

**Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky
Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy**

**Geochemické, mineralogické a izotopické aspekty procesů přirozené atenuace
ropných uhlovodíků**

autoreferát disertační práce



Mgr. Barbora Topinková

Praha, 2010

Lokalita Hněvice leží cca 50 km SZ od Prahy, v blízkosti Roudnice nad Labem. Od r. 1943 se tu nachází velkosklad pohonných hmot, který díky havarijním únikům skladovaných motorových olejů, leteckého benzínu a nafty způsobil ve studovaném území rozsáhlou ekologickou zátěž. Kontaminace lokality má směsný charakter a kromě BTEX je tvořena směsí dalších aromatických uhlovodíků, především trimethylbenzenem a ethyltoluenem. Kontaminační mrak o rozloze cca 0,7 km² je vázán na kvartérní štěrkopískový kolektor a koncentrace ropných uhlovodíků zde dosahuje až 9 mg/l a 8 800mg/kg. Vzhledem k povaze kontaminantu (LNAPL's) se nejvýznamnější podíl znečištění nachází ve svrchní části kolektoru při hladině podzemní vody a cca 2 m pod ní a směrem k bázi kolektoru klesá koncentrace ropných uhlovodíků až k pozad'ovým hodnotám. Zájmová část lokality Hněvice studovaná v rámci této disertační práce a mezinárodního projektu CORONA byla vzhledem k ostatním podobným studiím provedeným na jiných lokalitách ve světě (např. Beminji, Vejen, Banisveld) netypicky umístěna na nátokové straně kontaminačního mraku.

V letech 2002 - 2003 bylo na lokalitě Hněvice vybudováno 5 víceúrovňových vzorkovacích objektů (HJ506, HJ507, HJ508, PJ519 a PJ520), ve kterých bylo provedeno několik etap odběrů vzorků vod a pevné fáze (2002 – 2004). Geochemická zonálnost kolektoru byla v pevné fázi analyzována v horizontu 25 až 50cm, v podzemní vodě v horizontu 15-50 cm. Analýza vzorků pevné fáze byla kromě identifikace a kvantifikace ropných uhlovodíků zaměřena na speciaci minerálů železa a manganu. Byly provedeny sekvenční extrakce 0,5M HCl, 6M HCl a Ti-EDTA, které byly doplněny RTG-difrakcí a analýzou SEM. Vzorkování vod probíhalo se zaměřením na indikátory biodegradace a přítomnost elektronových akceptorů pro degradační reakce (tj. pH, Eh, TPH, O₂, CO₂, H₂S, CH₄, Fe, Mn, NH₄⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, NO₂⁻).

Koncepční model lokality Hněvice obsahuje 4 základní geochemické zóny:

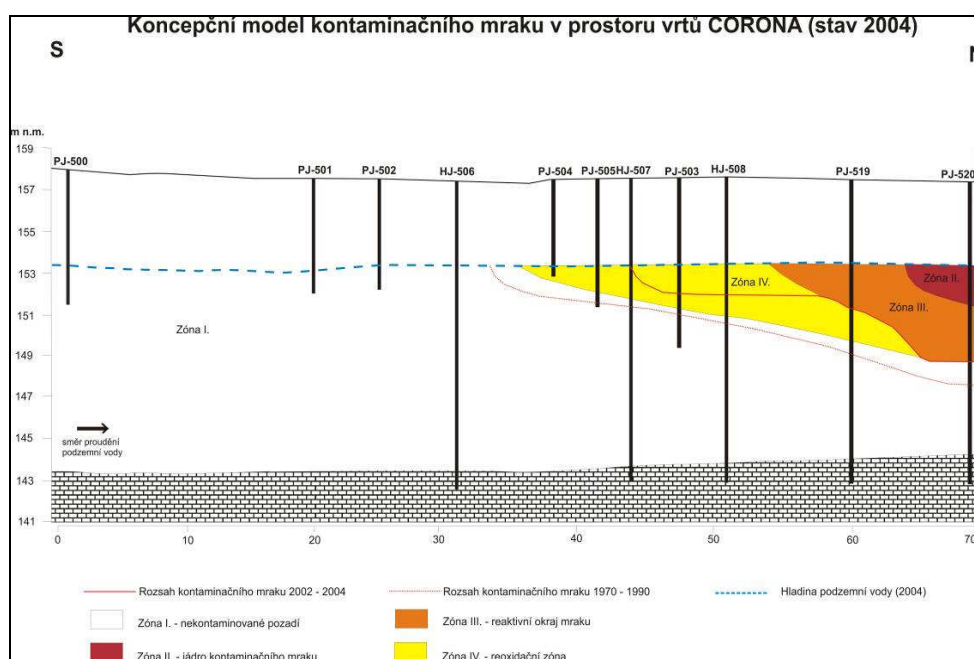
Přirozené pozadí (Zóna I.) - neznečištěný akvifer s oxickými podmínkami (koncentrace O₂ cca 7 mg/l), vysokými koncentracemi vstupujících elektronových akceptorů a nevýznamnými obsahy redukovaných složek a produktů biodegradace, neutrálním pH a nevýznamné obsahy redukovaných složek a produktů biodegradace. V pevné fázi převažuje obsah trojmocného železa nad dvojmocným, primární minerály železa a manganu jsou

goethit, hematit, pyrolusit a magnetit; sulfidy nebo karbonáty se zde ve větším množství nevyskytují.

Jádro kontaminačního mraku (Zóna II.) typické methanogenezí a redukcí síranů a částečně Fe(III) doprovázené zvýšeným pCO₂, koncentrací DIC a produktů biodegradace jako CO₂, H₂S, CH₄, Fe²⁺, snížením oxidační kapacity sedimentu, nárůstem obsahu Fe(II) v sedimentu a srážením sekundárních karbonátů typu ankerit/kutnohorit.

Reaktivní okraj kontaminačního mraku (Zóna III.) s nejvyšší mírou biodegradace, podmínkami redukcí dusičnany, mangan (IV) a částečně Fe(III) doprovázené srážením amorfních (hydr)oxidů Fe(III) v pevné fázi.

Zóna reoxidace (Zóna IV.) za ustupujícím čelem mraku, kde se redukční podmínky díky nátoky oxidované vody mění na oxické, minerály Fe(II) se oxidují na Fe(III) za vzniku ferrihydritu, goethitu, manganitu, kornelitu a psilomelanu.



Koncepční geochemický model lokality CORONA (2002 – 2004)

Základní geochemické trendy v podzemní vodě jednotlivých zón lokality Hněvice jsou uvedeny v následující tabulce:

Sledovaný parametr	Zóna I. (přírozené pozadí)	Zóna II. (jádro kont. mraku)	Zóna III. (reaktivní okraj)	Zóna IV. (reoxidační zóna)
NEL (mg/l)	<0,04	8,8	5	1,2
pH	7,1	8,11	7,18	7,09
Eh (mV)	170	-180	-80	100
O ₂ (mg/l)	8	<0,5	4	5
Fe (mg/l)	0,7	29,8	18	0,97
Fe ²⁺ (mg/l)	<0,1	27,5	3,78	0,71
Mn (mg/l)	0,06	10,8	1,94	0,33
Mn ²⁺ (mg/l)	<0,02	5,94	0,02	0,08
NO ₃ ⁻ (mg/l)	133	18	50	90
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,02	3,54	4,72	1,02
NH ₄ ⁺ (mg/l)	<0,1	0,06	0,05	0,04
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	310	130	280	264
H ₂ S (mg/l)	<0,01	6,2	1,4	<0,01
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	317	708	390	317
CH ₄ (μg/l)	<1	2200	53	<1

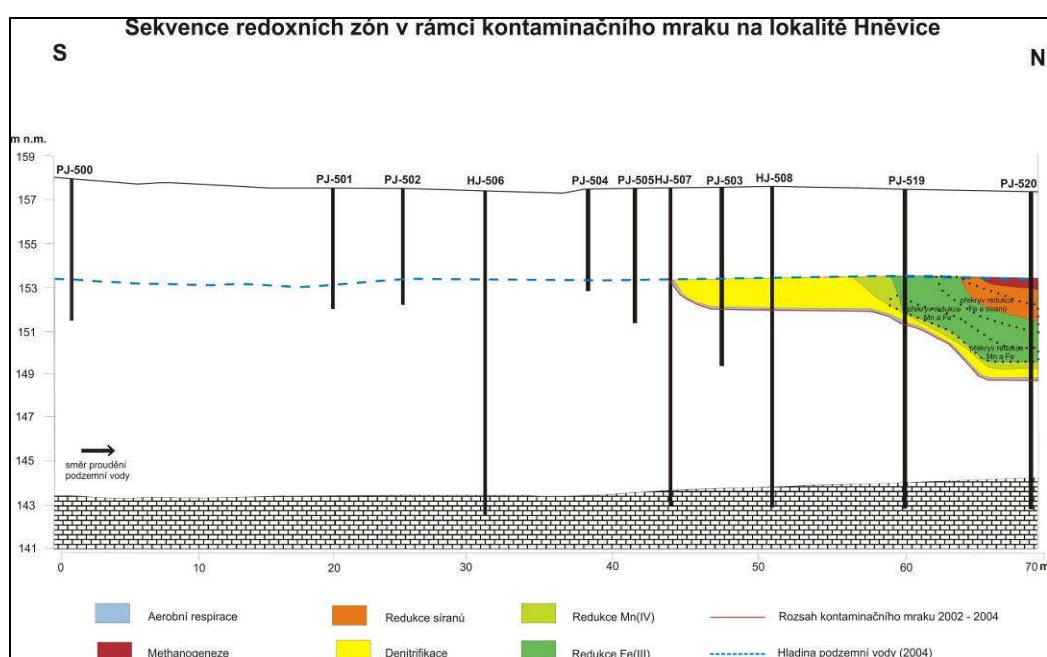
Tabulka typických hydrochemických parametrů jednotlivých zón kontaminačního mraku lokality Hněvice

Sledovaný parametr	Zóna I. (přírozené pozadí)	Zóna II. (jádro kont. mraku)	Zóna III. (reaktivní okraj)	Zóna IV. (reoxidační zóna)
OXC (μekv/g)	30 – 46	7 – 15	17 – 25	20 – 60
Fe-EDTA (mg/kg)	880 – 890	1 120 – 3 820	700 – 1500	900 – 2450
Mn-EDTA (mg/kg)	60 – 125	180 – 256	70 – 327	50 – 160
Fe 6M (mg/kg)	720 – 1600	2 050 - 6100	2 300 – 7710	4 300 – 9200
Fe ²⁺ -6M (mg/kg)	10 – 520	10 – 350	180 – 890	170 – 1300
Fe- 0,5M (mg/kg)	120	2700 – 6100	2700 – 5030	450 – 2000
Fe ²⁺ -0,5M (mg/kg)	20 – 105	1130 – 3010	500 – 2400	130 – 680
FeS (mg/kg)	<1	<1	<1	<1
(CO ₃) ²⁻ (% sušiny)	<0,05	0,018 – 0,022	<0,01	<0,01
Sekundární minerály		ankerit/kutnohorit	goethit, magnetit, hematit, limonit, manganit	goethit, magnetit, limonit, kornelit, psilomelan

Tabulka typických geochemických charakteristik pevné fáze pro každou zónu kontaminačního mraku lokality Hněvice

V kvartérním kolektoru lokality Hněvice byla identifikována plná sekvence redoxních geochemických zón popisovaných v dalších case studies pro tento typ znečištění. Procesy biodegradace se zde vyskytují v tenkých vertikálních zónách, jež se místy navzájem překrývají v důsledku nehomogenit v materiálu akviferu. Celkový biodegradací potenciál kvartérního kolektoru byl pro směsné znečištění v jádře kontaminačního mraku stanoven na 1,063 mmol/l s tím, že největší objem ropných uhlovodíků je biogradováno redukcí síranů, s menším zastoupením procesů methanogeneze a denitrifikace. Na reaktivním okraji kontaminačního mraku naopak vzhledem k vysokému obsahu dusičnanů v přitékající

podzemní vodě dominují procesy denitrifikace tvořící až 75% všech probíhajících reakcí. Množství elektronových akceptorů přítomných v kvartérním kolektoru je schopno pokrýt biodegradaci všech přítomných ropných uhlovodíků procesem denitrifikace, redukce železa a síranů může odbourat 5 – 2000 x vyšší míru znečištění než je v současné době v kontaminačním mraku přítomna. Z výpočtů biodegradační kapacity kolektoru a elektronové bilance vychází, že množství elektronových akceptorů přítomné v kvartérním kolektoru je schopné degradovat veškeré přítomné znečištění a to za dobu 140 let bez probíhajícího sanačního zásahu s maximálním možným teoretickým množstvím ropných uhlovodíků odstraněných v jádře kontaminačního mraku 1 102 kg/rok.



Sekvence redoxních zón v rámci kontaminačního mraku na lokalitě Hněvice

Studium frakcionace stabilních izotopů $\delta^{13}\text{C}$ v DIC prokázaly průběh methanogeneze, při které jsou hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ -DIC přirozeného pozadí lokality (-12,7‰) zvýšeny v kontaminačním mraku díky nabohacení vznikajícího CO_2 lehčím izotopem až na hodnotu -7,66‰ při hladině podzemní vody v jádře kontaminačního mraku. Pro přesnější popis a možnou kvantifikaci procesů by bylo vhodné provést ještě analýzu $\delta^{13}\text{C}$ - CH_4 a $\delta^2\text{H}$ - CH_4 , které však nebyly v původní koncepci metodiky projektu CORONA navrženy. Korelace redukce síranů společně se změnami hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ typické pro průběh redukce síranů byly patrné v jádře kontaminačního mraku a reaktivní zóně, kde došlo ke snížení $\delta^{34}\text{S}$ z pozadových 35,8‰ na 31‰. Naopak změny v hodnotách $\delta^{18}\text{O}$ nevykazovaly nabohacení

v reziduálním síranu, což lze vysvětlit heterogenitami v materiálu studovaného kolektoru a z toho vyplývajících změn v rychlosti proudění podzemní vody a možnostech sorpce.

Ačkoliv hraje v biodegradčních procesech na lokalitě Hněvice velkou roli redukce dusičnanů a síranů, z dlouhodobého hlediska je významný cyklus železa. V nekontaminovaném pozadí studovaného kvartérního kolektoru se železo vyskytuje ve formě (hydr)oxidů Fe(III) s různými krystalickými strukturami. Menší část Fe(III) může být vázána v silikátech nebo jílových minerálech, ale do procesů přirozené atenuace se díky nepřístupnosti pro bakteriální kmeny nezapojuje. (Hydr)oxidy železa, především goethit, hematit a magnetit, vytváří na lokalitě Hněvice relativně vysokou hodnotu oxidační kapacity sedimentu a jsou dlouhodobým rezervoárem Fe(III) vhodného pro oxidaci ropných uhlovodíků. Toto Fe(III) je v průběhu procesů přirozené atenuace ropných uhlovodíků redukováno a uvolněno do podzemní vody ve formě iontu Fe(II). Tento ion se sráží v jádře kontaminačního mraku ve formě karbonátů železa a manganu jako minerál ankerit/kutnahorit. Tento typ sekundárních minerálů byl teoreticky navržen při průzkumu a modelování lokality Banisveld, v ostatních case studies (např. Beminji) byl nalezen pouze siderit. Naopak míra precipitace pyritu byla oproti dalším podobným studiím velmi nízká a souvisela s kinetickým ovlivněním jeho srážení a velkou rychlostí proudění podzemní vody v kolektoru. Hodnota oxidační kapacity v jádře kontaminačního mraku klesá méně než na 50% původní hodnoty a poměr Fe(II) k Fe(III) v pevné fázi roste. Na reaktivním okraji kontaminačního mraku docházelo ke srážení ferrihydritu, který se procesy zrání sedimentu přetvářen pomocí krystalizace a dodatečné sorpce iontu Fe(II) na minerály typu goethit, hematit a magnetit. Zatímco srážení sekundárních minerálů v jádře kontaminačního mraku blokuje maximální hodnotu oxidační kapacity kolektoru vůči organickému znečištění a snižuje možnost průniku elektronových akceptorů dále do jádra mraku díky využití elektronových akceptorů k přednostní oxidaci minerálů Fe(II), procesy v reakčním lemu kontaminačního mraku a starších partiích reoxidační zóny systémem částečně nabohacují biologicky přístupným Fe(III) a navyšují původní oxidační kapacitu systému. Výjimkou je vznik biogenního magnetitu, který v procesy přirozené atenuace zasaženém kolektoru váže až 2/3 Fe(III) ve formě nepřístupné pro biodegradaci a tím snižuje potenciál kolektoru pro procesy přirozené atenuace ropných uhlovodíků a umožňuje průběh redukce síranů a methanogeneze i v místech s vysokým obsahem železa v sedimentu. Toto zpřesnění původní koncepce lokality lze vyvodit pouze za využití extrakčních metod pro speciaci železa v pevné fázi a ukazuje tak na výhodnost jejich zahrnutí do monitorovací strategie při průzkumu procesů přirozené atenuace.

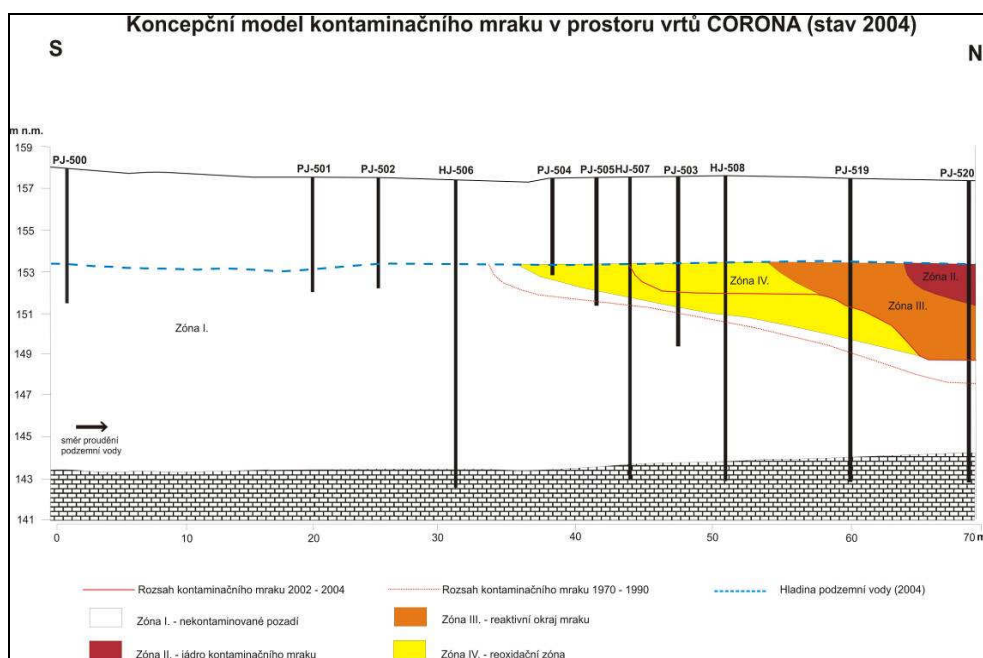
Hněvice test site is situated 50 km to the northwest of Prague in the Czech Republic, near Roudnice nad Labem. A large fuel storage area located there has been used since 1943 and caused contamination in a Quaternary aquifer. Spectrum of contaminants is wide with majority of BTEX, ethyltoluene and trimethylbenzene. Contaminant plume area is today about 0,7 km² and concentration of petroleum hydrocarbons in gravel and gravel sands of studied aquifer is about 9 mg/l in groundwater and 8 800 mg/kg in soil. Main amount of petroleum hydrocarbons is present in upper part of the aquifer close to the groundwater level and approx. 2 m below.

During 2001 – 2003 proceeded groundwater investigation and soil sampling in 5 multilevel sampler wells. Geochemical zonality of studied aquifer was determined in 25 – 50 cm intervals in groundwater and 15 – 50 cm interval in soil. Monitoring events were conducted with emphasis on redox parameters, electron acceptors and degradation by-products (pH, Eh, TPH, O₂, CO₂, H₂S, CH₄, Fe, Mn, NH₄⁺, SO₄²⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, TOC). Solid-phase study was focused on iron and manganese speciation and determination of secondary minerals using sequential extraction methods (0,5M HCl, 6M HCl, Ti-EDTA) accompanied by XRD and SEM analysis.

Based on the study of groundwater and solid-phase geochemistry, following four different geochemical zones were described in conceptual model of the test site:

- I. Background consists of an aerobic aquifer with neutral pH and concentration of dissolved oxygen about 7 mg/l and high amounts of electron acceptors (sulphates, nitrates) entering the studied area. Typical is also absence of reduced species in significant concentrations. In solid phase Fe(III) predominate and primary minerals like goethite, hematite, pyrolusite and magnetite occur. No sulphides nor carbonates were detected.
- II. Plume core is typical with presence of methanogenic conditions close to the groundwater level and significant participation of sulphate reduction at natural attenuation processes. Sulphate and iron-reducing conditions accompanied by high pCO₂, DIC, H₂S and Fe²⁺ values were identified. In solid phase value of OXC decreased rapidly with consequent increase of Fe(II) amount in aquifer material caused by precipitation of carbonates (ankerite/kutnahorite) and partly sulphides (pyrite).

- III. Plume fringe situated at the border of the contaminant plume with high biodegradation rates and Fe(III) and nitrate reducing conditions accompanied in solid phase by precipitation of amorphous and poorly crystalline iron (hydr)oxides.
- IV. Reoxidation zone situated in former plume core where anaerobic conditions were changed to aerobic. Secondary precipitates are oxidized here to phases like ferrihydrite, goethite, manganite, cornelite and psilomelane.



Conceptual model of Hnevice – CORONA project test site (2002 – 2004)

Basic geochemical trends in groundwater and soil in all four zones of conceptual model at Hnevice site is mentioned in tables below:

Parameter	Zone I. (background)	Zone II. (plume core)	Zone III. (plume fringe)	Zone IV. (reoxidation)
TPH (mg/l)	<0,04	8,8	5	1,2
pH	7,1	8,11	7,18	7,09
Eh (mV)	170	-180	-80	100
O ₂ (mg/l)	8	<0,5	4	5
Fe (mg/l)	0,7	29,8	18	0,97

Parameter	Zone I. (background)	Zone II. (plume core)	Zone III. (plume fringe)	Zone IV. (reoxidation)
Fe ²⁺ (mg/l)	<0,1	27,5	3,78	0,71
Mn (mg/l)	0,06	10,8	1,94	0,33
Mn ²⁺ (mg/l)	<0,02	5,94	0,02	0,08
NO ₃ ⁻ (mg/l)	133	18	50	90
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0,02	3,54	4,72	1,02
NH ₄ ⁺ (mg/l)	<0,1	0,06	0,05	0,04
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	310	130	280	264
H ₂ S (mg/l)	<0,01	6,2	1,4	<0,01
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	317	708	390	317
CH ₄ (µg/l)	<1	2200	53	<1

Table of typical hydrochemical characteristics in all zones of conceptual model of Hnevice test site

Parameter	Zone I. (background)	Zone II. (plume core)	Zone III. (plume fringe)	Zone IV. (reoxidation)
OXC (µekv/g)	30 – 46	7 – 15	17 – 25	20 – 60
Fe-EDTA (mg/kg)	880 – 890	1 120 – 3 820	700 – 1500	900 – 2450
Mn-EDTA (mg/kg)	60 – 125	180 – 256	70 – 327	50 – 160
Fe 6M (mg/kg)	720 – 1600	2 050 - 6100	2 300 – 7710	4 300 – 9200
Fe ²⁺ -6M (mg/kg)	10 – 520	10 – 350	180 – 890	170 – 1300
Fe- 0,5M (mg/kg)	120	2700 – 6100	2700 – 5030	450 – 2000
Fe ²⁺ -0,5M (mg/kg)	20 – 105	1130 – 3010	500 – 2400	130 – 680
FeS (mg/kg)	<1	<1	<1	<1
(CO ₃) ²⁻ (% dry mass)	<0,05	0,018 – 0,022	<0,01	<0,01
Secondary minerals		ankerite/kutnahorite	goethite, magnetite, hematite, limonite, manganite	goethite, magnetite, limonite, cornelite, psilomelane

Table of typical solid phase geochemistry in all four zones of conceptual model of Hnevice test site

Stable isotopes $\delta^{13}\text{C}$ of DIC showed presence of methanogenesis processes that cause increase of background values (-12,7‰) in the plume core due to CO₂ enrichment by lighter isotope. Typical relationship between sulphates reduction and $\delta^{34}\text{S}$ values changes were observed in plume core and reactive zone and decrease of $\delta^{34}\text{S}$ values 35,8‰ in background to 31‰ in plume core. On the other hand values of $\delta^{18}\text{O}$ did not show any significant changes in residual sulphate which could be caused by groundwater flow velocity changes in heterogeneous aquifer.

Although main processes of biodegradation of TPH in contaminant plume are denitrification and sulphate reduction, reduction of Fe(III) is significant process in long-term aspect of natural attenuation. Biodegradation of petroleum hydrocarbons in the plume core

cause precipitation of Fe(II) and Mn(II) minerals, mainly carbonates (ankerite/kutnahotite) and partly sulphides (pyrite) and cause coating of primary iron (hydr)oxide grains making them less available to natural attenuation processes. This fact make possible to existing methanogenic conditions and sulphate reduction in presence of large amount of Fe(III) in solid phase. During reoxidation of secondary precipitates in the former plume core by newly leaking electron acceptors biodegradation capacity of aquifer decreases. Secondary iron oxides, mainly magnetite, are less bioavailable to petroleum hydrocarbons degradation and limits natural attenuation processes in affected part of the aquifer. This fact could be investigated and calculated only using extraction techniques and detailed mineralogical study and thus should be included in monitoring strategy during exploitation of natural attenuation processes.

