

# Výsledky dlouhodobého monitoringu pronikání vod infiltrovaných přes těleso fluidních popelovin.

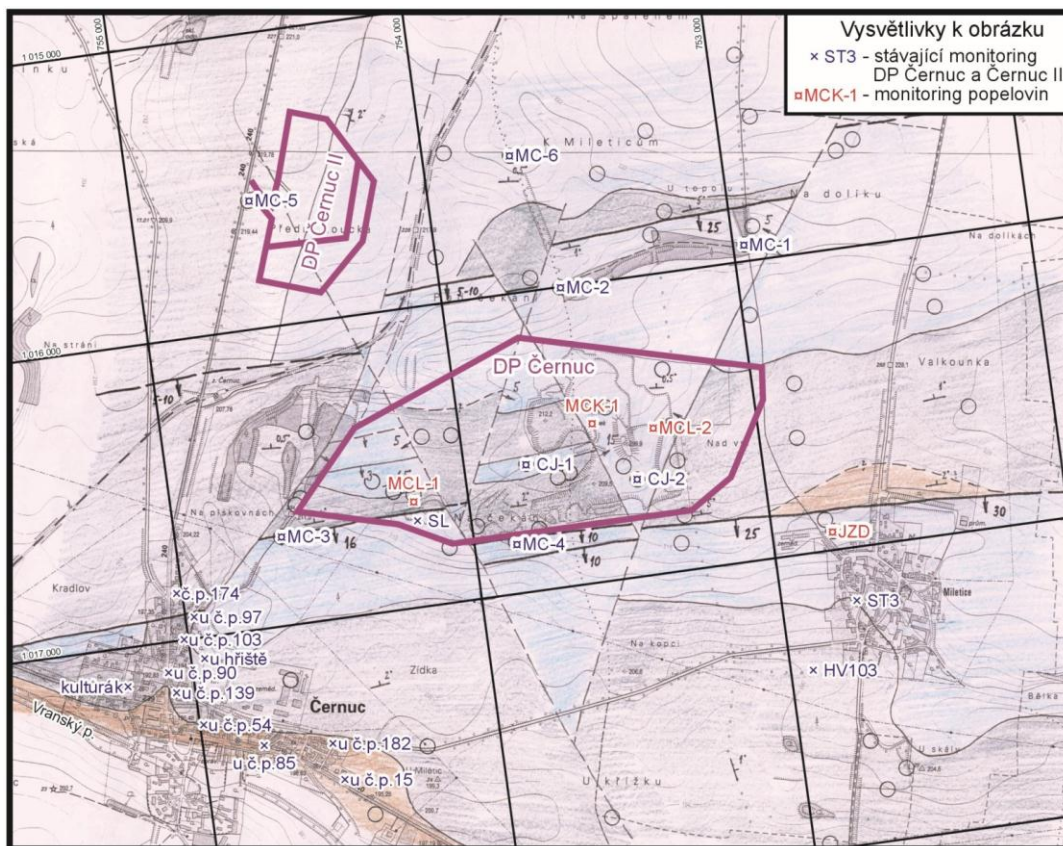
Mgr. Petr Nakládal, [petr.nakladal@iex.cz](mailto:petr.nakladal@iex.cz)

## Souhrn

Od roku 2011 až do současnosti probíhá podrobný monitoring infiltrátu z deponie fluidních popelovin původem z teplárny Kladno ukládaných do pískovny Černuc. Ukládání popelovin předcházelo podrobný hydrogeologický průzkum včetně stanovení jejich minerálních fází a experiment s vyluhováním prvků. V průběhu ukládání popelovin na lokalitě realizovala VŠCHT modelovou simulaci migrace vybraných prvků. V prezentaci je porovnáváno předpokládané a reálné chování popelovin na jejich úložišti.

## Úvod

Ve své praxi se často setkávám s podrobným popisem chemických vlastností popelovin řešených podle té či oné metodiky. Méně často je prezentován jejich mineralogický rozbor ať už metodou RTG difrakce nebo přímým optickým sledováním tvaru a velikosti minerálních fází. Je to hlavně způsobeno legislativními požadavky s těžištěm v chemických analýzách. Vlastní analýzy popelovin jsou realizovány hlavně na jejich vstupu na úložiště. Co se potom s nimi děje, není pro provozovatele úložišť až tak zajímavé. Na pískovně Černuc (obr. 1) jsem měl možnost pozorovat dlouhodobé chování navážky fluidních popelovin. Vše začalo kolem roku 2001.



Obr. 1: Monitorovací systém DP Černuc a Černuc II, podklad - geologická mapa odkrytá, zpracoval J. Adamovič.

## Monitoring popelovin v pískovně Černuc v časové posloupnosti.

Požadavek na monitoring výluhů z popelovin navážených do dobývacího prostoru Černuc byl ze strany majitele pískovny vysloven už počátkem roku 2001. Vzhledem v té době k absenci metodiky zkoumání výluhů z popelovin jsem ve spolupráci s katedrou geochemie a mineralogie na PŘF UK podrobil odebraný vzorek materiálu podrobné geochemické a mineralogické analýze. Nejprve byl vzorek otestován na koncentrace prvků metodami ICP MS a plamennou atomovou absorpční spektrometrií (FAAS). Vlastní výluhy byly realizovány ve slabém roztoku kyselin ( $H_2CO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ , v poměru cca 75%, 20% a 5%, koncentrace cca 1 g/l) a ve slabém roztoku solí ( $NaHCO_3$ ,  $NaHSO_4$ ,  $NaNO_3$ , v poměru cca 75%, 20% a 5%, koncentrace cca 1 g/l) simulující možné podmínky pod zemí. Směs popelovin a roztoku (1g popelovin na 80 až 90 gramů roztoku) byla v tlakové teflonové nádobě vystavena teplotě 125 °C po dobu 48 hodin. Výsledky vyluhovacích zkoušek jsou prezentovány v následující tab. I. V tabulce je uveden jen výběr z 38 analyzovaných prvků, u kterých se projevila jejich mobilizace vlivem vyluhovacího pokusu (plus beryllium, kadmium a thalium, které v těchto letech byly „moderní“ prvky).

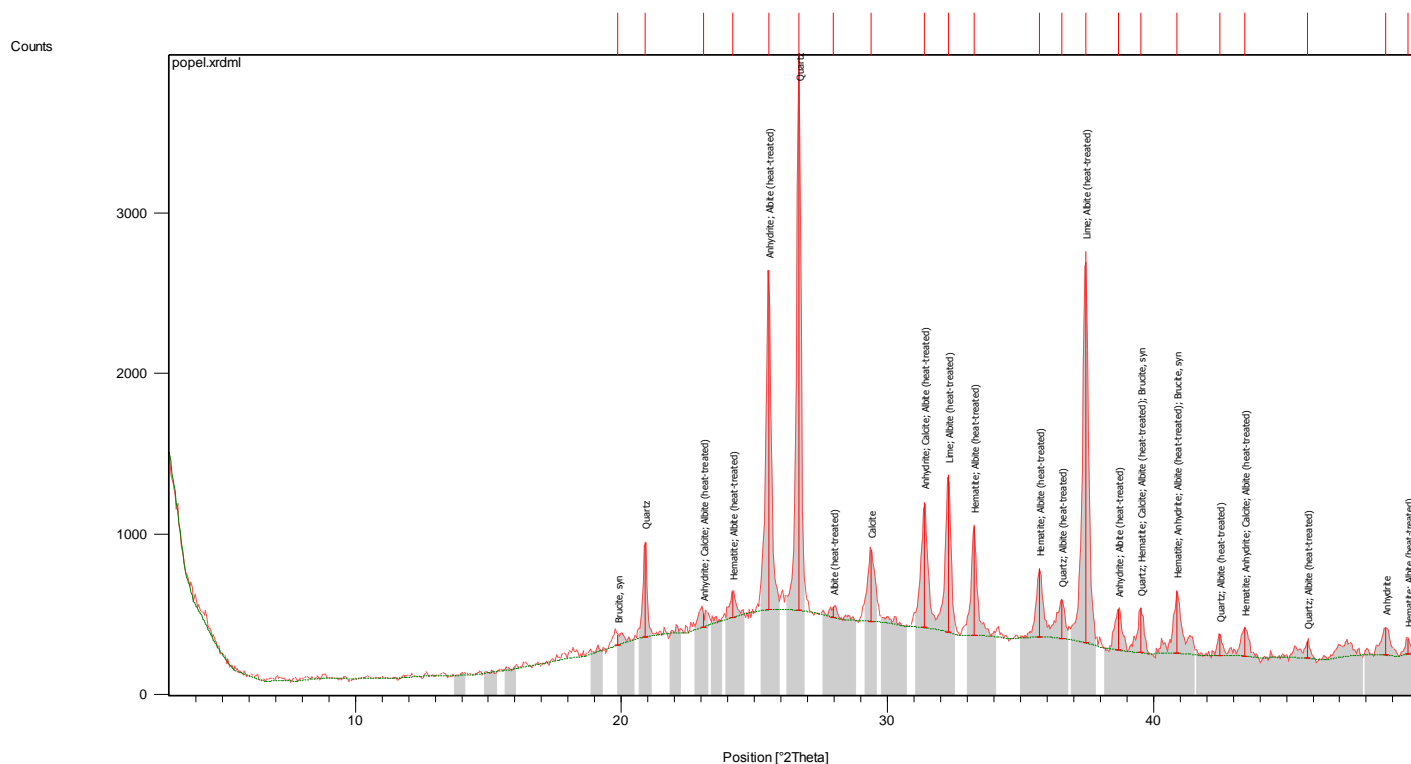
Ukazatel	Obsah ukazatele v popílku	Obsah ukazatele ve výluhu ve slabém roztoku směsi kyselin		Obsah ukazatele ve výluhu v roztoku směsi solí	
	[mg/kg]	[mg/kg popílku]	[%]	[mg/kg popílku]	[%]
<i>Li</i>	77	27	35,1	37	48,1
<i>Be</i>	11	0	0,0	0	0,0
<i>Al</i>	114 419	23	0,0	85	0,1
<i>V</i>	190	29	15,3	17	8,9
<i>Cr</i>	110	0	0,0	2,5	2,3
<i>Zn</i>	182	2	1,1	2,7	1,5
<i>As</i>	161	1,9	1,2	1	0,6
<i>Sr</i>	215	70	32,6	28	13,0
<i>Cd</i>	0,49	0	0,0	0	0,0
<i>Sb</i>	11	2,3	20,9	2,5	22,7
<i>Ba</i>	546	3,6	0,7	2,3	0,4
<i>Th</i>	22	0	0,0	0	0,0
<i>U</i>	10	0,35	3,5	0	0,0

**Tab. I: Výsledky vyluhovacích zkoušek popílku**

Z tabulky I. je na první pohled zřejmé, že i přes vysoké obsahy barya, zinku a zvláště arzenu nedošlo k jejich významnému uvolnění ze směsného vzorku popílků do připravených roztoků. Oprávněně lze tedy předpokládat pevnou vazbu těchto prvků v minerální struktuře popílků tvořené alumosilikáty a amorfní fází. Dle výsledků našeho pokusu bylo předpokládáno, že bude docházet k vyplavování zejména lithia, stroncia, antimonu, chromu a vanadu. Získané poznatky jsme použili pro optimalizaci monitoringu podzemních vod v oblasti DP Černuc.

V roce 2002 byl zahájen pravidelný monitoring jakosti podzemních vod v okolí DP Černuc. Rozsah monitorovaných prvků podmíněný předchozími zkušenostmi s vyluhovacími testy je sledován do současné doby (v rozsahu Sb, As, Cr, V, Li, Sr + další ukazatele). Pro lepší představu o mineralogické homogenitě

navážek popelovin byly v průběhu monitoringu průběžně odebírány vzorky k mineralogickým a RTG analýzám. Ať už byla minerální fáze popelovin jemnozrnná nebo hrubozrnná (podle spalování v jednotlivých typech kotlů) vždy se jednalo o nepřepálené (křemen, kalcit, magnetit, hematit, albit, muskovit/illit) a přepálené (mulit) minerály s obsahem zbytků po odsíření (CaO, brucit, anhydrit, sádrovec, etringit) a vyšším podílem amorfní fáze (viz obr. 2 a foto 1 a 2). Pro odborníky, v popelovinách byly nalezeny i pro popel bizarní minerály jako například hedenbergit, hydrophilit, zinnwaldit nebo grossit. Na fotografiích je také možné pozorovat povrchovou tepelnou metamorfózu minerálních zrn včetně tvaru zrn těžkých rudních minerálů jako zdroje toxických kovů.

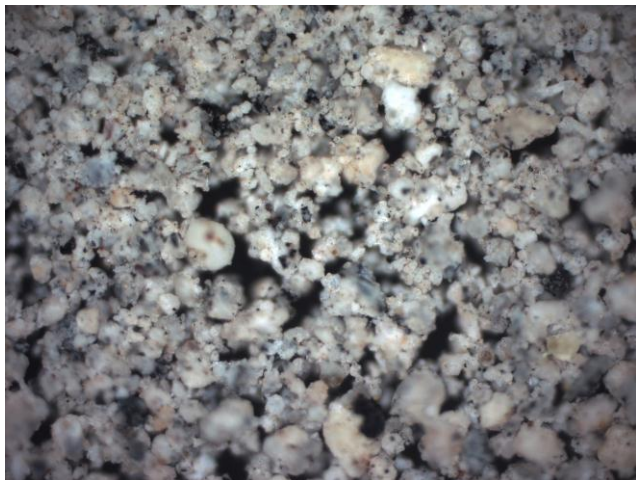


**Pattern List:**

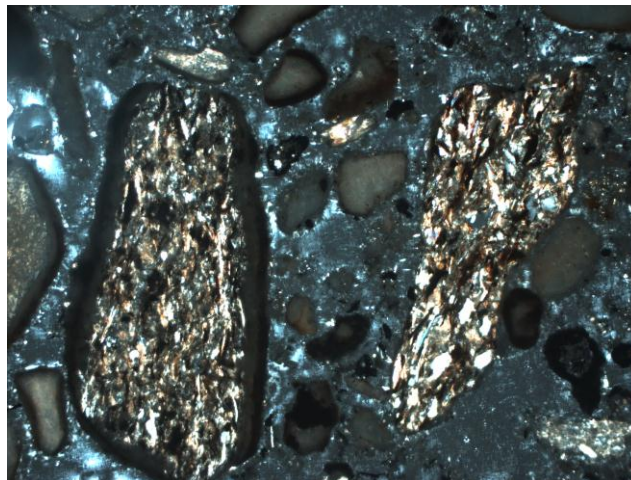
Ref. Code	Compound Name	Score	Total Lines	Scale Factor	SemiQuant [%]
01-085-0795	Quartz	66	7	1.005	31
01-079-0007	Hematite	53	7	0.188	5
01-072-0503	Anhydrite	49	16	0.519	27
01-075-0264	Lime	55	2	0.728	15
01-086-2339	Calcite	28	9	0.140	4
01-089-6429	Albite (heat-treated)	13	79	0.103	15
01-082-2454	Brucite, syn	27	4	0.072	3

40 až 50 % amorfní látky

**Obr. 2: RTG difrakční analýza jednoho vzorku popela z roku 2010.**



**Foto 1: Archivní popel z pískovny Černuc z roku 1998, 50 × zvětšeno.**



**Foto 2: Nábrus archivního popela z roku 1998, zkřížené nikoly, 500 × zvětšeno, na povrchu zrna patrna amorfní fáze, tmavá zrna – těžké minerály (magnetit, hematit apod.).**

V letech 2004 až 2005 bylo nutné vzhledem k nové legislativě (vyhl. 294/2005 Sb.) upravit limity pro některé prvky vyskytující se v popelovinách. V okolí pískovny byly proto odebrány vzorky zemin a hornin (pískovce a prachovce) k chemickým analýzám. U jednoho vzorku dosahovaly koncentrace arzenu až 11 200 mg/kg a vanadu 215 mg/kg. Pro stanovení vlivu podzemní vody na přítoku do DP Černuc na živé organismy byl dne 30.05.2005 odebrán vzorek vody z využívané studny SL. Vzorek byl dodán do laboratoře Zdravotního ústavu se sídlem v Kolíně – Hygienické laboratoři v Kladně. Výsledné hodnoty jsou zřejmé z tab. II.

Testovací organismus	Výsledky testů ekotoxicity v ml.l <sup>-1</sup>
<i>Poecilia reticulata</i> - 96h LC50	436
<i>Daphnia magna</i> - 48h EC50	320
<i>Scenedesmus subspicatus</i> - I 72 C <sub>B</sub> 50	415,9
<i>Sinapis alba</i> - 72h IC50	472

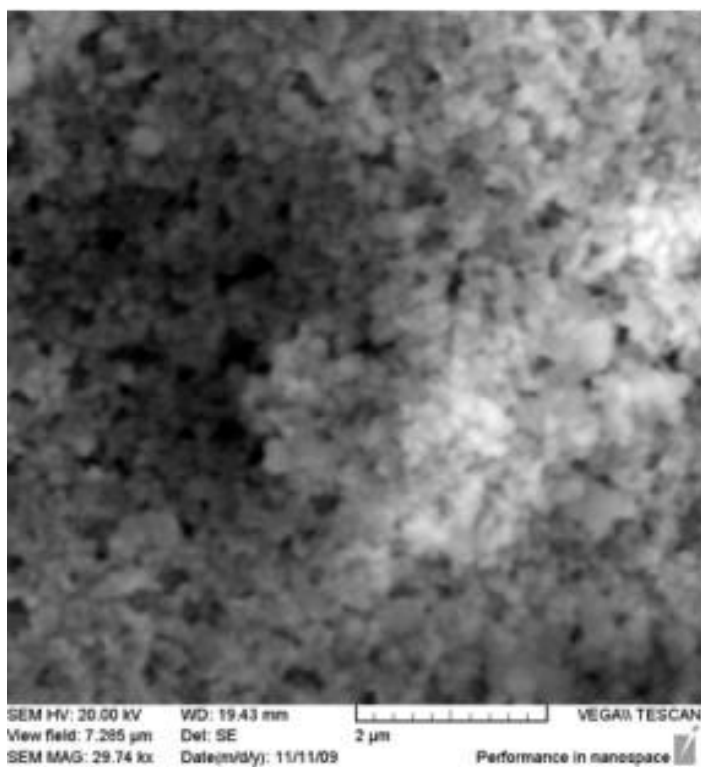
**Tab. II: Výsledky biologických testů**

Z výsledků stanovení ekotoxicity vyplývá, že podzemní voda proudící pod pískovnou Černuc je toxická pro všechny testované druhy organismů. Není tomu tak zásluhou lidské činnosti, ale jedná se o vlastnost horninového prostředí, jímž podzemní voda protéká a které vyluhuje. Stanovení byla zohledněna v požadavcích na výsledky ekotoxikologických testů ve schváleném provozním řádu pískovny Černuc. Test byl opakován v dalších letech na vrtech do stejného kolektoru a to vždy s podobným výsledkem.

### Podrobnější průzkumy v okolí pískovny Černuc a monitoring výluhů z popelovin.

V roce 2010 byl novelizací vyhlášky 294/2005 Sb. podmíněn rozsáhlejší doprůzkum geochemických jevů v okolí úložiště popelovin v pískovně Černuc. Závěrečná zpráva vytištěná v srpnu 2010 obsahovala podrobnou fylogenetickou analýzu bakteriálních společenstev v podzemních vodách v okolí pískovny. Chemické analýzy vod a znalost místního geologického podloží ve spojení s poznatky o biodiverzitě a metabolismu bakterií na lokalitě pomohly určit biogeochemické procesy probíhající v podzemí, jaké složky horninového prostředí jsou bakteriemi rozpouštěny a jaké složky podzemní vody tomu dopomáhají. Lze důvodně předpokládat, že většina dějů probíhajících v podzemních vodách je významným způsobem biologicky katalyzována a bakterie tudíž slouží jako rozhraní mezi složením horninového prostředí a vodou.

V průběhu prací se zjistila příčina vysokých koncentrací arzenu v horninách pod pískovnou, indikovaných i v rámci analýz podzemních vod v průběhu monitoringu. Zvýšené koncentrace toxických a stopových prvků se do podzemních vod dostává vyluhováním minerálů z horninového prostředí (pyritu a spodnoturonské slínovce). Vyšší obsahy arzenu, stroncia, uranu a železa v podzemní vodě mají proto původ v mineralogickém složení hydrogeologického kolektoru (minerály arzenu byly v minulosti v horninách cenomanského stáří těženy jako jed na krysy). Při odběru vody z vrtu situovaného na odtoku z pískovny Černuc (vrt MC-1) byla čerpaná žlutě zkalená voda páchnoucí po sulfanu. Kal byl jemný a homogenní, místy se železitými krystaly. Podle fotografie z elektronového mikroskopu (viz následující foto 3) má vzorek amorfního žlutého kalu strukturu drobných kulovitých částic, jejichž velikost se pohybuje kolem 0,2 mikrometrů. Protože vzorek kalu z vrtu překvapivě vykazoval žlutou autofluorescenci v modrém nebo UV světle a červenou autofluorescenci v zeleném světle, byl proto prozkoumán metodou *SEM-EDS* (mikrosonda) pro zjištění konkrétnější informace o jeho struktuře a složení. Tato metoda spojuje skenovací elektronovou mikroskopii, která poskytuje detailní pohled na povrch horniny a analýzu prvkového složení zkoumané látky pomocí elektronové disperze rentgenového záření.



**Foto 3: Fotografie sedimentu pořízená elektronovým mikroskopem.**

Následující tabulka (tab. III) shromažďuje výsledky zastoupení jednotlivých prvků ve vzorku, které jsou také formálně vyjádřeny jako oxidy (Compound %). Analýza udává jak molární zastoupení jednotlivých prvků (Atomic %), tak i jejich hmotnostní zastoupení (Element %).

Prvek	Apparent conc.	Element %	Atomic %	Compound %	
Na	0,30	0,43	0,39	Na <sub>2</sub> O	0,57
Al	20,94	32,17	25,09	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	60,78
Si	5,46	7,95	5,95	SiO <sub>2</sub>	17,00
P	0,27	0,52	0,35	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,18
S	2,64	4,45	2,92	SO <sub>3</sub>	11,12
Cl	0,12	0,16	0,10	–	0,00
K	0,03	0,03	0,02	K <sub>2</sub> O	0,04
Ca	0,88	1,16	0,61	CaO	1,62
V	0,20	0,28	0,11	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,49
Fe	3,39	4,63	1,74	FeO	5,95
As	0,42	0,70	0,20	As <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1,08
O	–	47,53	62,52	–	–

**Tab. III: Obsahy prvků v sedimentu podle metody SEM–EDS**

Z výsledků je patrné, že amorfní kal je tvořen především oxidy hliníku, které jsou doprovázeny sloučeninami sodíku, méně i vápníku a draslíku. Tyto kovové prvky jsou povětšinou kladně nabitě, slouží jako platforma pro záporně nabitě sloučeniny křemíku, síry a fosforu, které často vytvářejí komplexy s kovy, jako je např. železo. Metoda EDS neumožňuje stanovení obsahu hlavních biogenních prvků (H, C, O, N). Proto byla za účelem posouzení přítomnosti organické složky v materiálu provedena elementární analýza. Kal byl zakoncentrován centrifugací, vysušen v exsikátoru a analyzován v laboratořích chemické sekce Přírodovědecké fakulty UK v Praze. Podle výsledků kal obsahuje 19,9 % C, 3,6 % H, 2,68 % N a 5,1 % P. Tyto hodnoty silně podporují představu, že podstatnou jeho složku tvoří organické sloučeniny. Obsah uhlíku by teoreticky mohl odpovídat příměsi karbonátů, avšak pH 5,9 vody ve vrtu je již mimo oblast speciace většiny karbonátových minerálů. V silně redukčních anaerobních podmínkách ve zvodnělé hornině bakterie biochemicky redukují Fe<sup>3+</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, AsO<sub>4</sub><sup>3-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Redukce těchto látek je spřažená s oxidací uhlíkatých sloučenin z povrchu a především v místních horninách stáří cenoman poměrně hojných uhlonosných vrstev. Průzkumem jsme tak našli bakterie metabolizující arzen a to o dva roky dříve, než obdobný nález publikovali američtí vědci.

Souběžně s rozsáhlým doprůzkumem v okolí pískovny Černuc realizovali pracovníci VŠCHT průzkum chemických vlastností zde ukládaných fluidních popelovin. Na základě podrobných analýz a matematického modelování dospěli k závěru, že po cca dvou letech začnou popeloviny uvolňovat do průsakových vod zvýšené množství hliníku. Na tomto podkladě navrhnul oponent našeho doprůzkumu instalovat do popelovin tzv. lyzimetry určené k odběru průsakových vod (nemám rád oponenty, ale tohle byl velmi dobrý nápad). Jedná se o hydraulicky nepropustnou nádobu o známém půdorysu umístěnou pod terén do pozorovaného prostředí (foto 4 a 5). Nádoba bývá doplněna zařízením na sledování hladiny a případně odběru vzorků infiltrovaných vod. Základní konstrukce dvou lyzimetrů MCL–1 a MCL–2 byla obdobná. Jako hydraulicky nepropustnou akumulární nádobu byl použit maltovník o objemu cca 80 l vyplněný jemnozrnným křemenným pískem (dovoz ze Sklopísek Střeleč). Chemicky inertní písek je geotextilií oddělen od

uložených popelovin. K monitorování hladin a odběru vzorků vod slouží šikmo do nádoby zaústěna PE roura o vnitřním průměru 50 mm opatřená v oblasti terénu převlečným ocelovým zhlavím. Nádoby s pískem byly ponechány od 06.05.2011 do 01.11.2011 na volném prostranství v DP Černuc mimo působení potenciálních polétavých částic původem ze složiště popílků. Vzorky vody z nádob odebrané dne 01.11.2011 byly použity pro stanovení přirozeného pozadí sledovaných prvků. To se projevily navýšením hodnot železa a niklu. Tyto prvky se s velkou pravděpodobností dostali do písku vlivem otěru tvrdokovových částí těžebních mechanismů.

Hloubení monitorovacího objektu *MCL-1* bylo zahájeno dne 03.11.2011 v poledních hodinách. Kolovým rypadlem JCB vyhloubená jáma o šířce 1 m a délce 4 m zastihla do hloubky 5 m šikmo zvrstvené navážky zemin a tvrdého fluidního popílku deponovaného do pískovny cca v roce 2000. Vzorky popílku k RTG analýzám byly odebrány z hloubek 1 a 5 m. Výsledky analýz jsou uvedeny v následující tabulce IV.

amorfní fáze	cca 40 %	amorfní fáze	cca 40 %
	+		+
MCL1-1 m	obsah [%]	MCL1-5 m	obsah [%]
Křemen	54	Křemen	20
Ettringit	17	Ettringit	43
Gehlenit	9	Gehlenit	23
Albit	20	Sádrovec	14

**Tab. IV: RTG difrakční analýza popelovin deponovaných v roce cca 2000**

Z výsledku RTG analýz je patrné, že už v roce 2000 docházelo k výkyvům mineralogického složení popelovin ukládaných v DP Černuc. Výkyvy v jakosti popelovin jsou způsobeny nutností dodržovat technologické podmínky výroby energie a jakosti plyných zplodin spalování. Po stránce mineralogické obsahovali vzorky mimo podílu amorfní fáze hlavně křemen, albit a přepálené jílové minerály (alumosilikáty) s příměsí vápence na alumosilikáty gehlenit a ettringit. Produkty odsíření se zde projevují jako minerály ettringit a sádrovec. Po instalaci akumulací nádoby s pískem pod tvrdou lavici popelovin a šikmo uloženého PE potrubí byla jáma zasypána. Na PE potrubí bylo v úrovni terénu nasazeno dva metry dlouhé ocelové převlečné zhlaví fixované proti posunutí 0,5 m mocnou vrstvou cementu.

Na rozdíl od objektu *MCL-1* byl objekt *MCL-2* budován na svahu aktivního složiště fluidních popílků. Práce na monitorovacím objektu *MCL-2* byly zahájeny dne 03.11.2011 ve večerních hodinách. Akumulační nádoba s pískem byla uložena při hraně svahu na 3 m vysoký násep a do výše horního okraje zasypána popílkem. Sběrná oblast nádoby je upravena pískem zasypanou hydraulicky nepropustnou fólií na 1 m<sup>2</sup>. Šikmo uložené a proti vniknutí nečistot zaslepené potrubí bylo vedeno po svahu složiště až cca 1 m nad jeho aktuální hranu (foto 4 a 5). Celou instalaci postupně od listopadu 2011 do června 2012 zasypávali fluidním popílkem pracovníci pískovny kolovými nakladači do výše 10 m. V době před technickou rekultivací složiště bylo PE potrubí dne 21.06.2012 nastaveno do úrovně budoucího terénu, obsypáno zeminou a opatřeno dva metry dlouhým ocelovým převlečným zhlavím fixovaným proti posunutí 0,5 m mocnou vrstvou cementu.

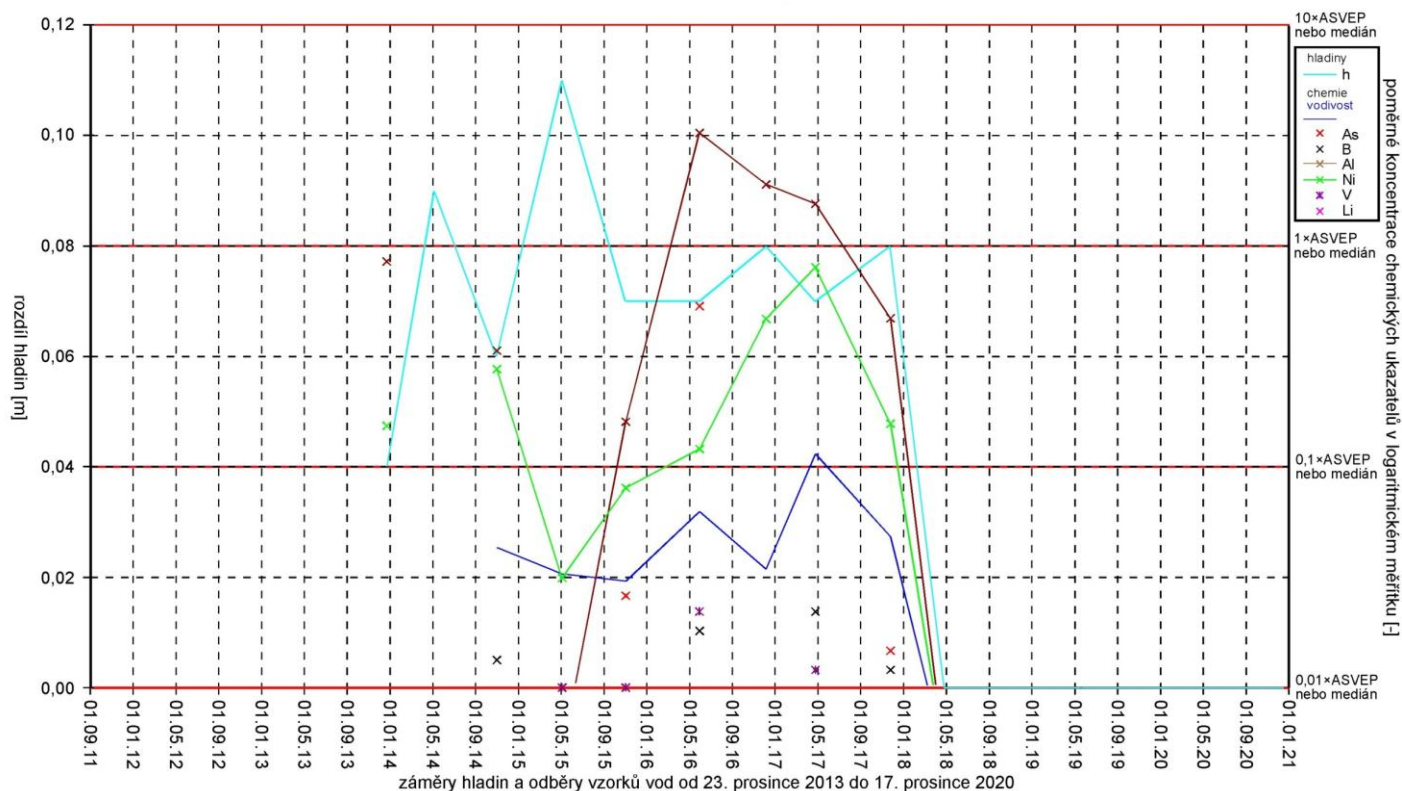


**Foto 4: Sběrná oblast lyzimetru, pohled shora**



**Foto 5: Sběrná oblast lyzimetru, pohled z boku**

Lyzimetr s názvem *MCL-1* vybudovaný v blízkosti svahu deponie byl za celé sledované období až na čtyři výjimky suchý. V dubnu 2013 byl v lyzimetru *MCL-2* zastižen infiltrát přes těleso navážky. Při následující sérii měření a odběrů v prosinci 2013 jsem z něho odebral i první vzorek infiltrátu. V říjnu 2014 byl monitoring pro větší průkaznost doplněn o měření vodivosti odebíraných vzorků. V odebraných vzorkách jsou spolu s vodivostí analyzovány obsahy arzenu, bóru, hliníku, lithia, niklu a vanadu. Výsledky pravidelného monitoringu úrovní hladin a jakosti podzemních vod jsou pro lepší názornost zpracovány graficky (obr. 3).



**Obr. 3: Výsledky monitoringu na lyzimetru MCL-2.**



V grafu jsou dobře patrné jak změny hladin, tak i poměr sledovaných ukazatelů jakosti vztažených k upravenému limitu podle metodiky ASVEP a zobrazených v logaritmickém měřítku. Na režimu hladin vod v lyzimetru *MCL-2* bylo do posledního měření roku 2017 patrné jeho dostatečné doplňování infiltrací atmosférických srážek umožňující odběr vzorků pro chemické analýzy. V letech 2018 až 2020 se voda v lyzimetru za celý rok nedoplnila (na obr. 3 rozdíl hladin před a po odběru vzorku). Absenci doplňování infiltrátu předcházelo modelem předpokládané navýšení migrace hliníku a nepředpokládané zvýšení migrace niklu (otázka je, jestli z popelovin nebo z pozadí tj. z otěru tvrdokovových částí těžebního stroje písku). Příčinou absence infiltrátu v lyzimetru je podle mého názoru změna minerálních fází popelovin, doprovázená snížením jejich koeficientu filtrace. Zvýšená migrace hliníku po dvou letech od uložení popelovin byla předpovězena odbornými pracovníky *VŠCHT* pomocí matematicko-chemického modelu vyhotoveného v rámci vědecké činnosti v DP Černuc. Významná změna mechanických vlastností déle deponovaných popelovin byla pozorována v jak v průběhu hloubení lyzimetru *MCL-1* tak i v rámci jiných činností v pískovně Černuc.

## **Závěr**

V průběhu výzkumu popelovin deponovaných v pískovně Černuc realizovaného už od roku 2001 byla dokumentována pomalá změna jejich minerálních fází indikovaná jako navýšení koncentrací hliníku a niklu v infiltrátu přes těleso navážky a významné snížení jeho hydraulické vodivosti. Zvýšená migrace hliníku předpovězená odbornými pracovníky *VŠCHT* pomocí matematicko-chemického modelu proběhla ve shodě s modelem. Podstatou zvýšené migrace je s velkou pravděpodobností fázová přeměna deponovaných popelovin ze sypké hmoty na tvrdé vrstvy dokumentované při hloubení lyzimetru *MCL-1* (ale i jinde v deponii popelovin). Drobné objemové změny popelovin jsou dokumentovány i v rámci pravidelných geodetických záměrů povrchu deponie. V současné době je povrch nad lyzimetrem *MCL-2* rekultivován navážkou hydraulicky málo propustných spraší znemožňující průnik dalšího infiltrátu. Nicméně v sousedství je pozorován přírodní lyzimetr *MCK-1* o ploše v řádech desetitisíců metrů čtverečních podmíněný nepropustnými horninami spodnoturonského stáří pod tělesem aktuálních navážek. Doufejme, že podklady z tohoto lyzimetru budou k dispozici do doby, než se navěky odstaví uhelné elektrárny a teplárny.