

TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Ústav nových technologií a aplikované informatiky



Autor: Mgr. Jan Holeček

Školitel: prof. RNDr. Tomáš Pačes, DrSc.

Název práce:

Geochemický výzkum vzniku a chování novotvořených částic v roztocích vyluhovacích
polí uranového ložiska Stráž pod Ralskem

Doktorský studijní program: P3901 – Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

Disertační práce k získání akademického titulu „doktor“, ve zkratce „Ph.D.“

Liberec, červen 2015

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím disertační práce a konzultanty.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum: 30.6.2015

Podpis:

Poděkování

Poděkování za pomoc při přípravě této disertační práce patří zejména dvěma lidem, bez jejichž úsilí a motivace by tato práce pravděpodobně nikdy nebyla zdárně dokončena. Prof. RNDr. Tomáši Pačesovi, DrSc. za příkladné vedení během doktorského studia a jeho nesčetné cenné rady a mé manželce RNDr. Pavle Holečkové, Ph.D. za její neuvěřitelnou trpělivost a pomoc při korekturách a grafické editaci disertační práce.

Dále musím poděkovat všem, kteří mi pomáhali během experimentálních prací. RNDr. Františku Eichlerovi, Ph.D. za konzultace, pomoc a vedení při mikroskopickém studiu sraženin a jejich analýze, paní doc. Ing. Barboře Doušové, CSc. za pomoc při studiu stability novotvořených sraženin, RNDr. Františku Laufkovi, Ph.D. za mineralogické analýzy. Kolegům Vladimírovi Bláhovi a Ing. Oldřichovi Myškovi děkuji za pomoc a technickou podporu při odběru vod a rozpuštěných plynů z ložiska Stráž pod Ralskem, dále mnoha lidem z DIAMO, státní podnik, odštěpný závod Těžba a úprava uranu, Stráž pod Ralskem za jejich vstřícnost, umožnění odběru ložiskových vod a poskytnutí dat, jmenovitě Ing. Jiřímu Charvátovi a Mgr. Vladimírovi Ekertovi. Nesmím zapomenout ani na celou řadu laborantek Centrálních laboratoří ČGS, které jsem zásoboval množstvím nestandardních a obtížně analyzovatelných směsí vod z ložiska Stráž pod Ralskem.

Tato disertační práce byla finančně podpořena Centrem pokročilých sanačních technologií a procesů, 1M0554 Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR.

Abstrakt

Sanace zbytkových technologických roztoků uranového ložiska Stráž pod Ralskem patří k největším řešeným ekologickým zátěžím současnosti v České republice. Neutralizace je jednou z plánovaných sanačních metod s *in situ* působností, která bude využita v pozdější fázi sanace ložiska.

Disertační práce se zabývá geochemickými aspekty novotvořených pevných fází vznikajících při neutralizačních reakcích kyselých technologických roztoků s alkalickým činidlem. Práce přináší nové poznatky z oblastí chemie a mineralogie novotvořených fází, kinetiky neutralizačních reakcí a jejich látkových bilancí. Řešeny jsou otázky stability novotvořených sraženin v kyselém prostředí zbytkových technologických roztoků. Byly dokumentovány tři různé mechanismy vzniku novotvořených sraženin, z nichž nejvýznamnější jsou srážecí reakce. Vznik sraženin během neutralizačních reakcí je rychlý, téměř okamžitý, gravitační separace novotvořených sraženin se objevuje již v prvních minutách až prvních hodinách, avšak chemické změny v roztoku probíhají mnohem delší dobu v řádu měsíců.

Mineralogicky jsou vzniklé sraženiny tvořeny většinou sádrovcem nebo jarositem, avšak za specifických podmínek mohou vzniknout i jiné fáze jako kalcit, dolomit, alunogen, epsomit, gipsit, etryngit a další minerály ze skupiny síranů a oxihydroxidů. Minerální složení jednotlivých sraženin se mění v řádu měsíců až let. Část původně mikrokrystalických sraženin přešla po 8 letech stárnutí v matečném roztoku do amorfního stavu. Stabilita jejich mikrokrystalické struktury je podmíněna chemickým složením matečného roztoku.

Množství vznikajících novotvořených sraženin je závislé na vhodném poměru reagentů v neutralizované směsi, naopak pH vodné směsi a množství rozpuštěných látek nejsou hlavními řídicími faktory. Obecně je podíl vysrážených látek navázaných do pevné fáze nízký, v maximu okolo 12 hm. % (po 1 roce). Z celkového množství přítomných rozpuštěných látek zůstává převážná většina mineralizace i po neutralizaci v rozpuštěné formě. Vzniklé novotvořené sraženiny jsou minimálně po dobu 4 dní stabilní i po přidavku dvojnásobného přebytku kyselého zbytkového technologického roztoku do neutralizované směsi a nerozpouští se.

Kromě neutralizačních reakcí zbytkových technologických roztoků byly studovány i rozpuštěné plyny v těchto vodách, což je oblast, která byla doposud opomíjená. Největší

podíl v obsahu rozpuštěných plynů ve vodách zaujímá inertní dusík (max. 96 obj. %), avšak byly objeveny významné podíly reaktivního kyslíku (max. 17 obj. %) a oxidu uhličitého (max. 9 obj. %). Zajímavé je zjištění vysoké koncentrace vodíku téměř 7 obj. % v silně kyselých zbytkových technologických roztocích.

Klíčová slova

Stráž pod Ralskem, neutralizace kyselých zbytkových technologických roztoků, novotvořené sraženiny, mineralogie sraženin, plyny ve vodách, sedimentární ložisko uranu, sanace okyselených akviferů

Abstract

The remediation of the acid residual technological solutions in the uranium deposit Stráž pod Ralskem is one of the major environmental burden currently solved in the Czech Republic. The *in situ* neutralization of the acidified groundwater is planned as a remediation technique which will be used in a later stage of the deposit remediation.

This PhD thesis deals with the geochemical aspects of the newly formed solid phases occurring during neutralization of acid residual technological solutions with an alkaline solution from a neutralisation decontamination plant. The thesis brings new insights into the fields of chemistry and mineralogy of newly formed phases, the kinetics of neutralization reactions and their mass balances. It was investigated the stability of the newly formed phases in the acid groundwater environment. Three different mechanisms of formation of the new phases were documented. The most important appeared to be the neutralisation precipitation reaction. Formation of precipitates is rapid during the neutralization reaction. It is almost instantaneous, a gravitational separation of the newly formed solid phases occurs within the first minutes up to several hours after mixing; however chemical changes take place in the solution for a period of several months.

From the mineralogical point of view, the newly formed precipitates are mostly gypsum and jarosite. Other minerals precipitate under specific conditions. They are calcite, dolomite, alunogen, epsomite, gibbsite, etryngite and other minerals from the groups of sulphates and oxihydroxides. The mineral composition of precipitates changes in a period of months and years. It was found that a part of the microcrystalline precipitates changed to an amorphous state after eight years of aging. The stability of the microcrystalline structures depended on the chemical composition of the neutralised solution mixture.

The amount of precipitates directly depended on a suitable ratio of the reagents in the neutralized mixture, while the pH of the solution and the amount of dissolved solids were subsidiary controlling factors. The proportion of the precipitated phases compared to the dissolved solids in solution was low, at a maximum of about 12 wt. % (after 1 year). The dissolved solids remained in the solution after the precipitation. Newly formed precipitates were stable even after the double volume addition of the acid

residual technological solution to the neutralized mixture for at least 4 days and they did not dissolve.

The composition and origin of dissolved gases in groundwater of the Stráž pod Ralskem deposit were studied because this property had been neglected so far. The largest proportion of the dissolved gases consists of an inert nitrogen (max. 96 vol. %). Significant proportion of reactive oxygen (max. 17 vol. %) and carbon dioxide (max. 9 % vol.) were discovered in some samples. A presence of high concentration of hydrogen (almost 7 vol. %) was observed in some strongly acidified mine groundwater.

Keywords

Stráž pod Ralskem, acid residual technological solutions, newly formed precipitates, mineralogy of precipitates, dissolved gases, sedimentary deposit of uranium, remediation of acidified aquifer

Obsah

Prohlášení.....	2
Poděkování.....	3
Abstrakt.....	4
Abstract.....	6
Seznam obrázků.....	10
Seznam tabulek.....	13
Seznam zkratk.....	14
1 Úvod.....	15
2 Cíle a přínos disertační práce.....	16
3 Rešerše současného stavu problematiky.....	17
4 Uranové ložisko Stráž pod Ralskem.....	20
4.1 Geografie a geomorfologie.....	20
4.2 Geologická stavba území.....	21
4.2.1 Podloží sedimentárního pokryvu.....	22
4.2.2 Sedimentární křídový pokryv.....	23
4.2.3 Terciérní vulkanity a sedimenty.....	25
4.2.4 Kvartérní sedimenty.....	25
4.3 Hydrogeologické poměry.....	26
5 Použité analytické metody.....	28
5.1 Odběry vzorků.....	28
5.2 Analýza chemického složení vod.....	29
5.3 Rentgenová difrakční analýza.....	29
5.4 Optická mikroskopie.....	30
5.5 Elektronová mikroskopie.....	31
5.6 Plynová chromatografie.....	31
6 Výsledky.....	32
6.1 Geochemická charakteristika vod na ložisku Stráž pod Ralskem.....	32
6.1.1 Podzemní vody cenomanského kolektoru.....	32
6.1.2 Podzemní vody turonského kolektoru.....	35
6.2 Plyny ve vodách na ložisku Stráž pod Ralskem.....	38
6.3 Původ novotvořených částic.....	41
6.4 Srážecí neutralizační reakce.....	42

6.5	Kinetika neutralizačních reakcí	44
6.6	Velikost, množství a charakter novotvořených částic v závislosti na složení neutralizačních směsí.....	45
6.7	Vývoj chemického složení neutralizovaných roztoků v čase.....	47
6.8	Hmotnostní bilance novotvořené pevné fáze při neutralizačním experimentu	61
6.9	Chemické a mineralogické složení novotvořených pevných fází.....	66
6.10	Chování a stabilita novotvořených částic v kyselém prostředí.....	78
7	Diskuze	85
8	Doporučení pro následné práce	89
9	Shrnutí a závěr	91
10	Seznam použité literatury	93
11	Seznam publikací autora.....	99

Seznam obrázků

Obr. 1: Mapa okolí dolu chemické těžby uranu ve Stráži pod Ralskem	20
Obr. 2: Geologická mapa strážské oblasti v měřítku 1:50 000.....	22
Obr. 3: Stratigrafické schéma české křídové pánve.....	23
Obr. 4: Durovův digram s vynesemím chemického složení přirozených podzemních vod z cenomanské (C) a turonske (T) zvodně	36
Obr. 5: Durovův digram pro ovlivněné antropogenní vody z cenomanské (C) a turonske (T) zvodně.....	38
Obr. 6: Odběrové zařízení pro vzorkování rozpuštěných plynů.....	39
Obr. 7: Detail části aparatury pro vzorkování rozpuštěných plynů	39
Obr. 8: Detail promývačky a jehly pro vzorkování rozpuštěných plynů.....	39
Obr. 9: A) Graf objemového zastoupení plynných složek ve sledovaných vrtech. B) Souhrn minoritních plynných fází ve vodách na ložisku Stráž pod Ralskem	41
Obr. 10: Reaktory se směsmi kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 s alkalickým neutralizačním činidlem po 1 hodině od smíšení	45
Obr. 11: Reaktorové nádoby se směsmi kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 s alkalickým neutralizačním činidlem po 24h od smíšení.....	45
Obr. 12: Reaktory se směsmi kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 s alkalickým neutralizačním činidlem po 1 hodině od míšení	45
Obr. 13: Reaktorové nádoby se směsmi kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 s alkalickým neutralizačním činidlem po 24h od smíšení	45
Obr. 14: Vývoj změn konduktivity matečného roztoku v jednotlivých směsích kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtů STPC-102 a VP26-6162 v čase 1, 10, 50 a 100 dní	52
Obr. 15: Vývoj konduktivity ve směsích zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 a VP26-6162	53
Obr. 16: Vývoj změn TDS v roztoku v jednotlivých směsích zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 a VP26-6162 v čase 1, 10, 50 a 100 dní.....	54
Obr. 17: Vývoj pH ve směsích ZTR z vrtů STPC-102 a VP26-6162.....	55
Obr. 18: Vývoj koncentrací Ca^{2+} a SO_4^{2-} ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102	55
Obr. 19: Vývoj koncentrací Ca^{2+} ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtů STPC-102 a VP26-6162	56

Obr. 20: Časový vývoj Na^+ a K^+ ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102.....	56
Obr. 21: Vývoj koncentrací rozpuštěného Fe^{2+} ve směsích zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 a VP26-6162.....	57
Obr. 22: Vývoj koncentrací rozpuštěného Fe a As ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 ukazuje vliv pH směsi na přítomnost těchto prvků v roztoku.....	58
Obr. 23: Vývoj rozpuštěného Mn a Zn ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102	59
Obr. 24: Vývoj koncentrací rozpuštěného Be ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtů STPC-102 a VP26-6162.....	60
Obr. 25: Vývoj koncentrace rozpuštěného Al^{3+} ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102	61
Obr. 26: Graf podílu vysrážení rozpuštěné mineralizace v čase.....	63
Obr. 27: Závislost hmotností sraženin na složení směsi v čase 5 dní.....	64
Obr. 28: Závislost hmotností sraženin na složení směsi v čase 1 rok.....	64
Obr. 29: Závislost hmotností novotvořené pevné fáze na pH matečného roztoku.....	65
Obr. 30: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 10 po 100 dnech.....	66
Obr. 31: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 25 po 100 dnech.....	66
Obr. 32: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 50 po 100 dnech.....	67
Obr. 33: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 75 po 100 dnech.....	67
Obr. 34: Vzhled sraženiny v reakční nádobě VP 10 po 100 dnech.	67
Obr. 35: Vzhled sraženiny v reakční nádobě VP 25 po 100 dnech.	67
Obr. 36: Vzhled sraženiny v reakční nádobě VP 50 po 100 dnech.	68
Obr. 37: Vzorek STPC 10 ponořený v matečném roztoku.....	69
Obr. 38: Vzorek STPC 25 ponořený v matečném roztoku.....	69
Obr. 39: Vzorek STPC 50 ponořený v matečném roztoku.....	69
Obr. 40: Vzorek STPC 75 ponořený v matečném roztoku.....	69
Obr. 41: Vzorek STPC 90 ponořený v matečném roztoku.....	70
Obr. 42: Vzorek VP 10 ponořený v matečném roztoku	70
Obr. 43: Vzorek VP 25 ponořený v matečném roztoku	70
Obr. 44: Vzorek VP 50 ponořený v matečném roztoku	70
Obr. 45: Shluk částic v okolí nabitého celulóзовého vlákna.....	71

Obr. 46: Detailní povrch vzorku STPC 25 zobrazený v sekundárních elektronech.....	72
Obr. 47: Vzorek STPC 50 zobrazený ve zpětně odražených elektronech	72
Obr. 48: Detailní pohled na druhotně vykrystalizovanou sádrovcovou drúzu ve vzorku STPC 50.....	72
Obr. 49: Houbovitá struktura povrchu vzorku STPC 75	72
Obr. 50: Drúza jehličkovitých krystalů sádrovce z matečného roztoku při vysoušení vzorku STPC 75.....	73
Obr. 51: Porézní struktura vzorku STPC 90.....	73
Obr. 52: Homogenní mikrokrytalická struktura vzorku VP 10 s druhotnou drúzou sádrovce	73
Obr. 53: Detailní pohled na lištovité krystaly alunogenu ve vzorku VP 25	73
Obr. 54: Mikrokrytalická strukturu vzorku VP 50.....	74
Obr. 55: Detail sádrovcové jehlice ve vzorku VP 50	74
Obr. 56: Porovnání difrakčních záznamů sraženin ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 po 8 letech stárnutí.....	77
Obr. 57: RTG difrakční záznam vzorku STPC 50 po 250 dnech a 8 letech stárnutí v matečné směsi.....	78
Obr. 58: Vývoj pH v čase v experimentálních směsích VP 10 a VP 25 po přidavcích zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162	80
Obr. 59: Vývoj koncentrací sledovaných prvků v roztoku v experimentálních směsích VP 10 a VP 25 po přidavcích zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 v časech 5, 30 a 60 minut.....	81

Seznam tabulek

Tab. 1: Seznam vzorkovaných vod a technologických roztoků využívaných při experimentech.....	28
Tab. 2: Metody analýzy chemického složení podzemních vod a roztoků.....	29
Tab. 3: Statistická charakteristika přirozených podzemních vod a zbytkových technologických roztoků v cenomanském kolektoru na lokalitě Stráž pod Ralskem.....	33
Tab. 4: Statistická charakteristika ovlivněných a neovlivněných podzemních vod turonské zvodně na lokalitě Stráž pod Ralskem.....	35
Tab. 5: Chemické složení plynů separovaných z podzemních vod.....	41
Tab. 6: Chemické složení roztoků použitých pro laboratorní neutralizační experimenty.....	43
Tab. 7: Označení směsí při neutralizačních experimentech.....	44
Tab. 8: Chemické složení kapalně fáze z neutralizačního experimentu po 1 dni.....	48
Tab. 9: Chemické složení kapalně fáze z neutralizačního experimentu po 10 dnech	49
Tab. 10: Chemické složení kapalně fáze z neutralizačního experimentu po 50 dnech ..	50
Tab. 11: Chemické složení kapalně fáze z neutralizačního experimentu po 100 dnech	51
Tab. 12: Hmotnosti vzniklých novotvořených sraženin a hm. % podíl vysrážení ve dvou časových intervalech 5 dní a 1 rok.....	62
Tab. 13: Abecední seznam minerálních fází a jejich chemické složení identifikovaných RTG difrakční analýzou ve vzorcích novotvořených sraženin z neutralizačního experimentu.....	74
Tab. 14: Semikvantitativní zastoupení minerálních fází identifikovaných v novotvořených sraženinách v časových odstupech 10, 100, 250 dní a 8 let.....	75

Seznam zkratk

- BSE (back scattered electrons) metoda elektronového zobrazení ve zpětně odražených elektronech
- DCHT důl chemické těžby ve Stráži pod Ralskem
- DP dobývací prostor
- EDX (energy-dispersive X-ray) elektronová energiově-disperzní mikroanalýza, metoda elektronové mikroskopie, která poskytuje kromě obrazu i chemické složení zkoumaného vzorku
- ISL (*in situ* leaching) metoda chemické těžby kovů pomocí loužení, obvykle kyselinami nebo alkalickými činidly
- RTG rentgenové záření, elektromagnetické záření o vlnové délce $10^{-9} - 10^{-11}$ m
- RIR (reference intensity ratio) metoda korundového čísla, mineralogická RTG difrakční metoda, jejímž výsledkem je semikvantitativní analýza minerálního složení krystalického vzorku. K výpočtu se využívá známého poměru intenzity difrakcí zkoumaného minerálu vůči korundu.
- TDS (total dissolved solids) celkový obsah rozpuštěných látek v roztoku, běžně uváděno v mg.l^{-1}
- SE (secondary electrons) metoda elektronového zobrazení v sekundárně emitovaných elektronech
- ZTR zbytkové technologické roztoky. V rámci této práce se jedná o roztoky (podzemní vody) po bývalé chemické těžbě uranu na ložisku Stráž pod Ralskem. Jde o směs přirozených podzemních vod ovlivněných přidavkem loužicích kyselin a dalších přidaných chemických látek.

1 Úvod

Těžba nerostných surovin znamená velký zásah do životního prostředí a nese s sebou značná ekologická rizika. Jedno z hlavních nebezpečí pro vodní zdroje představují kyselé důlní vody, které běžně doprovází současnou i historickou těžbu po celém světě. Jejich vznik, uvolňování, mobilita a pufrace představuje komplexní proces řízený fyzikálními, chemickými i biologickými faktory (Zdun 2001). Výsledné složení kyselých důlních vod je dáno geologickým prostředím, přítomností mikroorganismů, teplotou a také dostupností vody a kyslíku. Všechny tyto faktory se liší místo od místa, proto predikce, prevence, znečištění a náprava musí být přizpůsobeny pro danou situaci (CSIR 2009).

Dnes je ochranně životního prostředí věnována daleko větší pozornost a jsou plánována preventivní opatření, která mají rizika omezit na nejmenší možnou míru. V případě ložiska Stráž pod Ralskem vznikly v průběhu minulých desetiletí těžby rozsáhlé škody na životním prostředí a stát v současnosti investuje velký objem financí na jejich nápravu a rekultivaci.

Uranové ložisko Stráž pod Ralskem není typickým příkladem vytváření kyselých důlních vod, i přestože zbytkové technologické roztoky ve vyluhovacích polích představují významnou ekologickou zátěž. Díky geologické situaci byl uran těžen metodou kyselého chemického loužení. Tím se do horninového prostředí zaneslo velké množství chemických látek, především anorganických kyselin. Rozsáhlý kyselý mrak se šíří v cenomanské zvodni a bez sanačních zásahů by se rozlil daleko za hranice ložiska a ohrozil by zdroje pitné vody využívané obyvatelstvem. Extrémní snížení pH podzemních vod vlivem kyselého loužení vede k uvolnění řady toxických těžkých kovů z horninového prostředí a v nejkrajnějším případě mohou být ohroženy ekosystémy a poškozena biosféra.

Sanace vyluhovacích polí probíhá téměř dvě desítky let a její dokončení je plánováno na období kolem roku 2037. Kromě konvenčních sanačních metod, při kterých je kyselá kontaminace vyváděna na zemský povrch, jsou na ložisku Stráž pod Ralskem plánovány i inovativní sanační zásahy prováděné *in situ*. Jednou z plánovaných metod je neutralizace zbytkových technologických roztoků v cenomanských pískovcích pomocí technologického alkalického roztoku.

2 Cíle a přínos disertační práce

Předkládaná disertační práce má za cíl přispět k výzkumu a poznání vzniku, vlastností a chování novotvořených sraženin v neutralizovaných zbytkových technologických roztocích.

Novotvořené částice byly studovány v kontrolovaných podmínkách v laboratoři a byly připraveny srážecími neutralizačními experimenty s kyselými zbytkovými technologickými roztoky z ložiska Stráž pod Ralskem a technologickým alkalickým činidlem. Použité zbytkové technologické roztoky byly čerpány vlastními technickými prostředky přímo z ložiska a následně byla provedena jejich chemická analýza včetně analýzy alkalického neutralizačního činidla. Neutralizační experimenty vedly ke zhodnocení chemického a mineralogického složení novotvořených fází, kinetiky a látkové bilance neutralizačních reakcí. Výsledky objasnily vývoj chemického složení neutralizovaných matečných roztoků a hmotnostní bilance vzniklých novotvořených sraženin.

Další experimenty se zaměřily na studium stability novotvořených sraženin v prostředí s přebytkem kyselých zbytkových technologických roztoků, které je v podmínkách ložiska Stráž pod Ralskem očekávané. Dlouhodobý neutralizační experiment v délce trvání 8 let přinesl poznatky vývoje mineralogického složení novotvořených sraženin v čase během jejich stárnutí v matečném roztoku.

Často opomíjenou částí studia podzemních vod jsou rozpuštěné plyny, přitom mohou ovlivňovat celý geochemický systém. Zejména přítomnost chemicky reaktivních plynů, jako je rozpuštěný O_2 nebo CO_2 , mají významný vliv na probíhající chemické reakce v podzemních vodách a na interakce v systému voda-plyn-hornina. V rámci disertační práce bylo sestrojeno nové zařízení pro odběr rozpuštěných plynů, byl proveden odběr z podzemních vod a následná analýza jejich chemického složení. Tyto analýzy přináší první dostupné informace o složení rozpuštěných plynů na ložisku Stráž pod Ralskem.

Kromě samotných experimentů práce zahrnuje analýzu a zhodnocení chemických vlastností podzemních vod ve dvou hlavních zvodních na ložisku Stráž pod Ralskem v původním přirozeném stavu i po následném kyselém loužení na základě dat, které poskytl odštěpný závod Těžba a úprava uranu státního podniku DIAMO ve Stráži pod Ralskem. Tato analýza je dokladem, jaký vliv měla chemická těžba uranu na složení vod v místních zvodních.

3 Rešerše současného stavu problematiky

Kyselým důlním vodám je ve světě věnována velká pozornost, především kvůli jejich značnému riziku pro životní prostředí (Dold a Fontbote 2001, Holmstrom a kol. 2001, Costello 2003, Freund a Petty 2007, Gray a Delaney 2008). Negativní vlastnosti těchto vod jsou dány především jejich nízkým pH, vysokým obsahem rozpuštěných látek – salinitou (Gray 1997), obvykle vysokými obsahy síranů (Brown a kol. 2002, Howell 2004) a toxicitou rozpuštěných těžkých kovů (Brown a kol. 2002, Abdelouas 2006, Akcil a Koldas 2006, Silva a kol. 2012). Nejčastěji jsou řešeny sanace kyselých drenáží z dolů, které však mají obvykle menší prostorový rozsah než v případě kyselého loužení uranu *in situ* na ložisku Stáž pod Ralskem.

Metody sanace kyselých důlních vod je možné rozdělit na dvě základní skupiny: 1) pasivní metody, které zahrnují biologické bariéry vytvořením umělých mokřadů (Stoyanova 2004, Groudev a kol. 2008), nebo chemické bariéry z vápencových drenáží, vápencové rybníky či kanály (Hedin a kol. 1994, Gazea a kol. 1996, Johnson a Hallberg 2005). 2) aktivní metody reprezentované chemickým srážením s alkalickými činidly (Skousen a kol. 1998, Doye a Duchesne 2003, Vokál a kol. 2013), biologické sanace (Haferburg a kol. 2007) a další postupy využívají procesy adsorpce (Shuibo a kol. 2009), iontové výměny reverzní osmózy (Brown a kol. 2002) či přidavek nanočásticových katalyzátorů (Matlochová a kol. 2013, Klímková a kol. 2011). Ve srovnání s pasivními metodami, jsou aktivní metody drahé a představují dlouhodobý ekonomický závazek (Younger 2000, López a kol. 2002). Pokud je účinnost pasivních metod dostatečná pro danou lokalitu, jsou upřednostňovány před aktivními metodami, které potřebují kontinuální doplňování chemikálií a vyžadují téměř soustavnou údržbu (Johnson a Hallberg 2005).

Běžně jsou využívány aktivní metody sanace kyselých důlních vod pomocí neutralizace hašeným vápnem, vápenným mlékem nebo alkalickými popílky (Gitari a kol. 2008, Brown a kol. 2002). Kovy se při neutralizaci přednostně sráží jako hydroxidy, ze síranů vzniká sádrovec, ale díky jeho vysoké rozpustnosti je možné takto odstranit sírany jen částečně (INAP 2003). Tento tradiční a relativně jednoduchý způsob je vhodný pro velmi kyselé vody, má však i svá omezení, především velké objemy produkovaného precipitačního kalu s vysokým obsahem vody, zanášení technického vybavení a potrubního vedení (Brown a kol. 2002). V poslední době proto vzrůstá zájem o využití

vedlejších produktů z průmyslu, které by se jinak ukládaly jako odpad. Pro pasivní i aktivní metody sanace je hojně využíván vápenec, který umožňuje zvýšení pH kyselých vod a zároveň snižuje mobilitu těžkých kovů (Cravotta a Trahan 1999, Simon a kol. 2005, Santomartino a Webb 2007, Cravotta 2008). Výběr vhodné sanační metody je dán přímo podmínkami konkrétního ložiska a především rozsahem kontaminace tak, aby byl použitý neutralizační materiál využit efektivně a sanace byla finančně udržitelná (Zipper a Skousen 2010).

Těžbu pomocí loužení na povrchu využili poprvé Číňané pro získávání mědi a to pravděpodobně již v roce 177 př. n. l. (Morris 1984). Metoda loužení *in situ* (ISL) byla prvně využita koncem 19. století Rusy k těžbě zlata (Morris 1984). Počáteční pokusy s loužením uranu probíhaly v 60. letech minulého století nezávisle na sobě v USA i Sovětském Svazu (Mudd 1998). Během 70. let se metoda ISL (*in situ* leaching) rozšířila po celém světě jako levný alternativní způsob těžby. V USA byla dávána přednost loužení alkalickými činidly, naopak v Sovětském Svazu převažovala kyselá metoda loužení (Mudd 1998). V polovině 90. let minulého století dosahovala těžba uranu metodou ISL v USA 95 % celkové americké produkce (DoE 1999).

Požadavky na ochranu životního prostředí poukazují na nutnost nápravy znečištění podzemních vod díky ISL a na návrat k jejich původnímu přirozenému stavu (Mudd 2001a). V zemích Sovětského bloku nebyla ochraně podzemních vod z počátku věnována pozornost a v současné době je možné označit stav zasažených podzemních vod v oblastech ISL za extrémní (Mudd 2001b). Naopak metoda alkalického loužení je považována za technicky snazší pro následnou sanaci, avšak v porovnání s kyselým loužením je méně efektivní (Taylor a kol. 2004, Tweeton a Peterson 1981). Rozporuplný přístup k nápravě vod zasažených ISL zaujímá Austrálie, kde sanaci podzemních vod po *in situ* loužení neřeší vůbec s odvoláním na nízkou obydlenost daného území a minimální projevy ISL na zemském povrchu (Taylor a kol. 2004, Mudd 2001a); na druhou stranu se zde objevují kritické hlasy poukazující na vysoké riziko povrchové kontaminace při těžbě a nutnost řešení (Taylor a kol. 2004).

Zvodně zasažené kyselým loužením je po ukončení těžby uranu ovšem potřeba sanovat, především znovu nastavit podmínky tak, aby se při zvýšeném pH imobilizovaly rozpuštěné toxické kovy. Současné environmentální standardy požadují snížení koncentrací rozpuštěných látek ve zvodni po ukončení těžby na původní stav, nebo na limity stanovené místními legislativními úřady (Uhrig a kol. 1996). K sanaci jsou

využívány *in situ* přírodní procesy jako je třeba adsorpce rozpuštěných látek na jílové matrice (Duetsch a kol. 1985), nebo různé chemické postupy probíhající na povrchu, kdy je vodu nutné čerpat, odstranit přebytečné látky a vodu vracet zpět do postižené zvodně (Walsh a kol. 1979). Nemalá pozornost je věnována mikrobiologickým procesům, které byly původně navrženy pro obnovení půd a podzemních vod kontaminovaných organickými látkami (Colberg 1990), nyní jsou však tyto metody používány i k odstranění těžkých kovů a uranu (Uhrie a kol. 1996, Xu a kol. 2010).

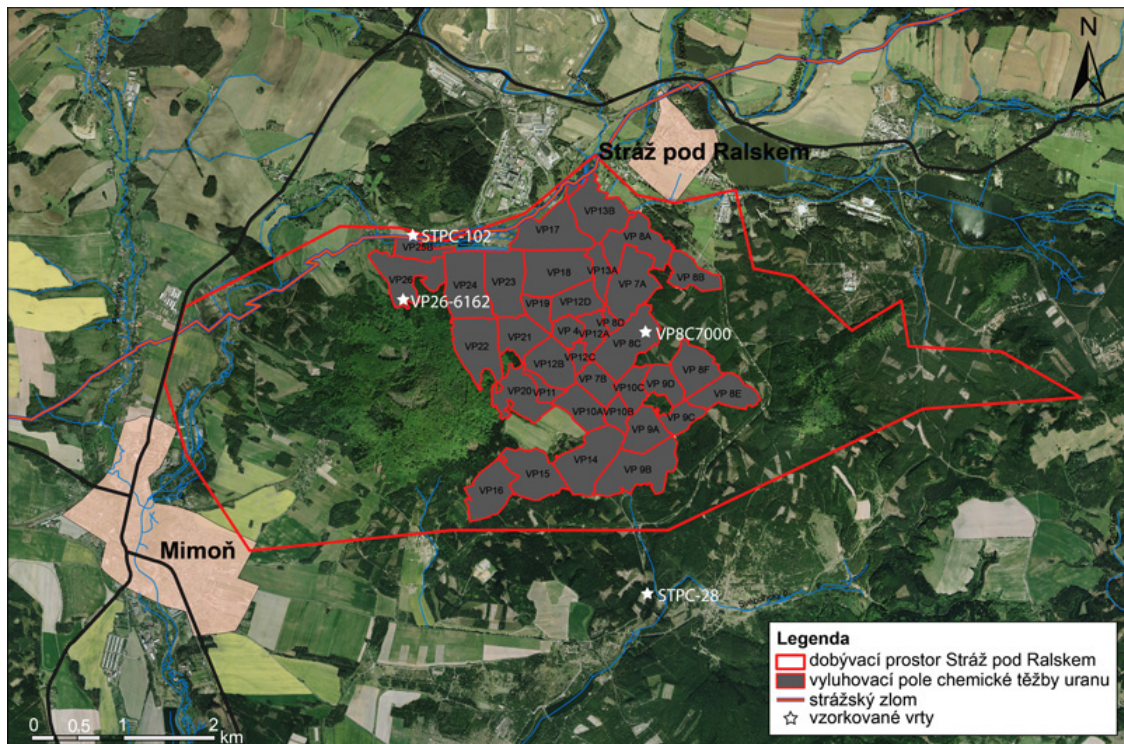
Uranové ložisko Stráž pod Ralskem bylo těženo metodou kyselého loužení až do roku 1996, kdy na základě usnesení Vlády ČR 244/1995 započala sanace zbytkových technologických roztoků. V průběhu předchozích tří desetiletí chemické těžby bylo do cenomanské zvodně injektováno více jak 4 miliony tun kyselin (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HF) a dalších chemických látek (NH_4). Převážná většina z nich (přibližně 99,5 %) se vyskytuje v cenomanském kolektoru, ale díky netěsnosti některých starých vrtů s nevhodnou konstrukcí byl lokálně kontaminován i nadložní turonský kolektor využívaný k vodárenským účelům (Vokál a kol. 2013).

V současné době probíhá rozsáhlá sanace zbytkových technologických roztoků pomocí čtyř povrchových sanačních technologií, kdy jsou zbytkové technologické roztoky čerpány na povrch a zde jsou dekontaminovány. Vyčištěné vody jsou vypouštěny buď do řeky Ploučnice, nebo jsou opětovně zatlačovány do ložiska (Pavlík 2013). Za současných podmínek je dosažení cílových parametrů sanace očekáváno v období kolem roku 2037 při odhadovaných celkových nákladech převyšujících 50 mld. Kč (Vokál a kol. 2013).

4 Uranové ložisko Stráž pod Ralskem

4.1 Geografie a geomorfologie

Oblast Stráže pod Ralskem se nachází v blízkosti severní hranice České republiky v sv. části okresu Česká Lípa, který je součástí Libereckého kraje. Samotné ložisko se rozprostírá 2 km sz. od města Stráž pod Ralskem, širší okolí uranového ložiska je ohraničeno spojnici mezi obcemi Stráž pod Ralskem – Hamr na Jezeře – Doksy – Jestřebí – Stráž pod Ralskem (Obr. 1).



Obr. 1: Mapa okolí dolu chemické těžby uranu ve Stráži pod Ralskem s vyznačením jednotlivých vrtných polí. Převzato ze zprávy Aktualizovaná analýza rizik 2010 (Vencelides a kol. 2010).

Areál dolu chemické těžby (DCHT) je členěn do 36 vyluhovacích polí. Hranice areálu na západní straně obepíná úpatí vrchu Ralsko, na severní straně je ohraničen účelovou komunikací Noviny pod Ralskem – Stráž pod Ralskem a tu sleduje až k první odbočce do města Stráž pod Ralskem, kde se stáčí jihovýchodním směrem podél hydraulické bariéry Stráž pod Ralskem, tato linie dále zhruba konturuje jednotlivá vyluhovací pole na východní i jižní části DCHT. Půl kilometru severním směrem od areálu se nacházejí objekty chemické úpravy.

Ačkoliv má celý prostor DCHT relativně malou rozlohu (cca. 4×4 km) a plocha vyluhovacích polí zaujímá pouze část dobývacího prostoru (přibližně $7,0 \text{ km}^2$, tj. 28,4 % z celkové plochy DP), území ovlivněné zbytkovými technologickými roztoky

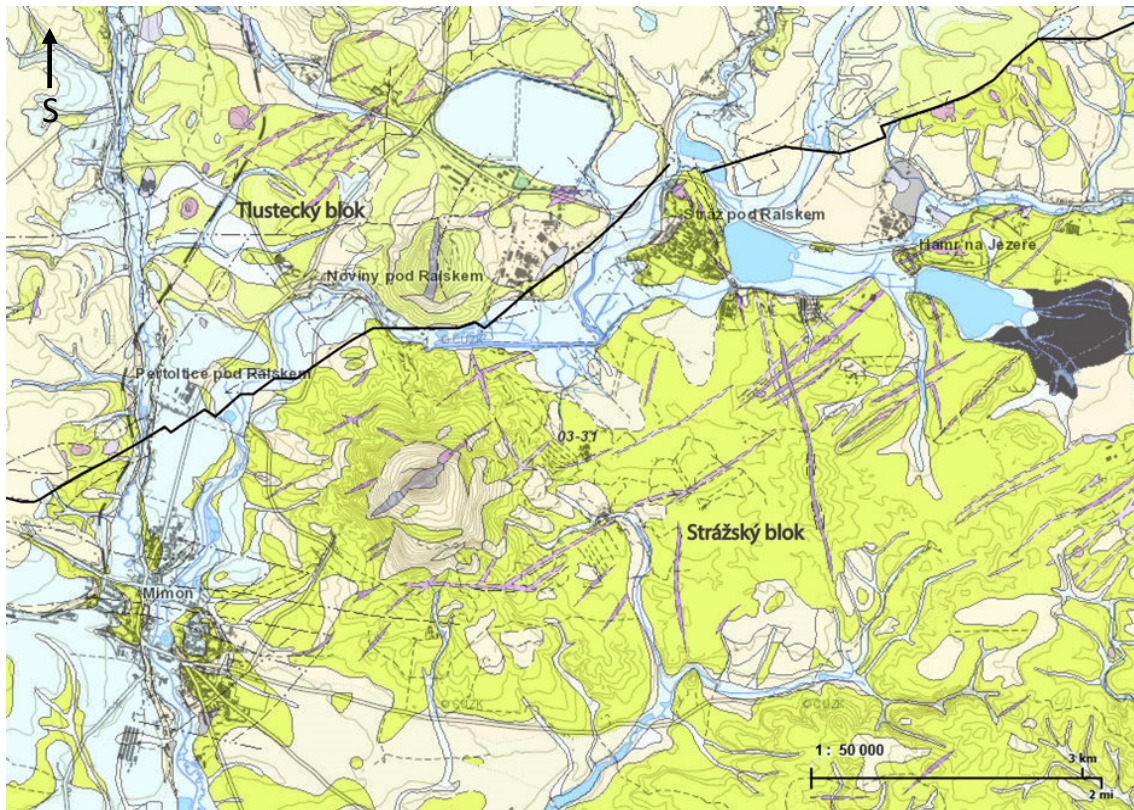
dosahuje podstatně větší plochy 26,6 km². Po ukončení sanace horninového prostředí dojde ke změně režimu proudění podzemní vody v cenomanském kolektoru a zbytkové technologické roztoky se začnou pozvolna šířit do okolí, ve směru přirozeného proudění podzemní vody generálním směrem na JZ. Teoretický maximální rozsah ovlivnění je dán geometrickým rozsahem cenomanského kolektoru a jeho hydraulickým režimem.

4.2 Geologická stavba území

Z geologického hlediska náleží ložisko Stráž pod Ralskem k severní části české křídové pánve, která přiléhá k sasko-durynské zóně. Stratigraficky je tvořeno lužickou facií české křídvy. Na severním okraji vytyčeného území se nachází výrazná tektonická porucha – lužický zlom, která byla v geologické minulosti hranicí sedimentární pánve. Materiál současných sedimentů byl přinášěn z lužického krystalinika. Zdejší křídové sedimenty pochází z období cenomanu, turonu a coniacu a na rozdíl od ostatních oblastí české křídové pánve se zachovaly ve velké mocnosti a s neúplnějším stratigrafickým vrstevním sledem. Podloží pánve je tvořeno metamorfovanými horninami proterozoického až paleozoického stáří nebo staršími sedimenty permokarbonskými.

V severovýchodní části území se hojně vyskytují bazické neovulkanity, jejichž původ souvisí s intenzivní tektonickou aktivitou v období terciéru. Naproti tomu sedimenty terciéru se vyskytují pouze ojediněle. Kvartérní sedimenty jsou přítomny především jako deluviální, fluviální, popřípadě deluvio – fluviální uloženiny. Běžně se vyskytují i spraše a sprašové hlíny.

Nejvýznamnější akumulace uranového zrudnění se nachází v oblasti strážského a tlusteckého bloku, které od sebe odděluje strážský zlom (Obr. 2), jenž je považován za pokračování litoměřického zlomu. Podle této linie poklesl západnější tlustecký blok o 400 až 500 m oproti bloku strážskému. Na JV vymezuje strážský blok tektonické pásmo Čertových zdí a velenický zlom ohraničuje tlustecký blok na západě. Bloky se navzájem liší mocností výplně, úplností sedimentačního sledu a částečně i litofaciálně (Fiedler 1996). V strážském bloku jsou křídové sedimenty zastoupené od cenomanu po turon, v tlusteckém bloku se zachoval sedimentační sled od cenomanu až do coniacu.



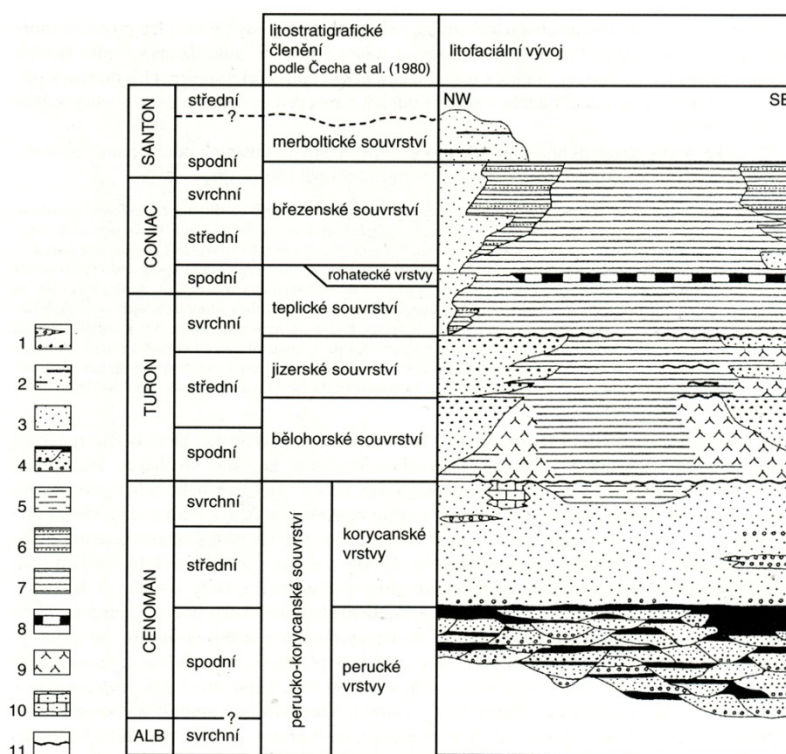
Obr. 2: Geologická mapa strážské oblasti v měřítku 1:50 000. Legenda: zelená – křídové sedimenty (pískovce), světlá okrová – kvartérní sedimenty (hlína, štěrk), světle modrá – fluviální sedimenty (písek, štěrk), světle šedá – terciární žilné vulkanity (bazaltoidy), tmavě šedá – rašelina, fialová – terciární vulkanity (bazalt, bazanit), černá souvislá linie – strážský zlom oddělující tlustecký (SZ) a strážský (JV) tektonický blok. Mapa převzata a upravena z mapového serveru ČGS (http://mapy.geology.cz/geocr_50/).

4.2.1 Podloží sedimentárního pokryvu

Geologické podloží ložiska Stráž pod Ralskem je tvořeno předkřídovým erozním povrchem, který je plynule ukloněný pod úhlem 2 – 4° směrem od SV k JZ. Jedná se o komplex epizonálně metamorfovaných hornin, největší zastoupení mají chlorit-sericitické fylity lokálně s vložkami zelených břidlic, kvarcitů, karbonátů a grafitických břidlic (sv. proterozoikum – sp. paleozoikum). V oblasti mezi Stráží pod Ralskem a Břevništěm se nachází kadomské granitoidy postižené různou mírou kaolinizace. Místy se objevují sedimenty mladšího paleozoika a křemenné porfyry (Scharm a kol. 1984). Granitoidy na S mají souvislost s lužickým plutonem, v jižnějších částech oblasti je vyčleňován bezděžský pluton a heřmánecský pluton jako součást litoměřické lineární intruze.

4.2.2 Sedimentární křídový pokryv

Oblast ložiska tvoří sedimenty svrchní křídý reprezentované cenomanem (perucko-korycanské souvrství), turonem (bělohorské, jizerské a částečně i teplické souvrství) a coniakem (částečně teplické souvrství a březenské souvrství; Obr. 3). V úplné mocnosti se dochovaly pouze vrstvy korycanského a bělohorského souvrství. Ostatní jednotky byly postiženy různým stupněm eroze a denudace.



Obr. 3: Stratigrafické schéma české křídové pánve (převzato z Chlupáč a kol. 2002). V oblasti severočeské křídý je sedimentační sled zachován pouze do svrchního coniacu. 1 – slepence; 2 – pískovce s vložkami jílovců; 3 – pískovce; 4 – cyklické střídání slepenců, pískovců a jílovců; 5 – prachovce; 6 – vápnité jílovce s vložkami pískovců; 7 – vápnité jílovce až biomikritické vápence; 8 – rohatecké vrstvy; 9 – slínovce (opuky); 10 – bioklastické vápence; 11 – glaukonitické obzory na hiátových plochách.

Nejstaršími křídovými sedimenty území jsou perucké vrstvy (sp. cenoman) – pestré sladkovodní splachové, limnické a říční sedimenty, které vyplňují členitý reliéf lokálních depresí v podloží předkřídového stáří. Jsou tvořeny červenohnědými jílovitými prachovci s oxidy Fe a prachovito-písčitymi brekciemi. Výše následuje souvrství říčních a jezerních pískovců tvořené prachovitými, jemnozrnnými pískovci, často s uhelnatými vložkami, případně s příměsí karbonátů. Následuje souvrství jezerních a močálových prachovců zastoupené organodetrityckými nebo karbonátovými

jílovitými prachovci s uhelnou hmotou. Vytřídění všech hornin peruckých vrstev je poměrně nízké a vyznačují se obvykle masivní texturou.

Následuje mořská transgrese a počátek ukládání mořských sedimentů. Na rozhraní sladkovodních a mořských sedimentů vznikl rozmyváním podložních vrstev erozní rozmyvový horizont. Tyto sedimenty jsou špatně vytříděné a zpravidla obsahují podíl zuhelnatělé organické drtě, často s příměsí pyritu.

Rozmyvový horizont plynule přechází v mořské sedimenty korycanských vrstev (stř. – sv. cenoman). Báze je tvořena transgresními nebo rozmyvovými brekciemi, slepenci nebo jílovitými prachovci s mocností převážně mezi 2 až 6 m. Výše se vyskytují většinou málo soudržné, středně až hrubozrnné rozpadavé pískovce s obvyklou mocností 10 až 20 m. Horizont rozpadavých pískovců je tvořen středně zrnitými až jemnozrnnými pískovci světlých barev s polohami hrubozrnných psamitů a písčitých konglomerátů. Většinou jsou čistě křemenné, místy obsahují vyšší podíl kaolinizovaných živců. Textura rozpadavých pískovců je zpravidla masivní, místy je možné rozpoznat šikmé nebo křížové zvrstvení. Obsahují velmi málo prachovito-jílovité základní hmoty, zuhelnatělé organiky a karbonátového tmelu, což je důvodem jejich nízké soudržnosti.

Svrchní část korycanských vrstev tvoří šedé jemnozrnné prachovité bioglyfové „fukoidové“ pískovce. Zřídka jsou přítomné vložky prachovitých středně zrnitých pískovců nebo prachovců. Směrem do nadložních vrstev přibývá v hornině karbonátový tmel. Textura těchto hornin je plošně paralelní, laminovaná. Nejvyšší korycanské sedimentární polohy jsou tvořeny několik metrů mocnými polohami písčitých prachovců až jílovitých pískovců nazývanými přechodní zónou. Při bázi této zóny je výraznější zastoupení písčité frakce a častý výskyt glaukonitu.

Spodní turon začíná mořskými sedimenty bělohorského souvrství, které částečně přesahuje až do turonu středního. Při bázi bělohorského souvrství se vyskytují světle šedé, masivní, jílovité vápence, které směrem do nadloží přecházejí do střípkovitě rozpadavých a nevýrazně laminovaných slínovců a slinitých prachovců. Přechody mezi jednotlivými litologickými typy jsou plynulé.

Mladší část středního turonu a počátek svrchního turonu reprezentuje jizerské souvrství. Litologicky se jedná o písčité prachovce, prachovité pískovce a kvádrové pískovce. Spodní část je tvořena jemnozrnnými písčitými prachovci s bioglyfy pojené slabým vápenatým tmelem. Ve střední části jsou uloženy jemnozrnné prachovité pískovce s

křemičito-kaolinickým tmelem. Svrchní část souvrství tvoří jemnozrné až středně zrnité kvádrové pískovce s vložkami hrubozrných pískovců, místy až slepenců.

Nejvyšší partie sedimentárního sledu zastupují mořské sedimenty teplického (sv. turon – sp. coniak) a březenského souvrství (stř. – sv. coniak). Na jejich rozhraní se místy vyskytují rohatecké vrstvy tvořené silicifikovanými opukami. V obou souvrstvích převažuje jílovito-prachovitý charakter hornin, místy jsou vyvinuty i pískovce. Mocnost je závislá na míře denudace, převážně je omezeno na lokální denudační zbytky. Ve větším rozsahu se toto souvrství vyskytuje v nejzakleslejších partiích ker Provodínských kamenů a zejména v tlusteckém bloku.

4.2.3 Terciérní vulkanity a sedimenty

Horniny terciérního stáří jsou téměř výhradně zastoupeny neovulkanity. Souvislé výskyty terciérních sedimentů se nezachovaly, jen místy se vyskytují ojedinělé bloky silicifikovaných pískovců oligocénního a miocénního stáří, naopak projevy vulkanismu lze pozorovat v celém širším okolí.

Neovulkanity vyvěly ve dvou hlavních vulkanických fázích (Ulrych a Pivec 1997, Chlupáč a kol. 2002). První iniciální fáze vulkanismu probíhala v období 87-50 mil. let a je vázána na starší hluboké struktury v podloží a indikuje jejich reaktivaci. Petrologicky jsou tyto vyvělé horniny tvořeny nefelinity, polzenity, melilitity a melilitolity. V druhé vulkanické fázi (42-17 mil. let) převládají bazaltoidy a jejich brekcie nad trachytoidními horninami. Vulkanogenní horniny tvoří zejména pravé žíly, méně tělesa lakolitového typu nebo efuzivní hrdla, která jsou vyplněna vulkanickými brekciemi. Průběh vulkanických žil je orientován převážně ve směru SV-JZ, řidčeji se žíly vyskytují ve směru SZ-JV. Alkalicko-ultrabazické subvulkanické intruze jsou často postiženy metasomatózou za vzniku nových minerálů jako je flogopit, monticellit, diopsid, perovskit, shorlomit, melanit, andradit, kalcit, wollastonit, cancrinit, grossulár, vesuvian, tremolit, natrolit, sodalit a další (Kopecký 1987).

4.2.4 Kvartérní sedimenty

Důsledkem rozmanitého vývoje sedimentů v kvartéru je rozsáhlé plošné zastoupení pleistocénních i holocénních sedimentů různého charakteru. Nejstarší jsou střednopleistocénní proluviální a fluviální štěrky a písky, tvořící místy rozsáhlé pokryvy. Akumulace deluviálních sedimentů se vytvořily na svazích kopců a dně údolí

ve formě písčitých hlín. Na příkrých svazích (např. na Ralsku) jsou kvartérní sedimenty reprezentovány kamennými moři a šterkovými jazyky. Eluviální sedimenty se vyskytují ve svrchních částech křídových uloženin. Jejich mocnost je závislá na podložní hornině a stupni zvětrání mateřské horniny. Významně jsou zastoupeny i spraše a sprašové hlíny, zejména ve východní části území.

4.3 Hydrogeologické poměry

Podzemní vody ve strážském bloku jsou vázány na cenomanský a středně-turonský kolektor. Oba zvodněné kolektory jsou od sebe odděleny prachovci spodního turonu. V některých místech však nelze vyloučit hydraulickou spojitost vlivem tektoniky a také netěsností některých vrtů (Herčík a kol. 1999). V tlusteckém bloku jsou v oblasti odkaliště Stráž pod Ralskem podzemní vody vázány na cenomanský, středněturonský a svrchněturonský (coniacký) kolektor.

Vrstvy svrchnokřídových sedimentů strážského bloku jsou tvořeny převážně pískovci. Jsou rozděleny izolující vrstvou kalových vápenců, slinitých prachovců a prachovců na dva kolektory s téměř odděleným hydrogeologickým režimem podzemních vod: spodní cenomanský a vrchní turonský. Cenomanská zvodněň je vyvinuta v mořských rozpadavých a fukoidových pískovcích s průměrnou mocností 40 – 60 m (korycanské souvrství). Je to typická artéská struktura. K dotaci cenomanského kolektoru dochází na jeho výchozech při lužické poruše a přetokem z nadložního turonského kolektoru v místech porušení izolátoru (kolektiv autorů DIAMO, 2005).

Spodní izolátor cenomanské zvodně představují horniny krystalinika, stropní izolátor tvoří kalové vápence a prachovce bělohorského souvrství (spodní až střední turon). V přirozeném stavu převyšovala výtlačná výška cenomanské zvodně úroveň terénu (a turonské hladiny) západně od linie probíhající v severojižním směru zhruba středem otevřené části ložiska Stráž pod Ralskem. Pro zvýšenou radioaktivitu nebyla tato voda pitná ani před zahájením exploatace uranových ložisek.

Turonská zvodněň je vázána na jizerské souvrství (Čech a kol., 1980) středního turonu, reprezentované kvádrovými pískovci a slinito-prachovitými pískovci, vzácněji jílovito-prachovitými, s vložkami drobných slepenců. V celém zájmovém území má volnou hladinu a dosahuje mocnosti až 150 m, v českolipském zlomovém poli až 250 m. Zvodněň je dotována především infiltrovaným podílem atmosférických srážek. Velikost tohoto podílu závisí na intenzitě srážek, vegetačním profilu, reliéfu terénu, hloubce

hladiny podzemní vody a na dalších faktorech. Z hydrologické bilance vychází velikost specifických přírodních zdrojů od $3,36 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$ (povodí Robečského potoka) do $7,02 \text{ l.s}^{-1}.\text{km}^{-2}$ (horní povodí Ploučnice k profilu Stráž pod Ralskem) (Ekert a kol., 2008). Je významným zdrojem pitné vody pro celý region.

Na základě dosud provedených geologických a hydrogeologických prací a modelových výpočtů se souvrství spodního turonu potvrdilo jako poloizolátor (Kopecký 1998, Datel a kol. 2009) a vykazuje přirozenou predispozici pro mezikolektorové přetoky podzemních vod. Za rizikové prvky strukturně-geologické stavby lze především považovat zlomové linie a zlomová pásma, aureoly explozivních brekcií a kontakty pravých žil neovulkanitů. Tyto prvky snižují izolační schopnost souvrství spodního turonu jednak porušením izotropie horninového prostředí, jednak tektonickou redukcí (skoky na zlomech). V některých místech to bylo dále posíleno vlivem průzkumných geologických prací a následné hydrochemické těžební činnosti vytvořením dalších komunikačních cest mezi cenomanským a turonským kolektorem.

V tlusteckém bloku, při jehož okraji bylo v blízkosti strážského zlomu vybudováno odkaliště bývalé chemické úpravy uranových rud Stráž pod Ralskem, byly ověřeny čtyři zvodně. Cenomanská, turonská a coniacká spodní, které jsou tlakové, a coniacká svrchní zvodně, která je volná. Turonský kolektor má zde mocnost až 400 m. Stropní izolátor turonského kolektoru tvoří spodní část teplicko-březenského souvrství (svrchní turon – coniak), které má ve svrchní části vyvinut nevýznamný coniacký kolektor. Samotné odkaliště se nachází ve zvodnělých jemnozrnných pískovcích svrchní zvodně.

Na proudění podzemní vody v turonském i cenomanském kolektoru, které mají průlinově puklinovou propustnost, má vliv výrazná heterogenita prostředí v liniích významných zlomů a vulkanických žil. Většina žilných těles má směr SV – JZ, tedy paralelní s regionálním směrem proudění. Vzduvací účinek žilných těles na hladinu podzemní vody cenomanského kolektoru je v tomto případě minimální, může však docházet ke zvýšení propustnosti ve směru linií. Vertikální posun ker podél tektonických linií způsobuje redukcí průtočného profilu kolektoru, což v případě zlomu kolmo na směr proudění vyvolává vzdouvání hladiny podzemní vody.

5 Použité analytické metody

5.1 Odběry vzorků

Pro experimentální a analytické práce byly odebrány vzorky podzemních vod, technologických roztoků, rozpuštěných plynů a pevných novotvořených fází. Podzemní vody byly odebrány na 3 vrtech, které byly vybrány jako zástupci s obvyklým složením podzemních vod na ložisku Stráž pod Ralskem (Tab. 1).

Tab. 1: Seznam vzorkovaných vod a technologických roztoků využívaných při experimentech.

Název vrtu	GPS (WGS84)	Obecná charakteristika
STPC-28	50.65776° 14.80577°	Vrt zasahující do cenomanské zvodně mimo území ovlivněné chemickou těžbou s výskytem přirozených neovlivněných podzemních vod.
STPC-102	50.68897° 14.76288°	Vrt zasahující do cenomanské zvodně v poli rozmyvu s míšením přirozených podzemních a zbytkových technologických roztoků.
VP26-6162	50.68306° 14.76315°	Vrt zasahující do cenomanské zvodně ve vyluhovacím poli VP26 s vysoce kyselými zbytkovými technologickými roztoky.
Alkalický roztok		Technologický alkalický neutralizační roztok ze sedimentační nádrže neutralizační stanice NDS6.

Vody z vrtů STPC-28 a STPC-102 byly odebrány z hloubek 75 – 85 m pod terénem pomocí elektroodstředivého výtlačného čerpadla Grunfos MP1 vybaveného frekvenčním měničem pro snadnou regulaci výkonu čerpání. Voda z vrtu VP26-6162 byla odebrána z technologické výpusti potrubního vedení instalovaného v tomto vrtu. Alkalický neutralizační roztok byl odebrán ze sedimentační nádrže neutralizační stanice NDS6.

Rozpuštěné plyny byly vzorkovány v průběhu několika terénních vzorkovacích kampaní ve čtyřech vrtech umístěných v různých oblastech ložiska Stráž pod Ralskem. Kromě vrtů uvedených v Tab. 1 byl vzorkován vrt VP8C7000 ve vyluhovacím poli VP8, kde v letech 2012 – 2013 probíhal imobilizační experiment sanace zbytkových technologických roztoků pomocí alkalického roztoku vápenného mléka.

Pevné novotvořené fáze vznikající během laboratorních neutralizačních experimentů byly odebírány za účelem jejich chemické a mineralogické analýzy a pro zjištění hmotnosti sraženin. Pevná fáze byla od matečného roztoku oddělena filtrací a byla vysušena za běžné pokojové teploty v exsikátoru. Vzorky pevné fáze pro RTG difrakční analýzu a elektronovou mikroskopii byly nanášeny na podložní nosič (bezdifrakční křemíkový plátek, nebo uhlíkovou fólii) pomocí kapiláry v kapce matečného roztoku,

kteřý byl následně z nosiče odsán proužkem filtračního papíru. Takto připravené vzorky byly ponechány samovolnému vysušení v exsikátoru.

5.2 Analýza chemického složení vod

Analýzy chemického složení přirozených i ovlivněných podzemních vod, technologických roztoků a roztoků analyzovaných během laboratorních neutralizačních experimentů byly provedeny v Centrálních laboratořích České geologické služby v Praze. Tato laboratoř má zavedenou akreditovanou metodiku řízení jakosti chemických analýz. Přesné metodiky a pracovní postupy stanovení jednotlivých analytů jsou detailně popsány v obsáhlých metodických listech, které jsou veřejně dostupné na vyžádání u vedoucího pracovníka laboratoře, proto zde uvádím pouze výčet příslušných metodických listů vztahujících se k analýze chemického složení vod (Tab. 2).

Tab. 2: Metody analýzy chemického složení podzemních vod a roztoků.

Analyt	Metoda	Metodický list
Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻	vysokotlaká kapalinová chromatografie (HPLC)	B4
F ⁻	iontově selektivní elektroda (ISE)	B5
PO ₄ ³⁻	spektrofotometricky	B6
NH ₄ ⁺	spektrofotometricky	B10
Na, K, Mg, Ca, Li, Sr, Rb, Fe, Zn, Mn, Al, SiO ₂ ,	plamenná atomová absorpční spektrofotometrie (FAAS)	B11
As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, V	elektrotermální atomová absorpční spektrofotometrie (ETAAS)	B19

5.3 Rentgenová difrakční analýza

Mineralogické složení studovaných novotvořených fází bylo analyzováno metodou rentgenové difrakční analýzy v Laboratoři rentgenové mikroanalýzy České geologické služby v Praze. Tato metoda poskytuje informace o mineralogickém složení vzorku na základě porovnání rentgenového difrakčního spektra zkoumaného vzorku s databází difrakčních spekter známých krystalických látek.

Zkoumané vzorky byly s příměsí toluenu napráškovány v achátové misce a následně nanášeny na bezdifrakční křemíkový nosič. RTG difrakční záznamy byly pořízeny na práškovém difraktometru Philips X'Pert v Bragg-Brentanově uspořádání se sekundárním grafitovým monochromátorem. Použito bylo záření CuK_α, 40kV, 40mA.

RTG záznamy byly změřeny v rozsahu $5 - 65^\circ 2\theta$ s krokem $0,05^\circ 2\theta$ a dobou načítání 4 sekundy.

Difrakční záznamy byly vyhodnoceny pomocí software ZDS-WX (Ondruš a Skála, 2004) a databáze PDF-2 (ICDD 2002). Semikvantitativní stanovení jednotlivých fází bylo provedeno pomocí metody korundových čísel (metoda RIR) (Bish a Post, 1989). Hodnoty korundových čísel byly získány z databáze PDF-2 (ICDD 2002).

5.4 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie byla využita pro studium a fotodokumentaci detailů zkoumaných novotvořených sraženin v přirozeném stavu v matečném roztoku. Mikrofotografie sraženin byly pořízeny v soukromé laboratoři RNDr. Františka Eichlera, Ph.D. v Liberci. Bylo použito následující vybavení:

Stereoskopický mikroskop *NIKON SMZ-2T* se zoom optikou, zvětšení $\sim 10 - 256\times$, osvětlení:

- a) procházející polarizované nebo nepolarizované světlo
- b) šikmé osvětlení nepolarizovaným světlem

Polarizace procházejícího nebo odraženého světla byla podle optických parametrů studovaných objektů (krystalických látek nebo barevných změn indikátorů a činidel) provedena rovnoběžnými polarizátory (symbol „||“) nebo zkříženými polarizátory (symbol „×“). Zdrojem osvětlení preparátů je univerzální světelný iluminátor *INTRALUX® 6000-1 EURO 230V*. Na výstupu prochází světlo filtrem pro denní světlo, na preparáty je vedeno světelnými kabely.

Mikroskop *NIKON ECLIPSE E-600*, procházející polarizované světlo, rovnoběžné polarizátory (symbol „||“) nebo zkřížené polarizátory (symbol „×“), použitá clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení $\sim 100\times$ nebo $\sim 200\times$.

Fotodokumentace byla pořizována prostřednictvím fotoadaptéru a fotoaparátu *Nikon D80* připevněného na mikroskopech anebo univerzálním zoom teleobjektivem *NIKOR-AF 75 - 300, 1:4.5 - 5.6* či univerzálním zoom teleobjektivem *NIKOR-AF 28-105mm, 1:3.5 - 4.5 D*, s oteplujícím cirkulárním polarizačním filtrem *PL-CIR HOYA*

Moose's Polarizer+Warm-81A. Zvětšení bylo kontrolováno porovnáním se škálou objektivového mikrometru „*Meopta 1mm/0.01*“.

5.5 Elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie posloužila pro snímkování povrchů novotvořených pevných fází a pro jejich chemickou analýzu. Vzorky pro účely elektronové mikroanalýzy byly napařeny ve vakuu tenkou vrstvou uhlíku. Elektronové snímky povrchů v sekundárních elektronech (SE) a ve zpětně odražených elektronech (BSE) byly získány s použitím rastrovacího elektronového mikroskopu CamScan CS3200 s EDX mikroanalytickým systémem Link ISIS 300 v Laboratoři elektronové mikroskopie a mikroanalýzy České geologické služby v Praze.

Analytické podmínky byly následující – urychlovací napětí 20 kV, proud elektronového svazku 3 nA. Pro kvalitativní analýzy síranů byl zvolen bodový režim (spot mode) s průměrem elektronového svazku 1 mikrometr, doba načítání RTG spektra 120 sekund. Byly použity minerální standardy firmy SPI (sada 53 minerálů) a doplňkové standardy laboratoře.

5.6 Plynová chromatografie

Kvalitativní a kvantitativní složení plynů rozpuštěných ve vodách ložiska Stráž pod Ralskem bylo studováno pomocí metody plynové chromatografie v laboratořích České geologické služby v Brně dle standardního operačního postupu SOP PL1: Analýza plynů a podle normy ISO 6975. Pro analýzu plynů je používáno několik plynových chromatografů, které jsou rozdílnými konfiguracemi přizpůsobeny pro různé typy plyných vzorků. Instrumentace zařízení zahrnuje plynové chromatografy 7890A a HP 5890 (Agilent Technologies, USA).

6 Výsledky

6.1 Geochemická charakteristika vod na ložisku Stráž pod Ralskem

Pro charakterizaci složení podzemních vod poskytlo DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž pod Ralskem databázi chemických analýz vod z vrtů na území dolu chemické těžby a ve sledovaném okolí. Databáze obsahuje cca 13 000 chemických analýz vod z 800 různých vrtů v časovém období od roku 1986 až 2012. Protože je primární databáze částečně nekonzistentní a obsahuje nahodilé chyby měření, byla data pročištěna pomocí statistických a geochemických metod. Některé vybrané vrty jsou monitorovány dlouhodobě a databáze obsahuje dlouhé časové řady. Pro další statistické výpočty byly analýzy časových řad jednotlivých vrtů zprůměrovány, aby se zamezilo jejich váhovému efektu. Získaný vyčištěný soubor dat byl následně použit pro statistické zhodnocení podzemních vod ve dvou hlavních zvodních ložiska Stráž pod Ralskem.

6.1.1 Podzemní vody cenomanského kolektoru

Cenomanský kolektor je v oblasti dolu chemické těžby na ložisku Stráž pod Ralskem, ale i za její hranicí, zasažen zbytkovými technologickými roztoky s různou mírou kyselosti a koncentrací rozpuštěných látek. Ve vzdálenějších oblastech nebo v místech proti regionálnímu směru odvodňování cenomanského kolektoru naopak nebyly vody významně ovlivněny a jejich vlastnosti se blíží přirozenému stavu. V cenomanském kolektoru tak vedle sebe existují vody s velmi rozdílnými vlastnostmi, mezi nimiž neexistuje žádná pevná oddělovací bariéra. Vzhledem k existenci plynulého přechodu mezi přirozenými a ovlivněnými vodami, je z geochemického hlediska obtížné stanovit mezi nimi přesnou hranici. Hranice rozdělení přirozených neovlivněných podzemních vod a vod zasažených kyselým loužením byla stanovena na základě prostorově-chemické analýzy výskytu na území ložiska Stráž pod Ralskem. Popisná statistická charakteristika vod cenomanské zvodně je pak uvedena v Tab. 3.

Tab. 3: Statistická charakteristika přirozených podzemních vod a zbytkových technologických roztoků v cenomanském kolektoru na lokalitě Stráž pod Ralskem. TDS – celkový obsah rozpuštěných látek v mg.l⁻¹, n – statistický počet případů, koncentrace prvků jsou uvedeny v mg.l⁻¹.

	cenoman – zbytkové technologické roztoky					cenoman – neovlivněné podzemní vody				
	n	průměr	medián	minimum	maximum	n	průměr	medián	minimum	maximum
TDS	1250	65945	65460	10590	120680	144	149,32	147,50	76,00	247,00
pH	1234	1,46	1,50	0,70	2,2	144	7,43	7,45	6,25	8,35
SO ₄ ²⁻	1250	40285	39900	6630	73700	144	32,57	30,50	2,50	75,00
HCO ₃ ⁻	-	-	-	-	-	144	105,06	102,00	21,96	187,00
NO ₃ ⁻	1248	504	461	0,3	1525	115	0,42	0,50	0,05	1,00
NH ₄ ⁺	1235	929	911	56	1960	84	0,26	0,25	0,03	1,00
Cl ⁻	1232	11,55	12,08	0,50	26,5	143	4,34	3,90	0,50	11,20
Ca ²⁺	1204	281,03	283,02	113,10	442,70	144	37,05	35,60	18,80	67,00
Mg ²⁺	1238	45,20	50,50	1,40	102,0	144	6,66	6,30	2,60	13,10
Na ⁺	1171	24,41	19,70	4,20	63,4	144	3,32	3,25	1,10	6,30
K ⁺	1188	60,61	60,06	0,25	122,0	144	1,24	1,20	0,77	2,30
Al ³⁺	1246	5674	5668	917	10140	142	0,45	0,25	0,00	1,30
Fe ²⁺	950	1419	1455	198	2810	130	0,57	0,44	0,03	2,26
Mn ²⁺	1219	17,45	17,66	0,78	39,0	139	0,08	0,06	0,00	0,22
As ³⁺	1029	6,27	6,40	1,80	10,6	-	-	-	-	-
Be ²⁺	1093	0,75	0,77	0,20	1,3	-	-	-	-	-
Zn ²⁺	1187	56,94	57,50	24,00	89,70	90	0,02	0,02	0,00	0,06
Ni ²⁺	1210	22,17	22,40	8,76	34,50	84	0,03	0,03	0,00	0,06

Zbytkové technologické roztoky v cenomanské zvodni mají základní chemický typ čistě Ca-SO₄ s řádovou převahou SO₄ iontu nad ostatními anionty. Kyseliny vtlačené do cenomanského kolektoru snížily pH podzemních vod až k hodnotě nižší než pH 1. V datovém souboru chemického složení vod z loužicích polí se zaznamenané hodnoty pH pohybují v rozmezí 2,2 až 0,7. Celkový obsah rozpuštěných látek v kyselých zbytkových technologických roztocích díky antropogenní dotaci chemikáliemi a v důsledku uvolňování do roztoku z horninotvorných minerálů stoupl na průměrnou hodnotu 65 g.l⁻¹. Nejkoncentrovanější zbytkové technologické roztoky obsahovaly až 120 g.l⁻¹ rozpuštěných látek. Z hlavních aniontů v ovlivněných vodách cenomanského kolektoru jednoznačně převládají sírany. Ty mají původ ve vtlačené kyselině sírové. Dalším zdrojem síranů je oxidace sulfidických minerálů, zejména pyritu, vyskytujících se v horninách na bázi cenomanského kolektoru v rozmyvovém souvrství. Významným aniontem v ovlivněných vodách cenomanské zvodně jsou dusičnany původem z kyseliny dusičné, která se používala při chemické těžbě ke kontrole oxidačního prostředí při loužení. Ostatní anionty se ve zbytkových technologických roztocích

cenomanské zvodně vyskytují v běžných koncentracích v řádu jednotek až desítek mg.l^{-1} .

Z kationtů je ve zbytkových technologických roztocích cenomanské zvodně nejhojnější hliník. Jeho rozpuštěné ionty se vyskytují v řádu prvních gramů na litr s průměrným množstvím $5,7 \text{ g.l}^{-1}$. Hlinité ionty mají původ v horninotvorných alumosilikátech (živce, slídy), ze kterých byl hliník vyloužen přítomnými kyselinami. Druhým nejhojnějším kationtem v těchto vodách je železo s průměrnou koncentrací $1,4 \text{ g.l}^{-1}$. Železo pochází jednak z horniny, kde se vyskytuje ve formě pyritu, arsenopyritu a dalších minerálů s obsahem železa, antropogenním zdrojem železa je případné rozpouštění kovového vybavení využívaného při těžbě. Vápník se vyskytuje v maximální koncentraci až 281 mg.l^{-1} . Tato koncentrace je v porovnání s přírodními vodami zvýšená, avšak není extrémní jako v případě hliníku a železa. Koncentrace sodíku dosahuje průměrně hodnoty 24 mg.l^{-1} a průměrný obsah draslíku je 60 mg.l^{-1} . Při oxidativním rozpouštění byly z přítomných akcesorických minerálů vylouženy i další kovy a polokovy, jejichž zvýšená koncentrace se objevuje ve zbytkových technologických roztocích cenomanské zvodně. Potencionálně problematické stopové prvky jsou As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, F, Fe, Ni, Mn, Pb, Tl V, U a Zn (Vencelides a kol., 2010).

Přirozené podzemní vody cenomanské zvodně jsou typu Ca- HCO_3 , občas s přechodem k Ca- HCO_3 - SO_4 . Celkové množství rozpuštěných látek je v průměru 149 mg.l^{-1} a pH těchto vod je převážně slabě alkalické (průměrné pH 7,43). Hlavním aniontem je HCO_3^- s průměrnou koncentrací 105 mg.l^{-1} , druhým nejhojnějším aniontem jsou sírany s průměrnou koncentrací 33 mg.l^{-1} , avšak koncentrace síranů kolísá od 2,5 do 75 mg.l^{-1} . Obsah dusičnanů v neovlivněných vodách cenomanského kolektoru je zanedbatelný (max. 1 mg.l^{-1}). Zajímavé jsou lokálně zvýšené koncentrace chloridů v maximu do $11,2 \text{ mg.l}^{-1}$.

Hlavním kationtem v neovlivněných vodách cenomanské zvodně je vápník s průměrnou koncentrací 37 mg.l^{-1} , druhým nejhojnějším kationtem je hořčík s průměrnou koncentrací $6,66 \text{ mg.l}^{-1}$. Hmotnostní poměr Ca:Mg je 5,5:1, což je obvyklá hodnota poměru těchto prvků v podzemních vodách v České křídě. Koncentrace sodíku a draslíku jsou nízké (Na $3,32 \text{ mg.l}^{-1}$, K $1,24 \text{ mg.l}^{-1}$). Za povšimnutí stojí poměr Na:K v cenomanských vodách. Zatímco v přirozených vodách sodík převažuje nad draslíkem 2,7:1, v kontaminovaných zbytkových technologických roztocích je tento poměr převrácený ve prospěch draslíku (Na:K = 1:2,5). Ostatní vedlejší kationty jsou

v přirozených vodách cenomanského kolektoru zastoupeny v setinách až desetínách mg.l^{-1} , nejhojnější z vedlejších kationtů je železo s koncentrací $0,57 \text{ mg.l}^{-1}$.

6.1.2 Podzemní vody turonského kolektoru

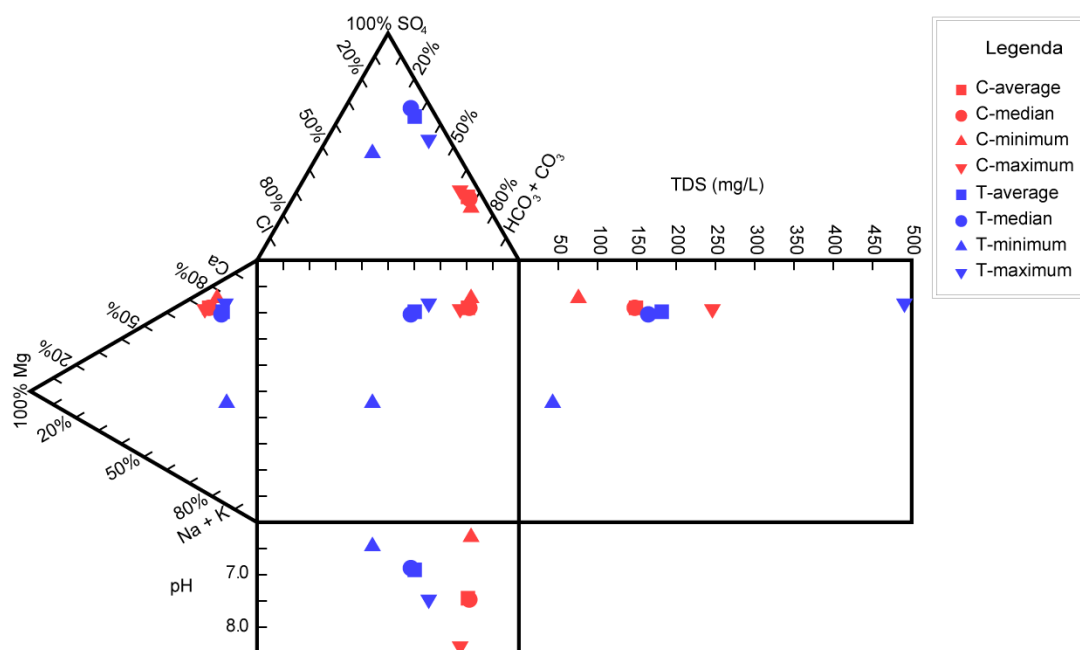
Přirozené podzemní vody turonského kolektoru mají převážně chemické složení typu Ca-SO_4 až $\text{Ca-SO}_4\text{-HCO}_3$ (Obr. 4). Průměrný obsah rozpuštěných látek je 182 mg.l^{-1} , avšak hodnoty rozpětí jsou od 44 mg.l^{-1} do 492 mg.l^{-1} (Tab. 4). Nízké minimální hodnoty rozpuštěných látek ukazují na lokální vysoký podíl srážkové vody v podzemní vodě.

Tab. 4: Statistická charakteristika ovlivněných a neovlivněných podzemních vod turonské zvodně na lokalitě Stráž pod Ralskem. TDS – celkový obsah rozpuštěných látek mg.l^{-1} , n – statistický počet případů, koncentrace prvků jsou uvedené v mg.l^{-1} .

	turon – zbytkové technologické roztoky					turon – neovlivněné podzemní vody				
	n	průměr	medián	minimum	maximum	n	průměr	medián	minimum	maximum
TDS	72	414,46	278,50	15,00	1398,00	87	182,24	165,00	44,00	492,00
pH	72	4,94	4,97	3,30	5,50	87	6,89	6,85	6,45	7,45
SO_4^{2-}	72	310,50	227,00	86,00	912,00	87	63,20	57,00	2,00	184,84
HCO_3^-	72	10,92	4,00	1,50	379,42	87	46,32	35,50	2,00	182,00
NO_3^-	72	32,05	21,78	0,50	215,00	87	8,43	6,25	0,11	29,00
NH_4^+	72	9,67	2,55	0,13	161,00	75	0,34	0,25	0,11	1,00
Cl^-	72	18,72	7,61	0,98	397,00	81	5,64	4,70	1,00	19,72
Ca^{2+}	72	81,83	55,50	2,72	433,00	87	33,30	27,50	1,00	129,00
Mg^{2+}	72	13,30	9,52	1,20	39,50	87	4,06	3,60	0,20	13,90
Na^+	72	10,96	7,50	1,32	52,50	87	5,06	4,50	1,00	15,64
K^+	72	6,09	4,75	2,00	42,50	87	1,91	1,77	0,64	4,29
Al_3^+	72	6,61	5,00	0,25	35,78	68	0,27	0,25	0,11	0,50
Fe^{2+}	72	4,52	0,32	0,12	132,00	77	0,38	0,25	0,11	0,98
Mn^{2+}	72	2,05	1,55	0,11	9,85	84	0,36	0,25	0,12	1,00
As^{3+}	5	0,53	0,25	0,15	1,00	5	0,40	0,25	0,20	1,00
Be^{2+}	6	0,59	0,52	0,37	1,00	5	0,33	0,31	0,25	0,52
Zn^{2+}	67	0,45	0,35	0,11	0,96	87	0,59	0,46	0,11	1,00
Ni^{2+}	68	0,31	0,25	0,11	0,91	86	0,28	0,25	0,11	0,57

Podzemní vody turonského kolektoru mají většinou slabě kyselý, řidčeji slabě alkalický charakter s rozpětím hodnot pH mezi 6,45 – 7,45. Průměrné obsahy síranů a hydrogenuhličitanů jsou 63 mg.l^{-1} a 46 mg.l^{-1} . Průměrný obsah dusičnanů je $8,4 \text{ mg.l}^{-1}$ a v maximum 29 mg.l^{-1} . Tyto hodnoty nejsou nijak výrazně zvýšené, ale v porovnání s neovlivněnými vodami cenomanského kolektoru jsou tyto hodnoty vyšší. Příčinou je větší komunikace turonského kolektoru s povrchem a biologická kontaminace. Z kationtů výrazně převažuje vápník nad ostatními hlavními kationty. Průměrná

koncentrace vápníku je 33 mg.l⁻¹. Stopové prvky jako Fe, Al, Mn, Zn, Ni a další se v přirozených vodách turonského kolektoru vyskytují v řádu desetin mg.l⁻¹, maximálně do 1 mg.l⁻¹.

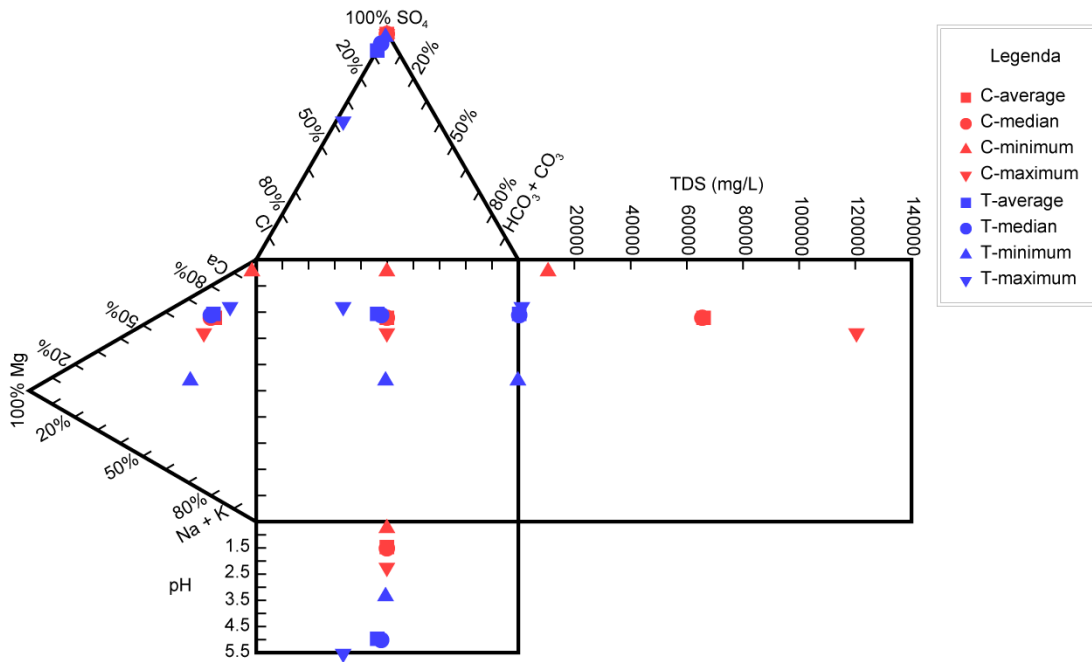


Obr. 4: Durovův digram s vynesením chemického složení přirozených podzemních vod z cenomanské (C) a turonské (T) zvodně. Average – průměrná hodnota, median – střední hodnota, minimum – nejnižší zaznamenaná hodnota v datovém souboru, maximum – nejvyšší zaznamenaná koncentrace v datovém souboru.

Průměrné množství rozpuštěných látek v okolí zasažených vrtů je 414 mg.l⁻¹, tj. koncentrace rozpuštěných látek v kontaminované turonské zvodni je o dva řády nižší než v případě kontaminovaných vod v cenomanském kolektoru. Ovlivněné vody turonského kolektoru mají průměrné pH 4,94, minimální zaznamenaná hodnota ve zkoumaném souboru je pH 3,30. Hranice pH 5,5 mezi ovlivněnými a neovlivněnými turonskými vodami byla stanovena uměle na základě analýzy minimální hodnoty pH ve vrtech označených jako pozorovací umístěných mimo pole chemické těžby a pole rozmyvu. Kontaminace zbytkovými technologickými roztoky se projevuje nárůstem podílu síranů v celkovém objemu aniontů (Obr. 5). Zatímco v přirozených vodách turonské zvodně je poměr SO₄²⁻ : HCO₃⁻ přibližně 1,4 : 1 v ovlivněných kontaminovaných vodách je tento poměr výrazně větší 31 : 1. Koncentrace síranů je v průměru 310 mg.l⁻¹. V kontaminovaných vodách turonského kolektoru se také vyskytují vody se zvýšeným množstvím dusičnanů. Ty mají původ v povrchových antropogenních zdrojích (zemědělství), případně může lokálně část dusičnanů pocházet

z kontaminovaných vod podložního cenomanského kolektoru. Průměrné množství dusičnanů je 32 mg.l^{-1} , avšak v maximu až 215 mg.l^{-1} .

Mezi hlavními kationty má největší podíl Ca^{2+} s průměrnou koncentrací $81,83 \text{ mg.l}^{-1}$. Hořčík je druhým nejčastějším kationtem s průměrnou koncentrací $13,3 \text{ mg.l}^{-1}$. Poměr Ca^{2+} a Mg^{2+} je v ovlivněných vodách v průměru $6 : 1$, což je nižší poměr než v případě neovlivněných vod turonského kolektoru a obdobný poměr jako ve vodách cenomanského kolektoru. Z kationtů alkalických kovů je v ovlivněných vodách turonské zvodně nejhojnější sodík (průměrně $10,96 \text{ mg.l}^{-1}$) následovaný draslíkem (průměrně $6,09 \text{ mg.l}^{-1}$). Poměr těchto dvou bazických kationtů je cca $1,8 : 1$ ve prospěch sodíku. Tento poměr je nižší než v případě neovlivněných vod turonského kolektoru a více se blíží kontaminovaným vodám cenomanského kolektoru, které mají obrácený poměr $\text{Na} : \text{K}$ s převahou draslíku. Kontaminace vod turonské zvodně se také projevuje zvýšeným obsahem stopových prvků. Nejvýraznější je zvýšený obsah hlinitých iontů. Průměrná koncentrace Al^{+3} je $6,61 \text{ mg.l}^{-1}$ a maximální zastižená koncentrace $35,78 \text{ mg.l}^{-1}$. Většina kontaminovaných vod má nízké obsahy železa, avšak vyskytují se i vzorky vod s vysokým obsahem železa. Mangan má podobnou geochemii jako železo, ale jeho koncentrace jsou všeobecně nižší. Stopové prvky jako As, Be, Ni a Zn mají v kontaminovaných vodách turonské zvodně obdobný obsah jako v neovlivněných vodách stejného kolektoru. Průměrný obsah těchto prvků je $0,3$ až $0,6 \text{ mg.l}^{-1}$. Je tedy zřejmé, že příměs kontaminovaných vod cenomanského kolektoru do turonské zvodně nemá výrazný vliv na koncentraci těchto stopových prvků.



Obr. 5: Durovův digram pro ovlivněné antropogenní vody z cenomanské (C) a turonské (T) zvodně. Average – průměrná hodnota, median – střední hodnota, minimum – nejnižší zaznamenaná hodnota v datovém souboru, maximum – nejvyšší zaznamenaná koncentrace v datovém souboru.

6.2 Plyny ve vodách na ložisku Stráž pod Ralskem

Při odběrech podzemních vod z vrtů ve vyluhovacích polích a v oblasti rozptylu kyselých technologických roztoků bylo pozorováno uvolňování rozpuštěných plynů v odebraných vzorcích. Rozpuštěné plyny svojí přítomností ovlivňují chemickou rovnováhu systému voda-hornina-plyn a z tohoto důvodu se jedna část výzkumu soustředila na možnost vzorkování, identifikace a analýzu rozpuštěných plynů v podzemních vodách na ložisku Stráž pod Ralskem.

Bylo navrženo a zkonstruováno vlastní odběrové zařízení (Obr. 6) pro odběr rozpuštěných plynů ve vodách. To se sestává z měděné spirálovitě stočené trubky (Obr. 7), plynového vaříče, skleněné laboratorní promývačky (Obr. 8), vzorkovací jehly a spojovacích hadiček.



Obr. 6: Celkový pohled na zapojení odběrového zařízení pro vzorkování rozpuštěných plynů.



Obr. 7: Čerpaná voda z vrtu se v měděné spirále ohřívá pomocí plynového hořáku. Rozpustnost plynů výrazně klesá s rostoucí teplotou vody a rozpuštěné plyny se z vody vylučují ve formě bublinek.



Obr. 8: Voda s vyloučenými bublinkami plynu je přivedena do laboratorní skleněné promývačky. V hrdle promývačky se plyn zachytává a následně je vzorkovací jehlou přepuštěn do vzorkovnice – skleněné víalčky se silikonovým septem.

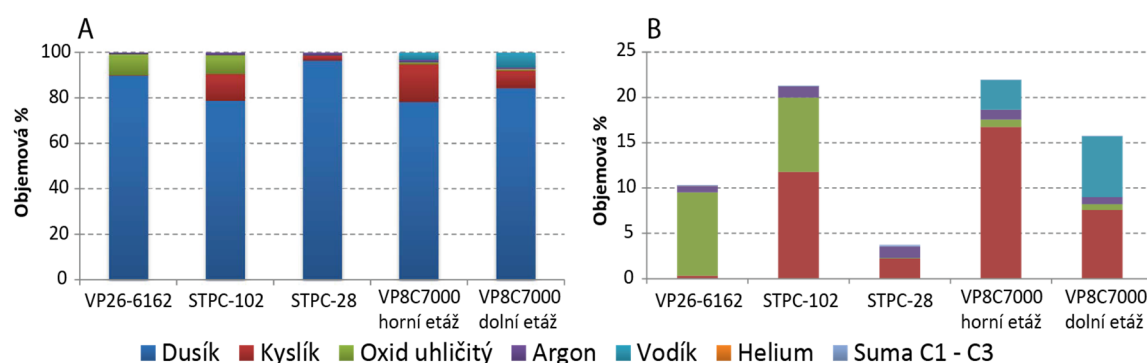
Vrty byly při odběru čerpány čerpadlem Grunfos MP1 v hloubce cca 80 m pod povrchem, mimo vrtu VP26-6162, který byl vzorkován pomocí technologické výpusti na potrubním vedení. Čerpaná voda byla směsným vzorkem a stejně tak lze za směsný průměrný vzorek považovat i odebraný separovaný plyn. Z vrtu VP8C7000 byl v roce

2012 v průběhu experimentálního etážového vzorkování vod odebrán plyn ze dvou izolovaných úseků vrtu z hloubek: horní etáž – 149 až 164,2 m pod terénem a spodní etáž – 164,2 m až dno (192 m pod terénem). Vzorky plynů z tohoto vrtu jsou zonální a reprezentují daný vzorkovaný úsek. Ve vrtu byla identifikována výrazná geochemická anomálie způsobená kontaminací kyselými technologickými roztoky. Tato anomálie svým hloubkovým rozložením v době odběru odpovídala spodní vzorkované etáži. Horní vzorkovaná etáž se nachází mimo hlavní kyselý kontaminační mrak a obsahuje směsnou vodu kyselé kontaminace, přirozené podzemní vody a vtláčeného neutralizačního alkalického roztoku.

Ve všech případech byly odebrány rozpuštěné plyny, které se svým složením zcela odlišují od zemské atmosféry (Tab. 5). Největší a zcela převládající podíl ve všech odebraných vzorcích plynu má dusík s objemovou koncentrací 78,1 – 96,3 obj. % (Obr. 9A). Nejvyšší koncentrace dusíku 96,3 obj. % byla pozorována ve vzorku z vrtu STPC-28, který pochází z přirozené cenomanské zvodně neovlivněné kyselým loužicím roztokem. Druhou nejčastěji identifikovanou složkou ve směsi plynů je rozpuštěný kyslík, jehož přítomnost ve vodách je značně variabilní (Obr. 9B). Další významnou zjištěnou složkou je oxid uhličitý. Jeho koncentrace se pohybuje v rozmezí 0,04 až 9,2 obj. %. Nejnižší koncentrace se vyskytovala v neovlivněné vodě cenomanské zvodně ve vrtu STPC-28. Naopak nejvyšší koncentrace až 9,2 obj. % CO₂ byly zjištěny v produkčním vrtu VP26-6162 a kontaminovaném monitorovacím vrtu STPC-102. Argon jakožto inertní plyn se neúčastní chemických reakcí a jeho koncentrace je ovlivněna relativní změnou koncentrací ostatních plynných komponent. Vodík, nejvzácnější plyn v zemské atmosféře (5,5⁻⁵ obj. %), se v kontaminovaných vodách ložiska Stráž pod Ralskem vyskytuje v hojném až extrémním množství v maximální zjištěné koncentraci 6,7 obj. %. V silně kontaminovaném úseku vrtu VP8C7000 byl vodík vůči zemské atmosféře nabožen 1,2 milionkrát. V kontaminaci neovlivněném vrtu STPC-28 vodík nebyl detekován. V jednom vzorku z vrtu VP26-6162 bylo zjištěno He v koncentraci 0,006 obj. %. Poslední sledovanou skupinou plynů byly lehké uhlovodíky C1 – C3. Metan je z uhlovodíkových složek nejhojnějším plynem. V nejvyšší koncentraci 0,186 obj. % byl zjištěn ve vrtu STPC-28. Vyšší lehké uhlovodíky etan, eten a propan se ve zkoumaných vrtech vyskytují v koncentracích 0,00004 až 0,00191 obj. %. Ve vrtech, které byly zasaženy kyselými zbytkovými technologickými roztoky, je celková koncentrace uhlovodíků řádově nižší.

Tab. 5: Chemické složení plynů separovaných z podzemních vod. Složení je udáváno v objemových procentech složky. U vrtu VP8C7000 bylo provedeno zonální vzorkování ze dvou hloubkových úrovní – H 149 až 164,2 m pod terénem, D 164,2 – 192 m pod terénem. Pro srovnání je uvedeno složení pozemské atmosféry při povrchu země. (Zdroj: http://cs.wikipedia.org/wiki/Atmosféra_Země, 1.3.2015)

Označení vzorku	VP26-6162	STPC-102	STPC-28	VP8C7000H	VP8C7000D	atmosféra	
Složka	Mez det.	% (V/V)	% (V/V)	% (V/V)	% (V/V)	% (V/V)	
Dusík	0,002	89,7	78,8	96,3	78,1	84,3	78,084
Kyslík	0,002	0,33	11,8	2,24	16,8	7,6	20,946
Oxid uhličitý	0,005	9,2	8,2	0,04	0,80	0,63	0,0385
Argon	0,005	0,71	1,26	1,27	1,09	0,77	0,934
Vodík	0,002	0,004	0,004	0	3,296	6,717	0,00055
Helium	0,002	0,006	0	0	0	0	0,000524
Metan	0,00002	0,084	0,017	0,186	0,004	0,008	0,00017
Etan	0,00002	0,00191	0,00023	0,00015	0,001	0,002	
Eten	0,00002	0,00023	0,00004	0,00004	0	0	
Propan	0,00002	0,00023	0,00003	0,00011	0	0	
Σ C1 – C3	0,00002	0,08637	0,0173	0,1863	0,005	0,01	



Obr. 9: A) Graf objemového zastoupení plyných složek ve sledovaných vrtech. Hlavní plynou složkou ve vodách ložiska Stráž pod Ralskem je dusík, který zcela převládá nad ostatními plyny. Jeho koncentrace se pohybuje mezi 78 až 96 obj. %. B) Souhrn minoritních plyných fází ve vodách na ložisku Stráž pod Ralskem. Dusík není v grafu uveden.

6.3 Původ novotvořených částic

Vznik novotvořených pevných částic ve vodných roztocích je iniciován chemickými, fyzikálními a biologickými procesy. Podzemní voda v oblastech chemické těžby v cenomanské zvodni obsahuje velké množství člověkem dodaných rozpuštěných látek, zejména anionty minerálních kyselin a H^+ iont způsobující kyselost vod. Díky jejich vysoké kyselosti a termodynamické nerovnováze s přítomným horninovým prostředím se tyto vody obohacují o další rozpuštěné látky tak, aby se opětovně co nejvíce přiblížily rovnováze s prostředím. Výsledkem jsou vysoce nabožené podzemní vody

unášející zvodní velký objem rozpuštěných minerálních látek a kontaminantů. Ty mohou za určitých podmínek opětovně přejít do pevné formy a vysrážet se jako novotvořené částice popřípadě se mohou rozpuštěné kontaminanty navázat na novotvořené sraženiny pomocí sorpčních mechanismů.

Aby mohlo k vysrážení dojít, je nutné uměle narušit metastabilní stav systému kyselý technologický roztok – horninové prostředí přidáním neutralizačního činidla. Toto činidlo musí mít alkalický charakter, který vede ke zvýšení hodnoty pH vody a má za následek posun saturačních indexů většiny hypotetických minerálních fází do pole přesycení vůči podzemní vodě a vzniku novotvořených pevných fází – sraženin.

Z chemického hlediska je vznik novotvořených částic zapříčiněn termodynamickou nerovnováhou systému. Při vzniku novotvořených částic hraje důležitou roli i přítomnost nukleačního katalysátoru, což jsou zpravidla pevné částice, které svojí přítomností v systému vytváří energetické nehomogenity ve prospěch vzniku novotvořených částic a fungují jako nukleační jádra.

Při studiu novotvořených částic ve zbytkových technologických roztocích ložiska Stráž pod Ralskem byly pozorovány a zdokumentovány tři různé mechanismy jejich vzniku. Nejpodrobněji byl prozkoumán vznik novotvořených částic při srážecích neutralizačních reakcích mezi kyselým zbytkovým technologickým roztokem a alkalickým činidlem. Dále byl pozorován vznik částic při zahušťování kyselých roztoků odparem. Třetím zdokumentovaným způsobem vzniku byla reakce kyselého zbytkového technologického roztoku s atmosférickými plyny.

6.4 Srážecí neutralizační reakce

Při laboratorních experimentech byly studovány neutralizační reakce mezi kyselým zbytkovým technologickým roztokem a alkalickým technologickým roztokem, který je využíván jako neutralizační činidlo v průmyslovém provozu. Cílem těchto experimentů bylo zjištění rychlosti průběhu srážecích reakcí, kvantifikace hmotnosti vzniklých novotvořených částic, studium velikostí a charakteru vznikajících částic a jejich mineralogického složení. Dalšími otázkami byla stabilita vznikajících novotvořených sraženin, jejich schopnost vázat na sebe další kontaminanty pomocí sorpce a chování novotvořených sraženin v přebytku kyselého zbytkového technologického roztoku.

Laboratorní experimenty umožnily sledování dějů, které by nebylo možné pozorovat nebo provést v přírodních podmínkách. Pro experimenty byly odebrány dva typické vzorky kyselých zbytkových technologických roztoků z vrtů VP26-6162 a STPC-102 (Tab. 6).

Tab. 6: Chemické složení roztoků použitých pro laboratorní neutralizační experimenty. Pokud je u měřené hodnoty uveden znak < , je koncentrace prvku ve vzorku menší než uvedený detekční limit.

Vzorek	Na ⁺ mg.l ⁻¹	Mg ²⁺ mg.l ⁻¹	K ⁺ mg.l ⁻¹	Ca ²⁺ mg.l ⁻¹	HCO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	NO ₃ ⁻ mg.l ⁻¹	SO ₄ ²⁻ mg.l ⁻¹	Cl ⁻ mg.l ⁻¹
Alkalické činidlo	138,94	0,042	27,35	322,40	738,34	12,18	667,72	17,68
VP26-6162	10,62	20,02	14,84	121,88	< 0,50	110,55	11660,85	< 0,15
STPC-102	2,48	9,01	< 0,01	87,17	< 0,50	9,94	1594,60	< 0,15

Vzorek	Li ⁺ mg.l ⁻¹	NH ₄ ⁺ mg.l ⁻¹	Al ³⁺ mg.l ⁻¹	Mn ²⁺ mg.l ⁻¹	Fe ²⁺ mg.l ⁻¹	Zn ²⁺ mg.l ⁻¹	pH	vodivost uS.cm ⁻¹
Alkalické činidlo	0,22	87,45	< 0,20	< 5,00	< 0,05	0,03	10,95	2930
VP26-6162	0,54	285,38	1880,34	5,69	692,99	33,31	2,08	12370
STPC-102	0,07	14,86	185,42	6,96	173,70	3,42	2,58	2590

Voda z produkčního vrtu chemické těžby VP26-6162 představuje kyselý zbytkový technologický roztok z centrální oblasti loužicích polí. Vrt VP26-6162 zasahuje do cenomanské zvodně a využívá se pro vyvádění kyselých zbytkových roztoků. Voda z tohoto vrtu má pH blízké hodnotě 2 a obsahuje téměř 15 g.l⁻¹ rozpuštěných minerálních látek. Největší podíl mineralizace je tvořen ionty SO₄²⁻ (11,6 g.l⁻¹), Al³⁺ (1,8 g.l⁻¹) a Fe²⁺ (0,7 g.l⁻¹).

Vzorek vody z vrtu STPC-102 byl čerpán na okraji vyluhovacích polí, kde se mísí zbytkové technologické roztoky s přirozeně se vyskytujícími neovlivněnými vodami cenomanské zvodně. Vrt STPC-102 je využíván pro monitoring stavu zvodně v průběhu sanačních prací. Voda z tohoto vrtu má nízké pH 2,58, koncentrace rozpuštěných látek je ale na místní ložiskové poměry nízká (≈ 2 g.l⁻¹). Největší část iontů zastoupených v této vodě zaujímají ionty SO₄²⁻ (1,6 g.l⁻¹), Al³⁺ (0,19 g.l⁻¹) a Fe²⁺ (0,17 g.l⁻¹), jejichž zvýšená koncentrace má původ v kyselých zbytkových technologických roztocích z oblasti chemické těžby.

Alkalický neutralizační roztok byl odebrán ze sedimentační nádrže technologického provozu neutralizační stanice NDS6 (Tab. 6). Na této stanici jsou sráženy a neutralizovány vyčerpané kyselé zbytkové technologické roztoky z vyluhovacích polí alkalickým roztokem vápenného mléka. Alkalický roztok obsahuje ≈ 2 g.l⁻¹

rozpuštěných látek a jeho pH je 10,95. Hlavními rozpuštěnými ionty alkalického činidla jsou HCO_3^- ($0,74 \text{ g.l}^{-1}$), SO_4^{2-} ($0,67 \text{ g.l}^{-1}$) a Ca^{2+} ($0,32 \text{ g.l}^{-1}$).

Laboratorní neutralizační experimenty spočívaly v míšení kyselých zbytkových technologických roztoků s alkalickým činidlem při jejich různých vzájemných objemových poměrech. Ty byly určeny tak, aby smíšené roztoky pokrývaly co největší rozpětí objemových poměrů jednotlivých složek ve směsi (Tab. 7). Veškeré práce, manipulace a uchovávání smíšených roztoků byly prováděny v inertní plynné atmosféře N_2 za běžné teploty $20 - 25^\circ\text{C}$. Pro zjištění chemických změn v čase v kapalně fázi, byly z kontejneru odebírány vzorky roztoků po 1, 10, 50 a 100 dnech od zahájení experimentu.

Tab. 7: Označení směsí při neutralizačním experimentu, procentuální objemové zastoupení jednotlivých složek, objemy mísených složek v reaktoru a pH směsí po 1 dni reagování.

Název směsi	% obj. STPC-102	% obj. akl. sliv	obj. vody STPC-102 (ml)	obj. alk. sliv (ml)	pH
STPC 10	10	90	1350	150	9,89
STPC 25	25	75	1125	375	7,84
STPC 50	50	50	750	750	3,54
STPC 75	75	25	375	1125	2,61
STPC 90	90	10	150	1350	2,54
VP 10	10	90	1350	150	3,88
VP 25	25	75	1125	375	3,23
VP 50	50	50	750	750	2,39
VP 75	75	25	375	1125	2,12
VP 90	90	10	150	1350	2,06

6.5 Kinetika neutralizačních reakcí

Pozorování neutralizačních experimentů ukazují, že kinetika chemických reakcí ve směsích roztoků je rychlá. Po vzájemném smíšení obou reagujících roztoků (vod) vzniká téměř okamžitě, v závislosti na chemickém složení, kalná až neprůhledná kapalina různých odstínů rezavě okrové barvy. Změna zabarvení a zakalení je dána zejména přechodem rozpuštěné formy Fe^{2+} na nerozpustnou trojmocnou formu Fe^{3+} . Z počátku se jeví všechny směsi jako pravý roztok, avšak již po několika minutách lze v některých směsích sledovat sedimentaci. Pozorování ukazuje na postupně vzrůstající velikost a hmotnost vznikajících částic, které začínají podléhat gravitační síle (Obr. 10 až Obr. 13).



Obr. 10: Reaktory se směsí kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 s alkalickým neutralizačním činidlem po 1 hodině od smíšení. Zleva vzorky STPC 90, STPC 75, STPC 50, STPC 25, STPC 10.

Obr. 11: Reaktorové nádoby se směsí kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 s alkalickým neutralizačním činidlem po 24h od smíšení. Zleva vzorky STPC 90, STPC 75, STPC 50, STPC 25, STPC 10.



Obr. 12: Reaktory se směsí kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 s alkalickým neutralizačním činidlem po 1 hodině od míšení. Zleva vzorky VP 90, VP 75, VP 50, VP 25, VP 10.

Obr. 13: Reaktorové nádoby se směsí kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 s alkalickým neutralizačním činidlem po 24h od smíšení. Zleva vzorky VP 90, VP 75, VP 50, VP 25, VP 10.

6.6 Velikost, množství a charakter novotvořených částic v závislosti na složení neutralizačních směsí

Velikost a množství vznikajících novotvořených částic jsou závislé na chemickém složení a počátečním pH směsi neutralizujících se roztoků. V méně kyselém prostředí vznikaly částice rychleji a větších rozměrů, což se projevilo jejich rychlejší sedimentací. Tento jev byl pozorován u obou testovaných zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 i VP26-6162. Směsi byly po důkladném promíšení ponechány v klidu

bez dalšího protřepávání, aby bylo možné pozorovat průběh srážení a sedimentace novotvořených částic.

Po 1 hodině běhu experimentu je zřejmé, že v nejkyselějších směsích (STPC 90, pH 2,54 a STPC 75, pH 2,61) vzniká menší množství drobných částic, které zůstávají ve vznosu (Obr. 10). To se projevuje rezavým zakalením vzorku. Ve směsích s větším podílem alkalického činidla (STPC 50, pH 3,5, STPC 25, pH 7,84 a STPC 10, pH 9,89) je po jedné hodině zřetelná sedimentace částic u dna reaktorové nádoby. Kinetika reakcí v těchto méně kyselých vzorcích je rychlejší a vznikající částice mají větší objem i hmotnost. Směsi zbytkového technologického roztoku (ZTR) z vrtu VP26-6162 jsou kyselější než směsi ZTR z vrtu STPC-102. Obdobná kinetika reakcí směsí ZTR z vrtu VP26-6162 je u směsí s vyšším podílem alkalického činidla v porovnání se směsmi s méně kyselým ZTR z vrtu STPC-102. V nejkyselějších směsích (VP75, pH 2,12, VP90, pH 2,06) nevznikaly žádné okem viditelné pevné částice, větší objem částic sedimentoval jen u nejméně kyselých směsí ZTR z vrtu VP26-6162 (Obr. 12). Po 24 hodinách se zcela usadily novotvořené částice v méně kyselých směsích (STPC 50, STPC 25 a STPC 10) ZTR z vrtu STPC-102 (Obr. 11). V kyselějších směsích (VP50, pH 2,39, VP25, pH 3,23 a VP10, pH 3,88) ZTR z vrtu VP26-6162 stále zůstala většina částic ve vznosu, část však začala sedimentovat u dna (Obr. 13). V nejméně kyselých směsích VP 75 a VP 90 nedošlo ke tvorbě částic ani po této době (Obr. 13).

Na obrázku Obr. 11 je nejlépe patrný rozdíl charakteru vznikajících novotvořených sraženin v rozdílných chemických podmínkách. Z makroskopického hlediska se největší objem sedimentu srazil ve směsích ZTR z vrtu STPC-102 ve vzorku označeném jako STPC 25 (pH 7,84), avšak z hmotností bilance uvedené v Tab. 12 vyplývá, že hmotnost sraženiny ve vzorku STPC 25 je téměř stejná, jako ve vzorku STPC 10 (pH 9,89), ve kterém je zhruba poloviční objem sedimentu. Důvodem tohoto objemového rozdílu je struktura sedimentu. Sraženina ve vzorku STPC 25 je málo soudržná a obsahuje ve své struktuře velký podíl vody na rozdíl od vzorku STPC 10, kde je naopak novotvořená sraženina kompaktní. Podobný příklad vlivu struktury sraženiny na její objem lze pozorovat i u vzorků VP 25 (pH 3,23) a VP 10 (pH 3,88), kdy naopak sraženina v méně kyselé směsi VP 10 váže větší objem vody ve své struktuře.

Reaktorové nádoby byly pravidelně kontrolovány v časovém úseku dní a týdnů od počátku experimentu. Ačkoliv ze studia hmotnostní bilance sraženin v čase a mineralogického studia sraženin pomocí RTG difrakční analýzy je zřejmé, že se

minerální složení sraženin ze střednědobého hlediska v řádu měsíců až roku mění a ve směsích roztoků nadále probíhají chemické reakce s pomalejší kinetikou, vizuálně se struktura sedimentovaných sraženin již dále nemění.

6.7 Vývoj chemického složení neutralizovaných roztoků v čase

Během 100 dní trvání neutralizačního experimentu byly z reakčních kontejnerů (Tab. 7) odebrány vzorky kapalné fáze v časových intervalech 1, 10, 50 a 100 dní. Intervalů odběrů byly zvoleny tak, aby postihly kineticky rychlé chemické reakce probíhající v prvních dnech na počátku experimentu, tak i změny projevující se v řádu prvních měsíců (50, 100 dní).

Změny chemického složení kapalných fází odráží chemické reakce mezi kapalinou a nově vznikajícími pevnými fázemi, změny stability a rekrystalizaci novotvořených sraženin. Dále je nutné uvažovat vliv jevů jako je sorpce. Při neutralizačním experimentu bylo vytvořeno deset rozdílných chemických systémů, které zahrnují rozpětí pH od alkalických (směs STPC 10, pH, 9,89) až po silně kyselé roztoky (VP 90, pH 2,06). Svým chováním se liší v závislosti na jejich složení. Výsledkem experimentu je soubor analýz (Tab. 8 až Tab. 11), které jsou velmi různorodé, avšak jako celek tvoří obraz vývoje chemického složení směsí kapalné fáze v přítomnosti vznikajících pevných sraženin v různých časových úsecích. Porovnání změn chemického složení v čase je v následujícím popisu vztaženo k prvnímu odběru, který byl proveden 1. den po smíšení zbytkových technologických roztoků a alkalického neutralizačního činidla.

Tab. 8: Chemické složení kapalné fáze z neutralizačního experimentu po 1 dni. Šedě označené položky jsou koncentrace nižší než uvedený detekční limit měření.

analyt	jednotky	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50	VP 75	VP 90
Li ⁺	mg.l ⁻¹	0,214	0,185	0,158	0,106	0,082	0,261	0,331	0,409	0,543	0,619
NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	79,159	67,843	48,530	32,761	24,302	112,781	70,832	88,560	115,731	118,018
Na ⁺	mg.l ⁻¹	141,800	118,980	76,940	35,660	18,830	128,750	107,800	76,490	45,020	27,480
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	0,579	2,341	5,306	7,589	8,672	2,225	5,448	9,591	14,860	17,690
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	17,294	1,269	70,400	115,000	127,160	86,196	399,687	749,622	1291,790	1332,190
K ⁺	mg.l ⁻¹	25,860	22,350	15,100	6,873	3,524	27,130	25,470	23,450	20,910	19,440
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	285,800	265,050	222,600	144,620	114,780	319,100	293,550	246,500	185,120	147,420
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,135	0,482	3,259	4,773	5,414	0,527	1,316	2,364	3,629	4,292
Fe _{celk.}	mg.l ⁻¹	0,339	0,157	1,198	65,025	132,957	34,180	89,149	288,303	563,040	583,477
Zn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,013	0,010	1,670	2,414	2,752	2,880	7,087	13,034	20,720	24,714
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	341,712	61,020	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	23,300	20,010	16,800	0,300	9,940	43,600	64,300	106,340	126,000	130,950
F ⁻	mg.l ⁻¹	0,020	0,258	0,404	0,372	0,396	6,088	8,766	9,000	22,795	23,705
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	870,6	1020,2	1198,1	1293,1	1560,4	1790,4	3798,0	6050,0	9557,0	10070,3
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	18,500	13,010	8,800	3,480	3,020	19,000	11,080	9,120	6,200	6,500
Be ²⁺	ug.l ⁻¹	0,210	6,000	39,000	57,000	61,000	21,000	59,000	110,000	154,000	176,000
As ³⁺	ug.l ⁻¹	1,420	0,810	1,720	7,600	68,580	45,730	86,090	759,910	1657,000	2351,230
pH		9,89	7,84	3,54	2,61	2,54	3,88	3,23	2,39	2,12	2,06
vodivost.	uS/cm	1780	1950	1890	2300	2330	2920	4210	6520	9530	10940

Tab. 9: Chemické složení kapalné fáze z neutralizačního experimentu po 10 dnech. Šedě označené položky jsou koncentrace nižší než uvedený detekční limit měření.

analyt	jednotky	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50	VP 75	VP 90
Li ⁺	mg.l ⁻¹	0,234	0,188	0,164	0,120	0,098	0,284	0,352	0,441	0,529	0,578
NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	72,712	66,096	51,534	34,655	23,791	95,943	122,497	157,795	208,576	226,175
Na ⁺	mg.l ⁻¹	122,650	105,500	73,540	35,480	18,180	129,200	113,300	79,600	42,680	24,920
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	0,341	2,497	5,116	7,401	8,373	2,183	5,428	9,806	14,620	17,320
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	17,562	0,397	66,230	113,200	127,935	85,130	385,254	900,314	1323,100	1311,990
K ⁺	mg.l ⁻¹	24,110	20,830	13,590	6,483	3,054	26,070	24,810	22,360	19,080	17,350
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	297,000	278,100	220,740	156,320	119,540	333,200	304,200	257,670	178,800	154,050
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,010	0,516	3,428	5,154	5,793	0,597	1,432	2,517	3,720	4,362
Fe _{celk.}	mg.l ⁻¹	0,343	0,198	0,681	56,690	138,045	31,410	81,150	357,600	601,800	658,450
Zn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,010	0,012	1,728	2,600	2,896	2,938	7,411	14,580	21,849	26,232
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	347,814	61,020	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500	0,500
NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	23,760	21,740	21,280	18,800	17,780	36,440	59,280	110,280	124,700	173,300
F ⁻	mg.l ⁻¹	0,769	0,304	0,323	0,310	0,328	5,624	9,164	10,304	22,025	24,775
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	906,4	978,3	1135,7	1375,1	1521,3	1730,1	3254,8	6062,7	8786,2	10079,7
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	18,310	15,330	11,220	7,080	3,440	17,120	12,840	16,120	5,300	0,150
Be ²⁺	ug.l ⁻¹	0,120	0,020	33,000	56,000	66,000	21,000	58,000	109,000	155,000	180,000
As ³⁺	ug.l ⁻¹	0,500	0,500	0,500	0,900	8,760	22,410	6,220	351,980	853,390	1089,270
pH		10,12	8,38	3,55	2,72	2,65	3,86	3,26	2,53	2,17	2,09
vodivost	uS/cm	1780	2020	2050	2530	2530	3010	4390	6410	9370	11070

Tab. 10: Chemické složení kapalné fáze z neutralizačního experimentu po 50 dnech. Šedě označené položky jsou koncentrace nižší než uvedený detekční limit měření.

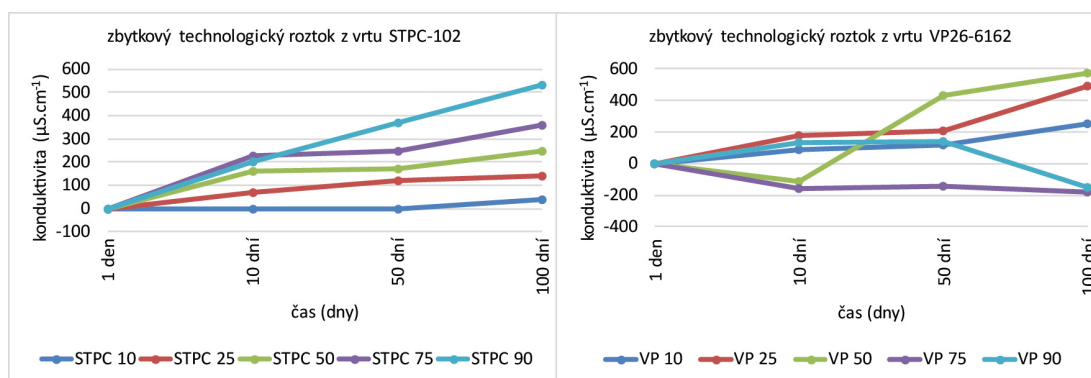
analyt	jednotky	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50	VP 75	VP 90
Li ⁺	mg.l ⁻¹	0,26	0,22	0,20	0,15	0,11	0,37	0,48	0,65	0,87	0,98
NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	79,33	68,15	59,68	35,26	5,02	102,85	0,02	0,40	0,40	0,10
Na ⁺	mg.l ⁻¹	124,83	111,30	78,630	42,520	19,860	130,68	117,09	82,050	52,630	30,550
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	0,023	1,971	4,302	6,958	8,850	2,494	5,586	10,818	15,598	18,070
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	19,02	0,20	72,93	125,64	151,25	121,00	567,63	1034,3	1533,9	1781,7
K ⁺	mg.l ⁻¹	24,960	21,630	15,570	8,380	3,733	28,520	29,030	27,080	26,050	24,030
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	268,68	241,29	202,20	147,40	111,54	305,40	264,24	205,05	164,98	137,30
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,01	0,58	2,92	4,68	3,71	0,59	1,31	2,49	3,48	4,12
Fe _{celk.}	mg.l ⁻¹	0,090	0,050	0,238	35,430	96,340	22,660	43,100	283,64	449,70	509,67
Zn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,01	0,01	1,43	2,30	2,45	2,86	7,07	15,18	21,04	24,08
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	341,7	54,9	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	22,42	19,17	22,63	20,28	15,70	41,82	74,40	117,96	148,00	172,70
F ⁻	mg.l ⁻¹	0,430	0,260	0,026	0,020	0,020	0,037	0,020	0,020	0,020	0,020
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	845,06	956,50	1122,1	1335,2	1414,8	1787,6	3540,0	6622,4	8991,0	10694,
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	17,57	14,27	10,88	5,64	2,60	17,84	12,40	10,08	0,05	0,05
Be ²⁺	ug.l ⁻¹	0,090	0,060	33,000	55,000	66,000	21,000	58,000	109,000	148,000	171,000
As ³⁺	ug.l ⁻¹	0,800	0,800	0,800	0,800	3,480	13,530	27,460	622,720	1604,700	4351,690
Fe ²⁺	mg.l ⁻¹	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	25,690	35,740	110,580	169,220	247,960
PO ₄ ³⁻	mg.l ⁻¹	0,02	0,03	0,13	0,22	0,65	0,08	0,21	52,00	93,00	112,50
pH		10,42	7,62	3,18	2,50	2,42	3,49	2,81	2,32	2,19	2,13
vodivost	uS/cm	1780	2070	2060	2550	2700	3040	4420	6950	9390	11080

Tab. 11: Chemické složení kapalné fáze z neutralizačního experimentu po 100 dnech. Šedě označené položky jsou koncentrace nižší než uvedený detekční limit měření.

analyt	jednotky	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50	VP 75	VP 90
Li ⁺	mg.l ⁻¹	0,26	0,22	0,19	0,13	0,10	0,34	0,41	0,54	0,65	0,69
NH ₄ ⁺	mg.l ⁻¹	81,38	71,43	55,18	39,37	7,37	100,67	0,02	0,11	0,92	0,97
Na ⁺	mg.l ⁻¹	131,70	111,10	76,670	41,580	19,090	138,48	113,50	78,970	50,780	28,970
Mg ²⁺	mg.l ⁻¹	0,054	2,604	4,966	7,549	9,216	2,633	6,111	12,150	17,250	19,940
Al ³⁺	mg.l ⁻¹	16,77	1,46	65,53	133,52	158,90	133,83	457,24	931,45	1377,6	1651,4
K ⁺	mg.l ⁻¹	27,070	22,520	15,690	8,048	3,244	30,340	28,640	25,460	23,000	20,170
Ca ²⁺	mg.l ⁻¹	276,78	268,74	228,20	157,60	116,42	316,68	296,97	245,40	195,32	158,20
Mn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,0	0,5	3,0	4,6	5,6	0,6	1,4	2,6	3,6	4,2
Fe _{celk.}	mg.l ⁻¹	0,050	0,050	0,574	27,840	69,570	14,100	23,380	261,60	395,24	496,48
Zn ²⁺	mg.l ⁻¹	0,01	0,01	1,53	2,32	2,79	3,13	7,30	14,81	22,52	26,19
HCO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	292,9	48,8	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
NO ₃ ⁻	mg.l ⁻¹	20,72	14,82	16,52	3,30	22,42	31,18	26,60	95,84	0,10	105,70
F ⁻	mg.l ⁻¹	0,368	0,213	0,303	0,160	0,068	3,307	0,118	0,098	0,185	0,185
SO ₄ ²⁻	mg.l ⁻¹	860,50	987,40	1147,4	1398,3	1528,3	1850,3	3585,6	6618,4	9063,4	11035,
Cl ⁻	mg.l ⁻¹	20,66	20,65	15,10	5,20	21,26	23,42	1,24	21,76	19,50	30,20
Be ²⁺	ug.l ⁻¹	76	66	41	NA	NA	184	NA	NA	NA	28
As ³⁺	ug.l ⁻¹	0,76	0,76	0,93	0,42	1,10	16,11	16,29	657,2	1751	2038
Fe ²⁺	mg.l ⁻¹	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	20,1	16,2	61,4	52,5	113,9
PO ₄ ³⁻	mg.l ⁻¹	0,05	0,06	0,14	0,21	0,47	0,17	0,42	45,00	100,00	115,50
pH		9,74	7,01	3,36	2,68	2,60	3,70	2,77	2,39	2,11	2,17
vodivost	uS/cm	1820	2090	2140	2660	2860	3170	4700	7090	9350	10790

Chemické složení roztoků po smíšení je určováno zejména tvorbou pevné fáze, méně pak sorpcí některých prvků (např. arsenu) na novotvořené sraženiny. Vznikající novotvořená pevná fáze do sebe váže část prvků potřebných k své tvorbě a o toto látkové množství je následně ochuzen matečný roztok. V opačném případě se nestabilní pevná fáze opětovně rozpouští a roztok se o látky obohacuje.

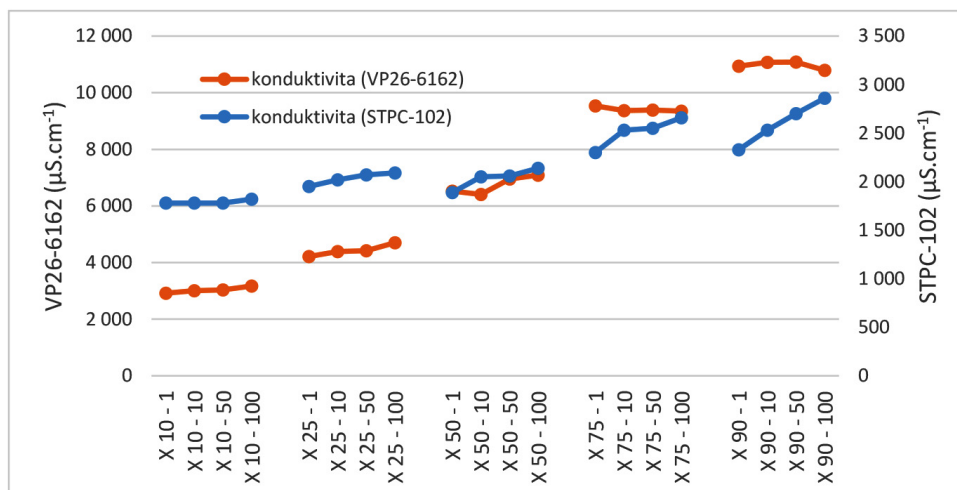
Změny konduktivity roztoků ve směsích ZTR z vrtu STPC-102 v čase vykazují rostoucí trend vodivosti při porovnání se stavem po 1 dni od smíšení. Příčinou je nestabilita novotvořených fází, které vznikly v prvních hodinách po smíšení roztoků a jejich opětovné částečné rozpouštění. Nejvýraznější nárůst byl zaznamenán u směsi STPC 90, kde měl roztok po 100 dnech stárnutí o více než $500 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ vyšší vodivost než 24 h po počátku experimentu (Obr. 14).



Obr. 14: Vývoj změn konduktivity matečného roztoku v jednotlivých směsích kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtů STPC-102 a VP26-6162 v čase 1, 10, 50 a 100 dní.

U směsí silně kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 (Obr. 14) se projevil nárůst konduktivity u méně kyselých směsí s vyšším podílem alkalického neutralizačního činidla (VP 10, pH 3,88, VP 25, pH 3,22, VP 50, pH 2,39) a naopak u směsí s vyšším objemovým podílem kyselého ZTR z vrtu VP26-6162 (VP 75, pH 2,12 a VP 90, pH 2,06) byl zaznamenán pokles vodivosti v čase při porovnání se stavem po 1 dni. Směsi VP 75 a VP 90 byly jediné dvě směsi, ve kterých se neobjevila sraženina a pokles vodivosti v čase lze možná připisovat vnitřnímu uspořádání iontů v roztoku, kdy vznikají elektroneutrální micely iontových dvojvrstev a následně se pak snižuje elektrická vodivost (konduktivita) takového roztoku.

Nejvýraznější kolísání konduktivity bylo pozorováno u směsi VP 50, která v čase 10 dní vykazuje pokles vodivosti o cca $100 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, avšak v čase 100 dní nárůst o téměř $600 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ v porovnání s odběrem po 1 dni. Toto kolísání souvisí se vznikem a degradací novotvořených sraženin. Vzájemné porovnání vývoje konduktivity ve směsích ZTR z vrtů STPC-102 a VP26-6162 v čase je uvedeno na Obr. 15. Detailní vývoj TDS kapalná fáze v čase a vývoj v porovnání se stavem po 1 dni reagování pro směsi ZTR z vrtu STPC-102 a VP26-6162 je na Obr. 16.

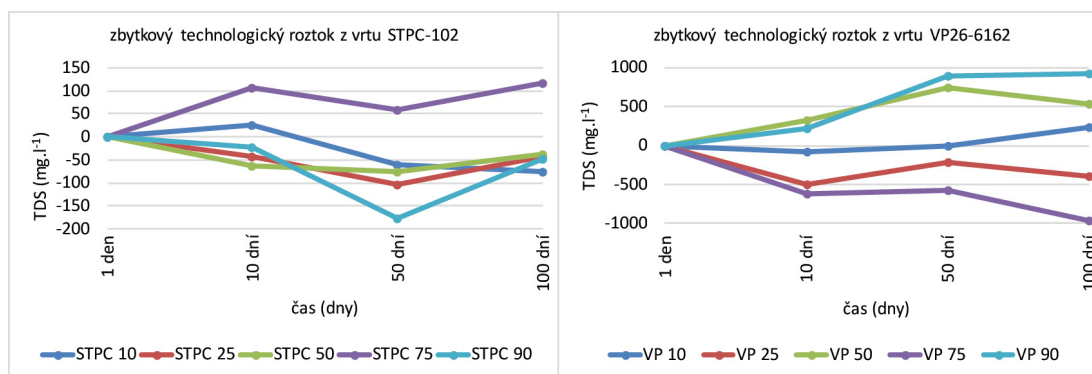


Obr. 15: Vývoj konduktivity ve směsích zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 (modře, pravá osa Y) a VP26-6162 (červeně, levá osa Y). Označení směsí: př. X 10 - 1, X - zástupný znak pro STPC-102 nebo VP26-6162, 10 - objemový podíl roztoku X ve směsi, 1 - časový údaj (1, 10, 50, 100 dní) od počátku míšení.

Vývoj obsahu celkových rozpuštěných látek (TDS) ukazuje na změny koncentrace iontů v roztocích. Ve směsích ZTR z vrtu STPC-102 je i přes rozkolísanost křivek znatelný pokles TDS v čase (tj. srážení pevné fáze) u většiny směsí s výjimkou směsi STPC 10, která naopak vykazuje v čase nárůst množství látek v kapalině (tj. rozpouštění již vzniklé pevné fáze) (Obr. 16). Celkové rozpětí změn rozpuštěné mineralizace u směsí ZTR z vrtu STPC-102 je v rozmezí -170 až $+120 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při celkové mineralizaci jednotlivých směsí přibližně $2 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

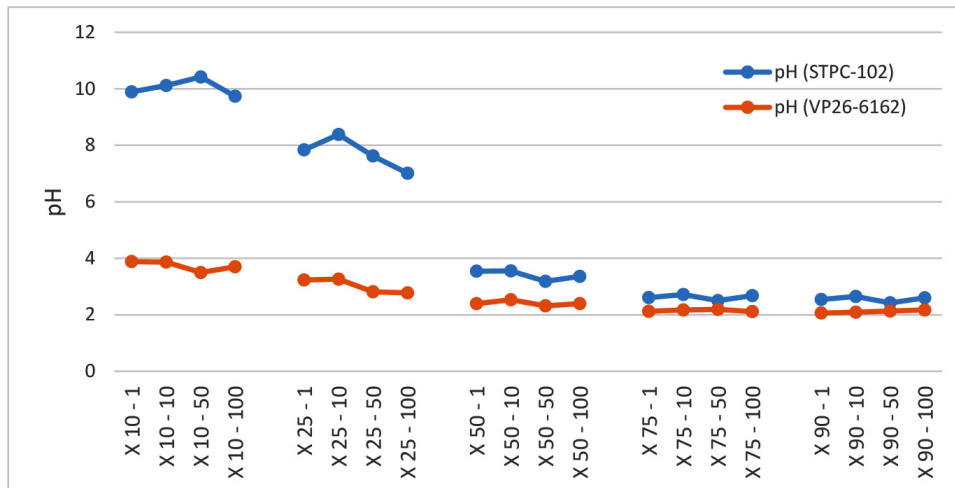
U vzorků směsí ZTR z vrtu VP26-6162 je rozkolísanost parametru TDS řádově větší s rozpětím téměř $\pm 1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ při celkové mineralizaci směsí $3,3$ až $8,3 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ (Obr. 16). Směsi VP 10 (pH 3,88), VP 50 (pH 2,39) a VP 90 (pH 2,06) vykazují po 100 dnech reakce nárůst TDS, naopak vzorky VP 25 (pH 3,23) a VP 75 (pH 2,12) pokles.

Vzhledem k tomu, že se jedná o postupnou řadu směsí, kdy se podíl kyselého zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 postupně zvyšuje, bylo očekáváno obdobné chování dvou nejbližších členů v řadě, avšak experimentálně zjištěné údaje ukazují pravý opak. Ve směsích probíhají odlišné srážecí reakce, jejichž výsledkem jsou pevné fáze s různou mírou stability a rozdílná mineralizace roztoku i dvou sousedících směšných členů řady.



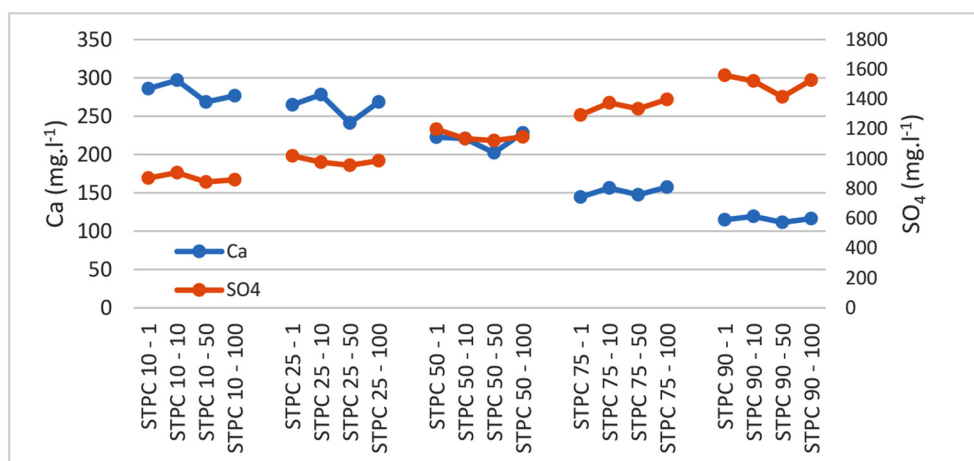
Obr. 16: Vývoj změn TDS v roztoku v jednotlivých směsích zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 (vlevo) a VP26-6162 (vpravo) v čase 1, 10, 50 a 100 dní.

Největší změny pH v čase byly pozorovány ve směsích STPC 25 (-0,83 pH) a VP 25 (-0,46 pH) v čase 100 dní od počátku experimentu (Obr. 17). V ostatních případech byly změny pH v čase ve směsích neznatelné nebo nevýrazné maximálně do 0,2 jednotky pH. U směsí s převahou alkalického činidla pH v čase slabě klesalo, naopak u směsí s vyšším podílem kyselého zbytkového roztoku pH v čase nepatrně rostlo nebo bylo stálé.



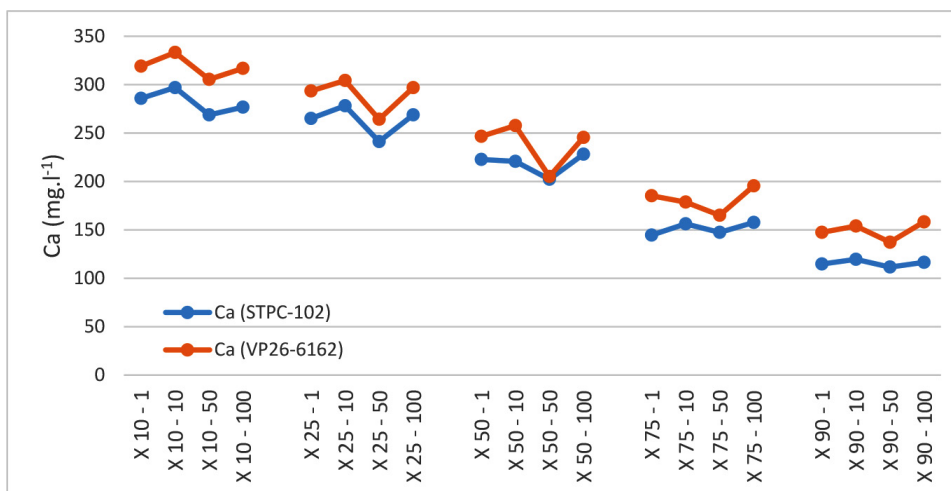
Obr. 17: Vývoj pH ve směsích ZTR z vrtů STPC-102 a VP26-6162. Označení směsí: př. X 10 – 1, X – zástupný znak pro STPC-102 nebo VP26-6162, 10 – objemový podíl kyselého zbytkového technologického roztoku X ve směsi, 1 – časový údaj (1, 10, 50, 100 dní) od počátku míšení.

Sádrovec byl identifikován jako hlavní vznikající minerální fáze s největším objemem v novotvořených sraženinách. Avšak vývoj rozpuštěného vápníku a síranových iontů v modelových směsích korelují pouze v některých směsích ZTR z vrtu STPC-102 (STPC 10, STPC 75) (Obr. 18). Obdobná situace se vyskytuje i u směsí ZTR z vrtu VP26-6162, kde nebyla nalezena výrazná korelace mezi vápníkem a síranů. Příčinou je fakt, že kromě sádrovce v některých směsích vzniká i významné množství jiných síranů, v nichž není vápník přítomen.



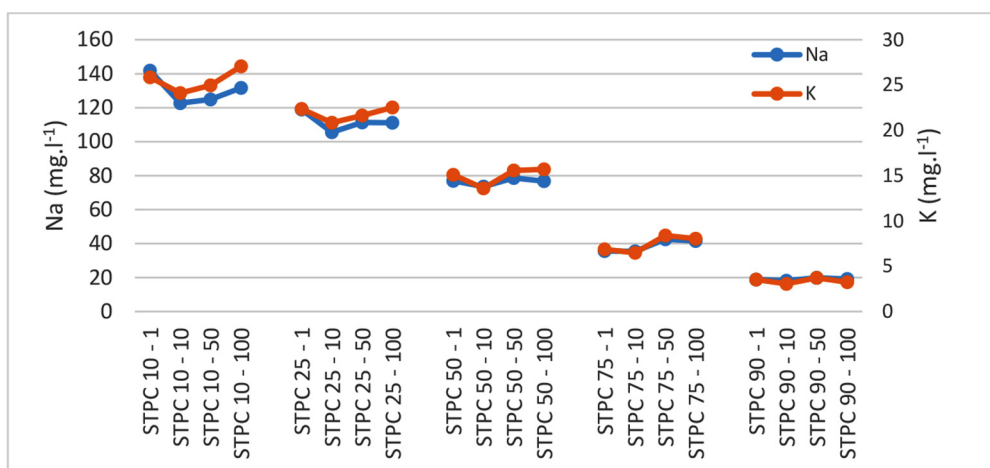
Obr. 18: Vývoj koncentrací Ca^{2+} a SO_4^{2-} ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102. I přestože že je sádrovec hlavní fází v novotvořených sraženinách, koncentrace Ca^{2+} a SO_4^{2-} korelují pouze v některých směsích, protože se síranový iont sráží i do jiných síranů v kombinaci s Al, Mg a dalšími prvky.

Zajímavá je časová korelace vývoje koncentrace vápníku ve směsích ZTR z vrtů STPC-102 a VP26-6162 (Obr. 19). Vápník se v obou sadách směsí účastní obdobných reakcí i přes rozdílné složení jednotlivých směsí.



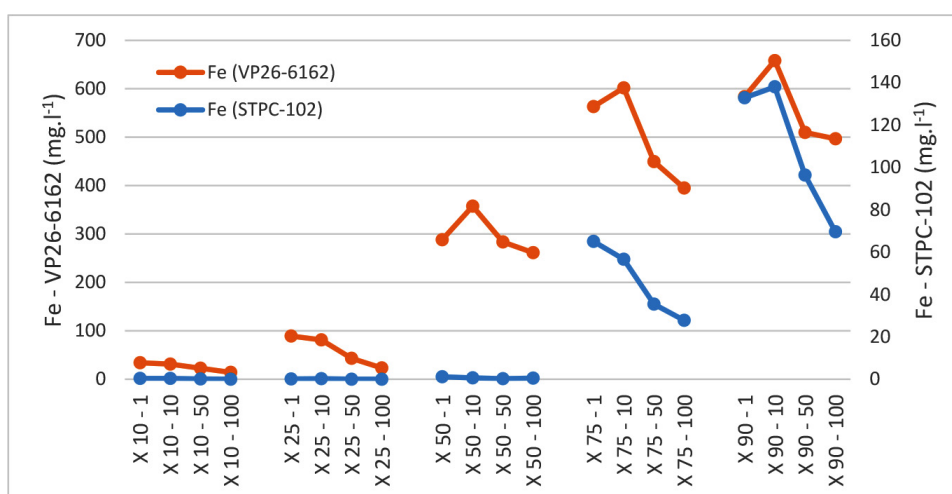
Obr. 19: Vývoj koncentrací Ca^{2+} ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtů STPC-102 a VP26-6162. Z grafu je patrné, že mechanismus propadu a rozpouštění vápníku do vodné fáze v čase je obdobný ve většině smíšených poměrů i v obou sadách směsí s odlišnými zbytkovými technologickými roztoky.

Silná korelace časového vývoje koncentrací byla nalezena mezi sodíkem a draslíkem. Jejich chování je v čase obdobné a stejně jako u vápníku na pH směsí nezávislé (Obr. 20).



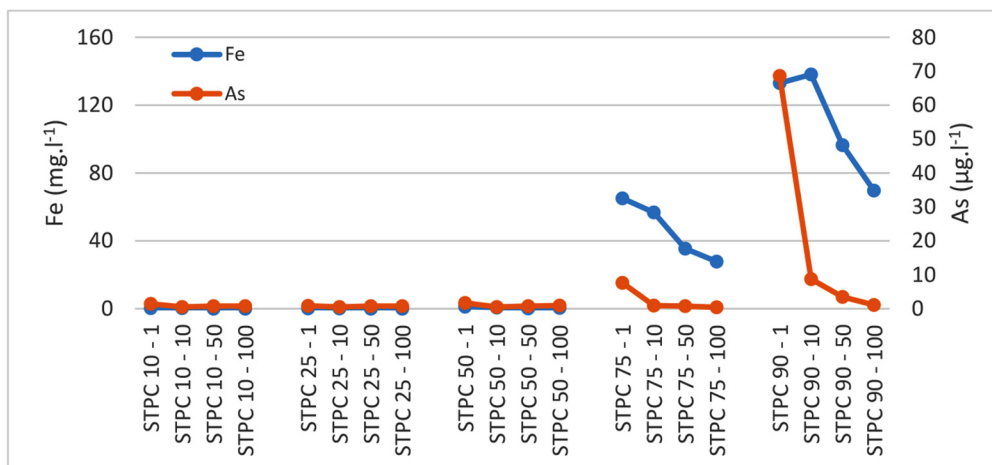
Obr. 20: Časový vývoj Na^+ a K^+ ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102. Chování sodíku a draslíku ve směsích má obdobný charakter nezávisle na pH směsí. Mění se pouze jejich koncentrace v závislosti na objemovém poměru míšených složek.

Koncentrace rozpuštěného železa je závislá na pH (Obr. 21). U směsí ZTR z vrtu STPC-102, které měly $\text{pH} > 3$, nebylo železo v roztoku přítomno a bylo vázáno v novotvořených sraženinách. U směsí ZTR z vrtů STPC-102 a VP26-6162 s $\text{pH} < 3$ bylo železo rozpuštěné v roztoku a jeho koncentrace v čase obecně klesala, avšak v období kolem 10. dne od počátku experimentu se objevuje dočasné zvýšení koncentrace v porovnání s 1. dnem. Příčinou je rozpouštění nestabilních forem železa vznikajících na počátku neutralizace a koncentrace v čase opětovně klesá, jak je železo pohlceno do novotvořených rekrystalovaných stabilnějších forem.



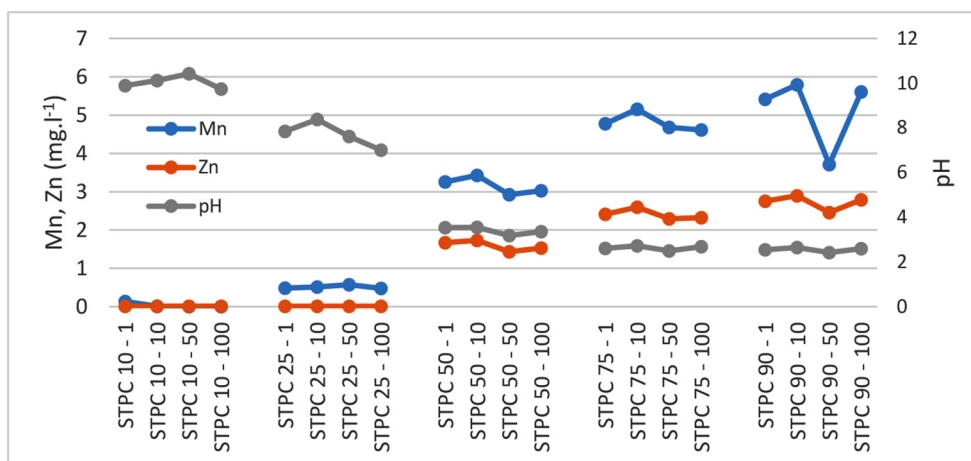
Obr. 21: Vývoj koncentrací rozpuštěného Fe^{2+} ve směsích zbytkových technologických roztoků z vrtů STPC-102 a VP26-6162. Směsi s převahou objemu kyselého zbytkového roztoku vykazují obdobné chování železa v čase v obou sadách směsí. Koncentrace železa v roztocích i přes jejich kyselost klesá, znamená to tedy, že se železo propadá do pevné fáze v delším časovém úseku týdnů a měsíců. Zvýšení koncentrace v čase 10 dní ukazuje na rozpouštění nestabilních pevných forem železa, které vznikly v počáteční fázi experimentu.

Jedním z prvků u něhož se významně projevuje proces sorpce je arsen, který se vychytává na novotvořených pevných fázích železa (Obr. 22). Stejně jako u železa je i koncentrace As ovlivňována hodnotou pH roztoku, kdy při nízkém pH je arsen přítomen v rozpuštěné formě v roztoku. Na příkladu směsí ZTR z vrtu STPC-102 je vidět, že při $\text{pH} > 3$, kdy je železo vysrážené jsou i koncentrace arsenu v roztoku nízké. U směsí STPC 75 a STPC 90 s nižším pH a vyšším podílem kyselého zbytkového technologického roztoku se množství arsenu v čase v roztoku snižovalo úměrně s množstvím rozpuštěného železa.



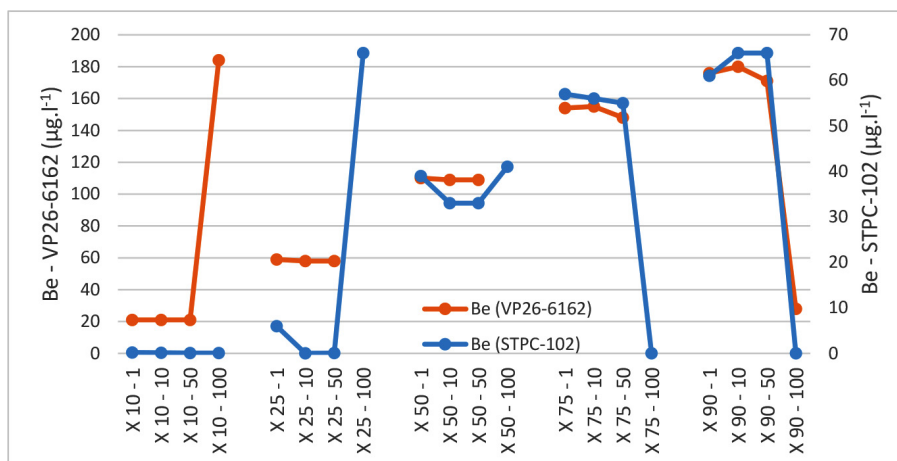
Obr. 22: Vývoj koncentrací rozpuštěného Fe a As ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 ukazuje vliv pH směsi na přítomnost těchto prvků v roztoku. Zatímco v méně kyselé směsi STPC 50 a alkalických směsích STPC 10 a STPC 25 je železo i arsen vázaný v pevné fázi, v kyselých směsích STPC 75 a STPC 90 se stále vyskytuje v roztoku. Časový vývoj ukazuje postupný propad železa a arsenu v čase i v kyselých směsích zbytkového technologického roztoku STPC-102.

Mezi prvky ovlivňované pH hodnotou matečné směsi patří i mangan a zinek, které spolu vzájemně z hlediska časového vývoje ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 dobře korelují (Obr. 23). Se snižujícím se pH směsi se zvyšovala koncentrace manganu i zinku v roztoku. Tento fakt je ale také dán tím, že kyselější směsi vody z vrtu STPC-102 obsahují vyšší objemový podíl kyselého zbytkového technologického roztoku, který je nositelem těchto rozpuštěných prvků. Vývoj koncentrací manganu a zinku v čase ve výše uvedené sadě směsí si dobře odpovídá i v jednotlivých obdobích časové řady a ukazuje tak na obdobný mechanismus chování těchto dvou prvků.



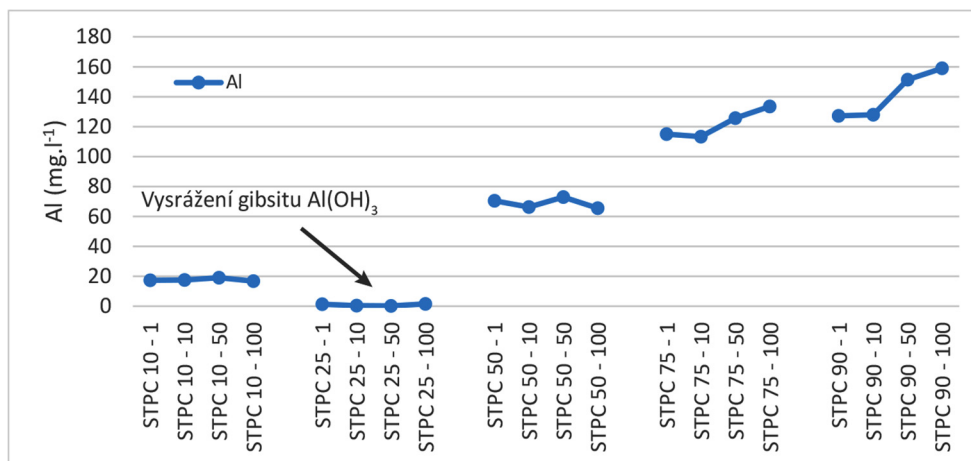
Obr. 23: Vývoj rozpuštěného Mn a Zn ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 ukazuje obdobný charakter chování těchto prvků v čase i v závislosti na pH směsi. S rostoucí kyselostí směsi roste množství rozpuštěného manganu i zinku.

Zajímavý je časový vývoj koncentrace rozpuštěného beryllia. Z grafu na Obr. 24 vyplývá, že u směsí s převažujícím podílem alkalického činidla v čase 100 dní koncentrace beryllia výrazně roste, tj. beryllium se uvolnilo do roztoku. Naopak u směsí s převažujícím podílem kyselého zbytkového technologického roztoku se koncentrace beryllia v čase 100 dní výrazně snížila i přes to, že pH těchto směsí je nízké. Strnadová a kol. (2000) uvádějí, že dle experimentálních poznatků je mobilizace Be ovlivňována nižší hodnotou pH a zvýšeným obsahem iontů Na, Ca a Mg. V modelových směsích je největší koncentrace Na a Ca ve směsích s převažujícím objemem alkalického činidla a naopak nejnižší pH ve směsích s převažujícím podílem kyselých zbytkových technologických roztoků. U směsí s větším podílem alkalického činidla bylo beryllium rychle vysráženo na počátku experimentu, avšak díky dalším probíhajícím reakcím bylo později opětovně téměř kompletně uvolněno do roztoku a naopak k propadu beryllia ve směsích s převažujícím podílem kyselých zbytkových technologických roztoků došlo až v delším časovém úseku. Přesný mechanismus příčiny mobilizace a propadu je v takto složitém systému obtížně identifikovatelný.



Obr. 24: Vývoj koncentrací rozpuštěného Be ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtů STPC-102 a VP26-6162. Beryllium vykazovalo změny koncentrace v závislosti na poměru alkalického činidla a kyselého zbytkového technologického roztoku ve směsi. U směsi s převahou alkalické složky VP 10 a STPC 25 se beryllium v čase 100 dní výrazně rozpustilo do roztoku, naopak ve směsích s převahou kyselé složky STPC 75, STPC 90 a VP90 byl zaznamenán výrazný propad beryllia z roztoku.

Jedním z mála přesně identifikovaných principů propadu prvku z roztoku je případ směsi STPC 25, která vykazuje ve všech bodech časové řady velmi nízké koncentrace hliníku v porovnání se sousedními členy řady směsí zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102. Ve směsi STPC 25 se vyskytly optimální podmínky (neutrální pH) pro srážení novotvořeného minerálu gipsitu ($\text{Al}(\text{OH})_3$), což zapříčinilo téměř kompletní odstranění hliníku z roztoku (Obr. 25). Z trendů časových řad směsí zbytkového technologického roztoku STPC-102 lze usuzovat, že novotvořené fáze vznikající v alkalickém nebo neutrálním prostředí jsou v čase stabilní a naopak s klesajícím pH stabilita fází obsahujících hliník klesá a hliník je postupně opětovně uvolňován do roztoku.



Obr. 25: Vývoj koncentrace rozpuštěného Al^{3+} ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102. Ve směsi STPC 25 se vyskytly vhodné podmínky pro vysrážení gipsitu, což zapříčinilo téměř kompletní odstranění hliníku z roztoku.

6.8 Hmotnostní bilance novotvořené pevné fáze při neutralizačním experimentu

Rozdílné množství vznikajících novotvořených částic bylo pozorováno už při prvních neutralizačních experimentech. Cílem druhého neutralizačního experimentu bylo zjištění hmotností vznikajících sraženin v závislosti na chemickém složení matečného roztoku a pozorování dlouhodobé stability nově vzniklých sraženin. Pro tento experiment byly použity stejné kyselé zbytkové technologické roztoky a alkalické činidlo, jako pro první neutralizační experimenty (Tab. 6) a byly vytvořeny dvě identické sady reakčních kontejnerů (Tab. 7).

První měření hmotností pevné fáze bylo provedeno po 5 dnech od zahájení experimentu. Druhá sada vzorků byla ponechána v klidu a byla pozorována po dobu jednoho roku. Následně byl experiment ukončen a byly změřeny hmotnosti pevných fází i v druhé sadě vzorků (Tab. 12). V Tab. 12 nejsou uvedeny hmotnosti sraženin pro směsi VP 75 (pH 2,14) a VP 90 (pH 2,11), protože kyselost těchto směsí byla natolik vysoká, že se žádné sraženiny nevytvořily.

Reagenční kontejnery byly v průběhu experimentu ponechány v klidu a ve tmě. Snahou byla co největší izolace systému bez látkové výměny s okolím. Úplná termodynamická izolace je obtížně proveditelná, a proto je nutné v experimentu počítat se změnami teplot, které však nebyly nijak dramatické (20 – 25 °C).

Odběr a nakládání s pevnou fází v průběhu měření její hmotnosti bylo provedeno následujícím způsobem:

- 1) Celulosevé filtrační papíry s vysokou hustotou byly vysušeny v exsikátoru, aby se odstranila jejich případná vlhkost.
- 2) Jednotlivé kusy filtračních papírů byly označeny grafitovou tužkou a byly zváženy přesnými laboratorními váhami s přesností na 10^{-4} g.
- 3) Novotvořená pevná fáze byla oddělena od kapalné fáze filtrací.
- 4) Filtrační papíry se sraženinou byly vysušeny při $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ do konstantní hmotnosti.
- 5) Vysušené filtrační papíry se vzorky pevné fáze byly uskladněny v exsikátoru.
- 6) Vážení vzorku pevné fáze s přesností 10^{-4} g a odečtení hmotnosti filtračního papíru.
- 7) Přepočtení hmotností sraženin na 1 litr matečného roztoku.

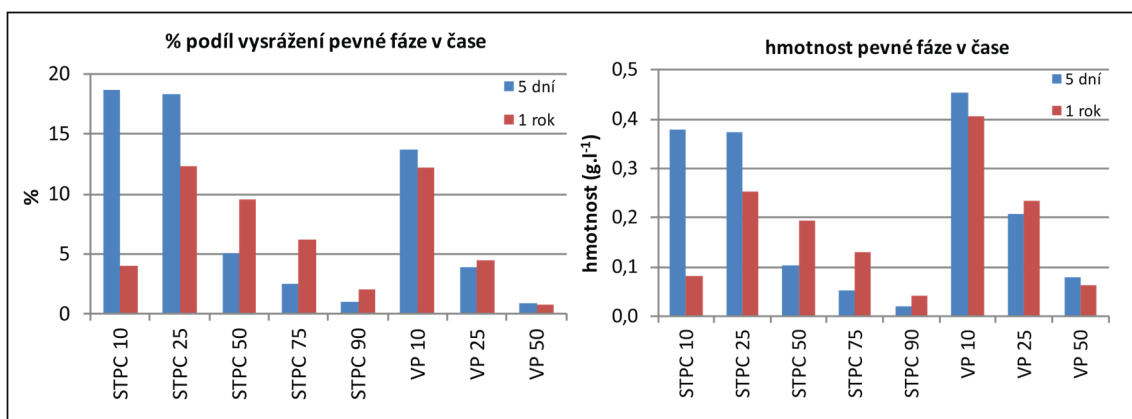
Z poměru hmotností vyloučené novotvořené sraženiny a hmotnosti rozpuštěných látek (TDS) v matečném roztoku jsou vypočtené procentuální hmotnostní podíly vysrážení. Procentuální podíl vysrážení ukazuje jaké množství látek z roztoku je vázáno v pevné fázi a jak efektivní je proces srážení v konkrétní směsi. Z hmotnostních změn mezi dvěma změřenými časovými intervaly je možné usuzovat na stabilitu novotvořených pevných fází v čase.

Tab. 12: Hmotnosti vzniklých novotvořených sraženin a hm. % podíl vysrážení ve dvou časových intervalech 5 dní a 1 rok.

vzorek	TDS _{rozt.}	pH rozt.	po 5 dnech		po 1 roce	
			hm. pevné fáze (g.l ⁻¹)	hm. %	hm. pevné fáze (g.l ⁻¹)	hm. %
STPC 10	2026	10,04	0,3785	18,7	0,0823	4,1
STPC 25	2036	7,71	0,3739	18,4	0,2521	12,4
STPC 50	2054	3,41	0,1033	5,0	0,1952	9,5
STPC 75	2071	2,63	0,0521	2,5	0,1295	6,3
STPC 90	2082	2,55	0,0203	1,0	0,0423	2,0
VP 10	3313	3,73	0,4545	13,7	0,4059	12,3
VP 25	5253	3,02	0,2068	3,9	0,2352	4,5
VP 50	8488	2,41	0,0778	0,9	0,0628	0,7

Podíl vysrážených látek se v bilančním experimentu pohyboval u směsi zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 mezi 1,0 až 18,7 % a u směsi zbytkového

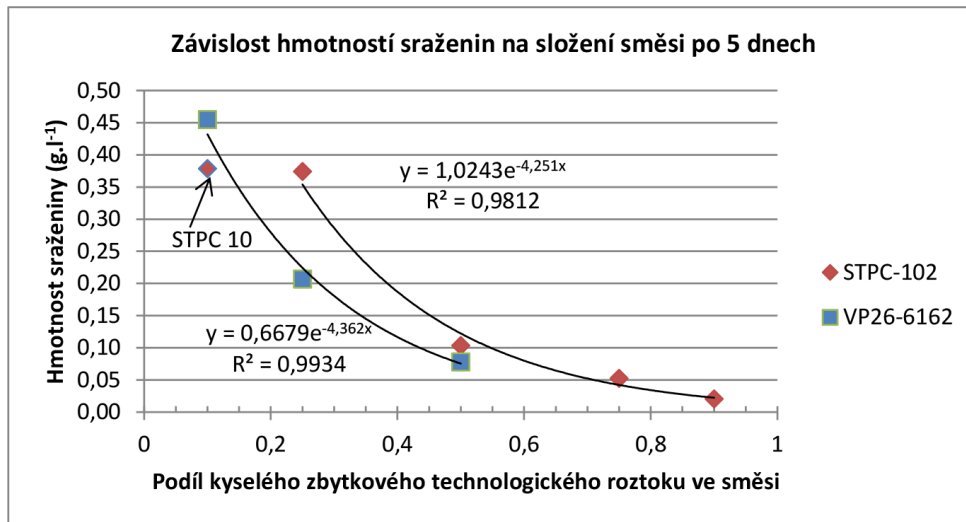
technologického roztoku z vrtu VP26-6162 byl podíl mezi 0,7 až 13,7 %. Nejvyšší podíl vysrážení byl vždy pozorován u směsí s objemovou převahou alkalického činidla – STPC 10, STPC 25 a VP10 (Obr. 26). U obou druhů směsí se projevuje klesající trend podílu vysrážení v závislosti na zvyšujícím se objemu kyselého zbytkového technologického roztoku ve směsi. Podíl vysrážení byl mírně vyšší u směsí ZTR z vrtu STPC-102. Průměrný podíl vysrážení ve všech směsích ZTR z vrtu STPC-102 po roce je 6,86 % oproti směsím ZTR z vrtu VP26-6162 s 5,83 %, avšak podíl vysrážení v jednotlivých směsích je velmi proměnlivý a je závislý na třech základních parametrech – pH směsi, množství neutralizačního reagentu a celkovém TDS směsi.



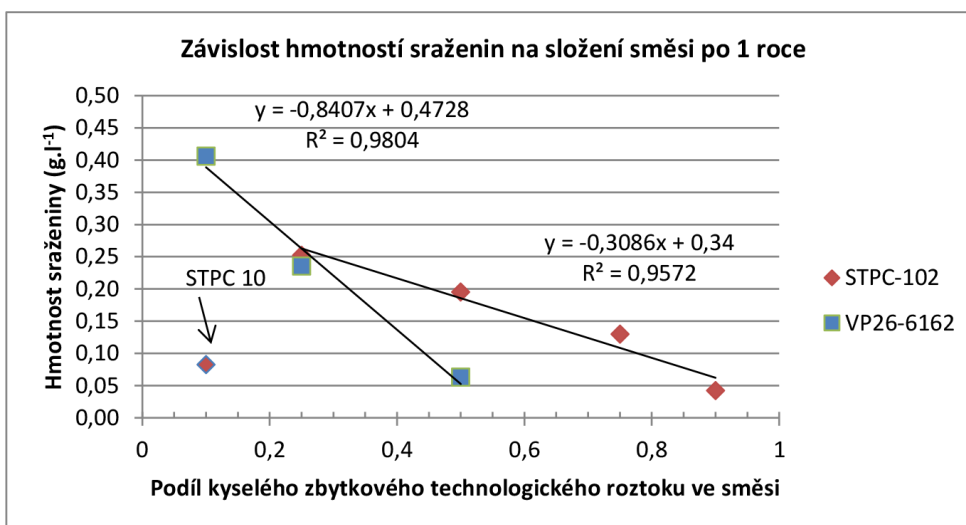
Obr. 26: Z grafu podílu vysrážení je patrné, že efektivita (hm. % podíl) vysrážení je největší ve směsích s převahou alkalického neutralizačního činidla (STPC 10, STPC 20; VP 10), avšak sraženiny STPC 10, STPC 20 nejsou stabilní v čase a opětovně se rozpouští. Vpravo je uvedena hmotnost vysrážených novotvořených pevných fází v jednotlivých směsích přepočteno na 1 litr matečného roztoku.

Během vizuální kontroly vzhledu sraženin v průběhu roku nebyly pozorovány žádné makroskopické změny (změny barvy, struktury apod.), avšak data hmotnostní bilance ukazují pravý opak. Ze změn podílu vysrážení a absolutních hmotností sraženin v čase (Obr. 26) je patrné dlouhodobé ustalování chemické rovnováhy systému. Nejvýraznější rozdíl hmotností sraženiny v čase byl zjištěn u směsi STPC 10, kde po 5 dnech bylo vysráženo 18,7 hm. % rozpuštěných látek, avšak po roce tento podíl činil pouze 4,1 % (Obr. 27, Obr. 28). To ukazuje na vysokou nestabilitu sraženiny v alkalickém prostředí (pH 10,04) a její opětovné rozpouštění do roztoku. Degradace novotvořené pevné fáze byla v menší míře pozorována u směsí STPC 25 (pH 7,71) a VP 10 (pH 3,73) a VP 50 (pH 2,41). U alkalických nebo neutrálních směsí ZTR z vrtu STPC-102 byla degradace sraženin vždy vyšší, než u kyselé směsi VP 10. Degradace sraženiny ve směsi VP 50 je

nevýrazná a nezapadá do trendu vývoje hmotnostní bilance v závislosti na objemovém složení směsi ZTR z vrtu VP26-6162.



Obr. 27: V počáteční fázi srážení hmotnosti vznikajících sraženin dobře korelují s exponenciálním průběhem funkce i přes to, že poměry míšení směsí jsou lineálně rozdělené. Výjimkou z tohoto trendu je vysoce alkalická směs STPC 10. Exponenciální průběh funkcí je dán rozdílnou rychlostí stále probíhajících chemických reakcí v různých kyselých směsích ZTR.

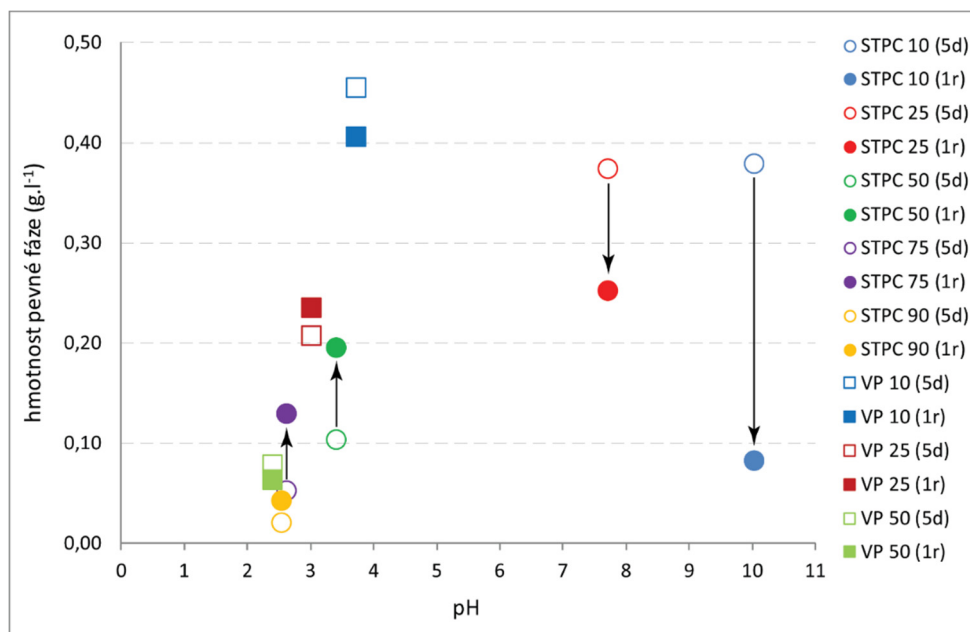


Obr. 28: Po jednom roce stárnutí dochází v jednotlivých směsích k ustanovení chemické rovnováhy a exponenciální průběh funkcí přechází do lineárního průběhu. Výjimkou z trendu v sadě směsí STPC je alkalický vzorek STPC 10 u kterého pravděpodobně fungují jiné principy než u ostatních zbývajících směsí.

U směsí se se stoupajícím (převládajícím) podílem kyselého zbytkového technologického roztoku projevuje nárůst podílu hmotnosti sraženin v čase. Zvýšení tohoto podílu je

pravděpodobně způsobeno postupným dlouhodobým dodatečným srážením („nárůstem“) na již vzniklých krystalizačních jádrech – částicích vzniklých v počáteční fázi srážení. Při úvodních neutralizačních pokusech byla vizuálně pozorována rychlá kinetika srážecích reakcí, zde z dlouhodobého experimentu vyplývá, že směsi za statických podmínek reagují po mnohem delší dobu, ať už se jedná o rozpouštění nebo srážení.

Při pohledu na absolutní hmotnosti se největší objem sraženin vyskytl ve směsi VP 10 (0,45 g/l po 5 dnech srážení), avšak tato sraženina nebyla z dlouhodobějšího hlediska stabilní a její množství se v čase opětovně snížilo. U kyselých směsí ZTR z vrtu VP26-6162 se hmotnost sraženin snižovala s klesajícím pH a ve směsích VP 75 a VP 90 sraženiny nevznikly. Důvodem je zvýšená kyselost směsi, která nedovoluje vysrážení pevné fáze z roztoku. U směsí ZTR z vrtu STPC-102 je tento trend obdobný s tím rozdílem, že pokles hmotnosti sraženin se postupně projevuje v celém rozpětí směsí. Největší pokles ve směsích ZTR z vrtu STPC-102 je mezi vzorky STPC 25 a STPC 50. Toto snížení je opětovně zapříčiněno výrazným poklesem pH z hodnoty 7,71 na 3,41. Při hodnotě $\text{pH} < 3$ se prudce snižuje množství sraženiny bez ohledu na složení směsi matečné (Obr. 29). Zároveň je v grafu patrná degradace (úbytek) novotvořených sraženin v čase ve směsi STPC 10 v alkalickém prostředí.



Obr. 29: Závislost hmotnosti novotvořené pevné fáze na pH matečného roztoku. Hmotnosti jsou uvedené ve vztahu k 1 litru matečného roztoku. Hmotnost novotvořené fáze prudce klesá při hodnotě pH pod 3.

Ze střednědobého hlediska je pro srážení nejvýhodnější rozmezí hodnot pH matečného roztoku mezi 3,5 a 8. Příznak „5d“ označuje hmotnost sraženiny po 5 dnech od počátku srážení a „1r“ značí délku srážení 1 rok. Šipky naznačují posun hmotností sraženin ve směsích v čase.

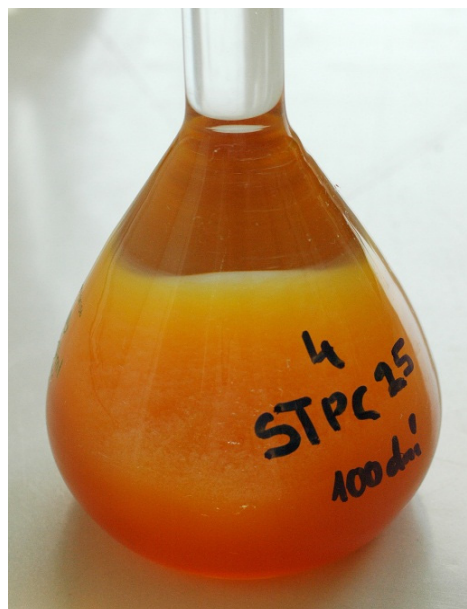
6.9 Chemické a mineralogické složení novotvořených pevných fází

Morfologie a mineralogie novotvořených pevných částic v původním matečném roztoku byla studována optickou mikroskopií. Elektronovou mikroskopií byla studována morfologie vysušené pevné fáze a její chemické složení. Rentgenovou (RTG) difrakční analýzou pak byla zkoumána kvalitativní mineralogie a semikvantitativní mineralogické složení pevné části sraženin. Pro RTG difrakční analýzu byly vzorky sraženin odebrány ve třech časových krocích po 10, 100, 250 dnech a 8 letech od počátku srážecího experimentu.

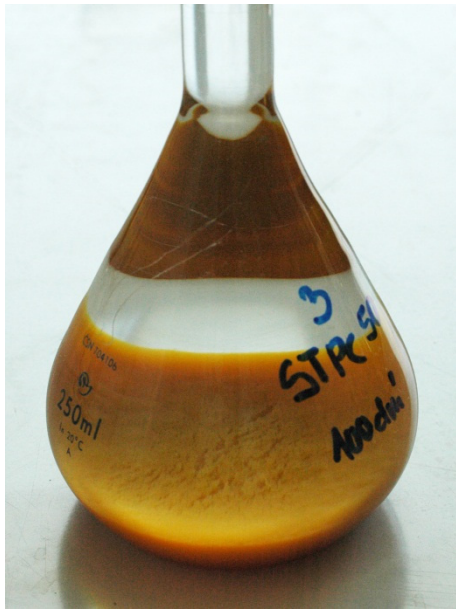
Sraženiny mají vzhled okrově rezavých, oranžových, slabě nažloutlých až bělavých vodnatých sedimentů a gelů usazených na dně reakčních nádob. Některé jsou makroskopicky homogenní bez viditelných hrubších částic (Obr. 30 – Obr. 32, Obr. 34 – Obr. 36), jiné naopak tvoří shluky hrubších částic – globulí (Obr. 33). Sraženiny v sobě vážou různý podíl vody a to se projevuje na jejich rozdílném objemu v reaktoru bez ohledu na hmotnostní množství vysráženého sedimentu. Vzhled a konzistence sraženin uchovávaných v matečném roztoku se v čase makroskopicky zřetelně nemění.



Obr. 30: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 10 po 100 dnech.



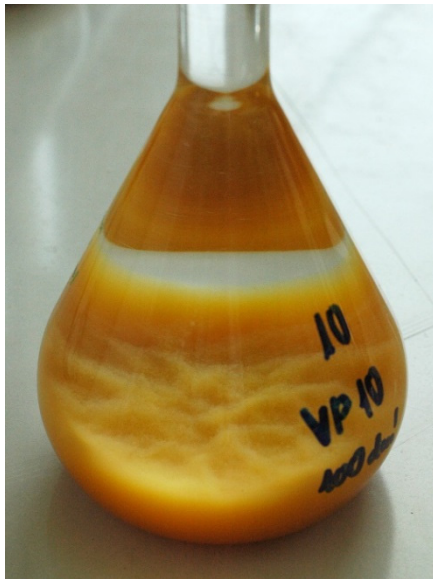
Obr. 31: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 25 po 100 dnech.



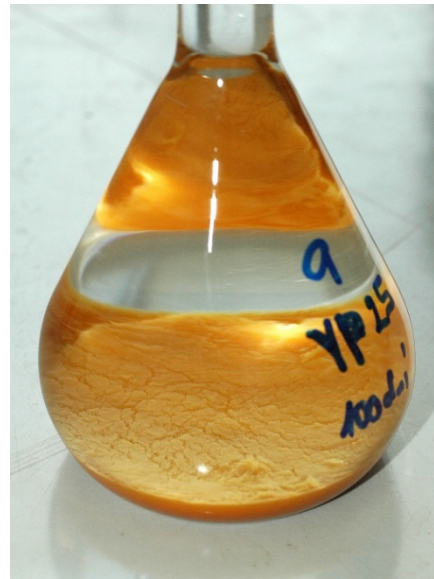
Obr. 32: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 50 po 100 dnech.



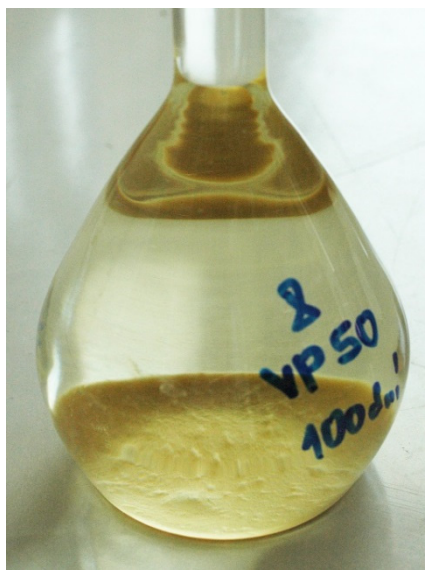
Obr. 33: Vzhled sraženiny v reakční nádobě STPC 75 po 100 dnech.



Obr. 34: Vzhled sraženiny v reakční nádobě VP 10 po 100 dnech.

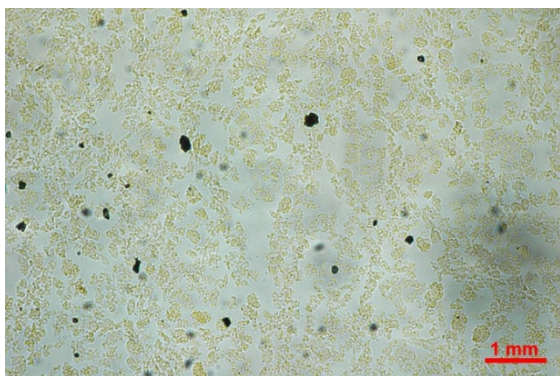


Obr. 35: Vzhled sraženiny v reakční nádobě VP 25 po 100 dnech.

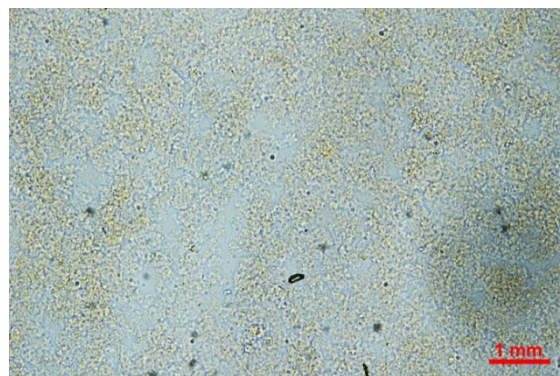


Obr. 36: Vzhled sraženiny v reakční nádobě VP 50 po 100 dnech.

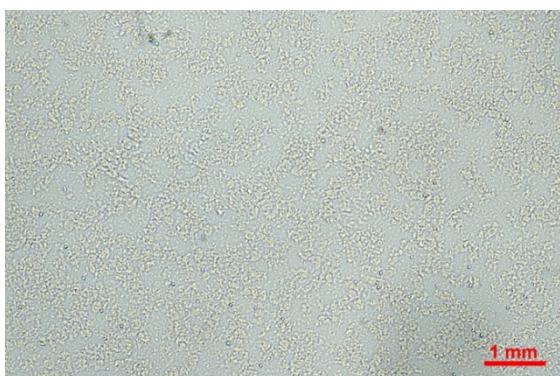
Z mikroskopického hlediska jsou novotvořené sraženiny tvořeny jednotlivými částicemi o velikosti 5 – 10 μm . Povrch elementárních částic sraženin nemá v optickém mikroskopu ostré kontury a je možné, že i tyto částičky jsou tvořeny ještě drobnějšími stavebními jednotkami. Nejdrobnější částice se shlukují nejčastěji do kulovitých útvarů o rozměrech několika desítek až prvních stovek μm (Obr. 37 až Obr. 44). Tyto částice středních velikostí se dále seskupují do makročástic o velikosti 0,5 až 2,5 mm (Obr. 43). Sraženiny tvoří fraktálovou strukturu s opakujícím se stavebním motivem. Časté je řetězení nejmenších částic do formy řetízků (Obr. 37, Obr. 41). Příčinou shlukování a řetězení částic je jejich povrchový elektrický náboj. Tento jev je názorně dokumentován na Obr. 45, kde se sraženina shlukuje kolem celulosového vlákna. To má v kyselém prostředí na povrchu kladný náboj (Kryštůfek a Pastrněk, 2013) a částice přitahované sraženiny jsou naopak záporně nabitě.



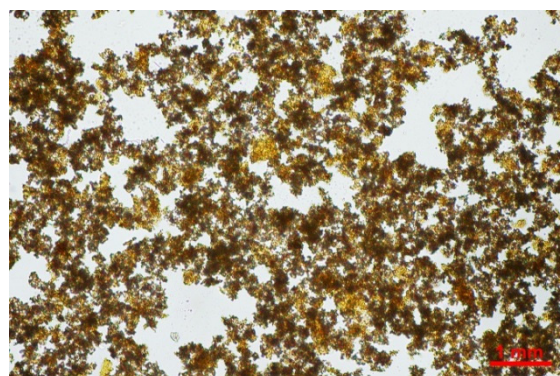
Obr. 37: Vzorek STPC 10 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



Obr. 38: Vzorek STPC 25 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



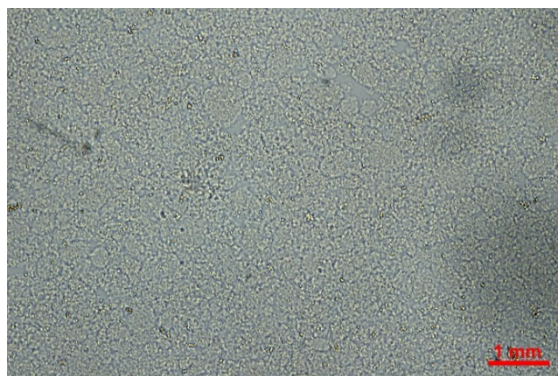
Obr. 39: Vzorek STPC 50 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



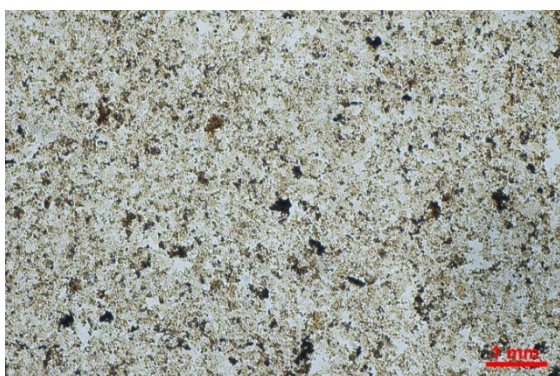
Obr. 40: Vzorek STPC 75 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



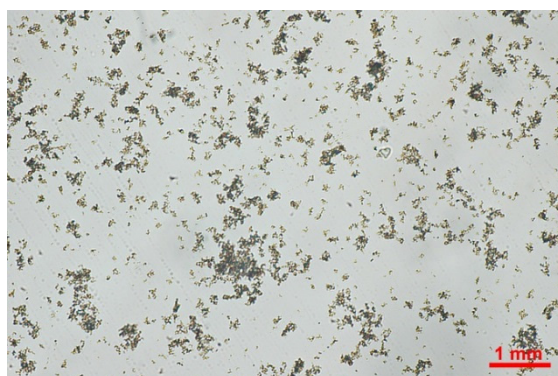
Obr. 41: Vzorek STPC 90 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



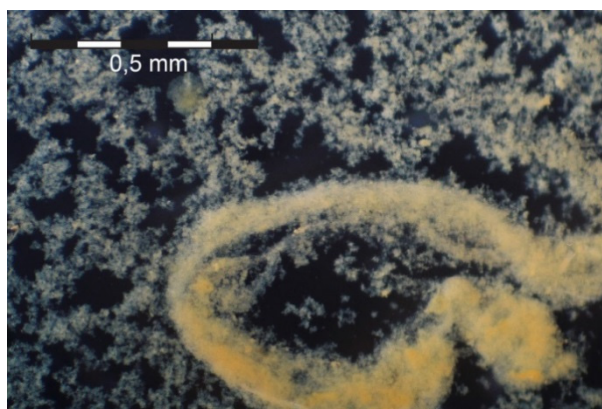
Obr. 42: Vzorek VP 10 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



Obr. 43: Vzorek VP 25 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×

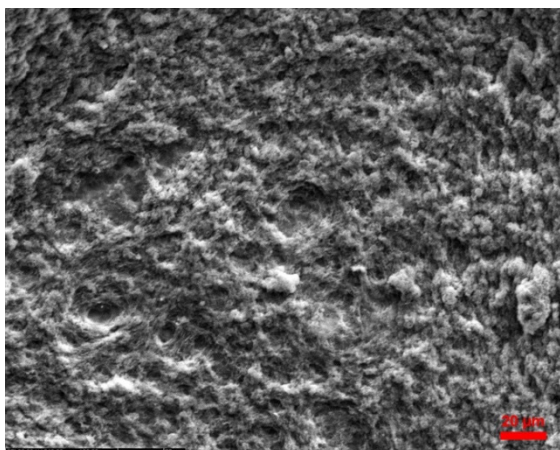


Obr. 44: Vzorek VP 50 ponořený v matečném roztoku. Mikroskopická metoda: procházející polarizované světlo s polarizátory ||, filtr pro denní světlo, použita clona Abbého kondenzoru 20%, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm, zvětšení ~100×



Obr. 45: Shluk částic v okolí nabitého celulóзовého vlákna pocházejícího z papírové utěrky na čištění podložních mikroskopických skel. Vzorek sraženiny „172 094 – 172 101“ v původním stavu. Metoda: ponořeno v matečném roztoku, odražené polarizované světlo s polarizátory ×, filtr pro denní světlo, objektiv CFI LU Plan BD 10x/0,30, prac. vzdál. 15,00 mm zvětšení ~100.

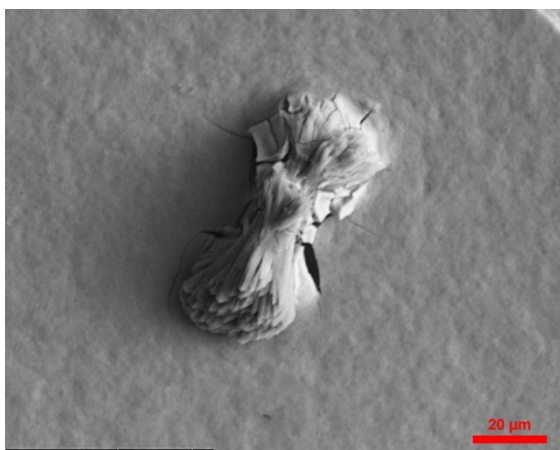
Na usušených vzorcích sraženin bylo možné pozorovat nejen jejich strukturu, ale i druhotně krystalizující pevné fáze vznikající při vysoušení roztoků. Ty krystalizují ve formě jehličkovitých nebo kostrovitých krystalů, což je dáno velmi rychlou krystalizací během usychání matečného roztoku. Velikost největších drúz sekundárních minerálů se pohybuje mezi 20 μm až 1 mm. Sraženiny z kyselějších směsí zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 (STPC 90 a STPC 75) jsou nejporéznější (Obr. 49, Obr. 51). Výrazně porézní je i sraženina z méně kyselého vzorku STPC 25, má však od předchozích dvou odlišnou strukturu (Obr. 46). Opačné jsou kompaktní jemnozrné sraženiny homogenního charakteru STPC 50, VP 10, a VP 50 (Obr. 54, Obr. 55). Odlišný je vzorek VP 25, jehož jemnozrný charakter je narušen lištovitě rostoucími krystaly alunogenu (Obr. 53). U všech vzorků je běžná druhotná krystalizace jehličkovitého sádrovce (Obr. 48, Obr. 50, Obr. 52). U jemnozrných vzorků je charakteristické porušení extenzními trhlinami, které vznikaly při sesychání vzorku během sušení (Obr. 47).



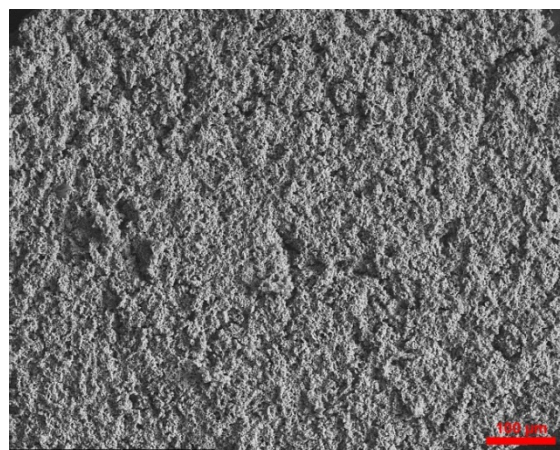
Obr. 46: Detailní povrch vzorku STPC 25 zobrazený v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 20 μm .



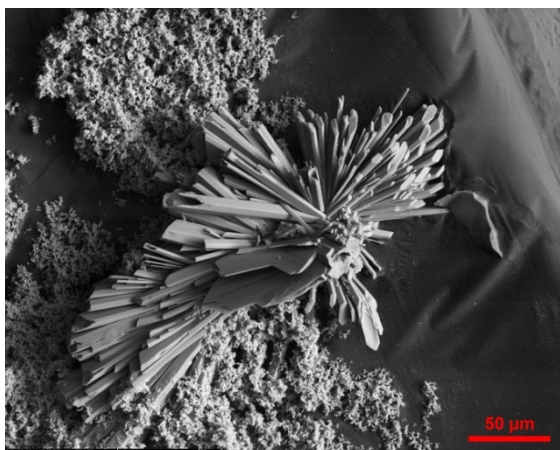
Obr. 47: Vzorek STPC 50 vykazuje základní homogenní matici, v níž jsou vykrytalizované drobné krystaly sádrovce. Snímek ve zpětně odražených elektronech. Velikost měřítka 1 mm.



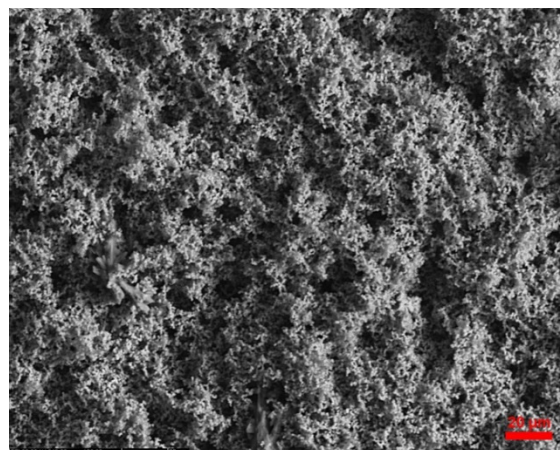
Obr. 48: Detailní pohled na druhotně vykrytalizovanou sádrovcovou drúzu ve vzorku STPC 50. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 20 μm .



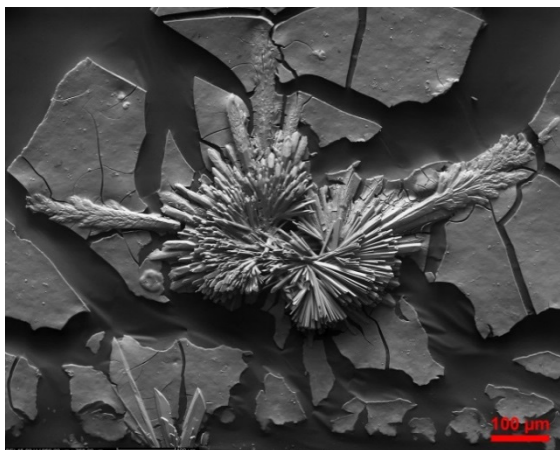
Obr. 49: Houbovitá struktura povrchu vzorku STPC 75. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 100 μm .



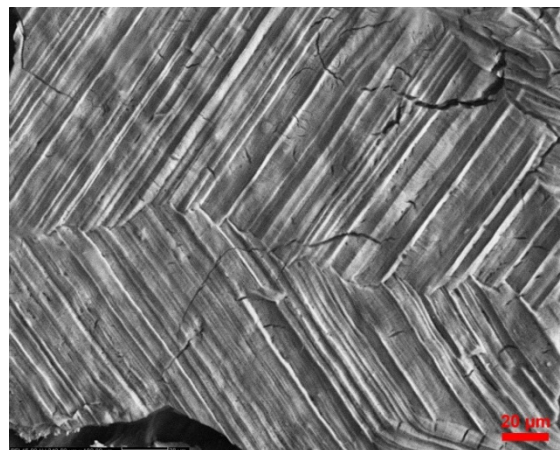
Obr. 50: Drúza jehličkovitých krystalů sádrovce z matečného roztoku při vysoušení vzorku STPC 75. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 50 μm.



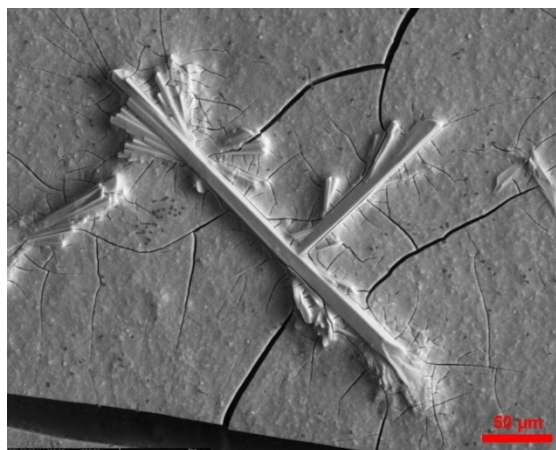
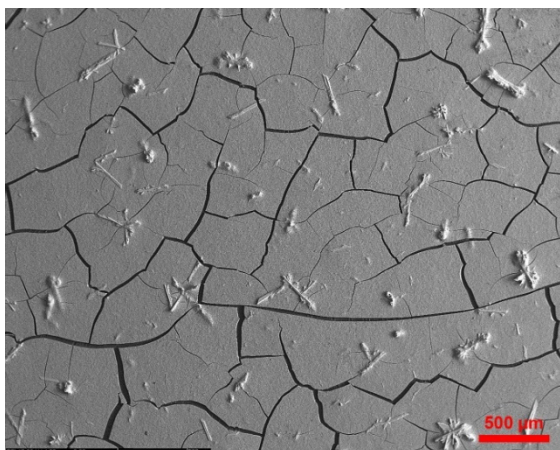
Obr. 51: Porézní struktura vzorku STPC 90. V levé části je patrný druhotně vykrystalizovaný sádrovec. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 20 μm.



Obr. 52: Homogenní mikrokrystalická struktura vzorku VP 10 s druhotnou drúzou sádrovce. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 100 μm.



Obr. 53: Detailní pohled na lištovité uspořádání krystalů alunogenu ve vzorku VP 25. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 20 μm.



Obr. 54: Mikrokrystalická strukturu vzorku VP 50. Zřetelné jsou druhotně vykrytalizované jehlovité krystaly sádrovce. Snímek v sekundárních elektronech. Měřítka 500 μm .

Obr. 55: Detail sádrovcové jehlice ve vzorku VP 50. Snímek v sekundárních elektronech. Velikost měřítka 50 μm .

Studium minerálního složení novotvořených sraženin ukázalo, že sekundární minerální fáze jsou tvořeny především směsí hydratovaných síranů a hydroxidů. Výjimkou jsou kalcit a dolomit, které patří do skupiny karbonátů. Celkem bylo RTG difrakční analýzou identifikováno 16 různých minerálních fází (Tab. 13). Výskyt jednotlivých minerálů ve zkoumaných vzorcích a jejich semikvantitativní zastoupení je uvedeno v Tab. 14.

Tab. 13: Abecední seznam minerálních fází a jejich chemické složení identifikovaných RTG difrakční analýzou ve vzorcích novotvořených sraženin z neutralizačního experimentu.

minerál	chemický vzorec
alunogen	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 17\text{H}_2\text{O}$
bayerit	$\text{Al}(\text{OH})_3$
böehmit	$\text{AlO}(\text{OH})$
dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
epsomit	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
etringit	$\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})$
gibsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$
jarosit	$\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
kalcit	CaCO_3
kaolinit	$\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4$
lepidokrokit	$\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$
natroalunit	$\text{NaAl}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$
rozenit	$\text{FeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
sádrovec	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
tschermigit	$(\text{NH}_4)\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
zincobotriogen	$(\text{Zn}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{Fe}(\text{SO}_4)_2(\text{OH}) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Tab. 14: Semikvantitativní zastoupení minerálních fází identifikovaných v novotvořených sraženinách při neutralizačním pokusu v různých časových odstupech. Při prvním odběru po 10 dnech od počátku experimentu chybí data pro směsi STPC 75, 90 a VP 10, 50 z důvodu, že se sediment nevytvořil nebo nebylo možné ho odebrat v dostatečném množství pro RTG analýzu^x, * - ve vzorku STPC 10 při odběru 100. den byl identifikován zincobotriogen, u kterého nebylo možné vypočítat jeho semikvantitativní množství, protože není známé korundové číslo pro tento minerál. +++ - značí přítomnost minerálu ve vzorku. U vzorků po 8 letech byly sraženiny STPC 25, 50 a 75, VP 10 a 25 z převážné části RTG amorfni a nebylo možné kvantifikovat obsah minerální fáze. Semikvantitativní množství u jednotlivých vzorků je vždy přepočteno na hm. 100 % a je orientační. Přesnost semikvantitativní analýzy je v řádu vyšších jednotek hmotnostních % a je závislá na kvalitě získaného RTG záznamu.

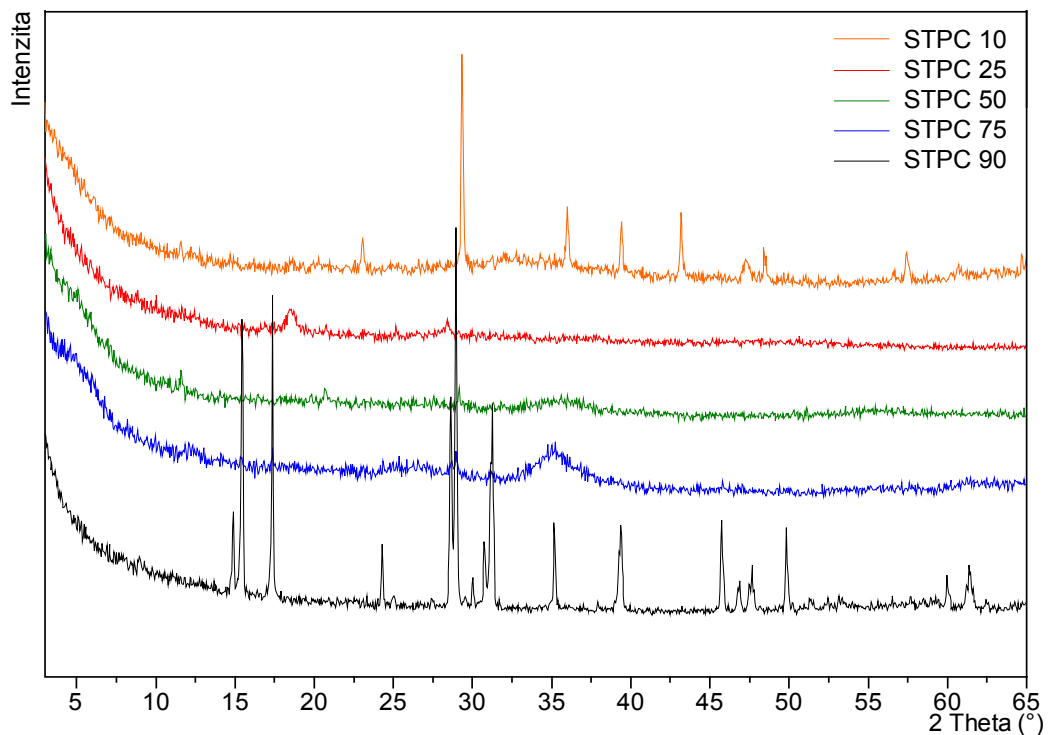
Odběr po 10 dnech								
minerál/vzorek	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75 ^x	STPC 90 ^x	VP 10 ^x	VP 25	VP 50 ^x
alunogen							60,7	
bayerit		25,5						
gibsit		33,9						
kalцит	67,4							
natroalunit			19,3					
sádrovec	32,6	40,6	80,7				39,3	
Odběr po 100 dnech								
minerál/vzorek	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50
alunogen					91			
bayerit		31,3						
böhemit							15,7	
etringit	26,6							
gibsit		25,9						
kalцит	12,5							
sádrovec	17,5	42,8	100	100	9	100	84,3	100
zincobotriogen	+++*							
Odběr po 250 dnech								
minerál/vzorek	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50
alunogen					71,3			
böhemit				4,2				
epsomit		45,4						
rozenit				27,7				
sádrovec	100	54,6	100	68,1	11,9	100	100	100
tschermigit					16,8			
Odběr po 8 letech								
minerál/vzorek	STPC 10	STPC 25	STPC 50	STPC 75	STPC 90	VP 10	VP 25	VP 50
kalцит	79,6							
sádrovec	20,4	+++	+++			+++		
dolomit					20,3			
jarosit				+++	79,7		+++	95
kaolinit								5

Ve všech studovaných vzorcích byl identifikován sádrovec. Jeho nejmenší hmotnostní podíl 9 hm. % v pevné fázi byl zaznamenán u vzorku STPC 90 po 100 dnech. Většinou se ale podíl sádrovce pohyboval v desítkách hm. % až do 100 % podílu. V řadě vzorků STPC 10 – STPC 25 – STPC 50 je možné sledovat trend, kdy se vzrůstajícím podílem kyselého zbytkového technologického roztoku roste množství sádrovce a to u odběrů po 10-ti i 100 dnech. Po 250 dnech je zřejmý zcela opačný trend v řadě STPC 50 – STPC 75 – STPC 90, kdy nejkyselější směs STPC 90 vykazuje nejnižší podíl sádrovce. Zdá se, že v případě směsi zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 existuje optimální chemické složení neutralizační směsi, které leží poblíž směsi s označením STPC 50, kdy krystalizuje největší podíl sádrovce. U většiny směsí dochází ke zvyšování objemu sádrovce s časem, což je pravděpodobně podmíněno rozpadem přítomných méně stabilních minerálních fází. Je možné uvažovat i vliv postupné pomalé krystalizace na již existujících krystalizačních jádrech.

Kalcit byl identifikován pouze ve vzorku sraženiny STPC 10 (pH 10,04) při počátečním odběru v majoritním podílu přibližně 67 hm. %. S postupujícím časem se kalcit rozpouštěl a po 250 dnech ve sraženině převládl sádrovec. Avšak po 8 letech stárnutí byla sraženina STPC 10 tvořena opět z 80 hm. % kalcitem a z 20 hm. % sádrovcem.

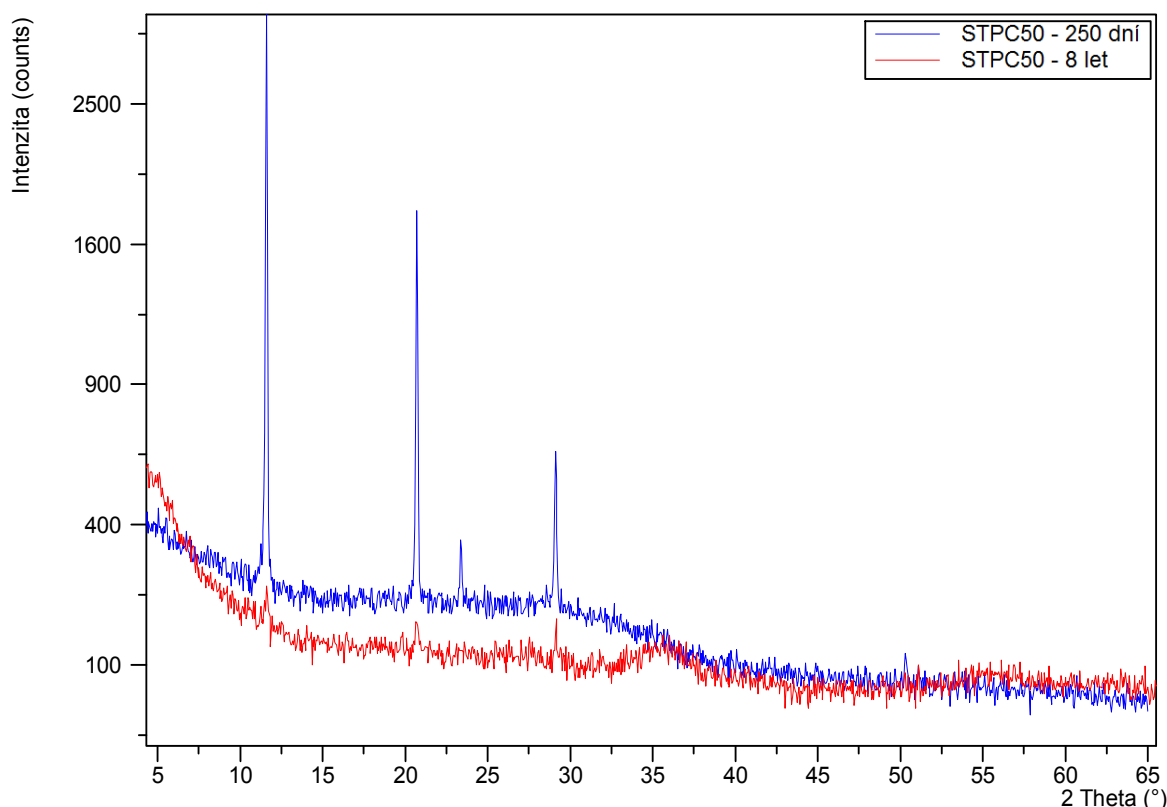
Při vhodném chemickém složení matečné směsi je možné považovat za stabilní minerální fázi i alunogen. V případě směsi STPC 90 tvořil po 100 dnech neutralizačního experimentu až 91 hm. % pevné fáze novotvořených minerálů, během stárnutí sraženin množství alunogenu v čase klesalo. V případě vzorku STPC 90 po 250 dnech jeho množství kleslo na 71,3 hm. % a u vzorku VP 25 byl objeven v počáteční fázi experimentu v 10 dní starém odběru. V pozdějších odběrech vzorku VP 25 ale nebyl alunogen identifikován.

Velice zajímavé jsou výsledky RTG difrakční analýzy sraženin po 8 letech stárnutí. Vzorky sraženin z neutralizovaných směsí zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102, které mají výraznou převahu kyselé nebo alkalické složky ve směsi (STPC 10, STPC 90) si zachovaly i po dlouhé době mikrokrystalickou strukturu a při RTG analýze dobře difraktují. Naopak vzorky sraženin ze směsí, kde byl poměr kyselého zbytkového technologického roztoku a neutralizačního činidla více vyrovnaný (STPC 25, STPC 50 a STPC 75), ztratily z větší části schopnost RTG difrakce, což je důkazem jejich amorfni struktury (Obr. 56).



Obr. 56: Porovnání difrakčních záznamů sraženin ve směsích zbytkového technologického roztoku z vrtu STPC-102 po 8 letech stárnutí. Sraženiny v krajních členech směsné řady (STPC 10, pH 9,89 a STPC 90, pH 2,54) si zachovaly dobrou RTG difrakční schopnost (mají mikrokrystalickou strukturu) a původně mikrokrystalické sraženiny ve směsích STPC 25, STPC 50 a STPC 75 se přeměnily na amorfni pevnou fázi – sraženina je nedifraktující tzv. RTG amorfni.

Například vzorek STPC 50 (Obr. 57) byl původně (po 250 dnech stárnutí) tvořen mikrokrystalickým sádrovcem, jehož struktura se po 8 letech rozpadla. Obdobné chování lze vysledovat i u vzorků ze směsi zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162, kdy vzorky VP 10 a VP 25 mají amorfni strukturu a vzorek VP 50 má po 8 letech stárnutí stále mikrokrystalický charakter.



Obr. 57: RTG difrakční záznam vzorku STPC 50 po 250 dnech a 8 letech stárnutí v matečné směsi. Sraženina po 8 letech vykazuje přeměnu původně krystalické struktury přítomného sádrovce na amorfni pevnou síranovou fázi, což se v difrakčním záznamu projevuje jako vymizení nebo snížení intenzity difrakčních píků.

Mineralogické složení sraženin je po 8 letech výrazně odlišné v porovnání se stavem po 250 dnech. Nově byly identifikovány minerální fáze, které se dříve ve sraženinách neobjevovaly – jarosit, dolomit a kaolinit. Jarosit byl hlavní minerální fází v nejvíce kyselých směsích, v nichž se vytvořily sraženiny v obou testovaných zbytkových technologických roztocích z vrtů STPC-102 i VP26-6162 – vzorky STPC 90 (pH 2,55) a VP50 (pH 2,41). Ve zmiňovaných vzorcích byl obsah jarositu >80 hm. %. U vzorku STPC 90 se dále vyskytoval v nezanedbatelném množství 20 hm. % dolomit a ve vzorku VP 50 bylo identifikováno minoritní množství kaolinitu (5 hm. %).

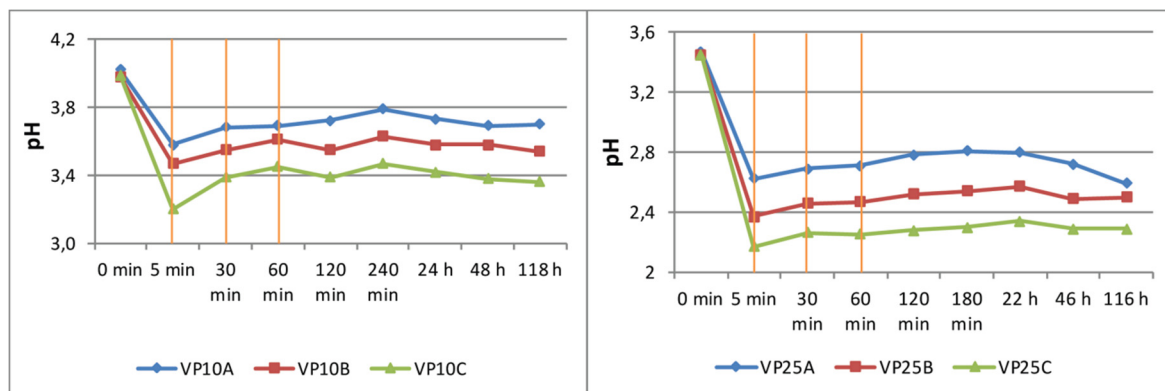
6.10 Chování a stabilita novotvořených částic v kyselém prostředí

Pro zjištění chování novotvořených pevných fází v prostředí s proměnlivým kyselým pH byl navržen a proveden statický loužicí experiment, tzv. batch test. Byly připraveny dvě modelové směsi s kyselým zbytkovým technologickým roztokem z vrtu VP26-

6162, která představuje zástupce velmi kyselých zbytkových technologických roztoků. Jako neutralizační činidlo byl použit alkalický technologický roztok z dekontaminační stanice NDS6. První směs byla připravena v poměru kyselý zbytkový roztok : alkalické činidlo 25:75 (VP 25), druhá směs byla připravena v poměru 10:90 (VP 10). Míšené objemy zbytkového technologického roztoku a neutralizačního činidla byly vypočteny tak, aby celkový objem neutralizované směsi byl 1,5 litru. Od každé modelové směsi byly připraveny 3 shodné reaktory, které byly označeny písmeny A, B, C.

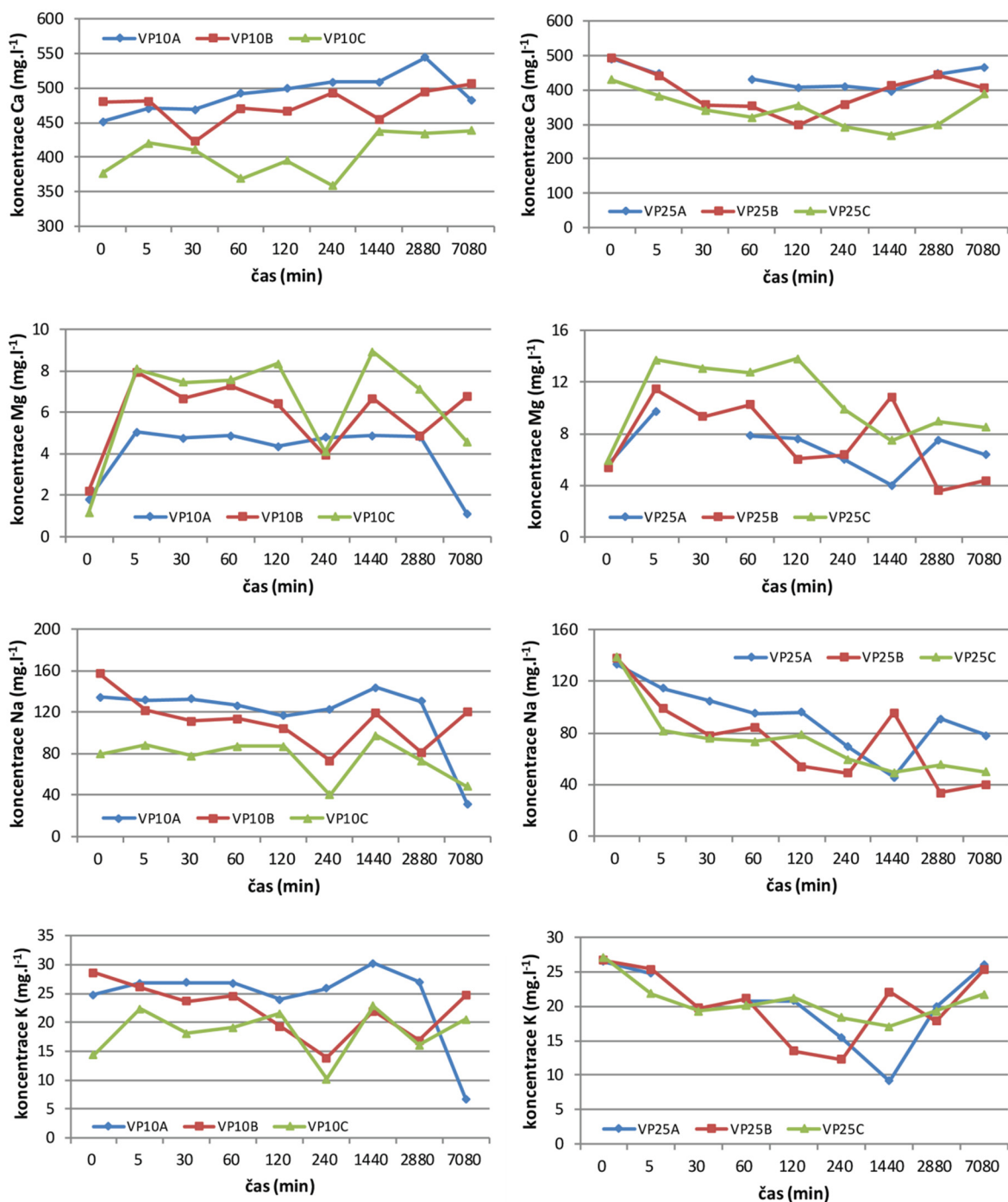
Čerstvě smíšené roztoky byly ponechány v klidu po dobu jedné hodiny, aby došlo ke zreagování a vysrážení novotvořených sraženin. Následně byla z reaktorové nádoby odebrána přebytečná zneutralizovaná kapalná fáze tak, že výsledný zbytkový objem kapaliny činil 300 ml kapaliny včetně sedimentovaných novotvořených sraženin. V dalším kroku experimentu byl do jednotlivých reaktorů A, B, C postupně ve třech dávkách přidáván objem 50, 100 a 200 ml kyselého zbytkového technologického roztoku v časových odstupech 5, 30 a 60 min. Celkový přírůstek kyselého ZTR v reaktorech označených jako A byl 150 ml, B 300 ml a C 600 ml. Reaktor byl vždy důkladně promíchán a následně ponechán v klidu. Před dalším přírůstkem byl z reaktoru odebrán vzorek o objemu 25 ml na chemickou analýzu vodné fáze a bylo změřeno pH směsi. Po přidání posledního třetího přírůstku byl v čase 5 min, 30 min, 1h, 2h, 4h, 1, 2 a 4 dny proveden odběr 25 ml kapaliny pro chemickou analýzu vybraných prvků. Obsah reaktoru byl vždy před odběrem kapalného vzorku promíšen a homogenizován. Odebraná část byla zfiltrována a separovaná kapalná fáze byla okyselena přírůstkem 0,25 ml koncentrované kyseliny dusičné, aby se zamezilo opětovnému srážení kationtů rozpuštěných v roztoku a jejich sorpci na stěny vzorkovnic.

Graf (Obr. 58) znázorňuje vývoj pH od jedné hodiny po přípravě směsi (označeno jako čas nula) a dále pak po přidání nadbytku kyselého zbytkového technologického roztoku. Po prvním přírůstkem ZTR z vrtu VP26-6162 pH směsi výrazně kleslo úměrně množství přírůstku. Dále v čase však pH mírně roste i přes další přírůstky kyselého ZTR. Vytvořená sraženina zřejmě pufruje kyselost směsi a nedochází k dalšímu poklesu pH. Otázkou zůstává, zda je proces pufování řízen srážením nové sraženiny nebo rozpouštěním.

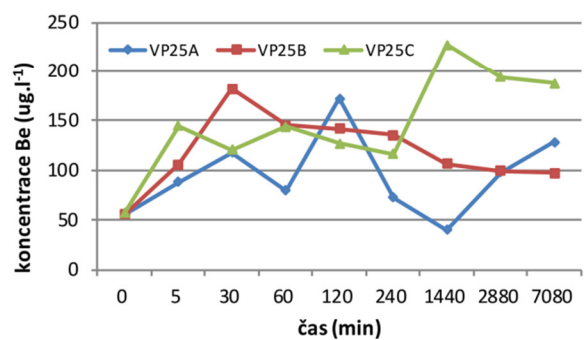
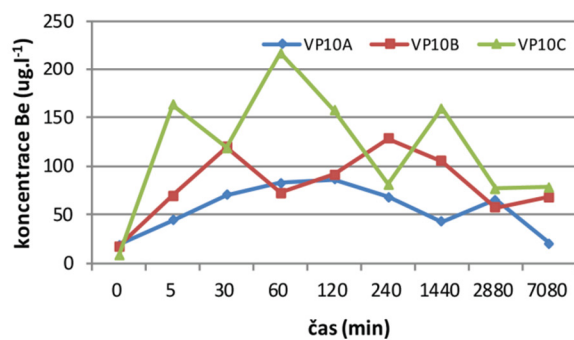
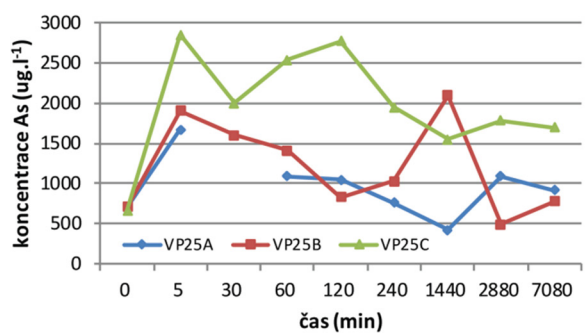
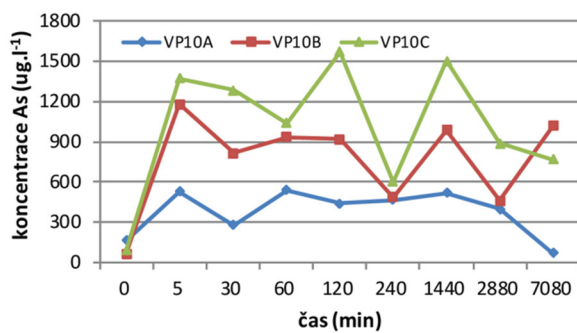
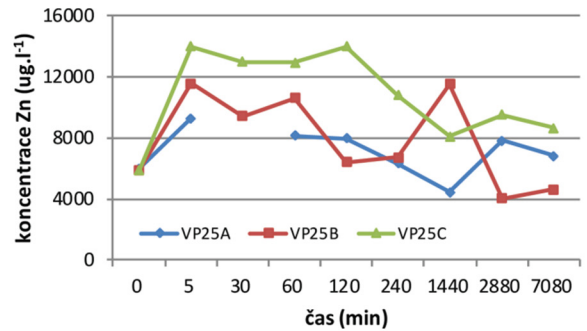
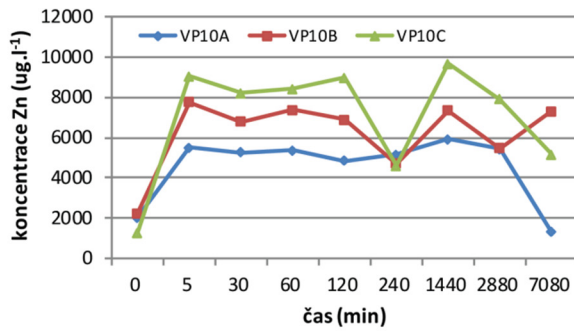
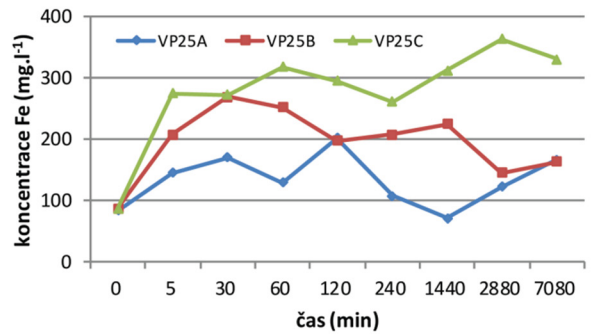
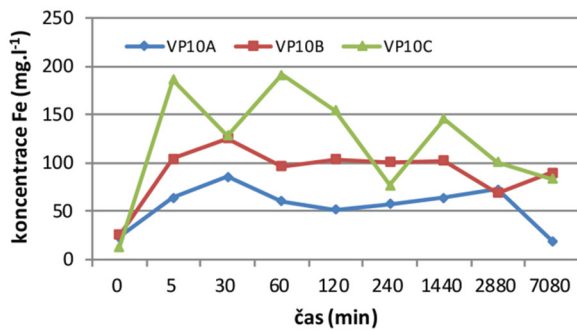


Obr. 58: Vývoj pH v čase v experimentálních směsích VP 10 a VP 25 po přidavcích zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 (vyznačeno oranžovou linkou). I přes další přidávky kyselého ZTR se pH směsí po počátečním poklesu postupně mírně zvyšovalo nebo bylo stabilní díky pufracím schopnostem přítomných novotvořených sraženin.

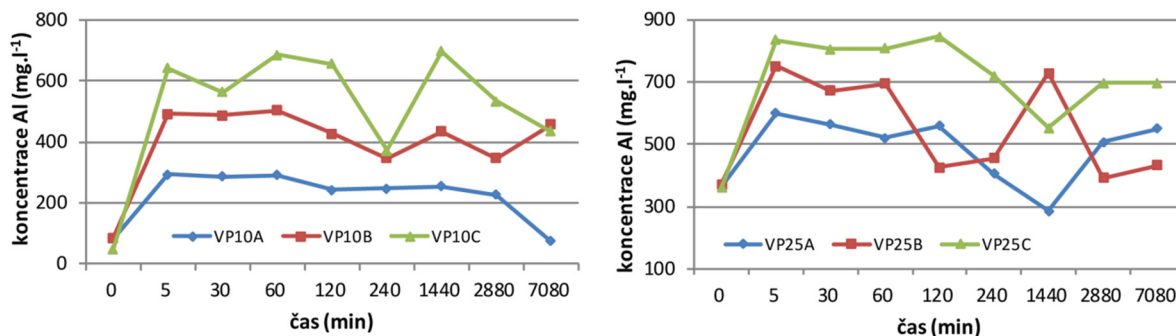
Kromě pH byly v odebíraných vzorcích kapalně fáze sledovány Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, As a Be. V časových řadách (Obr. 59) je patrný obdobný průběh většiny prvků ve směsích, avšak místy se objevuje rozkolísání. Toto rozkolísání, při kterém dochází k výraznému zvýšení či snížení koncentrace, se objevuje v časech, kdy byly roztoky ponechány v klidu a do systému nebyly přidávány žádné dodatečné látky. Nejde tedy o důsledek přidavku kyselého zbytkového technologického roztoku v průběhu experimentu, ale příčinou jsou chemické reakce probíhající v uzavřeném systému. Kinetika chemických reakcí ve směsích VP 10 a VP 25 je vzájemně odlišná a rozdílná je i kinetika stejné směsi s různě velkým přidavkem kyselého zbytkového technologického roztoku. Názorný příklad je na Obr. 59 směsi VP 10 u sodíku a draslíku. Zatímco v reaktoru s nejmenším přidavkem kyselého ZTR (časová řada označena jako VP 10A) koncentrace sodíku a draslíku v kapalině v čase 2800 minut (48 h) strmě klesá, u řad VP 10B a VP 10C tento pokles pozorovatelný není.



Obr. 59: Vývoj koncentrací sledovaných prvků v roztoku v experimentálních směsích VP 10 a VP 25 po přidavcích zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 v časech 5, 30 a 60 minut.



Obr. 59 pokračování: Vývoj koncentrací sledovaných prvků v roztoku v experimentálních směsích VP 10 a VP 25 po přidávacích zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 v časech 5, 30 a 60 minut.



Obr. 59 pokračování: Vývoj koncentrací sledovaných prvků v roztoku v experimentálních směsích VP 10 a VP 25 po přidavcích zbytkového technologického roztoku z vrtu VP26-6162 v časech 5, 30 a 60 minut.

Z průběhu časových řad směsi VP 10 je patrný příspěvek koncentrací jednotlivých prvků přidavkem kyselého zbytkového technologického roztoku. Prvky Be, As, Zn, Al, Fe, Mg jsou přinášeny kyselými zbytkovými technologickými roztoky, naopak prvky Na, K, a Ca jsou dodávány alkalickým neutralizačním roztokem a přidáním kyselého zbytkového technologického roztoku do směsi se jejich koncentrace ve směsi snižuje (relativně ředí).

Při všeobecném pohledu na průběh koncentrací ve směsích VP 10 lze vidět, že koncentrace jednotlivých prvků v čase stagnují nebo klesají. Jedinou výjimkou je vápník, který má naopak rostoucí tendenci. Z předchozího mineralogického rozboru vyplynulo, že hlavní složkou novotvořených sraženin je sádrovec. Je možné, že sádrovec v kyselém prostředí ztrácí stabilitu a uvolňuje do roztoku vápenaté kationty. Novotvořené pevné fáze v sobě vážou část dříve rozpuštěných látek, taktéž na svém povrchu adsorbují některé kovy. Vzniklá sraženina je dále schopná odolat malému přebytku kyselého zbytkového technologického roztoku a dokáže tento přebytek pufovat.

Chemické reakce ve směsích VP 25 (A, B, C) jsou rozdílné oproti směsím VP 10 (A, B, C), ačkoliv obsahy rozpuštěných látek jsou řádově obdobné. Směsi VP 25 obsahují v porovnání se směsí VP 10 mírně vyšší obsahy Mg, Fe, Zn a As, což je dáno větším obj. podílem ZTR z vrtu VP26-6162. V rámci směsí VP 25 je největší koncentrace Na, K a Ca obsažena ve směsi VP 25A, protože tato směs byla dodatečně nejméně ředěna přidavky kyselého ZTR. U prvků Be, Al, Fe, Zn, Mg a As platí, že se zvyšujícím se objemem přidavku kyselého zbytkového technologického roztoku roste koncentrace těchto prvků v řadě směsí VP 25A < VP 25B < VP 25C.

Při porovnání koncentrací prvků ve směsích VP 25 v čase jsou patrné rozdíly v chování jednotlivých prvků. Koncentrace Na, Mg, Al, As a Zn v čase postupně klesaly, u K a Ca koncentrace během prvního dne klesala, avšak později opět rostla až k výchozí koncentraci a koncentrace Be a Fe dokonce u nejkyselější varianty směsi VP 25C postupně rostla. To svědčí o uvolňování Be a Fe ze sraženiny po výraznějším přidavku kyselého ZTR. Z tohoto pohledu data naznačují, že ve dvou chemicky obdobných směsích roztoků, avšak s rozdílným pH, probíhá ve stejný čas protichůdný děj rozpouštění/srážení.

Přidavky kyselého ZTR o dvojnásobném objemu oproti neutralizovanému množství roztoků nezpůsobily v řádu prvních dní natolik výrazné změny prostředí, které by byly příčinou rozpouštění novotvořených sraženin. Rozpouštění by se projevilo výrazným zvýšením koncentrací sledovaných prvků v odebíraných vzorcích kapalně fáze, což ale nebylo pozorováno. Naopak se zdá, že sraženiny jsou relativně stabilní a celý geochemický systém měl schopnost kompenzovat přebytky kyselých zbytkových technologických roztoků. Koncentrace většiny sledovaných prvků byly ustálené nebo v čase klesaly. Výkyvy v časových koncentracích jsou vysvětlovány fázovými přechody metastabilního stavu v novotvořených sraženinách. Vzhledem k rychlosti výkyvů lze usuzovat, že kinetika těchto přechodů je rychlá v řádu hodin až prvních dní. Experiment byl ukončen po 4 dnech, nelze tedy z výše uvedených výsledků usuzovat na chování sraženin v přebytku kyselého prostředí v delším časovém úseku.

7 Diskuze

Během statických neutralizačních experimentů bylo zjištěno, že účinnost srážení rozpuštěné mineralizace kyselých zbytkových technologických roztoků pomocí alkalického činidla z neutralizační stanice NDS6, je relativně nízká (krátkodobě <19 hm. %, později cca 12 hm. %). Podíl vysrážení je výrazně závislý na pH přítomných kyselých zbytkových technologických roztoků, množství rozpuštěné mineralizace a na poměru míšení s alkalickým neutralizačním činidlem. Nejlepších výsledků srážení bylo dosaženo u ZTR z vrtu STPC-102 při obj. poměru 75 % alkalického činidla a u ZTR z vrtu VP26-6162 tento podíl činil 90 obj. % alkalické složky. Při snižujícím se poměru neutralizačního činidla účinnost srážení klesala k jednotkám hm. %. Při 25 obj. % přídavku neutralizačního činidla k ZTR z vrtu STPC-102 byl podíl vysrážení již jen 6 hm. % rozpuštěné mineralizace a ekvivalentní přídavek k ZTR z vrtu VP26-6162 nezpůsobil vysrážení žádné.

Výsledky (Obr. 28) ukazují, že účinnost srážení má po ustálení chemických reakcí lineární trend v závislosti na poměru složek, avšak pokud podíl kyselých zbytkových technologických roztoků nebo alkalického činidla výrazně převáží, je tato lineární závislost porušena a neplatí. Znalost účinnosti neutralizačního srážení je užitečná při modelování neutralizačních procesů a při odhadu chování směsí se vzájemně blízkými poměry míšení. Přestože nelze doporučit obecně platný poměr míšení zbytkových technologických roztoků a neutralizačního činidla, je zřejmé, že směsi s nízkým přídavkem neutralizačního činidla nemají praktický význam, protože tento přídavek nevede k vysrážení rozpuštěné mineralizace zbytkových technologických roztoků a je pouhým dalším zdrojem přidaných látek. Stejně tak nelze při *in situ* neutralizaci v horninovém prostředí na ložisku Stráž pod Ralskem uvažovat ve větším měřítku o přídavcích neutralizačního činidla ve vyšších desítkách obj. % jednak z ekonomického hlediska, ale i proto, že objem přídavku neutralizačního činidla by převážil objem sanovaných zbytkových technologických roztoků.

Proč tedy byly studovány i krajní případy míšení kyselých zbytkových technologických roztoků a neutralizačního činidla, kdy ve směsi výrazně převažuje jedna ze složek? Při injektáži neutralizačního činidla do kontaminované kyselé zvodně se v jeden okamžik k sobě dostanou dva roztoky se zcela odlišnými vlastnostmi. V převážně průlinově

propustném prostředí křídových sedimentů lze očekávat spíše omezené míšení podzemních vod, při němž vznikne ostrý přechod mezi kyselými zbytkovými technologickými roztoky a neutralizačním činidlem a na stranách tohoto přechodu se budou vyskytovat směsi s výraznou převahou jedné ze složek.

Během studia kinetiky neutralizačních reakcí byla zjištěna vysoká rychlost srážení zejména v počátečních hodinách neutralizace a při pohledu na chemický vývoj směsi v období měsíců nebo při porovnání hmotnostní bilance novotvořených sraženin v průběhu jednoho roku je zřejmé, že chemické interakce a ustalování chemického systému trvá podstatně delší dobu. Z těchto zjištění vyplývají pro reálnou *in situ* neutralizaci dvě skutečnosti. Díky počáteční vysoké rychlosti chemických reakcí existuje zvýšené riziko kolmatace injektážního vrtu. Na druhou stranu lze očekávat při vhodném cílovém poměru míšení postupný nárůst objemu novotvořených sraženin v čase a dodatečné „utěšňování“ pórového systému v hornině a zvyšování její nepropustnosti. Zkušenosti tohoto výzkumu ukazují, že některé sraženiny blížící se svým charakterem gelům jsou při nahromadění velmi nepropustné a činily obtíže při filtrování obsahu reaktorů během laboratorních experimentů.

Tato práce se nezabývá hydraulikou podzemních vod, avšak z geochemického hlediska shledávám problematickou možnost vzniku „neutralizační stěny“. Jedná se o vysrážení novotvořených sraženin v úzkém rozmezí na styku kyselých zbytkových technologických roztoků a neutralizačního činidla a jejich vzájemného hydraulického oddělení. V tomto případě by stěna sraženin se sníženou propustností omezovala další míšení roztoků a jejich vzájemnou neutralizaci. Jedním z možných řešení omezení tohoto rizika je injektáž neutralizačního činidla do prostředí s vyšší hydraulickou propustností, například do puklinových zón.

Další možností je aplikace méně koncentrovaného neutralizačního činidla do zbytkových technologických roztoků s nižším množstvím rozpuštěných látek a menší kyselostí. Vystává však otázka, zda by neutralizace takových roztoků vedla ke vzniku pevných novotvořených sraženin.

Nesporným přínosem neutralizace zbytkových technologických roztoků alkalickým činidlem je zvýšení pH, kdy při dosažení kritické hodnoty (okolo pH 3) je významná část rozpuštěných kovů vázána do pevné fáze a je imobilizována. Tento jev byl během

laboratorních experimentů prokázán u Fe, As, Zn, Mn, avšak týká se i dalších rozpuštěných kovů, jejichž chemické chování je ovlivňováno pH. Neutralizace je tedy přínosná zejména u méně kyselých zbytkových technologických roztoků, v nichž jsou kovy stále přítomny v rozpuštěné formě a u kterých lze neutralizací zvýšit pH nad kritickou mez imobilizace.

Jeden z experimentů se zaměřil na chování novotvořených sraženin v přebytku kyselých zbytkových technologických roztoků. V horninovém prostředí existuje možnost, že na okraji neutralizované oblasti na styku zneutralizovaných roztoků a vysoce kyselých zbytkových technologických roztoků může díky hydraulickému pohybu vzniknout kyselý zbytkový technologický roztok do oblasti s výskytem novotvořených sraženin. Při jejich rozpuštění by se vázané látky, včetně sorbovaných těžkých kovů, mobilizovaly zpět do roztoku a vzniklo by koncentrační čelo s vysokými koncentracemi prvků. Příznivé výsledky provedeného experimentu ukazují, že novotvořené sraženiny mají pufrační schopnost a jsou schopné krátkodobě (experiment trval 4 dny) odolávat zvýšenému přebytku kyselých zbytkových technologických roztoků a udržovat pH na stabilní úrovni. Nevyřešenou otázkou zůstává jejich stabilita v delším časovém úseku.

Při studiu změn složení sraženin v čase vyplynulo, že i v statickém polouzavřeném geochemickém systému v reaktoru stále probíhá řada různě rychlých chemických reakcí, které vedou ke změnám mineralogického složení. Neočekávaným výsledkem bylo zjištění, že některé sraženiny v čase snižují svoji uspořádanou krystalickou strukturu a přechází do amorfního stavu. Tento jev nemusí být pro sanaci negativní, i když krystalická struktura je obecně považována za stabilnější. Amorfní fáze mají velký specifický povrch a často jsou dobrými sorbenty. Je možné, že naopak přechod sraženin do amorfní formy by mohl mít pozitivní vliv na záchyt rozpuštěných kovů. Tento předpoklad je však nutné experimentálně ověřit.

Rozpuštěným plynům je při geochemických pracích většinou věnována okrajová pozornost, protože jejich odběr, skladování a analýza jsou pracné a obtížné. Při tom má jejich studium význam, protože chemicky reaktivní rozpuštěné plyny jako kyslík a oxid uhličitý mohou výrazně ovlivnit chemické reakce a oxidačně-redukční rovnováhy v podzemních vodách. Při modelování podzemních vod na ložisku Stráž pod Ralskem je nutné zohlednit přítomnost plynů ve vodách a zahrnout je do geochemických výpočtů.

Celkově se jeví *in situ* neutralizace zbytkových technologických roztoků jako doplňková metoda konvenčních sanačních prací vhodná spíše pro lokální využití než pro plošné nasazení. Tato metoda je vhodná pro středně mineralizované, méně kyselé zbytkové technologické roztoky, u kterých je předpoklad, že neutralizace při technicky dosažitelných poměrech míšení způsobí vysrážení novotvořených sraženin a zvýšení pH nad úroveň rozpouštění přítomných kovů. Horninové prostředí s podzemní vodou je natolik složitý, otevřený a obtížně kontrolovatelný geochemický systém, že doporučuji nejvyšší obezřetnost při jakémkoliv zavádění dalších chemických látek do podzemí. Modifikované laboratorní experimenty s reálnými vodami a technologickými roztoky, obdobně jako byly provedeny v této disertační práci, by měly být provedeny vždy před *in situ* realizací, aby se zjistily alespoň základní informace o průběhu neutralizačních reakcí.

8 Doporučení pro následné práce

Poznatky získané v této disertační práci přinesly řadu odpovědí na dílčí otázky vzniku, chování a následného vývoje novotvořených fází v kyselých zbytkových technologických roztocích ložiska Stráž pod Ralskem. V průběhu řešení vyvstaly některé další nejasnosti, které mohou posloužit jako vodítko pro nasměrování budoucích výzkumných prací.

Při studiu vzniku novotvořených fází byl kladen důraz na základní mineralogické a chemické složení vznikajících sraženin. Ve zbytkových technologických roztocích ložiska Stráž pod Ralskem se vyskytuje celá řada minoritních prvků, z nichž část je z toxikologického hlediska problematická (As, Be, Tl, Zn a další). V této práci bylo okrajově zmíněno chování arsenu vůči novotvořeným sraženinám, které je sraženinami sorbováno. V průběhu dalších prací by se výzkum měl zaměřit na chování a migraci rizikových stopových prvků při neutralizaci zbytkových technologických roztoků. Zůstávají stopové prvky během srážení v kapalně fázi a relativně se tak nabohacují, sorbují se na povrch sraženin, nebo se pevně začleňují do krystalové struktury vznikajících pevných fází jako příměs? To jsou otázky, jejichž zodpovězení by bylo velmi cenné z hlediska ochrany prostředí a působení člověka.

Pro neutralizační experimenty byli vybráni dva typičtí zástupci zbytkových technologických roztoků kontaminované cenomanské zvodně, avšak tyto roztoky se z pohledu následných neutralizačních experimentů ukázaly jako příliš kyselé. Navazující neutralizační experimenty by měly zkoumat zbytkové technologické roztoky s vyšším pH alespoň kolem 3 – 3,5. Zajímavé je, že u obou testovaných ZTR se v optimu podařilo dosáhnout obdobného poměru vysrážení přibližně 12 hm. %, ačkoliv vody mají řádový rozdíl koncentrace rozpuštěných látek. Bylo by jistě přínosné zjištění maximální účinnosti vysrážení rozpuštěné mineralizace pomocí neutralizace v širší sadě vzorků zbytkových technologických roztoků, aby bylo možné zhodnotit efektivitu neutralizace jako sanační metody.

U použitých zbytkových technologických roztoků byla zjištěna vysoká rychlost kinetiky neutralizačních reakcí a vzniku sraženin. Je pravda, že laboratorní experimenty probíhaly za teploty okolo 20 °C a v reálném horninovém prostředí lze počítat s teplotou přibližně poloviční, která způsobí zpomalení chemických reakcí. Pro reálnou

sanaci je vysoká rychlost srážení na překážku a bylo by vhodné studovat způsoby zpomalení kinetiky srážecích reakcí, aby bylo možné bezproblémově aplikovat neutralizační činidlo do horninového prostředí.

V podzemních vodách ložiska Stráž pod Ralskem byl zjištěn výskyt rozpuštěných plynů ve vodách. Následné analýzy těchto plynů prokázaly přítomnost chemicky reaktivních plynů. Během experimentů bylo odebráno pět vzorků plynů ze čtyř různých vrtů. Tento počet postačuje pouze pro zhodnocení výskytu rozpuštěných plynů v čase odběru a pro vybrané vrty a jejich blízké okolí. Výsledky však nelze zobecňovat pro širší část ložiska. Pro sanační práce by bylo přínosné zhodnocení výskytu reaktivních plynů ve vodách v širší části ložiska a zkoumat jejich časovou proměnlivost.

9 Shrnutí a závěr

V průběhu laboratorních experimentů byly zjištěny tři různé mechanismy vzniku novotvořených pevných fází. Při odparu kyselých zbytkových technologických roztoků, při reakci těchto roztoků s plyny atmosféry a během srážecích neutralizačních reakcí. Kinetika neutralizačních reakcí a tvorba novotvořených sraženin probíhá rychle během několika minut až hodin, avšak chemické změny v novotvořených sraženinách se projevují po dlouhou dobu řádu měsíců a let. Novotvořené sraženiny se projevují zákalem směsi a z roztoku postupně gravitačně vypadávají v závislosti na velikosti vznikajících částic. Velikost a množství vznikajících novotvořených částic je závislá na chemickém složení a pH neutralizované směsi. V méně kyselém prostředí vznikaly novotvořené částice rychleji a větších rozměrů a naopak ve velmi kyselých směsích byla tvorba částic pomalejší a vznikající částice byly menší. Celkové vysrážení přítomné rozpuštěné mineralizace je poměrně nízké a pohybuje se v řádu prvních hmotnostních procent, v maximu do 19 hm. %. Účinnost srážení je značně proměnlivá a je závislá na vhodném složení neutralizační směsi a na jejím pH.

Makroskopicky mají novotvořené sraženiny vzhled okrově rezavých, oranžových, slabě nažloutlých až bělavých vodnatých sedimentů a gelů. Některé sraženiny jsou makroskopicky homogenní, jiné jsou naopak tvořeny shluky hrubších částic. Z mikroskopického hlediska jsou tvořeny jednotlivými částicemi o velikosti 5 – 10 μm , které se shlukují do větších struktur o rozměrech desítek, stovek μm až 2,5 mm. Struktura novotvořených sraženin je porézní až jemnozrná kompaktní v závislosti na chemickém složení matečné směsi roztoků.

Mineralogické studium novotvořených sraženin potvrdilo, že pevná fáze je tvořena především směsí hydratovaných síranů, hydroxidů, případně karbonátů. Celkově bylo RTG difrakční analýzou identifikováno 16 různých minerálních fází. Nejhojnější a téměř všudypřítomnou minerální fází napříč testovanými směsmi byl sádrovec. Jeho množství v jednotlivých sraženinách vzrůstalo během stárnutí. Z dlouhodobého hlediska je v kyselých směsích nejstabilnější fází jarosit, v méně kyselých pak i sádrovec. Z dalších významných minerálních fází byly zjištěny alunogen, epsomit, gipsit, etryngit, bayerit, jarosit, dolomit a kalcit. Během dlouhodobého stárnutí v řádu let bylo zjištěno, že řada novotvořených sraženin ztrácí svůj krystalický charakter a přechází do amorfni

formy. Tento jev je v rozporu se všeobecným předpokladem rekrystalizace neuspořádaných amorfních fází do stabilnějších forem s postupem času. Krystalickou strukturu si v provedeném experimentu dlouhodobě zachovaly pouze sraženiny ve směsích s výraznou převahou kyselého zbytkového technologického roztoku nebo naopak alkalického činidla ve směsi.

Dvojnásobnému přebytku kyselého zbytkového technologického roztoku byly novotvořené sraženiny schopné odolávat minimálně v řádu několika dní, aniž by se rozpustily, ale přebytek kyselého roztoku narušuje chemickou rovnováhu systému a ustalují se rovnováhy nové. Ty se projevují oscilačními změnami koncentrací prvků v čase v roztoku, avšak obsahy většiny sledovaných prvků v roztoku měly po dodatečném okyselení ve výsledku ustálené nebo klesající trendy. Novotvořené sraženiny pufrovaly pH roztoků při přidavku kyselého zbytkového technologického roztoku. Nezodpovězenou otázkou zůstává, zda je pufrace řízená dodatečným srážením, sorpcí, nebo naopak rozpouštěním přítomné sraženiny.

Studium rozpuštěných plynů ve vodách ložiska Stráž pod Ralskem přineslo nové informace o složení těchto plynů. Ve všech sledovaných případech byly zjištěny plyny s odlišným složením než má povrchová atmosféra. Hlavní zjištěnou složkou byl dusík s objemovou koncentrací 78,1 – 96,3 %. Dalšími významnými plyny byly kyslík (0,33 – 16,8 obj. %), oxid uhličitý (0,04 – 9,2 obj. %) a vodík (max. 6,7 obj. %). Jednotlivé minoritní plyny zaujímají v celkovém množství rozpuštěných plynů velmi variabilní poměr od stopových množství až po více jak 1/10 objemu. Zajímavostí je zjištěné helium v kyselém zbytkovém technologickém roztoku z vrtu VP26-6162, jež má pravděpodobně radiogenní původ.

10 Seznam použité literatury

Abdelouas, A. (2006): Uranium mill tailings: geochemistry, mineralogy, and environmental impact. *Elements*, 2(6), 335-341.

Akcil A., Koldas S. (2006): Acid Mine Drainage (AMD): causes, treatment and case studies. *J. Clean. Prod.* 14, 1139–1145.

Bish D. L., Post J. E. (1989): Quantitative analysis in Modern Powder Diffraction. *Review in Mineralogy*, vol. 20, Bish, D. L., Post, J. E. (Eds), Mineralogical Society of America, Washington, USA.

Bowell R. J. (2004): A Review of Sulfate Removal Options for Mine Waters. In: *Mine water 2004 Proceedings International Mine Water Association Symposium 2*, Newcastle upon Tyne, pp. 75–91.

Brown M., Barley B., Wood H. (2002): *Mine Water Treatment Technology*. IWA Publishing, London.

CSIR (2009): Acid mine drainage in South Africa, http://www.csir.co.za/nre/docs/BriefingNote2009_2_AMD_draft.pdf, 25.11.2014.

Colberg P. J. (1990): Role of sulfate in microbial transformations of environmental contaminants: chlorinated aromatic compounds. *Geomicrobiology Journal*, 8(3-4), 147-165.

Costello C. (2003): Acid mine drainage: innovative treatment technologies. National Network of Environmental Management Studies Fellow for U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.

Cravotta C. A. (2008): Laboratory and field evaluation of a flushable oxic limestone drain for treatment of net-acidic drainage from a flooded anthracite mine, Pennsylvania, USA. *Appl Geochem* 23:3404–3422.

Cravotta C. A., Trahan M. K. (1999): Limestone drains to increase pH and remove dissolved metals from acidic mine drainage. *Appl Geochem* 14:581–606.

Čech S., Klein V., Kříž J., Valečka J. (1980): Revision of the Upper Cretaceous stratigraphy of the Bohemian Cretaceous Basin. *VÚÚG*, 55, 277 – 296. Praha.

- ČSN EN ISO 6975 (2006): Zemní plyn: Rozšířená analýza - Metoda plynové chromatografie, Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví ČR
- Datel, J. a kol. (2009): Závěrečná zpráva úkolu: Kvantifikace přetoku mezi cenomanským a turonským kolektorem. RNDr. Josef Datel, Ph.D., Hostivice.
- Deutsch W. J., Martin W. J., Eary L. E., Serne R. J. (1985): Methods of minimizing ground-water contamination from *in situ* leach uranium mining. Final report (No. NUREG/CR-3709; PNL-5319). Pacific Northwest Labs., Richland, WA (USA).
- DoE (1999): Uranium Industry Annual 1998. U.S. Department of Energy, Washington DC, USA, April 1999, 69 p.
- Doye I., Duchesne J. (2003): Neutralization of acid mine drainage with alkaline industrial residues: laboratory investigation using batch-leaching tests. Applied Geochemistry, 18(8), 1197-1213.
- Dold B., Fontbote L. (2001): Element cycling and secondary mineralogy in porphyry copper tailings as a function of climate, primary mineralogy, and mineral processing. J Geochem Explor 74:3–55.
- Ekert V. a kol. DIAMO (2008): Zpráva o vývoji rozptylu zbytkových technologických roztoků za rok 2007, DIAMO TÚU Stráž pod Ralskem.
- Fiedler J. (1996): Jihozápadní předpolí ložiska Stráž. DIAMO TÚU Stráž pod Ralskem.
- Freund J., Petty J. T. (2007): Response of fish and macroinvertebrate bioassessment indices to water chemistry in a mined Appalachian watershed. Environ Manage 39:707–720.
- Gazea B., Adam K., Kontopoulos A. (1996): A review of passive systems for the treatment of acid mine drainage. Minerals engineering, 9(1), 23-42.
- Gitari W. M., Petrik L. F., Etchebers O., Key D. L., Iwuoha E., Okujeni C. (2008): Passive neutralisation of acid mine drainage by fly ash and its derivatives: A column leaching study. Fuel, 87(8), 1637-1650.
- Groudev S., Spasova I., Nicolova M., Georgiev P (2008): Treatment of acid drainage in a uranium deposit by means of a passive system. In Uranium, Mining and Hydrogeology (pp. 93-102). Springer Berlin Heidelberg.

- Gray N. F. (1997): Environmental impact and remediation of acid mine drainage: a management problem. *Environ. Geol.* 30, 62–71.
- Gray N., Delaney E. (2008): Comparison of benthic macroinvertebrate indices for the assessment of the impact of acid mine drainage on an Irish river below an abandoned Cu-S mine. *Environ Pollut* 55:31–40.
- Haferburg G., Reinicke M., Merten D., Büchel G., Kothe E. (2007): Microbes adapted to acid mine drainage as source for strains active in retention of aluminum or uranium. *Journal of Geochemical Exploration*, 92(2), 196-204.
- Herčík F., Hermann Z., Valečka J. (1999): Hydrogeologie české křídové pánve, ČGS, Praha.
- Hedin R. S., Watzlaf G. R., Nairn R. W. (1994): Passive treatment of acid mine drainage with limestone. *Journal of Environmental Quality*, 23(6), 1338-1345.
- Holmstrom H., Salmon U. J., Carlsson E., Petrov P., Ohlander B. (2001): Geochemical investigations of sulfide-bearing tailings at Kristineberg, northern Sweden, a few years after remediation. *Sci Total Environ* 273:111–133.
- Chlupáč, I., Brzobohatý, R., Kovanda, J., Stráník, Z. (2002): Geologická minulost České republiky. Academia, Praha.
- ICDD (2002): Powder Diffraction File. eds. Frank McClune, International Centre for Diffraction Data, Newton Square, PA 19073–3273, USA.
- International Network for Acid Prevention (INAP) (2003): Treatment of Sulphate in Mine Effluents. Lorax Environmental.
- Johnson D. B., Hallberg K. B. (2005): Acid mine drainage remediation options: a review. *Sci Total Environ* 338:3–14.
- Klímková Š., Černík M., Lacinová L., Filip J., Jančík D., Zbořil R. (2011): Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from *in situ* uranium leaching. *Chemosphere*, 82(8), 1178-1184.
- Kolektiv autorů DIAMO (2005): Aktualizace technického projektu likvidace těžby a úpravy uranu v oblasti Stráž p. R., DIAMO, s. p., o. z. TÚU, Stráž p. R

- Kopecný L. (1987): Mladý vulkanismus Českého Masívu. Geologie a hydrometalurgie uranu. 11, 3, 30-67.
- Kopecný P. (1998): Jihozápadní předpolí ložiska Stráž. II. etapa. DIAMO TÚU Stráž pod Ralskem.
- Kryštůfek J., Pastrnek R., Barvení textilií, TUL Liberec,
www.ft.tul.cz/depart/ktc/dokumenty/BarTex-II-11.doc, 19.3.2013
- López P. E., Aduvire O., Baretino D. (2002): Tratamientos pasivos de drenajes ácidos de mina: Estado actual y perspectivas de futuro. Boletín Geol Miner 113:3–21.
- Matlochová A., Plachá D., Rapantová N. (2013). The application of nanoscale materials in groundwater remediation. Pol. J. Environ. Stud, 22(5), 1401-1410.
- Morris, L. J. (1984): Solution Mining. In 8th Australian Groundwater School, Vol. 2, Chapter 14, Australian Mineral Foundation, Adelaide, SA, Aug. 27-Sep. 7, 1984, 131 p.
- Mudd G. M., 1998, An environmental critique of *in situ* leach uranium mining: The case against uranium solution mining. Research report, Melbourne, VIC, Australia, July 1998, 154 p. (<http://www.sea-us.org.au/isl/>).
- Mudd G. M. (2001a): Critical review of acid *in situ* leach uranium mining: 1. USA and Australia. Environmental Geology, 41(3-4), 390-403.
- Mudd G. M. (2001b). Critical review of acid *in situ* leach uranium mining: 2. Soviet Block and Asia. Environmental geology, 41(3-4), 404-416.
- Ondruš P., Skála R. (2004): ZDS-WX Search Match for Windows, ZDS-System, Praha, ČR.
- Pavlik O. (2013): Neutralizace kyselých roztoků. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2013. 73 s
- Santomartino S., Webb J. A. (2007): Estimating the longevity of limestone drains in treating acid mine drainage containing high concentrations of iron. Appl Geochem 22:2344–2361.
- Scharm B., Čadek J., Čadková Z., Hájková H., Kühn P., Lepka F., Obr F., Baloun S., Parobek P. (1984): Zirkonium v sedimentech Českého masívu a jeho anomální koncentrace v severočeské křídě. Sbor. geol. věd, ložisk. geol. mineral. 26, 9-80. Praha.

- Shuibo X., Chun Z., Xinghuo Z., Jing Y., Xiaojian Z., Jingsong W. (2009): Removal of uranium (VI) from aqueous solution by adsorption of hematite. *Journal of Environmental Radioactivity*, 100(2), 162-166.
- Silva A. M., Lima R. M. F., Leão V. A. (2012): Mine water treatment with limestone for sulfate removal. *J. Hazard. Mater.* 221–222, 45–55.
- Simon M., Martin F., García I., Bouza P., Dorronsoro C., Aguilar J. (2005): Interaction of limestone grains and acidic solutions from the oxidation of pyrite tailings. *Environ Pollut* 135:65–72.
- Skousen J., Rose A., Geidel G., Foreman J., Evans R. Hellier W. (1998): *Handbook of technologies for avoidance and remediation of acid mine drainage*. Morgantown: National Mine Land Reclamation Center.
- Strnadová N., Halasová P., Holeček M. (2000): Odstraňování beryllia z pitné vody, 12th Regional central european conference IUAPPA, Praha, s. 252-257, http://www.umad.de/infos/iuappa/pdf/B_37.pdf, 3.5.2015.
- Stoyanova A. D. (2004): Treatment of acid drainage in a uranium deposit by means of a natural wetland. *Nukleonika*, 49(1), 17-20.
- Taylor G., Farrington V., Woods P., Ring R., Molloy R. (2004): Review of environmental impacts of the acid *in situ* leach uranium mining process. In CSIRO Land and Water Client Report (p. 60). CSIRO Clayton, Victoria.
- Tweeton D. R., Peterson K. (1981): Selection of lixivants for *in situ* leach mining. In *Situ Mining Research*, U.S. Bureau of Mines, Information Circular 8852, pp 17-24.
- Uhrie J. L., Drever J. I., Colberg P. J., Nesbitt C. C. (1996): *In situ* immobilization of heavy metals associated with uranium leach mines by bacterial sulfate reduction. *Hydrometallurgy*, 43(1), 231-239.
- Ulrych J., Pivec E. (1997): Age-relating contrasting alkaline volcanic series in North Bohemia. *Chemie der Erde*, 57, 4, 311-336. Jena.
- Vencelides Z. a kol. (2010): Aktualizovaná analýza rizik 2010, Ochrana podzemních vod s r o., Praha, 236 s.

Vokál V., Mužák J., Ekert V. (2013): Remediation of Uranium *In Situ* Leaching Area at Stráž pod Ralskem, Czech Republic. In ASME 2013 15th International conference on environmental remediation and radioactive waste management (pp. V002T04A016-V002T04A016). American Society of Mechanical Engineers.

Vláda ČR (1995): Usnesení vlády České republiky k realizaci útlumu těžby a úpravy uranových rud v České republice, 26.4.1995,
https://racek.vlada.cz/usneseni/usneseni_webtest.nsf/0/453CB902A6463E2EC12571B6006D9009, 15.6.2015.

Walsh M. P., Schechter R. S., Humenick M. J. (1979): A model for predicting the restoration of an ammonium migration from *in situ* mine sites. In: South Texas Uranium Seminar. AIME, Vol. 29, pp. 29-38.

Xu M., Wu W. M., Wu L., He Z., Van Nostrand J. D., Deng Y., Zhou J. (2010). Responses of microbial community functional structures to pilot-scale uranium *in situ* bioremediation. The ISME journal, 4(8), 1060-1070.

Younger P. (2000): The adoption and adaptation of passive treatment technologies for mine waters in the United Kingdom. *Mine Water Environ* 19:84–97.

Zdun T. (2001), Modelling the Hydrodynamics of Collie Mining Void 5B, MSc Dissertation, University of Western Australia.

Zipper C. E., Skousen J. G. (2010): Influent Water Quality Affects Performance of Passive Treatment Systems for Acid Mine Drainage. *Mine Water Environ*, 29, 135 – 143.

11 Seznam publikací autora

Patenty

Bláha V., Holeček J., Rukavičková L., Sosna K., Brož M., Michálková J., Milický M., Havlová V. (2014): Odběrové zařízení pro odběr chemicky neovlivněných vzorků podzemních vod z úzkoprofilových vrtů v horninách s nízkou propustností a způsob odběru pomocí tohoto zařízení No. 304687. Úřad průmyslového vlastnictví, Praha, CZ.

Hankus R., Moučka J., Vaněček M., Michálková J., Bílý P., Kasíková J., Záruba J., Sosna K., Rukavičková L., Holeček J., Milický M., Gvoždík L., Brož M., Štrunc J., Havlová V. (2014): Zařízení pro měření velmi malých propustností horninového prostředí. No. 304862. Úřad průmyslového vlastnictví, Praha, CZ.

Užitné průmyslové vzory

Holeček J., Rukavičková L., Záruba J., Brož M., Černík M., Vaněček M. (2014): Zařízení pro měření průsaků vody, zejména do podzemních děl. No. 27120, Česká geologická služba, Praha, CZ.

Bláha V., Holeček J., Pačes T., Rukavičková L. (2013): Odběrové zařízení pro odběr chemicky neovlivněných vzorků podzemních vod z úzkoprofilových vrtů v horninách s nízkou propustností. No. 25775. Česká geologická služba.

Bláha V., Holeček J., Rukavičková L. (2012): Zařízení pro *in situ* měření propustnosti hornin, geotechnických a stavebních materiálů. No. 23717. Česká geologická služba, Praha, CZ.

Bláha V., Holeček J., Rukavičková L. (2012): Zařízení pro *in situ* měření propustnosti hornin a zemin s využitím přesné regulace tlaku. No. 24650. Česká geologická služba, Praha, CZ.

Bláha V., Holeček J., Rukavičková L. (2012): Zařízení pro *in situ* měření propustnosti hornin a zemin v průběhu vodních tlakových zkoušek. No. 24629. Česká geologická služba.

Certifikovaná metodika

Rukavičková L., Holeček J., Bláha V., Pačes T. (2015): Metodika vodních tlakových zkoušek v prostředí pevných hornin s nízkou propustností, ČGS, Praha.

Články v recenzovaném odborném periodiku

Holeček J., Rukavičková L., Bláha V., Myška O. (2013): Nové pístové hydraulické čerpadlo pro zonální odběr vod z vrtů. Zprávy o geologických výzkumech v roce 2012 ČGS, Praha, 283-286. ISSN 0514-8057.

Rukavičková L., Holeček J., Bláha V., Pačes T. (2013): Metodika vodních tlakových zkoušek v prostředí pevných hornin s nízkou propustností. – Czech Geological Survey Special Papers 21, ČGS, Praha, 4-25. ISSN 1210-8960.

Holeček J., Gvoždík L., Rukavičková L., Záruba J. (2012): Výzkum vlastností horninové matrice granitoidních hornin pomocí *in situ* barvicího experimentu a matematického modelování. – Zprávy o geologických výzkumech v roce 2011 45, ČGS, Praha, 239-242. ISSN 0514-8057.

Rukavičková L., Holeček J., Bláha V. (2012): Terénní měření propustnosti horninové matrice granitů. – Zprávy o geologických výzkumech v roce 2011 45, ČGS, Praha, 251-254. ISSN 0514-8057.

Rukavičková L., Najser J., Holeček J. (2011): Srovnání hydraulické vodivosti rozpukaných hornin a horninové matrice v granitech Českého masivu. – Zprávy o geologických výzkumech v roce 2010 44, ČGS, Praha, 242-245. ISSN 0514-8057.

Holeček J., Rukavičková L. (2011): Výzkum mezizrnné propustnosti granitoidních hornin pomocí barvicích zkoušek. – Zprávy o geologických výzkumech v roce 2010 44, ČGS, Praha, 239-341. ISSN 0514-8057.

Články v impaktovaném recenzovaném odborném periodiku

Novák M., Pacherová P., Erbanová L., Veron A., Bůzek F., Jačková I., Pačes T., Rukavičková L., Bláha V., Holeček J. (2012): Using S and Pb isotope ratios to trace leaching of toxic substances from an acid impacted industrial waste landfill (Pozdatky, Czech Republic). Journal of Hazardous Materials 235-236, 15 October, 54-61. ISSN 0304-3894. DOI 10.1016/j.jhazmat.2012.06.018.

Odborná publikace, kniha

Pačes T., Rukavičková L., Holeček J., Klomínský J., Dobeš P., Veselovský F., Mrázová Š. (2013): Far Field of the Geological Repository in the Bohemian Massif.. 345 s. – Česká Geologická Služba a Správa Úložišť Radioaktivních Odpadů. Praha. ISBN 978-80-7075-851-9.

Články v recenzovaném sborníku z odborné akce

Rukavičková L., Holeček J. (2014): Variace proudění a chemizmu podzemní vody v širším okolí termálního experimentu v podzemí laboratoři Josef na Mokrsku, XIV. hydrogeologický kongres a II. inženýrskogeologický kongres, 15 s., TUL, Liberec

Holeček J., Bláha V., Myška, O. (2013): Studium rozpuštěných plynů v podzemních vodách pomocí pístového hydraulického čerpadla. In Halousková O: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VI., 6 s., Vodní zdroje Ekomonitor s.r.o, Chrudim. Praha. ISBN 978-80-86832-68-5.

Holeček J., Bláha V., Myška O. (2013): Studium rozpuštěných plynů v podzemních vodách pomocí pístového hydraulického čerpadla. In Halousková O (ed.): Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VI, s. 65-70., Vodní zdroje Ekomonitor. Chrudim. ISBN 978-80-86832-73-9.

Holeček J., Rukavičková L., Bláha V. (2012): Zonální geochemické vzorkování vod v hlubokých vrtech. In Halousková O: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi V, s. 151-155., Vodní zdroje Ekomonitor s.r.o, Chrudim. Praha. ISBN 978-80-86832-68-5.

Rukavičková L., Holeček J., Bláha V. (2012): Měření hydraulické vodivosti nízce propustných hornin a horninových matric *in situ*. In Halousková O: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi V, s. 156-161, Vodní zdroje Ekomonitor s.r.o, Chrudim. Chrudim. ISBN 978-80-86832-68-5.

Články v nerecenzovaném sborníku nebo abstrakt ve sborníku

Holeček J., Rukavičková L., Franěk J. (2014): Variability of flow and chemistry of groundwater in the broad area of thermal experiment at underground research center Josef, Mokrsko, Central Bohemia, 2014 GSA Annual Meeting in Vancouver, British

Columbia, Geological Society of America Abstracts with Programs. Vol. 46, No. 6, p.119

Holeček J., Bláha V., Myška O. (2014): Studium elektrochemických parametrů podzemních vod ve velkých hloubkách pomocí sondy YSI EXO1. In Halousková O: Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi VII, Vodní zdroje Ekomonitor s.r.o, Chrudim. Praha.

Holeček J., Gvoždík L., Rukavičková L., Polák M. (2012): Study of rock matrix properties in Melechov granite massif using *in situ* dye experiment and mathematical modeling. In Zbyněk Hrkal, Karel Kovář: International Conference on Groundwater in Fractured Rocks, Volume of Abstracts, s. 97. PřF UK Praha. Praha.

Kasíková J., Novák P., Brož M., Gvoždík L., Havlová V., Holeček J., Michálková J., Najser J., Nováková L., Sosna K., Rukavičková L., Vaněček M., Záruba J. (2012): Granite Matrix Permeability: an Overall Project Review. In Proceedings of the 34th International Geological Congress 2012, s. 3309. Australian Geosciences Council. Brisbane.

Holeček J., Rukavičková L., Bláha V., Myška O. (2011): Field Research of Hydraulic Properties of Fractured Granitic Rocks and the Rock Matrix without Fractures. In Allen V. Shaw: AEG News - 2011 Annual Meeting, svazek 54. s. 86-87., Association of environmental & engineering geologists. 3773 Cherry Creek N Dr., Ste. 575, Denver, CO 80.

Holeček J., Rukavičková L., Záruba J. (2010): Study of permeability and contaminant flow in granitic rocks using dyes. In Polonca Trebše, Marta Petrič, Vesna Lavtižar: Book of Abstracts / The 11th European Meeting on Environmental Chemistry, s. 134., University of Nova Gorica, Slovenia. University of Nova Gorica. ISBN 978-961-6311-66-3.