachové, relativně rychle putují oblastí ložiska po povrchu hornin, v poruchách a spárách a díky tomu si udržují relativně nízké koncentrace rozpuštěných složek. Po dosažení nejhlubších partií ložiska jsou čerpány na povrch a jejich složení odpovídá složení důlních vod z doby aktivní těžby. Druhým typem jsou tzv. pórové vody, které jsou obsaženy v pórech a intergranulárách hornin. Ty jsou nasyceny vůči sekundárním produktům zvětrávání a dosahují vysokých koncentrací. Jejich pohyb je pomalý a jsou díky dotaci zvodně srážkami jen pomalu vytlačovány do oplachových vod.

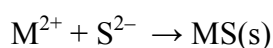
Po zatopení ložiska vede zvyšování hladiny důlních vod ke změně oxidačně-redukčních podmínek a původně oxidované partie ložiska se dostávají do redukční zóny. Tím začne docházet k redukčnímu rozpouštění produktů oxidace



prudkému zvyšování koncentrací původně imobilizovaných složek a dále k uvolnění sorbovaných a spolumražených složek (těžkých kovů). Díky tomu, že nedochází při zatápění ložisek k čerpání důlní vody, se oběh vod zpomaluje, srážkové a oplachové vody se hromadí ve svrchní vrstvě a důlní vody zůstávají stratifikovány – svrchní vrstvu tvoří relativně zředěné oplachové a srážkové vody, spodní část se svým složením postupně blíží složení pórových vod ložiskových hornin. Zároveň začíná docházet i k redukční imobilizaci některých původně mobilních složek podle schématu



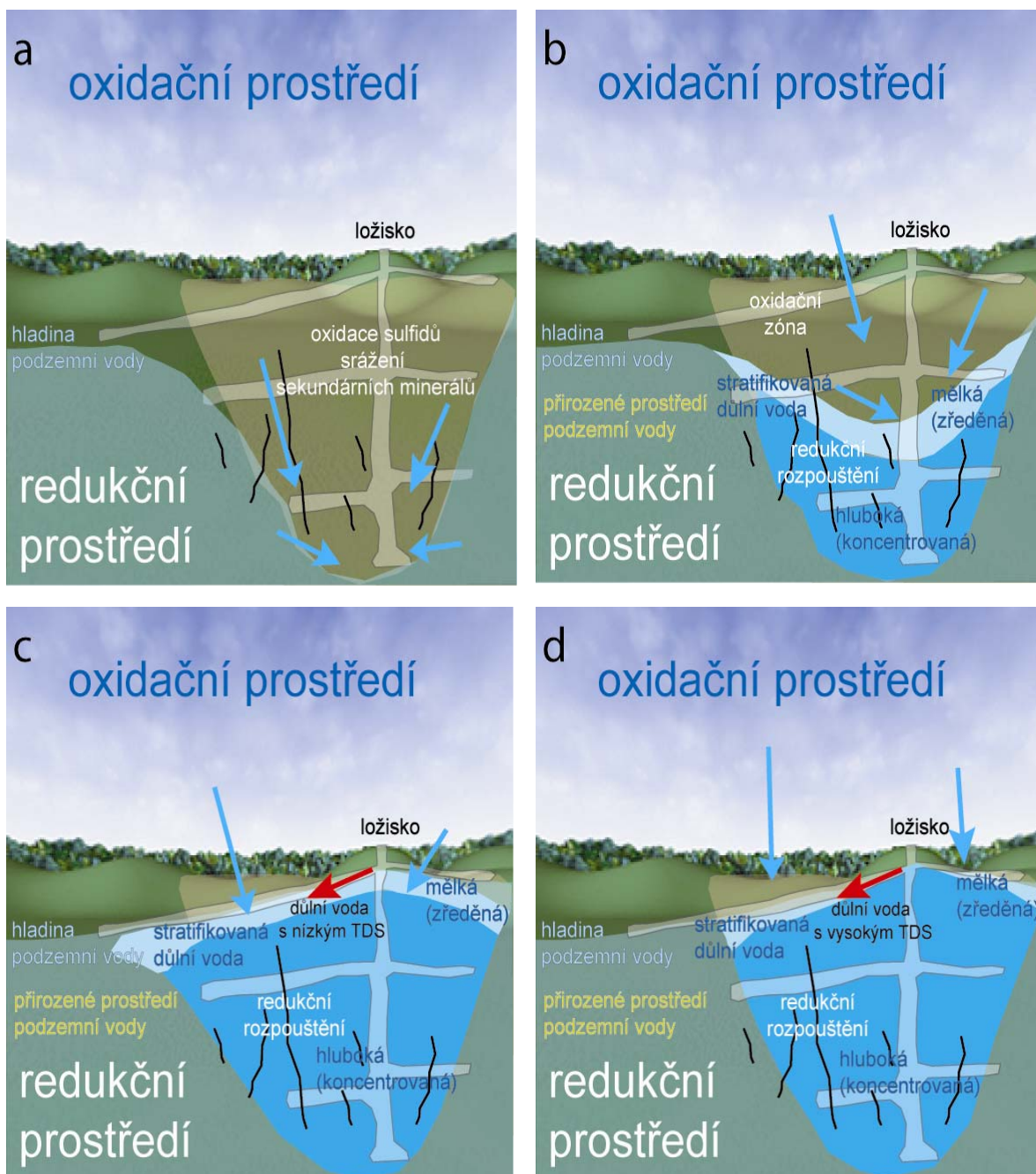
a obecně



a k postupnému návratu složení podzemních vod do stavu před zahájením důlní činnosti. Konceptní model a jeho grafická vizualizace jsou uvedeny na obr. 3.16.

Obecné schéma procesů oxidačního a redukčního rozpouštění minerálů při změně režimu podzemních vod je příčinou podobného chování důlních vod bez ohledu na typ a geologickou pozici ložiska. Analýza dlouhodobých a sezónních trendů změn koncentrací umožňuje stanovit trendy, které jsou pro dané ložisko a danou složku.

Toto obecné schéma procesů je příčinou podobného chování důlních vod bez ohledu na typ a geologickou pozici ložiska. Prodléva mezi tím, kdy důlní vody dosáhnou povrchu a tím, kdy se projeví prudký vzestup koncentrací, je závislá na mocnosti svrchní zředěnější vrstvy stratifikovaných důlních vod a za jak dlouho je tato vrstva vytlačena ze zvodně (pokud je vytlačena). Obdobně závisí na konkrétních geologických a hydrogeologických podmínkách i charakteristika pravidelných sezónních změn.



Obr. 3.16: Konceptní model vývoje chemického složení důlních vod v průběhu aktivní činnosti dolů, v průběhu zatápění a po dosažení dlouhodobě stabilní hladiny podzemní vody. (a) V době aktivní činnosti dolů dochází k intenzivní oxidaci. (b) V průběhu zatápění se mění prostředí z oxidačního na redukční. Zároveň vzniká stratifikace důlních vod s výrazně zředěnější horní vrstvou. (c) Po dosažení stabilní hladiny důlních vod vytékají odvodňovací štolou nejprve zředěnější vody horní vrstvy. (d) Za nepříznivých podmínek dochází k tomu, že po určité době mohou vytékat i silně koncentrované vody spodní vrstvy stratifikovaných vod.

3.5 Závěry Etapy B1.1

Díličí výsledky výzkumu geochemických procesů již v prvním roce studia potvrdily základní předpoklady, které byly uvedeny v návrhu projektu.

Na základě předběžných výsledků se potvrdilo, že je možné identifikovat obecné charakteristiky geochemického vývoje důlních vod v průběhu aktivní těžby, zatápění a vývoje po zatopení ložiska bez ohledu na typ ložiska, jeho geologickou pozici a klimatické podmínky. Jsou to zejména:

3.5.1 Obecné závěry ke geochemickému chování důlních vod

- největší ekologická rizika pro podzemní a povrchové vody nastávají až po uzavření dolů
- bez ohledu na typ a pozici ložiska jsou ekologicky nejrizikovějšími prvky Fe a Mn (přestože samy nejsou toxické)
- po zatopení dolů dochází vždy ke stratifikaci důlních vod
- nižší koncentrace v období zatápění dolu odpovídají svrchní zředěné vrstvě
- vyšší koncentrace po zatopení dolu odpovídají hlubší koncentrovanější zóně
- v závislosti na geologické stavbě se mohou zóny střídát a opakovat
- v celém procesu je rozhodující změna oxidačně-redukčních podmínek
- na základě detailního studia je možné předvídat dlouhodobé a sezónní trendy změn geochemie důlních vod

3.5.2 Závěry pro opatření ke snížení rizik a technologii nakládání s důlními vodami

- studium dlouhodobých trendů umožňuje optimálně volit kapacitu čističky a použitou technologii
- studium sezónních trendů umožňuje kvalifikovaně určit krátkodobé (několikatýdenní až měsíční) změny v kvalitě důlních vod a tomu přizpůsobit technologické vstupy
- studium zonálnosti umožňuje ve spolupráci s ložiskovými geology a hydrogeology určit způsob „odebrání“ nadbytečných důlních vod tak, aby:
- se zpracovávaly zředěnější vody
- koncentrovanější důlní vody trvale zůstávaly v redukční zóně
- hranice mezi zředěnějšími a koncentrovanějšími vodami zůstávala trvale pod úrovní, ze které by mohlo dojít k jejich úniku na povrch
- většinu parametrů - sezónní a dlouhodobé trendy - důlních vod lze na základě dosud provedených pilotních studií určit ze stávajících údajů - trendy chemického složení důlních vod v době aktivní činnosti dolu a v průběhu zatápění

kritickými údaji, které je nutné zjišťovat nově, je geochemická zonálnost a stratifikace důlních vod (mocnost zředěnějších a koncentrovanějších vod, jejich koncentrace, hloubkový vývoj)

3.6 Literatura

Filip Jan, Zeman Josef (2003): The effect of geochemical evolution of AMD on mineral composition of stream sediments: preliminary study on Hadůvka stream, West-ern Moravia, Czech Republic. In *Applied Environmental Geology in Central and Eastern Europe*. BE-228. Wien: Umweltbundesamt GmbH, Wien, Austria, s. 56-57, 2 s. ISBN 3-85457-700-1.

Filip Jan, Grygar Tomáš, Zeman Josef (2004): Mineralogické studium převážně RTG amorfních precipitátů z kyselých síranových vod: Vliv sušení a stárnutí precipitátů. In *Geochémia 2004*. 2004. vyd. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionáza Štúra Bratislava, s. 100-102, 3 s. ISBN 80-88974-59-3.

- Helánová Šárka, Mandl Martin, Zeman Josef (2002): Iron- and sulfur-oxidizing activities of *Acidithiobacillus ferrooxidans* and their relation to the mechanism of pyrite biooxidation. In *Zborník, XVIII. biochemický zjazd*. Bratislava: SAV, s. 285-285.
- Helešic, Jan - Scheibová, Daniela - Zeman, Josef (2000): Příspěvek k poznání ekologie drobných toků znečištěných důlními vodami obsahující vysoké koncentrace železa a manganu. In *XII. Limnologická konference "Limnologie na přelomu tisíciletí"*, Kouty nad Desnou. *Sborník referátů*. 1. vyd. Kouty nad Desnou: Univerzita Palackého v Olomouci. s. 181-187. ISBN 80-244-0166-5.
- Kopřiva Antonín, Zeman Josef (2003): Geochemická zonálnost důlních vod po zatopení dolů. In *Geochémia 2003*. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionáza Štúra Bratislava, s. 42-45, 4 s. ISBN 80-88974-47-X.
- Kopřiva Antonín, Jež Jiří, Zeman Josef (2004): Sezónní a dlouhodobé trendy ve vývoji složení důlních vod. In *Geochémia 2004*. 2004. vyd. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionáza Štúra Bratislava, s. 122-124, 3 s. ISBN 80-88974-59-3.
- Kopřiva Antonín, Jež Jiří, Zeman Josef (2004): Vznik a vývoj stratifikace důlních vod. In *Geochémia 2004*. 2004. vyd. Bratislava: Štátny geologický ústav Dionáza Štúra Bratislava, s. 97-99, 3 s. ISBN 80-88974-59-3.
- Mandl Martin, Zeman Josef, Bartáková Iva, Helánová Šárka (2000): Iron-oxidizing activities of *Thiobacillus ferrooxidans* during pyrite oxidation. In *Biotechnology 2000. The World Congress on Biotechnology*. Frankfurt am Main: Dechema e.V., s. 591-591.
- Zeman Josef (2002): *Přírodní karbonátové systémy*. 1. vyd. Brno: Nakladatelství a vydavatelství NAUMA, 160 s. Scientia. ISBN 80-86258-37-8.
- Zeman Josef (2002): The effect of iron and manganese mine waters on stream biota, Part I: Seasonal and long term trends in mine water geochemistry. In *Secotox 2002: Trends and advances in environmental chemistry and ecotoxicology*. Brno: Recetox, s. 107-107. ISBN 80-210-2971-4.
- Zeman Josef, Kopřiva Antonín (2002): Geochemický vývoj vod po uzavření a zatopení dolů. In *Geochémia 2002*. Bratislava: ŠGÚ DŠ, Vydavateľstvo Donýza Štúra, s. 79-82. ISBN 80-88974-42-9.
- Zeman Josef, Kopřiva Antonín, Jež Jiří (2004): Vyhodnocení dlouhodobých a sezónních trendů na příkladech přirozeného vývoje chemického složení důlních vod po zatopení dolů. In: *Zpracování a interpretace dat z průzkumných a sanačních prací*. 2004, vyd. Vodní zdroje Ekomonitor, s.r.o., s. 27-63, 7 s. ISBN 80-86832-06-6.
- Zeman Josef, Smolíková Zdena (2002): Dlouhodobá interakce atmosférického CO₂ s karbonátovým vodním prostředím. In *Geochémia 2001*. Bratislava, Slovenská republika: PriF UK, ŠGÚDŠ, 2001. s. 29-31. ISBN 80-88-974-33-X.

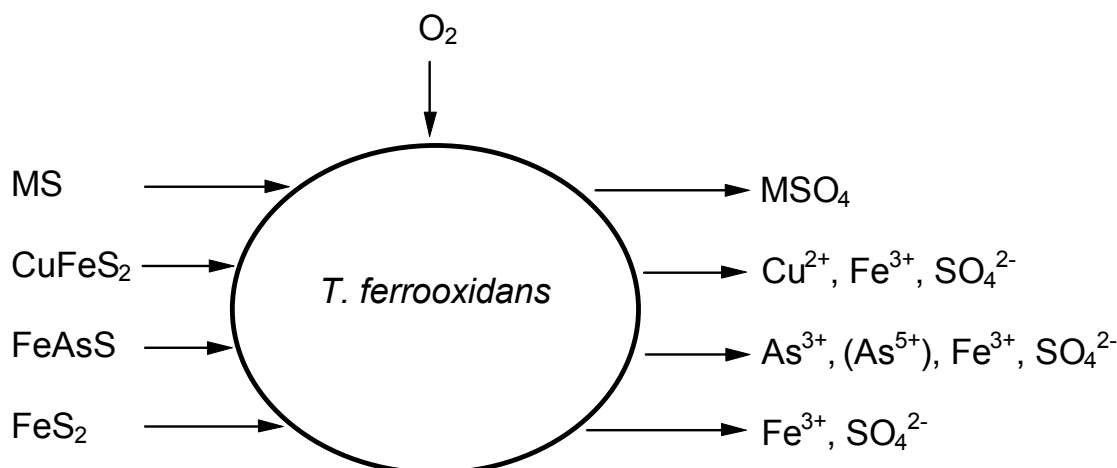
4 Etapa B1.2 – Výzkum bakteriálních biogeochemických procesů

4.1 Přehled současného stavu řešení problematiky bakteriální oxidace a mobilizace těžkých kovů

4.1.1 Mikroorganismus *Thiobacillus ferrooxidans* – obecný popis

Rod *Thiobacillus* byl poprvé popsán v roce 1902 Nathansonem jako mikroorganismus žijící ve sladkých, bažinných i mořských vodách a získávající energii oxidací siřných sloučenin (Roy-Trudinger 1970). Bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* byla poprvé izolována z kyselých důlních drenážních vod v roce 1951 Templem a Colmerem. Od té doby je předmětem intenzivního studia, zejména díky jeho schopnostem v mezofilních podmínkách oxidovat Fe^{2+} , rozpustné i nerozpustné sulfidy kovů (viz. obr. 1) a další redukované siřné látky. Současný název se ustálil na konci šedesátých let. Po celou dobu studia byly řešeny problémy čistoty a identifikace kultury. Přispělo k tomu na jedné straně velké množství mikroorganismů schopných oxidovat siřné látky a někdy i Fe^{2+} a na druhé straně značná variabilita vlastností i v rámci jediného rodu *Thiobacillus*.

Bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* je acidofilní aerobní chemolithoautotrof, morfologicky gram-negativní nesporulující tyčinka o průměru 0,5–0,6 μm a délce 1–1,7 μm s oblými konci a polárně umístěným bičíkem, její nukleová kyselina obsahuje 55–57 mol % bází G a C. Na jejím povrchu bylo zjištěno slizovité pouzdro a u některých bakterií byly nalezeny pili, předpokládá se u nich funkce při adsorpci bakterie na povrchy nerozpustných substrátů. Žije v prostředí o pH 1,0–6,0, její pH optimum je 2,0–2,5 při růstu na Fe^{2+} a okolo 4 při růstu na redukovaných siřných sloučeninách. Patří mezi mezofilní mikroorganismy, její růst a metabolické pochody podporují teploty 20–40 °C s teplotním optimem 28–35 °C (Barrett et al 1993). Při poklesu pH dochází ke snížení teplotního optima. CO_2 se asimiluje v Calvinově cyklu (Nagpal et al. 1993), aktivita ribulosa-1,5-bisfosfátkarboxylasy je vázána na karboxysomy (Cannon et al. 1991). Na meziprodukty Calvinova cyklu navazují další biosyntetické dráhy, které jsou všeobecně analogické heterotrofnímu metabolismu. K syntéze některých aminokyselin je také využívána minoritní fixace CO_2 pomocí fosfoenolpyruvátkarboxylasy (Leduc-Ferroni 1994).



Obr.4.1: *T. ferrooxidans* v biodegradaci významných sulfidových minerálů.

4.1.2 Využití železooxidující bakterie *T.ferrooxidans*

Thiobacillus ferrooxidans se vyskytuje na výskytech sulfidických minerálů a to přírodních i umělých. Jeho metabolická aktivita se projevuje uvolňováním kyseliny sírové do okolí a s tímto okyselením také spojenou migrací těžkých kovů, což představuje značný ekotoxigologický problém dané lokality. Na území České republiky je celá řada hald sulfidických odpadních materiálů, jedna z nich je ve Zlatých Horách. V této oblasti je *T. ferrooxidans* dominujícím organismem, což patrně souvisí s lokálním charakterem naleziště a vyšší rezistencí *T. ferrooxidans* k těžkým kovům v daném prostředí. V oblasti zlatohorských odkališť proběhla rekultivace formou naplavování, následným navezením 50–80 cm vrstvy jílu, který omezuje provzdušňování a přístup srážkové vody do spodních vrstev odkališť, a zabránit tak průběhu akceleračních biologických procesů.

Proces uvolňování kovů z jejich sulfidických minerálů do roztoku je však také výhodně využitelný. Působení bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* se využívá pro tzv. „bioloužení“ kovů z chudých, pro tradiční zpracování ekonomicky nevýhodných rud. Tímto způsobem je možno získat širokou škálu kovů: Ga, Ge, Mn, As, Se, Sb, Mo Bi, Cu, U, Zn, Ni ... (Torma 1989). Ke komerční aplikaci došlo při loužení mědi na haldách (Zimmerley et al. 1966). V roce 1978 se bakteriálním loužením v západních oblastech USA získávalo 18 % mědi z její celkové produkce v USA (Torma 1986), v roce 1987 se tento podíl zvýšil na 25 %. V Chile, které je v současnosti největším světovým producentem mědi, se v příštích letech očekává, že bakteriálním loužením se bude získávat 16 % mědi z její celkové produkce (Acevedo et al. 1993). Vlastní provedení může být realizováno čtyřmi způsoby. Nejdražší způsob je tankové loužení, které je také nejefektivnější. Používá se pro úpravu sulfidických minerálů obsahujících zlato, narušení kompaktnosti povrchu minerálů usnadňuje přístup kyanidové směsi k enkapsulovaným částicím zlata (Barrett et al. 1993). Další způsob je tzv. podzemní loužení, kdy je opuštěný důl zaplavován v horních patrech vodou, která je z dolních pater je vyčerpávána a dále zpracovávána. Haldové uspořádání je pak podle velikosti a stupně organizovanosti označováno jako „dump“ nebo „heap“. Haldy jsou buď zaplavovány nebo sprchovány, drenážní voda je pak dále zpracovávána (Bosecker 1997). Pro bioextrakci kovů se zkoušejí také směsné kultury bakterií, které se zdají být ve svém účinku lepší. Nejčastěji se jedná o směs *Thiobacillus ferrooxidans*, *Leptospirillum*

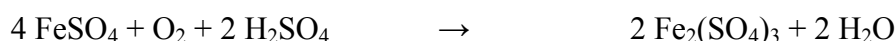
ferrooxidans a *Thiobacillus thiooxidans* (Helle-Onken 1988). Výhodné by bylo využití termofilních archebakterií rodu *Sulfolobus*, *Acidanus* nebo *Metalosphaera*, jejich aplikace je však pro zvýšenou citlivost vůči kovům omezena (Tuovinen-Fry 1993).

Z další možnosti využití metabolických aktivit bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* je třeba zmínit čištění odpadních plynů (Halfmeier et al. 1993) a petrolea (Das et al. 1993) od H_2S , nebo desulfurizaci uhlí bakteriální flotací (Ohmura-Saiki 1994).

Další popsanou aplikací je biosenzor pro stanovení Fe^{2+} a Fe^{3+} (Mandl-Macholán 1990), na jeho základě byl také popsán biosenzor na stanovení kyseliny askorbové (Kurosawa et al. 1995).

4.1.3 Biooxidace Fe^{2+} v roztoku

Proces oxidace Fe^{2+} v přítomnosti síranů, jejichž přítomnost je pro průběh reakce nezbytná, lze vyjádřit rovnicí:



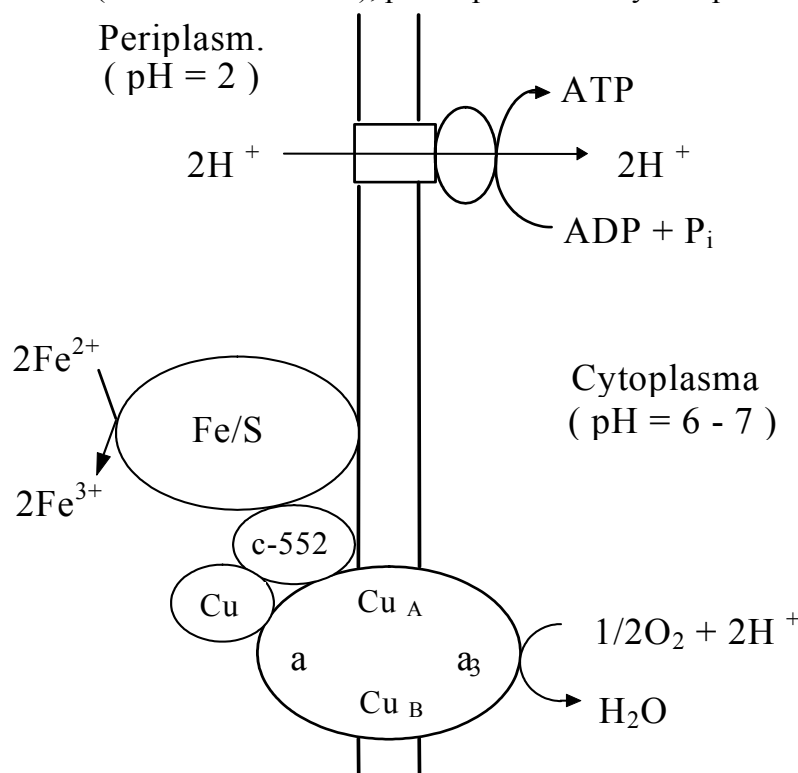
Reakci katalyzuje enzym Fe^{2+} :cytochrom c oxidoreduktasa, který předá elektrony přes cytochrom c-552 terminální cytochrom-c-oxidase (obr. 2). Enzym Fe^{2+} :cytochrom c oxidoreduktasa byl purifikován do elektroforeticky homogenního stavu. Na jednu molekulu připadalo 18-20 atomů nehemového železa a 6 atomů sulfidické síry (Fukumori et al. 1988). Za primární akceptor elektronů z Fe^{2+} byl dlouho považován rusticyanin, měď obsahující protein, jeho význam při oxidaci Fe^{2+} dokazuje nižší aktivita oxidace Fe^{2+} u mutantních kmenů s deficitem rusticyaninu.

Později byla struktura Fe^{2+} :cytochrom c oxidoreduktasy zpřesněna. Je složena z 8 podjednotek a je rezistentní vůči nízkému pH. V každé z podjednotek se nacházejí 4 cysteinové zbytky ohraničující Fe_4S_4 klastr. Při kontaktu Fe^{2+} :cytochrom c oxidoreduktasy s cytochromem c-552(s) in vitro ztrácí enzym schopnost oxidovat Fe^{2+} a redukovat cytochrom c-552(s), příčinou je zřejmě destrukce Fe_4S_4 klastru. Přítomnost rusticyaninu in vivo tak pravděpodobně chrání Fe^{2+} :cytochrom c oxidoreduktasu před destrukcí (Yamanaka-Fukumori 1995).

Elektrony pocházející z redukovaných anorganických sloučenin jsou přenášeny dýchacím řetězcem až k terminální cytochromoxidase a z ní na kyslík. Jako substrát pro terminální cytochromoxidase typu a_3 slouží cyt c₅₅₂ (membránově vázaný i rozpustný, který je reaktivnější) a rusticyanin. Kromě cytochromu c-552 byl popsán i membránově vázaný cytochrom c-550 (Yamanaka-Fukumori 1995). Přímou terminální oxidasu je napojen přes přenašeč elektronů cyt c enzym sulfioxidasa a thiosulfatdehydrogenasa. Komplex bc_1 se pak uplatňuje při zpětném toku elektronů a pravděpodobně při oxidaci síry. Zpětný tok elektronů od cytochromu c k NAD^+ slouží k tvorbě NADH potřebného k asimilaci CO_2 v Calvinově cyklu.

V důsledku malého rozdílu mezi redoxním potenciálem $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ (+770 mV, pH 2) a $1/2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (+890 mV, pH 6) je energetický výtěžek oxidace Fe^{2+} malý. Z toho plyne nutnost vysoké výkonnosti části elektronového transportu, která je spojena s tvorbou ATP. *T. ferrooxidans* má oproti ostatním organismům vysoký transmembránový pH gradient, neboť roste v kyselém prostředí a v buněčném cytosolu má neutrální. Tento transmembránový gradient je udržován vnitřní spotřebou protonů při redukci kyslíku; spotřebované protony se doplňují jejich transportem přes membránu činností H-ATPasy za vzniku ATP. Hybnou silou oxidační fosforylace je protonmotivní síla, určená transmembránovým rozdílem pH a transmembránovým rozdílem elektrického potenciálu.

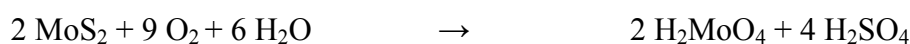
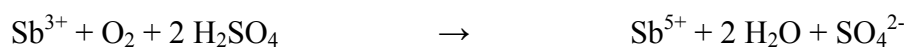
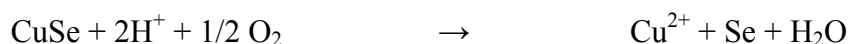
Kompetitivním inhibitorem oxidace Fe^{2+} je Fe^{3+} (Gómez et al. 1996), stejně jako zvýšená koncentrace buněk (Nemati-Webb 1997), pravděpodobně díky kompetici o vazebná místa.



Obr.4.2: Oxidace Fe^{2+} a elektronový transportní systém u *Thiobacillus ferrooxidans*. Fe/S, c-552 a Cu představují Fe^{2+} : cytochrom c-oxidoreduktasu, rozpustný cytochrom c, a rusticyanin; a, a_3 , Cu_A a Cu_B jsou komponenty terminální cytochrom c-oxidasy (Rawlings-Kusano 1994, Yamanaka-Fukumori 1995).

4.1.4 Zajímavé enzymové oxidace dalších iontů kovů

Kromě oxidace kationtu Fe^{2+} byla u bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* prokázána schopnost enzymaticky oxidovat Se^{2-} , Sb^{3+} a Mo^{4+} podle následujících rovnic (Torma 1989):



4.1.5 Biooxidace sulfidů

Proces oxidace sulfidů vystihuje rovnice:



Schopnost oxidovat sirovodík lze dokumentovat rovnicí:



Rozpustné sulfidy jsou oxidovány pravděpodobně všemi zástupci rodu *Thiobacillus*. V milimolárních koncentracích spontánně reagují sulfidové anionty se vzdušným kyslíkem, za vzniku širokého spektra sirných látek (Roy-Trudinger 1970). V kyselé oblasti pH a při nízkých koncentracích sulfidů může chemická oxidace soutěžit s biologickou. Při bakteriální oxidaci se sulfidový anion oxiduje sulfidoxidasou na elementární síru, jak vyplývá z inhibiční studie u bakterie *Thiobacillus thiooxidans*. Akumulace síry byla pozorována při oxidaci větších množství sulfidů, které jsou jinak oxidovány až na sírany (Visser et al. 1997).

Při sledování oxidace sulfidů bylo patrné hromadění sirných granulí mezi vnější a cytoplazmatickou membránou a ve strukturách podobných vakuolám (Hazeu et al. 1988). Tato lokalizace byla překvapivá vzhledem k hydrofobnímu charakteru síry. Výskyt se předpokládá spíše v hydrofobních membránách.

Přímý mechanismus

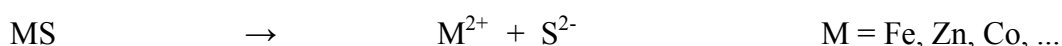
Předpokladem přímého mechanismu, který není doposud uspokojivě vyřešen, je přímý kontakt bakterie s povrchem sulfidu, kde dochází k jeho enzymové oxidaci.

Obecně jde o reakci:



Dle Boseckera (1997) mohou být přímým mechanismem oxidovány nejen železnaté sulfidové minerály, ale i následující železo-neobsahující sulfidy kovů: kovelín (CuS), chalkosín (Cu₂S), sfalerit (ZnS), galenit (PbS), molybdenit (MoS₂), antimonit (Sb₂S₃), kobaltin (CoS) a millerit (NiS). Přímý mechanismu biooxidace pyritu preferoval již v roce 1995 Shrihari et al. Rovněž při loužení sulfidu niklu adaptovaným kmenem *T. ferrooxidans* byl pozorován přímý mechanismus (Kai et al. 1995), pro oxidaci galenitu byl dokonce nalezen specifický periplazmatický protein (Bang et al. 1995).

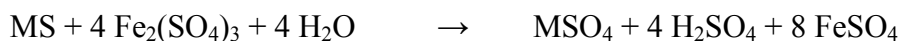
Všeobecně se předpokládá, že nejdříve probíhá částečná solubilizace sulfidu v důsledku jeho povrchové disociace:



Biooxidací sulfidového aniontu, v případě pyritu také Fe²⁺, se rovnováha reakce posouvá doprava. Úplné konverzi brání nahromadění toxických kovů, případně tvorba sraženin na povrchu sulfidů.

Nepřímý mechanismus

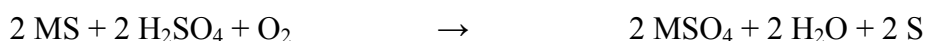
Nepřímý mechanismus je založen na chemické oxidaci kovových sulfidů Fe³⁺ ionty v kyselém prostředí:



nebo



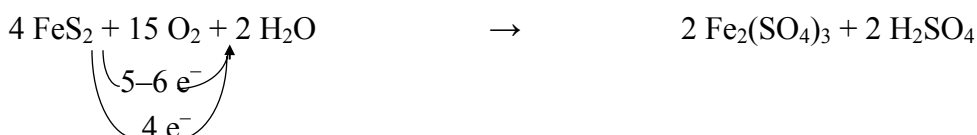
Vznikající Fe²⁺ je bakteriálně reoxidováno na Fe³⁺ za účasti enzymu Fe²⁺:cytc oxidoreduktasy. Síra je potom bakteriálně, nebo chemicky oxidována na kyselinu sírovou, která udržuje nízké pH a zabraňuje vzniku sraženin. Sama se také účastní nepřímého efektu rozpouštění (Torma-Banhegyi, 1984):



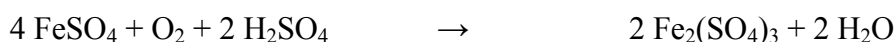
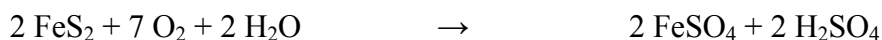
Nepřímý mechanismus nevyžaduje kontakt bakterie s povrchem minerálu. Úlohou bakterie je udržovat v systému oxidační podmínky trvalou regenerací Fe^{3+} . Takový závěr opět vyplynul například z práce Fowlera a Crundwella (1998) zabývající se mechanismem bioloužení sulfidu zinečnatého.

4.1.6 Biooxidace pyritu

Pyrit je nejčastěji se vyskytující sulfid v přírodě, jeho oxidaci je možno vyjádřit sumární rovnicí:



Souhrnnou rovnicí oxidace pyritu lze dále rozepsat do čtyř dílčích rovnic, z nichž první tři představují především biochemické oxidace realizované bakteriemi (Leduc-Feroni 1994):



Z rovnice oxidace pyritu je patrné, že oxidací sulfidové síry se uvolní více elektronů oproti oxidaci Fe^{2+} (Pronk et al. 1990a), což poukazuje na význam oxidace sulfidů pro energetiku buňky. Oxidací sirných sloučenin získává *T. ferrooxidans* více energie než oxidací železa. V přítomnosti *T. ferrooxidans* bylo pozorováno zvýšení rychlosti oxidace pyritu 20 až 1000× oproti degradaci chemické (Karavaiko 1985). Silnými inhibitory bioloužení pyritu jsou organické kyseliny (např. oxalát), thymol a Cu(II) .

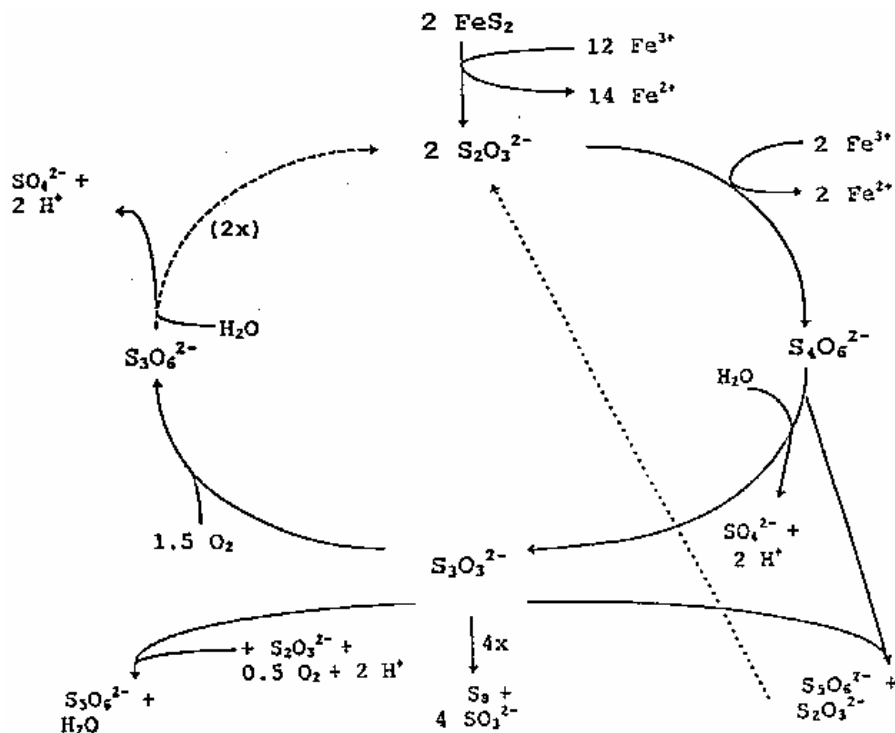
Na rozdíl od tradičního popisu oxidace pyritu byla publikována nová hypotéza degradace pyritu na síran přes thiosíran v cyklickém mechanismu (obr.3). Hypotéza vychází z nepřímého mechanismu působení bakterií, prvním meziproduktem je thiosíran (Schippers et al. 1996, Sand et al. 1997). Proces se odehrává v exopolymerní vrstvě *T. ferrooxidans*, která obsahuje ionty Fe^{3+} , atakující povrch pyritu.

V práci Fowlera et al. (1999) se objevil zajímavý názor o vzrůstu pH na povrchu pyritu při působení buněk. Tuto alkalizaci považují autoři za podstatnou příčinu vzrůstu bakteriální rychlosti degradace v porovnání s chemickou.

Povrch pyritu při bakteriálním loužení

Akumulace Fe^{3+} , SO_4^{2-} , K^+ a OH^- při bakteriálním loužení naznačuje vznik nerozpustných sloučenin jako jsou jarosity (Konno et al. 1991).

Během bakteriálního loužení se zvětšuje celkový povrch a porozita minerálu vznikem korozních jamek, jak dokazuje elektronová mikroskopie (Mustin et al. 1992). Adsorpce bakterií na pyrit zvyšuje hydrofilnost povrchu a tím i smáčivost. Tyto změny závisí lineárně na počtu naadsorbovaných buněk (Ohmura et al. 1993a).



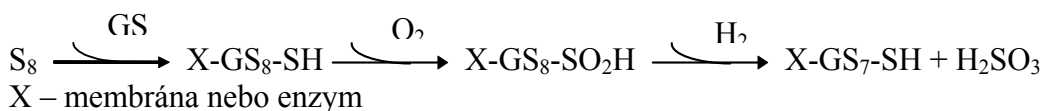
Obr. 4.3: Oxidace pyritu cyklickým nepřímým mechanismem. Prvním meziproductem je thiosíran (Schippers et al. 1996).

4.1.7 Oxidace elementární síry

Síra je bakterií *T. ferrooxidans* oxidována na kyselinu sírovou:



V první fázi metabolismu síry, jež zahrnuje i síru jako produkt oxidace sulfidů sulfoxidasou, dochází ke vzniku polymerní síry. Osmiatomová molekula síry je nejprve převedena na polysulfid glutathionu. Oxygenasa následně katalyzuje oxidaci terminálního atomu sírného řetězce, který je hydrolyticky odštěpen jako siřičitan (Kelly 1988).

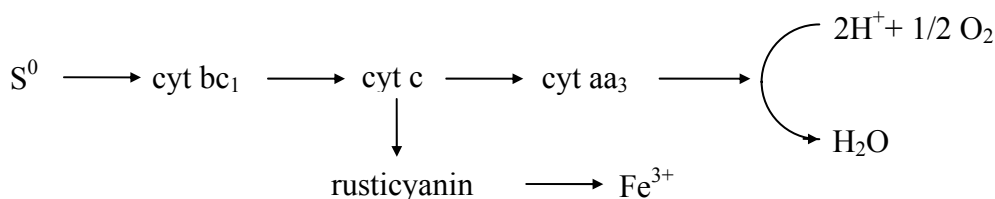


K siřičitanu, společnému meziproductu oxidace sírných látek, vedou i oxidace thiosíranu a tetrathionanu, případně dalších redukovaných sírných sloučenin.

Rozpustnost síry ve vodě je velice nízká (5 mg S na 1 l H₂O; 20 °C), ale zjistilo se, že její rozpustnost stoupá s teplotou a přítomností detergentů. Toto zjištění evokuje myšlenku

tvorby sirných micel s hydrofobním jádrem a hydrofilním obalem, které ve své práci dokazuje Steudel et al. (1987) sledováním látek produkovaných při oxidaci thiosíranu bakterií *Thiobacillus ferrooxidans*. Ukázal, že vznikají polythionany až se sedmnácti atomy síry, ale také síra ve formě S₆, S₇, S₈, S₉, S₁₂.

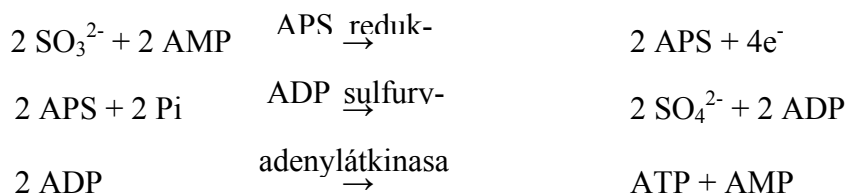
Za anaerobních podmínek může u bakterie *Thiobacillus ferrooxidans* docházet ke specifické oxidaci síry alternativní dráhou, kdy akceptorem elektronu je Fe³⁺ (Sugio et al 1985). Předpokládaný mechanismus spočíval v oxidaci síry na siřičitan pomocí S: Fe³⁺ oxidoreduktasy v periplasmatickém prostoru. Demonstrována byla i enzymová oxidace siřičitanu pomocí sulfioxidasy v cytoplasmatické membráně využívající Fe³⁺ jako akceptor elektronu (Sugio et al. 1992).



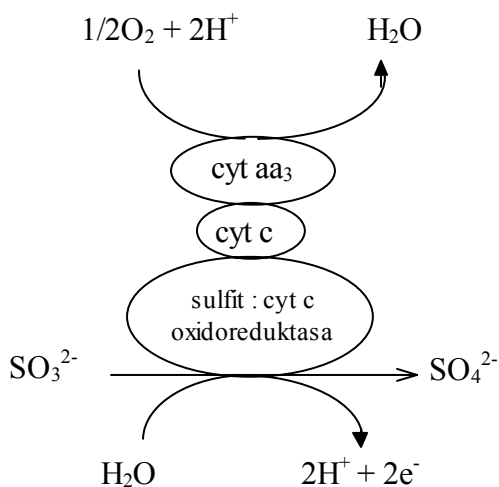
4.1.8 Biooxidace siřičitanu

Konečná oxidace siřičitanu na síran umožňuje tvorbu energie dvěma způsoby (Kelly 1988):

1. Tvorba ATP na substrátové úrovni přes adenosinfosulfát (APS):



2. Oxidační fosforylace po enzymové oxidaci siřičitanu a přenosu elektronů v respiračním řetězci:



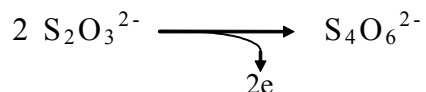
U jednotlivých druhů z rodu *Thiobacillus* se oba způsoby nemusí vyskytovat současně, například u *Thiobacillus ferrooxidans* byla pozorována pouze oxidační fosforylace (Leduc-Ferroni 1994).

4.1.9 Biooxidace thiosíranu

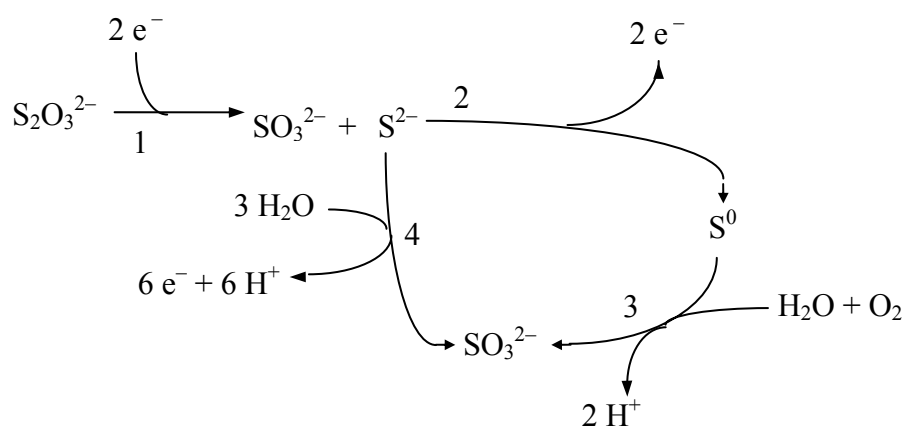
Úplnou oxidaci thiosíranu vystihuje rovnice:



Při oxidaci thiosíranu bakterií *Thiobacillus ferrooxidans* byl prokázán vznik polythionanů, z nichž první detekovatelný produkt je tetrathionan (Pronk et al. 1990b):



V některých případech je při oxidaci thiosíranu pozorován vznik síry, který může být vysvětlen dvěma mechanismy (Kelly 1988):



thiosulfátreduktasa (1), sulfidoxidas (2), síraoxygenasa (3), sulfitreduktasa (4)

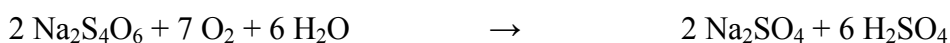
V druhém mechanismu vystupuje enzym rhodanasa, který katalyzuje kyanolýzu thiosíranu na siřičitan a thiokyanát za uvolnění síry (Roy-Trudinger 1970).



U *Thiobacillus ferrooxidans* byla pozorována téměř kvantitativní oxidace thiosíranu na tetrathionan, jakož i tvorba síry bez detekce tetrathionanu, přisuzovaná aktivitě rhodanasy (Lorbach et al. 1992). Její význam pro metabolismus buňky není zcela jasný.

4.1.10 Biooxidace tetrathionanu

Totální oxidace tetrathionanu vede rovněž k produkci kyseliny sírové:



Tetrathionan je na rozdíl od thiosíranu poměrně stabilní v kyselém prostředí. Při jeho oxidaci bakterií *Thiobacillus ferrooxidans* byl detekován vznik dlouhých řetězců siřičitanů a elementární síry za tvorby již zmíněných siřičitanů a globulí (Studel et al. 1987). Au-

toři navrhli sled reakcí, které by objasňovaly vznik polythionanů a síry z tetrathionanu. Klíčovým metabolitem je zde reaktivní S_3 -sulfan-monosulfonová kyselina $HSSSO_3^-$:
hydrolyza tetrathionanu:



prodlužování S_3 -sulfan-monosulfonové kyseliny:



vznik elementární síry:



tvorba polythionanů:



Toto schéma však nebylo ještě ani potvrzeno, ani vyvráceno. Jako klíčová se ukazuje hydrolyza tetrathionanu.

4.1.11 Adsorpce buněk na povrchy

Míra adsorpce thiobacillů k pevným substrátům je výsledkem spolupůsobení mnoha faktorů od elektroforetické pohyblivosti dané izoelektrickým bodem přes hydrofobnost buněčného povrchu až po elektrochemické vlastnosti povrchu minerálu.

Specifická interakce byla pozorována při sorpci buněk *T. ferrooxidans* na minerály obsahující Fe^{2+} jako je pyrit a chalkopyrit, adsorpce byla snižována přítomností volného Fe^{2+} v roztoku (Ohmura et al. 1993b). Buňky vyrostlé na pevných substrátech (pyrit, chalkopyrit, síra) jsou oproti bakteriím kultivovaným v kapalném mediu (na Fe^{2+} , thiosíranu) hydrofobnější a navíc syntetizují povrchový protein, usnadňující jejich adhezi k pevným povrchům. Nejspíš proto louží minerály efektivněji než buňky rostoucí v médiu (Devasia et al. 1993). Bakterie *T. ferrooxidans* se adsorbují na povrch galenitu snadněji než na povrch sfaleritu (Mirajkar et al. 1997). Také byla pozorována specifická adheze k povrchu síry zprostředkovaná proteinem na bičíku, který vytvářel -S-S- můstek mezi bičíkem a povrchem síry (Ohmura et al. 1996). Ze studií povrchu pyritových elektrod vyplynulo, že povlak síry na pyritu ovlivňuje adsorbci buněk, po jeho odstranění vykazovala kultura výrazně delší lag-fázi (Mustin et al. 1993). Adsorbci buněk velmi ovlivňuje přítomnost fosfátů v roztoku. Byla prokázána zvýšená tvorba membránových bílkovin při uchování buněk v roztoku fosfátů a s tím zvýšená adheze buněk k pyritu a k hydrofobní síře (Jerez et al. 1992). Důležitá úloha je také přisuzována exogenní bakteriální produkci fosfolipidů, významnou roli by mohla hrát i sekrece povrchově aktivních látek zvyšujících rozpustnost síry (Steudel-Holdt 1988). Po odstranění vrstvy lipopolysacharidů z povrchu buňky byla pozorována snížená rychlost oxidace buněk a snížený počet adsorbovaných buněk (Dispirito et al. 1983). Ze snímků naadsorbovaných bakterií na povrch pyritu nebo granulované síry vyplývá, že rozložení bakterií na povrchu není náhodné, ale je soustředěno do oblastí povrchových nerovností (Barret et al. 1993). Měření elektroforetické pohyblivosti byly

zjištěny rozdíly v povrchových vlastnostech buněk *T. ferrooxidans* kultivovaných na pyritu, Fe^{2+} a elementární síře (Blake et al. 1994). Zatímco siřné buňky se při pH 2,0 nacházejí v izoelektrickém bodě, buňky vyrostlé na pyritu či Fe^{2+} mají na povrchu záporný náboj, který se po přidávku Fe^{3+} mění v kladný. Vzhledem k záporně nabitému pyritickému povrchu může taková změna ovlivnit adsorpci buněk na minerál. Menší hydrofobnost povrchu buněk *T. ferrooxidans* rostoucích na Fe^{2+} oproti buňkám siřným je příčinou jejich ochotnější adheze k hydrofilním substrátům jako kovelín či wurtzit. Naopak hydrofobní buňky siřné vykazují zvýšenou adhezi k hydrofobní síře a molybdenitu, ale ztrácejí schopnost adsorpce na kovelín (Porro et al. 1997). V některých studiích bylo zjištěno velmi malé procento adsorbovaných buněk, např. při loužení rudy s obsahem pyritu a chalkopyritu souviselo s povrchem minerálů pouze 10 či méně % z celkové bakteriální aktivity (Espejo-Ruiz 1987).

4.1.12 Loužení sulfidických rud a odpadů

V souvislosti s možnostmi komerčního využití bakterie *T. ferrooxidans* v biohydrometallurgii. Využití železooxidující bakterie *T. ferrooxidans* se zabývá biodegradací rud a odpadů mnoho studií. Pozitivní vliv bakterií na uvolňování kovů z takových materiálů je nesporný. Byly zjištěny rozdíly v efektivitě bakteriální degradace rud s obsahem sulfidů železa, zinku, niklu, mědi a kobaltu podle experimentálního uspořádání (Puhakka-Tuovinen 1986). Bioloužení sulfidových rud s obsahem pyritu, chalkopyritu, pentlanditu, pyrhotinu a sfaleritu v kolonovém uspořádání vedlo ke vzniku kovelínu, jarositu, hydroxidů železitých a elementární síry. Rozpustnost Fe^{3+} byla řízena jarosity, nebo amorfním hydroxidem železitým (Ahonen-Tuovinen 1995). Mnohé práce srovnávají účinnost loužení jednotlivých sulfidových minerálů a jejich směsí. V přítomnosti pyritu vzrůstá rychlost degradace sfaleritu a chalkopyritu. Důležitým faktorem pro aplikaci bakterie se jeví adaptace na příslušný minerál, která např. v případě pyritu, chalkopyritu a arsenopyritu zvýšila rychlost loužení 2–4× (Elzeky-Attia 1995). Rychlost loužení vzrůstá se zmenšující se velikostí částic a může být kontrolována difúzí přes vrstvičku vznikajících produktů (Ekinci et al., 1998). Rovněž dostupnost kyslíku může rychlost oxidace sulfidů thiobacily významně limitovat.

4.2 Terénní a experimentální studium bakteriální aktivity

Průběžné vyhodnocení mikrobiálních analýz je shrnuto v níže uvedených tabulkách, příp. jiných údajích, některé odběry se ještě zpracovávají. Cílem všech odběrů a analýz byla detekce acidofilních chemolithotrofních bakterií oxidujících železo a/nebo síru na vybraných lokalitách a místech. Tyto bakterie jsou schopny v kyselém prostředí oxidovat Fe(II) a produkovat korosivní, nespécificky toxické a esteticky negativní ionty Fe(III) . K acidifikaci prostředí a tvorbě síranů může přispívat bakteriální oxidace síry a dalších anorganických siřných látek tvořících se jako meziprodukty (bio)oxidace sulfidů. Pyrit je považován za nejrozšířenější sulfid v odkalištích a dalších odpadech po důlní těžbě, proto se naše pozornost soustředila na takové lokality. Celková chemická i bakteriální oxidace pyritu vede k tvorbě síranu železitého a kyselině sírové.

Dále se ve vybraných vzorcích prováděla detekce anaerobních bakterií redukujících síranu (SRB). Ač oba druhy bakterií odpovídají protichůdným procesům (aerobní – anaerobní), které by se neměly vyskytovat v jednom prostředí, migrace vod může způsobit migraci bakterií do značných vzdáleností od původního místa působení. Jak vyplývá z analýz, existují místa, kde se vyskytují tyto anaerobní a aerobní bakterie. Sulfát redukující bakterie se podílejí na redukci síranů na síru, příp. sirovodík, což jsou substráty pro bakterie oxidující

sírné látky. Intenzita jednoho nebo druhého procesu bude souviset s řadou podmínek - teplota, vlhkost, přítomnost inhibitorů aj.

Přesvědčivější důkaz přítomnosti SRB je omezen jen na 2 případy (řada vzorků se ještě kultivuje). V případě Pucova (vzorek č. 12) jde o vzorek, kde byla detekována aerobní biooxidace železa i síry, což může opět svědčit na migraci bakterií proudícími vodami. Dle předběžných výsledků i probíhajících testů je zatím sporné, zda výskyt SRB lze označit za typický. Každopádně by to mohlo znamenalo, že v místech anaerobních podmínek dochází k bioredukci síranů na sirovodík, v závislosti na podmínkách nutných k biologické aktivitě.

Sulfidové odpady (převažující pyrit) daly podnět k detekci aerobních bakterií oxidujících železo a síru. Velmi široký screening umožňuje pouze orientační kvalitativní testy. V dalším období bychom se chtěli zaměřit úžeji s cílem opakovaně prokázat dané bakterie a pokusit se v některých případech o bližší charakterizaci izolátů. Jak vyplývá z tabulek, existuje řada míst, kde tyto bakterie byly detekovány. Zlaté Hory jsou zajímavé tím, že bývalé odkaliště bylo rekultivováno, organická povrchová vrstva však zřejmě nebrání přístupu vody a kyslíku, aby tak pokračovala biooxidace sulfidů a jejich meziproduktů.

Není jasné, proč u vzorků pozitivních na oxidaci železa se prokázala jen v omezeném množství oxidace síry. Mikroskopicky bakterie odpovídají vzhledu *Acidithiobacillus ferrooxidans*, oxidujícího oba substráty. V minulosti jsme také tento druh ve Zlatých Horách prokázali. Možná dané kmeny v daných podmínkách nebyly adaptované na oxidaci síry. To se ukáže v dalších testech. Průkazy těchto bakterií v daných lokalitách a místech svědčí pro účast bakterií v oxidaci sulfidů a tvorbě síranů (jak ve formě kyseliny sírové tak i solí) v závislosti na aktuální biologické aktivitě. Zdá se, že nejen při kyselém pH lze tyto acidofilní bakterie ve vodách detekovat, což může souviset s vyplavováním bakterií z míst jejich působení (mikroprostředí) do neutrálnějších vod. Markantní je to zejména u vzorků vod, které proudí přes masu odkaliště a do těchto vod se mohou vyplavovat bakterie z mnoha míst. V některých případech lze dokumentovat kyselé vody, což může být přímý důsledek spoluúčasti bakterií na oxidaci pyritu. V odlišných podmínkách (nižší obsah pyritu a sírných látek, nedostatečná vlhkost, teplota...) může být bakteriální činnost utlumena, zejména roční období může mít zásadní vliv na intenzitu bakteriální činnosti. Je ale zřejmé, že v některých případech lze očekávat součinnost chemických a biochemických procesů v oxidaci sulfidů (pyritu, železa a sírných látek), bioredukce síranů se nevyklučuje, dosavadní testy však nenapovídají masivnímu výskytu takových lokalit.

4.2.1 Kvalitativní testy na přítomnost acidofilních chemolithotrofních bakterií oxidujících Fe^{2+} a síru

Souvislost čísla vzorků a lokality odběru u Zlatých Hor je podrobněji uvedena v protokolu ze vzorkování (19.10.04 a 1.11.04)

Tab 4.1: Výsledky kvalitativních stanovení na přítomnost Fe^{2+} a síru oxidujících bakterií

Legenda:

+	pozitivní nález
-	nepřítomnost bakterií
n.d.	neurčeno

Místo	Médium	Číslo vzorku	Místo odběru	Výsledek Fe ²⁺ S	
Zlaté Hory	Voda	1	ústí odvod. štoly, voda	+	n.d.
říjen 2004		1a	dtto	+	n.d.
		2		-	n.d.
		3	Průsak č. 2 u kanálu 2	+	n.d.
		3a	bláto	+	n.d.
		4a	Průsak č. 3	+	n.d.
		4b	dtto	dtto	
		4c	dtto	dtto	
			Vrt I na odkališti		
		5	Horní vrstva pod jilem	+	+
		5a	dtto	+	n.d.
		6	210 cm od spodku tyče	-	-
		6a	195 - 200	-	-
		6b	190	-	-
		6c	170	+	-
		7	290	-	-
		7a		+	-
		7b	250	+	-
		8	400	-	-
		8a	370	-	-
		8b	330	-	-
		9	500	+	-
		9a		-	-
			Vrt II na odkališti		
		10	0,65 m	+	+
		10a	0,75	+	n.d.
		11	1,1	+	n.d.
		11a	1,3	+	-
		12	1,75	+	-
		12a	2,7	-	n.d.
		13	2,9	-	-
		13a	3,2	+	n.d.
		13b	3,6	-	-
		13c	3,9	-	-
		14	Štola Mír, voda	-	-
listopad	vody	1	jih	+	+
		1a	jih	+	+
		2	Směsný vzorek	+	+
		3	západ	+/-	-
Pucov	vody	1	Vrt 3 m	-	-
		2	10 m	+	-
		3	25 m	+	-
		4	40 m	+	+
		5	50 m	+	-
		6	55 m	+	-
		7	60	+	-
		8	70 m	+	n.d.
		9	Jáma 50	-	+?
		10	55 m	+	-

		11	65 m	-	-
		11	70 m	+	+
		12	80 m	+	+
		13	90 m	+	-
		14	100 m	+	+
Roudný	bahno	1	odkaliště 0,8 m	-	-
		2	1,4 m	-	-
		3	2 m	-	-
		4	3 m	-	-
		5	4 m	-	-
Jívka	bahno	SV1	4 m	-	-
září 2004		SV5	7,5 m	-	-
		SV5	1,5 m	-	-
		SV7	4 m	-	-
		SV2	2,5 m	-	-
		SV3	3 m	-	-
		SV4	5 m	-	-
listopad 2004	voda			-	-
Šobov	voda			-	-

4.2.2 Kvalitativní testy na přítomnost anaerobních sulfát redukcujících bakterií (SRB)

Tab 4.2: Výsledky kvalitativních stanovení na přítomnost Fe^{2+} a síru oxidujících bakterií

Legenda:

+	pozitivní nález
+/-	zatím negativní z hlediska tvorby H_2S , ale tvorba černé sraženiny na dně (možný sulfid).
-	nepřítomnost bakterií

číslo	Místo odběru	Výsledek
1	Zlaté hory č.1, voda	-
2	Zlaté hory č.2, voda	+/-
3	Zlaté hory č.3, voda	-
4	Jívka SV4, pevný	+/-
5	Zlaté hory č.4c, voda	-
6	Zlaté hory č.7a, pevný	+/-
7	Zlaté hory č.8, pevný	-
8	Zlaté hory č.9, pevný	+/-
9	Pucov č.10, voda	+/-
10	Zlaté hory č.11, pevný	+/-
11	Zlaté hory č.14, voda	-
12	Pucov č.14	+
13	Zlaté hory č.6c, pevný	+/-
14	Jívka SV5, pevný	+/-
15	Roudný vrt 4m, pevný	+/-
16	Roudný vrt 2m, pevný	+/-

17	Jívka SV7, pevný	+
	9 vzorků ze Zlatých Hor se ještě testuje	

4.3 Závěry Etapy B1.2

- Železooxidující acidofilní chemolitotrofní bakterie byly v rámci screeningu zjištěny na následujících lokalitách: Zlaté Hory – průsakové vody z odkaliště, Zlaté Hory – odkaliště, Zlaté Hory – důlní vody, Pucov – důlní vody
- Síruoxidující acidofilní chemolitotrofní bakterie byly identifikovány na následujících lokalitách: Zlaté Hory – odkaliště, Zlaté Hory – důlní vody, Pucov – důlní vody
- Žádné z oxidujících bakterií nebyly identifikovány na lokalitách: Roudný – odkaliště, Jívka – kaly, Jívka – vody.
- Anaerobní sulfát redukující bakterie byly spolehlivě identifikovány na lokalitách: Pucov – důlní vody, Jívka – odkaliště.
- Na všech lokalitách, kde je v určitých zónách dlouhodobě stabilní oxidační prostředí, se rozvíjí kolonie železo a síru oxidujících aerobních bakterií. Ty se pak podílí na zvýšené mobilizaci kovů obsažených v horninových substrátech (zvětralé partie ložisek trvale nad hladinou podzemní vody, části odkališť trvale nad hladinou podzemní vody). V další etapě bude kvantitativně posouzen příspěvek bakteriální aktivity k této mobilizaci.
- V zónách s trvale redukčním prostředím se rozvíjí aktivita sulfát redukujících bakterií, které přispívají k rychlejší redukci síranových iontů na sulfán (sirovodík) a tím přispívají k imobilizaci kovů jejich vazbou do nerozpustných sulfidů. V další etapě bude věnována pozornost specifickým vlastnostem prostředí, ve kterém se sulfát redukující bakterie v přírodním prostředí rozvíjejí a studiu možností, jak reálně využít jejich aktivity k efektivní imobilizaci těžkých kovů.

4.4 Literatura

- Acevedo, F.-Gentina, J.C.-Bustos, S. (1993): Bioleaching of minerals-a valid alternative for developing countries.-J. Biotechnol. 31, 115-123. Elsevier Science, Amsterdam.
- Ahonen, L.-Tuovinen, O. H. (1995): Bacterial leaching of complex sulfide ore samples in bench-scale column reactors.-Hydrometallurgy 37, 1-21. Elsevier Science, Amsterdam.
- Bang, S.S.-Deshpande, S.S.-Han, K.N. (1995): The oxidation of galena using Thiobacillus ferrooxidans.-Hydrometallurgy 37, 181-192. Elsevier Science, Amsterdam.
- Barrett, J.-Hughes, M.N.-Karavaiko, G.I.-Spencer, P.A. (1993): Metal extraction by bacterial oxidation of minerals. Ellis Horwood, New York 1993.
- Blake, R.C.-Shute, E.A.-Howard, G.T. (1994): Solubilization of minerals by bacteria-electrophoretic mobility of Thiobacillus ferrooxidans in the presence of iron, pyrite and sulphur.- Appl. Environ. Microbiol. 60, 3349-3357. American society for microbiology, Washington, D.C.
- Bosecker, K. (1997): Bioleaching: Metal solubilization by microorganisms.-FEMS Microbiol Rev 20, 591-604. Elsevier Science, Amsterdam.
- Cannon, G. C.-English, R. S.-Shively, J. M. (1991): Insitu assay of ribulose-1,5-bisphosphate carboxylase oxygenase in Thiobacillus neapolitanus.-J. Bacteriol. 173, 1565-1568. American Society for Microbiology, Washington, D.C.

- Das, A.-Roy, P.-Mishra, A. K. (1993): Desulphuring of natural gas and petroleum oil by autotrophic *Thiobacillus ferrooxidans*.-Lett Appl. Microbiol. 16, 164-166. Blackwell Science.
- Devasia, P.-Natarajan, K. A.-Sathyanarayana, D. N.-Rao, G. R. (1993): Surface chemistry of *Thiobacillus ferrooxidans* relevant to adhesion on mineral surfaces.- Appl. Environ. Microbiol. 59, 4051-4055. American society for microbiology, Washington, D.C.
- Dispirito, A. A.-Dugan, P. R.-Tuovinen, O. H. (1983): Sorption of *Thiobacillus ferrooxidans* to particulate material.-Biotechnol. Bioeng. 25, 1163-1168. John Wiley&Sons, Inc.
- Ekinci, Z.-Colak, S.-Cakici, A.-Sarac, H. (1998): Leaching kinetics of sphalerite with pyrite in chlorine saturated water.-Miner. Eng. 11, 279-283. Pergamon-Elsevier Science, Oxford.
- Elzaky, M.-Attia, Y. A. (1995): Effect of bacterial adaptation on kinetics and mechanisms of bioleaching ferrous sulphides.-Chemical engineering journal and the biochemical engineering journal 56, B115-B124, Elsevier Science, Lausanne.
- Espejo, R. T.-Ruiz, P. (1987): Growth of free and attached *Thiobacillus ferrooxidans* in ore suspension.-Biotechnol. Bioeng. 30, 586-592. John Wiley&Sons, Inc.
- Fowler, T. A.-Crundwell, F. K. (1998): Leaching of zinc sulphide by *Thiobacillus ferrooxidans*: Experiments with a controlled redox potential indicate no direct bacterial mechanism.-Appl. Environm. Microbiol. 64, 3570-3575. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Fowler, T. A.-Holmes, P. R.-Crundwell, F. K. (1999): Mechanism of pyrite dissolution in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*.-Appl. Environm. Microbiol. 65, 2987-2993. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Fukumori, Y.-Yano, T.-Sato, A.-Yamanaka, T. (1988): Fe(II)-oxidizing enzyme purified from *Thiobacillus ferrooxidans*.-FEMS Microbiol. Lett. 50, 169-172. Elsevier Science, Amsterdam.
- Gómez, J. M.-Caro, I.-Cantero, D. (1996): Kinetic equation for growth of *Thiobacillus ferrooxidans* in submerged culture over aqueous ferrous sulphate solutions.-J. Biotechnol. 48, 147-152. Elsevier Science, Amsterdam.
- Halfmeier, H.-Schafertreffenfeldt, W.-Reuss, M. (1993): Potential of *Thiobacillus ferrooxidans* for waste gas purification. I. Kinetics of continuous ferrous iron oxidation. -Appl. Microbiol. Biotechnol. 40, 416-420. Springer-Verlag, Berlin.
- Hazeu, W.-Batenburg-van der Vegte, W. H.-Bos, P.-van der Pas, R. K.-Kuenen, J. G. (1988): The production and utilization of intermediary elemental sulfur during the oxidation of reduced sulfur compounds by *Thiobacillus ferrooxidans*. -Arch. Microbiol. 150, 574-579. Springer-Verlag, Berlin.
- Helle, U.-Onken, U. (1988): Continuous microbial leaching of a pyritic concentrate by *Leptospirillum*-like bacteria.-Appl Microbiol Biotechnol 28, 553-558. Springer-Verlag, Berlin.
- Jerez, C. A.-Seeger, M.-Amaro, A. M. (1992): Phosphate starvation affects the synthesis of outer membrane proteins in *Thiobacillus ferrooxidans*.-FEMS Microbiol. Lett. 98, 29-34. Elsevier Science, Amsterdam.
- Kai, T.-Nishi, M.-Takahashi, T. (1995): Adaptation of *Thiobacillus ferrooxidans* to nickel ion and bacterial oxidation of nickel sulfide.-Biotechnology letters 17, 229-232. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, Holandsko.
- Karavaiko, G. I. (1985) in: Microbiological Processes for the Leaching of Metals from Ores (Torma A.E. Ed.). Centre of International Projects GKNT, Moscow.
- Kelly, D. P. (1988): Oxidation of sulphur compounds.-Soc. Gen. Microbiol. Symp. 42, 65-98. Cambridge University Press.

- Konno, H.-Sasaki, K.-Tsunekawa, M.-Takamori, T.-Furuichi, R. (1991): X-ray photoelectron spectroscopic analysis of surface products on pyrite formed by bacterial leaching.- *Bunseki Kagaku* 40, 609-616. Japan Soc. Analytical Chem., Tokyo.
- Kurosawa, H.-Kato, M.-Nakamura, K.-Amano, Y. (1995): Microbial sensor for the determination of ascorbic acid based on the iron-oxidizing activity of *Thiobacillus ferrooxidans*.-*Food sci. Technol.* 1, 9-13. Academic Press, London.
- Leduc, L. G.-Ferroni, G. D. (1994): The chemolithotrophic bacterium *Thiobacillus ferrooxidans*.-*FEMS Microbiol. Rev.* 14, 103-119. Elsevier science, Amsterdam.
- Lorbach, S. C.-Shively, J. M.-Buonfiglio, V. (1992): Kinetics of sulfur oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans*.-*Geomicrobiol. J.* 10, 219-226. Philadelphia.
- Mandl, M.-Macholán, L. (1990): Membrane biosensor for the determination of iron(II,III) based on immobilized cells of *Thiobacillus ferrooxidans*.-*Folia Microbiol.* 35, 363-367. Praha.
- Mirajkar, Y. R. K.-Natarajan, K. A.-Somasundaran, P. (1997): Growth and attachment of *Thiobacillus ferrooxidans* during sulfide mineral leaching.-*International Journal of mineral processing* 50, 203-210. Elsevier Science, Amsterdam.
- Mustin, C.-Dedonato, P.-Berthelin, J. (1992): Quantification of the intragranular porosity formed in bioleaching of pyrite by *Thiobacillus ferrooxidans*.-*Biotechnol. Bioeng.* 39, 1121-1127. John Wiley & Sons, Inc.
- Mustin, C.-Dedonato, P.-Berthelin, J.-Marion, P. (1993): Surface sulfur as promoting agent of pyrite leaching by *Thiobacillus ferrooxidans*.-*FEMS Microbiol. Rev.* 11, 71-78. Elsevier Science, Amsterdam.
- Nagpal, S.-Dahlstrom, D.-Oolman, T. (1993): Effect of carbon dioxide concentration on the bioleaching of a pyrite arsenopyrite ore concentrate.-*Biotechnol. Bioeng.* 41, 459-464. John Wiley & Sons, Inc.
- Nemati, M.-Webb, C. (1997): A kinetic model for biological oxidation of ferrous iron by *Thiobacillus ferrooxidans*.-*Biotechnol. Bioeng.* 53, 478-486. John Wiley & Sons, Inc.
- Ohmura, N.-Kitamura, K.-Saiki, H. (1993a): Mechanism of microbial flotation using *Thiobacillus ferrooxidans* for pyrite suppression.-*Biotechnol. Bioeng.* 41, 671-676. John Wiley & Sons, Inc.
- Ohmura, N.-Kitamura, K.-Saiki, H. (1993b): Selective adhesion of *Thiobacillus ferrooxidans* to pyrite.-*Appl Environm Microbiol* 59, 4044-4050. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Ohmura, N.-Saiki, H. (1994): Desulfurization of coal by microbial column flotation. -*Biotechnol. Bioeng.* 44, 125-131. John Wiley & Sons, Inc.
- Ohmura, N.-Tsugita, K.-Koizumi, J.-Saiki, H. (1996): Sulfur-binding protein of flagella of *Thiobacillus ferrooxidans*.-*J. Bacteriol.* 178, 5776-5780. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Porro, S.-Ramírez, S.-Reche, C.-Curutchet, G.-Alonso-Romanowski, S.-Donati, E. (1997): Bacterial attachment: its role in bioleaching processes.-*Process Biochem.* 32, 573-578. Elsevier Science, Amsterdam.
- Pronk, J. T.-Meulenberg, R.-Hazeu, W.-Bos, P.-Kuenen, J. G. (1990a): Oxidation of reduced inorganic sulfur compounds by acidophilic thiobacilli.-*FEMS Microbiol. Rev.* 75, 293-306. Elsevier Science, Amsterdam.
- Pronk, J. T.-Meulenberg, R.-van den Berg, D. J. C.-Batenburg-van der Vegte, W.-Bos, P.-Kuenen, J. G. (1990b): Mixotrophic and autotrophic growth of *Thiobacillus acidophilus* on glucose and thiosulphate. -*Appl. Environ. Microbiol.* 56, 3395-3401. American Society for Microbiology, Washington, D.C.

- Puhakka, J.-Tuovinen, O. H. (1986): Biological leaching of sulfide minerals with the use of shake flask, aerated column, air-lift reactor, and percolation techniques.-Acta Biotechnol. 6, 345-354. Wiley Verlag, Berlin.
- Rawlings, D. E.-Kusano, T. (1994): Molecular genetics of *Thiobacillus ferrooxidans*. - Microbiol. Rev. 58, 39-55. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Roy, A. B.-Trudinger, P. A. (1970): The biochemistry of inorganic compounds of sulphur, p.207. Cambridge University Press, Cambridge 1970.
- Sand, W.-Gerke, T.-Jozsa, P. G.-Schipers A. (1997): Novel mechanismus for bioleaching of metal sulfides. International Biohydrometallurgy Symposium-Biomine 97, QP2.1.-QP2.10. Australian Mineral Foundation, Glenside 1997.
- Schippers, A.-Jozsa, P. G.-Sand, W. (1996): Sulfur chemistry in bacterial leaching of pyrite.-Appl. Environ. Microbiol. 62, 3424-3431. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Studel, R.-Holdt, G. (1988): Solubilization of elemental sulphur in water by cationic and anionic surfactants. -Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 27, 1358-1359. Berlin.
- Studel, R.-Holdt, G.-Göbl, T.-Hazeu, W. (1987): Sulfur compounds. 106. Chromatographic separation of higher polythionates $S_nO_6^{2-}$ ($n=3...22$) and their detection in cultures of *Thiobacillus ferrooxidans*-Molecular composition of bacterial sulfur secretions. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26, 151-153. Berlin.
- Sugio, T.-Domatsu, Ch.-Munakata, O.-Tano, T.-Imai, K. (1985): Role of a ferric ion-reducing system in sulfur oxidation of *Thiobacillus ferrooxidans*.-Appl. Environ. Microbiol. 49, 1401-1406. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Sugio, T.-Hirose, T.-Li-Zhen, Y.-Tano, T. (1992): Purification and some properties of sulfite-ferric ion oxidoreductase from *Thiobacillus ferrooxidans*.-J. Bacteriol. 174, 4189-4192. American Society for Microbiology, Washington, D.C.
- Torma, A. E. (1986): Biohydrometallurgy as an emerging technology.-Biotechnol. Bioeng. Symp. 16, 49-64. John Wiley & Sons, Inc.
- Torma, A. E. (1989): The microbiological extraction of less common metals.-JOM June 1989, 32-35.
- Torma, A. E.-Banhegyi, I. G. (1984): Biotechnology in hydrometallurgical processes.-Trends Biotechnol. 2, 13-15. Elsevier Science, Amsterdam.
- Tuovinen, O. H.-Fry, I. J. (1993): Bioleaching and mineral biotechnology.-Current Opinion in Biotechnology 4, 344-355. BioMedNet, London.
- Visser, J. M.-DeJong, G. A. H.-Robertson, L. A.-Kuenen, J. G. (1997): A novel membrane-bound flavocytochrome c sulphide dehydrogenase from the colourless sulphur bacterium *Thiobacillus* sp. W5. Arch. Microbiol. 167, 295-301. Springer-Verlag, Berlin.
- Yamanaka, T.-Fukumori, Y. (1995): Molecular aspects of the electron transfer system which participates in the oxidation of ferrous ion by *Thiobacillus ferrooxidans*.-FEMS Microbiol. Rev. 17, 401-413. Elsevier Science, Amsterdam.
- Zimmerley, S. R.-Malouf, E. E.-Prater, J. D. (1966): US Patent No. 3260593, 1966.

5 Etapa C1.1 - Vývoj matematických modelů

5.1 Výběr a hodnocení dostupných SW nástrojů geochemického modelování

5.1.1 Obecné požadavky na matematické modely a jejich dělení

Cílem projektu GEOCHEM je popsat chemické změny, které probíhají v zatopených důlních dílech či v odvalech a odkalištích v důsledku změn hydraulických režimů těchto objektů. Základem k popisu těchto chemických změn je popis transportu látek podzemní vodou za současné interakce rozpuštěných i nerozpuštěných látek probíhající za různých hydrodynamických podmínek v důlních dílech. Vhodným nástrojem k porozumění detailů transportu látek porézním prostředím je matematický popis příslušných přírodních geochemických procesů. Toto matematické modelování vede k systematickému popisu řídicích dějů chování jednotlivých látek (k popisu interakcí rozpuštěných a nerozpuštěných látek, oxidačně-redukčních změn, povrchových sorpčních reakcí apod.), které zásadním způsobem ovlivňují chování systému. Na základě matematického popisu jednotlivých řídicích dějů bude v rámci projektu vyvinut matematický model popisující chování systému jako celku. S tímto modelem bude možné provést odhad vývoje chování systémů v dlouhodobém měřítku, hodnocení jednotlivých navržených sanačních postupů a jejich variant a výběr vhodné strategie vedoucí ke snížení nákladů nutných pro sanaci příslušného ložiska.

Z pohledu matematického modelování lze popisované procesy rozdělit na 3 oblasti:

- 1) modelování proudění vody saturovanou či nesaturovanou vodou v porézním či puklinovém prostředí, **obecně modely proudění**
- 2) transport sledovaných makro a mikro-komponent, **obecně modely transportu**
- 3) interakce mezi mikro- a makro-komponenty, interakce s pevnou fází horninového prostředí, **obecně modely reakční**.
- 4)

Přestože výše uvedené procesy spolu souvisí a k popisu chování systému je nutné zabývat se všemi třemi skupinami modelů, matematicky mohou být do jisté míry oddělené a řeší je různé skupiny matematickým modelů. Spojitost modelů je pak někdy zjištěna vzájemnou komunikací přes prostředí pro zadávání dat (pre-procesing) a zobrazování výsledků (post-procesing).

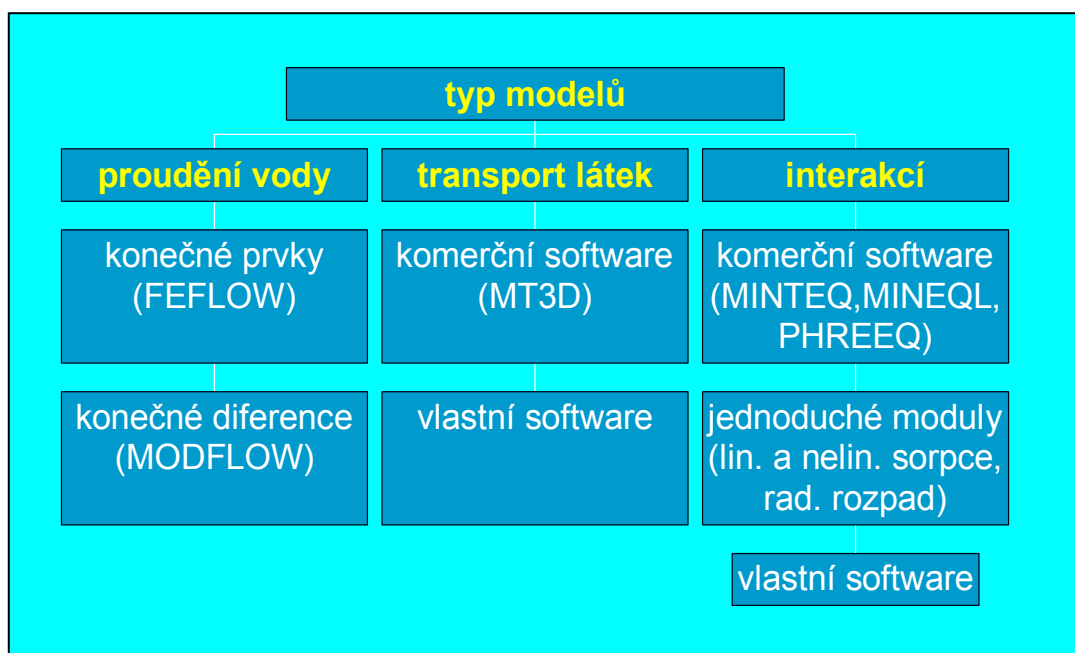
Všechny tři oblasti matematického modelování jsou komerčně dlouhodobě studovány a existují více či méně sofistikované softwarové produkty, které řeší příslušnou problematiku. Vzhledem k tomu, že hlavním cílem tohoto projektu je popsat reakce probíhající ve specifickém prostředí, je hlavní díl matematického modelování soustředěn na vývoj modelu reakčního, popisujícího interakce řídicích komponent a důležitých složek v prostředí. Tento model popisující geochemické interakce v definovaném objemu horninového prostředí bude pak aplikován na celý systém jako série těchto modelů řešených paralelně. Časový vývoj je pak popsán sérií výpočtů pro definované simulační periody provedené na celém systému paralelních modelů. Tento základní princip sice umožňuje zabývat se pouze reakční částí modelování odděleně od transportu a proudění vody, ale na druhou stranu omezuje toto modelování z pohledu délky výpočtu tak, že v reálném čase musí být možno vypočítat velké množství těchto základních úloh reakčního modelu při různých počátečních podmínkách koncentrace sledovaných složek. Počáteční podmínky pro výpočty těchto

modelů závisejí na transportu sledovaných látek, který závisí na proudění vody v prostředí. V tomto bodě dochází k propojení reakčního modelu s modelem transportu a potažmo i modelem proudění. Na druhou stranu mohou změny způsobené reakčním modelem působit na změny podmínek pro transport látek či proudění vody. Např. změny solnosti vody (iontové síly) vlivem rozpouštění pevné fáze mohou způsobit tvorbu vodné fáze o jiné solnosti, která má jiné vlastnosti z hlediska proudění (hustotní tok). V případě významnosti těchto změn vlastností vody na proudění nelze oddělit reakční model od proudového a oba modely se musí řešit současně. Výše uvedené oddělení modelů pak neplatí a výše uvedené softwary nemohou být použity. Pro první přiblížení budeme považovat změny proudění vody způsobené transporem či reakcemi mezi složkami za dostatečně malé, aby mohly být oba modely od sebe odděleny. Jsou však případy transportně-reakčních procesů, kde tento závěr neplatí.

Vzhledem k tomu, že modely proudění vody a modely transportu látek jsou standardní úlohy v hydrogeologii, existuje k řešení tohoto úkolu celá řada komerčních softwarů. Tyto softwary jsou kvalitně zpracovány příslušnými týmy odborníků a neustále vyvíjeny a zkvalitňovány. Další výhodou těchto softwarů je jejich široká rozšířenost a obecná znalost, která současně vede k jejich různorodému použití na konkrétní úlohy a tím k širokému testování jejich správnosti.

Z hlediska různých požadavků na matematické modely lze rozlišit modely podle:

- 1) typu problému, který má model řešit na
 - modely popisující zvodněné kolektory důlního díla (modely saturované zóny s možnými vlivy hustotního toku, většinou 3D)
 - modely popisující těleso odkaliště (modely saturované a nesaturované zóny, často 2D či dokonce 1D)
- 2) typu saturace na
 - modely saturované zóny (většinou 3D modely s hustotním tokem, reakční složka důležitá většinou pouze v některých částech modelovaného prostoru)
 - modely nesaturované zóny (v pohledu transportu vody přes nesaturovanou zónu často 1D modely, významné procesy při změnách oxidačně-redukčních podmínek)
- 3) typu horninového prostředí na
 - modely průlinového prostředí (s možným vlivem anizotropie prostředí a preferenčními cestami)
 - modely puklinového prostředí (s výrazně odlišnými vlastnostmi puklin a rostlé horniny)
- 4) účelu modelování na
 - modely popisující vybraný řídicí jev (simulační nástroje k popisu výsledků pozorovaného jevu či laboratorního experimentálního studia, často 1D simulace s podrobným popisem reakcí)
 - modely popisující chování celého systému (z hlediska reakčního modelu pak nutnost zjednodušení a omezení na sledované složky, 3D modely s omezeným počtem reakcí z hlediska reálnosti výpočtu výsledku)
- 5) simulační doby na
 - modely krátkodobé (popisující pozorované laboratorní změny systému)
 - modely dlouhodobé (schopny predikce vývoje systému na základě pozorovaného či zamýšleného vývoje)



Obr. 5.1: Rozdělení modelů

5.1.2 Rozbor existujících SW nástrojů popisujících proudění a transport

Základní požadavky na modely transportu vyplývají z výše uvedeného rozboru jednotlivých modelovaných situací. Obecně lze říct, že použitý matematický nástroj by měl být schopen modelovat:

- saturovanou i nesaturovanou zónu
- prostředí o různém typu propustnosti (puklinovou propustnost lze v prvním přiblížení nahradit průlinovou s výrazně odlišnými vlastnostmi elementů a anizotropií)
- prostředí s různou pórovitostí (vyfárané prostory versus rostlý materiál)
- různé hustoty (hustotní toky látek)
- různé typy okrajových podmínek

Tento text nemá za cíl úplnou literární rešerši všech existujících modelů, ale udělat určitý přehled existujících nástrojů a jejich krátké hodnocení z hlediska použitelnosti pro řešení problémů v rámci tohoto výzkumného projektu. Metody proudění podzemní vody jsou většinou složeny na metodě konečných diferencí (MODFLOW) či konečných prvků (FEFLOW). Z hlediska použití pro modelování důlních děl či odkališť není metoda řešení proudového modelu určující. Výhodou metody konečných prvků je lepší rozvržení počtu elementů v modelu vedoucí k jejich celkově menšímu množství. Při použití metody sítí (konečných diferencí) můžeme pouze měnit hustotu těchto sítí a vytváříme tím větší množství nechtěných elementů. Výhodou této metody naopak je větší stabilita řešení a jednoduchost zpracování daná maticovou formou vstupních dat i výsledných souborů.

Tab. 5.1: Přehled modelů proudění

Název	Popis
FLUENT	Obecný nástroj na řešení tzv.
Processing MODFLOW	Integrovaný nástroj pro řešení problémů proudění vody a transportu kontaminantů ve 3D. Propojení s programy MT3D, PHT3D, RT3D, MODPATH.

Visual MODFLOW	Integrovaný nástroj pro řešení problémů proudění vody a transportu kontaminantů ve 3D. Propojení s programy MT3D, RT3D, MODPATH. Velmi podobná filosofie jako Processing MODFLOW, lepší grafické prostředí, horší manipulace s daty ve fázi kalibrace modelu.
GMS	Integrovaný nástroj, podrobnosti níže.
FEFLOW	Integrovaný nástroj založený na metodě konečných prvků. Tvorba koncepčního modelu a následná implementace podobná jako v případě GMS. Nepropojuje však takové množství modelů.
FEMLAB	Obecný programovací prostředek propojený s MATLABem. Možnost jeho využití v případě nemožnosti či nevhodnosti propojení vytvořeného reakčního modelu s výše uvedenými komerčními proudovými modely.

Modely transportu kontaminantů, které se vyskytují jako součást modelových balíků společně s modely proudění, jsou založeny na vypočteném rychlostním poli modelů proudění. Vlastní transport sledovaných složen advekcí se řeší metodou konečných prvků, konečných diferencí či metodou charakteristik. Difuse/disperse je řešena tak, aby numerická chyba řešení byla menší než příslušná definovaná disperze. Vedle těchto základních procesů transportu se tyto transportní modely omezují na jednoduché sorpční procesy (lineární, Langmuirova a Freundlichova sorpční izotherma) a radioaktivní či biologický rozpad s kinetikou 1.řádu. Pouze modul PHT3D je propojen s databázovým speciálním programem PHREEQC.

Tab. 5.2: Přehled modelů transportu

Název	Popis
MT3D	Základní transportní model propojený s programem MODFLOW
MT3DMS	Odvozený model umožňující řešit současný transport více látek s jednoduchými reakcemi mezi nimi
RT3D	Program odvozený od MT3D, umožňuje řešit jednoduché úlohy aerobní či anaerobní degradace BTEX látek řízené různými akceptory elektronů a kinetikou těchto reakcí, sorpci řízenou kinetikou, double-Monod model, následné degradační reakce se vznikem dceřiných produktů (degradace PCE, radioaktivní rozpad)
PHT3D	Model umožňující řešení reakcí mezi látkami, vznik a rozpouštění pevné fáze, povrchové výměnné procesy sorpce, atd. spojení s PHREEQC

5.1.3 Rozbor existujících SW nástrojů popisujících reakční procesy

Pochopení zákonitostí fyzikálně-chemických a biologických procesů probíhajících v životním prostředí, se za poslední roky výrazně zlepšilo, a to i díky provozování kvantitativních simulačních numerických modelů. Výrazné místo mezi těmito modely zaujímají speciální geochemické programy, které umožňují řešit složité chemické rovnováhy za přítomnosti velkého počtu vzájemně si konkurujících složek. Toto platí jak pro vodné systémy, tak pro soustavy vícefázové, kde je třeba uvažovat procesy jako jsou oxidace, redukce, srážení rozpouštění a sorpce na povrchu pevné fáze.

Na základě matematického rozboru a volby vhodných numerických metod byla vyvinuta řada speciálních programů. Některé z nich viz. Tab. č. 5.3. Jejich výhodou je odladěný systém s podporou manuálů a helpů. Pro naše potřeby se však jako limitující ukazuje potřeba rychlého řešení daných soustav tak, aby je bylo možno implementovat do transportně reakčních modelů. Dali jsme si proto za úkol vytvořit nový systém, kde se zaměříme na numerickou část řešení příslušných soustav rovnic. Při implementaci do transportní úlohy

chceme dále využít znalostí již předcházejících časových kroků řešení k optimalizaci výchozích bodů numerického iteračního řešení.

Tab .5.3 Popis vybraných speciálních programů

Název	Popis
CHEAQS	Řeší chemickou speciaci dané soustavy sumárních koncentrací. Obsahuje specifickou databázi s mnoha komplexy, rozpuštěnými organickými látkami, redox rovnováhu, plynnou a kapalnou fází. Má vysoce kvalitní kontextovou nápovědu. CHEAQS Pro je zdarma.
ChemEQL	Program pro výpočty a vykreslování termodynamických rovnováh složek ve složitých chemických systémech. Jedná se o komerční software.
CHESS	Geochemický modelovací nástroj pro hydrology, geochemiky a odbornou veřejnost řešící problémy v oblasti životního prostředí. Obsahuje výkonné uživatelské grafické rozhraní. K dispozici jsou verze pro různé platformy (Windows 95/98/NT/2000, Solaris, Linux, HP, MacOS X).
EQ3/6	EQ3/6 je soubor výpočetních programů a přidružených databází pro modelování komplexních geochemických procesů ve vodném prostředí. EQ3/6 pracuje na Sun SPARCstations, Silicon Graphics workstations, a ostatních UNIXových platformách, k dispozici jsou i verze pro PC založených na Pentium procesorech.
Geochemist's Workbench	Geochemist's Workbench® je softwarový balík určený pro řešení chemických reakcí, výpočty diagramů stability a rovnovážných stavů v přírodních vodách. Umí vyčíslit průběh chemických reakcí a tyto výsledky vykreslit do grafů. Poslední verze 5.0 je dostupná jako komerční.
HARPHRQ	Geochemický software podporovaný vídeňskou agenturou AEA. Je možno jej provozovat v rámci systému CHEQMATE, což je transportně-reakční model. Je možno jej získat prostřednictvím NEA.
JESS	Joint Expert Speciation System je výkonný výzkumný nástroj pro modelování geochemických speciací v komplikovaných vodných systémech. Je koncipován k řešení problémů chemie roztoků ve formě expertního systému.
MINEQL+	Modelový systém výpočtu chemických rovnováh ve vodných systémech, výpočty titračních křivek atd. Značka „+“ představuje verzi s intuitivním grafickým rozhraním.
MINTEQA2	MINTEQA2 je software provozovaný v USA kanceláři EPA pro výpočet rovnováh, rozpouštění, sorbování a ve styku kapalně fáze s pevnou i plynnou. Obsahuje rozsáhlou termodynamickou databázi obsluhovanou programem PRODEFA2, který připravuje potřebné vstupní soubory pro výpočet. Jedná se o komerční software.
NETPATH	Interaktivní program pro výpočet geochemických reakcí a radiokarbonového datování.
PHREEQC	Software pro výpočet speciací, reakčních cest, advektivního transportu a inverzních geochemických úloh. Verze jak pro UNIX tak WINDOWS.
PHRQPITZ	Program pro geochemické výpočty ve vodných systémech solanek, založen na výpočtu Pitzerových aktivitních koeficientů.

Samostatnou kapitolu představuje problematika datovýchází speciálních programů. Pomineme-li rozdíly vyplývající z možností jednotlivých programů, je vždy užitečné porovnat, zda databáze daného programu zahrnuje konstanty stability komplexů, které nás zajímají (Tab 5.4). V případě společných komplexů se hodnoty příslušných konstant stability v některých případech dosti odlišují. Tyto rozdíly jsou důsledkem hodnocení v literatuře se vyskytujících experimentálně získaných hodnot za různých podmínek. Toto je třeba mít na paměti a sestavit takovou databázi, která je nejbližší studovaným podmínkám.

Tab. 5.4 Popis vybraných termodynamických databází

Název	Popis
CHESSE databases	Různé databáze v CHESSE formátu chess.tdb, chemval.tdb, lnl.tdb, nea.tdb a mnoho dalších
Nagra/PSI thermochemical database	Ve formátu pro modelový systém PHREEQC. Zaměřen na organické systémy.
NEA Thermodynamical Data Base Project	Tento projekt měl za cíl vytvoření konzistentní, mezinárodně uznávané a certifikované chemické termodynamické databáze vybraných prvků. Data jsou k dispozici pro Am, U, Np, Pu a Tc.
JESSThermodynamic database	Tato databáze obsahuje 215.000 termodynamických reakčních konstant pro více než 70.000 specií. K jednotlivým reakcím je možno nalézt rovnovážné konstanty, enthalpie, entropie a volné Gibbsovy energie.
Thermo-Calc Databases	Databáze je zaměřena na experimentální data binárních, ternárních a vyšších systémů. Jako příklad lze uvést teplotní a tlakové závislosti pro více než 150 silikátů a jiných oxidů.

Pro sestavení programového kódu speciálního programu GEOCHEM jsme zvolili prostředí MATLAB v7.0. Jedná se o integrované prostředí pro vědeckotechnické výpočty, modelování, návrhy algoritmů, simulace a analýzu dat. K tvorbě přenositelného „stand-alone“ kódu bude využito toolboxu MATLABu s názvem Compiler v4.0. Tento má za úkol překládání zdrojového textu jazyka C, případně C++. Následně budou knihovny GEOCHEMu šířeny ve formě exe či dll souborů tak, aby mohly být implementovány do modulů transportních.

5.1.4 Model GMS

Na rozdíl od jednodušších nástrojů typu Processing Modflow či Visual Modflow, umožňují složitější modelové prostředí vytvářet koncepční model. Koncepční model je určitý přepis známých okolností, vlastností a prvků na modelovaném území do modelu. Jednotlivé vlastnosti kolektoru, známé hydrogeologické objekty, zdroje, údaje o srážkách, okrajové podmínky apod. se dají zapisovat jako oblasti, linie či bodové informace a tvoří základ koncepčního modelu. Tyto informace jsou uloženy nezávisle na modelové síti a mohou být jednoduše aktualizovány. Výhody tohoto přístupu jsou:

- Koncepční model je vytvořen GIS objekty, které mohou být získány jako shapefile z ARC/INFO či podobných aplikací
- Koncepční model je konstruován nezávisle na modelové síti, při generaci této sítě a jejich změnách se automaticky generují vlastnosti na základě koncepčního modelu
- V případě časově proměnných parametrů, jsou tyto parametry zadány opět nezávisle na modelu jako časové závislosti a při generování modelu, jsou tyto údaje automaticky zohledněny.
- Veškeré změny modelového uspořádání lze provádět na koncepčním modelu rychle a jednodušeji než na vlastních modelových sítích
- Hraniční podmínky a časově proměnná data, která vstupují do koncepčního modelu jako hladké křivky, vedou k menším skokům v modelových datech a tím k větší stabilitě a rychlosti řešení.

GMS integruje několik matematických modelů.

- MODFLOW 2000 – model může být generován s použitím matic či přes koncepční model. Výsledky jsou graficky zpracovány.

- MODPATH – model, který ve spojení s MODFLOW dokáže simulovat pohyb definovaných částic mezi elementy modelové sítě.
- MT3DMS – modul pro 3-D transport kontaminantů advekcí, disperzí a chemickými reakcemi. Je to novější verze MT3D, která umožňuje současný transport více látek a umožňuje také obecnější vkládání vstupních dat.
- RT3D – reaktivní model pro popis migrace dceřiných látek zvláště vhodný k popisu přirozené atenuace a bioremediace. Model umožňuje simulovat aerobní degradaci, BTEX degradaci s více akceptory elektronů, postupnou degradaci PCE/TCE a kombinovanou aerobní a anaerobní degradaci PCE/TCE.
- SEAM3D – reaktivní transportní kód pro popis složitějších biodegradačních problémů při existenci několika látek a akceptorů elektronů. Na rozdíl od normálního MT3DMS program obsahuje biodegradační modul, modul k rozpouštění volné fáze, reduktivní dechlorinaci, modul pro kometabolismus.
- FEMWATER - Model založený na metodě konečných prvků

5.2 Rozbor koncepce nových SW nástrojů

5.2.1 Vodný roztok jako elektrolyt

Podle Arrhenia dochází v roztoku vlivem polárního rozpouštědla (vody) k disociaci (rozpadu) elektroneutrálních molekul na elektricky nabitě částice – ionty (kationty a anionty). Látky schopné disociovat v polárním rozpouštědle se nazývají elektrolyty.

Ionty se mohou uvolňovat při rozpouštění iontových krystalů /většina solí/ nebo při rozpouštění látek s polární kovalentní vazbou. Přitom se molekuly neiontové sloučeniny obklopují polárními molekulami vody, které se orientují k rozpouštěné molekule opačným pólem. Dipóly vody deformují polární sloučeninu a v okamžiku, kdy součet přitažlivých sil mezi dipóly rozpouštědla a polární sloučeniny je vyšší než energie vazby sloučeniny, dojde k rozštěpení polární vazby a vznikají ionty.

Vysoký disociační účinek mají silně polární rozpouštědla. Při disociaci se budou přednostně štěpit ty vazby, které jsou v dané sloučenině nejpolárnější. Např. ve schematické sloučenině $R - O - H$, kde R je atom nebo skupina atomů, mohou při disociaci vznikat ionty RO^- a H^+ nebo R^+ a OH^- . Jak se uvedená molekula rozštěpí, závisí na elektronegativitě R. Má-li R větší elektronegativitu než atom vodíku, rozštěpí se vazba O - H, při nižší elektronegativitě R vzhledem k H, rozštěpí se vazba R - O. Např. KOH disociuje na K^+ a OH^- , HNO_3 , přestože obsahuje OH disociuje na H^+ a NO_3^- . Z uvedeného je zřejmý vliv chemické struktury elektrolytů na charakter disociace a tedy i na jejich vlastnosti v roztocích.

Silné kyseliny se ve vodě chovají jako zcela disociované i když je část jejich iontů asociována. V jiných rozpouštědlech např. v kyselině octové se mohou stát slabými kyselinami. Z toho je zřejmé, že schopnost kyseliny odevzdat svůj proton, nezávisí pouze na jejím charakteru, ale také na charakteru rozpouštědla.

Podle počtu iontů, na které se molekula elektrolytu rozpadne rozeznáváme elektrolyty binární ($NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$), ternární ($BaCl \rightarrow Ba^{2+} + 2 Cl^-$), kvarterní ($FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3 Cl^-$). Disociované ionty v roztoku k sobě přitahují polární molekuly rozpouštědla a tak tvoří kolem sebe obal označovaný jako solvatační. Je-li rozpouštědlem voda, mluví se o hydratační vrstvě. Solvatační /hydratační/ vrstva je pevně spojená s ionty a pohybuje se v roztoku s

nimi. Počet molekul rozpouštědla obsažených v solvatační vrstvě udává tzv. solvatační (hydratační) číslo. Jeho hodnota je závislá na závislá na dipólovém momentu rozpouštědla, náboji a poloměru iontu.

Rozpouštění solí, ředění kyselin a zásad je samovolným pochodem spojeným s poklesem Gibbsovy energie (při konstantní teplotě a tlaku), které dosáhnou minima při dosažení termodynamické rovnováhy. Současně se mění enthalpie. Roztoky se při rozpouštění resp. při ředění zahřívají (NaOH, H₂SO₄, ...) nebo naopak ochlazují (CaCl₂).

Elektrolyty, které jsou v roztoku úplně disociované se nazývají silné elektrolyty. Patří sem téměř všechny vodné roztoky solí, některé kyseliny (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl a další) a zásady (KOH, NaOH).

Elektrolyty, které disociují jen částečně se nazývají slabé elektrolyty. Jedná se především o roztoky organických kyselin (kyselina octová, benzoová atd.), z anorganických kyselin kyselina fosforečná a také některé anorganické zásady (NH₄OH) a malá skupina solí (Fe(SCN)₃, HgCl₂ a pod.).

Silné elektrolyty jsou i ve vysokých koncentracích v roztoku úplně disociované, slabé elektrolyty disociují částečně i v poměrně zředěných roztocích. Stupeň disociace slabých elektrolytů závisí na teplotě, druhu rozpouštědla a na jejich koncentraci v roztoku. Při nekonečném zředění jsou také tyto úplně disociovány.

Podle teorie elektrolytické disociace v roztoku elektrolytu vzniká rovnováha mezi nedisociovanými molekulami a ionty vzniklými disociací. Jejich termodynamickou rovnováhu charakterizuje rovnovážná disociační konstanta.

Obecně hovoříme o rovnováze v roztoku jako o rovnováze komplexotvorné. Komplexy jsou chápány jako sloučeniny vytvořené asociací dvou nebo více iontů, případně molekul. Vlastnosti komplexu se liší od vlastností složek, které jsou v něm zastoupeny.

Částice tvořící komplex mohou být zájemně vázány buď kovalentně nebo mohou být od sebe odděleny molekulami vody a vázány elektrostatickými silami. V prvním případě musí před asociací proběhnout dehydratace částic. Ve druhém případě komplex vzniká přiblížením dvou iontů na určitou minimální vzdálenost tak, že jsou ionty od sebe odděleny jednou nebo více molekulami vody. Takovými iontovými páry (asociáty) jsou např. [CaSO₄ (aq)]⁰, [CaCO₃ (aq)]⁰, [MnHCO₃]⁺, [CaHCO₃]⁺, [NaCO₃]⁻ a další. Označení (aq) znamená, že látka je ve vodném roztoku.

Komplex se skládá z centrálního iontu nebo atomu a ligandů. Ligandy mohou být buď stejné nebo různé (smíšené komplexy) např. [CaMgCO₃]²⁺, [Fe(OH)₂SO₄]⁻, [Hg(OH)Cl]⁰ atd. Počet ligandů vázaných centrálním atomem jednou vazbou se nazývá koordinační číslo.

Koordinační číslo je určováno povahou centrálního atomu (iontu) i povahou ligandu. Největší počet ligandů, které mohou být přímo vázány na jeden centrální atom se označuje jako maximální koordinační číslo tohoto atomu. Nejčastějšími maximálními koordinačními čísly jsou 4 a 6.

Centrální atom v komplexech tvoří většinou kovy v různém oxidačním stupni. V roztocích komplexů není zpravidla přítomna pouze jediná jejich forma. V závislosti na koncentraci

ligandů existuje v roztoku několik forem, jejichž zastoupení závisí na hodnotách celkových konstant stability.

Matematicky lze systém látek rozpuštěných ve vodě popsat jejich koncentračním zastoupením. Koncentrace jednotlivých složek jsou vzájemně svázány systémem rovnic chemických reakcí. Podrobnosti o definici matematických vztahů jsou uvedeny v Příloze.

5.2.2 Oxidačně-redukční rovnováhy

Prvky se ve vodách vyskytují v různém oxidačním stupni, s čímž souvisejí i jejich rozdílné vlastnosti (toxicita, hydrolyzovatelnost, schopnost tvořit málo rozpustné sloučeniny aj.). Pokusy o aplikaci oxidačně-redukčního potenciálu v hydrochemii a technologii vody se datují asi od roku 1940. Oxidačně-redukční potenciál slouží k výpočtu poměrného zastoupení jednotlivých oxidačních stupňů daného prvku ve vodě a je použitelný při kontrole odželezování, odmanganování a chlorace vody. Uplatňuje se i v limnologii při charakterizaci trofie povrchových vod. Zvláštní význam mají oxidačně-redukční rovnováhy při řešení různých problémů geochemie vod.

Celkový oxidačně-redukční proces se skládá ze dvou parciálních reakcí. Podle mezinárodní konvence IUPAC se tyto parciální reakce zapisují rovnicí ve tvaru



aby složka ve vyšším oxidačním stupni vystupovala na levé straně rovnice.

Hodnotu oxidačně-redukčního potenciálu lze vypočítat dosazením aktivit reagujících látek do Nernstovy-Petersovy rovnice

$$(2) \quad E = E^0 - \frac{2,303RT}{nF} \log Q \quad Q = \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

kde R je molární plynová konstanta, T - termodynamická teplota, F - Faradayova konstanta a n - celkový počet elektronů podílejících se na reakci. Při teplotě 25 °C se výraz $2,3RTF^{-1}$ rovná 0,059 J C⁻¹ (0,059 V). V případě dostatečně zředěných roztoků lze aktivity nahradit látkovými koncentracemi.

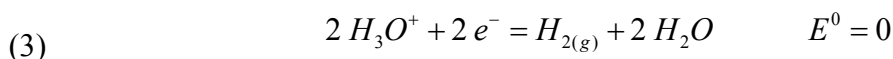
Standardní potenciál E^0 je oxidačně-redukční potenciál roztoku, v němž jsou aktivity reagujících složek jednotkové. Jestliže se reakce zúčastňují vodíkové ionty, pak E^0 je mírou redukční, resp. oxidační schopnosti systému v roztocích o $pH = 0$ [$a_{H^+} = 10^0 = 1,0$]. Hodnoty standardních potenciálů pro některé vybrané reakce, modelující různé chemické a bi-chemické procesy ve vodách, jsou uvedeny v Tab 5.5.

Tab. 5.5 Standardní oxidačně-redukční potenciály vybraných reakcí při 25 °C

Parciální reakce	pE°	E° [V]
$SO_4^{-2} + H_2O + e^{-} = SO_3^{-2} + 2 OH^{-}$	-15,25	-0,90
$2 H_2O + 2 e^{-} = H_{2(g)} + 2 OH^{-}$	-14,03	-0,828
$SO_3^{-2} + 3 H_2O + 6 e^{-} = S^{-2} + 6 OH^{-}$	-10,34	-0,61
$Fe(OH)_{3(s)} + e^{-} = Fe(OH)_{2(s)} + OH^{-}$	-9,49	-0,56
$2 H^{+} + 2 e^{-} = H_{2(g)}$	0,00	0,00

$\text{SO}_4^{-2} + 9 \text{H}^+ + 8 \text{e}^- = \text{HS}^- + 4 \text{H}_2\text{O}$	4,13	0,243
$\text{SO}_4^{-2} + 8 \text{H}^+ + 6 \text{e}^- = \text{S}_{(s)} + 4 \text{H}_2\text{O}$	6,05	0,357
$\text{O}_{2(g)} + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$	20,75	1,224
$\text{Cl}_{2(aq)} + 2 \text{e}^- = 2 \text{Cl}^-$	23,10	1,363
$\text{O}_{3(g)} + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- = \text{O}_{2(g)} + \text{H}_2\text{O}$	35,10	2,07

Hodnoty E a E° se vztahují k potenciálu standardní vodíkové elektrody, který se pokládá za nulový



Soustava mající pozitivnější E° je schopna oxidovat soustavu o negativnějším potenciálu. Kvantitativně mohou proběhnout jen ty páry parciálních reakcí, jejichž E° leží dostatečně daleko od sebe. Při malé hodnotě ΔE° se reakce nemusí uskutečnit. Někdy je nutná přítomnost katalyzátoru. Je-li $n = 1$, je kvantitativní průběh reakce možný jen při ΔE° min. 0,36 V, resp. při ΔpE° min. 6,1. Pro $n > 1$ již postačí menší difference standardních potenciálů. V přírodních vodách se oxidačně-redukční termodynamická rovnováha ustavuje zpravidla jen zvolna, a to tím pomaleji, čím je n vyšší.

Pro zjednodušení výpočtů a při grafických řešeních se do Nernstovy-Petersovy rovnice někdy zavádí symbol pE . Tato bezrozměrná veličina se definuje jako relativní aktivita elektronů, $pE = \log a_{e^-}$. Vztah k oxidačně-redukčnímu potenciálu ve voltech je potom při 25 °C dán rovnicí

$$(4) \quad E = 2,303RTF^{-1} pE = 0,059 pE$$

$$pE = 16,95 E$$

Nernstova-Petersova rovnice má potom tvar

$$(5) \quad pE = pE^0 - \frac{1}{n} \log \frac{a_{Red}}{a_{Ox}}$$

Vztah mezi E° a rovnovážnou konstantou reakce je dán rovnicemi

$$(6) \quad -\Delta G^0 = n F E^0$$

$$-\Delta G^0 = 2,303 R T \log K$$

a při 25 °C platí tyto vztahy

$$\log K = 16,95 n E^0$$

(7)

$$\log K = n pE^0$$

Průběh oxidačně-redukčních reakcí v čase je obvykle relativně pomalý a ve složitějších systémech nelze předpokládat, že by došlo k ustavení oxidačně-redukční rovnováhy mezi

všemi složkami systému najednou. Z hlediska rychlosti ustavení rovnovážného stavu je praktického oxidačně-redukční páry rozdělit do dvou skupin. U pomalých oxidačně-redukční reakcí pracujeme s časovým vývojem rovnovážné konstanty reakce, pro páry s rychlou kinetikou můžeme do rovnovážných rovnic použít přímo rovnovážnou konstantu oxidačně-redukční reakce bez jakýchkoliv dalších změn.

Pro výpočet oxidačně-redukčních reakcí v rámci výpočtu termodynamické rovnováhy složek v roztoku je nutné do soustavy rovnic přidat podmínku pro zachování celkové bilance elektronů ve tvaru

$$(8) \quad E_{TOT} = \sum_{I=1}^{M+N} c_I \text{ opv}_I$$

kde E_{TOT} je celková bilance elektronů na počátku výpočtu, c_I molální koncentraci I -té složky kapalné fáze a opv_I představuje operační valenci nebo-li též efektivní oxidační číslo I -té složky kapalné fáze.

Podrobnosti zápisu oxidačně-redukčních rovnováh do formálních matematických vztahů je uveden v Příloze.

Existence oxidačně - redukčních reakcí s pomalou kinetikou je řešena změnou tzv. zdánlivé rovnovážné konstanty oxidačně - redukční reakce K'_{eq} , kterou získáme výpočtem termodynamické rovnováhy složek v roztoku bez zahrnutí oxidačně - redukčních reakcí. Pro vývoj takto získané zdánlivé rovnovážné konstanty oxidačně - redukční reakce K'_{eq} směrem ke skutečné rovnovážné konstantě K_{eq} (která zde vystupuje jako rovnovážná degenerační konstanta $^d k_n$) používáme kinetický vztah pro logaritmičtý tvar rovnovážných konstant

$$(9) \quad \log K'_{eq} = \log K_{eq} + (\log K_{eq} - \log K'_{eq}) (1 - e^{-k_{red,oxid} \tau})$$

kde $\log K'_{eq}$ je zdánlivá rovnovážná konstanta oxidačně - redukční reakce, $\log K_{eq}$ skutečná rovnovážná (degenerační) konstanta oxidačně - redukční reakce, $k_{red,oxid}$ rychlostní konstanta redukce nebo oxidace a τ představuje časový krok. Pro oxidačně - redukční reakce s rychlou kinetikou přechází zdánlivá konstanta K'_{eq} okamžitě na konstantu skutečnou K_{eq} .

5.2.3 Popis rovnovážných dějů záchytu kontaminantů

Popis rovnovážných stavů v systému pevná – kapalná fáze je složitý úkol. Příčin je několik. Především je třeba jmenovat různorodost pevné fáze a obtížné definování jejich vlastností vzhledem k popisu jednotlivých transportních a chemických dějů. Nejčastěji jsou aplikovány relativně jednoduché vztahy, jejichž platnost je však více či méně limitována.

Základní závislostí popisující rovnovážný stav v daném koncentračním intervalu je rovnovážné izoterma sorpce či desorpce platná pro zadané podmínky (pH, iontová síla, forma pevné fáze, teplota, tlak atd...). Obecně ji lze zapsat vztahem

$$(10) \quad s_k = f(c_1, c_2, \dots, c_M, s_1, s_2, \dots, s_S)$$

c_1, c_2, \dots, c_M koncentrace složek v kapalné fázi [mol/l]

s_1, s_2, \dots, s_S koncentrace sorpčních složek v pevné fázi [mol/kg]

V literatuře se nejčastěji setkáváme se třemi typy jednoparametrických sorpčních izoterm:

- 1) K_d - model

$$(11) \quad s_k = K_d \cdot c_k$$

Tento vztah popisuje rovnovážnou lineární izotermu s koeficientem K_d a je použitelný hlavně v oblastech nízkých koncentrací v kapalné fázi. Extrapolace do vyšších koncentrací představuje riziko výrazné chyby.

- 2) Langmuirova rovnice

$$(12) \quad s_k = K_L \cdot c_k \frac{S_{\max}}{1 + K_L \cdot c_k}$$

Tento vztah je klasickým popisem nelineární rovnovážné izotermu. K_L je koeficient Langmuirovy rovnice a S_{\max} představuje maximálně dosažitelnou koncentraci sledované složky v pevné fázi za daných podmínek (pH , iontová síla, teplota, atd...)

- 3) Freundlichova rovnice

$$(13) \quad s_k = K_F \cdot c_k^q$$

kde K_F a q jsou empirické konstanty. Jedná se rovněž o vztah popisující nelineární rovnovážnou izotermu, ale jedná se spíše o regresní rovnici nežli o fyzikální model. Přesto ve velkém počtu situací pře regresi experimentálních dat vyhovuje lépe než Langmuirova izoterma.

Dále byly odvozeny víceparametrické empirické vztahy, jejichž výhodou bývá lepší shoda modelové křivky s prokládanými daty. Do této skupiny řadíme modely:

- 1) Dvojitá Langmuirova rovnice

$$(14) \quad s_k = \frac{K_1 \cdot c_k}{1 + K_2 \cdot c_k} + \frac{K_3 \cdot c_k}{1 + K_4 \cdot c_k}$$

K_1 až K_4 jsou empirické koeficienty

- 2) Rozšířená Langmuirova rovnice

$$(15) \quad s_k = \frac{K_5 \cdot c_k^{1-K_6}}{1 + K_7 \cdot c_k^{1-K_8}}$$

K_5 až K_8 jsou empirické koeficienty

- 3) Langmuirova – Freundlichova interpolace

$$(16) \quad s_k = J_1 \cdot \left\{ 1 - \left[1 + (J_2 \cdot c_k)^{J_3} \right]^{J_4} \right\}$$

J_1 až J_4 jsou empirické koeficienty

- 4) Dubinin – Raduškevičova rovnice

$$s_k = S_{MAX} \cdot \exp(-K.E^2)$$

(17)

$$E = R.T. \ln \left(1 + \frac{1}{c_k} \right)$$

S_{MAX} limitní sorpční kapacita
 K empirický koeficient
 T, R teplota a plynová konstanta

Do třetí skupiny rovnovážných vztahů řadíme tzv. elektrostatické adsorpční modely, založené na teorii elektrické dvojvrstvy resp. trojvrstvy na rozhraní pevné a kapalná fáze. Řadíme sem model konstantní kapacity, model difuzní vrstvy a trojvrstvý Grahamův model. Na rozdíl od předcházejících modelů se zde nevyhneme vícesložkové formulaci, kdy je nutné popsat rovnovážné stavy více složek v jedné soustavě rovnic. Podrobnosti matematické formulace tohoto typu povrchově-komplexačního modelu jsou uvedeny v Příloze.

5.2.4 Kinetika sorpce kontaminantů

Studované systémy lze z hlediska modelování kinetiky charakterizovat jako heterogenní a nekatalyzované. Pro popis časové závislosti sorpce či desorpce (záchytu či uvolňování) v důsledku určitého reakčního mechanismu (či řídicího děje) je užívána řada modelů, které lze rozdělit na následující typy:

- - difuzní
- - chemicko – kinetické (na fázovém rozhraní)
- - s přenosem hmoty (transportní modely)

Názvy těchto skupin modelů odpovídají jednotlivým typům řídicích dějů, které lze použít jako další kritérium klasifikace kinetických vztahů:

- - model nezreagovaného jádra
- - model filmové difuze
- - model gelové difuze
- - hmotnostně – transportní model
- - model kontinuální reakce
- - zrnkový model

Kromě těchto modelů jsou poměrně často aplikovány chemicko kinetické vztahy odvozené pro popis kinetiky v homogenních systémech. I když se může získat při jejich verifikaci poměrně dobrá shoda modelového výpočtu s experimentem, je zřejmé, že se spíše jedná o využití zdánlivě vhodného matematického vztahu, než-li rovnice fyzikálně – chemicky popisující sledovaný děj. Následně se poté při validaci modelu výsledky výpočtů mohou výrazně lišit od reálných dat. Využití takového modelu pro simulační výpočty je naprosto chybné.

Rychlost chemické reakce v homogenním systému je funkcí teploty, tlaku, koncentrace, rychlostního koeficientu a řádu reakce, v případě vratné reakce také hodnoty rovnovážné konstanty. Naproti tomu v heterogenním systému je rychlost sledovaného děje řízena: teplotou, tlakem, velikostí povrchu pevné fáze, složením a poměrem fází, hydrodynamickými

parametry, koncentrací složek roztoku, difuzními koeficienty a je-li řídicím dějem chemická reakce, pak také hodnotou rychlostního koeficientu a řádů reakce.

Jak z výše uvedeného vyplývá, je základním problémem při modelování kinetického děje výběr vhodné rovnice. Tuto volbu je nutno založit jednak na výsledcích zpracování experimentálních dat, a dále na správnosti aplikace fyzikálně chemického modelu na daný systém včetně jeho vhodnosti k implementaci do dynamického migračního modelu. Protože námi sledované děje mají ve většině případů vratný charakter a kinetická rovnice implicitně zahrnuje rovnovážný stav, je zapotřebí nejprve stanovit rovnovážné závislosti a vybrat příslušný rovnovážný model.

Z tohoto hlediska musí obě rovnice (rovnovážná i kinetická) splňovat následující podmínky:

- jsou z fyzikálně-chemického hlediska konzistentní s popisovaným dějem a s heterogenitou systému, tj. zohledňují reverzibilitu či irreverzibilitu daného děje a kinetický vztah odpovídá typu řídicího děje (tj. děje nejpomalejšího)
- platí v intervalu koncentrací, poměru fází a teplot, aj., který ve skutečnosti přichází do úvahy
- jsou dostatečně jednoduché, aby hodnoty jejich parametrů byly s potřebnou přesností a spolehlivostí stanovitelné a po implementaci do dynamického modelu umožnily realizovat rozumnou rychlost výpočtu.

Jednoznačné kritérium výběru kinetického vztahu vzhledem k reverzibilitě procesu neexistuje. V literatuře se pro homogenní systémy udává, že děj s hodnotou rovnovážné konstanty v intervalu $10^{-4} - 10^4$ je třeba považovat za vratný, vně tohoto intervalu leží rovnovážné konstanty dějů nevratných. Celkem oprávněně můžeme předpokládat, že pro heterogenní systémy platí totéž.

Většina v literatuře publikovaných modelů kinetiky sorpce jsou modely jednosložkové. Všechny modely jsou ve tvaru obyčejných diferenciálních rovnic prvního řádu, což je výhodné z hlediska rychlosti při jejich řešení po implementaci do modelů transportních.

1) Modely nezreagovaného jádra

a) Filmová difuze

$$(18) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = K_{FD} (c - c^*)$$

b) Difuze inertní vrstvou

$$(19) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = K_{ID} \frac{(c - c^*)}{(1 - s/S_{MAX})^{-\frac{1}{3}} - 1}$$

c) Difuze zreagovanou vrstvou

$$(20) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = K_{ZD} \frac{(S_{MAX} - s)}{(1 - s/S_{MAX})^{-\frac{1}{3}} - 1}$$

d) Chemická reakce

$$(21) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = K_{CHR} \frac{r_{CHR}/k_{CHR}}{(1 - s/S_{MAX})^{-\frac{2}{3}}}$$

2) Modely přestupu hmoty

a) Dvoufilmový model

$$(22) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = K_{DM} (S_{MAX} - s)$$

b) Modifikovaný dvoufilmový model

$$(23) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = \frac{A}{s - B} C (S_{MAX} - s)$$

A, B, C empirické koeficienty

3) Gelová difuze (Vermeulena aproximace)

$$(24) \quad \frac{\partial s}{\partial t} = K_{GD} \frac{(S_{MAX})^2 - s^2}{s}$$

Na jednosložkové kinetické modely lze pohlížet jako na součin dvou termů, z nichž první součinitel je kinetický koeficient a druhý koncentrační gradient vyjadřující vzdálenost systému od rovnováhy. Gradientem je rozdíl mezi aktuální a rovnovážnou koncentrací v kapalně ($c - c^*$) nebo pevné fázi ($S_{MAX} - s$). V některých kinetických modelech jsou ve druhém termu zastoupeny gradienty oba. Klasickým příkladem jsou modely filmové difuze a dvoufilmový model. V rovnovážném stavu jsou gradienty rovny nule, proto sorpce či desorpce již neprobíhá.

Jak již bylo řečeno, při iontové adsorpci se na rozdíl od adsorpce molekulové sorbují převážně ionty v závislosti na náboji povrchu tuhé fáze. Někdy se z tohoto hlediska rozlišují zásadité adsorbenty (např. hydratované oxidy) a kyselé adsorbenty (např. hlinitokřemičitany). Z hlediska procesů probíhajících při změnách chemického složení přírodních vod má iontová adsorpce největší význam.

Esovitý charakter závislosti adsorpce kovů na hodnotě pH závisí na druhu kovu a jeho formách existence v roztoku a na vlastnostech pevné fáze; s tím souvisí i vliv (pozitivní/negativní) ligandu. Sklon středních částí křivek a jejich umístění závisí na nábojovém čísle adsorbovaného iontu a na jeho hydratačním poloměru, které určuje jeho kyselost a tím i náchylnost k hydrolyze. Ionty kovů s větším nábojovým číslem a menším hydratačním poloměrem se sorbují lépe. Proto se ionty kovů sorbují postupně více v pořadí vzrůstající kyselosti, tzn. zvětšujících se hodnot hydrolytických konstant. Slabě kyselé kationty s nábojovým číslem jedna se sorbují teprve v silněji alkalickém prostředí. Při stejném nábojovém čísle rozhoduje o přednostní sorpci hydratační poloměr. Čím je nábojové číslo větší, tím má střední, přibližně lineární část esovité křivky větší směrnici a posunuje se k menším hodnotám pH. Na adsorpčních křivkách může být patrná i prodleva, pokud v určité širší oblasti pH převažuje určitá forma výskytu komplexu daného prvku.

Hydroxokomplexy kovů se obvykle sorbují lépe než jednoduché ionty, což lze vysvětlit různým způsobem. Například hydrolyzované ionty jsou méně hydratovány, hydroxidové skupiny nahrazující koordinované molekuly vody jsou příčinou větší hydrofobicity, a tím jsou stimulovány van der Waalovy síly nebo se tvoří vodíkové můstky mezi hydroxokomplexy a některými silně elektronegativními atomy povrchu. Adsorpce kovů je ovlivně-

na i přítomností dalších komplexotvorných ligandů. Tyto mohou snižovat ale i zvyšovat adsorpci, pokud se ligand jako anion sorbuje pevněji. V takovém případě se optimální pH pro adsorpci posunuje do nižších hodnot. Proto komplexotvornost kovů nemusí vždy znamenat inhibici adsorpce. Avšak pozitivní ovlivnění adsorpce komplexotvornými ligandy je poměrně řídkým jevem. Většina ligandů ovlivňuje adsorpci kovů negativně a mění hodnotu optimální pH pro adsorpci směrem do vyšších hodnot.

5.2.5 Kinetika interakce mezi kapalnou a pevnou fází

Problematika rozpouštění a srážení pevné fáze je poměrně složitá a jejím řešením se zabývá řada teorií, které se liší svým přístupem a používanými metodami. Předkládaný popis kinetického chování minerálů je založen na teorii přechodových stavů. Na jejím základě byly sestaveny zjednodušené kinetické rovnice, ve kterých se vyskytuje několik empirických konstant. Hodnoty těchto konstant je nutné stanovit na základě výsledků laboratorních experimentů, údajů o chování reálných roztoků v kontaktu s horninou. Obecná rovnice pro rychlost interakce mezi kapalnou a pevnou fází vycházející z teorie přechodových stavů má následující tvar:

$$(25) \quad r = -k \prod_j a_j^{n_j} f(\Delta G_r)$$

kde r je rychlost reakce, k rychlostní konstanta, a_j aktivita složek (katalyzátorů nebo inhibitorů) určujících rychlost průběhu reakce, n_j empirická konstanta charakterizující sílu vlivu katalyzátorů nebo inhibitorů reakce, ΔG_r relativní změnu Gibbsovy volné energie při porušení termodynamické rovnováhy a $f(\Delta G_r)$ označuje obvykle empirickou funkci ΔG_r . Jeden z možných tvarů funkce $f(\Delta G_r)$ reprezentuje vztah:

$$(26) \quad f(\Delta G_r) = [1 - \exp(n_1 \Delta G_r / RT)]^{n_2}$$

kde ΔG_r představuje relativní změnu Gibbsovy volné energie, R je univerzální plynová konstanta, T teplota v Kelvinech a n_1 a n_2 označuje empirické koeficienty, které charakterizují šířku a ostrost metastabilní oblasti. Relativní změnu Gibbsovy volné energie lze vyjádřit pomocí tzv. saturačního indexu I_s , který je definován následující rovnicí:

$$(27) \quad \left| \frac{\Delta G}{RT} \right| = \left| \ln \left(\frac{Q}{K_{eq}} \right) \right| = |I_s|$$

kde Q představuje reakční kvocient daný součinem aktivit reakčních produktů umocněných na stechiometrické koeficienty dělený součinem aktivit výchozích látek umocněných na stechiometrické koeficienty, K_{eq} je rovnovážná konstanta stability a I_s je saturační index. Saturační index dává informaci o tom, jak daleko se systém nachází od termodynamické rovnováhy vzhledem k vybrané pevné fázi. Jinými slovy poskytuje informaci o tom, zda se pevná fáze bude za daných podmínek srážet či rozpouštět. Výraz pro saturační index I_s lze v podobném tvaru $\{I_s = \log(IAP/K_{eq}); IAP \approx Q\}$ najít i v programech PHRQPITZ a PHREEQE. Záporná hodnota saturačního indexu je obvykle definována pro rozpouštění minerálu, při kladné hodnotě I_s dochází naopak ke srážení minerálu.

V řadě případů se člen $\prod a_j^{n_j}$ v rovnici (25) obvykle redukuje na aktivitu protonů, které mohou ovlivňovat rychlost průběhu reakce mezi roztokem a pevnou fází. Počet protonů nutných k vytvoření aktivačního komplexu se většinou stanovuje experimentálně. Spojením obecné rovnice (25) s konkrétním tvarem funkce pro relativní změnu Gibbsovy volné energie (26) dostaneme kinetické rovnice pro rozpouštění a srážení pevné fáze. Rozpouštění můžeme popsat následující rovnicí:

$$(28) \quad \frac{dM}{dt} = -k_{diss} M_s \left(a_{H^+}^{n_{H^+}} + B a_{OH^-}^{n_{OH^-}} \right) \left[1 - e^{-n_{1,diss} \left| \frac{\Delta G_r}{RT} \right|} \right]^{n_{2,diss}}$$

kde M představuje molální koncentraci rozpouštěného minerálu, M_s aktivní povrch minerálu, a_{H^+} aktivitu protonů, a_{OH^-} aktivitu OH^- skupin, n_{H^+} a n_{OH^-} empirické konstanty charakterizující sílu vlivu katalyzátorů nebo inhibitorů na rychlost reakce, B je konstanta vypočtená z podmínky pro nulovou 1. derivaci v bodě pH, kde je rychlost interakce v závislosti na pH nejpomalejší, a význam ostatních symbolů je zřejmý z předcházejícího textu. Ve skutečnosti neznáme skutečnou velikost povrchu minerálu, neboť ji není možné při typech studovaných modelových situací experimentálně stanovit. Proto přistupujeme i z důvodů početních ke zjednodušující aproximaci, kdy člen $k_{diss} \times M_s$ nahrazujeme členem $k_{diss}' \times M$.

Srážení pevné fáze se teoreticky skládá ze dvou částí. V první fázi dochází za vhodných podmínek k nukleaci, tj. vytváření zárodečných center pro pozdější růst krystalů pevné fáze nebo její vysrážení v amorfni podobě. Při nukleaci je nutné překonat relativně vysokou energetickou bariéru, což vede v řadě případů k vytváření nukleačních center až při několikanásobném přesycení roztoku vzhledem k rovnovážnému stavu s daným minerálem. Základní kinetická rovnice pro popis nukleace (neuvažujeme různé mechanismy nukleace) má tvar:

$$(29) \quad \frac{dM}{dt} = k_{nucl} \left(a_{H^+}^{n_{H^+}} + B a_{OH^-}^{n_{OH^-}} \right) \left[1 - e^{-n_{1,nucl} \left| \frac{\Delta G_r}{RT} \right|} \right]^{n_{2,nucl}}$$

Druhou fází srážení minerálu lze charakterizovat jako růst krystalů pevné fáze nebo jeho vysrážení v amorfni podobě. K tomu dochází buď na povrchu ještě nerozpuštěné pevné fáze nebo na zárodečných centrech vzniklých předchozí nukleací. Obecně je teorie růstu krystalů velice komplikovaná a vázaná na řadu vnějších podmínek. Pro naše potřeby jsme však byli nuceni použít alespoň hrubé aproximace. Růst krystalů pevné fáze nebo její vysrážení v amorfni podobě proto popisujeme aproximačním vztahem:

$$(30) \quad \frac{dM}{dt} = k_{precip} M_s \left(a_{H^+}^{n_{H^+}} + B a_{OH^-}^{n_{OH^-}} \right) \left[1 - e^{-n_{1,precip} \left| \frac{\Delta G_r}{RT} \right|} \right]^{n_{2,precip}}$$

Podobně jako v případě popisu rozpouštění minerálů přistupujeme z výše uvedených důvodů k aproximaci $k_{precip} \times M_s \rightarrow k_{precip}' \times M$. Rovnicemi (28), (29) a (30) lze úplně popsat kinetiku interakce mezi roztokem a pevnou fází s výjimkou reakcí na povrchu pevné fáze, tj. především sorpce a desorpce, jejichž vliv řešíme samostatným programovým modulem. Velikost koeficientů $n_{2,\dots}$, které obecně definují šířku metastabilní oblasti, byla zvolena shodně pro všechny druhy minerálů, a to $n_{2,diss} = 1$, $n_{2,nucl} = 4$, a $n_{2,precip} = 2$. Velikosti koeficientů $n_{1,\dots}$, které obecně charakterizují ostrost přechodu na hranicích metastabilní oblasti, jsou pro každý minerál různé (avšak v našem případě shodné pro rozpouštění, nukleaci a srážení jednoho minerálu).

V realizovaném programovém modulu pro modelování kinetiky interakce mezi kapalnou a pevnou fází je změna koncentrace minerálu převedena do exponenciálního tvaru:

$$(31) \quad TMMin_i(t + \tau) = TMMin_i(t) \exp(-r_{symb} \cdot \tau)$$

resp. pro úbytek nebo naopak přírůstek v jednom časovém řádku:

$$(32) \quad \Delta TMMin_i = TMMin_i(t) \cdot (1 - \exp(-r_{symb} \cdot \tau))$$

kde $TMMin_i$ označuje molální koncentraci i -tého minerálu, $\Delta TMMin_i$ úbytek (přírůstek) minerálu v jednom časovém řádku, t je čas, τ časový přírůstek v jednotkách [den] a r_{symb} označuje rychlost reakce (rozpuštění nebo srážení). Tímto způsobem je alespoň částečně (v jistém intervalu velikosti časových kroků) eliminována závislost na velikosti zvoleného časového kroku.

5.2.6 Popis chování plynů

Směs můžeme jednoznačně charakterizovat tím, že udáme látková množství všech v ní obsažených složek n_Q . Úhrnné látkové množství všech složek dohromady n je pak dáno výrazem

$$(33) \quad n = \sum_Q n_Q$$

Složení směsi lze potom nejlépe vyjádřit tak, že pro každou složku udáme její molární zlomek x_Q

$$(34) \quad x_Q = \frac{n_Q}{n} = \frac{n_Q}{\sum_Q n_Q}$$

V případech, že jde o směsi plynů, se pro každou složku udává její parciální tlak p_Q , což je veličina definovaná jako tlak, kterým by daná plynná látka působila na stěny soustavy, kdyby byla v celém objemu zaujatém směsí sama. Známe-li molární koncentraci plynné složky ve směsi, můžeme její parciální tlak určit buď ze změřených údajů o tlaku, objemu a teplotě pro tuto látku, nebo výpočtem ze stavové rovnice. Ideální plynnou směs potom můžeme definovat jako směs kdy platí

$$(35) \quad p = \sum_Q p_Q$$

kde p značí celkový tlak plynné směsi. Tento výraz je znám jako Daltonův zákon aditivity parciálních tlaků.

V případě, že každá složka plynné směsi se sama o sobě chová jako ideální plyn a směs jako celek splňuje podmínky Daltonova zákona, mluvíme o směsi ideálních plynů. Pro takovou směs platí

$$(36) \quad p = \frac{RT}{V} \sum_Q n_Q$$

a protože současně je

$$(37) \quad p_Q = \frac{RT}{V} n_Q$$

dostaneme vztah

$$(38) \quad p_Q = p \cdot x_Q$$

Parciální tlak každé složky ve směsi ideálních plynů je tedy roven molárnímu zlomku této složky násobenému celkovým tlakem směsi.

Stavové chování reálné směsi plynů o konstantním složení lze vyjádřit stejným způsobem jako u samotné čisté složky. K naměřeným údajům lze pak najít vhodnou stavovou rovnici. Pro vystižení stavového chování reálných plynných směsí je možno použít viriální rovnice, neboť mezi viriálními koeficienty jednotlivých složek a směsi jako celku lze odvodit teoretické vztahy plynoucí ze statistické termodynamiky. Uvedeným schématem je naznačen postup k popisu reálných směsí plynů, pro další text se však omezíme na směsi ideální, kdy lze předpokládat splnění podmínek Daltonova zákona.

Rozpustnost plynu ve vodě závisí na jeho parciálním tlaku nad hladinou, na teplotě a na chemické povaze obou složek, tj. rozpouštěného plynu a vody. Rozpustnost plynů v kapalinách se řídí Henryho zákonem, je přímo úměrná parciálnímu tlaku daného plynu nad hladinou

$$(39) \quad p_Q = H_Q \cdot c_{Q^*}$$

Fyzikální rozměr Henryho konstanty H_Q je závislý na vyjádření koncentrace rozpuštěného plynu c_{Q^*} na pravé straně Henryho zákona, v našem případě je potom $\text{Pa} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$. Je-li v ideální soustavě zastoupeno několik plynných složek, jejich rozpustnost závisí za dané teploty jen na parciálních tlacích a není ovlivněna přítomností ostatních plynů. Henryho konstanta H_Q proto za nízkých tlaků nezávisí na složení plynné fáze. V roztocích elektrolytů je rozpustnost plynů menší než v čisté vodě. Podstatnější rozdíly se projevují teprve při větší koncentraci rozpuštěných látek. Vztah mezi H_{eQ} a H_Q platící pro chemicky čistou vodu má tvar

$$(40) \quad \log \frac{H_{eQ}}{H_Q} = \alpha I_m$$

kde I_m je iontová síla a α je dána příspěvkem kladných a záporných iontů roztoku a plynu.

Matematický zápis příslušných rovnic popisujících chování plynných složek a rozšíření příslušných matic je uvedeno v příloze.

5.3 Závěry Etapy C1.1

- Byly definovány obecné požadavky na matematické modely proudění, transportu i reakční modely. Pro matematický popis procesů spojených se studovanou tématikou není možné použít jeden existující modelovací nástroj. Proto bylo rozhodnuto, že vedle aplikace standardních reakčních modelů pro popis jednotlivých dějů, experimentů, či časových změn vlastností, bude probíhat vývoj obecného matematického modelu použitelného k popisu vybraných dějů na lokalitách.
- Byla zpracována řada testů jednotlivých prostředí i komerčních modelových nástrojů. S využitím minulých i nově získaných zkušeností byl zpracován záměr tvorby vlastního modulu chemické interakce v systému roztok – hornina na základě formulace rovnic podrobně uvedených v textu. Jako vývojové prostředí byl zvolen MATLAB firmy MATHWORKS, který dává předpoklad i další kontinuity vlastního rozvoje v budoucnosti.

- V roce 2005 bude zahájena realizace modulu chemické interakce v prostředí MATLAB, dále bude zpracována implementace do transportního modelu. Jako první jejich představitel byl vytipován FEMLAB firmy COMSOL. Jde o obecný programový nástroj postavený na řešení diferenciálních úloh metodou konečných prvků. Vyznačuje se jak bohatým grafickým uživatelským rozhraním, tak zpracovaným komunikačním schématem s programovými kódy MATLABu. Pro vzájemnou implementaci jednotlivých úloh se tedy jeví jako ideální. Nicméně jsou v plánu i realizace rozhraní pro další modely proudění a transportu (konkrétně MODFLOW). Zároveň bude testována i využitelnost numerických řešičů vyvíjených na UI ČSAV v minulých 15 letech pod názvem UFO.

5.4 Literatura

- Barrow, N.J.: Reaction of Anions and Cations with Variable-Charge Soils, Adv. in Agronomy, 38, 1985, 183-230
- Bowden, J.W., Posner, A.M., Quirk, J.P.: In „Soils with Variable Charge“ (B.K.G. Theng, ed.), New Zealand Society of Soil Sci., Lower Hutt, 147-166, 1980
- Brookins D.G. : Abs. Bull. Am. Assoc. Petrol. Geol. 59/2, 905 , 1975
- Dzombak, D.A., Asce, A.M., Morel, M.M.: Adsorption of Inorganic Pollutants in Aquatic Systems, J. Hydraulic Engineering, 113, 4, 1987.
- Grünwald A.: Chemie, ČVUT Praha, 1995
- Jenne, E.A.: Controls on Mn, Fe, Co, Ni, Cu, and Zn Concentrations in Soils and Water, the Significant Role of Hydrous Mn and Fe Oxides, Trace Inorganics in Water, Advances in Chemistry No. 73, ACS, Washington, D.C., 1968, 337-387
- Koryta J. a kol.: Elektrochemie, Academia Praha, 1975
- Kotrlý S., Šůcha L.: Chemické rovnováhy v analytické chemii, SNTL Praha, 1988
- Kraus M. a kol.: Chemická kinetika, SNTL Praha, 1978
- Kříbek B., Juška L., Podlaha S. Podlahová E. Tolar V : Modelové řešení úlohy organických látek (především huminových kyselin) v procesech mobilizace, transportu a akumulace uranu v sedimentech. ; Zpráva ÚUG Praha 1980
- Langmuir D.: Aqueous Environmental Geochemistry.- Prentice Hall, New Jersey, 1997
- Langmuir D.: Geochem. Cosmochim. Acta 42/ 547, 1978
- Moore W.J.: Fyzikální chemie, SNTL Praha, 1981
- Morel, F.M., Westall, J.C., and Yeasted, J.G.: In „Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces“ (M.A. Anderson and A.J. Rubin eds.), Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, 263-294, 1981
- Parkhurst D, Apello C.: Users' Guide to PHREEQC (Version 2) . A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. Water-Resources Investigations Report 99-4259, 1999
- Parkhurst D.K, Thorstenson D.C. and Plummer L.N.: PHREEQE - A computer program for geochemical calculations; U.S. Geol. Survey Water-Resources Investigations Report 80-96, 1980
- Parkhurst D.L.: Users' guide to PHREEQC - A computer program for speciation, reaction-path, advective-transport and inverse geochemical calculations; U.S. Geol. Survey, Water-Resources Investigations Report 95-4227, 1995
- Pitter a kol.: Hydrochemické tabulky; SNTL, Praha, 1987
- Pitter P.: Hydrochemie; SNTL, Praha, 1990
- Plummer L.N., Parkhurst D.L., Fleming G.W. and Dunkle S.A.: A computer program incorporating Pitzers equations for calculation of geochemical reaction in brines; U.S. Geol. Survey Water-Resources Investigations Report 88-4153, 1988

- Schindler, P.W.: In „Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces“ (M.A. Anderson and A.J. Rubin eds.), Ann Arbor Science Publ., Ann Arbor, 1-49, 1981
- Stumm W, Morgan J J: Aquatic chemistry. Wiley & Sons NY: 1022, 1996
- Štamberg K.: Modelování migračních procesů v životním prostředí, ČVUT Praha, 1998
- Vitásek E.: Numerické metody, Praha, 1987
- Westall, J.C. and Hohl, H.: Adv. Colloid Interface Sci. 12, 265-294, 1980
- Wolery T J: EQ3/6, A software package for geochemical modeling of aqueous systems: Package overview and installation guide, version 7.0. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1992
- Wolery T J: EQ3NR, A computer program for geochemical modeling of aqueous speciation-solubility calculations: Theoretical manual, user's guide, and related documentation, version 7.0. Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA, 1992
- Yeh G.T., Tripathi V.S.: A critical evaluation of recent developments in hydrogeochemical transport models of reactive multichemical components, Water Resour Res 25: 93-108, 1989
- Yong R.N. and Mulligan C.N.: Natural Attenuation of Contaminants in Soils, Lewis Publishers NY, USA, 2004

6 Etapa D1 - Vývoj bioremediační technologie

6.1 Úvod

Využívání nerostných surovin a těžební činnost patří z historického hlediska mezi po tisíce let provozované aktivity člověka. I v současnosti lze považovat těžbu uhlí a rudy za významný projev interakce člověka a přírody. Samotná těžba má však limitovanou životnost. Uhelné sloje a naleziště rud mohou být definitivně vyčerpány nebo se z ekonomického hlediska nevyplatí pokračovat dál v těžbě. Negativní vliv, který může mít dopad těžební činnosti na lokální životní prostředí, může být také iniciačním faktorem vedoucím k ukončení těžby.

Těžba kovů a uhlí s sebou nevyhnutelně přináší produkci velkého množství odpadního materiálu, tzv. jaloviny, která je převážně vršena do velkých hald na povrchu. Kompozice těchto hald je hodně proměnlivá. Obecně tvoří její obsah směs chemicky –inertních a chemicky reagujících složek. Kromě odtěžené jaloviny je druhým problémem spojeným s těžbou rudnin vznik více reaktivních minerálních odpadů obecně označovaných jako hlušina. Hlušina většinou vytváří jemnozrnný typ odpadu, který je typický vyššími koncentracemi minerálních sulfidů a představuje větší potencionální ohrožení životního prostředí než odpadní materiál tvořený jalovinou. Existují alternativní strategie pro ukládání hlušiny. Všechny z nich jsou založeny na prevenci přístupu kyslíku nebo vody k deponované hlušince (např. deponování v izolovaných podzemních úložištích). Třetím souvisejícím problémem neprovozovaných dolů je vznik kyselých důlních vod, které obsahují zvýšené koncentrace kovů i nekovů. Během aktivní důlní činnosti je voda z oblasti těžby odčerpávána na čistírnu důlních vod, kde je čištěna na úroveň stanovených vypouštěcích limitů. V případě uzavření důlního díla je finančně náročné čerpání většinou ukončeno, což má za následek zvýšení hladiny podzemní vody a její odtékání z lokality důlního díla.

Důlní díla, odpadní hlušina a důlní haldy mají značný vliv na ekologii okolního prostředí ještě dlouhou dobu po ukončení samotné těžby. Největší problém přitom představují opuštěná důlní díla neustále generující kyselé důlní odpadní vody obohacené železem a jinými kovy resp. nekovy. Probíhající chemické procesy a aktivita autochtonních mikroorganismů představují na lokalitách důlních děl velmi složitý soubor mnohdy antagonistických dějů. Zatímco některé kmeny přítomných autochtonních mikroorganismů podporují oxidaci sulfidických minerálů, čímž zvyšují aciditu prostředí a tím akcelerují mobilitu přítomných kovů, jiné mikroorganismy naopak katalyzují reduktivní procesy, čímž v podstatě obrací směr oxidačních chemických reakcí. To má za následek opačný efekt - imobilizaci kovů a tím zlepšení kvality odpadních důlních vod.

Vznik kyselého prostředí a s tím spojené rozpouštění kovů jsou základními problémy spojenými s těžební činností.

Účelem této rešerše je rekapitulace informací o remediačních technologiích, které jsou v současné době využívány k čištění důlních odpadních vod odtékajících jak z vytěžených a zakonzervovaných důlních děl tak z aktuálně vytěžovaných ložisek rud a uhlí.

6.2 Geochemie důlních vod

Vznik alkality a vyluhování kovů

Vznik kyselých důlních vod primárně souvisí s geologicko-hydrologickými podmínkami v oblasti těžby a s aplikovanou těžební technologií. Kyselé důlní vody, ve kterých acidita převyšuje alkalinitu, jsou charakteristické zvýšenými koncentracemi síranů, železa, manganu, hliníku a jiných iontů. Hlavním zdrojem acidity je oxidace pyritu (FeS_2), který je běžnou součástí mnoha typů uhlí a rudnin. Oxidace pyritu je zintenzivněna jeho expozicí do vlhkého vzduchu nebo aerované vody.

Na rozdíl od kyselých důlních vod jsou neutrální nebo alkalické důlní vody charakterizovány stejnou nebo vyšší alkalinitou ve srovnání s hodnotou acidity, přestože taktéž vykazují zvýšené koncentrace síranů, železa, manganu, hliníku a jiných rozpuštěných složek. Neutrální resp. alkalické důlní vody mohou vznikat jako kyselé důlní vody, které jsou neutralizovány reakcemi s uhličitanovými minerály jako jsou vápenec a dolomit nebo mohou vznikat z nerostů obsahujících malé množství pyritu. Rozpuštěním uhličitanů vznikající alkalinita, která podporuje precipitaci Fe, Al a dalších iontů kovů z roztoku, neutralizuje původní aciditu.

Geochemické procesy oxidativního rozpouštění se staly v kyselých důlních vodách předmětem intenzivního výzkumu. Kyselé důlní vody vznikají v důsledku interakcí sulfidických minerálů s kyslíkem, vodou a určitými druhy chemolitotrofních mikroorganismů. Disulfidy železa, pyrit (FeS_2) a markazit (FeS_2) jsou hlavními sulfidickými minerály, které se vyskytují v černém (kamenném) uhlí. Pyrrhotin (FeS), arsenopyrit (FeAsS), chalkopyrit (CuFeS_2) a další sulfidické minerály vytvářejí při oxidaci také kyselé roztoky, ale jejich zastoupení není tak významné jako v případě disulfidů železa.

Obecně existují 4 chemické reakce, které popisují zvětrávání pyritu a markazitu za tvorby kyselých důlních vod. Jejich výsledkem je následující souhrnná chemická reakce:



První partikulární reakce zvětrávání pyritu zahrnuje oxidaci pevného pyritu kyslíkem (O_2). Sulfidická síra je oxidována na síran (SO_4^{2-}), přičemž dochází k uvolňování železnatých iontů (Fe^{2+}). Z každého molu oxidovaného pyritu jsou generovány 2 moly vodíkových kationtů (H^+) – acidity. Tato oxidace probíhá relativně pomalu a vznikající kyselé prostředí může být pufováno pomocí přirozené pufovací kapacity vody:



Druhá partikulární reakce zahrnuje konverzi železnatých iontů (Fe^{2+}) na ionty železité (Fe^{3+}). Probíhá tehdy, pokud je ve vodě obsaženo dostatečné množství rozpuštěného kyslíku (O_2) nebo jestliže je voda v kontaktu s atmosférickým kyslíkem. Tato reakce spotřebovává 1 mol acidity. Síru a železo oxidující bakterie mohou zvýšit oxidační rychlost konverze železnatého iontu na ion železitý. Rychlost této reakce je také závislá na pH. Reakce probíhá velmi pomalu při nižším pH (2 – 3). Při vyšším pH (kolem 5) a přítomností bakterií probíhá o několik řádů rychleji.

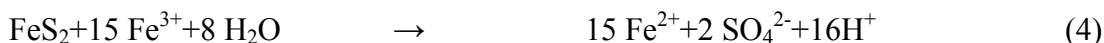
Tato dílčí reakce je obecně určující pro rychlost souhrnné chemické reakce oxidativního zvětrávání pyritu (FeS_2):



Třetí partikulární reakce je charakterizována hydrolyzou železa, při níž dochází k rozštěpení molekuly vody. Jako vedlejší produkt hydrolyzy vznikají tři moly vodíkových kationtů (acidita). I když tento zdroj acidity není jeho hlavním zdrojem, při návrhu parametrů bioremediace je nutné k němu přihlížet. Vznik precipitátu hydroxidu železitého ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) je opět závislý na hodnotě pH. Sraženina se bude tvořit při pH kolem 3,5 nebo vyšším, při pH nižším nebude srážecí reakce významná. Vzhledem k nerozpustnosti železitých iontů (Fe^{3+}) se bude většina rozpuštěných iontů železa nacházet při pH větším než 3,5 ve formě železnatých iontů:



Ve čtvrté reakci je oxidačním činidlem pro pyrit trojmocný ion železa (Fe^{3+}), který vznikl v reakcích (1) a (2). Tato část celkové reakce probíhá cyklicky, vyznačuje se rychlou reakční kinetikou a pokračuje do té doby, dokud nejsou železitý ion (Fe^{3+}) nebo pyrit spotřebovány.



Při nižších hodnotách pH jsou oxidační rychlosti oxidace pyritu trojmocnými ionty železa (Fe^{3+}) mnohem rychlejší než oxidace kyslíkem (O_2). Proto je také pro kyselé prostředí typická oxidace pyritu za vzniku dvojmocných iontů železa (Fe^{2+}) podle rovnice (1), které jsou následně oxidovány za přítomnosti bakterií na železité ionty (Fe^{3+}). Železité ionty (Fe^{3+}) jsou tak k dispozici pro další oxidaci pyritu (FeS_2). Ačkoliv kyslík (O_2) není přímo spotřebováván na oxidaci samotného pyritu (FeS_2), jeho přítomnost je nutná pro regeneraci trojmocných iontů železa (Fe^{3+}) a tím k pokračování oxidačního cyklu pyritu.

Oxidace pyritu je determinována mnoha faktory. Mezi limitní faktory patří aktivita mikroorganismů, charakteristika povrchu, pH, teplota a koncentrace kyslíku.

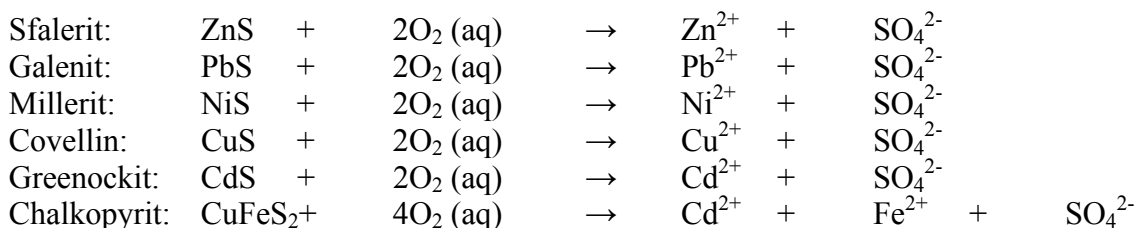
V mnoha případech je rychlost oxidace pyritu limitována rychlostí bakteriální oxidace dvojmocných iontů (Fe^{2+}) na trojmocné ionty (Fe^{3+}) podle reakce (2). Výsledný produkt této reakce, trojmocný ion železa (Fe^{3+}), pak oxiduje pyrit podle reakce (4). V nepřítomnosti bakterií buď není trojmocný ion železa (Fe^{3+}) produkován dostatečnou rychlostí (při $\text{pH} < 4$) nebo je tak nerozpustný, že jeho rozpuštěná část je zanedbatelná a nemůže sloužit jako oxidační agens při oxidaci pyritu (při $\text{pH} > 4$).

Při hodnotách pH 4-7 je kinetika oxidace pyritu (FeS_2) kyslíkem (O_2) pomalá a koncentrace rozpuštěných iontů Fe^{3+} je nízká vzhledem k limitované rozpustnosti $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Pokud se zvýší acidita prostředí, zvýší se také rozpustnost iontů Fe^{3+} . Protože ionty trojmocného železa Fe^{3+} mohou velmi rychle oxidovat samotný pyrit (FeS_2), je oxidace pyritu akcelerována při nižších hodnotách pH.

Kinetické studie ukázaly, že rychlost acidifikace také záleží na povrchových charakteristikách pyritu exponovaného v roztoku, na jeho krystalografické podobě a chemických vlastnostech povrchu. Obecně platí, že ložisko s vyšším podílem pyritu bude podléhat acidifikaci rychleji než ložisko s nižším podílem pyritu. Podobně také malé částičky pyritu s velkým povrchem vykazují vyšší rychlosti kyselého zvětrávání než povrchově hladká velká zrnka s malým povrchem. Pro stanovení reakčních rychlostí je také důležité stanovení případných defektů v krystalické struktuře pyritu.

Atmosférický kyslík je potřebný pro přímou oxidaci pyritu (FeS_2) a pro regeneraci oxidačního trojmocného iontu železa (Fe^{3+}). Pokud není pyritický materiál v kontaktu s kyslíkem a vodou s obsahem kyslíku resp. trojmocných iontů železa (Fe^{3+}), je oxidace pyritu inhibována a proto nedochází k tvorbě kyselého prostředí.

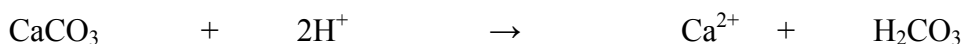
Podobně jako železo obsažené v pyritu, mohou se v důlních vodách nalézat i jiné kovy vázané v sulfidech. Existuje mnoho sulfidů kovů, které dokážou uvolnit iont kovů do roztoku, ale na rozdíl od pyritu přitom nejsou generovány ionty H^+ (acidita). Příčiny tohoto jevu nebyly dosud zcela objasněny:



Neutralizace a odstraňování kovů

Vápenec a další materiály produkující alkalinitu ovlivňují tvorbu kyselých důlních vod. Pokud vykazuje voda přicházející do styku s pyritickým materiálem alkalinitu nebo pokud v pyritickém materiálu převládají podmínky alkalinity, dochází k inhibování acidifikačních reakcí. Výsledkem je malá nebo žádná produkce kyselých vod. Na druhé straně, pokud již došlo k vytvoření aciditních podmínek a vzniku kys. důlních vod, potom jejich interakce s alkalickými materiály vede k neutralizaci prostředí a podpoře eliminace železa (Fe), hliníku (Al) a jiných kovů pomocí vysrážení.

Uhličitanové minerály kalcit (CaCO_3) a dolomit ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) jsou hlavními zdroji alkalinity v povrchových a podzemních vodách. Obecně reagují s kyselými roztoky následujícím způsobem:



V přítomnosti plynné fáze je H_2CO_3 částečně rozložena:



Na základě výše zmíněných reakcí a využití uhličitanových nerostů jsou založeny některé efektivní aerobní, anoxické i anaerobní technologie pasivního čištění kyselých důlních vod. Kromě kalcitu se k eliminaci acidity prostředí používají hydratované vápno (hydroxid vápenatý), soda (uhličitan sodný), hydroxid sodný a v některých případech i čpavek.

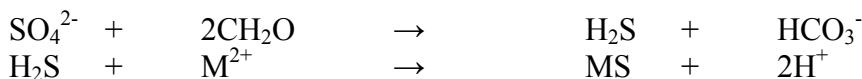
Mechanismy odstraňování železa obsaženého v důlních vodách jsou v současné době na rozdíl od ostatních kovů dobře známy. Železo může vytvářet za aerobních podmínek oxihydroxidy (FeOOH) nebo hydroxidy $\text{Fe}(\text{OH})_3$, za anaerobních podmínek pak nerozpustné sulfidy. Precipitace železa a manganu (Mn) za aerobních podmínek probíhá následně za sebou v pořadí železo - mangan. Železo se oxiduje a sráží mnohem rychleji než mangan, protože oxidované ionty manganu (Mn^{2+}) se chovají v přítomnosti iontů Fe^{2+} velmi nestabilně. Proto musí nejdříve dojít k podstatnému snížení koncentrace iontů Fe^{2+} , aby mohl být mangan konvertován do stabilního precipitátu. Za aerobních podmínek tvoří mangan sraženiny oxihydroxidů (MnOOH) a oxidů (Mn_3O_4 a MnO_2) a v alkalických podmínkách

uhličitaný (MnCO_3). V anaerobních podmínkách vznikající sulfidy manganu jsou vysoce rozpustné sloučeniny, nedochází k precipitaci.

K odstraňování hliníku (Al) z důlních vod dochází v rozmezí pH 5-8, při kterém je vzniklý Al(OH)_3 značně nerozpustný. Průchod důlních vod přes oxidační nebo naopak redukční prostředí nemá žádný efekt na koncentrace hliníku.

Součástí technologií navrhovaných pro odstraňování kovů z důlních vod je téměř vždy biocenóza sulfát redukujících bakterií (SRB). Za přítomnosti zdroje organického uhlíku (např. kompost) redukuje SRB ve vodě přítomné sírany (SO_4^{2-}) až na rozpustný sulfan (H_2S). Rozpuštěný sulfan reaguje s rozpuštěnými kovy za vzniku nerozpustných sulfidů kovů. Hydrogenuhlíčitany (HCO_3^-), které jsou také produktem reakce, zvyšují alkalinitu a pH vody. Hydrogenuhlíčitany také mohou reagovat s kovy Zn, Cu a Mn za vzniku příslušných uhličitanů. Mezi kovy, které s velkou pravděpodobností vytvoří nerozpustné sulfidy, patří: Cu, Zn, Cd, Pb, Ag, a Fe (II).

Výše uvedené procesy lze shrnout do následujících rovnic:



6.3 Mikrobiologické aspekty navrhovaných bioremediačních technologií

Biologické systémy pro čištění kyselých důlních vod (bioremediace) patří společně s bioextrakcí kovů („biotěžba“) a biosorpce kovů ke třem hlavním biotechnologickým oblastem uplatňovaných v těžebním průmyslu.

Biologické čištění kyselých důlních vod odtékajících z důlních prostor je většinou realizováno vybudováním umělých mokřadních systémů. V poslední době nachází širší uplatnění využití bioreaktorů s kompostem, které jsou efektivní jak v procesu generování alkalinity, tak při odstraňování těžkých kovů (např. ve formě nerozpustných sulfidů). Zmíněné remediační technologie představují racionální metodu dlouhodobého procesu čištění kyselých důlních vod.

Důlní vody z různých lokalit se vyznačují rozdílným chemickým složením. S tím souvisí i variabilita přirozeně se vyskytující makro a mikroflóry, která je pro danou lokalitu vysoce specifická. Vedle zastoupení makrofytických organismů (např. *Juncus bulbosus* – Sítina cibulkatá, *Typha latifolia* – Orobinec širokolistý, *Phragmites australis* – Rákos obecný), jsou pro danou oblast nejvíce signifikantní velmi rozmanitá mikrobiální společenstva.

Mikrobiální diversita v kyselém prostředí s vysokým obsahem kovů

Prostředí kyselých důlních vod, obohacených těžkými kovy, je charakteristické značnou diverzitou mikroorganismů. Mnoho z nich patří k obligátně acidofilním mikroorganismům rostoucím při pH >4. Ačkoliv je mikrobiální komunita tvořena mnoha odlišnými typy mikroorganismů, připomíná její celková struktura podobně komplexní a zároveň nesourodé společenství jiných biotopů.

Acidofilní mikroorganismy

Některé prokaryotické a eukaryotické mikroorganismy patří do skupiny obligátně acidofilních mikroorganismů. Z nich převažují mikroorganismy mesofilní (teplotní růstové opti-

mum 20 – 40 °C), menší podíl tvoří termotolerantní (růstové optimum 40 – 60 °C) a termofilní mikroorganismy (výhradně archebakterie), rostoucí při teplotě nad 60°C.

Prokaryontní mikroorganismy oxidující minerální horniny

Mezi nejvýznačnější acidofilní mikroorganismy patří takové bakterie a archebakterie, které mají metabolické předpoklady oxidovat dvojmocné železo (Fe^{2+}) a/nebo redukované formy síry (S) a tím urychlovat oxidativní rozpouštění sulfidických minerálů (tab.1).

Tab.6.1: Bakterie a archebakterie oxidující sulfidické minerály

	Bakt. oxidující Fe	Bakt. oxidující Fe/S	Bakt. oxidující S
Mesofilní bakterie	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus ferrooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus thiooxidans</i>
	<i>Ferroplasma spp.</i>	<i>Thiobacillus prosperus</i>	<i>Thiomonas cuprina</i>
	<i>Ferrimicrobium acidophilum</i>	<i>Sulfobacillus montseratensis</i>	
Fakultativní termofilní bakterie	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	<i>Acidithiobacillus caldus</i>
	<i>Leptospirillum thermoferrooxidans</i>	<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	
Termofilní bakterie		<i>Acidianus spp.</i>	<i>Metallosphaera spp.</i>
		<i>Sulfolobus metallicus</i>	
		<i>Sulfurococcus yellowstonensis</i>	

Tyto mikroorganismy se v rámci tzv. biotěžby používají k získávání kovů z metalických rud a jejich koncentrátů resp. k depyritizaci uhlí. Nejznámější ze všech prokaryontních mikroorganismů degradujících minerální horniny je mesofilní *Acidithiobacillus ferrooxidans* (dřívější název *Thiobacillus ferrooxidans*), který byl identifikován jako první bakterie oxidující pyrit. Z důvodu její rozšířené distribuce v kyselém prostředí s vyšším obsahem železa a relativně snadné kultivace v laboratorních podmínkách, byl *Acidithiobacillus ferrooxidans* po dlouhou dobu považován za nejvýznamnějšího reprezentanta bakterií oxidujících sulfidické minerály. Nicméně v současné době bylo dokázáno, že další Fe-oxidující bakterie, *Leptospirillum ferrooxidans*, je často mnohem početnějším a aktivnějším mikroorganismem než *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Je to pravděpodobně způsobeno jeho vysokou afinitou k substrátu, větší tolerancí ke generovanému železitému iontu a nízkému pH ($\text{pH} < 2$) ve srovnání s *Acidithiobacillus ferrooxidans*. Na druhé straně je *Leptospirillum ferrooxidans* méně tolerantní k nižším teplotám ($< 20^\circ\text{C}$). To se projevuje jeho nižší abundancí v chladnějším kyselém prostředí. Význam některých nedávno popsanych Fe-oxidujících acidofilních bakterií (*Ferrimicrobium* a *Ferroplasma spp.*) nebyl dosud zcela objasněn.

Zatímco většina mesofilních mikroorganismů oxidujících minerální horniny patří ke Gram-negativním eubakteriím, termotolerantní/fakultativní termofilní bakterie schopné oxidovat železo a síru náleží do skupiny Gram-pozitivních bakterií, ačkoliv *Acidithiobacillus caldus* je významnou výjimkou. Mnoho fakultativně-termofilních Fe-oxidujících bakterií vykazuje rel. slabé oxidační schopnosti při oxidaci pyritu, pokud rostou jako čistá monokultura. V rámci směsné kultury s jinými druhy bakterií je jejich oxidační síla mnohem výraznější. Pro Gram-pozitivní bakterie jsou charakteristické mnohem složitější fyziologické procesy než u mikroorganismů spadajících do skupiny Gram-negativních mesofilů. G+ bakterie mohou autotrofně využít železo, síru a sulfidické minerály. Kromě toho mohou růst jako organotrofné nebo mixotrofné a jsou také fakultativně anaerobní.

Rozšíření termofilních archebakterií oxidujících min. horniny (teplotní maximum kolem 80°C), jako jsou *Metallosphaera* spp. a *Sulfolobus metallicus*, není detailně prozkoumáno. Oxidace sulfidických hornin je exotermní reakcí a v místech, kde je vznikající teplo spíše konzervováno než disipováno, převládá výskyt kolonií termofilních bakterií nad mesofilními.

Acidofilní mikroorganismy redukující železo a sírany

Zoxidovaný železitý kation a sírany mohou v anoxických podmínkách sloužit místo kyslíku jako alternativní akceptory elektronů. Tento jev se projevuje v kyselém, stejně tak jako v neutrálním prostředí. V extrémně kyselém prostředí se v důsledku vysoké koncentrace železa dané horninovým prostředím, rozpustnosti železitého iontu při $\text{pH} < 2,3$ a vysokého redox potenciálu dvojice $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ (+770 mV při $\text{pH} 2$) spustí proces anaerobní respirace, při kterém je trojmocné železo využíváno jako termodynamicky atraktivní alternativa aerobního metabolismu. Bylo identifikováno mnoho acidofilních mikroorganismů, které dokážou redukovat železitý ion na železnatý, přičemž ne vždy dochází ke změnám reakční energie. Také některé polythionáty (thiosulfáty, trithionáty a tetrathionáty) mohou redukovat Fe^{3+} kation za vzniku Fe^{2+} . Tato redukce je mnohdy chybně připisována S-oxidujícím bakteriím. Nicméně bylo také prokázáno, že některé Fe-oxidující acidofilní bakterie, včetně *Acidithiobacillus ferrooxidans*, mohou za anoxických podmínek spojit oxidaci síry nebo polythionátů se současnou redukcí železitých iontů. Také další mikroorganismy, které oxidují železo a využívají přítom organický substrát jako finální akceptor elektronů (*Acidimicrobium ferrooxidans*, *Ferrimicrobium acidophilum*, *Sulfobacillus* spp.) mohou v případě absence kyslíku respirovat pomocí železitých kationtů.

Všechny známé druhy primárně heterotrofního rodu *Acidiphilium* jsou také fakultativní anaerobové, kteří dokážou redukovat trojmocné ionty železa za současné oxidace organického substrátu. Některé *Acidiphilium* spp. dokážou redukovat trojmocné železo dokonce i v přítomnosti kyslíku (pokud max. hodnota koncentrace kyslíku nepřekročí 60% hodnoty koncentrace rozp. kyslíku v okolním prostředí). Bylo také prokázáno, že některé druhy *Acidiphilium* redukují železo velmi pomalu v podmínkách bezkyslíkatého prostředí, zatímco v mikroaerobních podmínkách probíhá redukce rel. vysokou rychlostí. Dále bylo zjištěno, že alternativně Fe-oxidující/redukující termofilní bakterie a *Acidiphilium* spp. urychlují reduktivní rozpouštění mnoha minerálů obsahujících trojmocné železo (ferrihydrit, goethit a jarosit), které se běžně mohou vyskytovat v důlních vodách.

Poznatky týkající se existence acidofilních bakterií, které redukují sulfáty, nejsou v současné době zcela objasněny. Ačkoliv byla pozorována biologická redukce sulfátů na sulfidy v kyselém prostředí, existuje velmi málo informací týkajících se izolací a charakterizace skupin acidofilních sulfátů redukujících bakterií. Nicméně jako pravděpodobné sulfát redukující bakterie, které rostou při $\text{pH} 3$ (většina sulfát redukujících bakterií není při pH nižším než 5,5 aktivní), se jeví Gram-positivní eubakterie *Desulfosporosinus*.

Výskyt bakterií a archebakterií, které mohou oxidovat nebo redukovat železo resp. síru, může vést k rychlé cirkulaci těchto prvků v kyselém důlním prostředí, kde jsou redukované prvky a sloučeniny (dvojmocné železo, sulfidy atd.) donory elektronů a naopak oxidované prvky a sloučeniny (železitý ion a sulfáty) akceptory elektronů. Klíčově limitujícím faktorem v těchto cyklických procesech je kvalita a množství zdrojů rozpuštěného organického uhlíku, který významně ovlivňuje intenzitu anaerobních reduktivních procesů.

Ostatní acidofilní mikroorganismy

Tyto mikroorganismy sice nemají přímý vliv na geochemický cyklus železa a síry, ale přesto svým výskytem představují signifikantní ekologický význam v rámci odpadních materiálů z důlních děl včetně kyselých důlních vod. Patří mezi ně jak heterotrofní prokaryotní mikroorganismy, tak acidofilní eukaryonta. *Euglena mutabilis*, fotosyntetický prokaryotní mikroorganismus, se často nachází v kyselých důlních vodách, kde hraje roli hlavního primárního producenta, který významně přispívá do uhlíkové bilance ekosystému. Z důlních vod byly také izolovány obligátně acidofilní protozoa, viřníci, nálevníci a měňavky.

6.4 Pasivní remediační technologie čištění důlních vod

Konvenční - aktivní technologie čištění důlních vod jsou založeny na známých postupech zvyšování pH a navození oxidačně- redukčních podmínek. Typickým reprezentantem této kategorie čištění jsou chemické čistírny odpadních vod. Mezi hlavní procesy, které jsou charakteristické pro aktivní chemické čištění důlních vod patří snižování acidity přidáváním alkalických chemikálií jako jsou např. uhličitan vápenatý, hydrogenuhličitan sodný a bezvodý amoniak. Tyto chemikálie slouží ke zvyšování pH na potřebnou úroveň, přičemž simultánně dochází ke snižování rozpustnosti rozpuštěných kovů. Vznikající precipitáty jsou separovány ve formě chemického kalu. Nevýhodou aktivních systémů jsou rel. velké spotřeby drahých chemikálií, náklady spojené s provozem a údržbou celého systému a v neposlední řadě náklady související s deponováním a likvidací chemických kalů obsahujících kovy.

V souvislosti s vysokými náklady na provozování aktivních chemických systémů čištění důlních vod začaly být studovány a poté v praxi uplatňovány pasivní metody čištění důlních vod. Koncept pasivní remediace spočívá ve využívání, podpoře a kontrole biochemických procesů probíhajících v přirozeném prostředí a ne, na rozdíl od aktivních systémů, v koncepci tradičních čistíren odp. vod.

Pasivní systémy lze obecně rozdělit do dvou kategorií: Aerobní remediační systémy čištění důlních vod a anaerobní remediační systémy čištění důlních vod.

Aerobní pasivní remediační technologie čištění důlních vod

Mezi nejdůležitější aerobní pasivní technologie patří:

- 5) Aerobní mokřad
- 6) Alkalizace v proudu kyselých důlních vod pomocí vápence
- 7) Studny s alkalizačním materiálem
- 8) Oxické vápencové lože

1) Aerobní mokřad

Aerobní mokřady tvoří velkoplošné systémy s podpovrchovým horizontálním tokem čištěných vod. Celé mokřadní pole může být osázeno orobincem, sítinou nebo jinou mokřadní flórou. Aerobní mokřady jsou určeny k úpravě kyselých vod s $\text{pH} > 5,5$, které vykazují měřitelnou čistou alkalinitu. V oxidačních procesech dochází k precipitaci kovů za vzniku jejich oxidů a hydroxidů. Vstupní koncentrace železa by neměla převyšovat hodnotu 50 mg/l, koncentrace manganu pak 15 mg/l. Aerobní mokřad tvoří asi 3-10 cm mocná vrstva stojaté vody pod níž se nachází nepropustná vrstva např. jílu (mocnost: 30 – 100 cm). Celková plocha aerobního mokřadu závisí na koncentraci železa, manganu nebo hliníku v čištěné vodě.

2) Alkalizace v proudu kyselých důlních vod pomocí vápence

Jedná se principiálně o nejjednodušší metodu pasivního čištění důlních vod. Tento systém je konstruován dvěma způsoby. Prvním z nich je vybudovaný kanál s vrstvou vápence, do kterého je svedena kyselá důlní voda. Druhá metoda spočívá v umístění kousků vápence přímo do proudu kyselých vod. Rozpouštění vápence má za následek zvyšování alkalinity a pH vody. Pokrývání povrchu vápence hydroxidem – uhličitánem železitým, které vznikají v důsledku neutralizace, snižuje tvorbu alkalinity. Vysoká rychlost proudění a turbulence vody zvyšuje účinnost systému tím, že udržuje precipitát v suspenzi a tím zabraňuje povrchové deaktivaci vápence.

3) Studny s alkalizačním materiálem

Tato technologie se opět používá ke zvýšení alkalinity a pH v případě čištění kyselých důlních vod. Představuje betonový kruhový mělký objekt s velkým průměrem, který obsahuje drčené částice vápence a který je umístěn poblíž proudu kyselých vod. Část kyselých vod je vybudováním malé hráze odvětvena z hlavního proudu a pomocí trubky svedena do „studny“ s vápencem. Hydraulický spád vody způsobuje fluidizaci a suspendaci lože drčeného vápence v alkalizační studni. Fluidizované lože vápence se pomalu rozpouští. Suspendované částice vápence udržují vzájemným otěrem jeho aktivní reakční povrch. Poté voda opouští studnu a vrací se zpátky do hlavního toku kyselých vod. Částice vápence by měly mít velikost 2 – 3 cm. Obsah vápence by měl tvořit 2/3 hloubky studny a jeho množství by mělo postačovat na 1 – 2 týdny alkalizace.

4) Oxické vápencové lože

Oxické vápencové lože je konstruováno jako podzemní vrstva vápence, do kterého pronikají podzemní proudy kyselých důlních vod obsahujících kyslík. V procesu rozpouštění vápence je generována alkalinita. Hlavním účelem systému je změna acidobazických vlastností penetrující kyselé důlní vody. Upravená voda je charakteristická dosaženou hodnotou čisté alkalinity. Nevýhodou této metody je precipitace kovů v oxickém prostředí, která má za následek snížení reaktivity vápence. Aby byl tento proces minimalizován, je nutné vrstvu vápence periodicky proplachovat a tím odstraňovat vysrážené oxidy-hydroxidy kovů

Anaerobní pasivní remediační technologie čištění důlních vod

Mezi nejdůležitější aerobní pasivní technologie patří:

- 1) Anaerobní mokřad
- 2) Anoxické vápencové lože
- 3) Vertikálně protékané reaktory

1) Anaerobní mokřad

Anaerobní mokřad (mokřad s kompostovaným ložem) je podobný aerobnímu mokřadu s tím rozdílem, že obsahuje permeabilní podíl organického substrátu, který je smíchán s vápencem nebo vytváří vrstvu nad vrstvou vápencového lože. Kombinace obou vrstev vytváří podmínky pro odstraňování těžkých kovů a zvyšování alkalinity. Průtok kyselých vod vrstvou organického substrátu způsobuje eliminaci kyslíku v systému, čímž zůstávají kovy obsažené v kyselých důlních vodách v redukovaném stavu. Respirací přítomných mikroorganismů dochází k redukci síranů na sulfidy a hydrogensulfidy. Anaerobní mokřad se skládá z vrstvy vody o mocnosti 3-10 cm, pod níž je umístěna vrstva organického substrátu (60 – 100 cm). Dále následuje vrstva vápencového lože vysoká 15 – 30 cm.

Nejběžnějším typem organického substrátu jsou odpadní produkty ze zpracování hub obsahující asi 10%-ní podíl uhličitánu vápenatého. Dalšími možnými typy substrátů jsou rašelina, dřevěné štěpky, piliny nebo seno. Anaerobní mokřad lze osázet mokřadní vegetací (orobíneč), která podporuje rozvoj mikrobiálních procesů.

2) *Anoxické vápencové lože*

Anoxické vápencové lože je konstruováno jako podzemní vrstva vápence, ve které nedochází k difúzi atmosférického kyslíku a do které pronikají podzemní proudy kyselých důlních vod neobsahujících rozpuštěný kyslík. Aciditní charakter vod je za anoxických podmínek změněn v procesu rozpouštění vápence, přičemž je generována alkalinita. Anoxický charakter prostředí zabraňuje povrchové deaktivaci vápence vysráženými kovy. Systém anoxického vápencového lože se skládá ze svrchní vrstvy jílu, která je od spodní vrstvy vápence oddělena nepropustnou vrstvou tvořenou plastovou fólií. Tato vrstva by měla být zavodněna a měla by zabraňovat průniku kyslíku do kyselých důlních vod. Technologie anoxického vápencového lože se většinou používá jako 1. stupeň úpravy důlních vod, za kterým následuje např. systém aerobního mokřadu.

3) *Vertikálně protékané reaktory*

Vertikálně protékané reaktory byly koncipovány tak, aby odstranily nedostatky systémů s anoxickým vápencovým ložem (limitovaná produkce alkalinity) a anaerobních mokřadů (zábor velké plochy). Tyto systémy se skládají ze spodní vrstvy vápence odvodňované drenáží, která je překryta vrstvou organického substrátu. Na povrchu se nachází stojatá voda. Voda protéká vertikálně vrstvou kompostu a vápence a je odváděna drenážním systémem. Rozpouštěním vápence a bakteriální redukcí sulfátů dochází ke zvýšení alkalinity protékající vody. Technologie vertikálně protékaných reaktorů je kombinována s aerobními mokřady, ve kterých dochází k následné oxidaci kovů spojené s jejich precipitací.

6.4.1 Závěry z pasivního čištění vod

Vztah mezi chemickými a mikrobiologickými procesy probíhajícími v odpadních materiálech z důlní těžby a v odpadních důlních vodách je značně složitý. Autochtonní bakterie a archebakterie, které mají schopnost oxidovat minerální horniny, zapříčiňují v převážné míře případů ekologické problémy související s těžbou uhlí a metalických rud. Na druhé straně existují jiné acidofilní a neutrofilní mikroorganismy, které představují podpůrný článek remediačních procesů čištění důlních odpadů a vod. Mezi nejvýznamnější součást biocenózy mikroorganismů patří mikroorganismy vybavené metabolickým aparátem, který katalyzuje redukcí trojmocného železa a/nebo síranů a tím působí reverzně ve vztahu k oxidačním reakcím sulfidických minerálů. Důležitým výsledkem složitých metabolických procesů u těchto skupin mikroorganismů je generování alkalinity a v případě sulfát redukujících bakterií také eliminace toxických kovů z důlních vod, které jsou vysráženy ve formě nerozpustných sulfidů. Tyto mikrobiální aktivity jsou využívány v procesech tzv. „pasivního“ čištění kyselých důlních vod. Současné trendy zahrnují vývoj a aplikaci remediačních systémů na odstranění kyselých odpadních vod obsahujících zvýšené množství rozpuštěných těžkých kovů s využitím probíhajících přírodních fyzikálních, chemických a mikrobiologických procesů na sledované lokalitě

6.5 Závěry Etapy D1

1. Byla vypracována rešerše zaměřená na systémy biotechnologické úpravy kyselých důlních vod. Cílem rešerše bylo shrnutí a popis biochemických přírodních mechanismů a interakcí v důlních odpadních vodách a jejich využití při eliminaci znečištění tvořeného zejména vysokými koncentracemi těžkých kovů a síranů. Procesně sledovala rešeršní část především využití oxidačně redukčních procesů pro imobilizaci resp. redukcí znečišťujících složek.

2. Byla provedena rekognaskace vytipovaných lokalit za účelem výběru vhodné lokality pro studium přirozených fyzikálně-chemických a biologických procesů a jejich využití při technologickém návrhu pasivní sanační biotechnologie v rámci další vybrané lokality. Jako studijní subjekt byla vybrána lokalita Ledvice. Nejvhodnější lokalitou pro pilotní pokusy jsou Zlaté Hory.

3. Na lokalitě Ledvice byly provedeny počáteční průzkumné práce screeningového charakteru, jejichž účelem bylo definování přírodních atributů probíhajících mokřadních procesů a posouzení možnosti jejich přenositelnosti na lokalitu určenou pro pilotní pokusy.

6.6 Literatura

- Banks, D., Younger, P. L., Arnesen, R.-T., Iversen, E. R. and Banks, S. B.: 1997, 'Mine-water chemistry: The good, the bad and the ugly', *Environ. Geol.* **32**, 157–174.
- Belly, R. T. and Brock, T. D.: 1974, 'Ecology of iron-oxidizing bacteria in pyritic materials associated with coal', *J. Bacteriol.* **117**, 726–732.
- Bond, P. L., Druschel, G. K. and Banfield, J. F.: 2000, 'Comparison of acid mine drainage communities in physically and geochemically distinct ecosystems', *Appl. Environ. Microbiol.* **66**, 4962–4971.
- Bridge, T. A. M. and Johnson, D. B.: 1998, 'Reduction of soluble iron and reductive dissolution of ferric iron-containing minerals by moderately thermophilic iron-oxidizing bacteria', *Appl. Environ. Microbiol.* **64**, 2181–2186.
- Bridge, T. A. M. and Johnson, D. B.: 2000, 'Reductive dissolution of ferric iron minerals by *Acidiphilium* SJH', *Geomicrobiol. J.* **17**, 193–206.
- Clarke, L. B.: 1995, *Coal Mining and Water Quality*, IEA Coal Research, London, 99 pp.
- Dennison, F. D., Sen, A. M., Hallberg, K. B. and Johnson, D. B.: 2001, 'Biological versus Abiotic Oxidation of Iron in Acid Mine Drainage Waters: An Important Role for Moderately Acidophilic, Iron-oxidising Bacteria', in V. S. T. Ciminelli and O. Garcia Jr. (eds), *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development, International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings. Process Metallurgy 11B*, Elsevier, Amsterdam, pp. 493–501.
- Edwards, K. J., Gihring, T. M. and Banfield, J. F.: 1999, 'Seasonal variations in microbial populations and environmental conditions in an extreme acid mine drainage environment', *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 3627–3632.
- Ferguson, K. D. and Erickson, P. M.: 1988, 'Pre-mine Prediction of Acid Mine Drainage', in W. Solomons and U. Forstner (eds), *Environmental Management of Solid Wastes*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 24–43.
- Fortin, D. and Beveridge, T. J.: 1997, 'Microbial sulfate reduction within sulfidic mine tailings: Formation of diagenetic Fe sulfides', *Geomicrobiol. J.* **14**, 1–21.
- Fowler, T. A., Holmes, P. R. and Crundwell, F. K.: 2001, 'On the kinetics and mechanism of the dissolution of pyrite in the presence of *Thiobacillus ferrooxidans*', *Hydrometall.* **59**, 257–270.
- Hallberg, K. B. and Johnson, D. B.: 2001a, 'Biodiversity of acidophilic prokaryotes', *Adv. Appl. Microbiol.* **49**, 37–84.
- Hallberg, K. B. and Johnson, D. B.: 2001b, 'Novel Acidophiles Isolated from a Constructed Wetland Receiving Acid Mine Drainage', in V. S. T. Ciminelli and O. Garcia Jr. (eds), *Biohydrometallurgy: Fundamentals, Technology and Sustainable Development. International Biohydrometallurgy Symposium Proceedings. Process Metallurgy 11B*, Elsevier, Amsterdam, pp. 433–441.

- Hedin, R. S., Nairn, R.W. and Kleinmann, R. L. P.: 1994, *Passive Treatment of Coal Mine Drainage*, U.S. Bureau of Mines Information Circular IC-9389, U.S. Bureau of Mines, Pittsburgh, PA, U.S.A., 35 pp.
- Johnson, D. B.: 1998a, 'Biodiversity and ecology of acidophilic microorganisms', *FEMS Microbiol. Ecol.* **27**, 307–317.
- Johnson, D. B.: 1998b, 'Biological Abatement of Acid Mine Drainage: The Role of Acidophilic Protozoa and Other Indigenous Microflora', in W. Geller, H. Klapper and W. Solomons (eds), *Acidic Mining Lakes: Acid Mine Drainage, Limnology and Reclamation*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, pp. 285–302.
- Johnson, D. B.: 2000, 'Biological Removal of Sulfurous Compounds from Inorganic Wastewaters', in P. Lens and L. Hulshoff Pol (eds), *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution: Principles and Engineering*, International Association on Water Quality, London, U.K., pp. 175–206.
- Johnson, D. B. and Bridge, T. A. M.: 1997, 'The Role of Microbial Dissimilatory Reduction Processes in the Bioremediation of Metal-rich, Acidic Drainage Waters', in H. Verachtert and W. Verstraete (eds), *Environmental Biotechnology: Part 1. Proceedings of the International Symposium, Oostende, Belgium*, Technologisch Instituut, Belgium, pp. 183–186.
- Johnson, D. B. and Bridge, T. A. M.: 2002, 'Reduction of ferric iron by acidophilic heterotrophic bacteria: Evidence for constitutive and inducible enzyme systems in *Acidiphilium* spp.', *J. Appl. Microbiol.* **92**, 315–321.
- Kelly, D. P. and Wood, A. P.: 2000, 'Reclassification of some species of *Thiobacillus* to the newly designated genera *Acidithiobacillus* gen. nov., *Halothiobacillus* gen. nov., and *Thermothiobacillus* gen. nov.' *Int. J. System. Evol. Microbiol.* **50**, 511–516.
- McGinness, S. and Johnson, D. B.: 1993, 'Seasonal variations in the microbiology and chemistry of an acid mine drainage stream', *Sci. Tot. Environ.* **132**, 27–41.
- Nordstrom, D. K.: 2000, 'Advances in the hydrogeochemistry and microbiology of acid mine waters', *Int. Geol. Rev.* **42**, 499–515.
- Norris, P. R. and Owen, J. P.: 1992, 'Strain Selection for High Temperature Oxidation of Mineral Sulphides in Reactors', in M. R. Landisch and A. Bose (eds), *Harnessing Biotechnology for the 21st Century: Proceedings of the 9th International Biotechnology Symposium*, American Chemical Society, Washington, D.C., U.S.A., pp. 445–448.
- Pichtel, J. R. and Dick, W. A.: 1991, 'Sulfur, iron and solid phase transformations during the biological oxidation of pyritic mine spoil', *Soil Biol. Biochem.* **23**, 101–107.
- Rawlings, D. E. and Johnson, D. B.: 2002, 'Ecology and Biodiversity of Extremely Acidophilic Microorganisms', in C. Gerday (ed.), *Encyclopedia of Life Support Systems*, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organisation (in press).
- Sen, A. M.: 2001, 'Acidophilic Sulfate Reducing Bacteria: Candidates for Bioremediation of Acid Mine Drainage Pollution', *Ph.D. Thesis*, School of Biological Sciences, Bangor, University of Wales, 298 pp.
- Schippers, A. and Sand, W.: 1999, 'Bacterial leaching of metal sulfides proceeds by two indirect mechanisms via thiosulfate or via polysulfides and sulfur', *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 319–321.
- Southam, G. and Beveridge, T. J.: 1992, 'Enumeration of thiobacilli within pH-neutral and acidic mine tailings and their role in the development of secondary mineral soil', *Appl. Environ. Microbiol.* **58**, 1904–1912.
- Sullivan, P. J. and Yelton, J. L.: 1988, 'An evaluation of trace element release associated with acid mine drainage', *Environ. Geol. Water Sci.* **12**, 181–186.

Wielinga, B., Lucy, J. K., Moore, J. N., Seastone, O. F. and Gannon, J. E.: 1999, 'Microbiological and geochemical characterization of fluviually deposited sulfidic mine tailings', *Appl. Environ. Microbiol.* **65**, 1548–1555.

7 Zhodnocení provedených prací v roce 2004

V rámci prvního roku projektu GEOCHEM byly řešeny následující etapy prací:

- Screening existujících dat a informací a zahájení prací na získávání nových dat (Etapa A1.2)
- Výzkum geochemických procesů I (Etapa B1.1)
- Výzkum bakteriálních biogeochemických procesů I (Etapa B1.2)
- Vývoj matematických modelů I (Etapa C1.1)
- Vývoj bioremediační technologie I (Etapa D1)

Závěry z jednotlivých etap řešení jsou uvedeny na konci příslušných kapitol popisujících příslušné etapy. Stručný přehled závěrů je uveden v následující tabulce:

Etapa	Činnost	Termín ukončení*	Plnění**
A 1.1	Plán projektu - zpracování podrobného plánu projektu pro jednotlivé jeho části na celé období řešení - zpráva	7/2004	splněno
A 1.2	Screening existujících dat a informací - shromáždění a vyhodnocení existujících dat z hlediska jejich využitelnosti pro řešení projektu, založení databáze, návrh kvantitativního a kvalitativního rozsahu jejich doplnění a způsob zajištění odběru vzorků pro potřeby následujícího výzkumu	10/2004	Etapa dokončena, plánovaný rozsah prací byl splněn a je součástí předkládané zprávy, viz kapitola 2
B 1.1	Výzkum geochemických procesů I. – Rozbor trendů geochemického vývoje důlních vod, vliv jednotlivých faktorů na rozvoj geochemických procesů mobilizace kontaminantů v horninovém prostředí a ocenění jejich vlivu na celkové změny v horninovém prostředí a důlních vodách	12/2004	Etapa dokončena, plánovaný rozsah prací byl splněn, viz kapitola 3
B 1.2	Výzkum bakteriálních biogeochemických procesů I. – Znalostní báze procesů ve světě a v České republice, odběry vzorků ke studiu procesů v laboratorních podmínkách, zahájení experimentálních prací	12/2004	Etapa dokončena, plánovaný rozsah prací byl splněn, viz kapitola 4
C 1.1	Vývoj matematických modelů I – Výběr a hodnocení dostupných SW nástrojů geochemického modelování, návrh struktury modelového řešení a použitých SW nástrojů	12/2004	Etapa dokončena, plánovaný rozsah prací byl splněn, viz kapitola 5
D 1.1	Vývoj bioremediační technologie I. - Shromáždění a vyhodnocení dostupných dat, definování potřeb výzkumu procesů vhodných pro aplikaci v bioremediačních technologiích	12/2004	Etapa dokončena, provedena rešerše, plánovaný rozsah prací byl splněn, viz kapitola 6
E 1.1	Průběžná zpráva projektu za rok 2004	12/2004	splněno

8 Harmonogram prací v roce 2005

Na základě schváleného věcného a časového harmonogramu prací pro rok 2005 bude projekt řešit následující úkoly:

Číslo etapy	Název etapy	Zodpovědnost za řešení	Termín dokončení
D 2.1	Návrh bioremediační technologie a požadavky na provedení jednotlivých laboratorních testů – etapová výzkumná zpráva	AQUATEST, T. Lederer	31.03.2005
E 2.1	Dílčí zpráva o průběhu projektu za 1. pololetí 2005	AQUATEST J. Slovák	31.08.2005
A 2.1	Průběžné doplňování databáze – zpráva o provedení odběru nových vzorků a výsledcích analýz	AQUATEST I. Šupíková	15.12.2005
B 2.1	Výzkum geochemických procesů II – Terénní a experimentální studium geochemické mobility rizikových složek, studium geochemických změn v důlních vodách v závislosti na charakteru prostředí, studium geochemické zonálnosti v důlních vodách, vypracování základního modelu geochemických procesů a jejich vývoje v důlních vodách, termodynamický model mobility vybraných rizikových složek v horninovém prostředí – etapová výzkumná zpráva	MU Brno, Doc. J. Zeman	15.12.2005
B 2.2	Výzkum bakteriálních biogeochemických procesů II. Terénní a experimentální studium bakteriální aktivity, výzkum bakteriálních procesů v oxidačních a redukčních podmínkách s cílem určit hlavní taxony podílející se na těchto procesech a stanovit okrajové a optimální podmínky jejich funkce – etapová výzkumná zpráva	MU Brno, doc. M. Mandl	15.12.2005
C 2.1	Vývoj matematických modelů II. – vývoj dílčích modulů interakčních a transportních geochemických procesů v důlních a průsakových vodách, validace SW modulů – etapová výzkumná zpráva	AQUATEST, M. Černík	15.12.2005
D 2.1	Experimentální laboratorní testování bioremediační technologie - provedení a vyhodnocení laboratorních testů, stanovení základních technických a technologických parametrů pilotní technologie - etapová výzkumná zpráva	AQUATEST, T. Lederer	15.12.2005
E 2.2	Průběžná zpráva projektu za rok 2005	AQUATEST J Slovák	31.12.2005

8.1 Klíčové úkoly projektu v roce 2005

V oblasti sběru dat (Etapa A2.1)

1. Zpracovat data z lokality Heřmanice (hořící odval z těžby černého uhlí) a dále lokalitu sledovat v rámci pravidelného monitoringu
2. Detailní monitoring geochemických a biochemických procesů na lokalitě Ledvice za účelem posouzení úspěšnosti přirozené biodegradace

V oblasti geochemických procesů v důlních vodách (Etapa B2.1) :

1. Detailní analýzou na zkoumaných ložiscích prověřit proces stratifikace důlních vod po zatopení důlních prostor (*např. důl Oslavany - srovnáním nadmořských úrovní jednotlivých rozhraní a ve vazbě na horizontální mezijámové propojení*)
2. Výzkum geochemických procesů s důrazem na studium okrajových stavů jejich fungování a přechodů mezi nimi

V oblasti bakteriálních procesů (Etapa B2.2)

1. Identifikace jednotlivých bakteriálních taxonů na zkoumaných lokalitách- komparativních především z hlediska jejich použití bioremediačních technologií
2. Výzkum okrajových (limitních) podmínek funkce bakteriálních procesů

V oblasti matematického modelování procesů (Etapa C2.1)

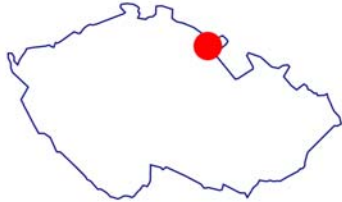
1. Vývoj dílčích modulů interakce z pohledu popisu řídicích jevů geochemického chování
2. Matematický popis jednoduchých procesů v laboratoři a výsledků zonálních odběrů

V oblasti bioremediačních technologií (Etapa D2.1)

1. Definitivní výběr vhodné lokality pro pilotní projekt a příprava sběru odpovídajících dat
2. Určení vhodných bioremediačních bakteriálních taxonů z hlediska jejich použití v pilotním projektu

9 Přílohy

9.1 Stručná charakteristika lokality Jívka

Název lokality:	Jívka	
Typ objektu:	2 odkaliště (po úpravě polymetalů)	
Proč je v projektu:	poměrně zvodnělé, redukční zóna blízko povrchu	
Co se monitoruje:	monitoring zahájen v roce 2004	

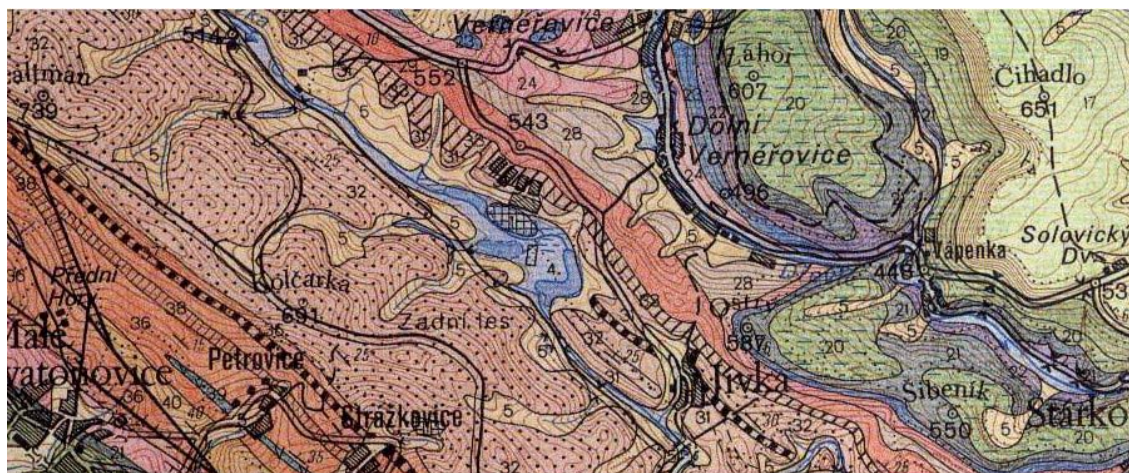
9.1.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Území ložiska dolu Bohumír je budováno sedimentárními horninami svrchního karbonu a spodního permu. Jsou známy čtyři rudní polohy. Těžitelné jsou Jana a Bohumír. Kromě toho jsou zde ještě dva proplástky Zdeněk a Eva. Dobývána byla hlavní sloj Bohumír o průměrné mocnosti 0,8 m a nadložní sloj Jana o průměrné mocnosti 0,65 m. Kolmá vzdálenost mezi slojemi činila 8-12 m. Sloje Zdeněk a Eva byly nebilanční. Zrudnění ložiska bylo tvořeno impregnacemi chalkosinu, bornitu a pyritu s průměrným obsahem 0,5 % mědi. Maximální mocnost dosahuje 1,1 m, ložisko místy vyklíňuje. Za dobytelné byly považovány bloky o mocnosti 0,36 m. Geologické zásoby byly počítány do hloubky 550 m po úklonu. Převážná část zásob byla v dřívějších dobách vytěžena. Dle ústního podání se zde dříve prováděla selektivní těžba, potvrzují to staré poruby, založené materiálem s nižší kovnatostí.

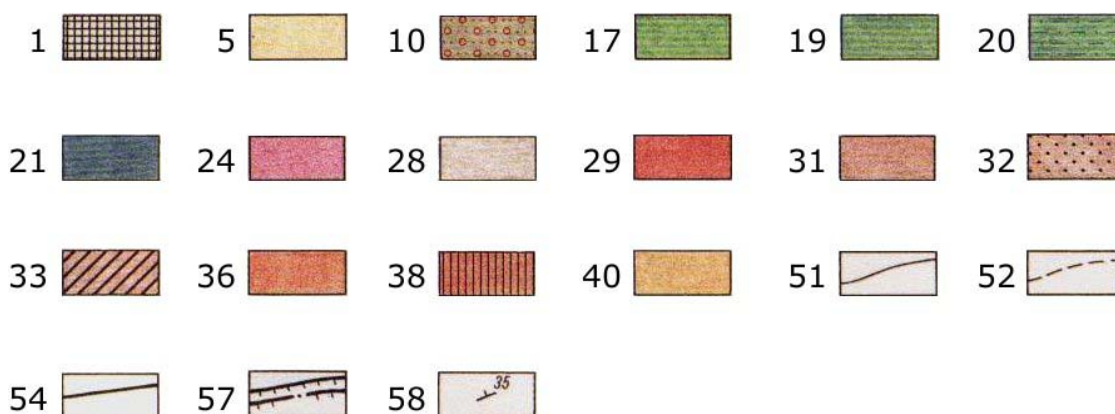
Nadloží svrchní sloje Jana tvoří jílovité pískovce hnědozeleně zbarvené o mocnosti asi 20 metrů a dále souvrství slepenců. Podloží tvoří slepence s jílovitým tmelem. Odlučnost od nadloží je dobrá, v podloží v důsledku přechodu do slepenců špatná. U hlavní sloje Bohumír je nadloží tvořeno vrstvou slepenců s jílovitým tmelem o mocnosti 8 – 12 m, podloží tvoří šedé pískovce. Styčná plocha s podložím byla nerovná. Ložiska procházejí dva systémy poruch na sebe kolmých. Poruch jsou poměrně malé. Hlavní poruchové pásmo je ve východní části ložiska, kde je výška poklesového skoku až 3m.

Podloží odkališť je tvořeno kvartérními fluvialními a deluviofluvialními hlínami a písčitymi hlínami, písčitohlinitými až hlinito kamenitými sedimenty místy s výraznější eolickou komponentou. Místy jsou kvartérní sedimenty erodovány a na povrch vystupuje odolovské souvrství – jívecké vrstvy tvořené arkózami, arkózovitými pískovci a slepenci červenošedé barvy.

Vlastní tělesa odkališť tvoří antropogenní uloženiny (flotační kaly) naplavené z blízké úpravny, kde se vyráběl Cu koncentrát úpravou rud z ložiska Bohumír a z měděných a barytových ložisek Spišsko - Gemerského rudohoří. Uloženiny odkališť jsou ve svrchní části tvořeny promytým pískem, jemně zrnitým, suchým, žlutohnědé, hnědé až černé barvy. S hloubkou se zvyšuje vlhkost a uloženiny odkališť se stávají mazlavými, kal je plastický až kašovitý. Střední a spodní část odkališť je tvořena laminovanými kaly s převládající prachovou frakcí, barvy šedé, hnědé až černé. Podklad odkališť je ve většině případů očištěn od porostů a humusu. V některých vrtech i tak byla zaznamenána vrstva organického materiálu.



0 2 km



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 04-34 (Náchod)

1 – antropogenní uloženiny, 5 – deluviální a fluviodeluviální písčito-hlinité až hlinito-kamenité sedimenty (místa s eolickou komponentou), 10 – fluviální štěrky a písky (střední pleistocén), 17 – vápnité spongilitické prachovce, prachovité slínovce, prachovité pískovce a hlízy písčitych vápenců (stř. Turon), 19 – slínovce a prachovité slínovce (střední-spodní turon), 20 – spogilitické prachovce a jemnozrné pískovce s hlízami nebo polohzmi silicitů, prachovité glaukonitické pískovce, 21 – šedé vápnité prachovce, glaukonitické pískovce, jílovitoprachovité až hrubozrné pískovce na bázi slepence (cenoman), 24 – červenohnědé aleuopelity, pískovce, slepence (saxon), 28 – červené aleuopelity, prachovce pískovce, tufity a slepencovité pískovce, 29 – hnědé aleuopelity, slepence, pískovce, 31 – hnědé místa pestré aleuopelity, 32 – arkózy a arkózovité pískovce, 33 – šedé prachovce, jílovce, pískovce až arkózy, uhlí na uhelnaté jílovce (radvanické souslojí), 36 – hnědé až červenohnědé aleuopelity řídké pestré aleuopelity a jílovce, místa s vápenci, slepenci a pískovci, 38 – spodní slojový obzor, 40 – světle šedé pískovce s polohami šedých i pestrých aleuopelitů, 51 – zjištěná hranice stratigrafických jednotek a hornin, 52 – pravděpodobná hranice stratigrafických jednotek a hornin, 54 – zlom ověřený, 57 – přesmyk ověřený zakrytý kvartérem, 58 – směr a sklon vrstev

9.1.2 Hydrogeologie zájmové oblasti

Podloží posuzovaného území je tvořeno karbonským nerozlišeným odolovským souvrstvím - jíveckými vrstvami. Hlavní oběh podzemní vody probíhá v přípovrchové zvětralé zóně. S hloubkou propustnost klesá. Převážná část infiltrovaných srážek je odvodňována prameny a výrony do údolních náplavů a toku Jívky. Funkci kolektorů plní rozpukané partie karbonských sedimentů. Vliv na oběh podzemních vod mají zejména významné poruchové linie, či zlomová pásma (např. vyznívajícím skalský zlom na dole Bohumír). Dále se k vlivu na oběh podzemních vod připojuje dřívější intenzivní důlní činnost způsobující poklesy terénu za vzniku zálomových trhlin. Podloží tvoří puklinovo-průlinový kolektor. Vrt HV – 2 (viz příloha č. 3) je situován v karbonských sedimentech jíveckých vrstev. Na základě hydrodynamických zkoušek jsou sedimenty slabě propustné, koeficient filtrace se pohybuje v rozmezí $1,25 \cdot 10^{-6}$ až $1,51 \cdot 10^{-6}$ m/s.

Podloží odkališť je tvořeno kvartérními fluvialními a deluviofluvialními hlínami a písčitymi hlínami, písčitohlinitými až hlinito kamenitými sedimenty. Zpravidla mají nízkou propustnost omezující proudění podzemní vody a tím i doplňování podložních zvodnělých kolektorů infiltrací atmosférických srážek.

Hydrogeologické poměry odkališť I a II mají specifický charakter. Oproti svému okolí je propustnost odkališť velmi nízká a dna odkališť jsou izolovány nepropustnými zeminami. Přítomnost těchto nepropustných zemin je také důvodem toho, že se v hlubších vrstvách odkališť nacházejí velmi vlhké materiály. Voda nemůže být odváděna, dno odkaliště tvoří izolátor (spíše je omezeno vertikální zasakování). Při průzkumu byli spatřeny četné výrony vody z čela hrází, odkaliště je z větší části odvodňováno horizontálně. Odvodnění je velmi pomalé a je dáno nízkou propustností kalů. Propustnost se snižuje směrem k zanikajícím vodním plochám. Předpokládá se, že obvodové části odkališť jsou tvořeny hrubšími podíly kalů a jsou lépe propustnější. Dříve se na obou odkalištích vyskytovali souvislé vodní hladiny, dnes je již „jezíčko“ jen na jižním odkališti I. Jezírka byla bezodtoká a napájena byla srážkami. Odvodnění probíhá gravitačním způsobem a do dnešního dne není prakticky ukončeno.

Úroveň hladiny vody v odkališti I je na různých místech jiná. Při východním okraji odkaliště I vůbec nebyla zjištěna, směrem západním, blíže k jezírku, se hladina zvyšuje. Vrt HV-1 (viz příloha č. 3) situovaný na západní hraně odkaliště I má hloubku hladiny podzemní vody 4,70 m, koeficient filtrace se pohybuje v rozmezí $2,46 \cdot 10^{-5}$ až $3,89 \cdot 10^{-6}$ m/s. Velké rozmezí je způsobeno zřejmě tím, že hladina podzemní vody se nachází na rozhraní rozdílně propustných vrstev. Na odkališti I na jeho severní hraně se nachází studna S-1 (viz příloha 3). Hladina vody byla naměřena v 8,30 m od povrchu odkaliště I.

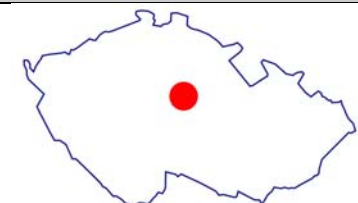
U odkaliště II hladina vody tolik nekolísá. V průměru se pohybuje kolem 1,5 až 2 m. Směrem k bývalému jezírku (dnes zarostlé rákosem) se hladina opět zvyšuje. U vrtu HV-4 (viz příloha č. 3) nacházejícím se na jižní hraně odkaliště II byla naměřena hladina 4,70 m, koeficient filtrace se pohybuje v rozmezí $1,04 \cdot 10^{-6}$ až $2,02 \cdot 10^{-6}$ m/s. U odkaliště II při jeho severní hraně je situován vrt HV-3 s hladinou podzemní vody 2,77 m, koeficient filtrace je v rozmezí $4,75 \cdot 10^{-7}$ až $4,90 \cdot 10^{-7}$ m/s.

Uloženiny odkaliště rybníka - Bucht'ák tvoří břehovou část u hráze rybníka. Předpokládá se ovlivnění hladiny vody v odkališti hladinou rybníka. Na hrázi rybníka Bucht'ák byly též pozorovány četné výrony vody.

9.1.3 Historie díla až do současnosti

Rok	Majitel, činnost
1851	důl na měď - Ostrý vrch u Verněřovic - koupil ing. Josef Rieger
1853	zahájeno dolování měděných rud v Horních Verněřovicích (otvírka ložiska)
1858	akciová společnost Verněřovické doly na měď zahájila těžbu měděných rud v Jívce
1853 - 1895	probíhala otvírka ložiska a současně i dobývání
1866 - 1868	přerušeni dobývacích a otvirkových prací (prusko - rakouská válka)
1890	obnovení těžby v dole
1891	v dole se nepracuje
1913 - 1923	otvírka ložiska, přípravné práce
1918	kutací (dobývací) práva a důl samotný získala firma Mautner z Teplíc - Šanova
1919	zakládání původních, malých odkališť na okolních loukách
1920	důl koupila Živnostenská banka z Prahy,
1922	Založení těžební společnosti Doly na měďnatou břidlici ve Verněřovicích u Trutnova
1923	těžarstvo Verněřovické doly na měď a.s. - průzkum ložiska Jívka a výstavba úpravny
1924	zahájena pravidelná těžba i úprava měděných rud na dole Bohumír v Jívce- Živnobanka
1925	měděné doly v Jívce prodány firmě SCHICHT, několik let odstávka provozu
1929	zastavena těžba mědi v Jívce
1930	zastaven provoz úpravny v Jívce
1938 - 1942	vrtné průzkumné práce - firma Deutsche Tiefbohr AG z Ascherleбену (až 650 m hloubka)
1949	byla zmáhána štola Bohumír a Jana v Jívce - VUD, záv. Stachanov v Radvanicích
1951	Západočeské rudné doly Dubí u Teplíc - delimitace podniku
1954	zahájena těžba měděných rud na lokalitě Jívka, zprovozněna úpravna
1951 - 1954	zřejmě výstavba prvního odkaliště (severní)
1958	doly převzal n.p. Rudné doly Jeseník, závod Jívka
1963	ukončena těžba v dole Bohumír
1964	ukončen provoz úpravny Jívka, dokončeny výstavba III. odkaliště - rybník Buchťák
1978	v červnu 1965 zazděna štola Bohumír, štola Jana zasypána zeminou
1970	zrušení dobývacího prostoru Horní Verněřovice
1979	VKD s.p. Kladno a RD Jeseník n.p. - rozhodnutí o předání odkališť jiným organizacím

9.2 Stručná charakteristika lokality Kutná Hora

Název lokality:	Kutná Hora (Kaňk)	
Typ objektu:	podpovrchové důlní dílo, odkaliště (polymetalické ložisko)	
Proč je v projektu:	vývoj chemismu důlních vod, zvýšená bakteriální aktivita	
Co se monitoruje:		

9.2.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Důlní dílo Kaňk je situováno na severovýchodním svahu kopce Kaňk, cca 2,5 km od města Kutná Hora. Ložisko se nachází v severní části kutnohorského rudního revíru a je tvořeno čtyřmi hlavními rudními pásmy (Rejské, Turkaňské, Staročeské, Gruntecké) s několika drobnějšími pásmy a žilami, které jsou přístupné z jámy dolu Turkaňk.

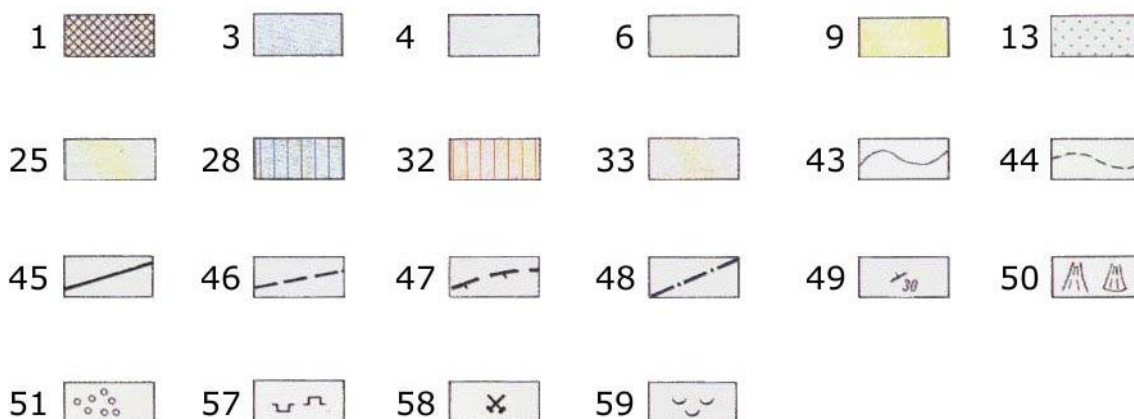
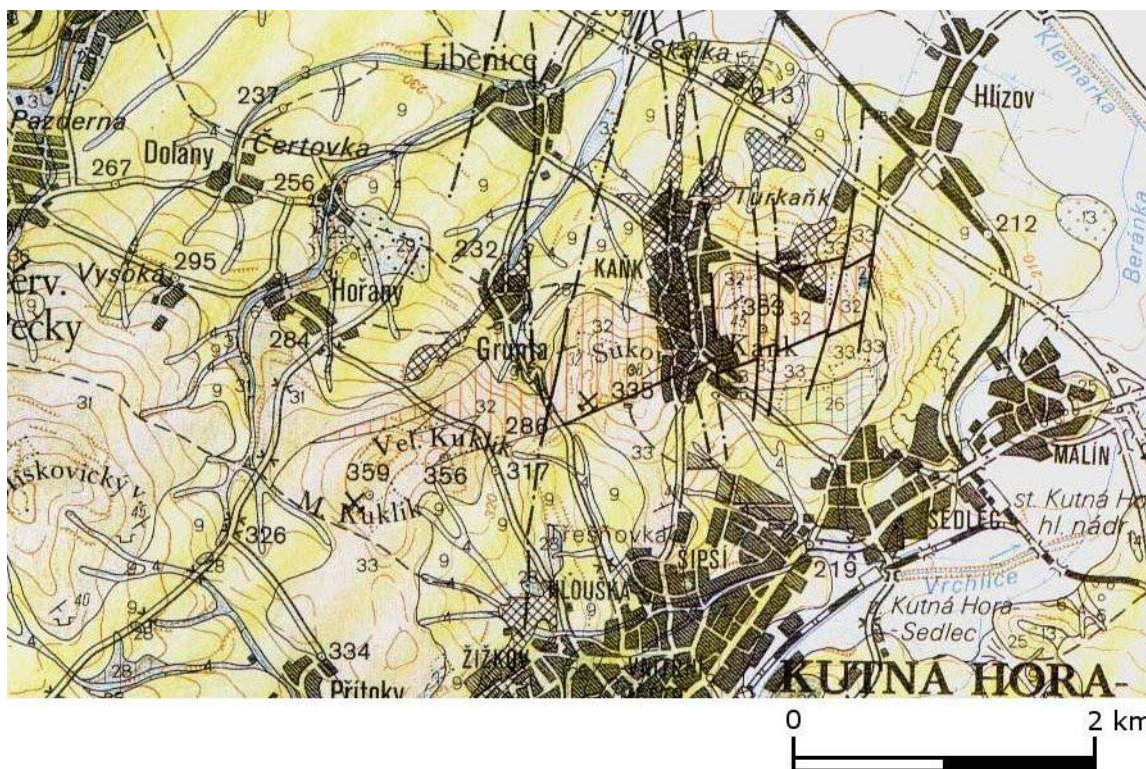
Turkaňské a Rejské pásmo leží na severních svazích Kaňkovských vrchů. Staroměstské pásmo leží v katastru města Kutná Hora a probíhá pod předměstím Kaňk. Gruntecké pásmo probíhá severojižním směrem od jižního konce obce Libenice k východnímu okraji obce Grunta.

Území spadá do kutnohorského krystalinika, tvořeného především různými typy rul a migmatitů. V nadloží se nachází různě mocné (1-25 m) pokryvné útvary – křída je zastoupena cenomanskými a turonskými slepenci, cenomanskými pískovci (často vápnitými) a turonskými slínovci. Terciární štěrky a písky jsou málo zastoupené, kvartérní pokryv tvoří převážně spraše, různé typy hlín a sutí, říční štěrky a písky a také materiál hald.

9.2.2 Hydrogeologie zájmové oblasti

Pro krystalinikum je typická puklinová propustnost a oběh podzemní vody probíhající především v přípovrchové zóně rozvolnění hornin. Hlubší oběh podzemní vody je vázán pouze na tektonické zóny. Charakteristická je existence dvou zvodnělých kolektorů, které spolu prostorově souvisí a liší se zejména rychlostí oběhu podzemních vod a závislostí na srážkách. Svrchní kolektor je vázán na kombinované propustné prostředí mělkého oběhu v pokryvných útvarech, případně zasahuje do exogenního pásma rozvolnění skalního podkladu. Spodní kolektor je vyvinut útržkovitě podle stupně exogenního rozvolnění a zrnitostního složení zvětralinového pláště a podílí se na dotaci hlubších oběhů poruchových pásem, trhlin a puklinových zón.

Rozfáráním ložiska byl narušen základní trend oběhu podzemních vod. Čerpáním důlních vod v průběhu těžby byl vytvořen rozsáhlý depresní kužel a tím došlo ke snížení hladiny podzemní vody v širokém okolí.



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 13-32 (Kolín)

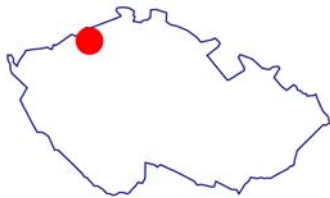
1 – antropogenní uloženiny, 3 – fluvialní hlíny, hlinité písky a sedimenty vodnicj nádrží, 4 – deluvi-ofluviální písčité hlíny až hlinité písky, 6 – deluviální hlíny, písčité hlíny až hlinité písky, 9 – spraše a sprašové hlíny, 13 – fluvialní písky a písčité štěrky, 25 – slínovce, vápnité jílovce, 28 – vápence s přechodem do vápnitých pískovců, 32 – biotit muskovitický až muskovit biotitický migmatit flebit – stromatitového typu, 33 – migmatitizovaná pararula s přechodem do migmatitu flebit, 43 – zjištěná hranice stratigrafických jednotek a hornin, 44 – předpokládaná hranice, 45 – zlom ověřený, 46 – zlom předpokládaný nebo nepřesně lokalizovaný, 47 – násuvný a přesmykový zlom předpokládaný, 48 – zlom zakrytý, 49 – směr a sklon vrstev nebo foliace s uklonem, 50 – výplavový kužel, 51 – příměš štěrku, 57 – lom (opuštěný, v provozu), 58 – opuštěný důl, 59 – sesuvy a sesuvná území

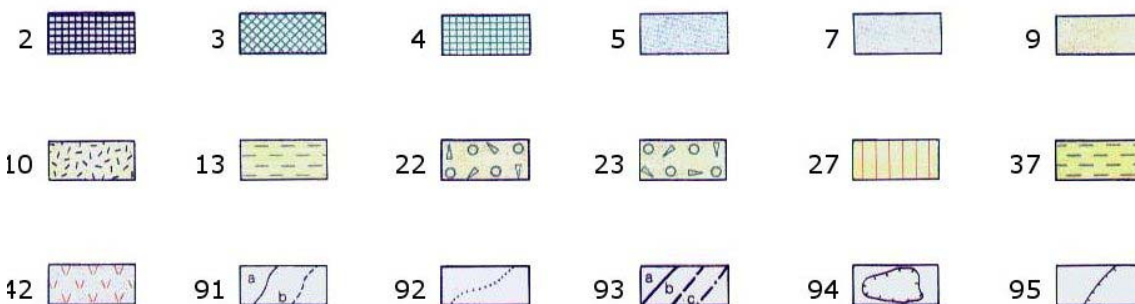
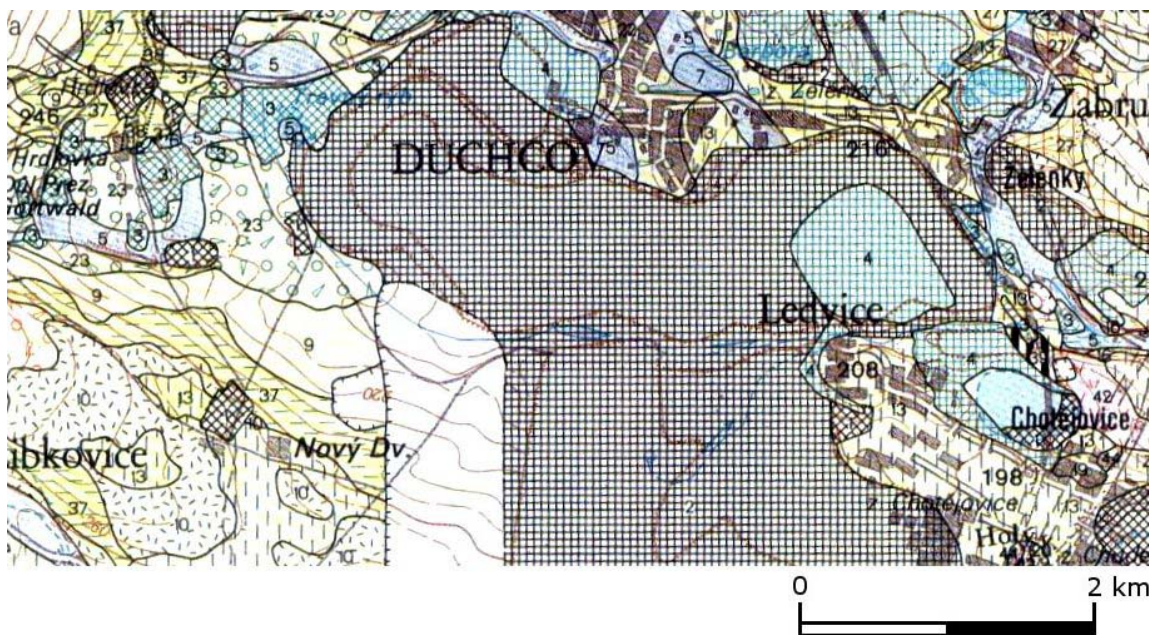
9.2.3 Historie díla až do současnosti

Rok:	Činnost:
------	----------

14. st.	první zmínky o těžbě
počátek 16. století	největší báňský rozvoj (na dolech Staročeského pásma se těžilo více než 5 tis tun rudniny za rok)
1889	založení hlavní šachty (rejsko-turkaňská).
1904	zastavení veškerých prací
1939	obnova těžby v severní i jižní části revíru
1956	ukončení těžby v jižní části, prohloubení hlavní Turkaňské jámy
1958	1966 – těžba rošířena v oblasti Rejského pásma
1966	1990 – těžba pouze na Turkaňském pásmu
1990	ukončení těžby
1991	samovolné zatápění

9.3 Stručná charakteristika lokality Ledvice

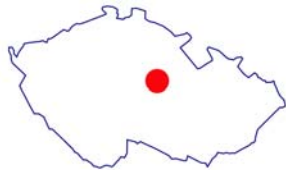
Název lokality:	Ledvice	
Typ objektu:	mokřad	
Proč je v projektu:	intenzivní projevy atenuce	
Co se monitoruje:	Cl, Fe, CHSK-Cr, Mn, N-NH ₄ , NL, pH, RL, SO ₄	



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 02-32, List Teplice

2 – výsypky hnědouhelných lomů, 3 – rekultivační navážky, 4 – rekultivační navážky na výsypkách lomů, 5 – fluvialní převážně písčito hlinité sedimenty v nivách, 7 – hnílokalové uloženiny, 9 – deluvialní písčito hlinité sedimenty, 10 – deluvialní kamenitohlinité sedimenty, 13 – spraše, 22 – proluviální písčité štěrky (riss), 23 – proluviální písčité štěrky (mindel), 27 – výpalné jíly, 37 – jíly a jílovce, 42 – fosilně zvětralé bazaltické horniny, 91 – hranice stratigrafických jednotek, 92 – přechod mezi typy sedimentů, 93 – zlom (a – zjištěný, b – zakrytý, c – přepodkládaný), 94 – vytěžené prostory, 95 – stěna lomu

9.4 Stručná charakteristika lokality Licoměřice

Název lokality:	Licoměřice	
Typ objektu:	důlní dílo, odval (těžba uranu)	
Proč je v projektu:	vývoj důlních a průsakových vod, významná bakteriální aktivita	
Co se monitoruje:	Fe, Mn, SO ₄ , U, Ra, RL, pH	

9.4.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Bývalý průzkumný a těžební úsek Železné hory (okr. Chrudim) je představován dvěma sblíženými ložisky U-rud Licoměřice a Březinka. Obě ložiska se nachází ve slabě až středně metamorfovaných horninách svrchního proterozoika západního okraje Železných hor v bezprostředním nadloží regionálně významného „železnohorského“ zlomu.

Horninovou skladbou je oblast řazena k tzv. Chvaleticko-Sovoluskému proterozoiku. Chvaletická skupina je tvořena fylitizovanými jílovitými břidlicemi, drobovými břidlicemi, fylitickými horninami s grafitem a tufitickými horninami. Dále zde jsou četné výskyty bazických vulkanických hornin a jejich tufů a malých těles amfibolický a amfibolicko-pyroxenických gaber. Sovoluská skupina je reprezentována následujícím horninovým složením: jílovité a drobové břidlice, četné polohy slepenců a spilitických porfyrů, keratofyrů nebo jejich tufů.

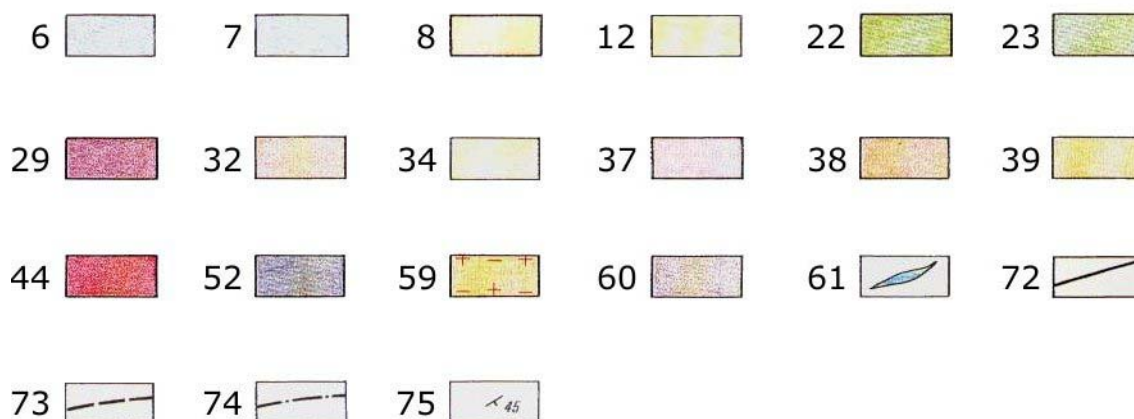
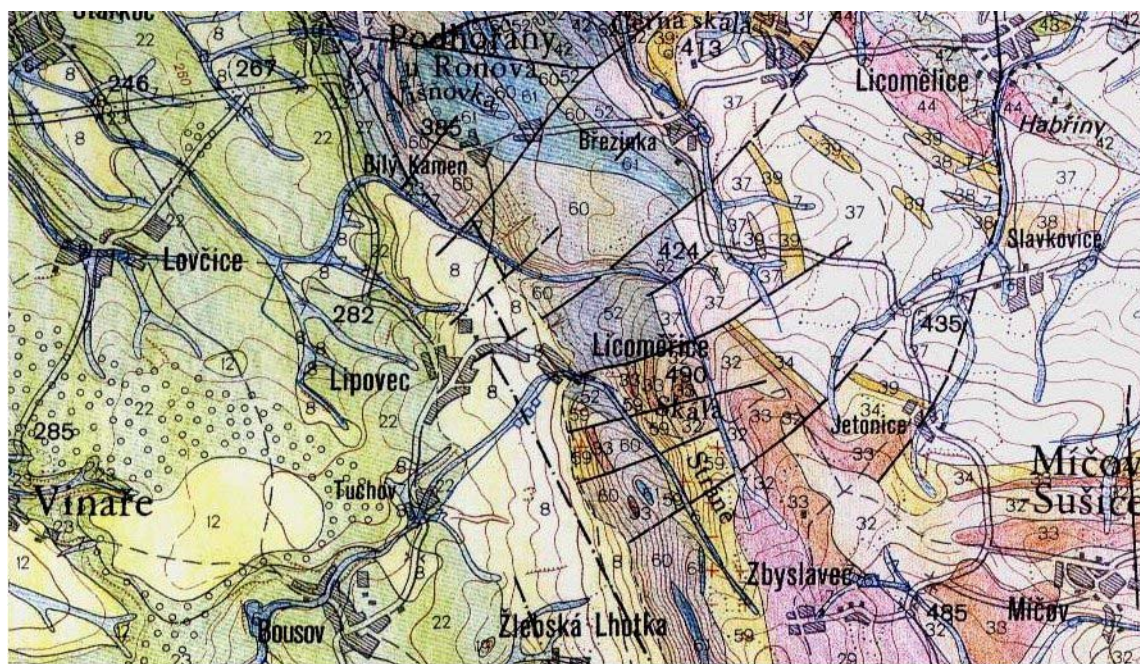
Metamorfóza v oblasti je převážně reprezentována chlorotickou asociací v jejímž středu jsou však patrné projevy silnější metamorfózy – biotitická, místy se předpokládá až granátická facie.

Z tektonického hlediska se jedná o nesymetrické antiklinorium, jehož osa se noří směrem k JV. Pro západní stranu Železných hor je typická násunová stavba od SV k JZ. K tomuto systému patří i výše zmiňovaný „železnohorský“ zlom.

9.4.2 Hydrogeologické poměry

9.4.3 Stručná historie díla

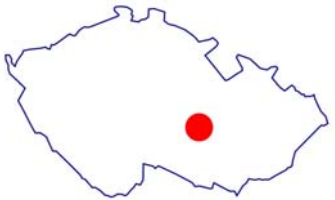
Rok:	Činnost:
1961	nález ložiska (radiometricky)
1963	zahájen průzkum (do úrovně 4. patra)
1968	zahájení dobývky
1982	zastavení těžby
1984	negativní výsledky průzkumu mezi 4. – 8. patrem
1977 -85	loužení uranu kyselými důlními vodami s přirozeným významným výskytem bakterií i na haldách; čerpání kontaminovaných důlních vod je prováděno z hlavní těžební jámy (č. 56).



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 13-41 (Čáslav)

6 – fluvialní hlíny, písčité hlíny a jíly, hlinité a jílovité písky, štěrkové písky, 7 – deluviofluvialní písčité hlíny a hlinité písky, 8 – deluviálně soliflukční a deluviální sedimenty, 12 – spraše a sprašové hlíny, 22 – jizerské souvrství (slínovce a vápnité prachovce), 23 – bělohorské souvrství (slínovce místy spongilitické), 29 – středně zrnité amfibol-biotitické diority až gabrodiority, 32 – černé břidlice a siltovce anchimetamorfované, 34 – tmavě šedé břidlice anchimetamorfované, 37 – jílovité až drobovité břidlice anchimetamorfované, droby a drobové pískovce, 38 – fylity a sericitické břidlice, 39 – křemence a pískovce anchimetamorfované, 44 – keratofyry, 52 – fylitizované jílovité břidlice, jílovito grafitické břidlice, místy polohy břidlic s pyritem, tufitické břidlice (Fe-Mn ložisko), 59 – pokročilé biotitické migmatity až hybridní granodiority často s pralelní texturou, 60 – drobnozrné biotitické pararuly místy s granátem, ojediněle mylonitizované, s vložkami krystalických vápenců a dvojslídých ortorul, 61 – amfibolity, 72 – zlom zjištěný, 73 – zlom předpokládáný, 74 – zlom zakrytý, 75 – směr a sklon vrstev, foliace

9.5 Stručná charakteristika lokality Olší-Drahonín

Název lokality:	Olší–Drahonín			
Typ objektu:	hlubinný dul, odval (těžba uranu)			
Proč je v projektu:	vývoj	chemismu	důlních	
	a průsakových vod			
Co se monitoruje:	Fe, Mn, RL, U			

9.5.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Zájmová oblast se nachází v oblasti Českomoravské vrchoviny, v JV části okresu Žďár nad Sázavou, 40-45 km SZ od Brna, 10-12 km SZ od Tišnova.

Ložiskové území se nachází v SV části strážeckého moldanubika v jeho pestré skupině, při styku se svrateckým krystalinikem. Směrem na jih končí ložisková oblast prakticky až na bítešské dislokaci, kde je moldanubikum přesunuto přes moravikum.

Ložisko Olší se nachází v SV okraji strážeckého moldanubika při jeho styku se svrateckým krystalinikem. Jedná se o komplex katazonálně metamorfovaných, původně sedimentárně efuzivních hornin prekambriického stáří. Původní vrásová stavba byla v mladších tektonických etapách značně zkomplikována zlomovou tektonikou. Horninový komplex tvoří především pestrá skupina moldanubika s těmito hlavními typy hornin:

- krystalické břidlice
- magmatické horniny

Proces migmatizace a granitizace hornin je pravděpodobně paleozoického stáří a je s ním spojována mobilizace uranu. Hlavními těženými minerály byl coffinit a nasturan.

Stáří uranové mineralizace na ložisku Olší je dvojí - paleozoické 250 - 265 mil. let a kimerské 170 - 190 mil. let. Pravděpodobně do 10% obsahu tvoří remobilizované zrudnění. Ložisková oblast je charakteristická intenzivním zvrásněním horninového podkladu do protáhlých izoklinálních vrás ve směru „sever-jih“ překocených k východu a mohutných tektonických zón hlubokého dosahu.

Zvětralinový pokryv nedosahuje v zájmové oblasti větších mocností, průměrně cca 2 - 4 m. Je tvořen převážně jílovito - písčitymi hlínami a jeho vznik je ovlivněn petrografickým složením horninového souboru, výskytem puklinových a dislokačních pásem a pozicí v terénu.

Nejrozšířenějším typem hornin na ložisku Olší jsou středně až hrubě zrnité biotitické ruly (cca 70%). Jedná se o biotitické plagioklasové ruly s výraznou břidličnou texturou. Na druhém místě co do množství jsou amfibolity (cca 20-25%) a jsou většinou jemnozrné. Pegmatity a aplity se vyskytují převážně v jižní části ložiska, častěji jsou v jemnozrných amfibolitech než v biotitických rulách. V celém území ložiska se vyskytují hadce. Z hlediska obsahu uranu je třeba zdůraznit výskyt durbachitů

Na ložisku bylo popsáno celkem 107 minerálů, uranová mineralizace je zastoupena především uraninitem (UO_2CO_3) a coffinitem ($USiO_4$), mineralizace neuranová je velmi chudá

9.5.2 Hydrogeologie zájmové oblasti

Oblast se rozprostírá mezi dolním tokem říčky Nedvědičky a říčky Loučky, která je v horním toku označována jako Bobrůvka. Jedná se o pravostranné přítoky řeky Svatky.

Oblast dolu Olší a jeho blízké okolí spadá pod dvě povodí - ze severu se jedná o povodí Nedvědičky a z jihu o povodí Loučky, která se vleává do Svatky. Bezprostřední odvodnění S části tvoří potok Teplá s přítoky. Střední a jižní část ložiska odvodňuje potok Hadůvka.

Typ propustnosti, filtrační parametry:

Mělká zvodeň - v pokryvných útvarech, v hloubce 2 - 4 m, v nivách potoků do 7 m. Je vázána na pokryvné útvary, zónu zvětrání a přípovrchového rozpukání hornin. Propustnost pokryvných útvarů je průlinová, všeobecně středně až velmi dobrá, snižuje se v případě větší mocnosti náplavových jílovitých hlín. Podle provedených průzkumných prací je také velmi dobrá propustnost písčito-šterkovitého horizontu v potočních nivách - zde se však nejedná o jednolitou vrstvu, komplikace zde působí např. náplavové hlíny v oblasti dejekčních kuželů. Koeficient filtrace dle analogických údajů rudního pole Rožná - Olší se v pokryvných útvarech pohybuje v průměru od 1.10^{-3} - 1.10^{-4} , avšak rozptyl hodnot v jednotlivých případech se pohyboval od 1.10^{-2} - 1.10^{-7} m/s.

Hloubka odtoku podzemní vody je dána místní erozivní bází, k nejživějšímu oběhu dochází na rozhraní pokryvných útvarů a rozvolněného skalního podkladu. Tato linie je nerovná a záleží na petrografickém složení horniny a výskytu dislokací. Podzemní voda gravitačně stéká na S straně k údolnici Teplé a ve větší části ložiska k údolnici Hadůvky. Hladina vody je volná a sleduje konformně terén.

Hluboká zvodeň - propustnost hornin skalního podkladu je puklinová, horniny zhruba od 30 m směrem do hloubky jsou prakticky nepropustné a pohyb vody zde umožňují jen puklinové a dislokační systémy v původním stavu před dobýváním a nově vzniklé pukliny a trhliny v oblasti vydobytých struktur. Hlavní horniny ložiska, jak biotitické ruly tak amfibolity, jsou puklinově málo propustné, na puklinách se při zvětrávání ve styku s vodou tvoří jílovité minerály, limonit aj., které pukliny utěsňují. Také většina hlavních směrných tektonických poruch, které byly dobývány, byla prakticky nepropustná. Jejich výplň totiž obsahuje jemnozrnný mylonitizovaný materiál - tektonický jííl, chlorit, který byl nepříznivý pro cirkulaci spodních vod. Také druhotná výplň - kalcit, způsobil vlastně utěsnění struktur. Koeficient filtrace pevných hornin byl stanoven na $0,5 \cdot 10^{-9}$ - $0,5 \cdot 10^{-11}$ m/s.

K pohybu podzemních vod dochází po puklinách, zejména v místech jejich křížení, kde je vytvářena lokální síť vodu vedoucích struktur. Také v hluboké zvodni je zásadní pohyb dán gravitačním spádem. Jiné vlivy, např. proplynění, specifický obsah vrstev podle minerálního rozvrstvení, teplota vody a pod. nejsou sledovány. V územích pod stanovenou hladinou zatopení ložiska (451,3 m n.m.) se již počítá s tlakovým gradientem vody, který je možno určit dle relativního převýšení. Bylo zjištěno několik výronů vody, ne plně lokalizovatelných se zatopením dolu.

Režim oběhu podzemních vod

V původním stavu před dobýváním převažoval povrchový odtok a výpar vod atmosferických srážek nepochybně nad vsakem podzemních vod do hluboké zvodně. Při otevření ložiska nebyly pozorovány žádné dutiny ani krasové jevy, které by ukazovaly na velké zásoby statických vod. Tyto statické vody byly vázány na puklinové a dislokační systémy, ve kterých vody hluboké zvodně více méně stagnovaly. Průzkumem a těžbou ložiska, důlními díly nebo vrty, došlo k propojení jednotlivých vodních horizontů a k významné změně hydrologických poměrů.

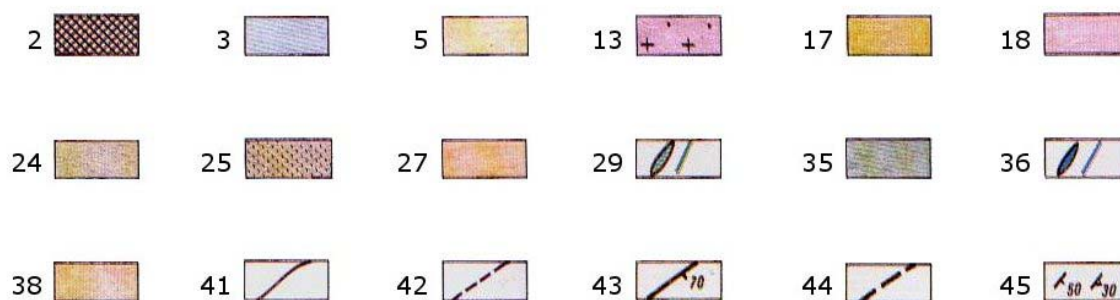
V současné době vsakují vody atmosferických srážek povrchovými útvary, dislokačními a puklinovými systémy a nově vzniklými trhlinami a ve vydobytých oblastech vsakují do podzemí.

9.5.3 Historie díla až do současnosti

Rok:	Činnost:
1956	objevení ložiska
1957	1. průzkumné práce
1959	zahájení těžby v centrální části ložiska
1958	1960 - průzkum severní a jižní části ložiska
1960	zač. těžby na Hájence (severní část ložiska)
1961	zač. těžby na Drahoníně (jižní část ložiska)
1966 - 67	kulminace objemu těžby
1970 - 1973	výrazný pokles těžby
1973 - 1984	těžba spodních horizontů a dobývání zakládek; r. 1984 dosáhly dobývací práce nejhlubší úrovně
1989	ukončení těžby a zahájení likvidace



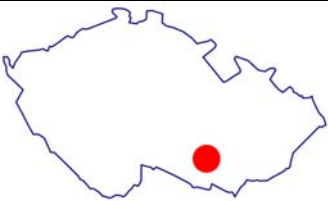
0 2 km



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 24-13, Bystřice nad Pernštejnem

2 – haldy, 3 – fluvialní písčito-hlinité sedimenty a sedimenty vodních nádrží, 5 – deluvialní hlinito-písčité až hlinito kamenité sedimenty, 13 – porfyrický amfibol-biotitický melanokratiní granit až melanokratiní syenit – durvbachit, 17 – dvojslídne svory středně až hrubě lepidoblastické (většinou granátické), 18 – dvojslídne migmatity a “ortoruly”, 24 – drobně až středně lepidoblastické biotitické nebo sillimaniticko-biotitické pararuly (místy slabě migmatitizované), 25 – drobně až středně zrnité masivní granoblastické biotitické pararuly, 27 – biotitické migmatitické ruly až migmatity, 29 – amfibolity (místy granitizované), 35 – serpetitizované peridotity, 36 – granulity, 38 – leukokratiní biotitické migmatity nebulického typu, 41 – hranice hornin, 42 – petrografický přechod hornin, 43 – zlom ověřený se známým úklonem, 44 – zlom předpokládaný, 45 – foliace metamorfitů

9.6 Stručná charakteristika lokality Oslavany

Název lokality:	Oslavany	
Typ objektu:	důlní dílo, odkaliště kombinované s haldou (těžba uhlí)	
Proč je v projektu:	sledování chemismu důlních vod, stavba a procesy v odkališti	
Co se monitoruje:	Fe, Mn, SO ₄ , NL, RL, pH	

9.6.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Dobývací prostor rosicko-oslavanských uhelných dolů se nachází cca 30 km ZJZ od Brna v prostoru. Boskovické brázdy.

Boskovická brázda je vyplněna značně mocnými sedimenty permokarbonu a od permu poorlické brázdy je oddělena maloninskou hrástí. Podloží brázdy je tvořeno metamorfity moldanubika a moravika, brněnským masivem, devonskými a kulmskými sedimenty. Nerovnosti podloží boskovické brázdy v době sedimentace stefanu byly vyrovnány bazálním červenohnědým souvrstvím. Nad ním se pak v prostředí zarůstajícího jezera vyvinul šedý uhlonosný komplex rosicko-oslavanského souvrství. Autunská sedimentace v nadloží nejsvrchnější I. sloje je tvořena arkózovými pískovci a arkózami s polohami slepenců a dalšími převážně jemnými klastiky, s třemi vyvinutými polohami bituminózních slínovců. Rokytenské slepence složené z klastických sedimentů zasahují nepravidelně od východního okraje boskovické brázdy do jejího středu, kde jsou prostoupeny se západní facií balinských slepenců. V kvartérní vrstvě nad autunskými sedimenty převažují písky a sprašové hlíny. Místy je povrch tvořen navážkou z odvalových hornin. V západní části vystupují polohy permokarbonu na povrch.

V produktivním permokarbonu šedého pásma rosicko-oslavanského souvrství jsou vyvinuty 3 uhelné sloje:

- I. nejsvrchnější sloj má vyvinuté ještě další čtyři samostatné lávky
- II. sloj, nazývaná také malou nebo střední slojí
- III. nejspodnější sloj

I. sloj se vyznačuje největší rozlohou s ohledem na její dobyvatelnost. Exploatována byla mezi obcemi Zastávkou u Brna a Oslavany. S přibývajícím hloubkou se její prostorová velikost zmenšuje. Sloj je přirozeně rozdělena třemi vrstvami prouhelněných jílovců do jednotlivých poloh. Nejspodnější poloha je zpravidla nejkvalitnější.

Střední poloha v jižních okrajových částech ložiska přechází do nepravidelně vyvinutých jílovců s proměnlivým prouhelněním. Průměrná mocnost sloje je 258 cm. Směrný vývoj II. sloje i její dobyvatelnost je menší, uhelná hmota je značně mineralizována. V nadloží sloje se nacházejí převážně prouhelněné jílovce. Průměrná mocnost sloje je 165 cm.

Na stavbě III. sloje se podílejí prouhelněné jílovce a je silně mineralizována. S rostoucí hloubkou se její směrný rozsah zmenšuje. Byla dobývána jen omezeně mezi Zbýšovem a Padochovem. Průměrná mocnost je 125 cm.

9.6.2 Hydrogeologie zájmové oblasti

V sedimentační pánvi boskovické brázdy se nadloží permokarbonu tvořené autunskými usazeninami ukládalo v odlišné formě od uhlonosného souvrství. Autunská sedimentace je tvořena arkózovými pískovci a arkózami s polohami slepenců a dalšími převážně jemnými klastiky s polohami bituminózních slínovců. Ty představují přirozenou překážku pro

migraci kvartérních vod k podložnímu permokarbonu. Permokarbonské sedimenty vlastní výplně Boskovické brázdy se vyznačují průlinovou i puklinovou propustností, koeficient filtrace se pohybuje od $n.10^{-4}$ po $n.10^{-5} \text{ m.s}^{-1}$ u pískovců, u slepenců a slínovců pak od $n.10^{-6}$ po $n.10^{-7} \text{ m.s}^{-1}$. Hlubší oběh vody je vázán jen na významná poruchová pásma, především na silně tektonicky postižený západní okraj brázdy s výchozy uhelných slojí. Základní oběh podzemní vody v brázdě je vázán na pokryvné formace. Hydrogeologický rajón Boskovické brázdy je pro vodárenské využití jako celek málo významný. Vodárensky využívané jsou neogenní sedimenty v Ivančické kotlině (jímací území Ivančice – 16 l.s^{-1}). Hlavním zdrojem znečištění je především zemědělská výroba.

Současně s ukončením těžby na ložisku (únor 1992) začalo řízené zatápění důlní oblasti. K nastoupaní hladiny důlní vody na úroveň dědičné štolý a volnému přetoku do řeky Oslavy došlo cca 15. září 1998. Zároveň se potvrdil předpoklad, že celá ložisková oblast bude jednotně odvodňována dědičnou štolou a nedojde tedy k divokým přelivům přírodními cestami přes výchozy slojí v Oslavanech, ani k odvodňování stařin historických pater jinými cestami. Hydrodynamické propojení celé oblasti dokumentuje také synchronní nástup hladin na dole Jindřich II a Kukla.

Důlní vody ze zatopených důlních děl, společně se srážkovými vodami prosakujícími nadložím do důlních prostor, vytékají dědičnou štolou a jsou vedeny do ČOV.

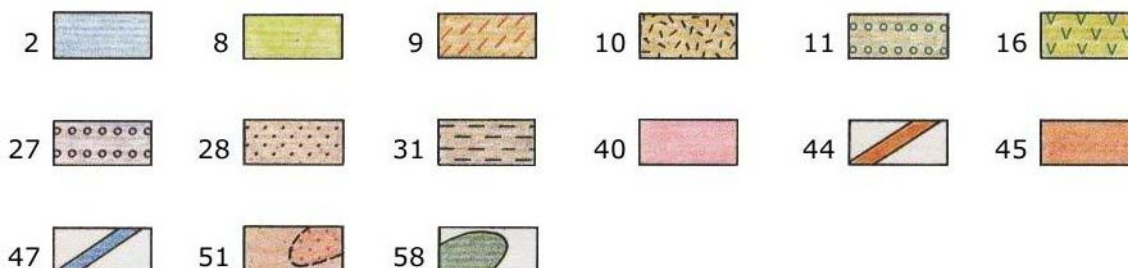
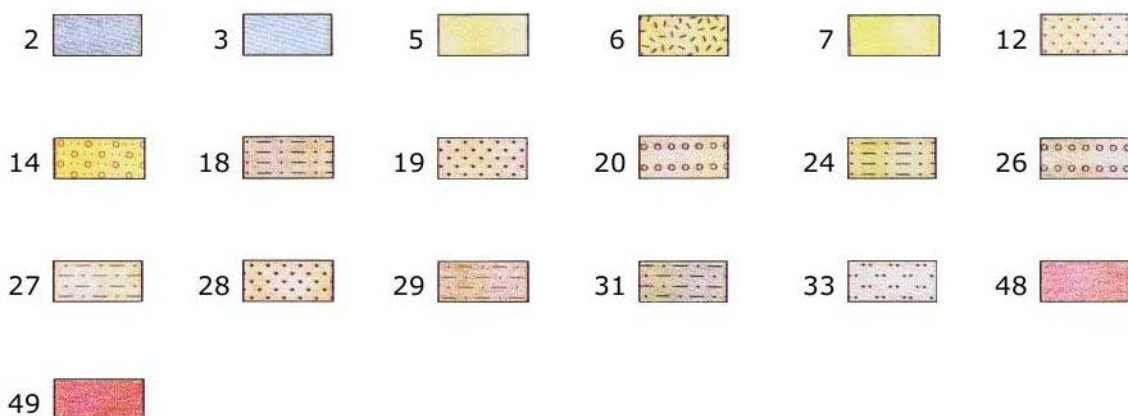
9.6.3 Historie díla až do současnosti

- konec 18. st – počátek 19. st. - první pokusy o dolování
- **přelom 19. a 20. st.** - v provozu více než 20 dolů sdružených do jižní, severní a střední oblasti. Nejvýznamnější byly doly Anna, Antonín, Ferdinand, Františka, Jindřich, Julius, Kukla a Simson.
- **zač. 20.st. – 1955:** rozvoj koksárenství (koksovna dolu Simson až $45\,000 \text{ t/rok}$), 1955 výroba koksu ukončena v důsledku zhoršené kvality uhlí
- **1950:** znárodnění, vznikl národní podnik Rosické uhelné doly v Zastávce u Brna a byl rozdělen na 3 provozy:
 - Důl Julius v Zastávce se závodem Ferdinand, briketárnou a šamotárnou
 - Důl Antonín ve Zbýšově se závody Jindřich, Simson a koksovnu
 - Důl Kukla v Oslavanech se závody Františka a Anna
- **1950 – 1970:** postupný nárůst těžby ($751\,000 \text{ t.}$ v roce 1963), 1964 – zač. hloubení jámy Jindřich II ve Zbýšově (1428 m)
- **únor 1992** - těžba revíru ukončena a začalo řízené zatápění důlní oblasti.
- **duben 2002** - konečnou správu nad ložiskem přebírá DIAMO s.p. Stráž pod Ralskem, odštěpný závod GEAM Dolní Rožínka.



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, listů:
24-33 (Moravský Krumlov) a 24-34 (Ivančice)

Celá mapa:

Část levá (24-33):

Část pravá (24-34):

Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 24-33 (Moravský Krumlov) a 24-34 (Ivančice)
Celá mapa:

61 – zjištěná a předpokládaná hranice hornin, petrografický přechod mezi horninami, 62 – tektonizovaná hranice hornin, 63 – zbrídličtší (katakláza), 64 – zlomy zjištěné i předpokládané, zlomy zakryté mladšími útvary, 65 – násunové zlomy nebo přesmyky zjištěné, předpokládané, zakryté mladšími útvary, 66 foliace metamorfitů

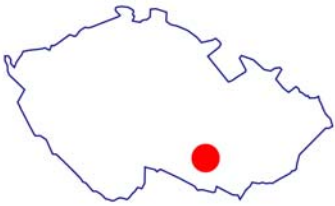
Levá část mapy (24-33):

2 - deluviofluviální písčito hlinité sedimenty splachových depresí a deluviální převážně ronové hlíny, 8 – spraše, sprašové hlíny a deluvieolické sedimenty nerozlišené, 10 – deluviální převážně kamenito-hlinité sedimenty, lokálně včetně eluvií, nečleněné, 11 – fluviální písčité štěrky (riss), 16 – miocén nedělený (jilovité písky až písčité jíly, štěrky, místy výskyty vltavínů), 27 – červenohnědě zbarvené pískovce (balínská facie), 28 – šedě zbarvené pískovce, 31 – šedě zbarvené jilovité hlíny, 40 – dvojslídne ortoruly, 44 – kvarcity, 45 – biotitické pararuly fylitického vzhladu, místy chloritiko-sericitické fylity, 47 – krystalické vápence, 51 – biotitické pararuly, převážně migmatitizované s přechody do biotického migmatitu, ojediněle oftalmitické migmatity, 58 – hadce

Pravá část mapy (24-34):

2 – fluviální, převážně hlinito-písčité sedimenty, 3 – deluviofluviální sedimenty, 5 – deluviofluviální hlinito-písčité sedimenty a deluviální ronové hlíny, 6 – deluviální hlinito-kamenité sedimenty, 7 – spraše a sprašové hlíny, místy s úlomky hornin, ojediněle lokální váté písky, 12 – fluviální písky – písčité štěrky (riss 1), 14 – fluviální písčité štěrky a štěrky, 18 – vápnité jíly (tégly), 19 – vápnité písky a písčité štěrky, 20 – bazální a okrajové vápnité písky a štěrky, 24 – pestré jíly, 26 – červenohnědé až rezavohnědé slepence (rokytenská facie), 27 – žlutohnědé až šedohnědé jílovce, prachovce a jemně až středně zrnité pískovce, 28 – žlutohnědé středně zrnité arkózové pískovce, 29 – červenohnědé jílovce, prachovce a jemně až středně zrnité pískovce, 31 – šedé až zelenošedé jílovce, prachovce a pískovce s polohami karbonátů, bitumenóznicích karbonátů a slínovců, 33 – droby, 48 – porfyroblastická muskovitická a muskovit-sericitická rula (bítešská ortorula), 49 – porfyroblastická muskovit-biotitická a biotit-muskovitická rula (bítešská ortorula)

9.7 Stručná charakteristika lokality Pucov

Název lokality:	Jasenice - Pucov	
Typ objektu:	důlní dílo (ložisko uranu)	
Proč je v projektu:	sledování chemismu důlních vod, zvažováno jako vhodná lokalita pro pilotní projekt	
Co se monitoruje:	Fe, Mn, SO ₄ , U, Ra, RL, pH	

9.7.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Uranové ložisko Pucov se nachází na území okresu Třebíč, kraj Vysočina, ve vzdálenosti cca 4 km severně od Náměště nad Oslavou.

Ložisková oblast je součástí Českomoravské vrchoviny, představující denudační trosku variského horstva, zarovnaného dlouhodobým vývojem až do stadia penepłenu, která byla v miocenu oživena mladou tektonikou v důsledku násuvu bloků západních Karpat na východní svahy Českého masívu (Hájek, Hortvík).

Ložisková oblast Jasenice se nachází v oblasti moravského moldanubika, přesněji v horninách pestré skupiny, kterou zde zastupují především biotitické ortoruly, leukokráttní migmatity, amfibolity a serpentinity (Mísař, 1983).

Jedná se o hydrotermální ložisko v žilách a zónách (nizkoteplotní ložisko), v němž je uranová mineralizace zastoupena především uraninitem (UO₂CO₃) a coffinitem (USiO₄).

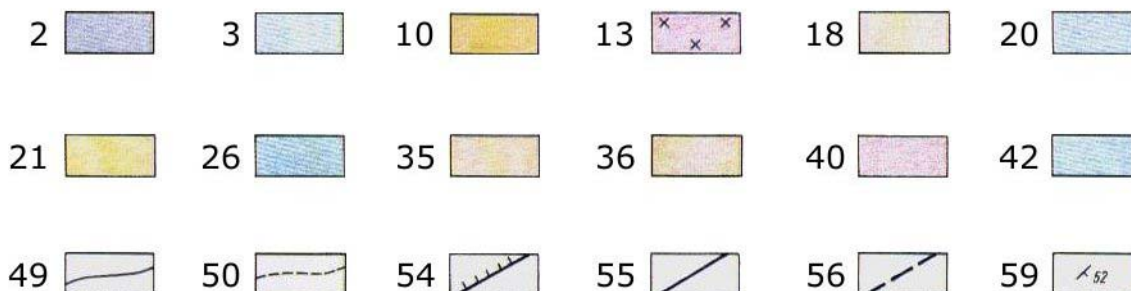
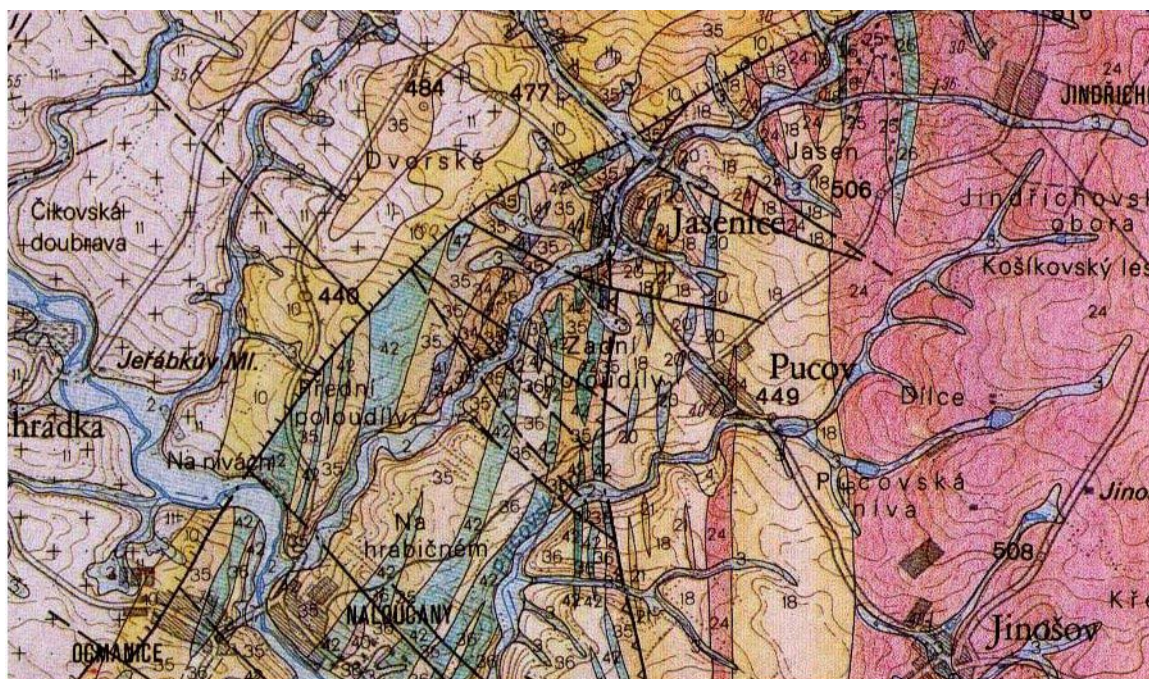
Ložisko Jaenice má „přípovrchovou“ pozici U-zrudnění. Hlavní objemy dobývacích prací byly realizovány na 1. a 2. patře. Z celkového výlomu cca 298 600 m³ bylo mezi 1. patrem a povrchem realizováno 201 200 m³ (67,4 %), mezi 1. a 2. patrem 40 800 m³ (13,7 %) výlomu na průzkumném 4 patře jámy č. 13 včetně výlomu rudních výskytů činil cca 56 600 m³ (tj. 18,9 % celkového výlomu).

9.7.2 Hydrogeologické poměry

Hydrogeologická situace na ložisku odpovídá oběhu charakteristickému pro krystalinikum. Na ložisku existuje skupina mělkých zvodní, která je vázána na kvarterní pokryv a zónu přípovrchového navětrávání hornin. K nejintenzivnějšímu oběhu spodní vody zde dochází na hranici eluvium – rozpukané horniny skalního podkladu. Hladina vody je převážně volná nebo jen mírně napjatá a sleduje konformně terén při snaze najít si nejkratší cestu k údolnicím. Nejčastější způsob odvodnění mělkého oběhu podzemní vody je skrytý příron do objektů údolních niv.

Také skupina hlubokých zvodní je svým charakterem poplatná horninám krystalinika. Horniny mají minimální průlinovou propustnost a podzemní vody hluboké zvodně mají puklinový oběh, závislý na výskytu puklinových a dislokačních pásem. Ve shodě s teorií jsou nejvíce propustné příčné a diagonální dislokace, základní zóny působí díky vysokému obsahu jílovitých minerálů jako nerospustné bariéry. Vysoce nepropustné jsou zejména pruhy amfibolitů (Hájek, Hortvík).

V oblasti dobývacích prací dochází k rozrušení masívu a ke zvýšení puklinové propustnosti. Toto pásmo u dosahuje maximální mocnosti 150 m.



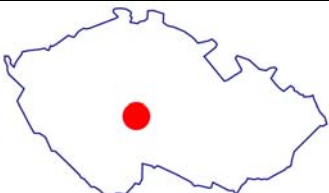
Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 24-31 (Velké Meziříčí)

2 – fluvialní písčito hlinité sedimenty a dna vodních nádrží, 3 – deluviofluvialní písčito-hlinité sedimenty, 10 – aplity, pegmatity, 13 – porfyrické amfibol-biotitické melanokratické žuly až melanokratické křemenné syenity, 18 – granátické pararuly, 20 – krystalické nebo dolomitické vápence, 21 – sericitické kvarcity, 26 – amfibolity, 35 – biotitické migmatitické ruly až migmatity, 36 – leukokratické biotitické migmatity, 40 – granulity a granulitové ruly s granátem a biotitem, 42 – amfibolity, 49 – zjištěná hranice hornin, 50 – pravděpodobná hranice hornin, 54 – přesmyk s příkrým úklonem, 55 – zlom zjištěný, 56 – zlom předpokládaný, 59 – směr a sklon vrstev

9.7.3 Historie díla až do současnosti

Rok:	Činnost:
1956 – 1961	vyhledávací a průzkumné práce
1961 – 1967	hlavní období dobývání rudy jak povrchová tak i podzemní těžba
1974-1989	pouze podpovrchová těžba
1991	ukončení těžby
1991-1992	zatápění dolu

9.8 Stručná charakteristika lokality Roudný

Název lokality:	Roudný	
Typ objektu:	důlní dílo, odkaliště kombinované s haldou	
Proč je v projektu:	sledování chemismu důlních vod, stavba a procesy v odkališti	
Co se monitoruje:		

9.8.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Hlavní horninou je na ložisku biotitická pararula, místy se sillimanitem, často velmi prokřemenělá, s hojnými vložkami kvarcitů spojenými s pararulou často plynulými přechody a často se s ní střídajícími v hustém sledu, nebo v podobě drobných čoček. Ostatní vložky sedimentárního původu jsou v pararulách vzácné, pouze na spodních patrech ložiska byly zjištěny drobné čočky pyroxenických skarnů. Horniny intruzivní jsou zastoupeny hlavně žilami zřetelně usměrněných turmalinických aplitů a pegmatitů. Vyskytují se často v podobě hnízdovitých injekcí, mnohdy neostře omezených vůči okolním pararulám.

Vlastní ložisko Roudný je tvořeno bohatě rozvětveným a nepravidelným žilníkem pronikajícím horninovým masívem. Je tvořeno několika typy hlavních a vedlejších žil a žilníků různých mocností. Převládající směr žil je V-Z až JV-SZ (v souladu se směrem hlavních poruch), nepatrně se též uplatňuje i směr S-J, a to zejména při přiblížení některé poruchy "podélné". Nejbohatší část ložiska tvoří rudní těleso podobné trojbokému šikmému hranolu o rozměrech přibližně 120-150×30-50 m (obr. č. 12). Tento "rudní sloup" tvoří asi 1/3 celkového objemu známého ložiska a je do hloubky -420 m z 30-40 % vytěžen. Osa rudního tělesa je ukloněná pod úhlem cca 50° k SZ, těleso je omezeno třemi hlavními poruchovými systémy směru SZ-JV (Nadložní porucha), V-Z (Michalská porucha) a S-J (Pavčina). Výjimkou je téměř svislé těleso vázané na "střední" poruchu probíhající V-Z směrem středem trojúhelníku. Kromě toho byla ve vyšších patrech dolu uváděna další významná dislokace s největšími obsahy zlata (Podložní porucha), uvnitř ostrého východního vrcholu hranolu, směru V-Z, diagonálně spojující poruchu Nadložní s Michalskou. Podložní porucha je považována za nejstarší, neboť dislokuje jak Nadložní, tak i Michalskou poruchu. Všechny tyto dislokace se sklánějí k S až SZ.

Zlatonosná mineralizace se vyskytuje ve třech typech, které se vzájemně doplňují:

- 1) Mineralizované zóny mocností X0 až nižší X00 m, jsou charakteristické hydrotermálními a metasomatickými přeměnami vyšší intenzity, impregnacemi sulfidů, v menší míře slabými žilkami křemene a sulfidů. Projevují se výrazným zvýšením obsahů Au, Ag, As a částečně snížením Co, Ni, Cr a V. Obsahy Au kolísají od 0,0X do 0,X g/t.
- 2) Žilníkové zóny mocností X,0 - X0,0 m jsou vyvinuty v rámci výše popsaných mineralizovaných zón, jsou tvořeny sítí tenkých křemeno - kyzových žilek a impregnacemi sulfidů pronikajících do prokřemenělých a přeměněných hornin. Jsou provázány výraznou K-metasomatózou a turmalinizací. Geochemicky se výrazně projevují zvýšenými obsahy Sb. Obsahy Au kolísají od 0,X do X 000 g/t.
- 3) Křemeno-kyzové žíly mocností 0,X až X,0 m jsou vyvinuty v rámci obou předchozích typů mineralizací. Tvořeny jsou převážně křemenem uzavírajícím úlomky hornin. Křemen je intenzivně impregnován sulfidy. Geoche-

micky se projevují jako žilníkový typ, obdobné jsou i obsahy Au (0,X – X000 g/t).

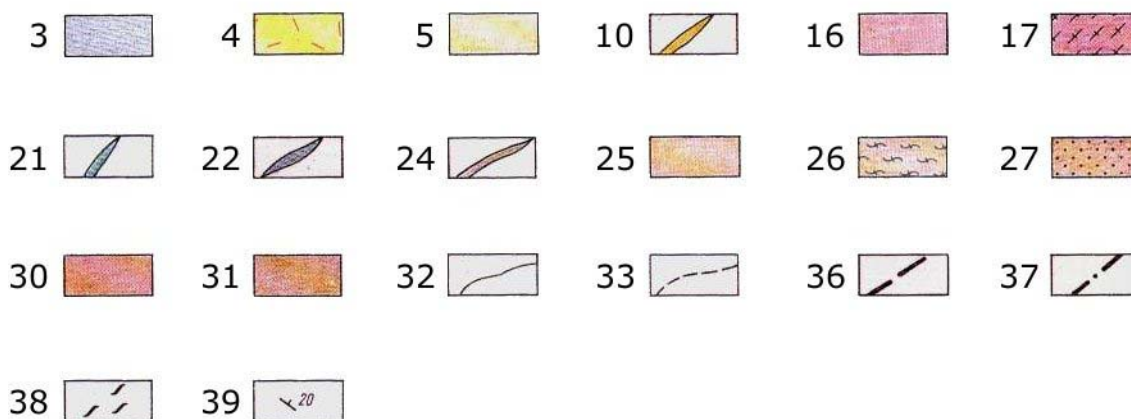
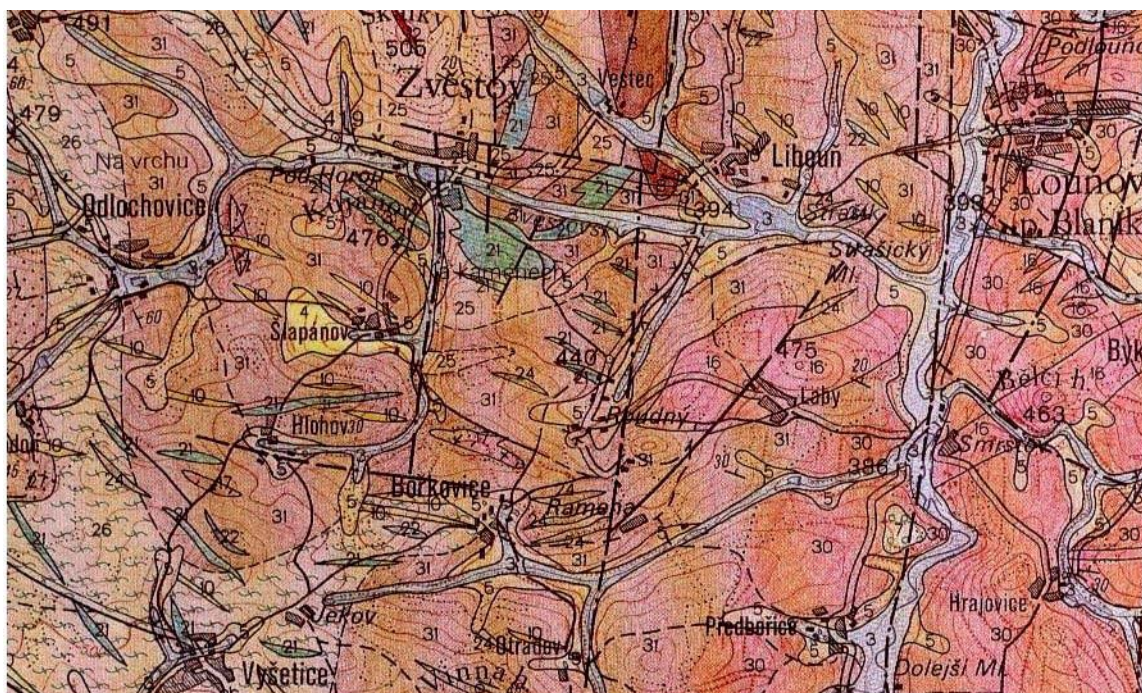
Zlato je na ložisku vázáno především na sulfidy - hlavně na arzenopyrit, méně také na pyrit. Bylo zjištěno, že bohatší zlatem jsou arzenopyrity a pyrity vázané na křemen II generace, což bylo také potvrzeno nálezy makroskopického zlata ve společnosti arzenopyritu a pyritu.

9.8.2 Hydrogeologické poměry

Území je charakteristické slabým oběhem podzemních vod v horninách zvětralinového pláště a rozpukané svrchní části skalního podloží. Do hlubších partií infiltruje jen menší část atmosférických srážek. Pevné horniny ložiska jsou pro vodu prakticky nepropustné, voda může cirkulovat jen po otevřených puklinách a poruchách, které jsou velmi četné. Cirkulaci komplikuje velké množství umělých báňských cest. Průměrný přítok vody na ložisku byl cca 80-120 l/min. Hladina spodní vody byla před započítáním čerpání v r. 1943 v hloubce 46,8 m pod ohlubní jámy Václavky. V zájmovém území nejsou registrovány větší zdroje pitné vody nebo její ochranná pásma.

9.8.3 Historie díla až do současnosti

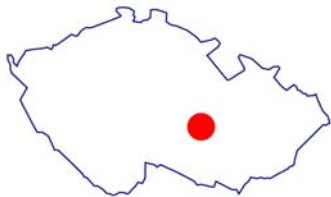
Rok:	Činnost:
1790	předpokládaný počátek historie důlní činnosti na lokalitě
1896 – 1901	aktivní těžba
1901 – 1903	změna majitele, nový důkladný průzkum
1904 – 1929	nejvýznamnější období těžby
1929 – 1930	změna majitele, zastavení těžby
1941 – 1946	obnoven průzkum
1946 – 1956	průzkum + pokus o obnovení provozu ložiska
1956	ukončení průzkumu, těžba nebyla obnovena



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 23-11 (Vlašim)

3 – fluvialní hlinité až písčito-hlinité sedimenty, 4 – úlomkovité sprašové hlíny, 5 – deluviální písčito-hlinité až kamenito-hlinité sedimenty, 10 – aplit a leukokratní žilný granit, 16 – muskovit-bitotitická až dvojslídňá ortorula a metagranit, 17 – biotitická ortorula, 21 – amfibolit, 22 – erlán, 24 – kvarcit, 25 – leukokratní migmatit a biotitický migmatit flebit, 26 – biotitický a sillimanit-biotitický migmatit převážně stromatitického typu, 27 – perlová rula, 30 – muskovit-biotitická a dvojslídňá pararula, 31 – biotitická a sillimanit-biotitická pararula, 32 – zjištěná hranice stratigrafických jednotek a hornin, 33 pravděpodobná hranice, 36 – zlom předpokládaný nebo nepřesně lokalizovaný, 37 – zlom zakrytý mladšími útvary, 38 – drcení hornin, mylonitizace, 39 – foliace nebo vrstevnost s úklonem

9.9 Stručná charakteristika lokality Rožná

Název lokality:	Rožná	
Typ objektu:	důlní dílo, odkaliště (těžba uranu)	
Proč je v projektu:	vývoj chemismu důlních vod, procesy v odkališti (ložisko uranu)	
Co se monitoruje:	U, Ra, NH ₄ , NL, pH	

9.9.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Zájmové území se nachází v oblasti Českomoravské vrchoviny, v JV části okresu Žďár nad Sázavou, asi 50 km SZ od Brna a 12 km SZ od Tišnova.

Ložisko Rožná se nachází na SV okraji strážeckého moldanubika a je budováno jeho pestrá skupinou. Zastoupeny jsou převážně biotitické a amfibol-biotitické pararuly, které jsou rozdílně migmatitizovány a uzavírají v sobě pásma amfibolitů, vložky erlánů, krystalických vápenců, kvarcitů, serpentinitů a pyroxenitů. Do jižní části ložiskového pole zasahují gföhlské granulity a budiny eklogitů. Kromě metamorfovaných hornin se zde vyskytují i četné masívky granitoidů a celá oblast je pronikána žilami aplitů a pegmatitů.

Horninové pruhy probíhají zhruba SJ směrem a stejně jako plochy metamorfní břidličnatosti se uklánějí k Z pod úhlem 50-65° (Kalous 1998).

Zvětralínový pokryv nedosahuje v zájmové oblasti větších mocností, průměrně cca 2 - 4 m. Je tvořen převážně jílovito-písčitymi hlínami (Kalous 1998).

Strukturně-tektonickou analýzou ložiska se podrobně zabýval Kříbek et al. (1997). Z hlediska křehké deformace je území ložiska velmi komplikované, což je dáno křížením pásma horizontálních posunů labského lineamentu a šikmých poklesů kataklazitových zón strukturního pásma Rožná – Olší.

Mineralogické zhodnocení ložiska Rožná uvádí Kalous (1998). Uranové zrudnění se vyskytuje ve 3 typech: zónový, žilný a metasomatický typ. Mineralizace je lokalizována v tektonických poruchách – rudonosných systémech, které tvoří subparalelně vzniklé, geneticky spjaté tektonické poruchy – zóny a žíly. Základními rudonosnými zónami na ložisku Rožná jsou 1. zóna, která probíhá v podloží ložiska a 4. zóna která omezuje ložisko v nadloží. 1. zóna je tvořena převážně jedním, 4-15 m mocným poruchovým pásmem se středním až intenzivním drcením okolních hornin. 4. zóna je tvořena několika subparalelními dislokacemi do mocnosti 10 m vyplněnými středně až intenzivně drcenou okolní horninou. Uranové zrudnění se v zónách obvykle vyskytuje ve větších mocnostech a souvislejších plochách. Uranová mineralizace je hydrotermálního původu. Hlavními rudními minerály jsou uraninit (UO₂) a coffinit (USiO₄). V horních patrech ložiska převládá oxidická forma uranu, směrem do hloubky přibývá coffinitu. V malém množství se vyskytl uranofan a metakoloidní hydratované kysličníky uranu – uranové černě (často v asociaci s pyritem a markazitem), dále autunit, torbernit, curit, U obsahující opály a mnohé další uranové minerály (Kalous 1998). Průměrná kovnatost ložiska je 0,08 – 0,15 % (Pluskal 1992). Neuranovou mineralizaci představují tyto minerály: grafit, karbonáty, křemen, baryt, oxidy, selenidy, sulfidy, zeolity.

9.9.2 Hydrogeologické poměry

Podle hydrogeologické rajonizace spadá zájmové území hydrogeologického rajónu 656 – krystalinikum v povodí Svatky (Michalíček et al. 1986). Ložiskové území je odvodňováno říčkou Nedvědičkou s potokem Rožinka a Bobrůvkou s Bukovským potokem (přítoky řeky Svatky)

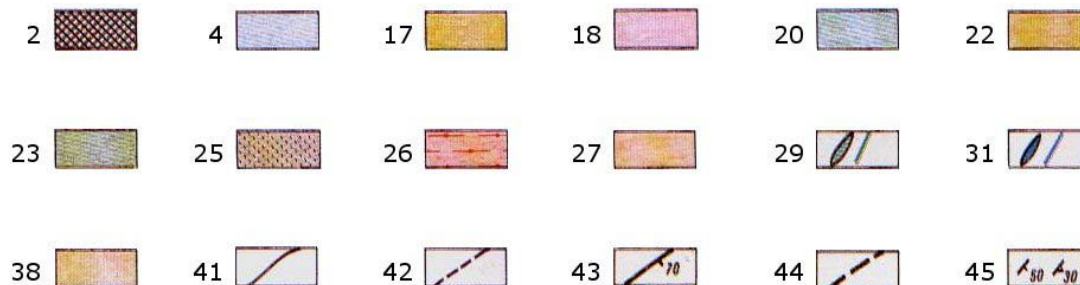
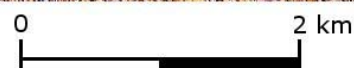
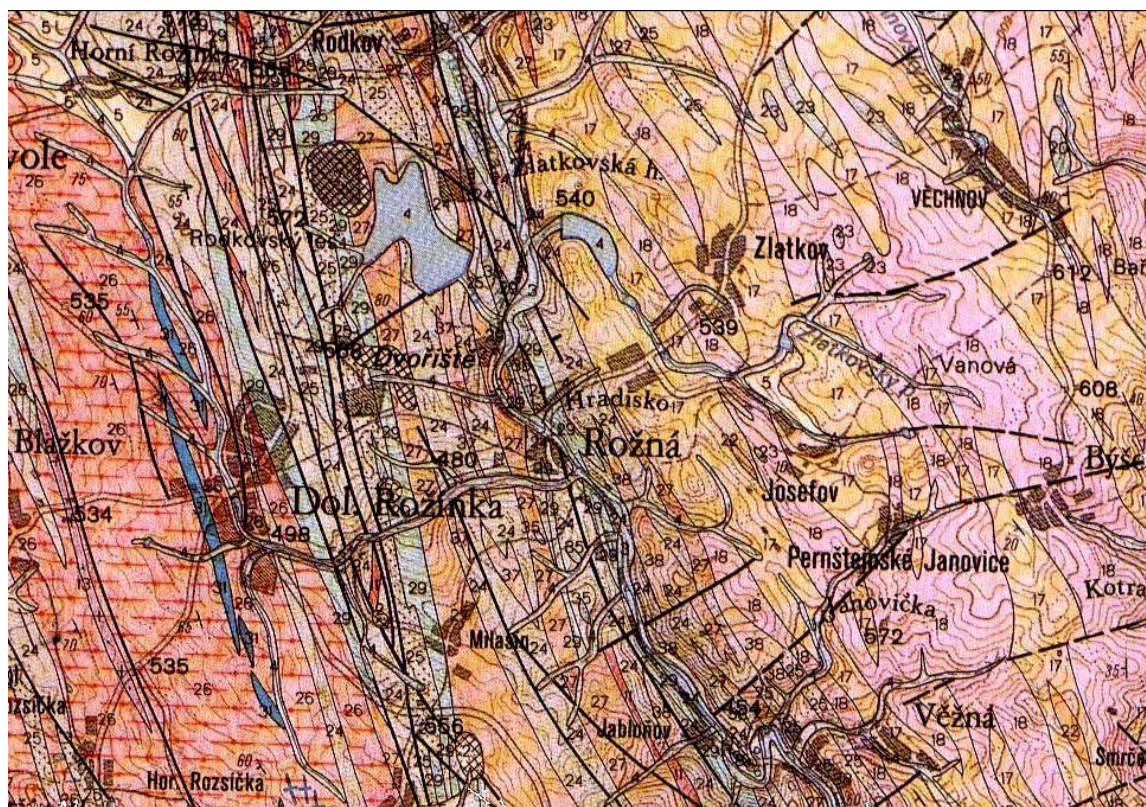
Na celé ploše území vystupují horniny hydrogeologického masivu metamorfitů a magmatitů pestré a jednotvárné skupiny moldanubika. Základními znaky těchto hornin jsou puklinová propustnost a oběh podzemní vody probíhající především v přípovrchové zóně rozvolnění hornin. Hlubší oběh podzemní vody je vázán pouze na tektonické zóny. Pohyb podzemních vod v přípovrchové zóně probíhá nejprve ve smíšeném průlinovém a puklinovém prostředí, které směrem do hloubky přechází v prostředí výhradně puklinové. Existují zde dva zvodnělé kolektory, které spolu prostorově souvisí, a liší se zejména rychlostí oběhu podzemních vod a závislostí na srážkách. Svrchní kolektor je vázán na kombinované propustné prostředí mělkého oběhu v pokryvných útvech, případně zasahuje do exogenního pásma rozvolnění skalního podkladu. Spodní kolektor je vyvinut útržkovitě podle stupně exogenního rozvolnění a zrnitostního složení zvětralinového pláště a podílí se na dotaci hlubších oběhů poruchových pásem, trhlin a puklinových zón (Křibek et al. 1997).

V antropogenně nepostížených podzemních vodách v okolí ložiska Rožná převažují mezi kationty vápník a mezi anionty hydrogenuhličitan. Jen výjimečně se vyskytují vody kalcium-sulfátového a magnezium-hydrogenuhličitanového typu. Celková mineralizace podzemních vod je nízká a pohybuje se většinou v rozmezí 0,3 – 0,6 g.l⁻¹ (Čurda 1997).

Antropogenně ovlivněné důlní vody se oproti běžným podzemním vodám vyznačují vysokou tvrdostí (34,4 °N), vysokým obsahem síranů (555 mg/l), uranu (1,36 mg/l) a radia (199,6 Bq/m³). Typický je také nízký obsah dusičnanů, železa a chloridů. Průměrné pH se blíží 8 (Kalous 1998).

9.9.3 Historie díla až do současnosti

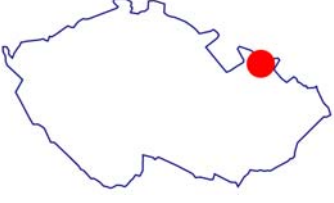
Rok:	Činnost:
1956	ložisko Rožná objeveno geologickým
1957	konec 70. let 20. st. – období relativně vyrovnané těžební činnosti
od r. 1981	snižování těžby
1985	byla geologickým průzkumem na úrovni 24. patra (1200,5 m – konečná hloubka dolu) předpovězena životnost ložiska Rožná na dalších přibližně 15 let.
2000	usnesení vlády o uzavření ložiska Rožná a jeho následná likvidace předběžně plánována k 1. 1. 2004.
2004	doznívání těžby, předpokládané ukončení konec roku 2005



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, List 24-13, Bystřice nad Pernštejnem

2 – haldy, 4 – deluviofluviální písčito-hlinité sedimenty, 17 – dvojslídne svory středně až hrubě lepidoblastické (většinou granátické), 18 – dvojslídne migmatity a “ortoruly”, 20 – amfibolity (místa páskované), granát-pyroxenické skrandy, 22 – slídnaté kvarcicity (místa páskované), 23 – serpentinity, 25 – drobně až středně zrnité masivní granoblastické biotitické pararuly, 26 – drobně okatá biotitická pararula s přechodem do perlových rul, perlové ruly, 27 – biotitické migmatitické ruly až migmatity, 29 – amfibolity (místa granitizované), 31 – krystalické vápence (převážně dolomitické), 38 – leukokratiní biotitické migmatity nebulického typu, 41 – hranice hornin, 42 – petrografický přechod hornin, 43 – zlom ověřený se známým úklonem, 44 – zlom předpokládaný, 45 – foliace metamorfitů

9.10 Stručná charakteristika lokality Zlaté Hory

Název lokality:	Zlaté Hory	
Typ objektu:	důlní dílo, odkaliště kombinované s haldou (polymetalické ložisko)	
Proč je v projektu:	vývoj důlních vod, stavba a procesy v odkališti, významná bakteriální aktivita, již studováno	
Co se monitoruje:	Fe, Mn, SO ₄ , As, Cu, Zn, Pb, NEL, NL, RL, pH	

9.10.1 Stručná geologická charakteristika lokality

Rudní revír Zlaté Hory se nachází v oblasti mezi obcemi Zlaté Hory, Heřmanovice, Horní Údolí a Dolní Údolí. Ložisko leží v severní části vrbenské skupiny. Oblast prodělala několikrát vrásnění. V komplexu dominuje horizont tzv. kvarcitů příčné hory, kromě nich jsou zastoupeny také metamorfované kyselé vulkanity a tufy a v jejich podloží se nalézají bazické vulkanity – zelené chloritické břidlice a chlorit-epidotické břidlice, které přecházejí do metasedimentů s biotitem. Nadloží je tvořeno pestrým sledem vulkano-sedimentárních hornin. Jejich faciální vývoj je charakteristický střídáním metaprachovců a metapelitů v malých mocnostech. Zastoupeny jsou zde také kyselé metavulkanity a metabazity (muskovitické, grafit-muskovitické, karbonatické a kvarcité břídlíce a dále krystalické vápence, kvarceratofyry a kvarcmetakeratofyrové metatufy a metatufity). Nejvyšší část tvoří tzv. heřmanovické vápence. Celková mocnost devonu je cca 1600m, v jeho nadloží jsou kulmské sedimenty.

Všechny horniny jsou metamorfovány. Na východě v chloritické facii, na západě v biotitické granátické facii. Největší masa je metamorfována ve facii zelených břidlic. Při metamorfóze došlo k remobilizaci prvků rudních minerálů a jejich redepozici na puklinách – důsledkem je vznik žil alpského typu. Sulfidické rudy jsou součástí vulkano-sedimentárního komplexu postiženého epizonální metamorfózou.

Geneticky se ložisko řadí do hydrotermálně sedimentárních ložisek. Jedná se o polymetalické ložisko, pyrit zde dominuje nad užitkovými minerály (chalkopyrit, sfalerit, galenit, zlato...). Zrudnění: západ ložiska Au, Zn, Pb, Cu; východ ložiska Pb, Zn, Cu, Ag, Au; jih ložiska Cu.

9.10.2 Hydrogeologické poměry

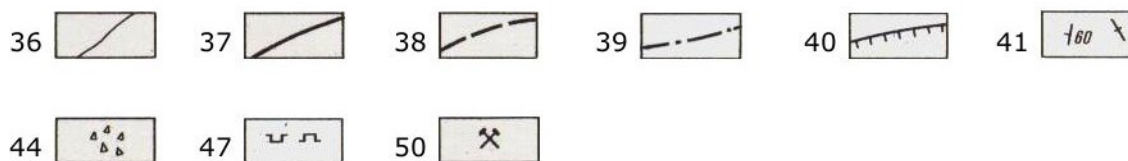
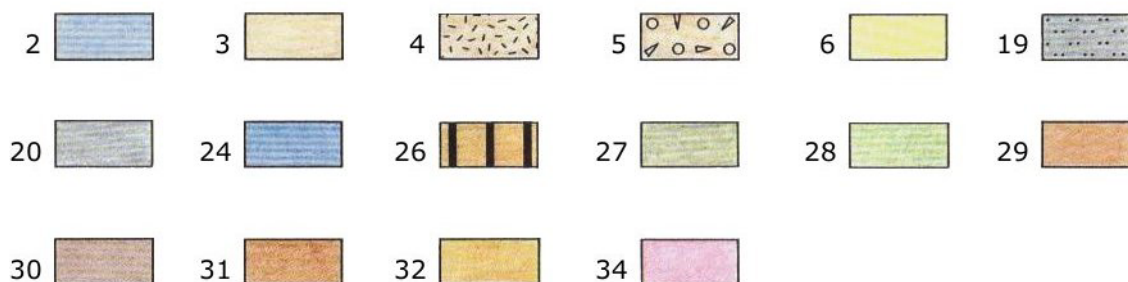
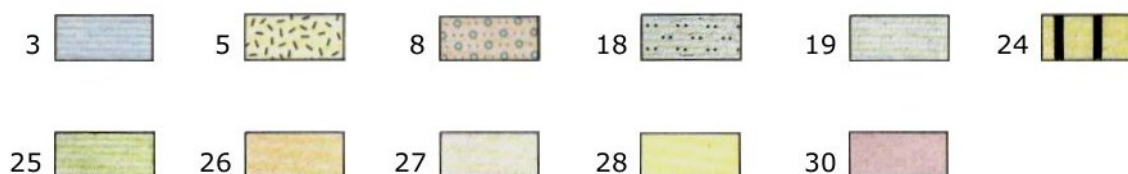
V oblasti se setkáváme s několika HG charakteristikami.

- Dominantní charakteristikou oblasti je proudění vody po puklinovém systému. Z tohoto pohledu jsou nejvýznamnější pásma drcené horniny a na ně navazující příčné a další podélné zlomy. Zvodnělý systém puklin zasahuje do poměrně významných hloubek. Stupeň propustnosti jednotlivých puklin je z prostorého hlediska velice různorodý. Při otvírkových pracích byl na některých místech zaznamenán velký přítok, ačkoliv jinde byla stejná porucha v podstatě suchá.
- Druhou méně rozšířenou je propustnost krasová, která je spojená pouze s výskyty Heřmanovických vápenců (do 100m od povrchu).



Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, listů:
15-11 (Zlaté Hory) a 15-13 (Vrbno pod Pradědem)

0 2 km

Celá mapa:

Vrchní část mapy:

Spodní část mapy:


Výřez GEOLOGICKÉ MAPY ČR, Listy 15-11 (Zlaté Hory) a 15-13 (Vrbno pod Pradědem)

Celá mapa:

36 – hranice stratigrafických jednotek a typů hornin, 37 – známý průběh zlomu, 38 – předpokládaný zlom, 40 – přesmyk, tektonický styk, 41 – vrstvy a foliace, s úklonem, 44 – blokové angulární až subangulární klasty, 47 – opuštěný lom, aktivní lom, 50 – důlní dílo

Vrchní část mapy (15-11):

2 – deluviofluviální převážně hlinito-píščité sedimenty, 3 – deluviální, fluviodeluviální a deluvioeolické sedimenty, 4 – deluviální sedimenty převážně hlinitokamenité sedimenty, 5 – proluviální sedimenty, 6 – spraše a sprašové hlíny, 19 – droba, 20 – břidlice až fyllitická břidlice, prachovce a jemnoyrné droby, 24 – krystalický vápenec, 26 – kvarcit, 27 – zelená břidlice, amfibolit, 28 – muskoviticko-chloritické břidlice s vložkami fyllitů a zelených břidlic, 29 – porfyroid, metakvarckeratofyr a jejich tufy, 30 – fyllit, rula, 31 – střídání kvarcitů s fyllity, 32 – darkovský kvarcit, 34 – mylonit a blastomylonit

Spodní část mapy (15-13):

3 – deluviofluviální, převážně hlinito-píščité sedimenty, 5 – deluviální, převážně hlinito-kamenité sedimenty, místy s bloky, 8 – glaciofluviální štěrkovité písky, 18 – droby se vzácnými čočkami gravelitových slepenců, 19 – břidlice až fyllitické břidlice, prachovce a jemnozrné droby, 24 – kvarcify a křemité metakonglomeráty, 25 – zelené břidlice, metamorfovaná bazická eruptiva a je-

jich tufy, 26 – porfyroidy, metakvarceratofyry a jejich tufy, 27 – grafitické a muskovitické fylity, místy s vložkami zelených břidlic, 28 – kvarcit, 30 – mylonit a blastomylonit

9.10.3 Historie díla až do současnosti

Rok:	Činnost:
1. polovina 13.století	počátky těžby
1952	zahájení průzkumu polymatelických ložisek
1965-94	využití ložiska polymetalů.
1971-92	maximální výtěžnost (cca 290kt/rok)
1994	ukončení těžby

9.11 Matematický zápis transportně-reakčního modelu

9.11.1 Seznam zkratk a použitých symbolů

σ_{β}	povrchový náboj sekundární vrstvy
σ_{δ}	velikost náboje v difusní vrstvě
σ_0	povrchový náboj primární vrstvy
0C	vektor koncentrací 0c_j
0c_j	počáteční koncentrace složky C_j
A	vektor aktivit a_j
\tilde{A}	vektor aktivit hlavních složek a_j
A, B, G_j	modifikované Debye-Hückelovy parametry
a_j	aktivita J-té složky roztoku
a_j^0	efektivní průměr j-tého iontu
A^{-z}	anion s mocenstvím $-z$
B	bilanční matice
b_{lj}	prvky bilanční matice
C	vektor koncentrací c_j
C^*	rovnovážná koncentrace v kapalně fázi
C^{+z}	kation s mocenstvím $+z$
C_e	označení hlavní složky e^- v bilanční rovnici výpočtu redox potenciálu
C_i	označení vedlejších složek ($i = M+1, \dots, M+N$)
c_j	koncentrace složky C_j
C_j	označení hlavních složek ($j = 1, \dots, M$)
D	degenerační matice
dK	vektor rovnovážných degeneračních koeficientů
dk_j	degenerační koeficient
d_{nj}	prvky degenerační matice
F	Faradayova konstanta
G	celková koncentrace plynné fáze vůči kapalně fázi [mol kg^{-1}]
G_{β}	kapacitance sekundární vrstvy
G_0	kapacitance primární vrstvy
g_I	koncentrace I-té složky plynné fáze vůči kapalně fázi [mol kg^{-1}]
G^0	změna standardní Gibbsovy energie pro rovnováhu daného reakční systému
H	stechiometrická matice
H_I	Henryho konstanta I-té složky plynné fáze
h_{IJ}	prvky stochiometrické matice
I	index vedlejších složek ($i = M+1, \dots, M+N$)
I	index složek roztoku ($I = 1, \dots, M+N$)
I_m	iontová síla
I_s	saturační index
j	index hlavních složek ($j = 1, \dots, M$)
J	index složek roztoku ($J = 1, \dots, M+N$)
J	Jacobiova matice
K	vektor rovnovážných konstant k_j
K_d	koeficient K_d sorpční izotermy
K_F	koeficient Freundlichovy sorpční izotermy
k_i	rovnovážná konstanta i-té reakce

K_L	koeficient Langmuirovy sorpční izotermy
l_{ij}	stechiometrický koeficient j-té složky v i-té reakci
M	počet hlavních složek
N	počet vedlejších složek
N_Q	počet složek plynné fáze
P	tlak
P	pořadí iterace výpočtu hlavních složek
p^C	p-tý odhad hlavních složek
pH	záporný dekadický logaritmus aktivity protonů
p_i	parciální tlak I-té složky plynné fáze
pRe	vektor reziduí p-tého odhadu hlavních složek
Q	index složek plynné fáze ($Q = 1, \dots, N_Q$)
Q^*	index složky kapalně fáze, ze které vzniká plynná složka s indexem Q
R	vektor sumárních koncentrací r_j
R	univerzální plynová konstanta
r_j	sumární koncentrace složek obsahujících hlavní složku c_j
$S(D)$	stopa degenerační matice
SD	stupeň degenerace soustavy
s_k	koncentrace k-té sorpční složky v pevné fázi
S_m	měrný povrch sorbentu
S_{max}	maximální koncentrace sumy sorpčních složek v pevné fázi
$S-OH$	jednovazebné místo na povrchu minerálu
T	absolutní teplota
Z	vektor nábojů z_j
z_j	náboj složky C_j
Γ	matice aktivitních koeficientů γ_j na diagonále
γ_j	aktivní koeficient J-té složky
Δc_i	změna koncentrace i-té složky za jednotku času
Δc_{ji}	změna koncentrace j-té složky i-tou reakcí za jednotku času
E_0	dielektrická permitivita vakua
ϵ_s	relativní dielektrická permitivita

9.11.2 Složky roztoku a základní vztahy

System látek rozpuštěných ve vodě lze popsat jejich koncentračním zastoupením. Jejich vyjádření je možno formulovat různým způsobem. My se dále omezíme na stav koncentrace v kapalně fázi vyjádřený v molalitách. Koncentrace jednotlivých složek jsou vzájemně svázány systémem chemických reakcí

$$(41) \quad \sum_j l_{ij} \cdot C_j = C_i$$

C_j označení hlavních složek ($j = 1, \dots, M$)

C_i označení vedlejších složek ($i = M+1, \dots, M+N$)

l_{ij} stechiometrický koeficient j -té složky v i -té reakci

Bude-li platit $l_{ij} \geq 0$ jedná se o disociaci složky C_i na složky C_j , nebo opačně o komplexaci složky C_i ze složek C_j . Tento formální zápis užívaný v chemii matematicky vyjadřuje

$$(42) \quad \Delta c_{ji} = -l_{ij} \cdot \Delta c_i$$

Δc_{ji} změna koncentrace j -té složky i -tou reakcí za jednotku času

$\Delta c_i = c_i - {}^o c_i$ změna koncentrace i -té složky za jednotku času

Pro bilance změn koncentrací hlavních složek platí

$$(43) \quad \Delta c_j = \sum_i \Delta c_{ji}$$

Po úpravě vztahů (42) a (43) obdržíme

$$(44) \quad \Delta c_j = - \sum_i l_{ij} \cdot \Delta c_i$$

S využitím koeficientů l_{ij} zavedeme stechiometrickou matici \mathbf{H} s prvky h_{IJ} , kde ($I = 1, \dots, M+N$; $J = 1, \dots, M+N$)

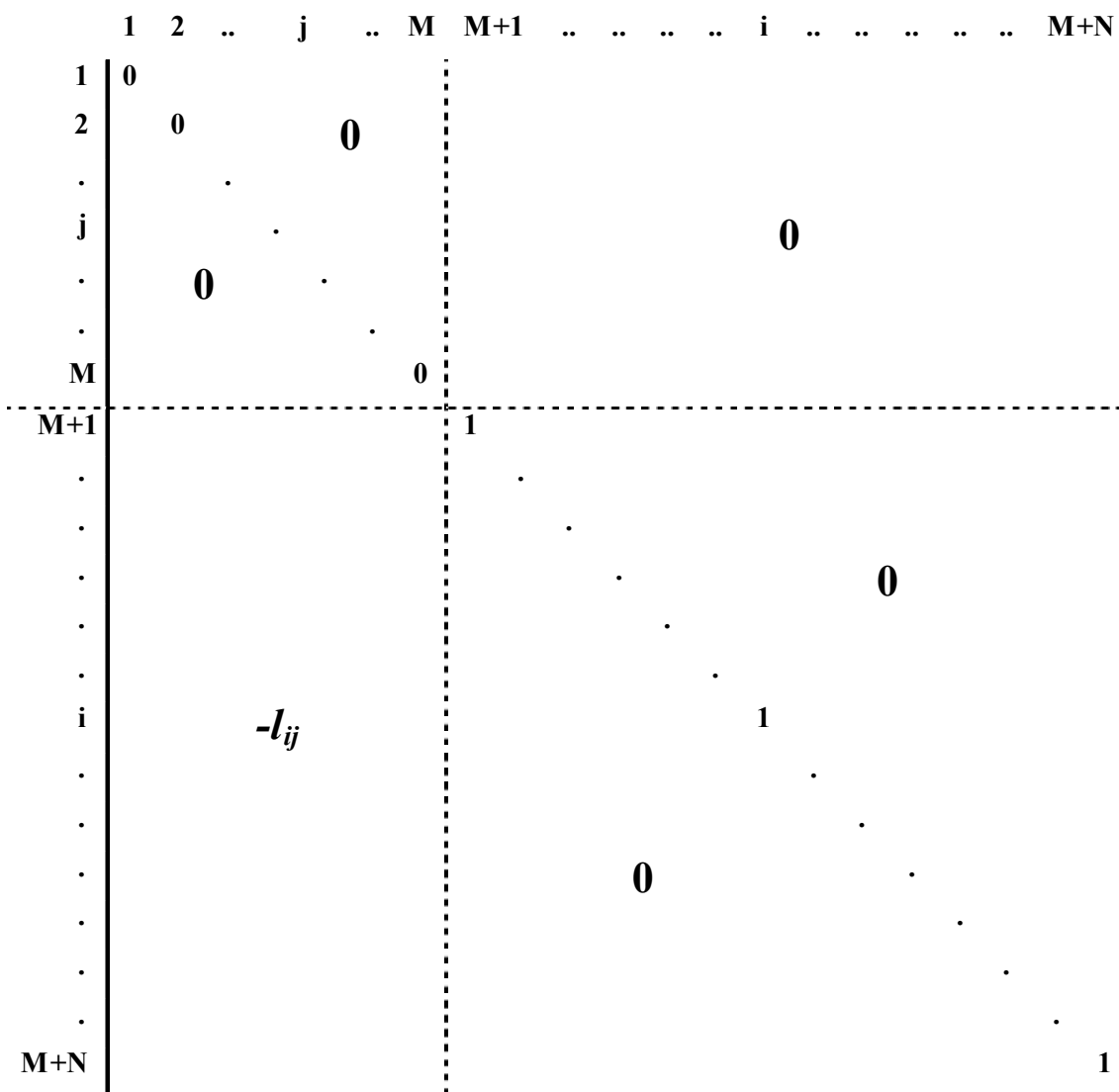
$$(45) \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} h_{11} & \dots & \dots & \dots & h_{1,M+N} \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & h_{IJ} & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ h_{M+N,1} & \dots & \dots & \dots & h_{M+N,M+N} \end{pmatrix}$$

$h_{IJ} = 0$ pro $I = J$; $I \leq M$

$h_{IJ} = 1$ pro $I = J$; $I > M$

$h_{IJ} = 0$ pro $I \neq J$; $I \leq M$ nebo $J > M$

$h_{IJ} = -l_{ij}$ pro $I > M$; $J \leq M$



Obr. 9.1: Struktura matice stechiometrických koeficientů \mathbf{H} tvořené prvky h_{ij}

Z teorie termodynamické rovnováhy dále vyplývá

$$(46) \quad k_i = a_i \cdot \prod_j a_j^{-l_{ij}}$$

$$k_i = \prod_J a_J^{h_{iJ}}$$

$a_J = \gamma_J \cdot c_J$ aktivita J -té složky

γ_J aktivní koeficient

k_i rovnovážná konstanta i -té reakce

tj. získáváme N rovnovážných rovnic

$$(47) \quad k_i = \prod_J (\gamma_J \cdot c_J)^{h_{iJ}}$$

Pro vyjádření aktivních koeficientů s použitím modifikované Debye-Hückelovy teorie užijeme vztah

$$(48) \quad \log \gamma_j = \frac{-Az_j^2 \sqrt{I_m}}{1 + Ba_j^0 \sqrt{I_m}} + G_j z_j^2 I_m$$

$$(49) \quad I_m = \frac{1}{2} \sum_J c_J \cdot z_J^2$$

z_J náboj složky C_J

I_m iontová síla

A a B jsou konstanty mající pro teplotu 25°C hodnoty $A = 0.5085$, $B = 0.3281$, a_j^0 představuje efektivní průměr j -tého iontu a G_j konstantu stanovenou pro každý iont na základě empirických poznatků.

Není-li pro daný iont znám jeho efektivní průměr a_j^0 a empirická konstanta G_j , potom se aktivní koeficient daného iontu počítá podle tzv. Daviesova vztahu (což je ve shodě s hojně užívaným programem PHREEQE):

$$\log \gamma_J = -A z_J^2 \left(\frac{\sqrt{I_m}}{1 + \sqrt{I_m}} - 0.3 I_m \right)$$

Pro další využití v textu zavedeme definice vektorů C , A , K a matice Γ

$$(50) \quad C = (c_1, \dots, c_j, \dots, c_M, c_{M+1}, \dots, c_i, \dots, c_{M+N})$$

$$(51) \quad A = (a_1, \dots, a_j, \dots, a_M, a_{M+1}, \dots, a_i, \dots, a_{M+N})$$

$$(52) \quad K = (1, \dots, 1, k_{M+1}, \dots, k_i, \dots, k_{M+N})$$

$$(53) \quad \Gamma = \begin{pmatrix} \gamma_{11} & \dots & \dots & \dots & \gamma_{1,M+N} \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & \gamma_{IJ} & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ \gamma_{M+N,1} & \dots & \dots & \dots & \gamma_{M+N,M+N} \end{pmatrix}$$

$\gamma_{IJ} = \gamma_I$ pro $I = J$
 $\gamma_{IJ} = 0$ pro $I \neq J$

Vztah (46) provedený pro $I = 1, \dots, M + N$ nám dále poslouží k definici operace vektorové mocniny

$$(54) \quad \text{což dále značí} \quad K = A^H$$

$$k_I = \prod_J a_J^{h_{IJ}}$$

pro $I, J = 1, \dots, M + N$

Označíme-li I jednotkovou matici, je možno ukázat, že platí

$$A^I = A$$

Po zavedení bilanční matice B dle (57) potom vztah (54) můžeme psát ve tvaru

$$(55) \quad A = K \cdot \tilde{A}^B$$

kde \tilde{A} je vektor aktivit hlavních složek

$$\tilde{A} = (a_1, \dots, a_j, \dots, a_M)$$

S využitím matice Γ aktivitních koeficientů platí

$$(56) \quad K = (C \cdot \Gamma)^H$$

Zavedeme-li bilanční matici B s prvky b_{ij} ($I = 1, \dots, M + N; j = 1, \dots, M$)

$$(57) \quad B = \begin{pmatrix} b_{11} & \dots & \dots & \dots & b_{1,M} \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & b_{ij} & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ b_{M+N,1} & \dots & \dots & \dots & b_{M+N,M} \end{pmatrix}$$

$$\begin{aligned} b_{ij} &= 1 && \text{pro } I = j \\ b_{ij} &= 0 && \text{pro } I \neq j; I \leq M \\ b_{ij} &= l_{ij} && \text{pro } I > M \end{aligned}$$

získáme M bilančních rovnic

$$(58) \quad \begin{aligned} \sum_I b_{ij} \cdot \Delta c_I &= 0 \\ \sum_I b_{ij} \cdot c_I &= \sum_I b_{ij}^0 \cdot c_I \end{aligned}$$

které v maticovém vyjádření mají tvar

$$(59) \quad C \cdot B = {}^0C \cdot B$$

	1	2	..	j	..	M
1	1					
2		1				0
.			.			
j				.		
.		0			.	
.					.	
M						1
M+1						
.						
.						
.						
.						
i				l_{ij}		
.						
.						
.						
.						
.						
M+N						

Obr. 9.2: Struktura bilanční matice **B** tvořené prvky b_{ij}

Vyjádříme-li pravou stranu (58) vztahem (60), kde r_j představuje sumární koncentraci složek obsahujících hlavní složku c_j

$$(60) \quad r_j = \sum_I b_{Ij} \cdot c_I$$

a zavedeme-li vektor počátečních sumárních koncentrací **R**

$$(61) \quad \mathbf{R} = (r_1, \dots, r_j, \dots, r_M)$$

můžeme psát

$$(62) \quad \sum_I b_{Ij} \cdot c_I = r_j$$

neboli v maticovém tvaru

$$(63) \quad \mathbf{C} \cdot \mathbf{B} = \mathbf{R}$$

9.11.3 Rozšířené vztahy mezi složkami roztoku

Koncentrace složek roztoku jsou navíc svázány dalšími vztahy. Dále se pokusíme analyzovat jaký dopad tyto rozšířené vztahy mají na tvar bilanční a stechiometrické matice \mathbf{B} a \mathbf{H} .

Prvním vztahem je zákon elektroneutrality roztoku, který můžeme vyjádřit zápisem

$$(64) \quad \sum_J c_J \cdot z_J = 0$$

Dále ukážeme, že tento vztah platí při splnění podmínky

$$(65) \quad \sum_J^0 c_J \cdot z_J = 0$$

a zákona zachování náboje v rovnici vzniku i -té vedlejší složky

$$(66) \quad z_i = \sum_j l_{ij} \cdot z_j$$

Levou stranu vztahu (64) můžeme upravit

$$(67) \quad \sum_J c_J \cdot z_J = \sum_J^0 c_J \cdot z_J + \sum_J \Delta c_J \cdot z_J$$

Poslední člen na pravé straně vztahu (67) upravíme

$$\sum_J \Delta c_J \cdot z_J = \sum_j \Delta c_j \cdot z_j + \sum_i \Delta c_i \cdot z_i$$

což při využití vztahu (44) znamená, že

$$\sum_J \Delta c_J \cdot z_J = - \sum_j \sum_i l_{ij} \cdot \Delta c_i \cdot z_j + \sum_i \Delta c_i \cdot z_i$$

Po dosazení za z_i dle vztahu (66) obdržíme

$$\sum_J \Delta c_J \cdot z_J = - \sum_j \sum_i l_{ij} \cdot \Delta c_i \cdot z_j + \sum_i \sum_j l_{ij} \cdot \Delta c_i \cdot z_j$$

a tudíž

$$\sum_J \Delta c_J \cdot z_J = 0$$

Po dosazení do (67) získáme

$$\sum_J c_J \cdot z_J = \sum_J^0 c_J \cdot z_J$$

Při splnění podmínek (65) a (66) tak platí vztah (64).

S ohledem na definici prvků matice \mathbf{B} a vztahu (66) můžeme psát

$$(68) \quad z_i = \sum_j b_{ij} \cdot z_j$$

Vztah (59) obsahuje M bilančních rovnic. Jestliže jednu z nich nahradíme jejich lineární kombinací, neovlivníme tím výsledek jejich řešení.

$$(69) \quad \sum_j \sum_I b_{lj} \cdot c_I \cdot z_j = \sum_j \sum_I b_{lj} \cdot {}^0 c_I \cdot z_j$$

Po zavedení vztahu (68) tak získáme

$$(70) \quad \sum_I c_I \cdot z_I = \sum_I {}^0 c_I \cdot z_I$$

Což jsme ukázali, že je ekvivalentní vztahům (64) a (65).

Nahradíme-li např. m -tou rovnicí (59) lineární kombinací upravenou do tvaru vztahu (69) vztahem (70), potom můžeme psát

$$\text{pro } I = 1, \dots, M + N \quad b_{lm} = z_I \quad r_m = 0 \quad (71)$$

čili

$$\sum_I b_{lm} \cdot c_I = r_m \quad \Leftrightarrow \quad \sum_I z_I \cdot c_I = 0$$

Správné zvolení hlavních složek C_j z celkového počtu složek C_j je podmínkou uplatnění výše uvedených vztahů při řešení systému. Přesto však v průběhu výpočtu mohou nastat situace, kdy je třeba dodatečně a časově omezeně zavést závislost mezi vybranými hlavními složkami. Hlavní složku, která se stane závislou na ostatních hlavních složkách dle vztahu (72), budeme dále nazývat degenerovanou hlavní složkou.

Pro degenerovanou hlavní složku c_n tedy platí

$$(72) \quad \Delta c_n = \sum_j d_{nj} \cdot \Delta c_j$$

$$d_{nn} = 0$$

$$(73) \quad {}^d k_n = (\gamma_n \cdot c_n) \cdot \prod_j (\gamma_j \cdot c_j)^{-d_{nj}}$$

z čehož po úpravě s využitím vztahu (44) můžeme psát

$$(74) \quad d_{nj} \cdot \Delta c_j = - d_{nj} \cdot \sum_i l_{ij} \cdot \Delta c_i$$

$$\Delta c_n = \sum_j d_{nj} \cdot \Delta c_j = - \sum_j \sum_i d_{nj} \cdot l_{ij} \cdot \Delta c_i$$

Matici \mathbf{D} s prvky d_{nj} ($n = 1, \dots, M, j = 1, \dots, M$) budeme dále nazývat degenerační maticí

$$(75) \quad \mathbf{D} = \begin{pmatrix} d_{11} & \dots & \dots & \dots & d_{1,M} \\ \vdots & \ddots & & & \vdots \\ \vdots & & d_{nj} & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ d_{M,1} & \dots & \dots & \dots & d_{M,M} \end{pmatrix}$$

$d_{jj} = 1$ je-li c_j nedegenerovaná hlavní složka

$d_{jj} = 0$ je-li c_j degenerovaná hlavní složka

$d_{nj} = 0$ pro $n \neq j$ a je-li c_n nedegenerovaná hlavní složka
 $d_{nj} = d_{nj}$ pro $n \neq j$ a je-li c_n degenerovaná hlavní složka dle (72)

Využijeme-li vektorového zápisu, vztah můžeme psát

$$(76) \quad C \cdot B' = {}^0C \cdot B'$$

kde $B' = B \cdot D$

Využijeme-li vztahu (63), potom můžeme psát

$$(77) \quad C \cdot B' = R'$$

kde $R' = R \cdot D$

Je-li stopa matice D označena $S(D)$

$$(78) \quad a \quad S(D) = \sum_{n=1}^M d_{nn}$$

$$M' = S(D)$$

potom M' udává počet bilančních rovnic vyjádřených vztahem (77).
 Definujeme-li stupeň degenerace soustavy SD vztahem

$$(79) \quad SD = M - S(D)$$

potom pro $SD = 0$ získáme soustavu nedegenerovanou, kdy platí

$$(80) \quad D = I$$

a vztah (77) přejde do tvaru (63).

Vztah (73) s využitím definice vektoru rovnovážných degeneračních koeficientů

$$(81) \quad {}^dK = ({}^d k_1, \dots, {}^d k_J, \dots, {}^d k_{M+N})$$

${}^d k_J = 1$ je-li c_J nedegenerovaná hlavní složka
 ${}^d k_J = {}^d k_m$ je-li $c_J = c_m$ degenerovaná hlavní složka
 ${}^d k_J = 1$ pro $J > M$

potom ve vektorovém zápisu můžeme psát

$$(82) \quad A = {}^dK \cdot A^D$$

System rovnic (54), (77) a (82) pak představuje úplnou soustavu rovnic při řešení C v závislosti na 0C .

9.11.4 Matematický zápis oxidačně-redukčních rovnováh

Zapišeme-li rovnici (1) formálně ve tvaru (41) získáme

$$(83) \quad \sum_{j=1}^{M-1} d_{nj} \cdot C_j + d_{nM} \cdot C_M = C_n$$

za předpokladu, že C_M označuje elektron ($C_M = C_e = e^-$), vyjadřuje tento zápis degeneraci hlavní složky C_n a to formou redukce složkou C_j s nenulovým koeficientem d_{nj} a s rovnovážnou degenerační konstantou ${}^d k_n$ dle vztahu (73). Vztah ${}^d k_n$ a příslušného standardního potenciálu se řídí rovnicí (7).

Z rovnice (83) a (74) lze dále odvodit vztah

$$(84) \quad \sum_j \sum_I d_{nj} \cdot b_{lj} \cdot \Delta c_I = 0$$

což pro $n = M$ dává vztah

$$(85) \quad \sum_I \sum_j d_{Mj} \cdot b_{lj} \cdot {}^0 c_I = \sum_I \sum_j d_{Mj} \cdot b_{lj} \cdot c_I$$

který je ekvivalentní (8).

9.11.5 Numerické řešení systému

Cílem řešení je nalézt takový vektor C , který bude odpovídat vztahům (54) a (63) (případně (54), (77) a (82)). ${}^0 C$ představuje nezávislé proměnné a $B, D, K, {}^d K, H, Z$ jsou parametry.

Před zahájením výpočtu je nutno definovat systém hlavních a vedlejších složek C_j a C_i . Stechiometrické koeficienty příslušných reakcí jsou obsaženy v matici H , odpovídající rovnovážné konstanty ve vektoru K a náboje složek ve vektoru Z . Dle vztahu (57) vytvoříme bilanční matici B . Její sloupec odpovídající bilanci složky H^+ nahradíme hodnotami Z .

Počítáme-li se systémem redox reakcí je v příslušné bilanční rovnici hlavní složka C_e a v bilanční matici B je nutno použít

$$(86) \quad b_{e-e} = 0$$

Nyní načteme vstupní hodnoty vektorů ${}^0 C$, pro jeho složky zpravidla platí ${}^0 c_j = 0$ pro $J > M$ a provedeme výpočet složek vektoru R dle vztahu (60).

Pro původní odhad hodnoty iontové síly ${}^0 I$ vyčíslíme dle vztahu (48) prvky matice Γ . Poté provedeme prvotní odhad ${}^1 c_j$ pro nedegenerované hlavní složky. Pomocí vztahu (56) vyčíslíme vedlejší složky c_j . Takto vytvořený vektor ${}^1 C$ dosadíme do vztahu (54) a vyčíslíme vektor reziduí Re .

$$(87) \quad {}^1 Re = {}^1 C \cdot B \cdot D - R \cdot D$$

Další odhady vektoru ${}^p C$ volíme tak, aby ${}^p Re \rightarrow 0$ pro stoupající p . Po splnění kritéria

$$(88) \quad {}^p Re < E$$

kde E je vektor tolerance absolutní chyby jednotlivých sumárních koncentrací, vyčíslíme nový odhad iontové síly

$$(89) \quad {}^p I_m = \frac{1}{2} \sum_j {}^p c_j \cdot z_j^2$$

a celý proces ukončíme při splnění podmínky ${}^{p+1} I_m - {}^p I_m < \varepsilon$, kde ε je hodnota tolerance absolutní chyby iontové síly.

Pro výpočet odhadů vektoru ${}^p Re$ užíváme Newton-Raphsonovy metody, která je založena na výpočtu prvků jakobiánu $J = \{j_{ij}\}$, $i, j = 1, \dots, M$.

$$(90) \quad j_{ij} = \frac{\partial Re_i}{\partial c_j}$$

Výhodou je, že tyto prvky lze analyticky vyčíslit, a tudíž numerická rychlost výpočtu gradientu odhadu nového řešení je minimálně závislá na numerických časových požadavcích na CPU.

9.11.6 Podrobný popis zápisu povrchově-komplexačních modelů

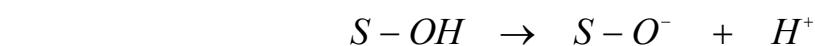
Jelikož se dá ukázat, že prvé dva jsou zjednodušením třetího, zaměřili jsme se na realizaci modelu Grahamova v takové podobě, aby bylo možno přestoupit i k aproximacím zjednodušeným.

V tomto modelu se sorbují převážně buď kationty, nebo anionty, a to v závislosti na náboji povrchu tuhé fáze. Zatímco kladně nabitě povrchy adsorbují převážně anionty, záporně nabitě povrchy upřednostňují kationty. Vnitřní (primární) část trojvrstvy je součástí tuhé fáze a vzniká disociací povrchových skupin minerálů podle následujících rovnic:

protonizace



deprotonizace



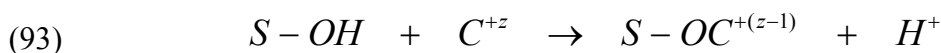
Při malých hodnotách pH prostředí převládá kladný náboj povrchu hydratovaného oxidu, a proto povrch přednostně vyměňuje anionty. Tuhá fáze má charakter měniče aniontů. Naopak při větších hodnotách pH prostředí převažuje záporný náboj povrchu hydratovaného oxidu, a proto povrch přednostně vyměňuje kationty. Tuhá fáze má charakter měniče kationtů. Tyto principy však nelze chápat absolutně. Z důvodů nerovnocennosti funkčních hydroxidových skupin hydratovaných oxidů, mohou ve skutečnosti obě reakce probíhat současně. Za určitých podmínek může být náboj povrchu nulový. V tomto případě se hovoří o tzv. pH nulového bodu náboje pH_{NBN} .

Tab. 9.1: Hodnoty pH nulového bodu náboje

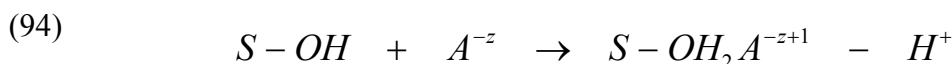
Minerál	pH _{NBN}
Kaolinit	4.6
Al(OH) ₃	5.0
Fe(OH) ₃	8.5
FeOOH	7.8
Vápenec	9.0

Tento bod je dán rovností koncentrací povrchových skupin $S-O^-$ a $S-OH_2^+$ a u hlinitokřemičitanů či hydratovaných oxidů, jejichž povrchový náboj je úměrný koncentraci iontů H^+ v roztoku, závisí na hodnotě pH (viz Tab.). Na základě této závislosti jsou tabelovány rovnovážné povrchové konstanty SO/SOH a SOH/SOH_2 ustavující rovnovážnou disociaci povrchových skupin. Hodnoty rovnovážných povrchových konstant SO/SOH a SOH/SOH_2 , tj. protonizačních konstant, se získávají jakožto výsledek vyhodnocení titračních křivek, následně lze potom počítat hodnoty pH_{NBN} . Mechanismus iontové sorpce na sekundární vrstvě můžeme popsat následujícími rovnicemi, kde C^{+z} je kation s mocenstvím $+z$ a A^{-z} je anion s mocenstvím $-z$, $S-OH$ označuje jednovazebné místo na povrchu minerálu.

povrchová komplexace - kationty



povrchová komplexace – anionty



Povrchový náboj na obou těchto částech trojvrstvy σ_0 a σ_β je dán součtem nábojů jednotlivých složek (SOX představuje množství v molech, F Faradayovu konstantu a S_m měrný povrch)

$$(95) \quad \sigma_0 = \left(SOH_2^+ - SO^- - \sum_c SOC_c^{+(z_c-1)} + \sum_a SOH_2A_a^{-(z_a-1)} \right) \cdot F / S_m$$

$$(96) \quad \sigma_\beta = \left(\sum_c z_c \cdot SOC_c^{+(z_c-1)} - \sum_a z_a \cdot SOH_2A_a^{-(z_a-1)} \right) \cdot F / S_m$$

Přičemž současně platí pro závislost náboje na potenciálu vztahy

povrchový náboj primární vrstvy

$$(97) \quad \sigma_0 = G_0(\varphi_0 - \varphi_\beta)$$

povrchový náboj sekundární vrstvy

$$(98) \quad \sigma_\beta = G_\beta(\varphi_\beta - \varphi_\delta) - G_0(\varphi_0 - \varphi_\beta)$$

Kde G_0 a G_β představují odpovídající kapacitance. V modelovém algoritmu to jsou parametry, které je nutné zadat na vstupu výpočtu. Dalším vstupním parametrem je celková sorpční kapacita S_{SUM} a je nutné ji stanovit na základě hodnocení laboratorních experimentů. φ představuje hodnotu potenciálu na příslušném rozhraní (viz Obr.).

Příslušná bilanční rovnice má tvar

$$(99) \quad S_{SUM} = \left(SOH + SOH_2^+ + SO^- + \sum_c SOC_c^{+(z_c-1)} + \sum_a SOH_2 A_a^{-(z_a-1)} \right)$$

Velikost náboje ve třetí (difusní) vrstvě σ_δ je vyčíslena dle vztahu (107) z Boltzmanovy distribuční funkce popisující rozdělení koncentrace složek roztoku C v závislosti na potenciálu v blízkosti sorbujícího povrchu..

Dále naznačíme odvození vztahu pro výpočet náboje σ_δ . Vyjdeme z Boltzmanova rozdělení

$$(100) \quad \hat{C}_l(\varphi) = C_l \cdot \exp\left(\frac{-z_l \varphi F}{RT}\right)$$

kde označení \hat{C} popisuje koncentraci složky kapalně fáze v závislosti na hodnotě potenciálu φ , bez stříšky je značena koncentrace složky v roztoku určená z termodynamických rovnováh mezi hlavními a vedlejšími složkami v dostatečně vzdálenosti od rozhraní. Hodnota potenciálu φ potom vstupuje do rovnováh tvorby příslušných povrchových komplexů.

rovnováha protonizační reakce

$$(101) \quad K_H = \frac{[S-OH_2^+]}{[S-OH][\hat{H}^+]} = \frac{[S-OH_2^+]}{[S-OH][H^+] \exp(-F\varphi_0/RT)}$$

rovnováha deprotonizační reakce

$$(102) \quad K_{OH} = \frac{[S-O^-][\hat{H}^+]}{[S-OH]} = \frac{[S-O^-][H^+] \exp(-F\varphi_0/RT)}{[S-OH]}$$

rovnováha komplexační reakce (sorpce kationtu)

$$(103) \quad K_C = \frac{[S-OC^{+(z-1)}][\hat{H}^+]}{[S-OH][\hat{C}^{+z}]} = \frac{[S-OC^{+(z-1)}][H^+] \exp(-F\varphi_0/RT)}{[S-OH][C^{+z}] \exp(-zF\varphi_\beta/RT)}$$

rovnováha komplexační reakce (sorpce aniontu)

$$(104) \quad K_A = \frac{[S-OH_2 A^{-(z-1)}]}{[S-OH][\hat{A}^{-z}][\hat{H}^+]} =$$

$$= \frac{[S-OH_2 A^{-(z-1)}]}{[S-OH][A^{-z}][H^+] \exp(-F\varphi_0/RT) \exp(zF\varphi_\beta/RT)}$$

Gradient potenciálu v difusní části trojvrstvy potom můžeme psát

$$(105) \quad d\varphi/dx = \pm \sqrt{(2RT/\varepsilon_s\varepsilon_0) \sum_I C_I [\exp(-z_I F\varphi/RT) - 1]}$$

kde potenciál φ klesá směrem od rozhraní mezi fázemi až k nule. Jelikož platí

$$(106) \quad \left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{x=x_\delta} = \frac{\sigma(x_\delta)}{\varepsilon_s\varepsilon_0}$$

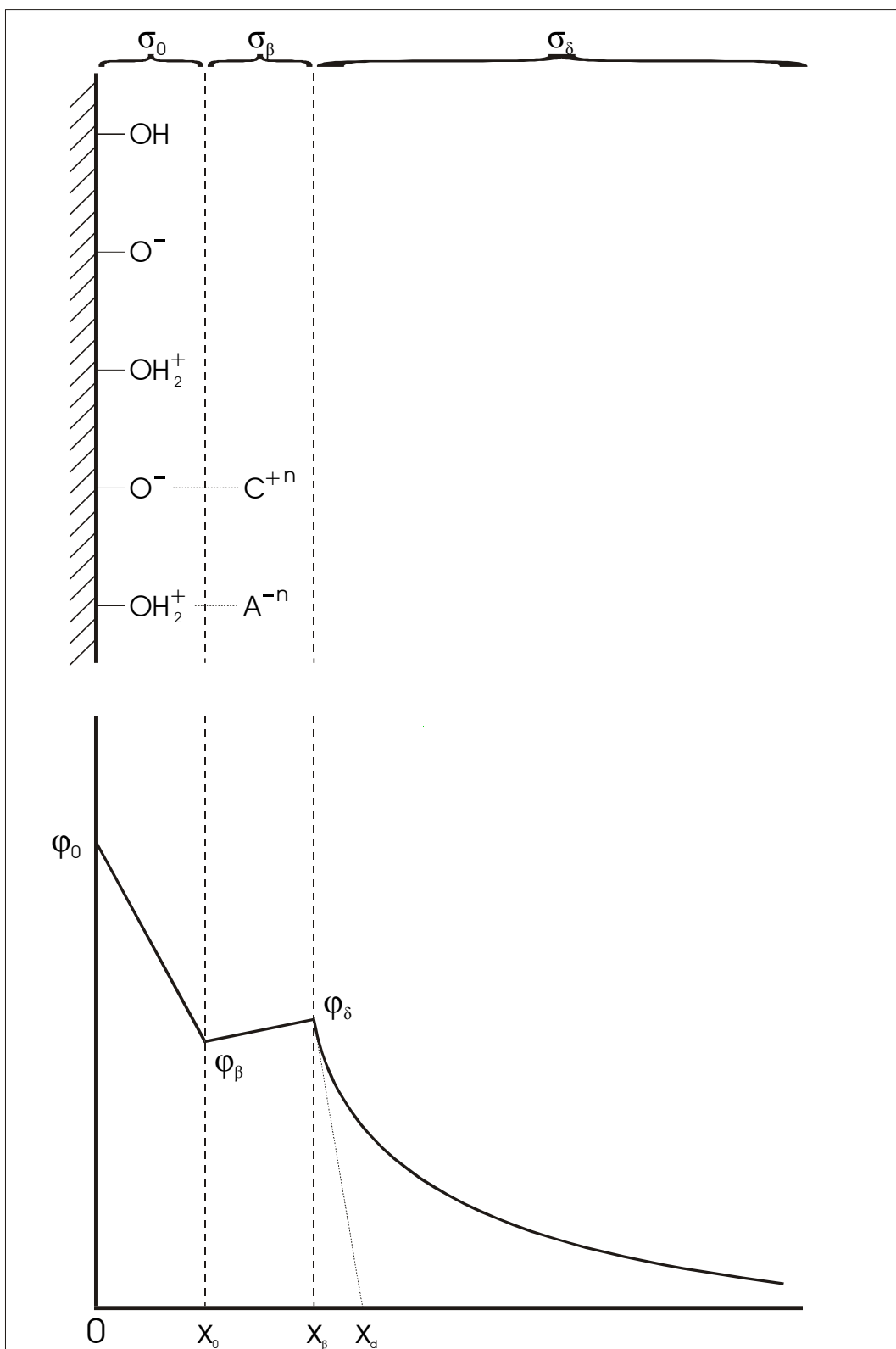
můžeme pro povrchový náboj σ_δ psát

$$(107) \quad \sigma_\delta = \pm \sqrt{(2RT\varepsilon_s\varepsilon_0) \sum_I C_I [\exp(-z_I F\varphi_\delta/RT) - 1]}$$

a odpovídající bilanční rovnici povrchového náboje potom získáme dosazením do vztahu

$$(108) \quad \sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_\delta = 0$$

Schematické rozložení potenciálu a dílčích oblastí povrchového náboje viz Obr..



Obr.9.3: Schematické znázornění rozložení potenciálu a povrchového náboje trojvrstvého povrchově - komplexačního modelu

Jestliže předpokládáme, že sorpční a desorpční procesy v daném časovém intervalu jsou rovnovážné, potom je nutné o tyto rovnice rozšířit systém rovnic výpočtu rovnováh v kapalně fázi a iteračním postupem řešit tuto soustavu jako celek. Systém bilančních rovnic definovaný v kapitole popisu rovnováh v roztoku se tak rozšíří o rovnice

$$(109) \quad S_{SUM} = \left(SOH + SOH_2^+ + SO^- + \sum_c SOC_c^{+(z_c-1)} + \sum_a SOH_2 A_a^{-(z_a-1)} \right)$$

$$(110) \quad G_0(\varphi_0 - \varphi_\beta) = \left(SOH_2^+ - SO^- - \sum_c SOC_c^{+(z_c-1)} + \sum_a SOH_2 A_a^{-(z_a-1)} \right) \cdot F / S_m$$

$$(111) \quad G_\beta(\varphi_\beta - \varphi_\delta) - G_0(\varphi_0 - \varphi_\beta) = \left(\sum_c z_c \cdot SOC_c^{+(z_c-1)} - \sum_a z_a \cdot SOH_2 A_a^{-(z_a-1)} \right) \cdot F / S_m$$

$$(112) \quad [G_\beta(\varphi_\beta - \varphi_\delta)]^2 = 2RT \varepsilon_s \varepsilon_0 \sum_l C_l [\exp(-z_l F \varphi_\delta / RT) - 1]$$

Dále se pokusíme nalézt formální rozšíření matic **B** a **H** tak, aby zahrnuly příslušné rovnice sorpčních rovnovážných procesů.

Rovnice

(102) až (104) můžeme vyjádřit v podobě

$$(113) \quad k_s = \frac{[S - OH_x Y]}{[S - OH] \cdot [Y] \cdot f_\beta^{z_Y} \cdot [H^+]^{l_{SH^+}} \cdot f_0^{l_{SH^+}}}$$

kde k_s je příslušná rovnovážná konstanta vzniku S -té sorpční složky $s_S = S - OH_x Y$, Y zastupuje sorbovanou složku (jak kation tak anion), z_Y je její náboj (tedy nabývá jak kladné tak případně záporné hodnoty), l_{SH^+} je stechiometrický koeficient reakce s protonem (ve výše uvedených případech nabýval hodnot +1 a -1), tomu odpovídá i hodnota pomocné proměnné x a to 0 či 2. Faktor f_β a f_0 pochází z Boltzmanova rozdělení (100)

$$(114) \quad f_0 = \exp\left(\frac{-\varphi_0 F}{RT}\right)$$

Analogicky zavedeme i faktor f_δ . $f_\beta = \exp\left(\frac{-\varphi_\beta F}{RT}\right)$

$$(115) \quad f_\delta = \exp\left(\frac{-\varphi_\delta F}{RT}\right)$$

Označíme-li modifikované bilanční a stechiometrické matice **B** a **H**, modifikovaný vektor složek **C** a modifikovaný vektor sumárních koncentrací **R**, potom vztahy (109) až (112) můžeme psát v podobě

$$(116) \quad \sum_{l=1}^{M+4+N+N_S} b_{l, M+1} \cdot c_l = r_{M+1}$$

$$(117) \quad \sum_{l=1}^{M+4+N+N_S} b_{l, M+2} \cdot c_l = r_{M+2}$$

$$(118) \quad \sum_{l=1}^{M+4+N+N_S} b_{l, M+3} \cdot c_l = r_{M+3}$$

$$(119) \quad \sum_{l=1}^{M+4+N+N_S} b_{l, M+4} \cdot c_l = r_{M+4}$$

kde pro oba modifikované vektory platí

$$(120) \underline{C} = (c_1, \dots, c_j, \dots, c_{M+1}, c_{M+2}, c_{M+3}, c_{M+4}, c_{M+5}, \dots, c_{i+4}, \dots, c_{M+N+4}, s_1, \dots, s_{N_S})$$

$$(121) \underline{R} = (r_1, \dots, r_j, \dots, r_M, S_{SUM}, 0, 0, 0)$$

Do systému byly přidány další 4 hlavní složky

$$\underline{c}_{M+1} = S-OH \quad (122)$$

$$\underline{c}_{M+2} = G_0 \cdot (\ln f_0 - \ln f_\beta) \cdot \frac{R \cdot T}{F^2} \cdot S_m \quad (123)$$

$$\underline{c}_{M+3} = [G_\beta \cdot (\ln f_\beta - \ln f_\delta) - G_0 \cdot (\ln f_0 - \ln f_\beta)] \cdot \frac{R \cdot T}{F^2} \cdot S_m \quad (124)$$

$$\underline{c}_{M+4} = -[G_\beta \cdot (\ln f_\beta - \ln f_\delta)]^2 \cdot \frac{R \cdot T}{F^2} \cdot \frac{1}{2\varepsilon_s \varepsilon_0} \quad (125)$$

a N_S vedlejších složek s_S . Jejich bilanční rovnice představují vztahy (126) až (129)

$$SOH + SOH_2^+ + SO^- + \sum_Y SOH_x Y = S_{SUM}$$

nebo-li

$$(126) \quad \underline{c}_{M+1} + \sum_{S=1}^{N_S} s_S = S_{SUM}$$

$$(127) \quad \underline{c}_{M+2} + \sum_{S=1}^{N_S} l_{SH^+} s_S = 0$$

$$(128) \quad \underline{c}_{M+3} + \sum_{S=1}^{N_S} l_{Sf_\beta} s_S = 0$$

$$(129) \quad \sum_{I=1}^M C_I [f_\delta^{z_I} - 1] + \underline{c}_{M+4} + \sum_{I=M+5}^{M+N+4} C_I [f_\delta^{z_I} - 1] = 0$$

Struktura modifikované matice \underline{B} je na Obr..

Vztah (54) pro jednotkové aktivitační koeficienty můžeme psát

$$k_I = \prod_J c_J^{h_{IJ}}$$

nebo-li podle vztahu (55) pro složky s_S platí

$$(130) \quad s_S = k_S \cdot \prod_{j=1}^{M+4} \underline{c}_j^{l_{Sj}}$$

kde jsme nuceni zavést dvojitě modifikovaný vektor koncentrací \underline{C}

$$(131) \underline{\underline{C}} = (c_1, \dots, c_j, \dots, c_{M+1}, c_{M+2}, c_{M+3}, c_{M+4}, c_{M+5}, \dots, c_{i+4}, \dots, c_{M+N+4}, s_1, \dots, s_{N_S})$$

který na rozdíl od vektoru \underline{C} obsahuje odlišné 3 hlavní složky

$$\underline{\underline{c}}_{M+2} = f_0 \quad (132)$$

$$\underline{\underline{c}}_{M+3} = f_\beta \quad (133)$$

	1	2	..	j	..	M	M+1	M+2	M+3	M+4	
1	1									$f_{\delta}^{z_1} - 1$	
2		1								.	
.			.							.	
J				.				0		$f_{\delta}^{z_j} - 1$	
.					.					.	
.						.				.	
M						1				$f_{\delta}^{z_M} - 1$	
M+1							1			0	
M+2			0					1		0	
M+3									1	0	
<u>M</u> = M+4										1	
<u>M</u> +1	-----						0	0	0		$f_{\delta}^{z_{M+1}} - 1$
.											.
.											.
.											.
.											.
.											.
<u>I</u> = i+4				l_{ij}			.	.	.	$f_{\delta}^{z_i} - 1$	
.							
.							
.							
.							
<u>M</u> +N							0	0	0		$f_{\delta}^{z_{M+N}} - 1$
<u>M</u> +N+1	-----						1	l_{1H^+}	$l_{1f\beta}$		0
.						
<u>M</u> +N+S				l_{sj}			1	l_{SH^+}	$l_{Sf\beta}$	0	
.						
<u>M</u> +N+N _S							1	l_{NsH^+}	$l_{Nsf\beta}$		0

$$\underline{c}_{M+4} = f_{\delta} \quad (134)$$

Obr.9.4: Struktura modifikované bilanční matice **B** s popisem sorpčních procesů

Systém rovnic (54) a (63) tak přejde do podoby

$$(135) \quad \underline{C} \cdot \underline{B} = \underline{R}$$

a

$$(136) \quad \underline{K} = (\underline{C} \cdot \underline{\Gamma})^H$$

kde jsme zavedli modifikovaný vektor rovnovážných konstant \underline{K}

$$(137) \quad \underline{K} = (1, \dots, 1, k_{\underline{M}+1}, \dots, k_{i+1}, \dots, k_{\underline{M}+N}, k_{\underline{M}+N+1}, \dots, k_{\underline{M}+N+S}, \dots, k_{\underline{M}+N+N_S})$$

příčemž

$$(138) \quad k_{\underline{M}+N+S} = k_S$$

struktura matice \underline{H} je na Obr. 9.5 a matice $\underline{\Gamma}$ vznikne dle (53) rozšířením na rozměr $(\underline{M}+N+N_S) \times (\underline{M}+N+N_S)$ a doplněním jedniček na rozšířenou část diagonály.

	1	2	..	J	..	M	M+1	M+2	M+3	M+4	M+1	..	I	..	M+	M+	..	M+	..	M+	
															+N	+N+1		+N+S		+N+N _s	
1	0																				
2	0																				
..																					
J								0													
..																					
M						0															
M+1							0														
M+2		0						0													
M+3									0												
M=M+4										0											
M+1							0	0	0	0	1										
..												0									
H+4							$-I_{ij}$													0	
..													0								
M+N							0	0	0	0					1						
M+N+1							-1	$-I_{1H+}$	$-I_{1f\beta}$	0						1					
..																					0
M+N+S							$-I_{sj}$	-1	$-I_{SH+}$	$-I_{Sf\beta}$	0		0								
..																				0	
M+N+N _s							-1	$-I_{N,H+}$	$-I_{N,f\beta}$	0											1

Obr. 9.5: Struktura modifikované matice stechiometrických koeficientů \underline{H} s popisem sorpčních procesů

9.11.7 Matematický zápis vývoje plynné fáze

Za účelem formulace rovnic chování novotvořených plynných složek (při rozpouštění pevné fáze či při míchání dvou různých roztoků) v systému kontaktu s kapalnou fází o koncentraci složek c_{Q^*} zavedeme dále pojem „bublina“ o velikosti G , což bude značit celkové množství plynné fáze vyjádřené v látkovém množství vztaženém na kg roztoku.

$$(139) \quad G = \sum_Q g_Q$$

g_Q značí analogicky množství Q -té složky plynné fáze vztažené na jednotku fáze kapalně. Definicí parciálního tlaku potom můžeme vyjádřit vztahem

$$(140) \quad p_Q = \frac{g_Q}{G} p$$

splnění vztahu (35) je potom zřejmé.

Samořejmě nás na prvním místě zajímá, zda vůbec dojde (při interakci s pevnou fází, či při ustavování rovnováhy ve fázi kapalně) k tvorbě plynné fáze. Tuto skutečnost lehce vyšetříme tak, že porovnáme hodnotu p (vyčíslenou ze vztahů (39) a (35)) se stávajícím tlakem v roztoku P . Za situace kdy $p \leq P$, je výsledkem jednoduchý stav $G = 0$. V opačném případě je roztok přesycený vůči plynné fázi a je třeba kvantifikovat zastoupení jednotlivých složek „bubliny“. Pro zjednodušení budeme dále předpokládat, že uvedený proces nezmění významně hodnotu P a budeme ji tedy pokládat za konstantní. V opačném případě bychom museli hledat závislost $P = P(G)$. Po dosazení ze vztahu (39) za p_Q do (140) obdržíme

$$(141) \quad g_Q = \frac{G}{P} \cdot H_Q \cdot c_{Q^*}$$

a po dosazení do vztahu (139) za g_Q získáme

$$(142) \quad G = \sum_Q \frac{G}{P} \cdot H_Q \cdot c_{Q^*}$$

nebo-li

$$(143) \quad G \cdot \left(P - \sum_Q H_Q \cdot c_{Q^*} \right) = 0$$

Rovnice (143) je splněna nedejde-li k tvorbě novotvořené plynné fáze ($G=0$) či při takovém souboru složek kapalně fáze c_{Q^*} (ze kterých vznikají plynné složky o tlaku p_Q) kdy $P = \sum p_Q = \sum H_Q \cdot c_{Q^*}$.

Dále se pokusíme nalézt formální rozšíření matic \mathbf{B} a \mathbf{H} tak, aby zahrnuly příslušné rovnice vzniku novotvořené plynné fáze. Rovnici (62) vyjádříme pomocí (139) v podobě

$$(144) \quad -G + \sum_{Q=1}^{N_Q} g_Q = 0$$

Označíme-li modifikované bilanční a stechiometrické matice $\underline{\mathbf{B}}$ a $\underline{\mathbf{H}}$, modifikovaný vektor složek $\underline{\mathbf{C}}$ a modifikovaný vektor sumárních koncentrací $\underline{\mathbf{R}}$, potom vztah (144) můžeme psát v podobě

$$(145) \quad \sum_{L=1}^{M+N+N_Q} \underline{b}_{L, M+1} \cdot \underline{c}_L = \underline{r}_{M+1}$$

kde pro oba modifikované vektory platí

$$(146) \quad \underline{\mathbf{C}} = (c_1, \dots, c_j, \dots, c_{M+1}, c_{M+2}, \dots, c_{i+1}, \dots, c_{M+N+1}, g_1, \dots, g_{N_Q})$$

$$(147) \quad \underline{\mathbf{R}} = (r_1, \dots, r_j, \dots, r_M, 0)$$

do systému byla přidána další hlavní složka $c_{M+1} = G$, její bilanční rovnice je vztah (145), a N_Q vedlejších složek g_Q . Struktura matice $\underline{\mathbf{B}}$ je na Obr. 9.6.

nebo-li podle vztahu (55) pro složky c_{Q^*} platí

$$(148) \quad c_{Q^*} = k_{Q^*} \cdot \prod_j c_j^{l_{Q^*j}}$$

předpoklad jednotkových aktivitních koeficientů složek c_{Q^*} je při tvorbě plynu splněn, neboť platí $z_{Q^*} = 0$ a dle Debye-Hückelova zákona **8** je tudíž $\gamma_{Q^*} = 1$.

Vztah (141) potom můžeme přepsat do podoby

$$(149) \quad g_Q = \frac{H_Q \cdot k_{Q^*}}{P} \cdot \prod_j c_j^{l_{Q^*j}} \cdot G$$

po zavedení modifikovaného vektoru rovnovážných konstant **K**

$$(150) \quad \underline{K} = (1, \dots, 1, k_{M+1}, \dots, k_{i+1}, \dots, k_{M+N}, k_{M+N+1}, \dots, k_{M+N+Q}, \dots, k_{M+N+N_Q})$$

kde

$$(151) \quad k_{M+N+Q} = \frac{H_Q \cdot k_{Q^*}}{P}$$

potom můžeme psát

$$(152) \quad \underline{C} \cdot \underline{B} = \underline{R}$$

a

$$(153) \quad \underline{K} = (\underline{C} \cdot \underline{\Gamma})^H$$

struktura matice **H** je na Obr. 9. 1 a matice **Γ** vznikne dle (53) rozšířením na rozměr $(M+N+N_Q) \times (M+N+N_Q)$ a doplněním jedniček na rozšířenou část diagonály.

Obr. 9. 1: Struktura modifikované matice stechiometrických koeficientů \mathbf{H}

$$\begin{array}{cccccccccccc}
 & 1 & 2 & \dots & j & \dots & M & M+1 & \underline{M+1} & \dots & \dots & \underline{1} & \dots & \dots & \underline{M+N} & \underline{M+N+1} & \dots & \underline{M+N+Q} & \dots & \underline{M+N+N_Q} \\
 \hline
 1 & 0 & \\
 2 & 0 & \\
 \vdots & \\
 j & & & & \cdot & & & & & & & & & & & & & & & & & \\
 \vdots & \\
 M & \\
 \underline{M=M+1} & \\
 \hline
 \underline{M+1} & \\
 \vdots & \\
 \vdots & \\
 i+1 & \\
 \vdots & \\
 \vdots & \\
 \underline{M+N} & \\
 \hline
 \underline{M+N+1} & \\
 \vdots & \\
 \underline{M+N+Q} & \\
 \vdots & \\
 \underline{M+N+N_Q} & \\
 \hline
 \end{array}$$

9.12 Výsledky laboratorních stanovení

9.12.1 Přehledy odebraných vzorků

Tab 9.2.: Přehled odebraných vzorků zeminy v roce 2004

lokality	objekt	screening TK - ACME*	vodný výluh	zemina	silikátová analýzy	screening bakterie**	fyz. vlast. pevné matrice v rámci AR-AQ
Rožná							
Zlaté Hory	ZH-OD 1	19.10.2004				19.10.2004	
	ZH-OD 2	19.10.2004	19.10.2004 ¹⁾	19.10.2004 ¹⁾	19.10.2004	19.10.2004	
Jívka	vrty	17.9.2004				17.9.2004	17.9.2004
Roudný							
Olší							
Licoměřice							

Vysvětlivky:

* zajišťuje GEOMIN

** zajišťuje MU Brno

¹⁾ analýza Fe, Mn, As, Cd, Cu, Pb, Zn

Tab 9.3: Přehled odebraných vzorků vod v roce 2004

	lokality	objekt	karotáž	zonální odběry	screening TK ⁴⁾	režimní odběry *	screening TK ⁴⁾	screening bakterie	
důlní vody	Pucov	vrt PV-1	17.8.2004	22.9.2004 ²⁾		6.10.2004	30.11.2004	22.9.2004	
		jáma J-13	17.8.2004	21.9.2004 ²⁾		6.10.2004	30.11.2004	21.9.2004	
	Oslavany	jáma Jindřich II.	19.8.2004	23.8. - 26.8.2004 ¹⁾		-	-	-	
		jáma Kukla	20.8.2004	19.10.2004 ¹⁾		-	-	-	
		dědičná štola (OSL-DŠ)	-	-		6.10.2004	30.11.2004		
	Kařík	jáma	26.10.2004	nedělá se ³⁾		15.10.2004	30.11.2004	nedělá se ¹⁾	
	Roudný	jáma Aleška	16.11.2004	7-9.12.2004 ⁵⁾		7-9.12.2004	-	-	7-9.12.2004
		jáma Prokop	-	-		-	7.12.2004	7.12.2004	
		jáma Barbora	-	-		-	7.12.2004	7.12.2004	
	Drahonín - Olší	dědičná štola (3-VK)	-	-		6.10.2004	30.11.2004		
	Zlaté Hory	DV III.p. směs	-	-		19.10.2004	2.11.2004		19.10.2004
		DV III.p. jih	-	-		-	2.11.2004		
		DV III.p. západ	-	-		-	2.11.2004		
	Licoměřice	DV (LIC-J-56)	-	-		6.10.2004	30.11.2004		
	Rožná	vstup na DS R1 (1V)	-	-		6.10.2004	30.11.2004		
		vstup na DS Bukov (2V)	-	-		6.10.2004	30.11.2004		
Ledvice	DV výtok	-	-		hydrolog. měření	hydrolog. měření			
	vstup mokřad	-	-		hydrolog. měření	hydrolog. měření			
	výstup mokřad	-	-		hydrolog. měření	hydrolog. měření			
odkaliště	Rožná				technické důvody	technické důvody			
	Zlaté Hory	ZH-P2			19.10.2004			19.10.2004	
	Jívka	HV 4				9.11.2004		9.11.2004	
	Roudný				**	7.12.2004	7.12.2004		
odvaly	Drahonín - Olší	vývěr jižní pata (VYDR)				6.10.2004	30.11.2004		
	Licoměřice					suchý 6.10.2004	30.11.2004		
	Roudný						7.12.2004		

Vysvětlivky:

- * ÚCHR
- ** nevytéká - nutné stavební úpravy
- 1) ÚCHR, As, Cd, Cu, Ni
- 2) ÚCHR, U, Ra
- 3) hloubka přístupné zóny je 31m (92,5m - 123,5m p.t.)
- 4) v lab. ACME - Kanada
- 5) ÚCHR, Sb, As, Be, B, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Se, Al, Ag

9.13 Návrh metodiky odběru a komplexního zpracování vzorků technogenních sedimentů

9.13.1 Technologický postup při hloubení jádrového vrtu

Hloubení jádrových vrtů v odkalištích vyžaduje specifický přístup, který spočívá v následujícím technologickém postupu:

- Hloubení vrtu je nutno provádět za stálého dozoru odborného řešitele úkolu, který zároveň provádí přímo namístě prvotní dokumentaci (vyčlenění vzorkovacích intervalů, makroskopický popis jádra) a určuje další postup hloubení.
- Hloubení je nutno provádět v ochranných pažnicích vhodného průměru. S ohledem na projektovanou hloubku vrtu je nutno použít vícenásobné pažení tak, aby v posledním úseku hloubení bylo možno získat jádro o minimálním průměru 130 mm. Pažení o průměru větším než 350 mm je možno provést max. do hloubky 15 m. maximální dosažitelná hloubka pažení pro pažnice o průměru cca 220 mm je 36 m. V případě, že je nutno pokračovat v hloubení do větších hloubek, je nutno provádět jádrování již v nezapaženém vrtu. Tento úsek hloubení však musí být proveden bez významného přerušování, neboť může dojít k zavalení nezapažené části vrtu.
- Vzhledem k nutnosti neovlivnit chemismus pórových roztoků je nutno hloubení provádět bez jakéhokoliv výplachu. Pro chlazení postačuje pórová voda.
- Jádrování soudrzných sedimentů je možno provádět jednoduchou jádrovkou, která je v horní části provrtána tak aby umožňovala unikání vzduchu před natlačovaným jádrem při hloubení a zároveň upravena pro vytlačování jádra tlakovým vzduchem. Vlastní hloubení je možno provádět s pomalou rotací a minimálním přitlakem. V případě málo soudrzných až polotekutých kalů je nutno použít jednoduchou jádrovku se zpětnou klapkou, která je umístěna těsně za korunkou. Tato klapka musí zajistit uzavření jádrovky při těžení nářadí z vrtu.
- Při hloubení je nutno postupovat střídavě jádrováním a postupným zapažováním vždy tak, aby čelba vrtu byla maximálně o jeden návrť před pažnicemi. Vždy po každém postupu pažení je nutno vyčistit vrt až na úroveň čelby předchozího jádrování – je možno provést např. taliřovým vrtákem. V případě velkého přítoku vody do vrtu je nutno před každým jádrováním provést vyčištění vrtu kalováním.
- Jednotlivé návrty je nutno volit s ohledem na konkrétní technické (soudrznost materiálu, možnost vytlačení jádra z jádrovky) a stratigrafické podmínky, v žádném případě však nemají přesahovat 2 m.
- Vynesené jádro je nutno ukládat do běžných jádrovnic vyložených vhodnou plastovou fólií tak, aby se zabránilo vysýchání jádra.
- Odběr neporušených vzorků je prováděn speciální dvojitou jádrovkou, jejíž vnitřní část tvoří vhodná plastová trubka. Odběr se provádí pouhým zatlačením jádrovky do vyčištěné čelby. Obvyklá hloubka jednoho postupu je 0,3 m. Po vytěžení jádrovky z vrtu je nutno zajistit vyjmutí vnitřní plastové jádrovky tak, aby nedošlo ke ztrátám materiálu a pórové vody. Následně je nutno odebrané neporušené vzorky v ochranných pouzdrech vodotěsně uzavřít.
- Veškeré jádro je nutno chránit před povětrnostními vlivy a v co nejkratší době jej dopravovat k dalšímu zpracování.

- Přerušeni nebo ukončení hloubení a následující vystrojení nebo likvidaci vrtu je možno provést pouze na příkaz odborného řešitele úkolu.

9.13.2 Odběr vzorků polotekutých až tekutých kalů

Materiály tohoto typu se obvykle nacházejí v centrálních částech úložišť, kde je dosud zachována volná vodní hladina. Vzorkování takovýchto kalů není možno provést žádným jiným způsobem, než za použití speciálních vzorkovačů suspenzí, které je možno ponořit pod hladinu a samovolně nechat zanořit do kalu. Existuje řada konstrukčních řešení tohoto typu odběráků. V podmínkách odkališť po přepracování uranových rud byly v firmou WISMUT GmbH, SRN, ověřeny odběráky typu UWITEC I a II, které umožňují odběry do hloubek 2, resp. 8 m nepevných jemných kalů.

Vzorky suspenze (kalu) jsou odebrány do plastových trubek, ve kterých jsou dále přepravovány do laboratoře k dalšímu zpracování. Vzorek víceméně zachovává vertikální sekvenci kalu, odpovídající jeho pozici v odkališti. Z praktických důvodů je však obvykle zpracován v maximálně dvou intervalech (z odběráku UWITEC II).

9.13.3 Postup při zpracování jádra

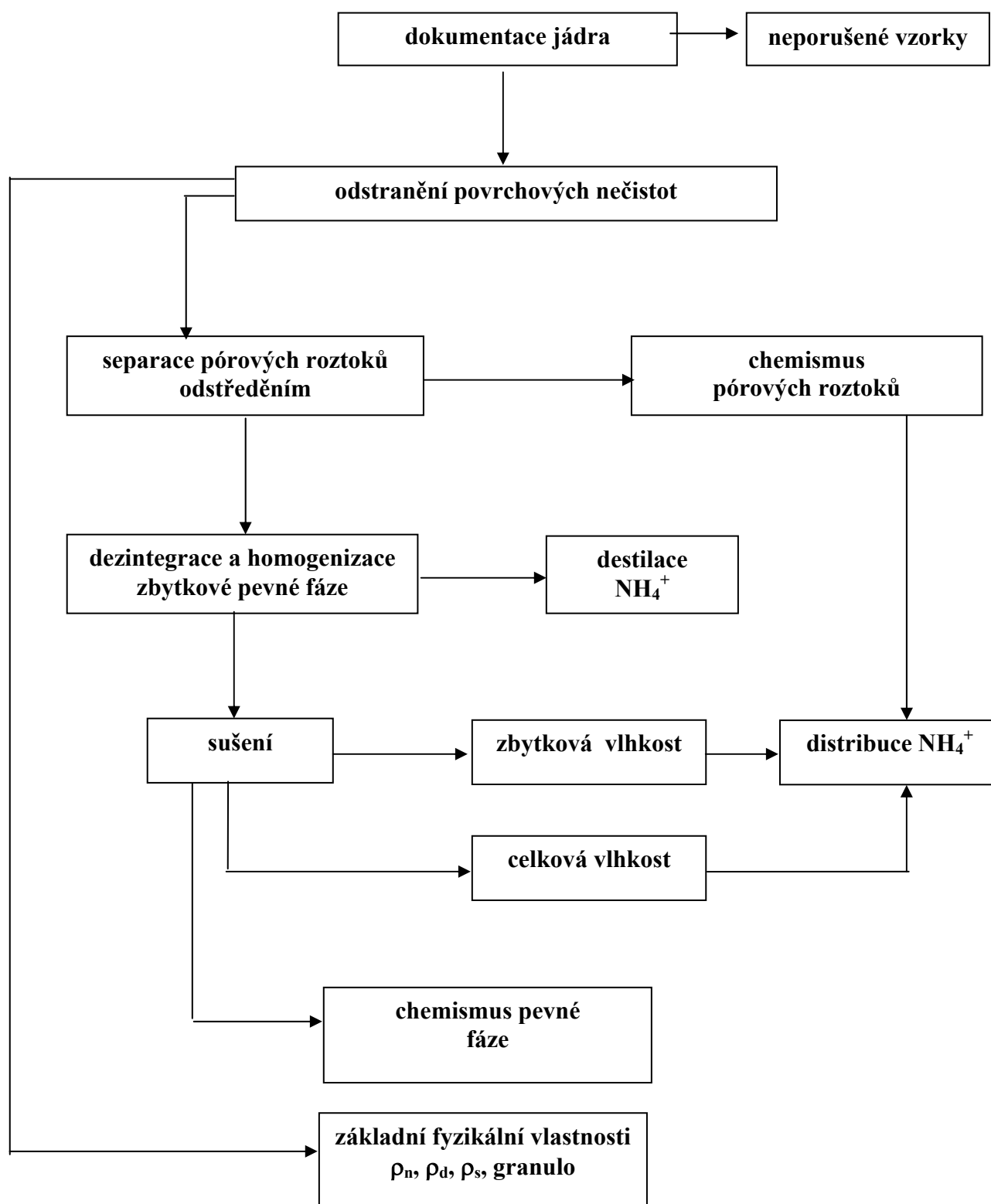
V následujícím schématu je znázorněn postup zpracování jádra ze všech vzorkovacích intervalů s výjimkou tzv. neporušených vzorků. Vzhledem k tomu, že jejich mocnost je obvykle významně menší než mocnost přilehlých vzorkovacích intervalů, jsou vlastnosti chemismu pro daný interval neporušeného vzorku ztotožněny vždy s tím vzorkovacím intervalem, se kterým korespondují jeho základní fyzikální vlastnosti

Jednotlivé kroky zpracování jádra lze rozdělit do dvou základních skupin:

a) odběr materiálu pro separaci pórových roztoků, analýzu jejich chemismu, analýzu chemismu pevné fáze, popř. stanovení sorpčně vázaného amonného iontu v případech, kdy je známo, že roztoky obsahují významné množství NH_4^+ , při současném stanovení fyzikálních veličin vztahujících se k vlhkosti materiálu, tj. celkové vlhkosti, zbytkové vlhkosti po odstředění, saturačního indexu atd.

Separace pórových roztoků je prováděna centrifugací v kyvetách objemu cca 1 litr, které jsou upraveny vložením vnitřního pouzdra s perforovanou přepážkou a filtrační vložkou. Ihned po ukončení centrifugace jsou zaznamenány hmotnosti, popř. objemy pevné i kapalné fáze a v pórovém roztoku jsou stanoveny pH, Eh, vodivost. Po rozdělení vzorku na dvě části je jedna část upravena kyselou fixací pro budoucí stanovení kationtů.

K chemickým analýzám pórových roztoků je třeba obecně konstatovat, že v mnoha případech je výnos pórového roztoku velmi malý (jen několik ml) a je tudíž nutno volit velmi šetrné a dostatečně citlivé analytické postupy, které se spokojí s minimálním objemem vzorku. Spektrum chemických analýz je voleno s ohledem na původ kalů, obvykle jsou sledovány všechny základní anionty a z kationtů vždy takové, které potenciálně mohou ohrožovat životní prostředí.



Pevná fáze po separaci je dále rozdělena na dvě části, z nichž jedna je usušena pro stanovení vlhkosti a druhá hermeticky uzavřena do vzorkovnic pro budoucí stanovení sorpčně vázaného amonného iontu.

Kompletní chemické analýzy pevné fáze nejsou obvykle prováděny pro všechny vzorkovací intervaly. Obvykle jsou vybrány reprezentativní vzorky pro určité stratigrafické polohy, které jsou charakterizovány obdobnými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi. Jedinou výjimku z tohoto pravidla tvoří obvykle analýza sorpčně vázaného amonného iontu, popř. analýzy hlavních kontaminátů (např. U, Zn, Pb, As) podle původu kalů.

b) odběr materiálu pro stanovení měrných objemových hmotností a zdánlivé hustoty pevných částic, ze kterých jsou dále odvozeny hodnoty celkové pórovitosti, čísla pórovitosti, popřípadě samostatný odběr materiálu pro granulometrickou analýzu.

Pro potřeby detailního popisu vertikální distribuce základních fyzikálních vlastností uložených materiálů jsou ze všech vzorkovacích intervalů odebráno vždy několik vzorků pro stanovení objemových hmotností (mokrý, suchý) a zdánlivé hustoty pevných částic. Jednotlivé výsledky jsou pak zprůměrovány pro každý vzorkovací interval. Vedle toho jsou obvykle odebrány vzorky pro stanovení distribuce velikosti částic, které jsou prováděny standardním způsobem tak, aby jednotlivé hraniční velikosti částic reprezentovaly hraniční průměry základních klasifikačních skupin pro sedimenty (šterk, písek, atd.).

9.13.4 Základní charakteristiky zemin/ technogenních sedimentů

Popis fyzikálních vlastností je založen na laboratorním testování vzorků sedimentů nebo na nepřímých polních zkouškách. Charakter a základní složky zemin/ technogenních sedimentů by měly být určeny ještě dříve než budou interpretovány výsledky ostatních testů. Klíčovými fyzikálními parametry zemin/technogenních sedimentů jsou:

- Zdánlivá hustota pevných částic/ objemové hmotnosti (suchá, mokrá)
- Distribuce velikosti částic – granulometrický rozbor
- Vlhkost/obsah vody
- Meze konzistence

Kromě základních fyzikálních charakteristik uvedených výše je nutno provést doplňkové testy na reprezentativních vzorkách zejména u tzv. jemných kalů:

- nasákavost
- ztráta žíháním (stanovení organické hmoty)
- obsah kalcitu
- obsah sádrovce
- permeabilita (koeficient filtrace)

Výsledky těchto stanovení umožňují provést standardní klasifikaci technogenních sedimentů obdobně jako u běžných zemin:

- - klasifikace podle zrnitosti
- - typ zeminy hodnocený na základě charakteristik b), c), d), f), g)

Doplňkové laboratorní testy e) ... h) poskytují nezbytné informace o vlivu mineralogického složení na fyzikální vlastnosti zemin/ technogenních sedimentů zkoušky propustnosti prováděné na neporušených vzorkách zemin/ technogenních sedimentů poskytují užiteč-

né informace pouze pro některé specializované geotechnické účely. Laboratorní a polní zkoušky hydraulické vodivosti se obvykle liší zejména z důvodu horizontální vrstvenatosti a anisotropie propustnosti v soudržných sedimentů.

Měření a odvozené charakteristiky zemín/ technogenních sedimentů nezbytné pro jejich charakterizaci:

a) Váha/Hmotnost

- vlhká (přírozně) jednotková váha γ nebo γ_n [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$] / vlhká specifická hmotnost ρ nebo ρ_n [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] udávají hodnoty pro vzorky s původním obsahem vlhkosti
- suchá jednotková váha γ_d [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$] / suchá specifická hmotnost (hustota) ρ_d [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] je stanovena po vysušení vzorku při stanovení jeho vlhkosti. Jedná se o veličiny charakterizující zeminy/ technogenní sedimenty zbavené volné vody (ve fyzikálně-chemickém smyslu), tj. vody, která není vázána v pevné fázi.- např. o vodu krystalickou (v sádrovci, hydratovaných oxidech kovů) nebo mezivrstevní (zejména v jílových minerálech). Sušení vzorků při stanovení vlhkosti probíhá obvykle při teplotách vyšších než 100°C , avšak v případech technogenních sedimentů, zejména po chemické úpravě rud, může tento postup vést k zavádějícím hodnotám. Na základě znalosti chemismu zkoumaných materiálů, popřípadě z údajů o použité technologii zpracování materiálu před jeho uložením, je třeba zvolit odpovídající režim sušení vzorků. Pro technologické postupy, při kterých byla v nějakém stadiu zpracování (obvykle konečná neutralizace) použito vápenné mléko, je sušící teplota obvykle volena v intervalu 40 až 60°C . Vždy je však třeba důsledně uvádět u výsledků konkrétní teplotu, při které byla vlhkost stanovena.
- nasycená měrná váha γ_r [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$] / nasycená měrná hmotnost ρ_r [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] reprezentují celkovou váhu/ hmotnost plně nasycené zeminy/ technogenního sedimentu na vzduchu
- ponořená měrná váha γ' [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-3}$] / ponořená měrná hmotnost ρ' [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] charakterizují váhu/ hmotnost materiálu pod vodou
- měrná hmotnost (zdánlivá hustota pevných částic) ρ_s [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] je hustota vlastních pevných částic (bez započtení objemu pórů).

Pro číselné vyjádření všech typů měrných hmotností (hustot) je v praxi obvykle dáována přednost v používání jednotek soustavy cgs před použitím jednotek SI.

Váhy/hmotnosti jsou základními geotechnickými parametry pro charakterizaci zemín/ technogenních sedimentů.

Z výše uvedených základních veličin charakterizujících různé druhy vah/hmotností je možno vyčíslit odvozené geotechnické parametry

- saturační index S_r [zlomky 1, resp. %]
- pórovitost n [zlomky 1, resp. %]
- číslo pórovitosti („void ratio“) e [bezrozměrné číslo]: $e=(\rho_s / \rho_d)-1$ při $S_r = 1$

Všechna výše uvedená data slouží jako vstupní údaje pro modelové výpočty konsolidace a geotechnické stability.

b) Granulometrická analýza

Distribuce velikosti částic je základním parametrem při charakterizaci různých vlastností zemín, resp. technogenních sedimentů. Granulometrické složení ovlivňuje zejména smy-

kovou pevnost, stlačitelnost, permeabilitu, kompaktabilitu a mrazuvzdornost. Granulometrická klasifikace obvykle respektuje běžně užívané kategorie (štěrk, písek, prach, jílové frakce). Analýza je prováděna obvykle standardními síťovými rozbory, přičemž frakce pod 0,063 mm je dále podrobena sedimentační analýze nebo jiným instrumentálním analýzám, např. rozptylu laserového paprsku, rtg-difúzní analýzy apod. Protože různé laboratorní metody granulometrické analýzy jsou založeny na odlišných fyzikálních principech, mohou se vyskytnout některé nekonzistentní výsledky. Při interpretaci dat je proto třeba vždy zohlednit tuto skutečnost.

c) Vlhkost

Vlhkost (přirozený, nativní obsah vody) je definována podílem $w = m_w/m_d$ [zlomky 1 resp. váhovými%], kde: m_w = hmotnost pórové vody a m_d = hmotnost suché pevné fáze. Na množství vlhkosti je závislá konzistence soudržných materiálů. Jedná se o velmi významný parametr pro geotechnickou charakterizaci zejména technogenních sedimentů. Vedle toho je vlhkost nezbytným údajem pro stanovení tzv. „Atterberg“ limitů. Obsah vody je řídicím faktorem vlastnosti typu stlačitelnosti, smykové pevnosti, kompaktability soudržných zemin/ technogenních sedimentů.

d) Pevnostní limity (Atterberg)

- Limit tekutosti w_L [zlomky: 1 nebo váhová%] je definována jako hraniční vlhkost, při které dochází ke změně kašovité konzistence na tekutou
- Limit plasticity w_P [zlomky: 1 nebo váhová%] je hraniční vlhkost, při které dochází k přechodu mezi tuhou a polopevnou konzistencí materiálu.
- Limit tuhosti w_S [zlomky: 1 nebo váhová%] je hraniční vlhkost, při které polopevnou a pevnou konzistencí. Tato limitní vlhkost určuje bod počátku redukce objemu při vysychání materiálu.

Pomocí výše uvedených vlhkostních limitů je možno vyjádřit následující geotechnické parametry:

- index plasticity $I_P = w_L - w_P$ [zlomky: 1 nebo váhová%]
- index konsistence $I_C = (w_L - w) / I_P$ [zlomky: 1 nebo váhová%]
- index ztekucení $I_L = (w - w_P) / I_P = 1 - I_C$ [zlomky: 1 nebo váhová%]
- index aktivity $I_A = I_P / (m_C/m_d)$ [zlomky: 1 nebo váhová%]

kde: m_C = hmotnost jílové frakce ($< 2\mu\text{m } \varnothing$)
 m_d = hmotnost suché pevné fáze

V důsledku mletí a přepracování materiálů lze u technogenních sedimentů často pozorovat významné rozdíly mezi laboratorně stanovenými hodnotami konzistence a konzistencí materiálů pozorovanou v polních podmínkách.

e) Nasákavost (Enslin-Neff-Test)

Nasákavost pevné fáze w_E [zlomky: 1 nebo váhová%] je maximální obsah vody (maximální vlhkost), která může být pohlcena sušinou zeminy/ technogenního sedimentu. Je to schopnost pevné matrice vázat vodu a udržet ji proti gravitační síle (její vlastní váze). Velikost nasákavosti je závislá na specifickém povrchu jemných podílů a aktivitě jílových minerálů.

f) Ztráta žíháním

Ztráta žíháním $V_{ztr.} = (m_d - m_{ztr.}) / m_d$ [zlomky: 1 nebo váhová%] je vyjádřena jako podíl úbytku hmotnosti žíháním při teplotě 550°C a počáteční hmotnosti vzorku. Veličina udává obsah organické hmoty ve vzorku zeminy/ technogenního sedimentu. Veškerá organická hmota je odstraněna ve formě CO₂ při 550°C. Minerály obsahující anorganický uhlík, např. kalcit, dolomit, popř. vápenec obsažený v pevné fázi, nejsou ovlivněny při teplotách nižších než $\approx 550 - 575$ °C.

Obsah organického materiálu výrazně ovlivňuje vlastnosti zemin/ technogenních sedimentů. Již nízký obsah organiky zvyšuje vodní kapacitu zeminy/ technogenního sedimentu (schopnost zadržovat vodu), číslo pórovitosti a v důsledku toho stlačitelnost. Naopak se vzrůstajícím obsahem organiky klesá smyková pevnost.

g) Obsah vápence

Obsah vápence $V_{Ca} = m_{Ca} / m_d$ [zlomky: 1 nebo váhová%] je udáván jako podíl hmotnosti vápence obsaženého ve vzorku a hmotnosti vysušeného vzorku.

Pro rozhodnutí, zda provádět kvantitativní analýzu je možno využít orientační kapkový test s kyselinou chlorovodíkovou (25 %). Přítomnost vápence ve vzorku je indikována šuměním uvolňovaného CO₂.

h) Obsah sádrovce

Obsah sádrovce významně ovlivňuje vlastnosti technogenních sedimentů. Obvykle se vyskytuje u jemných úpravárenských kalů, které vznikly při zpracování rud kyselými technologiemi a před uložením byly neutralizovány vápenným mlékem.

S přihlédnutím ke znalostem o původu technogenních sedimentů je nutno provést případný mineralogický rozbor.

h) Hydraulická vodivost

Hydraulická vodivost k_f [$m \cdot s^{-1}$] je definována Darcyho zákonem: $Q = K * I * A$,

kde Q: objemový tok [$m^3 \cdot s^{-1}$];

I: hydraulický gradient;

A: plocha [m^2]

Laboratorní stanovení obvykle poskytuje pouze hodnotu vertikální hydraulické vodivosti neporušeného vzorku, i když v případě dostatečně velkého průměru jádra z průzkumného vrtu je možno získat i vorek pro stanovení horizontální vodivosti.

Při interpretaci laboratorních dat je třeba vzhledem k významné vertikální anizotropii (v důsledku vrstevnatosti) zejména u technogenních sedimentů mít vždy na paměti omezenou platnost takto získaných hodnot. Při posuzování celkových hydraulických poměrů je nutno vždy provést polní stanovení, např. čerpací zkouškou.

9.13.5 Základní geomechanické parametry zemin/technogenních sedimentů

a) Smyková pevnost

Parametry smykové pevnosti jsou základními údaji pro vyhodnocení stability. Je nutno rozlišovat mezi parametry odvodněné a neodvodněné zkoušky $\phi_u=0$ -analýza neodvodněné smykové zkoušky je založena na předpokladu, že $c_{ui}=\tau_{ui}$. Při polní i laboratorní neodvodněné zkoušce jsou zjišťovány následující veličiny:

Polní in-situ vrtulkový test a laboratorní vrtulkový test na odebraném vzorku:

- (neodvodněná) celková smyková pevnost τ_{ui} [$kN \cdot m^{-2} = kPa$] (polní/ laboratorní)

- zbytková - residuální (neodvodněná) smyková pevnost τ_{ur} [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-2} = \text{kPa}$]
- sensitivita S_t [zlomky 1]: $S_t = (\tau_u / \tau_{ur})$, tj. podíl celkové a residuální smykové pevnosti

Veličiny zjišťované při odvodněném testu jsou:

- třecí úhel φ' [$^\circ$]
- soudržnost c' [$\text{kN}\cdot\text{m}^{-2}$]

b) Proces konsolidace

Odvodňování technogenních sedimentů po určitém zatížení vyvolaném při rekultivaci odkališť je obvykle řízeno horizontálním prouděním. Časově závislý proces konsolidace/sesedání materiálů je posuzován buďto konvečními metodami nebo v poslední době stále více uplatňovaným nelineárním modelováním tohoto procesu. Základní parametry a jejich funkční závislosti jsou uvedeny níže.

Pro soudržné zeminy/ technogenní sedimenty:

- vztah efektivní napětí – číslo pórovitosti ($\sigma' - e$)
- časově závislé rychlosti sedání při zvoleném dodatečném zatížení včetně ocenění koeficientu konsolidace c_v
- vztah hydraulická vodivost – číslo pórovitosti za daných okrajových podmínek při laboratorním testování

Prakticky jsou výše uvedené parametry, resp. jejich funkční závislosti, zjišťovány laboratorním edometrickým testem na neporušeném vzorku zeminy/ technogenního sedimentu. Praktické zkušenosti při sanaci odkališť však ukazují, že je velmi obtížné získat takové vzorky zejména u velmi jemných kalů o nízké soudržnosti. Z toho důvodu byl proto ve WISMUT GmbH (SRN) vyvinut velkoobjemový edometr, který umožňuje provést test konsolidace na vzorku s vysokým číslem pórovitosti (prakticky na hranici suspenze) a s velmi malými kroky při zatěžování studovaného materiálu (1 kPa). Takové experimentální uspořádání umožňuje vyhodnocení potřebných nelineárních funkčních závislostí mezi výše uvedenými parametry.

9.13.6 Závěr

Výše uvedený postup zpracování jádrového materiálu, jeho chemických, fyzikálních a geotechnických analýz umožňuje komplexní posouzení studované lokality.