

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta,
Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Monitoring vod kontaminovaných skládkovým výluhem

Diplomová práce

Markéta Skalová



Vedoucí diplomové práce: RNDr. Vojtěch Ettler, PhD.

Praha 2004

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury.

V Praze 3.9.2004

Markéta Skalová


.....

ABSTRAKT

Kontaminace povrchových vod skládkovými výluhy patří mezi nejvýznamnější environmentální problémy související s provozováním skládek tuhého komunálního odpadu (TKO). Jednou z mnohých ekologických zátěží jsou zejména nemonitorované skládky TKO na propustném podloží bez inženýrských bariér. Kromě organické kontaminace jsou také neméně významnými kontaminanty těžké kovy a stopové prvky. Těžké kovy se obvykle ve skládkových výluzích vyskytují v koncentracích 0,00X-0,0X mg/l. V neutrálních až mírně alkalických prostředích s proměnlivým redoxním potenciálem probíhá řada geochemických procesů, při kterých dochází ke snižování koncentrace kontaminantů ve výluzích.

Příkladem skládky bez inženýrských bariér je i uzavřená skládka na severním okraji Prahy v katastru obce Dolní Chabry. Ta byla založena na nevhodné lokalitě v pramenné oblasti Draháňského potoka na propustném geologickém podloží. Předkládaná práce se zabývá studiem kontaminace povrchových vod pod skládkou těžkými kovy a dalšími kontaminanty v závislosti na srážkovém úhrnu. Monitoring výluhem znečištěných povrchových vod byl zaměřen na sledování kationtové neutralizační kapacity (KNK_{4,5}) s cílem zjistit, kdy je povrchová voda výluhem nejvíce znečištěná. Načasování odběru vzorků vycházelo z dosud známých informací o změnách chemického složení skládkových výluhů v závislosti na hydrologickém roku a bylo směřováno na období s očekávanou nejvyšší koncentrací těžkých kovů (Ni, Zn, Cd, Cu, Pb), které byly ve vzorcích analyzovány pomocí hmotového spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS). Dále byl ve vzorcích analyzován obsah hlavních aniontů, kationtů, stopových prvků a rozpuštěného organického uhlíku (DOC). Pomocí speciálního programu MINTEQA2 byly provedeny výpočty za účelem zjištění speciace hlavních anorganických komponent a stupně přesycení roztoku vůči jednotlivým fázím.

Naměřené obsahy jednotlivých komponent vypovídají o přímé kontaminaci povrchových vod skládkovým výluhem. Tyto vody vykazují vysoké hodnoty specifické vodivosti (až 6 mS/cm), zvýšené koncentrace anorganických makrokomponent, DOC i těžkých kovů (Zn 66 µg/l, Cu 10 µg/l, Pb 2 µg/l, Cd 1.5 µg/l, Mn 550 µg/l). Termodynamické speciální modelování prokázalo, že kovy se ve studovaných vodách vyskytují převážně ve formě uhličitanových a hydrogenuhličitanových komplexů a jsou silně přesyceny zejména vůči kalcitu. Výsledky prokázaly, že během intenzivních srážkových událostí, a po nich, výrazně klesají koncentrace většiny kontaminantů, snižují se saturační indexy většiny fází, konduktivita i KNK_{4,5} a v důsledku toho dochází k úbytku uhličitanových komplexů.

SUMMARY

Pollution of surface waters by municipal landfill leachate is a well known phenomenon. The contamination of surface water by the landfill leachate is a common environmental problem, which must be solved by a combination of scientific results and political decisions on a large number of sites. Especially unmonitored landfills constructed on permeable underlying bedrock without engineering barriers represent a severe risk for the environment. Besides organic contaminants, heavy metals and metalloids are typically the most important pollutants. Commonly, the concentrations of heavy metals in landfill leachates are 0.00X-0.0X mg/l. A large number of heavy metal attenuation processes can be taken into account in such systems with neutral to alkaline pH and varying redox potential.

An extensive study of heavy metal contamination of leachate-polluted waters was done in the vicinity of the old municipal landfill of Dolní Chabry, located 5 km north of the center of Prague. The landfill was constructed without any engineering barriers preventing the leakage of landfill leachate in the source area of the Draháňský stream on the permeable bedrock. Monitoring of leachate-polluted waters was focused on monitoring of alkalinity in order to determine the highest output of leachate into the water. Waters were subsequently analysed for heavy metal using ICP-MS (scan mode). The selection of water was based on previous study of changes in water chemical composition as a function of hydrological year (flushing events/dry period) and dealt only with water with highest concentrations of heavy metals (Ni, Zn, Cd, Cu, Pb). Sampled waters were analysed for the total content of major cations and anions, as well as of trace elements and TOC. The MINTEQA2 speciation solubility modelling was used for the calculation of heavy metal speciation in solutions and the degree of saturation with respect to mineral phases.

The chemical composition of surface waters revealed a direct contamination by a landfill leachate. The waters typically showed high conductivity (up to 6 mS/cm) and dissolved organic carbon (DOC) concentrations. Heavy metal concentrations were also significant (Zn 66 µg/l, Cu 10 µg/l, Pb 2 µg/l, Cd 1.5 µg/l, Mn 550 µg/l). The MINTEQA2 thermodynamic speciation-solubility modelling showed a distinct supersaturation of waters with respect to calcite (CaCO₃) and other carbonate phases. A significant decrease in metal concentrations in leachate polluted surface waters has been observed after and during the rain events, exhibiting a significant shift to free ionic species of metals (MINTEQA2 calculation). Mobility of inorganic contaminants significantly increase during rain events.

OBSAH

1.	ÚVOD.....	1
2.	SKLÁDKOVÁNÍ.....	3
2.1	KONSTRUKCE SKLÁDKY.....	3
2.2	SLOŽENÍ ODPADU NA SKLÁDCE.....	5
3.	SKLÁDKOVÉ VÝLUHY.....	7
3.1	VODA VE SKLÁDKOVÉM TĚLESE.....	7
3.2	MECHANISMUS TVORBY VÝLUHU.....	8
3.3	CHEMICKÉ SLOŽENÍ SKLÁDKOVÝCH VÝLUHŮ.....	11
4.	KONTAMINACE PROSTŘEDÍ SKLÁDKOVÝM VÝLUHEM.....	14
4.1	REDOXNÍ PROCESY.....	14
4.2	MOBILITA ANORGANICKÝCH MAKROKOMPONENT VE ZVODNI.....	15
4.2.1	<i>Anionty</i>	15
4.2.2	<i>Kationty</i>	16
4.3	TĚŽKÉ KOVY A KOLOIDNÍ LÁTKY.....	16
4.4	SPECIACE KOVŮ.....	17
4.5	PROCESY SORPCE A SRÁŽENÍ.....	20
4.5.1	<i>Sorpce</i>	20
4.5.2	<i>Srážení</i>	21
5.	CHARAKTERISTIKA ZÁJMOVÉ OBLASTI.....	22
6.	MATERIÁL A METODIKA.....	23
6.1	POPIS LOKALITY.....	23
6.2	ODBĚR VZORKŮ VOD.....	23
6.3	ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ.....	24
6.4	ANALÝZA VZORKŮ VOD.....	24
6.4.1	<i>Kationtová neutralizační kapacita</i>	24
6.4.2	<i>Organický a anorganický uhlík</i>	25
6.4.3	<i>Stopové prvky</i>	25
6.4.4	<i>Hlavní kationty</i>	25
6.4.5	<i>Anionty</i>	25
6.4.6	<i>Speciační termodynamické modelování</i>	25
7.	VÝSLEDKY.....	27
7.1	CHEMICKÉ SLOŽENÍ SKLÁDKOVÝCH VOD.....	27
7.1.1	<i>Fyzikálně-chemické parametry</i>	27

7.1.2	<i>Makrokomponenty</i>	28
7.1.3	<i>Stopové prvky</i>	28
7.2	VÝVOJ KONCENTRACÍ KONTAMINANTŮ V ZÁVISLOSTI NA SRÁŽKOVÉM ÚHRNU.....	30
7.3	STATISTICKÁ ZÁVISLOST CHEMICKÝCH PARAMETRŮ VOD.....	36
7.4	TERMODYNAMICKÉ SPECIAČNÍ MODELOVÁNÍ.....	37
7.4.1	<i>Speciace hlavních anorganických komponent</i>	37
7.4.2	<i>Saturační indexy hlavních fází</i>	39
8.	DISKUSE	40
8.1	FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ POMĚRY A ANORGANICKÁ KONTAMINACE VE STUDOVANÝCH VODÁCH.....	40
8.2	VLIV ATMOSFÉRICKÝCH PODMÍNEK NA KONTAMINACI VOD POD SKLÁDKOU.....	40
9.	ZÁVĚR	43
10.	LITERATURA	44

SEZNAM OBRÁZKŮ

OBR. 1	PŘÍKLADY APLIKACÍ JEDNOTLIVÝCH VRSTEV DNA A POKRYVU SKLÁDKY.....	5
OBR. 2	SCHÉMA PROCESŮ TVORBY SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU.....	9
OBR. 3	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ TVORBU VÝLUHU VE SKLÁDCE.....	9
OBR. 4	RYCHLOST PROUDĚNÍ VÝLUHU V ZÁVISLOSTI NA VÝVOJI SKLÁDKY.....	10
OBR. 5	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ SLOŽENÍ SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU.....	13
OBR. 6	SPECIACE Cd, Ni, Zn a Pb VE 2 VZORCÍCH ZE SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU	19
OBR. 7	MÍRA ADSORPCE KATIONTŮ A ANIONTŮ V ZÁVISLOSTI NA pH.....	20
OBR. 8	LETECKÝ SNÍMEK ZÁJMOVÉ OBLASTI S VYZNAČENÍM ODBĚROVÉHO BODU.....	22
OBR. 9	MAPA OKOLÍ SKLÁDKY TKO V DOLNÍCH CHABRECH S VYZNAČENÍM MÍSTA ODBĚRU..	23
OBR. 10	ÚHRN SRÁŽEK, TEPLOTA VODY A TEPLOTA VZDUCHU VE VZORKOVACÍM OBDOBÍ.....	27
OBR. 11	POROVNÁNÍ FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÝCH PARAMETRŮ SE SRÁŽKAMI.....	29
OBR. 12	POROVNÁNÍ VYBRANÝCH MAKROKOMPONENT SE SRÁŽKAMI.....	31
OBR. 13	VÝVOJ KONCENTRACÍ VYBRANÝCH STOPOVÝCH PRVKŮ (As, Se, V, Ti, Sb, Pb) V ZÁVISLOSTI NA ÚHRNU SRÁŽEK A VODIVOSTI.....	32
OBR. 14	VÝVOJ KONCENTRACÍ VYBRANÝCH STOPOVÝCH PRVKŮ (Br, I, Li, Zn, Ba, Rb) V ZÁVISLOSTI NA ÚHRNU SRÁŽEK A VODIVOSTI.....	33
OBR. 15	VÝVOJ KONCENTRACÍ VYBRANÝCH STOPOVÝCH PRVKŮ (Cu, Co, Cs, U) V ZÁVISLOSTI NA ÚHRNU SRÁŽEK A VODIVOSTI.....	34
OBR. 16	VÝVOJ KONCENTRACÍ NA PŘÍKLADĚ Zn A As VE VYBRANÉM OBDOBÍ NEJVÝRAZNĚJŠÍ SRÁŽKOVÉ UDÁLOSTI.....	35
OBR. 17	PŘÍKLADY SPECIACE VYBRANÝCH KOVŮ V OXIDICKÝCH A REDUKČNÍCH SKLÁDKOVÝCH VODÁCH.....	38
OBR. 18	VÝVOJ KONCENTRACE HYDROGENUHLÍČITANŮ V ZÁVISLOSTI NA SRÁŽKÁCH	41
OBR. 19	POROVNÁNÍ KONCENTRACE HYDROGENUHLÍČITANŮ SE SATURAČNÍM INDEXEM KALCITU VE VODÁCH OXIDICKÝCH A REDUKČNÍCH.....	42

SEZNAM TABULEK

TAB. 1	PRŮMĚRNÉ SLOŽENÍ MĚSTSKÉHO TUHÉHO ODPADU.....	6
TAB. 2	ZMĚNA KONCENTRACE SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU V ZÁVISLOSTI NA STÁŘÍ SKLÁDKY..	11
TAB. 3	PRŮMĚRNÉ HODNOTY A ROZMEZÍ KONCENTRACÍ PARAMETRŮ VE SLOŽENÍ SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU PODLE TYPU FÁZE DEGRADAČNÍCH PROCESŮ VE SKLÁDCE A PRŮMĚRNÉ HODNOTY KONCENTRACÍ PARAMETRŮ, KTERÉ NEVYKAZUJÍ PŘI PŘECHODU Z KYSELÉ FÁZE DO FÁZE METANOGENEZE VÝRAZNÉ ZMĚNY VE SVÝCH PRŮMĚRNÝCH KONCENTRACÍCH.....	12
TAB. 4	SOUHRN PROCESŮ OVLIVŇUJÍCÍCH CHOVÁNÍ MAKROKOMPONENT VE VÝLUHU.....	15
TAB. 5	SOUHRN PROCESŮ ÚČASTNÍCÍCH SE ZESLABOVÁNÍ KONCENTRACE TĚŽKÝCH KOVŮ V KONTAMINAČNÍM MRAKU SKLÁDKOVÉHO VÝLUHU.....	17
TAB. 6	KONCENTRACE KOVŮ VE 2 VZORCÍCH PODZEMNÍCH VOD (VE VODĚ SILNĚ A MÁLO ZNEČIŠTĚNÉ VÝLUHEM).....	19
TAB. 7	SATURAČNÍ INDEXY VYBRANÝCH FÁZÍ VE VODÁCH REDUKČNÍCH A OXIDICKÝCH VYPOČÍTANÝCH POMOCÍ MINTEQA2.....	39

SEZNAM PŘÍLOH

- PŘÍLOHA I** FYZIKÁLNĚ-CHEMICKÉ PARAMETRY A KONCENTRACE MĚŘENÝCH
KOMPONENT SLEDOVANÝCH SKLÁDKOVÝCH VOD
- PŘÍLOHA II** KORELAČNÍ MATICE
- PŘÍLOHA III** SPECIACE VYBRANÝCH KOMPONENT VE VODÁCH OXIDICKÝCH A REDUKČNÍCH
VYPOČÍTANÝCH POMOCÍ PROGRAMU MINTEQA2

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala RNDr. Vojtěchu Ettlerovi, PhD. za odborné vedení a podporu při realizaci této práce. Za financování tohoto projektu patří dík Grantové agentuře AV ČR (grant č. GAAV KJB 3111402). Za odbornou pomoc v případě analýz děkuji RNDr. Ondřeji Šebkovi a RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc., za četné konzultace v laboratoři děkuji Marii Fayadové. Nemalý dík patří také mé rodině, zejména mému manželovi, který měl tu trpělivost a absolvoval se mnou řadu odběrů, které připadly na podzimní a zimní víkendové dny.

1. ÚVOD

Produkce nerecyklovatelných odpadů a jejich skládkování představuje jeden z nejzávažnějších faktorů znehodnocování životního prostředí, které může mít negativní dopad na zdravotní stav lidí a dalších organismů. S rozvojem civilizace objem produkovaných odpadů prudce vzrůstá a spolu s ním přibývají i problémy jak nejlépe s odpady nakládat. Přes všeobecně přijímané strategické zásady v nakládání s odpady, jako je předcházení vzniku odpadů zaváděním nových, „bezodpadových“ technologií, čistší produkce v průmyslu, snižování nebezpečnosti používaných látek, zákaz používání látek s negativním dopadem na životní prostředí (PCB, DDT atp.), přenášení zodpovědnosti za jejich likvidaci na původce, důraz na recyklaci a surovinové či termické zhodnocování, množství odpadů nadále převládá nad objemem využívaných druhotných surovin. I když v souladu s fyzikálními zákony musí při jakékoliv výrobě a i pouhé existenci živých organismů odpady vznikat a nelze je zcela zneškodnit, důležité je zabránit tomu, aby se škodlivé a nebezpečné odpady a látky v nich obsažené dostávaly do migračního koloběhu látek v přírodě. Jde v prvé řadě o těžké kovy a perzistentní organické sloučeniny.

Existují různé způsoby, jak odpady využívat a zneškodňovat. Názory na způsoby využití, zpracování a i zneškodňování odpadů nejsou jednotné, ale shodují se na vymezení čtyř základních možností: (1) využití druhotných surovin, (2) skládkování, (3) kompostování a (4) termické zpracování. Volba technologie pro zneškodňování odpadů začíná u zhodnocení množství a skladby odpadů a úzce souvisí s typem odpadového materiálu.

Současná vysoká produkce celé řady odpadů vyžaduje vhodná řešení pro jejich uložení či recyklaci tak, aby byla míra vlivu těchto materiálů na životní prostředí minimální. Pro nakládání s tuhými komunálními odpady (TKO), které patří mezi objemově nejvýznamnější v celé světové produkci odpadů, jsou aplikovány zejména dvě metodiky jejich zneškodňování: (i) spalování nebo (ii) ukládání na skládkách.

Skládky sloužily po mnoho desetiletí jako místo konečného odstranění pro všechny druhy odpadů: komunální, průmyslové, neškodné i nebezpečné. Skládková technologie se vyvinula z otevřeného úložiště na úroveň vysoce technických staveb, které jsou navrhované s ohledem na minimalizaci kontaminace přilehlého okolí.

Nároky na zřízení a provoz skládky v posledních letech neustále stoupají – v souvislosti se sílícími tlaky na ochranu životního prostředí. Například ještě zhruba před 20 lety se i v zahraničí připouštěly skládky komunálního odpadu bez těsnění dna, dnes je zavedeno jako standard těsnění dvojité a rozsáhlý monitorovací systém na kontrolu kvality podzemní vody a její případné kontaminace. Mnohdy se za vrchol zabezpečení považovalo oplocení areálu, které mělo zabránit neregistrovanému ukládání odpadu (Altman a Růžička, 1996).

Moderní řízené skládky jsou takové, kde na základě důsledného rozboru všech přírodních a územních podmínek, dané technologie a její prognózy, zhodnocení možností havárií apod., je zvolena řádná příprava místa tak, aby skládka byla zajištěna proti mechanickému působení prostředí (sesuvy svahů, eroze). Nezbytná jsou opatření proti úniku nebezpečných látek, a to jak do podzemních a povrchových vod, tak i do půdy a do ovzduší, nesmí chybět systém aktivního odplynování a musí být zajištěna řádná technika ukládání odpadu i konečná úprava skládky, která vyloučí její negativní vlivy na okolní prostředí. Moderně založená řízená skládka je základním předpokladem trvale udržitelného rozvoje.

Velké množství řízených skládek založených před rokem 1992 (v r. 1992 vstoupil v platnost zákon č. 238/1991 Sb., o odpadech) nespĺňovalo výše uvedené podmínky, proto je lze chápat jako divoké. I když byly určeny pro skládkování TKO, byl na ně odvážen i odpad nebezpečný (Štěchová, 2002).

V České republice nebyl v uplynulých desetiletích na bezpečné ukládání TKO brán dostatečný zřetel. Některé nezabezpečené skládky proto představují skryté nebezpečí pro kontaminaci životního prostředí, a zejména hydrosféry. Kontaminace podzemních a povrchových vod skládkovými výluhy patří mezi nejvýznamnější environmentální problémy související s provozováním skládek TKO. Porozumění procesům záchytu kontaminantů ve skládkových výluzích nebo v podzemních vodách pod skládkami je stěžejní při hodnocení rizik pro životní prostředí a při dekontaminaci či konstrukci inženýrských bariér pro skládková tělesa (Christensen et al., 2000).

Cílem této diplomové práce je zjistit, jaká je dlouhodobá závislost koncentrací kovů a chemických a fyzikálně-chemických parametrů na srážkovém úhrnu v povrchových vodách přímo kontaminovaných skládkovým výluhem v blízkosti nekontrolovaného skládkového tělesa v Praze v Dolních Chabrech. Dalším úkolem je zjistit, jaký je vliv chemických parametrů kontaminovaných vod na míru přesycení vůči novotvořeným fázím (zejména kalcitu, CaCO_3). Tato studie je prvním krokem projektu, který se zabývá vazbou těžkých kovů do struktury novotvořeného skládkového kalcitu (GAAV KJB 3111402).

2. SKLÁDKOVÁNÍ

Ukládání odpadu na skládky musí být provedeno tak, aby nemohlo dojít k nežádoucímu úniku škodlivých látek, ani k narušení stability, těsnosti a konstrukce skládky. Pod tělesem skládky se nesmí nacházet žádné inženýrské sítě. Je nutno přihlížet ke směru převládajících větrů, jako ke všem dalším klimatickým podmínkám dané lokality.

Při výběru území vhodných pro stavbu skládek je třeba se řídit řadou omezujících hydrogeologických a inženýrsko-geologických kritérií. Skládky jsou technicky i ekonomicky závislé na využitelnosti místních přírodních stavebních materiálů, těsnících zemin a šterkopísků do drénů. Základním úkolem průzkumu podloží skládky je stanovit jeho propustnost pro vodu. Propustnost je charakterizována koeficientem filtrace k (m/s). Čerpací zkoušky podávají informaci o vlastnostech hornin hlouběji pod povrchem, zatímco pro skládku jsou zvláště významné propustnosti vrstev při povrchu (Pašek a Škopek, 1993).

Součástí inženýrsko-geologického průzkumu by mělo také být stanovení modulů deformace zemin v podloží tak, aby bylo možné analyzovat očekávanou deformaci podloží skládky a její časový průběh.

Při průzkumu nestačí věnovat se jen geologické problematice místa, kde se uvažuje o zřízení skládky, ale je třeba i nalézt a zhodnotit vlastnosti zeminy přicházející v úvahu pro vybudování těsnících vrstev (Altman a Růžička, 1996).

Samotná výstavba skládky může začít až po provedení a vyhodnocení geologických podmínek. Musí být zcela jasné, která technologie výstavby a těsnění bude použita. Je kladen důraz na kvalitu přípravy, provádění, časový průběh stavby a v neposlední řadě i na ekonomickou výhodnost. Zahájení provozu skládky může nastat, jestliže výstavba všech zařízení byla kolaudačně dokončena a pro provoz skládky byl schválen provozní řád (Jurnik, 1994).

Před zahájením skládkování musí být uveden do provozu monitorovací systém, jehož účelem je zajistit dozor nad funkčností technických i přírodních bariér. Provozovatel skládky nese zodpovědnost a plní povinnosti při sledování skládky ještě 30 let po ukončení provozu (Polák, 1995).

Komunální odpad se ukládá na skládkách řízených a v minulosti byl také ukládán na nezabezpečených skládkách, zvaných též skládky černé neboli divoké. Divoké skládky jsou jen jakýmsi shromaždištěm odpadu, vznikají živelně, neexistuje nad nimi žádná kontrola a samozřejmě nejsou zabezpečeny proti hmyzu, hlodavcům, zapálení nebo poryvům větru. Jsou zdrojem bakteriálních, virových a parazitálních chorob rostlin, živočichů i člověka přenášených hmyzem a velmi často ohrožují povrchové i podzemní vody.

Na druhé straně řízené skládky jsou technická zařízení určená k ukládání určitých druhů odpadů za daných technických a provozních podmínek, včetně průběžné kontroly jejich vlivu na životní prostředí.

2.1 Konstrukce skládky

Topografie povrchu má vliv na místní odtok a množství vody vstupující a vystupující z místa skládky. Účinný systém odpadového hospodářství vyžaduje vhodný výběr a dobré technické zázemí místa skládky k zajištění ochrany vodních zdrojů. Tato kontrola je založena na znalostech rovnováhy vody ve skládce, kapacity ukládání a odtoku tak, aby bylo možné odhadnout množství a dobu produkce výluhu. Skládky by měly být konstruovány tak, aby byla omezována tvorba výluhu i z okrajových

částí skládky, například pomocí pokryvu skládky, který podporuje odtok a redukuje infiltraci (Johnson et al., 1998; CEPIS, 2001).

Znalost procesů dlouhodobého loužení TKO (a odpadů obecně) je stěžejní pro zdokonalování technologických bariér zabraňujících šíření výluhů a tedy pro zabezpečení skládek. Kontrola chemismu výluhů a nakládání s nimi je nejdůležitějším aspektem moderního systému skládkování (Ekpo et al., 2000).

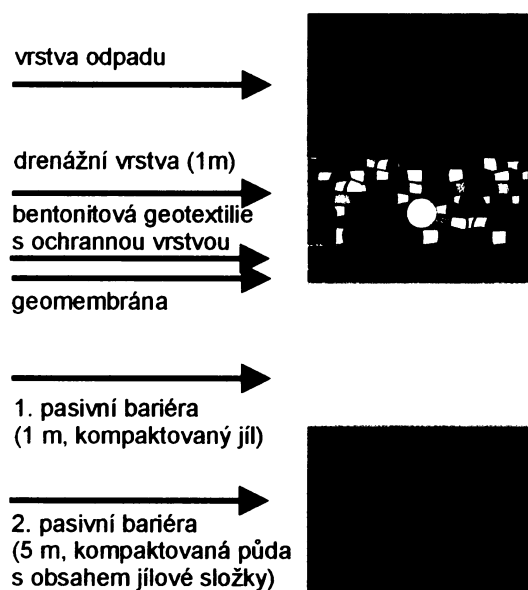
Skládka musí mít utěsnění dna i boků, a to většinou pomocí vrstvy minerálního těsnění a fólie (PE, PVC atd.), která odolává korozivním účinkům průsakových vod, nebo je možné použít jiný těsnicí prvek srovnatelných funkčních vlastností. Povrch dna skládky musí být řádně urovnán a zhutněn. Na těsnicí vrstvu se pokládá drenáž a obsype se štěrkopískem. Tato drenáž slouží k odvodu skládkových vod do řízených sběrných stok a následně do čistíren odpadních vod. Teprve na ni se opatrně ukládají pevné vrstvy odpadu. U velkých skládek komunálních odpadů je nezbytné zařízení pro jímání skládkových plynů. Po určité vrstvě odpadu dojde k překrytí vrstvou zeminy, na ni se opět naváže odpad. Po ukončení doby plnění – cca 20 let – se provádí rekultivace, tzn. urovnání povrchu skládky, svahování (sklon nemá být menší než 3 %), uložení těsnicí vrstvy, převrstvení ornici a vysazení dřevin nebo jiných rostlin (Altman a Růžička, 1996; Šrámek et al., 2002).

Podloží skládky také ovlivňuje množství vody, která proniká dovnitř i ven ze skládkového tělesa. Pokud dojde ke zvýšení propustnosti půdy použité k vybudování konečného skládkového pokryvu, vzroste i rychlost tvorby výluhu.

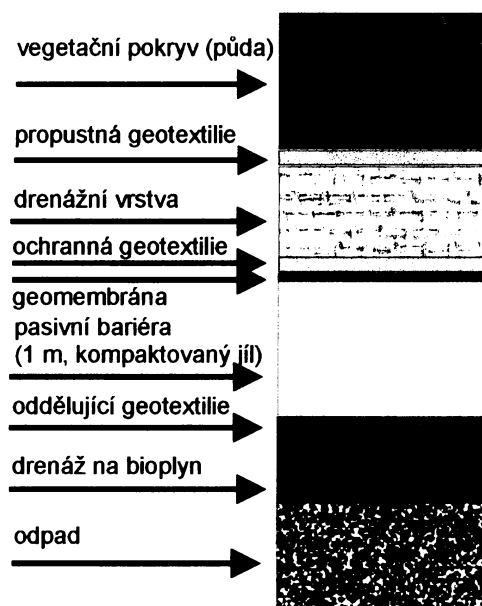
Konečný vegetační pokryv hraje důležitou roli v regulaci tvorby výluhu. Jeho základní funkcí je omezovat infiltraci zadržováním srážek, a tím zvyšovat evapotranspiraci z povrchu a redukovat prosakování skrz pokryvový materiál. Skládka se špatným vegetačním pokryvem může také podléhat erozi a dochází k tvorbě struh v pokryvovém materiálu a k průniku srážek do skládkovaného odpadu (CEPIS, 2001).

Současné trendy při konstrukci skládek vyžadují dokonalé zabezpečení průniku skládkových výluhů do podzemní vody (Obr. 1). K tomu jsou využívány tzv. pasivní bariéry (kompaktované jíly), které slouží jako minerální izolátory, nebo tzv. aktivní bariéry, které jsou vyrobeny z moderních izolačních materiálů (geomembrány – HDPE, bentonitové geotextilie – GCL). Geomembrány jsou syntetické materiály, které bývají umístěny pod vrstvu zeminy. Jsou prakticky dokonale nepropustné a používají se na podkládání a povrchové utěšňování skládek jako vertikální či horizontální bariéry zabraňující šíření kontaminace. Bentonitové geotextilie jsou uměle vyrobené vrstevnaté geotextilie, které se používají také jako hydraulická bariéra. V hydratovaném stavu jsou nepropustné a díky obsahu jílové složky mají vysokou adsorpční schopnost. Kombinace jílu, písku a dalších zemin je vrstvena ve snaze zajistit maximální evaporaci, povrchové odvodňování a odtok na povrchu skládky tak, aby byla minimalizována perkolace (Ludwig et al., 2000). Množství infiltrace bude záviset na materiálu pokryvné zeminy. Používání jílových půd snižuje infiltraci a následnou tvorbu výluhu, ale přítomnost relativně nepropustné vrstvy půdy ve skládce vede k hromadění výluhu uvnitř skládky. Toto hromadění pak způsobuje pohyb výluhu do bočních stran skládky, odkud proniká ven ze skládky a dochází tak ke znečištění povrchových vod.

Dno skládky



Pokryv skládky



Obr. 1 Příklady aplikací jednotlivých vrstev dna a pokryvu skládky (Guyonnet, 2000).

2.2 Složení odpadu na skládce TKO

Druhy odpadů, které je možné zneškodnit skládkováním, závisí na kvalitě a stupni zajištění skládky. Pokud je skládka správně zajištěna, lze na ni ukládat všechny odpady (TKO, různé druhy průmyslových odpadů a kaly) s výjimkou odpadů vyloučených vyhláškou č. 383/2001 Sb., jako jsou například odpady radioaktivní, toxické, výbušné, hořlavé a hygienicky závadné. Ze skládkování jsou tedy vyloučeny odpady, které znehodnocují a dlouhodobě ohrožují okolní prostředí, a u kterých nelze tyto vlivy omezit a eliminovat. Tyto odpady mohou za určitých podmínek narušit či znemožnit normální biologické pochody probíhající v tělese skládky, případně ohrozit kvalitu podzemních vod.

Komunální odpad je, podle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech, „veškerý odpad vznikající na území obce při činnosti fyzických osob, s výjimkou odpadů vznikajících u právnických osob nebo fyzických osob oprávněných k podnikání.“

Množství komunálních odpadů na jednoho průměrného obyvatele ČR je cca 400–450 kg/rok. Objem produkovaného odpadu v ČR činil v r. 2002 38,6 mil. t/rok. Skládkováním se zneškodňuje 5,7 mil. t/rok. V roce 2002 bylo v provozu 271 skládek vyhovujících stávajícím předpisům, z toho 36 skládek pro nebezpečný odpad. Celkové množství komunálního odpadu v ČR je odhadováno na 4,5 mil. t/rok. Asi 3 mil. tun těchto odpadů se likvidují skládkováním (cca 67 %) nebo spalováním. Vyjádřeno v procentech tvoří podíl komunálního odpadu z celkového objemu produkovaného odpadu v ČR 12 % (Statistická ročenka, 2003).

Složení komunálního odpadu (Kotoulová a Černík, 2001):

- *Nebezpečný odpad* (domácí chemikálie, staré léky, baterie a monočlánky, zbytky barev, obaly od sprejů, zářivky a výbojky, upotřebené motorové oleje, spotřební elektronika, rozbité teploměry, ledničky apod.).
- *Využitelné složky /domovní odpad/* (papír, sklo, plasty, textil, kovy apod.).
- *Objemný odpad* (vyřazené kusy nábytku, matrace, umývadla, pneumatiky, podlahové krytiny, pračky apod.).
- *Zbytkový odpad* (kuchyňské odpadky, smetí, konzervy, popel, vícevrstvé obaly od nápojů, znečištěný papír apod.).
- *Odpad z občanské vybavenosti* (školy, nemocnice, zdravotní střediska, úřady, nákupní střediska apod.).
- *Odpad ze zeleně a pouliční smetky.*
- *Specifické druhy komunálního odpadu* (elektrošrot, vraky automobilů).

Procentuální složení městského pevného odpadu na příkladu Kanady a USA ukazuje Tab. 1. Kategorie A se skládá ze snadno biodegradabilního odpadu (zbytky potravin a zbytky zeleně), který produkuje vysoké koncentrace organických látek ve výluhu. Kategorie B představuje méně biodegradabilní organický odpad. Zahrnuje zejména novinový papír a jiné papíry s menším obsahem dřeva a gumy. Kategorie C zahrnuje kovy, zejména železo, hliník a zinek. Po určité době se tyto a další kovy projeví ve výluhu a přetrvávají tam po mnoho let díky pomalé rychlosti uvolňování. Kategorie D zahrnuje nekovové anorganické složky jako je sklo, půda a soli. Díky jejich snadné rozpustnosti se ve výluhu objevují již v prvních měsících vyluhování, zatímco méně rozpustné látky budou přecházet do výluhu velmi pomalu. Alkalické kovy (Ca, Mg, Na) a běžné anionty (chloridy, sulfáty, fosfáty a uhličitany) pocházejí hlavně z těchto (anorganických) složek odpadu (Farquhar, 1989).

Tab. 1 Průměrné složení městského tuhého odpadu (Farquhar, 1989).

složky odpadu	procentuální zastoupení
A. zbytky potravin	5-20
zbytky zeleně	15-25
B. papír	40-50
plast	1-5
dřevo	2-5
jiné organické materiály	2-10
C. železo	5-10
jiné kovy	2-5
D. sklo	5-10
jiné anorganické materiály	2-5
<i>Obsah vlhkosti</i>	<i>20-30</i>

3. SKLÁDKOVÉ VÝLUHY

3.1 Voda ve skládkovém tělese

Voda je významný činitel ve skládkovém tělese. Vyplavuje a vyluhuje uložený odpad, účastní se chemických procesů, podmiňuje biochemické pochody a fyzikálně působí na jednotlivé části jejího tělesa i okolí. Může také zajistit přenos kontaminace do okolí. Těleso skládky je ovlivňováno vodním prostředím mimo skládku i vodním prostředím vlastní skládky. U starých zátěží neřízených skládek spolu oba systémy přímo souvisí, vzájemně se ovlivňují a ve skutečnosti tvoří jediný organický celek, který příroda využívá k vytváření rovnovážného stavu dané lokality a postupného dlouhodobého procesu splynutí skládky s okolním prostředím. Vodní prostředí ve skládce do značné míry závisí i na obsahu vody a retenční schopnosti ukládaného odpadu. Na skládce může být totiž ukládána celá škála odpadů s nejrůznější vlhkostní konzistencí (Cicha, 1996).

Procesy uvnitř tělesa staré neřízené skládky ovlivňují podzemní vody, povrchové vody i srážková činnost, zejména přívalové deště. Dobře koncipovaná zabezpečená skládka je ovlivněna pouze srážkovou činností a pokud je překryta, nemá ani tento parametr vliv na její vodní bilanci.

Hydrogeologické poměry a situace povrchových vod v nejbližším okolí skládky ovlivňují nejen chování skládky, ale mají svůj význam i pro stabilitu objektů skládky a stabilitu nejbližšího území, které sice nemá na těleso skládky přímý vliv, může je však při podmáčení ohrožovat sesuvy.

Ve vnitřním prostoru tělesa řízené skládky dochází k mísení několika typů vod, a to výluhu v důsledku atmosférických srážek dopadajících na povrch skládkového tělesa, vytlačované pórové vody a kalové vody jako důsledku biodegradčních procesů. Převažující část vnitřní vody vniká do skládky jejím nechráněným povrchem v podobě dešťových srážek, v některých lokalitách již předtím zatížených polutanty z ovzduší. Tato dešťová voda po vstupu do tělesa skládky vyluhuje z uloženého odpadu škodliviny, účastní se chemických reakcí a pokud ve skládce probíhají mineralizační procesy, výrazně přispívá k jejich urychlení. Výsledkem jsou výluhy, jejichž kvalita a koncentrace odpovídá především druhu a složení uloženého odpadu, kterým dešťová voda prosakuje (Cicha, 1996; Ekpo et al., 2000).

Další složkou směsné vody odváděné ze skládky je voda vytlačovaná z pórů odpadu v důsledku zatížení tělesem skládky, nebo voda vznikající při stabilizaci navážených kalů či velmi vlhkého odpadu. Tato složka je mnohdy podceňována a v bilančních úvahách se s ní obvykle nepočítá. Odvodněné kaly často ukládané na skládkách TKO mají vzhled materiálu rypné konsistence, avšak voda v nich tvoří až 75 % hmotnosti celku.

V prvních obdobích existence skládky má uložený odpad „houbovitou“ strukturu. Později při zvyšování tlaku se vnitřní prostor stává více kompaktní a připojí-li se k tomu biodegradční procesy, vzniká postupně zejména v dolních polohách vysokých skládek mazlavá téměř nepropustná hmota bránící řádnému odvodnění skládky. To je mnohdy příčinou trvalého zadržování velkých objemů vody v tělese skládky, a to i v případě, kdy je vybavena dokonalým odvodňovacím systémem. K této situaci může docházet u řízených i divokých skládek, pokud ovšem mají dostatečně vysoké nadloží a obsahují biodegradabilní odpad (Cicha, 1996).

Vlhkost skládek v ČR kolísá podle ročního období a počtu umělých zvlhčovacích zásahů mezi 25–50 %. V málo zhutnělých skládkách činí průsak vody 30–50 %, u silně zhutnělých skládek kompaktořem prosákne 15–20 % vody (Cicha, 1996).

Drenážní odtok ve skládce se vytvoří až po dosažení tzv. retenční vodní kapacity. Při 15% nasycení tělesa skládky je propustnost skládky ještě nulová. Teprve při 85% nasycení počíná skládkový materiál filtrovat vodu. Při nadbytku vody přebytečná voda ihned prosakuje a odtéká. Množství vody prosakující skládkou je možné odvodit z celkové vodní bilance. Kromě přírodních faktorů se uplatňují biologické procesy uvnitř skládky. Při oxidaci a mineralizaci organické hmoty se podstatně zvyšuje

teplota, která může mít za následek zvýšený výpar vody ze skládky. Tvorba plynů snižuje u skládkového materiálu propustnost pro vodu. Při ztuhnutí skládky se snižuje její vodní kapacita.

Pro množství prosakující vody skládkou lze sestavit bilanční rovnici (1):

$$Qp = S + Pp + C + M - Op - V \pm \Delta Wk \pm \Delta Wo \quad (1)$$

Kde: S - atmosférické srážky (+)

Pp - povrchový přítok (+)

C - tvorba vody chemickými procesy (+)

M - množství vody dodávané uměle na povrch skládky nebo voda dodávaná spolu se skládkovým materiálem (+)

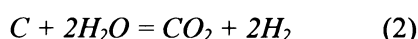
Op - povrchový odtok (-)

V - výpar (-)

ΔWk - změny vlhkosti pokryvné vrstvy (\pm)

ΔWo - změny vlhkosti odpadových hmot (\pm)

Na množství průsakových vod má také vliv druh a stáří odpadu. Při začátku navázení odpadu je převážná část vody z neskládkované plochy odvedena do jímky dešťové vody. Postupným navážením se tento poměr mění. Množství vody, která z tělesa skládky vytéká, kolísá mezi 20 % až 80 % přivedené vody. Zbytek se spotřebuje na chemické reakce uvnitř skládky, převážně na tvorbu skládkového plynu (rovnice 2 a 3) (Altman a Růžička, 1996; Pitter, 1999).



3.2 Mechanismus tvorby výluhu

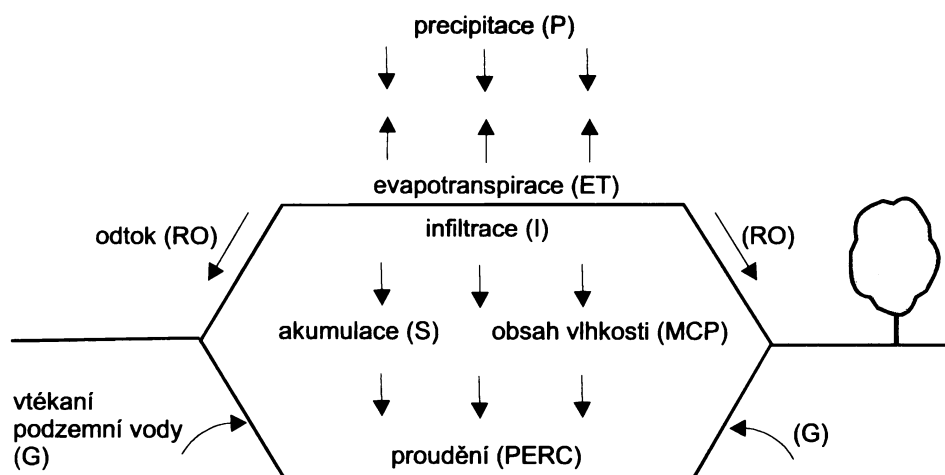
Vlhkost, která proniká do odpadu ve skládce způsobuje rozpouštění a mobilizaci kontaminantů – vzniká výluh. Při dosažení dostatečně vysokého obsahu vlhkosti je zahájeno proudění výluhu. Zdroje vlhkosti vstupující do skládky jsou: voda přítomná v uloženém odpadu, srážky padající na povrch vrstvy odpadů, infiltrace srážkové vody po překrytí, vstup podzemní vody do skládky a reakce spojené s rozkladem odpadu (Farquhar, 1989).

Tvorba výluhu zahrnuje následující kroky znázorněné též graficky na Obr. 2:

1. Dešťové srážky (P) dopadají na skládku, část z nich odtéká po povrchu skládkového tělesa (RO).
2. Část srážkových vod infiltruje (I) do skládky.
3. Část vody evaporuje (ET) z povrchu skládky a/nebo transpiruje (T) skrze rostlinný pokrov (pokud existuje).
4. Část z infiltrované vody může vykompenzovat nedostatek vlhkosti v uloženém materiálu (S).
5. Zbytek z infiltrované vody, po ET, T a S se pohybuje do spodních vrstev skládky a dochází k proudění (PERC).
6. Proudění může být zvětšeno infiltrací podzemní vody (G).

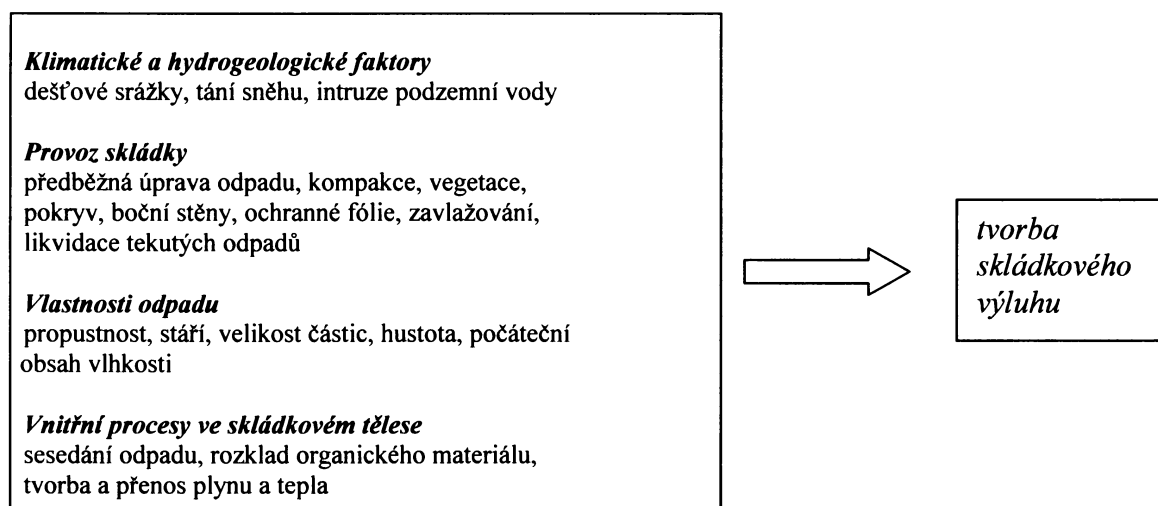
Vyjádření mechanismu tvorby výluhu pomocí rovnice (4):

$$PERC = P - RO - ET - AS + G \quad (4)$$



Obr. 2 Schéma procesů tvorby skládkového výluhu (Farquhar, 1989).

Zadržování vlhkosti je přisuzováno setrvačným silám povrchového napětí a kapilárnímu tlaku. K perkolaci dochází, když se začnou uplatňovat gravitační síly a převýší síly setrvačné. Tento proces je ovlivňován jednak faktory, které přímo přispívají ke zvyšování vlhkosti ve skládce (dešťové srážky, tání sněhu, vstup podzemní vody, počáteční obsah vlhkosti odpadu, zavlažování, recirkulace, rozklad odpadu, atd.), a také dalšími faktory, které mohou ovlivňovat distribuci výluhu nebo vlhkosti ve skládce (stáří odpadu, kompakce, propustnost, velikost částic, hustota, vegetace, pokryv, tvorba a přenos plynu a tepla atd.) (Obr. 3). Zatímco vzrůstající obsah vlhkosti je hlavní příčinou tvorby výluhu, je také často spojován se zvyšujícími biodegradními procesy ve skládce (El-Fadel et al., 2002).



Obr. 3 Faktory ovlivňující tvorbu výluhu ve skládce (El-Fadel et al., 2002).

Objem vstupující vody do skládky se v průběhu doby (roky) vyrovná objemu vzniklých výluhů. Časová prodleva trvá od okamžiku, kdy voda vstupuje do skládkového tělesa do doby než se začne tvořit výluh. Během této doby vzrůstá v odpadech obsah vlhkosti. Objem výluhu vznikajícího ve skládce může být vyjádřen následující rovnicí (5) (Bocanegra et al., 2001):

$$L = I + DH + E_i - E_o \quad (5)$$

Kde: L je výluh

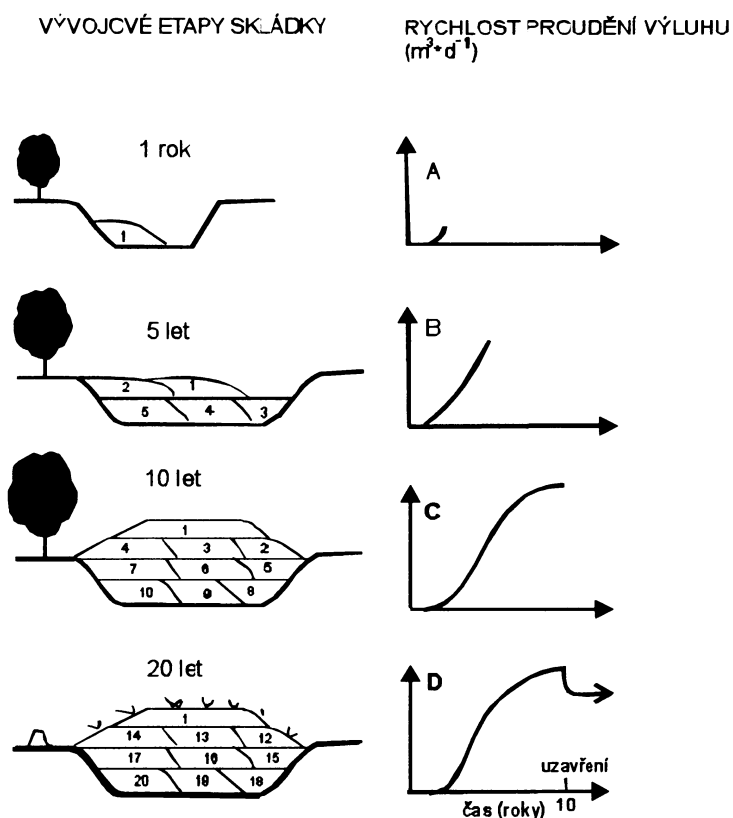
I je infiltrace srážek minus evapotranspirace

DH je změna vlhkosti rezidua

E_i je povrchový přítok vstupující do skládky a

E_o je množství vody ve skládce.

Podmínky ve skládce se mění se vzrůstajícím stářím skládky. Jednotlivé krycí vrstvy skládky jsou naváženy postupně, některé části skládky již mohou mít vytvořený konečný povrch, zatímco jiné části jsou překryty jen z části nebo vůbec ne (Farquhar, 1989).



Obr. 4 Rychlost proudění výluhu v závislosti na vývoji skládky (Farquhar, 1989).

Na obrázku 4 je schematicky znázorněn vývoj skládky a změny rychlosti proudění výluhu v závislosti na zvětšující se velikosti skládky v průběhu času. Je zde znázorněn vývoj skládky v čase a každý nový rok ukládání odpadu je označen číslem. Například v průběhu 10 let u některého typu odpadu nedocházelo k vyluhování, zatímco jiný odpad byl vyluhován po celých 10 let. Výluh vznikající 10 let bude mít průměrnou koncentraci kontaminantů. Kontaminanty jsou vyluhovány mnoho let po uzavření skládky. Rychlost proudění výluhu vzrůstá se vzrůstající velikostí povrchu skládky a naopak klesá po použití méně propustné půdy a vegetačního pokryvu při závěrečném překrytí (Farquhar, 1989).

Je zřejmé, že koncentrace prvků ve výluzech se se stářím skládky podstatně mění. Tabulka 2 ukazuje rozsah odchylek kvality výluhu podle stáří skládky.

Tab. 2 Změna koncentrace skládkového výluhu v závislosti na stáří skládky (El-Fadel et al., 2002).

parametr (mg/l)	stáří skládky (roky)			
	0 - 5	5 - 10	10 - 20	> 20
BSK ₅ ^a	10 000 – 25 000	1000 - 4000	50 - 1000	< 50
CHSK ^b	15 000 – 40 000	10 000 – 20 000	1000 - 5000	< 1000
NH ₄ ⁺	500 - 1500	300 - 500	50 - 200	< 30
TDS ^c	10 000 – 25 000	5000 – 10 000	2000 - 5000	< 1000
pH	3 - 6	6 - 7	7 - 7,5	7,5
Ca	2000 - 4000	500 - 2000	300 - 500	< 300
Na, K	2000 - 4000	500 - 1500	100 - 500	< 100
Mg, Fe	500 - 1500	500 - 1000	100 - 500	< 100
Zn	100 - 2000	50 - 100	10 - 50	< 10
Cl ⁻	1000 - 3000	500 - 2000	100 - 500	< 100
SO ₄ ²⁻	500 - 2000	200 - 1000	50 - 200	< 50
P	100 - 300	10 - 100		< 10

[Vysvětlivky: ^a biochemická spotřeba kyslíku, ^b chemická spotřeba kyslíku, ^c veškeré rozpuštěné látky.]

Je důležité porozumět vztahům mezi srážkami, odtokem a časem. Nedostatečná korelace mezi srážkami a odtokovými parametry je následkem evaporace a absorpce ve skládce. Po delším období sucha bude skládkový materiál absorbovat vodu a chovat se jako rezervoár (Johnson et al., 1998).

Povrchový odtok ze skládky významně závisí např. na výšce a hmotnosti tělesa skládky, složení a stáří odpadů (v některých obdobích dokonce více než na množství srážkové vody, která do skládkového tělesa pronikne). Zejména v počátečních fázích provozu skládky odtok jako důsledek atmosférických srážek převažuje. Později je odtok regulován retencí v tělese skládky a absorpčními schopnostmi odpadu. Na skládce postupně dochází k stále intenzivnějšímu odpařování (a to nejen z jejího povrchu), v důsledku provzdušňování drenážemi a nebo vlivem vysokých teplot vznikajících při biochemických degradačních procesech (Johnson et al., 1998).

3.3 Chemické složení skládkových výluhů

Skládkový výluh může být charakterizován jako roztok na vodní bázi, který je složený ze 4 základních skupin látek (Christensen et al., 2001):

- Rozpuštěná organická hmota (DOM) – zahrnuje především CH₄, volatilní vyšší mastné kyseliny, fulvokyseliny a huminové kyseliny,
- Anorganické makrokomponenty - Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, NH₄⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻,
- Těžké kovy – Cd, Cr, Cu, Pb, Ni, Zn, které se ve skládkových vodách vyskytují v relativně nízkých koncentracích, např. řádově 0,X mg/l (Zn). Nejběžnější koncentrace těžkých kovů ve skládkovém výluhu se pohybují v řádu 0,00X – 0,0X mg/l (např. Cd 2–20 µg/l, Ni 100–400 µg/l, Zn 500–2000 µg/l, Cu 20-100 µg/l, Cr 100-500 µg/l, Pb 50-200 µg/l) (Jensen a Christensen, 1999),
- Xenobiotické organické sloučeniny (XOCs) – aromatické uhlovodíky, fenoly či chlorované alifatické uhlovodíky - tyto látky pocházejí z průmyslových nebo domácích chemikálií, jsou přítomné v koncentracích, které se časem snižují.

Ve výluzích se mimo tyto 4 základní skupiny látek mohou dále vyskytovat (většinou ve velmi nízkých koncentracích) i jiné stopové komponenty (např. B, As, Se, Ba, Li, Hg a Co) a dále díky vysoké afinitě k těžkým kovům patří mezi nedílnou součást skládkových výluhů také koloidní látky.

Skládkové výluhy mohou většinou obsahovat velmi vysoké koncentrace rozpuštěné organické hmoty a anorganických makrokomponent, které mohou být 1 000× až 5 000× vyšší než jejich koncentrace v podzemních vodách (Paxéus, 2000).

Mnoho parametrů se výrazně mění v závislosti na stabilizaci skládkových podmínek (viz Tab. 3). Během počáteční kyselé fáze má výluh nízké hodnoty pH (4,5-7,5), vysoké koncentrace hlavních kationtů a aniontů a vyšší koncentrace snadno degradovatelných organických látek. Ve druhé fázi (fáze metanogeneze) dochází k výrazné produkci metanu a zvyšování pH (7,5-9,0). V kyselé fázi výluh obsahuje více než 95 % rozpuštěné organické hmoty. Ve fázi metanogeneze nejsou ve výluhu přítomny žádné vyšší mastné kyseliny, aminy nebo alkoholy, ale jsou nahrazeny látkami s vysokou molekulární hmotností (32 %) (Christensen et al., 2001).

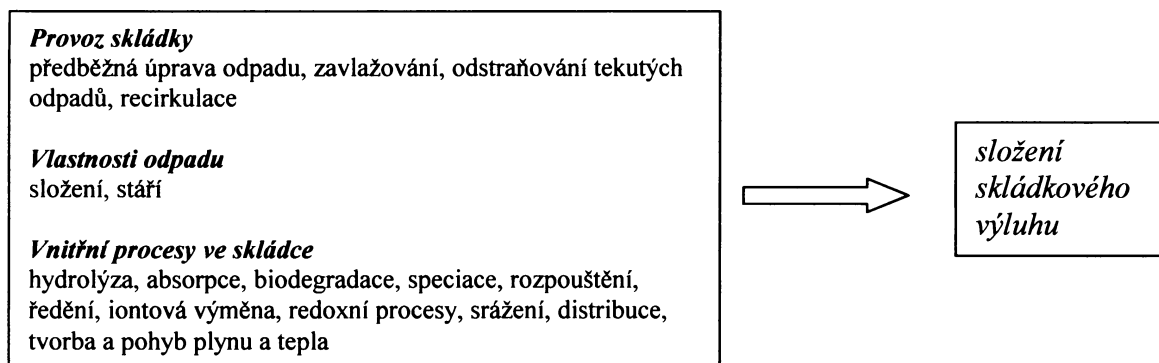
Tab. 3 Průměrné hodnoty a rozmezí koncentrací parametrů ve složení skládkového výluhu podle typu fáze degračních procesů ve skládce a průměrné hodnoty koncentrací parametrů, které nevykazují při přechodu z kyselé fáze do fáze metanogeneze výrazné změny ve svých průměrných koncentracích. Hodnoty jsou v mg/l, není-li uvedeno jinak (Christensen et al., 2001).

parametr	kyselé fáze		fáze metanogeneze		průměr
	průměr	rozmezí	průměr	rozmezí	
pH	6,1	4,5-7,5	8	7,5-9	
BSK ₅ ^a	13 000	4 000-40 000	180	20-550	
CHSK ^b	22 000	6 000-60 000	3 000	500-4 500	
poměr BSK ₅ /CHSK	0,58		0,06		
SO ₄ ²⁻	500	70-1 750	80	10-420	
Ca	1200	10-2 500	60	20-600	
Mg	470	50-1 150	180	40-350	
Fe	780	20-2 100	15	3-280	
Mn	25	0,3-65	0,7	0,03-45	
Cl					2 120
K					1 085
Na					1 340
P					6
Cd					0,005
Cr					0,28
Co					0,05
Cu					0,065
Pb					0,09
Ni					0,17
Zn	5	0,1-120	0,6	0,03-4	

[Vysvětlivky: ^a biochemická spotřeba kyslíku, ^b chemická spotřeba kyslíku.]

Tab. 3 ukazuje, že obsahy Ca, Mg, Fe a Mn jsou významně ovlivněny úbytkem rozpuštěné organické hmoty (DOM), se kterou mohou tvořit komplexy. Koncentrace těchto komponent je nejnižší ve fázi metanogeneze při vyšší hodnotě pH a nízkém obsahu DOM. Zároveň se vlivem vyššího pH uplatňují procesy sorpce a precipitace. Tab. 3 dále ukazuje, že konzervativní prvky, jako Cl, Na a K, nejsou příliš ovlivňovány procesy sorpce, precipitace a obsahem organických látek (Christensen et al., 2001).

Skutečné složení skládkového výluhu závisí na složení odpadu a podmínkách, které se vyskytují ve skládce, jako je teplota, vlhkost, hloubka uložení odpadu, stupeň rozkladu, schopnost přechodných vrstev půdy odstraňovat kontaminanty a kvalita vody vstupující do skládky. Obr. 5 shrnuje faktory, které ovlivňují složení skládkových výluhů.



Obr. 5 Faktory ovlivňující složení skládkového výluhu (El-Fadel et al., 2002).

Složení srážkových vod má hlavní vliv na chemické složení výluhu. Průnik srážkové vody do skládky způsobuje pokles konduktivity a koncentrací všech chemických komponent ve výluhu (Vadillo et al., 1999). Srážky s nízkou konduktivitou a vysokou rychlostí infiltrace (několik hodin) jsou smíchány s výluhy uvnitř skládky. Výluhy produkované během suchých období ukazují nejvyšší mineralizaci (Vadillo et al., 1999).

Rozpustné organické a anorganické sloučeniny jsou součástí odpadu nebo vznikají chemickými a biologickými procesy ve skládce. Dochází tak ke zvyšování koncentrací zejména organických látek ve výluhu, a to především v raných stádiích rozkladu látek po uložení odpadu. Stáří odpadu a tomu odpovídající stadium fermentace patří obvykle mezi hlavní faktory, které ovlivňují chemické složení výluhu (El-Fadel et al., 2002; Rosqvist a Destouni, 2000).

Většina kontaminantů, hlavně biodegradabilní organické látky (tj. organické sloučeniny snadno rozložitelné působením metabolismu mikroorganismů), jsou ve výluhu obsaženy ve vysokých koncentracích již v prvních měsících loužení, a poté se jejich koncentrace výrazně snižuje (Rosqvist a Destouni, 2000).

Organická hmota obsažená v odpadu, která podléhá biodegradaci, se rozkládá na organický materiál, směs plynů a kalovou vodu, která je obvykle silně koncentrovaná a kyselá. Tento typ vody se v důsledku své kyselosti významně účastní vyluhování materiálu skládkového tělesa (Johnson et al., 1998; Rosqvist a Destouni, 2000).

4. KONTAMINACE PROSTŘEDÍ SKLÁDKOVÝM VÝLUHEM

Vznikající skládkové výluhy jsou postupně ze skládkového tělesa vytlačovány do okolního prostředí. Každá skládka musí být podle normy ČSN 838030 vybavena vnitřním drenážním systémem, který odvádí průsakové vody mimo těleso skládky. Průsakové vody je nutno jímat do nepropustných bezodtokých jímek a následně zneškodňovat (např. recirkulací do skládkového tělesa). Znečištění zvodně v blízkosti skládky je nejčastěji monitorováno vrty nebo piezometry.

Povrchové a podzemní vody mohou být obvykle chráněny vhodnou konstrukcí odvodňovacího systému. Výluhy mohou procházet skrze dno nebo boční strany skládky na povrch, nebo protékat štěrbinami a hrubými sedimenty či nenasurovanou zónou a dále pronikat do povrchových a následně podzemních vod. Všechny tyto možné cesty migrace kontaminantů by měly být zohledněny již v návrhu projektu založeném na detailním hydrogeologickém průzkumu (Ekpo et al., 2000).

Pokud není zajištěno jímání průsakových vod, dochází k jejich nebrzděnému toku z tělesa skládky (jako je tomu v případě TKO Dolní Chabry) do povrchových vod a do horninového prostředí, kde výluh přichází do kontaktu s podzemní vodou.

4.1 Redoxní procesy

Redoxní stav, sorpce, komplexace a pH jsou nejdůležitější proměnné, které kontrolují uvolňování anorganických částic ve skládce. Změny redoxního potenciálu (Eh), které jsou způsobované například tvorbou plynu (H_2 , CH_4 , H_2S), ovlivňují redox-senzitivní prvky (např. Fe, Hg, V, As, Se, Cr). Pronikání kyslíku, který je hlavním oxidačním činidlem v přírodních vodách, do skládky může mít také velký vliv na složení výluhu. Redoxní potenciál má podstatný vliv na sorpci těžkých kovů, pokud se vyskytují v rozdílných valencích (např. As, Cr) (Mostbauer, 2003).

Kontaminační mrak má specifické oxidačně redukční podmínky, které se mohou značně lišit od podmínek v nekontaminované části kolektoru (Heron et al., 1997).

Jako nejvýznamnější redukční činidlo působí organické látky. Výluh z tuhých komunálních odpadů většinou obsahuje vysoké koncentrace organických látek a NH_4^+ a v těsné blízkosti skládky se proto vytváří silně redukční prostředí (Christensen et al., 2001; Johnson et al., 1996).

Redoxní poměry ustavené ve zvodni pod zdrojem znečištění jsou jedním z určujících parametrů pro chování kontaminantu. Ve zvodni, v těsné blízkosti zdroje výluhu, kde je redukční charakter nejvýraznější, se vytváří zóna metanogeneze. Dále ve směru proudění podzemní vody dochází k redukci SO_4^{2-} . Spolu se snižujícím se redukčním charakterem nastupuje zóna redukce železa Fe(III), zóna redukce manganu Mn(IV) a NO_3^- . Nakonec mohou na okrajích kontaminačního mraku převládat aerobní podmínky (pokud se ve zvodni vyskytuje dostatečné množství O_2 (> 1 mg/l)). Se vzdáleností od skládky se zvyšuje redoxní potenciál. Blíže ke skládce je snížena koncentrace rozpuštěných elektronových akceptorů (O_2 , NO_3^- a SO_4^{2-}). Se vzdáleností od skládky se také mění složení pevných fází v kontaminačním mraku. Redoxní zóny mohou být ovlivňovány několika hydrologickými a geochemickými faktory, jako je kolísání hladiny podzemní vody, změna směru proudění podzemní vody a změny v redoxních podmínkách (Christensen et al., 2001).

Redoxní gradient v kontaminačních mracích bývá velmi výrazný, proto měření redoxního potenciálu lze použít minimálně pro určení dominantního redoxního procesu a identifikovat tak např. zónu metanogeneze, která se bude projevovat extrémně nízkými hodnotami Eh (Christensen et al., 2000).

4.2 Mobilita anorganických makrokomponent ve zvodni

Anorganické makrokomponenty většinou nejsou v podzemních vodách významnými kontaminanty. Některé z těchto sloučenin určují redoxní podmínky. Chování makrokomponent může být ovlivňováno redoxními procesy, iontovou výměnou, srážením a tvorbou komplexů (komplexace způsobuje vzrůst rozpustnosti a mobility těchto prvků) (Tab. 4). Koncentrace některých anorganických makrokomponent ve výluhu závisí na stabilizačních procesech ve skládce.

Tab. 4 Souhrn procesů ovlivňujících chování makrokomponent ve výluhu (Christensen et al., 2001).

Proces	anionty			kationty						
	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻ /CO ₃ ²⁻	SO ₄	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Fe ²⁺ /Fe ³⁺	Mn ²⁺ /Mn ⁴⁺
ředění	++	++	++	++	++	++	++	++		++
komplexace	- ^a	++	+	++	++	- ^b	- ^b	-	+	+
redoxní procesy	-	-	++	-	-	-	-	+	++	++
iontová výměna	-	-	+	++	++	++	++	++	++	++
srážení/rozpouštění	++	++	-	++	++	-	-	-	++	++

[Vysvětlivky: ++ významné, + menší význam, - nevýznamné; ^a chloridy tvoří mnoho komplexů, zejména s těžkými kovy a Ca²⁺ a Mg²⁺, ^b komplexy Na⁺ a K⁺ nejsou obvykle důležité, ale ve výluzích se mohou vyskytovat.]

4.2.1 Anionty

V kontaminačním mraku výluhu mají anionty velký význam vzhledem k jejich schopnostem tvořit komplexy a účastnit se při srážecích/rozpouštěcích procesech. Tvorba komplexů obecně vede ke vzrůstu mobility kationtů a těžkých kovů. Mnoho reakcí je ovlivňováno hodnotami pH (Christensen et al., 2001).

Stručná charakteristika geochemie nejvýznamnějších aniontů ve výluhu (Christensen et al., 2001):

- *Chloridy* se ve zvodni neúčastní žádných chemických nebo fyzikálně-chemických reakcí a proto jsou považovány za konzervativní prvky. Jejich koncentrace není nijak ovlivňována procesy záchytu (atenuace), a proto se používají jako stopovače při zjišťování pohybu kontaminačního mraku.
- *Hydrogenuhlíčitany a uhličitany* vznikají ve skládce díky rozkladným a rozpouštěcím procesům (rovnice 6 a 7).



Výskyt HCO₃⁻ a CO₃²⁻ má v kontaminačním mraku význam pro tvorbu komplexů a pevných fází s Ca, Mg, Fe a Mn a případně i s těžkými kovy.

- *Sulfáty* se obvykle vyskytují ve skládkových výluzích v nižších koncentracích. Ve fázi metanogeneze nebo ve fázi redukce SO₄²⁻ bývají SO₄²⁻ v kontaminačním mraku redukovány na S²⁻. Zvýšené koncentrace SO₄²⁻ se vyskytují v odpadech obsahujících demoliční odpad nebo popel.

- Síra se dále vyskytuje zejména ve formách S^{2-} , HS^- a H_2S , kde HS^- a H_2S tvoří při neutrálním pH dominantní složky (rovnice 8).



Výskyt *sulfidů* v místech, kde jsou volné ionty kovů (těžké kovy) vede ke srážení sulfidů v podobě FeS nebo FeS₂. Tyto reakce způsobují nižší koncentrace rozpuštěného S^{2-} ve výluhu a v kontaminačním mraku.

4.2.2 Kationty

Chování kationtů v kontaminačním mraku výluhu je ovlivňováno procesy ředění, srážení/rozpuštění a iontovou výměnou.

Stručná charakteristika geochemie nejvýznamnějších kationtů ve výluhu (Christensen et al., 2001):

- *Ca* má vysokou afinitu k iontové výměně na výměnných pozicích jílových minerálů. Vápník snadno tvoří komplexy s hydrogenuhličitanem a DOC a účastní se rozpouštěcích a srážecích reakcí (precipitace kalcitu, CaCO₃). V kontaminačním mraku ve zvodni často dochází k přesycení kalcitem.
- *Mg* se svým chováním podobá Ca. Vápník a Mg jsou často ovlivňovány procesy komplexace a srážení/rozpuštěním. Hořčík, stejně jako Ca, jsou hlavními kationty výměnných komplexů a bývají často vytlačováni do přední části kontaminačního mraku.
- *H* se účastní se mnoha reakcí, má vysokou afinitu pro místa iontové výměny při nízkém až středním pH.
- NH_4^+ je hlavní formou dusíku ve skládkových výluzích, je významnou živinou v povrchových vodách a účastní se v komplexech redoxních reakcí. Je také důležitým kationtem v redukčních zónách a má vysokou afinitu k iontové výměně. Při migraci NH_4^+ do aerobních zón dochází k jeho oxidaci za vzniku zvýšené koncentrace NO_3^- . Může být také často začleněn do krystalové mřížky jílových minerálů.
- Redukce pevných oxidů *Fe* a *Mn* vede ke značnému uvolňování Fe^{2+} a Mn^{2+} do podzemních vod. Železo se v redukčních podmínkách sráží ve formě sulfidů (pyrit FeS₂) nebo uhličitanů (siderit FeCO₃), v oxidických podmínkách se sráží jako amorfní oxyhydroxidy (HFO). Mangan je v redukčních podmínkách mobilní jako Mn^{2+} , v oxidických podmínkách se sráží jako MnO₂. Koncentrace Fe a Mn ve zvodni jsou určovány procesy ředění, srážení, rozpouštění, iontovou výměnou, redoxními procesy a někdy i tvorbou komplexů s DOC. V aerobní zvodni se často vytváří pevné oxidy a hydroxidy Fe(III) a Mn(IV). Ve skládkovém výluhu v blízkosti skládky se obvykle v důsledku degradace odpadu vyskytují zvýšené hodnoty koncentrací Fe (v průměru 100 mg/l). Vyšší koncentrace rozpuštěných Fe a Mn se ve výluzích obvykle nachází během kyselé fáze a během fáze metanogeneze se snižují. Abiotické rozpouštění je způsobováno především octany, štavelany nebo aromatickými uhlovodíky, které se vyskytují ve výluzích.

4.3 Těžké kovy a koloidní látky

Těžké kovy nepatří v porovnání s organickými polutanty mezi hlavní problémy znečištění podzemních vod skládkovými výluhy. Vyskytují se jen v nízkých koncentracích, které zpravidla nepřekračují 0,1 mg/l, vyšší obsahy mohou poukazovat na přítomnost většího množství nebezpečných odpadů ve skládce. Pohyb těžkých kovů ve zvodni je limitován zejména procesy sorpce a srážení (Tab. 5) a závisí na redoxních podmínkách. Mezi hlavní procesy zvyšující mobilitu těžkých kovů patří tvorba

komplexů s rozpuštěnou organickou hmotou (DOM) a rozpouštění fází, na které byly kovy sorbovány (Johnson et al., 1996; Christensen et al., 2001).

Tab 5. Souhrn procesů účastnících se zeslabování koncentrace těžkých kovů v kontaminačním mraku skládkového výluhu (Christensen et al., 2001).

proces	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
ředění	++	++	++	++	++	++
komplexace	++	++	+++	+++	++	++
redoxní procesy	-	-	-	-	-	-
sorpce	++	++	++	++	++	++
srážení						
sulfidy	++	-	++	++	++	++
uhličitany	+	-	-	++	-	+
jiné	++	+++	++	++	-	-

[Vysvětlivky: +++ velmi významné, ++ významné, + menší význam, - nevýznamné.]

Ve skládkových výluzích se vyskytují různé formy těžkých kovů, jako jsou koloidní kovy nebo organické a anorganické komplexy kovů. Určování speciace (formy výskytu) těžkých kovů v rozpuštěných komplexech (ve výluhem znečištěné vodě) pomocí experimentálních metod je velmi obtížné (Christensen et al., 2001). Koncentrace kovů naměřená ve vzorku výluhu může silně záviset na množství přítomných koloidních látek a manipulaci se vzorkem. Přítomnost koloidně vázaných těžkých kovů ve výluhu může ovlivňovat kromě jejich koncentrace naměřené ve vzorku také chování těžkých kovů ve výluhu, pokud se výluh dostane do povrchových nebo podzemních vod. Koloidní frakce těžkých kovů je mobilnější než zcela rozpuštěná frakce těžkých kovů (Jensen a Christensen, 1999).

Koloidní látky jsou ve výluhem znečištěné podzemní vodě přítomné v podobě organických a anorganických částic ve velikosti cca 1 nm (0,001 μm). Koloidní látky (látky s jemně rozptýlenými nerozpustnými částicemi hmoty v roztoku) tvoří významný podíl v přírodních i odpadních vodách a jejich odstraňování pro dosažení požadované jakosti vody je nezbytné. Přechod rozpuštěných komponent přírodních a odpadních vod do koloidního stavu tak značně ovlivňuje jejich migraci v prostředí. Velká adsorpční výměnná kapacita koloidních disperzí přítomných ve vodě vede ke kumulaci některých komponent na tuhých fázích, takže jejich koncentrace v kapalně fázi se značně snižuje (Gounaris et al., 1993). Přítomnost organických komplexů a koloidně vázaných těžkých kovů ve výluhem znečištěné podzemní vodě ovlivňuje celkovou koncentraci stejně jako chování těžkých kovů ve zvodni, kde dochází k jejich přerozdělování vlivem pohybu kontaminačního mraku (Heron et al., 1997; Jensen et al., 1999).

4.4 Speciace kovů

Z fyzikálního a chemického hlediska se anorganické látky vyskytují ve vodách v rozličných formách, které se projevují různým způsobem. Proto vlastnosti vod nezávisí jenom na celkové koncentraci jednotlivých prvků, ale také na formách jejich výskytu (speciáci). Základní metody chemického rozboru vod stanovují vždy celkovou koncentraci dané složky, do které jsou zahrnuty všechny přítomné formy výskytu. Různé formy výskytu prvků mívají rozdílnou toxicitu, bioakumulační a sorpční schopnost, migrují v prostředí různou rychlostí, jejich využitelnost různými organismy je odlišná, liší se jejich odstranitelnost z vody chemickými a fyzikálně chemickými postupy (srážením, oxidací, redukcí, sorpcí) atd. (Pitter, 1999).

Různé formy výskytu prvků a jejich distribuce ve vodě jsou výsledkem protolytických, komplexotvorných, oxidačně-redukčních a polymeračních reakcí. Z anorganických aniontů, běžně

přítomných ve vodě komplexují poměrně snadno uhličitany, sírany a fluoridy, na rozdíl od dusičnanů, chloridů a dusitanů. Z organických látek jsou to především látky huminového charakteru a aminokyseliny. Distribuci forem výskytu jednotlivých složek lze vypočítat buď řešením chemických rovnováh na základě znalosti chemické termodynamiky, nebo aplikací některých analytických metod, tzv. speciální analýzou (Pitter, 1999).

Speciálně a pohyb těžkých kovů v podzemních vodách mohou být také podstatně ovlivňovány přítomností DOC (rozpuštěný organický uhlík) vzhledem k jejich snadné komplekaci (Christensen et al., 1998). Schopnost DOC tvořit komplexy souvisí s obsahem funkčních skupin (např. karboxylových skupin). Zejména v podzemních vodách znečištěných výluhem mohou být vysoké koncentrace DOC (až 500 mg/l) (Christensen a Christensen, 2000).

DOC pochází z organických odpadů ve skládce a je produktem anaerobních degradačních procesů. Dokonce ve starých skládkách s rozsáhlou metanogenezí může výluh i po několika desítkách let stále obsahovat DOC v hodnotách X00 mg/l (Christensen et al., 1998). DOC může být také kontaminantem podzemních vod, ale je také schopen svojí účastí ovlivňovat chování mnoha dalších kontaminantů při redoxních procesech, a to schopností tvořit komplexy s těžkými kovy jako je Cd, Ni, Zn (tvorba těchto komplexů se zvyšuje se vzrůstajícím pH) a možností vázat hydrofobní organické kontaminanty (Christensen a Christensen, 2000).

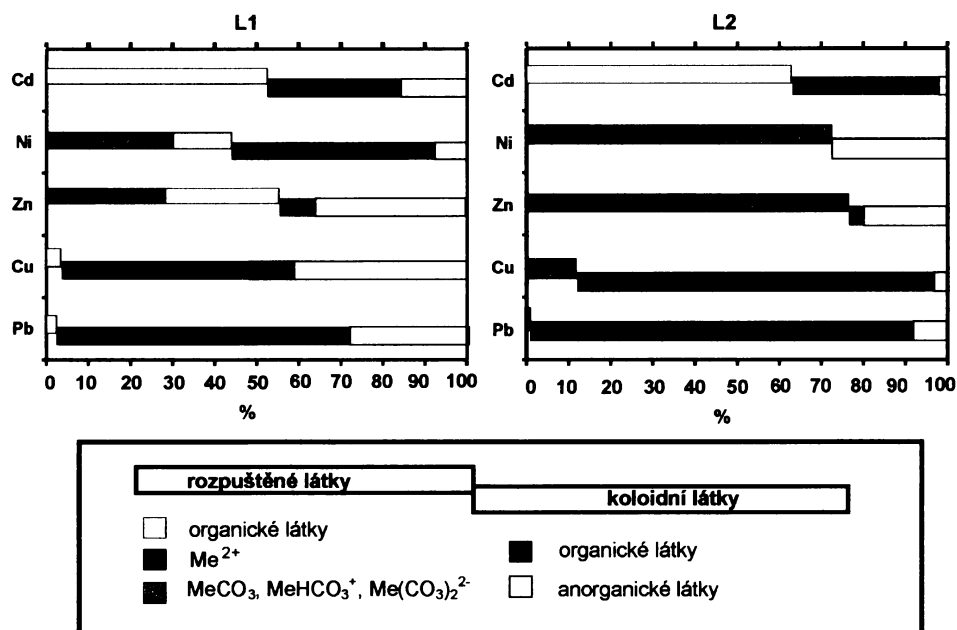
Asi 33 % z celkového obsahu DOC ve výluhu ze skládky odpovídá složkám s vysokou molekulární vahou a s nízkou degradabilitou. Obsah TOC (celkový organický uhlík) nebo DOC ve výluhu a jejich reakce na srážkové události je obtížné interpretovat, protože se zde vyskytují sloučeniny s velmi odlišnými loužícími charakteristikami (Ekpo et al., 2000).

Pro chování jednotlivých těžkých kovů a jejich distribuci mezi rozpuštěné a koloidní látky neexistují zákonitosti (Jensen a Christensen, 1999). Těžké kovy bývají obvykle vázány do všech koloidních frakcí, zatímco organické látky jsou většinou vázány do rozpuštěných frakcí (< 0,001 μm) a do nejmenších koloidních frakcí (0,001- 0,40 μm) (Gounaris et al., 1993).

Jensen a Christensen (1999) pomocí speciálního programu MINTEQA2 zjistili, že velké množství těžkých kovů v rozpuštěné frakci obvykle tvoří komplexy s rozpuštěnou organickou hmotou. Například 20 – 60 % Cd, Cu, a Pb tvoří organické komplexy, 4 – 17 % Zn tvoří komplexy s rozpuštěnou organickou hmotou a méně než 2 % Ni tvoří organické komplexy. Chrom v rozpuštěné frakci tvoří zejména komplexy s (OH)⁻ ligandem, a to zejména v případě, že se vyskytuje v redukované formě Cr (III).

Christensen a Christensen (2000) ukázali, že velké množství těžkých kovů (např. Cd, Ni, a Zn) v rozpuštěných frakcích tvoří také komplexy s uhličitany, kdežto volné ionty kovů tvoří obvykle méně než 8 %. Speciálně ukazuje, že frakce volných iontů kovů ve výluhu byla velmi nízká, a to v rozmezí 0-17 % (obvykle < 4 %) z celkového obsahu těžkých kovů ve výluhu. To značí, že v roztocích, jako je skládkový výluh, který obsahuje široké spektrum organických a anorganických sloučenin, je pravděpodobné, že chování těžkých kovů souvisí zejména s koloidními látkami a s komplexně vázanými ionty kovů, spíše než s volnými ionty kovů (Jensen a Christensen, 1999). Z obrázku 6 vyplývá, že Cd, Cu a Pb se téměř nevyskytují ve formě volných iontů (< 0,1 % z celkové koncentrace), zatímco nejvýraznější formou výskytu (> 59 %) jsou organické komplexy nebo anorganické koloidní formy (1–41 %). Významné množství těžkých kovů je spojováno s koloidy (Cd 38–45 %, Ni 27-56 %, Zn 24-45 %, Cu 86-95 %, Pb 96-99 %). Koloidně vázané Cd, Ni a Zn se vyskytují obvykle v nejmenších koloidních frakcích (1-10 nm), zatímco Cu a Pb v největších (> 10 nm). V nejmenších koloidních frakcích (1-10 nm) dominují také organické koloidy, kde je vázáno Cd 94-99 %, Ni 92-99 %, Cu 99 %, Pb 87-96 %, zatímco na anorganické koloidní částice je nejvíce vázán Zn (Obr. 6) (Jensen a Christensen, 1999).

speciace kovů



Obr. 6 Speciace Cd, Ni, Zn, Cu a Pb ve 2 vzorcích (vzorek L1 obsahuje 80 mg DOC/l, L2 120 mg DOC/l) ze skládkového výluhu (skládky Vejen Landfill v Dánsku), kde jsou znázorněny volné ionty kovů, uhličitánové a organické komplexy v rozpouštěných frakcích (<0,001 μm) a organicky a anorganicky vázané kovy v koloidních frakcích (0,001-0,400 μm) (Christensen et al., 2001).

Tab. 6 ukazuje výsledky speciálních výpočtů z odebraných vzorků vody, která byla silně znečištěna výluhem, a vody, která byla výluhem znečištěna jen nepatrně (Christensen et al., 2001).

Tab. 6 Koncentrace kovů ve 2 vzorcích podzemních vod (ve vodě silně a málo znečištěné výluhem). Výpočty pomocí WHAM (Tipping, 1994) modelu při pH 6,8 (Christensen et al., 2001).

Podzemní voda silně znečištěná výluhem	% tvorba komplexu s						DOC 300 mg/l	volné
	CO_3^{2-} 1300 mg/l	SO_4^{2-} 50 mg/l	Cl^- 700 mg/l	OH^-	NH_4^+ 190 mg N/l			
kovy	% ^a	%	%	%	% ^b	%	%	
Cd (5 $\mu\text{g/l}$)	17,5	0,5	16,6	0,0	0,3	48,6	16,5	
Cu (20 $\mu\text{g/l}$)	3,7	0,0	0,0	0,0	0,0	96,3	0,0	
Pb (20 $\mu\text{g/l}$)	2,2	0,0	0,0	0,0	0,0	97,7	0,1	
Ni (20 $\mu\text{g/l}$)	52,7	0,1	0,1	0,0	0,2	40,3	6,6	
Zn (500 $\mu\text{g/l}$)	57,0	0,4	0,3	0,0	0,1	27,2	15,0	

Podzemní voda mírně znečištěná výluhem	% tvorba komplexu s						DOC 30 mg/l	volné
	CO_3^{2-} 500 mg/l	SO_4^{2-} 25 mg/l	Cl^- 150 mg/l	OH^-	NH_4^+ 30 mg N/l			
kovy	% ^a	%	%	%	% ^b	%	%	
Cd (5 $\mu\text{g/l}$)	43,5	0,4	17,6	0,0	1,1	24,9	12,5	
Cu (20 $\mu\text{g/l}$)	14,0	0,0	0,0	0,0	0,1	85,9	0,0	
Pb (20 $\mu\text{g/l}$)	8,3	0,0	0,0	0,0	0,0	91,6	0,1	
Ni (20 $\mu\text{g/l}$)	82,5	0,1	0,1	0,0	0,3	13,9	3,1	
Zn (500 $\mu\text{g/l}$)	84,6	0,2	0,2	0,0	0,3	8,1	6,6	

[Vysvětlivky: ^a koncentrace zahrnuje formy $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$, při pH 6,8 tvoří dominantní formu HCO_3^- ;
^b koncentrace zahrnuje formy NH_4^+ a NH_3 , při pH 6,8 tvoří dominantní formu NH_4^+ .]

4.5 Procesy sorpce a srážení

4.5.1 Sorpce

Kovy a polokovy jsou ve vodách přítomny v rozpuštěné i v nerozpuštěné formě. V rozpuštěné formě obvykle převládají jednoduché ionty, ale zpravidla jde o komplexy s anorganickými nebo organickými ligandy. Z anorganických komplexů jde např. o iontové asociáty s anionty CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} a PO_4^{3-} . Z organických komplexotvorných látek přicházejí v úvahu především huminové látky a aminokyseliny. Značná část kovů (až několik desítek procent) je ve vodách vázána na nerozpuštěné látky (suspendované a koloidní) adsorpcí. Adsorbovat na různých tuhých fázích (jílech, sedimentech) se mohou jak rozpuštěné formy výskytu, tak i koloidní disperze vysrážených hydroxidů, uhličitánů a popř. fosforečnanů kovů. Kromě toho přichází v úvahu i inkorporace do biomasy organismů. Proto nejenom z analytického hlediska, ale i z hlediska posuzování chování kovů ve vodách je nezbytné uvažovat bilanci celkové koncentrace kovů (rovnice 9) (Pitter, 1999):

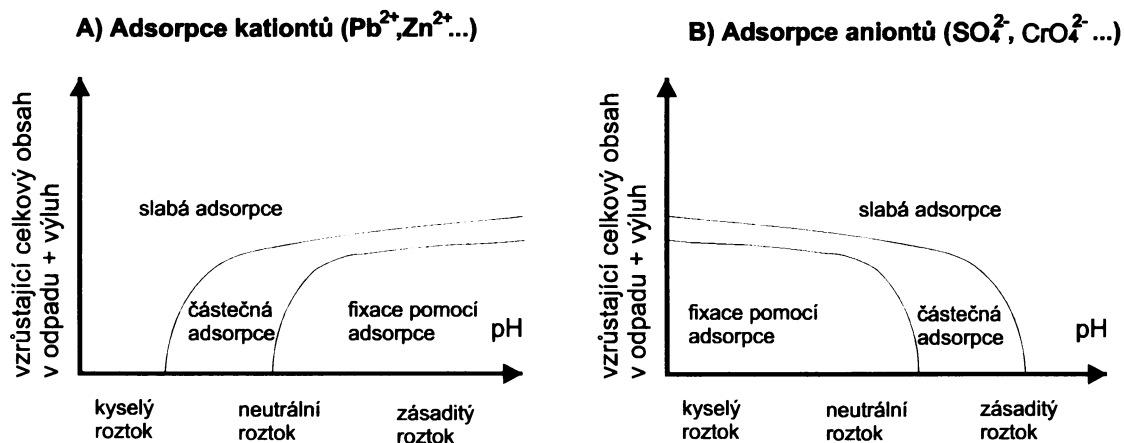
$$c(M_{\text{celk}}) = c(M_{\text{rozp}}) + c(M_{\text{nerozp}}) = c(M_{\text{rozp}}) + c(M_{\text{sraž}}) + c(M_{\text{ads}}) + c(M_{\text{biomas}}) \quad (9)$$

kde M_{rozp} je rozpuštěná forma kovu, M_{nerozp} je nerozpuštěná forma kovu, M_{ads} je kov adsorbovaný na tuhých fázích nebo inkorporovaný spolusrážením a $M_{\text{sraž}}$ je kov přítomný v nerozpuštěné formě jako málo rozpustné sloučeniny.

Obsah kovů ve vodách je ovlivněn nejenom chemickými, ale především fyzikálně chemickými procesy (adsorpcí), koncentrace kovů ve vodách tedy závisí na adsorpční rovnováze. Pokud je voda ve styku se sedimenty (kde dochází k vzájemné kumulaci kovů), mohou tyto procesy (chemické srážení a rozpouštění, adsorpce a desorpce) do značné míry ovlivňovat aktuální koncentraci kovů, která může značně kolísat v závislosti na změnách některých chemických parametrů (Pitter, 1999).

Termín sorpce zahrnuje všechny reakce, které probíhají na povrchu látek, jako je adsorpce, absorpce, povrchové komplexace, povrchové srážení a iontová výměna (Christensen et al., 2001).

Značnou sorpční kapacitu vykazují nerozpuštěné látky a sedimenty v povrchových vodách. Sedimenty v přírodních vodách obsahují CaCO_3 , oxidy Fe, Al, Si aj. Z tohoto důvodu je např. značná část těžkých kovů vázána především v tuhé fázi povrchových vod. Existuje významná pozitivní korelace mezi koncentrací kovů v sedimentech a obsahem organických látek. Kromě adsorbentu závisí adsorpce látek na jejich speciaci, tedy zda je látka přítomna jako aniont, kationt, molekula bez náboje nebo v koloidní disperzi. S formami výskytu úzce souvisí vliv hodnoty pH, která určuje nejenom náboj povrchu adsorbentu, ale i formu výskytu adsorbované látky (v závislosti na pH se kationty a anionty chovají opačně) (Obr. 7) (Mostbauer, 2003; Pitter, 1999). Dvojmocné kationty kovů mají tendenci zejména v alkalickém prostředí se vázat na negativně nabitá místa jílových minerálů, organickou hmotu a záporné povrchy oxidů Fe, Mn, Al a Si a CaCO_3 (Christensen et al., 2001; Heron et al., 1994).



Obr. 7 Míra adsorpce kationtů (A) a aniontů (B) v závislosti na pH (Mostbauer, 2003).

4.5.2 Srážení

Rozpustnost těžkých kovů (Cd, Ni, Zn, Cu a Pb) v kontaminačním mraku výluhu může být řízena sulfidy nebo uhličitany. Dále ji mohou v menší míře omezovat také fosfáty nebo hydroxidy. Srážecí reakce mohou být relativně pomalé, dosažení rovnováhy může trvat až několik měsíců. Pomalá kinetika takových reakcí může vést k protažení kontaminačního mraku. Předpověď rovnovážné koncentrace volných iontů kovů je však vzhledem k možnému přesycení a neurčitému složení sraženin a produktů rozpustnosti velmi obtížná (Christensen et al., 2001).

Ačkoli uhličitany jsou mnohem rozpustnější než sulfidy, mohou také mimo redukční zónu SO_4^{2-} ovlivňovat rozpustnost Cd, Zn, Cu a Pb. Ve výluzích s hodnotami pH okolo 7 a koncentrací TOC okolo 1000 mg/l bývají běžné následující hodnoty koncentrací (v $\mu\text{g/l}$): Ni^{2+} 270, Cu^{2+} 270, Zn^{2+} 43, Cd^{2+} 3,5 a Pb^{2+} 0,5. Chrom se obvykle vyskytuje v redukčním prostředí kontaminačního mraku výluhu ve formě Cr(III) (Christensen et al., 2001).

V neutrálních až alkalických vodách, které jsou obvyklé v blízkosti skládky, může docházet k masivní precipitaci uhličitánů. Ettler et al. (2003b) zjistili, že například takto novotvořený kalcit obsahuje velké množství těžkých kovů, které se začleňují do jeho struktury: Ni (8 $\mu\text{g/g}$), Cu (4 $\mu\text{g/g}$), Cd (0,2 $\mu\text{g/g}$), Pb (4,8 $\mu\text{g/g}$). Jiné elementy byly ve struktuře kalcitu naměřeny ve výrazně vyšších koncentracích: Ba (220 $\mu\text{g/g}$), Fe (620 $\mu\text{g/g}$), Mn (870 $\mu\text{g/g}$), Mg (5670 $\mu\text{g/g}$) a Sr (1990 $\mu\text{g/g}$). Tyto nově tvořené fáze mohou reprezentovat významný pokles koncentrace anorganických kontaminantů (Zn, Mn a Pb), které vstupují do struktury kalcitu, nebo jsou adsorbovány amorfními oxyhydroxidy (HFO). Olovo a Zn jsou přednostně vázány na HFO a uhličitany, zatímco Cu se spíše váže do organické hmoty.

5. CHARAKTERISTIKA ZÁJMOVÉ OBLASTI

Zájmovou oblast detailně popsal ve své diplomové práci Marek Matura (2003), proto jsou zde uvedeny jen základní parametry vhodné pro seznámení s lokalitou skládky, kde byly prováděny odběry vod.

Sledovaná lokalita se nalézá v katastru obce Dolní Chabry na severním okraji Prahy. Samotná skládka TKO Dolní Chabry zabírá území o celkové rozloze 30 ha (Obr. 8). Byla založena v mělkém uzávěru dvou pramenných údolí Draháňského potoka na východním okraji obce Dolní Chabry v průměrné nadmořské výšce 280 m. Současná úroveň povrchu skládky je ve výšce cca 305 m.n.m. Dnes jsou údolí vyplněna uloženým odpadem o mocnosti až 30 m a Draháňský potok vyvěrá na povrch až po průchodu náspem víceproude komunikace (silnice č. 608). Koryto Draháňského potoka se dále směrem na západ prohlubuje do podloží, dosahuje až úrovně Vltavy, do které ústí zprava, zhruba 5 km po proudu od trójské zoologické zahrady.

Jako skládka TKO pro hlavní město byla lokalita využívána v letech 1984 – 1993. Realizace stavby začala v roce 1983. Při zakládání byl na celém území skládky zatrubněn Draháňský potok do betonových trub, na které je napojen drenážní systém skládky, sestávající z kameninových rour různého průměru. Zatrubnění je vedeno ještě asi 1000 m mimo území skládky, kde ústí do usazovací nádrže, jejíž hlavní účel spočívá v regulaci průtoku při vyšších srážkových úhrnech. Asi 50 m pod touto nádrží ústí zatrubnění na povrch. Od tohoto místa skládkové vody volně protékají skrz Dolní Chabry jako Draháňský potok (Matura, 2003).

Vzhledem k nedostatku jakýchkoliv informací o skladbě a množství uloženého materiálu je možné, že skládka obsahuje i vysoce nebezpečné materiály, jako je odpad ze zdravotnictví, akumulátory apod. Ukládání odpadů bylo ukončeno v roce 1993, dodnes však nebylo provedeno řádné zaizolování skládky proti průsaku srážkových a povrchových vod. V současné době je na skládku vyváženo značné množství inertních materiálů (stavební suť, výkopové hlíny) a pokračuje kontinuální jímání skládkových plynů. Za této situace je velice pravděpodobné, že skládka i nadále ovlivňuje kvalitu podzemních i povrchových vod. Atmosférické vody totiž po průchodu tělesem skládky, kdy dochází ke kontaktu a interakcím s uloženým materiálem, odtékají drenážním systémem do Draháňského potoka. Rovněž pronikají do podložních hornin, a tak mohou kontaminovat i podzemní vody.

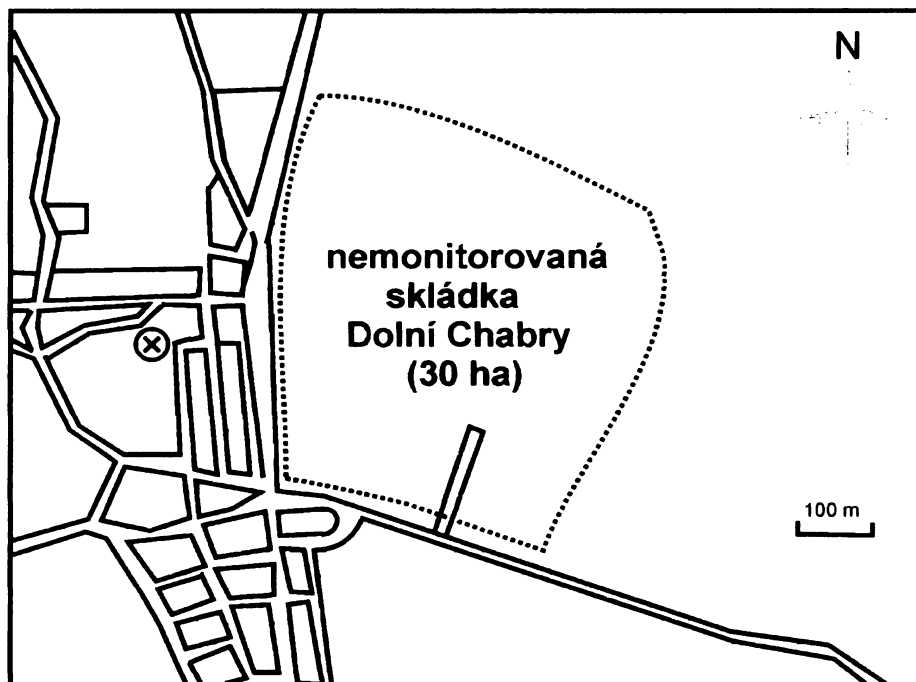


Obr. 8 Letecký snímek zájmové oblasti s vyznačením odběrového bodu.

6. MATERIÁL A METODIKA

6.1 Popis lokality

Pro odběry vzorků skládkových výluhů byla vybrána uzavřená nemonitorovaná skládka TKO bez inženýrských bariér na severním okraji Prahy v Dolních Chabrech. Vzorky vod byly odebírány cca 200 m pod skládkou (Obr. 9) pokaždé na stejném místě, a to v místě vyústění zatrubnění z odkalovací nádrže, kam je svedena většina výluhů ze skládky, a odkud výluh dále odtéká jako Draháňský potok. Podrobný popis lokality je uveden v diplomové práci M. Matury z roku 2003.



Obr. 9 Mapa okolí skládky TKO v Dolních Chabrech s vyznačením místa odběru (křížek) (upraveno podle podrobné IG mapy hydrogeologických poměrů, 1:5000, 1975).

6.2 Odběr vzorků vod

Od září roku 2003 do poloviny ledna roku 2004 bylo odebráno celkem 30 vzorků vod. Vzorky byly odebírány v závislosti na srážkových událostech (tzn. zejména po přívalových deštích nebo vydatnějším sněžení) tak, aby bylo možné vysledovat rozdíly mezi suchým a srážkově bohatým obdobím.

Do 250 ml polyethylenových (PE) láhví, které byly předem řádně vymyté zředěnou kyselinou dusičnou, destilovanou vodou a vypařené, byly odebírány vzorky určené pro analýzu kationtů, stopových prvků, aniontů a pro měření kationtové neutralizační kapacity ($KNK_{4,5}$). Do 100 ml skleněných láhví se zábrusem, které byly předem důkladně vymyté kyselinou chromsírovou a několikrát vypláchnuté destilovanou vodou, byly odebírány vzorky pro měření celkového rozpuštěného uhlíku (DOC) a celkového anorganického uhlíku (IC). Při odběru byly láhve nejprve vypláchnuty odebíranou vodou a poté byly vzorky odebrány tak, aby v nich bylo přítomno co nejméně suspenze (prachových a jílových částic či biologického detritu). Ihned po odběru byla laboratorním teploměrem změřena teplota odebrané vody a vzorky byly okamžitě převezeny do laboratoře na zpracování.

6.3 Zpracování vzorků

Okamžitě po návratu do laboratoře (tzn. obvykle s hodinovým odstupem po odběru) byly vzorky zpracovány tak, aby byl minimalizován vliv sekundárních fyzikálně-chemických procesů. Prvním krokem bylo měření základních fyzikálně-chemických parametrů (teploty, konduktivity, pH a Eh).

Měření specifické vodivosti (konduktivity κ) bylo prováděno pomocí přenosného konduktometru Handylab LF 1 (Schott-Geräte, SRN) s vodivostní měřicí celou LF 513 T. Přesnost měření je $\pm 0,001$ mS/cm. Při tomto měření je zároveň měřena teplota. Přístroj byl kalibrován pomocí standardního roztoku Schott o známé vodivosti 1,41 mS/cm (při 25 °C).

pH bylo měřeno pomocí přenosného digitálního pH-metru Handylab 1 (firmy Schott-Geräte, SRN) s kombinovanou elektrodou Schott L 7137 A s integrovanou teplotní sondou. Přístroj byl kalibrován vůči standardům Schott (pH 4,01 a 7,00). Hodnota pH byla měřena s přesností $\pm 0,01$. Současně s měřením pH probíhá měření teploty. Korekce na teplotu byla automatická.

Redoxní potenciál (Eh) byl měřen pomocí digitálního pH-metru Handylab 1 (Schott-Geräte, SRN) vybaveného platinovou redox elektrodou Schott PT 737 A (Pt-Ag/AgCl). Přístroj byl kalibrován pomocí standardního roztoku o hodnotě 220 mV (Mettler-Toledo, Švýcarsko). Měření probíhalo vždy cca 1 minutu do ustálení měřené hodnoty.

Okamžitě po změření fyzikálně-chemických parametrů následovala příprava vzorků pro další analýzu. Nejprve byly všechny vzorky přefiltrovány. Vzorek pro stanovení DOC byl filtrován přes membránový filtr Millipore® 0,45 μm , vzorky pro ostatní analýzy byly následně filtrovány i přes membránový filtr Millipore® 0,1 μm za účelem eliminace veškerých částic anorganického i organického původu (sraženiny oxyhydroxidů Fe a Al). Filtrace přes 0,1 μm je vhodná pro analýzu vod, které jsou následně využity i pro termodynamické modelování speciace rozpuštěných forem jednotlivých prvků v roztoku. Vzorky pro stanovení DOC byly po přefiltrování uloženy ve skleněné láhvi se zábrusem do mrazicího boxu.

Vzorky vody určené pro analýzu kationtů pomocí atomové absorpční spektrofotometrie (AAS) a vzorky pro stopovou analýzu pomocí hmotového spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS) byly acidifikovány. Vzorek pro měření kationtů pomocí atomové absorpční spektrofotometrie (AAS) (100 ml) byl acidifikován 2 ml koncentrované HCl (Lachema, CZ). Vzorky na stopovou analýzu byly pipetovány do 10ml odměrek a acidifikovány 0,2 ml dvakrát destilované HNO₃ (Merck, SRN), vzorky pro analýzu halogenidů (Br a I) acidifikovány nebyly.

Vzorky vod pro analýzu aniontů pomocí kapilární elektroforézy (CE) byly přefiltrovány přes 0,45 a 0,1 μm a uloženy v chladničce v 50ml PE lahvičkách.

6.4 Analýza vzorků vod

6.4.1 Kationtová neutralizační kapacita (KNK_{4,5})

KNK_{4,5} vyjadřuje množství odměrného roztoku kyseliny potřebné k neutralizaci vody do koncového bodu titrace při pH 4,5 a udává koncentraci všech látek schopných neutralizace. Je definována jako suma bází, které jsou titrovatelné kyselinou. V běžných roztocích (jako je skládkový výluh) jsou nejvýznamnější hydrogenuhličitany a uhličitany.

KNK_{4,5} byla měřena ve 20 ml vzorku pomocí titrace mikrobyretou nebo mikrotitrátorem Schott Titroline Easy s použitím 0,1M HCl. Titrace probíhala až do dosažení koncového pH 4,5, kdy je spotřeba kyseliny přímo úměrná množství titrovatelných iontů ve vzorku (př. HCO₃⁻, CO₃²⁻) (Langmuir, 1997).

6.4.2 Organický a anorganický uhlík

Stanovení celkového organického uhlíku (rozpuštěný organický uhlík – DOC) bylo provedeno na přístroji SKALAR - TOC model CA-10 (operátor Ing. Eva Vymazalová) ve Výzkumném ústavu vodohospodářském TGM v Praze 6.

6.4.3 Stopové prvky

Stopové prvky (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr, Co, Ni, V, As, Se, Sb, U, Li, Rb, Cs, Br, I, Al, Sr, Ba, Th) byly analyzovány ve standardních podmínkách pomocí hmotového spektrometru s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS) na Ústavu geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK (operátor RNDr. Martin Mihaljevič, CSc.). Správnost měření byla kontrolována pomocí standardních vzorků NIST 1643d (Trace Elements in Water) a NIST 1640 (Trace Elements in Natural Water) vydanými National Institute of Standards and Technology, USA (NIST, 1998).

6.4.4 Hlavní kationty

Stanovení hlavních kationtů (Ca, Mg, K, Si, Mn, Fe, Na) bylo provedeno ve standardních analytických podmínkách pomocí plamenového atomového absorpčního spektrofotometru (FAAS) na přístroji Varian SpectrAA 200 HT (Austrálie), v Laboratořích geologických ústavů PřF UK (operátor RNDr. Ondřej Šebek). Přístroj je dvoupraprskový, plně ovládaný pomocí PC, D₂ korekce pozadí s účinností 185-425 nm, rozsah měřených vlnových délek je 185-900 nm (Varian Pty.Ltd., 1989).

6.4.5 Anionty

Koncentrace hlavních aniontů (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) byly měřeny pomocí HP^{3D}CE kapilární elektroforézy (CE, Agilent Technologies, Germany) s DAD fotometrickým detektorem (operátor RNDr. Pavel Coufal) na Katedře analytické chemie PřF UK v Praze. Z celkové koncentrace NO₃⁻ byly dodatečně pomocí programu PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1999) na základě hodnoty redoxního potenciálu (Eh) vypočítány koncentrace NH₄⁺, které přístroj při analýze již nedetekoval.

6.4.6 Speciační termodynamické modelování

Na základě znalosti chemismu vzorku vody a jeho fyzikálně-chemických parametrů je možné pomocí speciačních modelů zjistit formy a distribuci chemických prvků mezi jednotlivé komplexy ve vodě. Programy speciačních modelů počítají distribuci hmoty mezi jednotlivé ionty a komplexy a saturační indexy pro jednotlivé minerály, tedy zjišťují stav přesycení vůči jednotlivým fázím. Při výpočtech byly použity programy MINTEQA2 (Allison et al., 1991) a PHREEQC-2 (Parkhurst a Appelo, 1999). Databáze programu MINTEQA2 je vhodná pro výpočty zahrnující i organickou rozpuštěnou hmotu (DOM).

Základním výstupem programu je procentuální zastoupení jednotlivých forem prvků, dále výpočet aktivitních koeficientů jednotlivých fází a z nich saturační indexy fází, vůči kterým je roztok v rovnováze přesycen.

Při výpočtech byly do programu MINTEQA2 pomocí modulu PRODEFA2 zadávány hodnoty fyzikálně-chemických parametrů vzorků (Eh, pH a teplota) a koncentrace jednotlivých naměřených prvků. Některé komponenty nebylo možné zadat do programu přímo, protože nejsou v jeho databázi zavedeny. Proto byla pomocí programu PHREEQC-2 zjištěna nejpravděpodobnější forma výskytu prvku v roztoku a koncentrace byla na základě molárních hmotností ekvivalentně přepočítána (např. Sb – Sb(OH)₆⁻, Si – H₄SiO₄, Se – SeO₄²⁻, As – H₃AsO₄, U – UO₂²⁺). U prvků, jejichž koncentrace byly pod hladinou detekce přístroje, byly vkládány hodnoty koncentrací jako polovina detekčního limitu (pokud byl dostatečně vysoký), nebo nebyly do výpočtů zahrnuty vůbec.

Hodnoty DOM byly do programu zadávány jako koncentrace volných komplexačních míst na povrchu organické hmoty v eq/l, přičemž se předpokládá, že rozpuštěná organická hmota obsahuje 50 % uhlíku.

Obsahy DOC ve skládkových vodách z Dolních Chaběr byly přepočítávány následujícím způsobem (Matura, 2003):

- koncentrace DOC je např. 75,3 mg/l, tedy 0,0753 g/l,
- vynásobíme koncentraci DOC hodnotou „*molar site concentration*“ (hodnota „*molar site concentration*“ udává koncentraci míst (karboxylových skupin) vhodných ke komplexaci s ostatními prvky, pro vody s koncentrací cca 80 mg DOC/l platí hodnota 6,92 meq/l):
 $0,0753 \text{ g/l} \times 6,92 \text{ meq/l} = 0,521076 \text{ meq/l} = 0,000521076 \text{ eq/l}$,
- počítáme s 50% obsahem uhlíku, hodnota DOM bude tedy dvojnásobná = $0,001042152 \text{ eq/l} = 10,42452 \times 10^{-4} \text{ eq/l}$.

7. VÝSLEDKY

7.1 Chemické složení skládkových vod

7.1.1 Fyzikálně-chemické parametry

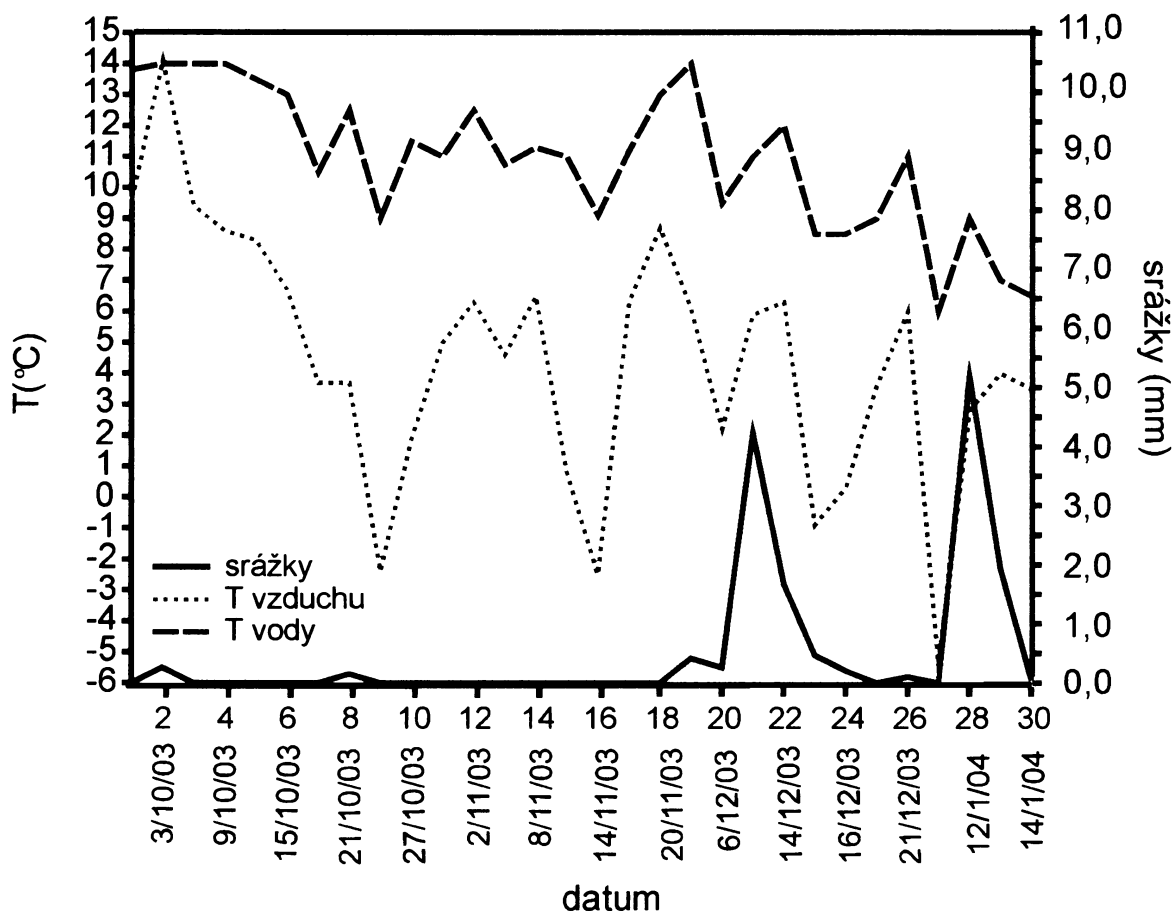
Teplota vzorkované vody byla v rozmezí 6-14 °C. Teplota vzduchu se pohybovala v rozmezí od -5,5 do 10 °C. Teplota vzorkované vody byla tedy v průměru o 6-7 °C vyšší než teplota vzduchu (Obr. 10), což ukazuje na intenzivní průběh biodegradčních procesů v tělese skládky (Matura, 2003).

Odebrané vzorky vod mají neutrální až mírně zásaditý charakter s hodnotami pH v rozmezí 7,8-8,3.

Naměřené hodnoty oxidačně-redukčního potenciálu (Eh) indikují převážně slabě oxidační prostředí, průměrné hodnoty Eh jsou okolo 170 mV. Výjimkou jsou hodnoty naměřené u vzorků odebraných po intenzivních srážkových událostech, kdy oxidačně-redukční potenciál poklesl až na 80 mV. Tyto hodnoty již ukazují na vytlačení redukční vody ze skládkového tělesa.

Specifická vodivost neboli konduktivita přímo odráží celkové množství rozpuštěných látek v roztoku, a tedy i míru znečištění. V odebraných vzorcích je vodivost relativně vysoká, v průměru 5,3 mS/cm. Nejvyšších hodnot (až 6,17 mS/cm) dosahuje v období bez výraznějších srážkových událostí, zatímco k poklesu na nejnižší hodnoty (1,69 mS/cm) dochází po přivalových deštích.

Ve vzorkovacím období došlo ke 4 významnějším srážkovým událostem (Obr. 10). Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů všech odběrů jsou uvedeny v příloze I.



Obr. 10 Úhrn srážek, teplota vody a teplota vzduchu ve vzorkovacím období, měřící stanice Kbely (ČHMÚ, 2003-2004).

Obr. 11 ukazuje porovnání hlavních fyzikálně-chemických parametrů s celkovým množstvím srážek. Intenzivní srážky způsobují podstatné snížení vodivosti a oxidačně-redukčního potenciálu. Na hodnotu pH nemá intenzita srážek výrazný vliv. Pokles hodnot konduktivity je výrazný už i při minimálních srážkách, kdy jsou hodnoty téměř stejné jako při srážkách intenzivnějších. Srážky způsobují také snižování $KNK_{4,5}$, která charakterizuje množství rozpuštěných hydrogenuhličitanů ve výluhu a téměř přesně zde koreluje křivku konduktivity.

7.1.2 Makrokomponenty

Z hlavních kationtů dosahují nejvyšších koncentrací Na (202-855 mg/l, v průměru 480 mg/l), Ca (62-410 mg/l, v průměru 216 mg/l), K (20-330 mg/l, v průměru 170 mg/l) a Mg (12-245 mg/l, v průměru 93 mg/l). Si je přítomno řádově v X0 mg/l, Sr v X mg/l a ostatní kationty (Fe, Mn, Al, Ba) v 0,X mg/l (příloha I). U všech těchto komponent dochází k výraznému snížení koncentrací po srážkových událostech.

Analýza hlavních aniontů prokázala, že nejvyšších koncentrací ve výluhu dosahují chloridy (303-1070 mg/l, v průměru 780 mg/l) a sírany (22-152 mg/l, v průměru 110 mg/l) (příloha I). Dusičnany se vyskytují téměř v zanedbatelných koncentracích, většinou pod detekčním limitem, kdy vyšších koncentrací dosahují pouze u vzorků odebraných po srážkové události. V programu PHREEQC-2 byl proveden rozpočet na jednotlivé formy dusíku přítomné ve vzorku a prokázal převahu NH_4^+ .

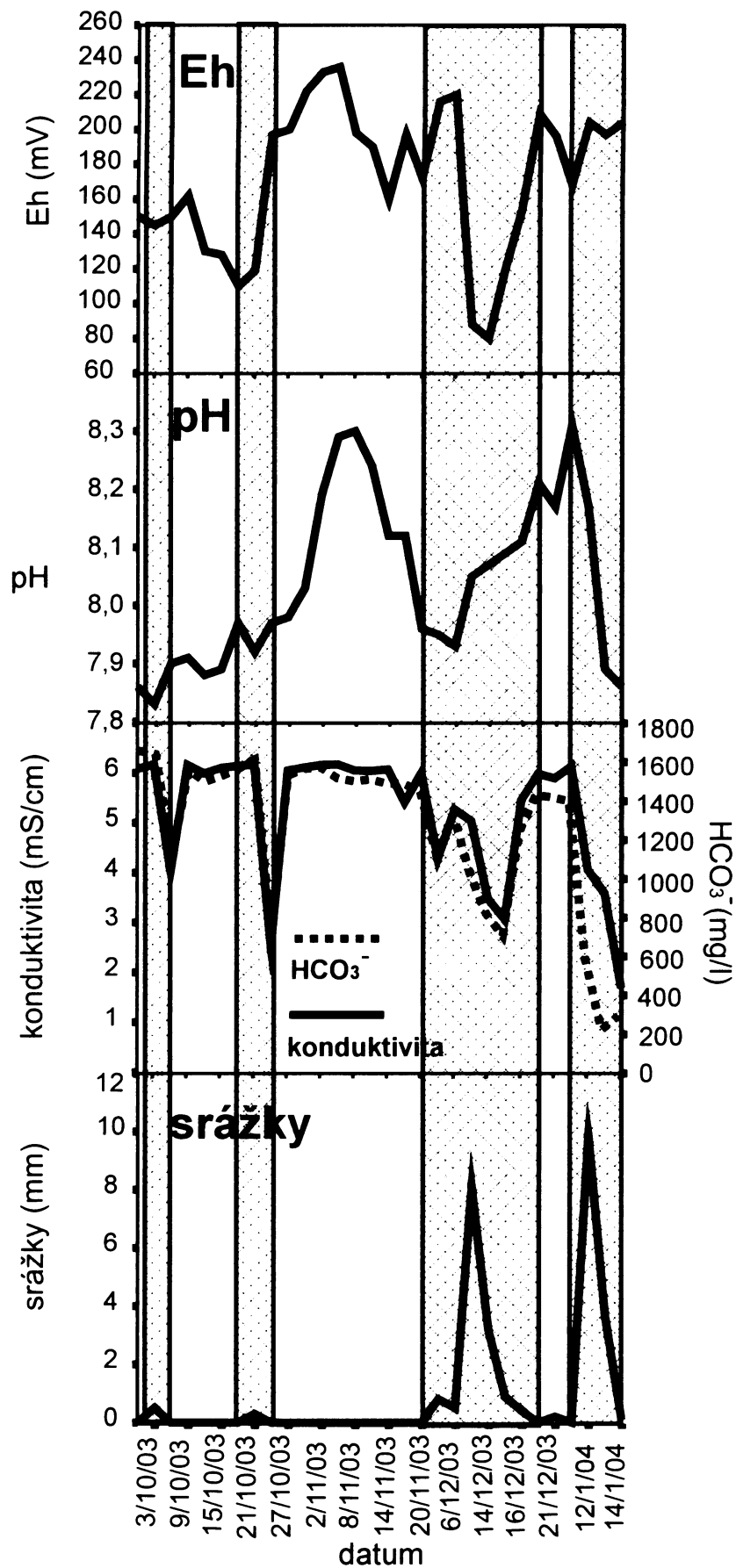
Měření $KNK_{4,5}$ a TIC (celkového anorganického uhlíku) potvrdilo přítomnost hydrogenuhličitanů (HCO_3^-), které se ve vzorcích vyskytují v koncentracích v rozmezí 203-1657 mg/l, s průměrnou hodnotou 1264 mg/l (příloha I). Po srážkových událostech dochází k výraznému snížení hodnot koncentrace HCO_3^- (Obr. 11).

Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) je v průměru okolo 60 mg/l. V suchých obdobích jsou koncentrace DOC v rozmezí 65-85 mg/l, zatímco po srážkových událostech výrazně klesají na hodnoty kolem 30-40 mg/l. V případě oblevy se pak vliv skládkové kontaminace výrazně snižuje a koncentrace DOC ve vodách klesají až na 10 mg/l (Obr. 12; příloha I).

7.1.3 Stopové prvky

Stopové prvky se ve sledovaných vodách vyskytují v relativně nízkých koncentracích, které jsou srovnatelné s obecně pozorovanými trendy u skládkových vod (Christensen et al., 2001). Většina koncentrací těžkých kovů se pohybuje v rozmezí jednotek až desítek $\mu\text{g/l}$, s výjimkou Rb, který se ve vzorcích vyskytuje v koncentracích stovek $\mu\text{g/l}$. Vyšších koncentrací dosahuje Li (až 90 $\mu\text{g/l}$), Ni (až 61 $\mu\text{g/l}$), Se (až 42 $\mu\text{g/l}$) a As (až 32 $\mu\text{g/l}$). Uran, Cs, Sb, Pb, Cu a Cd vykazují koncentrace blízké detekčnímu limitu ICP-MS (Obr. 13a-c; příloha IV).

Mezi významně zastoupené stopové prvky dále také patří další halogenidy, jako je Br a I. Jejich koncentrace jsou v odebraných vzorcích extrémně vysoké (Br až 9,9 mg/l a I až 12,2 mg/l), což mnohonásobně převyšuje hodnoty koncentrací u průměrných skládkových výluhů (0,1 mg/l). V běžných povrchových vodách se koncentrace I pohybují v rozmezí 0,5-10 $\mu\text{g/l}$. Vysoké obsahy těchto prvků mohou být důsledkem loužení nebezpečných odpadů, což potvrzují i vysoké koncentrace absorbovatelných organicky vázaných halogenů (AOX) (až X00 $\mu\text{g/l}$) (Matura, 2003).



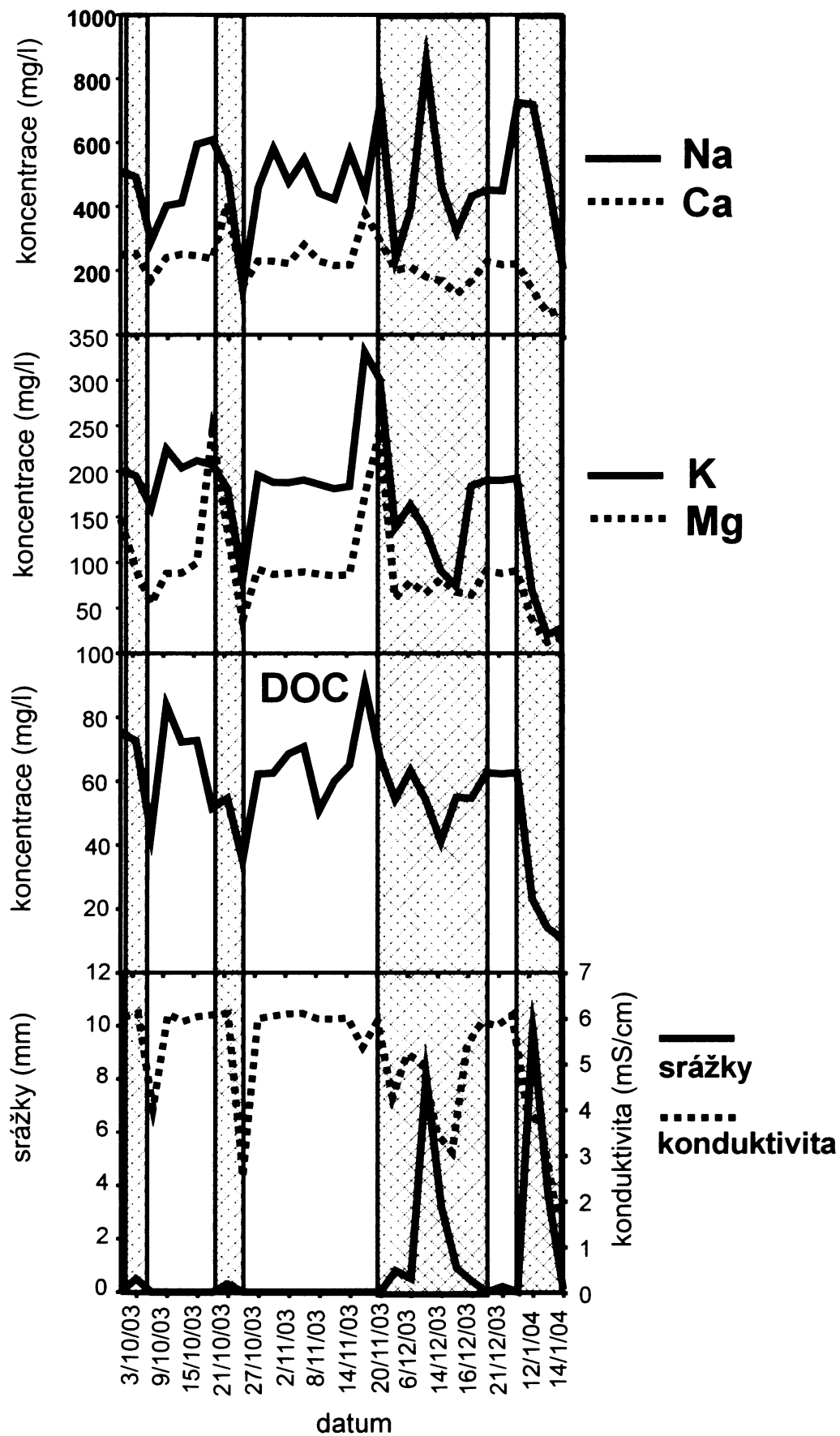
Obr. 11 Porovnání fyzikálně-chemických parametrů se srážkami.

7.2 Vývoj koncentrací kontaminantů v závislosti na srážkovém úhrnu

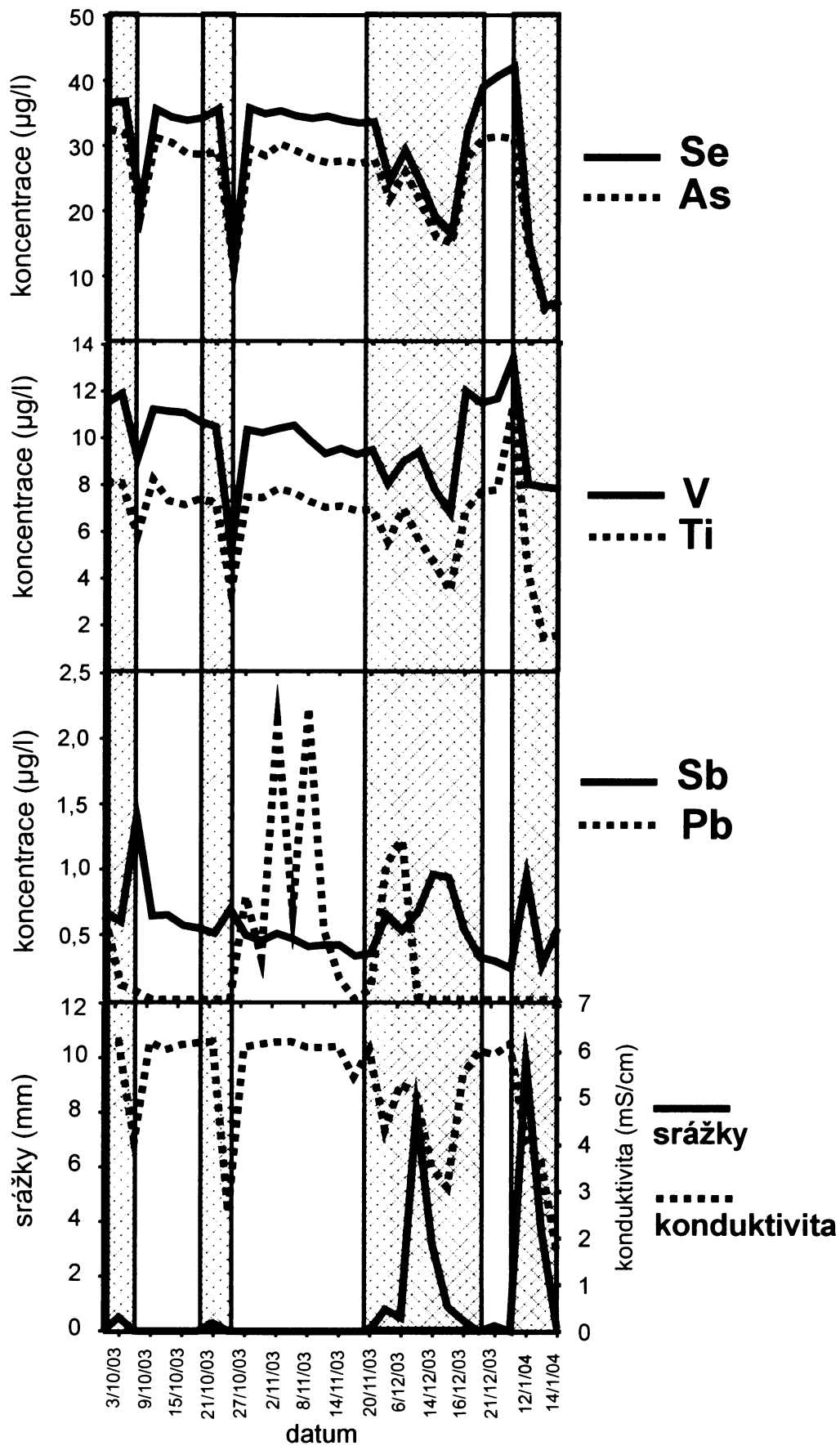
Výsledky analýz prokázaly významné rozdíly ve vývoji chemismu skládkových vod v závislosti na srážkovém úhrnu.

V závislosti na srážkových událostech dochází k výrazným změnám koncentrací hlavních makrokomponent (Ca, Mg, Na a K) (Obr. 12). Draslík, Mg a Ca na přísun srážkové vody reagují shodně, tedy nejprve dochází k nárůstu jejich koncentrací a při trvajících srážkách tyto koncentrace výrazně klesají na nižší hodnoty, než jaké byly v suchém období. V období bez srážek jsou koncentrace těchto komponent relativně stabilní. Koncentrace Na na srážkové události reaguje obdobně jako koncentrace výše uvedených prvků, ale v suchém období je více variabilní. Pokles koncentrací těchto komponent koreluje s poklesem hodnot konduktivity. Koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC) je značně variabilní. V období bohatém na srážkové události se jeho koncentrace sice snižuje, ale je také výrazně ovlivňována i minimálními výkyvy srážkového úhrnu, jako je například pomalé tání sněhu v prosinci 2003 a lednu 2004 (Obr. 12). Variabilita koncentrace DOC se také významně shoduje se změnami hodnot oxidačně-redukčního potenciálu (Eh).

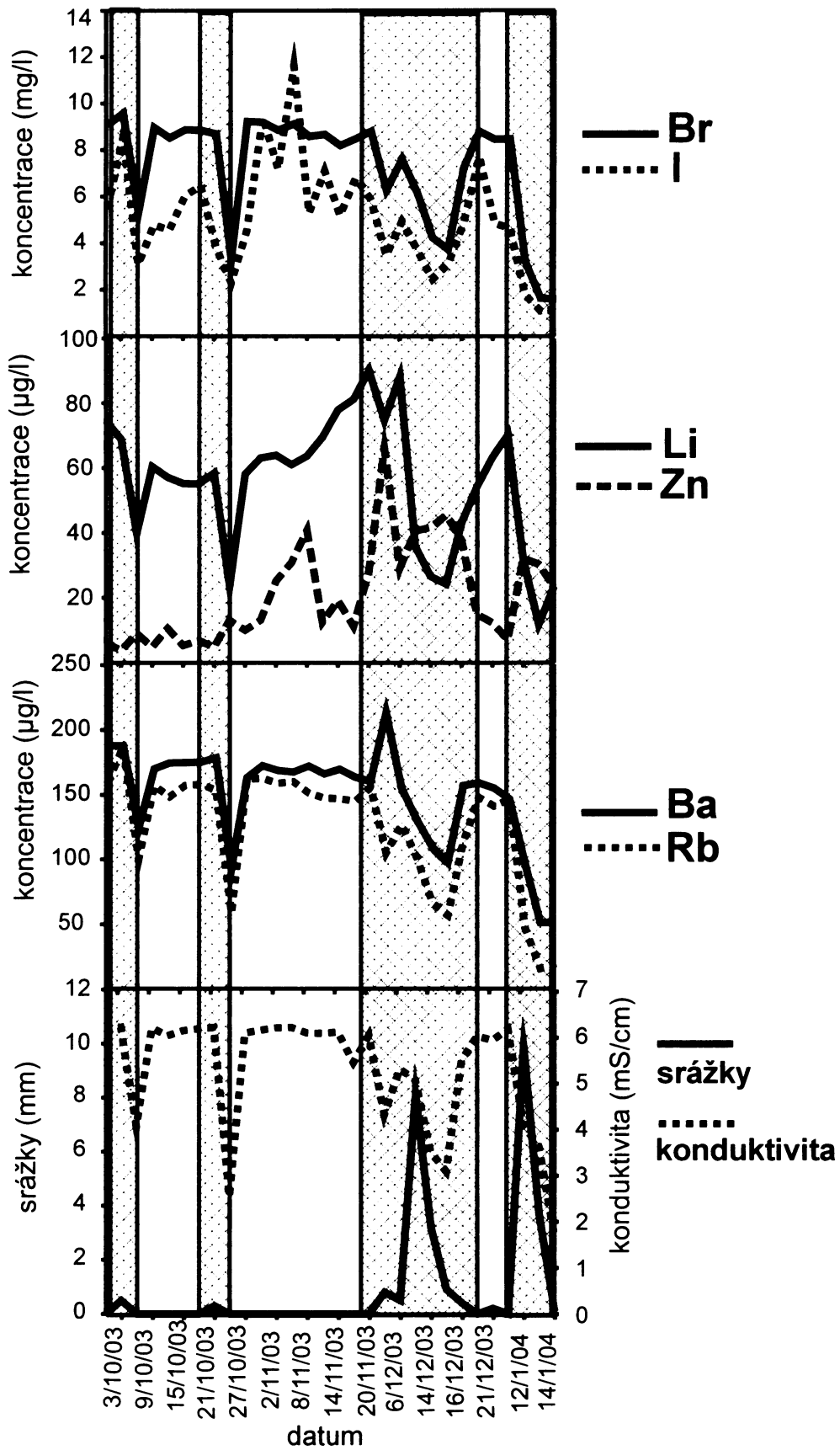
Také u stopových prvků byla zjištěna významná korelace v závislosti na srážkových úhrnech. Obrázky 13-15 ukazují závislost koncentrací vybraných stopových prvků (As, Ba, Br, Co, Cs, Cu, I, Li, Pb, Rb, Sb, Se, Ti, U, V a Zn) na srážkovém úhrnu. Z porovnání na Obr. 11 až 15 je patrné, že při nejdéle trvajících srážkových událostech (v období od 29.11.03 do 16.12.03) jsou hodnoty Eh i konduktivity nejnižší. Koncentrace prvků dobře kopírují srážkové události, kdy nejnižších koncentrací dosahují po přivalových deštích dne 12.1.04. Výjimku tvoří Zn, jehož koncentrace na úhrnu srážek viditelně nezávisí. Koncentrace Cu se na rozdíl od ostatních prvků, např. Co, Cs, U, s přibývajícím srážkami zvyšuje (Obr. 15). S nárůstem konduktivity velmi dobře korelují koncentrace As, Se, Li, Br a I, a naopak hodnoty koncentrací Sb a Zn se při poklesu konduktivity zvyšují (Obr. 13, 14). V období bez srážkových událostí jsou koncentrace většiny prvků stabilní, výjimku tvoří trendy DOC, I, Zn, Li, V a Pb se značným rozptylem. Koncentrace Pb jsou i při minimálních srážkách zanedbatelné (pod detekčním limitem), zatímco v suchém období jeho koncentrace výrazně stoupá.



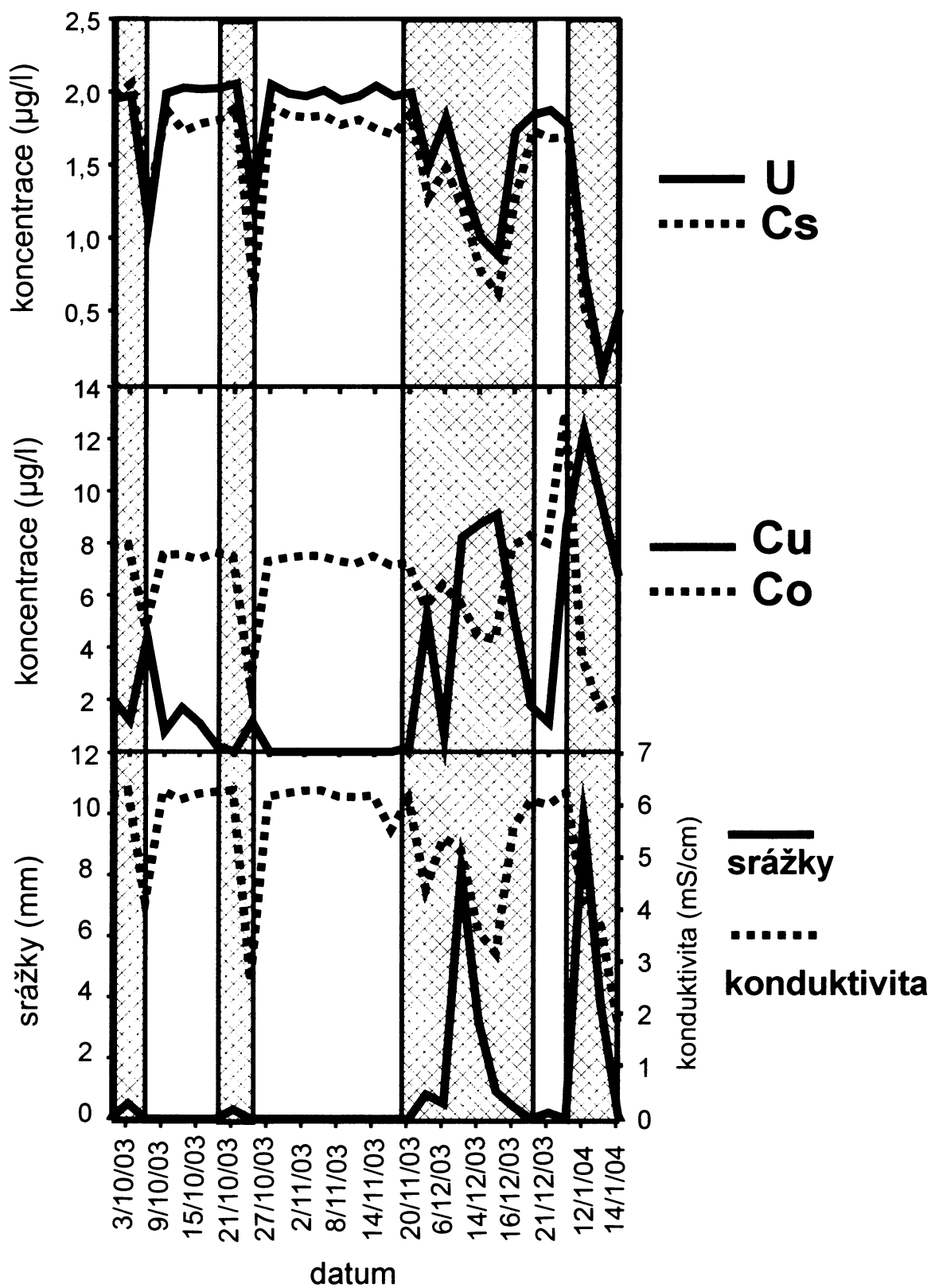
Obr. 12 Porovnání vybraných makrokomponent se srážkami.



Obr. 13 Vývoj koncentrací vybraných stopových prvků (As, Se, V, Ti, Sb, Pb) v závislosti na úhrnu srážek a na vodivosti.



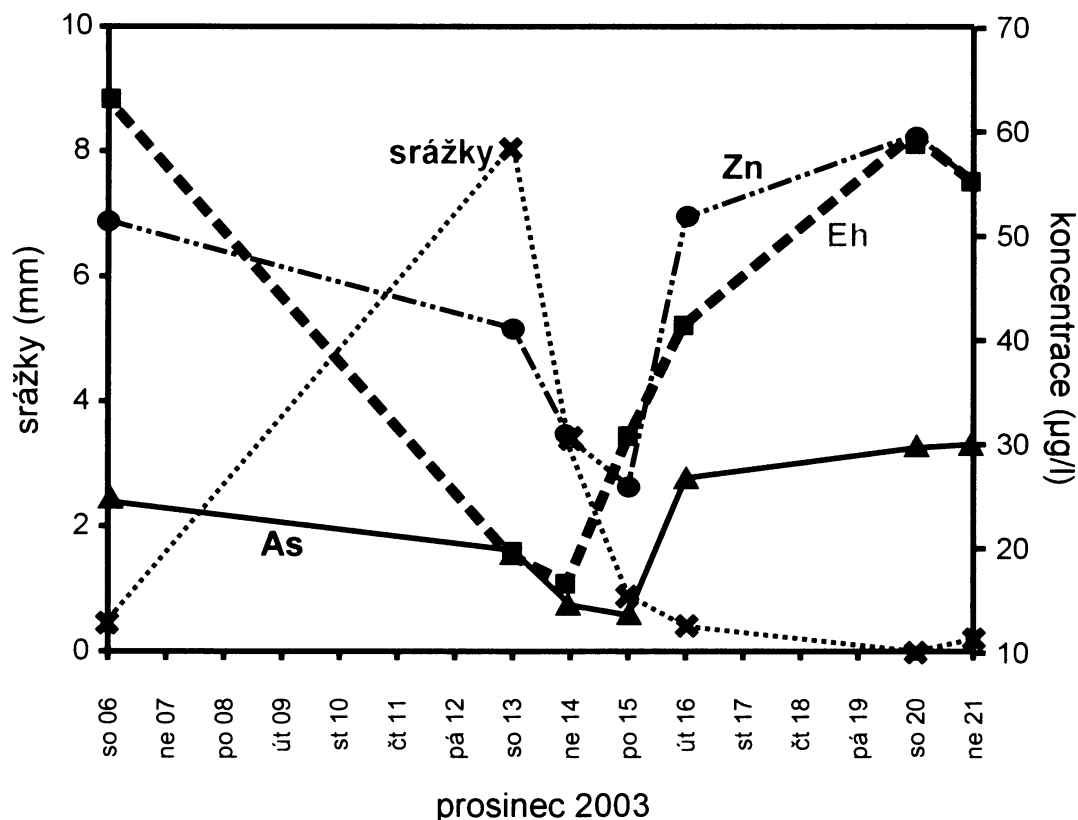
Obr. 14 Vývoj koncentrací vybraných stopových prvků (Br, I, Li, Zn, Ba, Rb) v závislosti na úhrnu srážek a na vodivosti.



Obř. 15 Vývoj koncentrací vybraných stopových prvků (Cu, Co, Cs, U) v závislosti na úhrnu srážek a na vodivosti.

Časový vývoj vybraných parametrů a prvků ve skládkové vodě z období intenzivní srážkové činnosti mezi 6.-15. prosincem 2003 je znázorněn na Obr. 16. S přibývajícimi srážkami se pozvolna snižuje koncentrace Zn i As, v okamžiku maxima srážek se jejich koncentrace rapidně sniží a poté, s denním odstupem, hodnota koncentrací stoupá na vyšší hodnotu, než byla původně před srážkovou událostí. Tento trend lze také pozorovat i u dalších měřených stopových prvků, jako jsou např. Cu, Ni, Cs, Rb, Co a Cr. Zároveň se zvyšujícími se srážkami také výrazně klesá hodnota oxidačně-redukčního potenciálu (Eh), přičemž v okamžiku nulových srážek se i hodnota Eh rychle vrací na původní hodnotu. Tento vývojový trend je možné vysvětlit tím, že dopadající srážková voda vytlačuje z tělesa skládky vodu, která má redukční charakter. Ve výtoku lze vliv těchto vod snadno identifikovat například měřením vodivosti. V redukčním prostředí dochází k rozpouštění oxidů a hydroxidů Mn a Fe. Oxyhydroxidy Mn (HMnO) a Fe (HFO) jsou významnou pevnou fází, která je schopná ve dnovém sedimentu do své struktury vázat stopové prvky (Ettler et al., 2003b). Vlivem rozpouštění HFO jsou uvolňovány kovy, které jsou na jejich povrch adsorbovány (jako právě např. As a Zn). Ettler et al. (2004) uvádějí, vlivem rozpouštění HFO jsou vody v místě odběru sedimentů přesyceny vůči amorfním oxyhydroxidům, ferrihydritu ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) a goethitu (FeOOH).

Johnson et al. (1999) uvádí, že v prvních hodinách po začátku deště může dojít k vytlačování výluhu zachyceného v retenčním tělese skládky nově dopadajícími srážkami a ke krátkodobému zvýšení koncentrací některých komponent ve výtoku ze skládkové drenáže. Srážková voda rychle protékající skládkou preferenčními cestami (kterými projde více jak 50 % z celkového objemu srážek) tento výluh ale v krátké době zředí a dochází naopak k poklesu koncentrací oproti normálu. Mimo preferenční cesty bývá ve skládkách přítomno těleso vody s dobou setrvání 2-3 roky, ve kterém dochází k dlouhodobému loužení odpadů. Vody z těchto „kolektorů“ převažují ve výtoku v obdobích bez srážkových událostí a obvykle se vyznačují vyššími obsahy vyluhovatelných komponent odpadu a vyššími hodnotami vodivosti (Johnson et al., 1999).



Obr. 16 Vývoj koncentrací na příkladě Zn a As ve vybraném období nejvýraznější srážkové události (v obrázku jsou vyznačeny vzorkovací body).

7.3 Statistická závislost chemických parametrů vod

Ke statistickému zpracování dat bylo použito programu STATISTICA for Windows, 4,5 (StatSoft, Inc. 1993). V příloze II je matice korelačních koeficientů pro veškeré chemické a fyzikálně-chemické parametry sledovaných vod. Korelace na hladině pravděpodobnosti lepší než $p < 0,05$ jsou v tabulce (příloha II) zvýrazněny červeně (kladné korelace) nebo modře (záporné korelace). Korelační matice ukazuje primární závislost chování jednotlivých prvků v měnícím se prostředí povrchové vody ovlivněné skládkovým výluhem. Kladné korelační koeficienty vypovídají o skupinách prvků, u nichž změny v hodnotách koncentrací spolu korelují, tj. zvýší-li se množství jednoho prvku, zvýší se i množství druhého, záporné korelační koeficienty poukazují na negativní závislost, tj. zvýší-li se množství jednoho prvku, sníží se množství druhého.

Vysoké korelační koeficienty mezi prvky ukazují na obdobné chemické vlastnosti. Problematictější je interpretace korelací koncentrací prvků se změnami fyzikálními. Obecně mohou totiž korelační koeficienty ovlivnit další faktory, jako jsou chyby vzorkování, analytické chyby či časové změny v prostředí ve skládce. O těchto změnách lze však pouze spekulovat. Nicméně všeobecně negativní korelace parametrů množství srážek ke koncentracím jednotlivých prvků poukazují na významný vliv zředování.

Vysoký korelační koeficient mezi mědí a srážkami (podobně jako s celou řadou dalších proměnných) je pravděpodobně artefakt vzhledem k tomu, že většina vzorků vykazuje koncentrace Cu pod detekčním limitem, a do výpočtu byly tyto hodnoty zadány jako rovné detekčnímu limitu. Z toho vyplývá, že by bylo pro koncentrace nižší než detekční limit vhodné zadávat do výpočtu hodnoty nulové. Totéž může platit pro korelaci Cd a teploty vody a vzduchu. V ostatních případech lze vypovídající hodnotu korelačních koeficientů hodnotit jako vysokou, jako například pro obdobné chování Rb - Cs (korelační koeficient = 0,998), Cs - Br (korelační koeficient = 0,99). Zajímavé jsou také nízké korelace u hodnot pH a Eh.

Nejvýznamnější pozitivní korelace (korelační koeficient = 0,95 - 1) byly zjištěny u těchto skupin prvků:

Rb - Cs, Br
Cr - Ni, Cd
Co - Ti
Cr - Ni, Cd
Ti - Se
Se - As
Sr - As, Se
U - As
Br - As, Se, U
Rb - As, Se, U, Br
Cs - As, Se, U
Fe - Br, Rb, Cs
Si - As, Se, U, Br, Rb, Cs, Fe
 cHCO_3^- - As, Se, U, Br, Rb, Cs, Fe, Si
 κ - Br

Nejvýznamnější negativní korelace (korelační koeficient $< -0,45$) byly zjištěny pro tyto skupiny prvků:

Zn - V, Rb, Cs, Fe, cHCO_3^-
Sb - Co, Si
Cu - Li, Ti, As, Se, Sr, Ba, U, Br, Rb, I, Cs, Fe, Si, Mg, Ca, K, cHCO_3^- , DOC, IC, κ
srážky - Li, As, Se, U, Br, Rb, Cs, Fe, Si, K, cHCO_3^-

T vody - Cu, Cd
T vzduchu - Cd

Další statistické testy (např. faktorové analýzy) by mohly být použity pro podrobnější zpracování a vyhodnocení dat.

7.4 Termodynamické speciální modelování

Pomocí speciálního programu MINTEQA2 (Allison et al., 1990) byly provedeny výpočty za účelem zjištění speciace hlavních anorganických komponent a stupně přesycení roztoku vůči různým fázím. Tento nástroj je vhodný pro následné určení mobility kovů a jiných anorganických komponent ve vodách s různými fyzikálně-chemickými charakteristikami. Cílem těchto výpočtů bylo zjistit změnu speciace kovů ve vodách redukčních, které vytékají ze skládkového tělesa po srážkové události a porovnat ji s vodami ze suchých období s vyšší konduktivitou.

7.4.1 Speciace hlavních anorganických komponent

Olovo se ve vzorcích skládkového výluhu vyskytuje nejčastěji ve formě $\text{PbCO}_3(\text{aq})$. V oxidačních i redukčních vodách převládá u Pb vazba na uhličitany a tvorba uhličitanových komplexů. Volná iontová forma nebyla identifikována. V redukčních vodách $\text{PbCO}_3(\text{aq})$ tvoří až 80 % celkové speciace, méně zastoupenými formami jsou $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (do 20 %) a Pb-DOM komplexy. U vod oxidických je výrazně vyšší množství $\text{Pb}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ (až 40 %) (Obr. 17).

Zinek se ve skládkovém výluhu vyskytuje podobně jako Pb převážně ve formě uhličitanových komplexů ($\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ a $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$). Dále je Zn vázán do hydrogenuhličitanových komplexů a částečně je také vázán na rozpuštěnou organickou hmotu. Vyšší zastoupení $\text{Zn}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ bylo zjištěno ve vodách oxidických (60 – 80 %) než ve vodách redukčních (50 – 60 %). $\text{ZnCO}_3(\text{aq})$ naopak převažuje ve vodách redukčních, kde se také vyskytuje volná iontová skupina Zn^{2+} (až 10 %), která v oxidických vodách téměř chybí (to je zřejmě způsobeno řádově vyšší $\text{KNK}_{4,5}$).

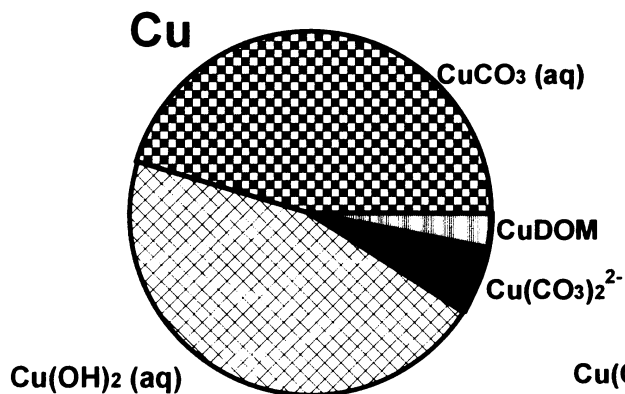
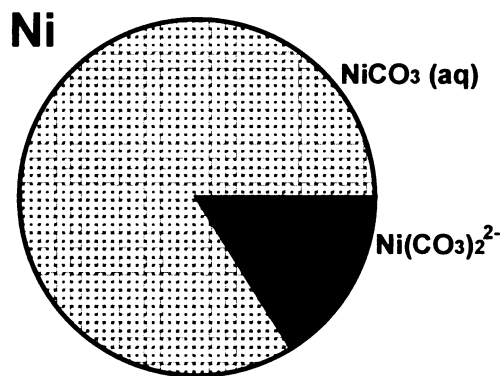
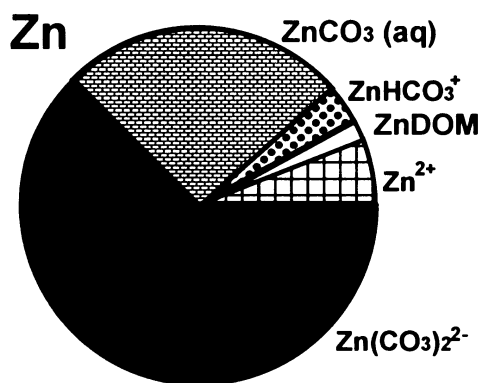
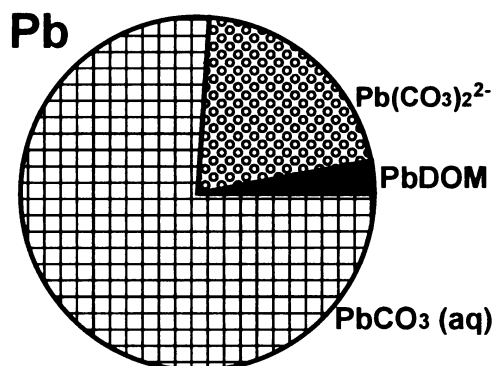
Nikl je ve vzorcích vod opět zastoupen zejména ve formě uhličitanových komplexů ($\text{NiCO}_3(\text{aq})$ a $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$). Volná iontová forma Ni^{2+} nebyla zjištěna. Koncentrace NiCO_3 je v redukčních vodách nepatrně vyšší než ve vodách oxidických, zatímco koncentrace $\text{Ni}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ je výrazně vyšší u vod oxidických (20 – 33 %).

V případě Cu tentokrát nejsou jedinou formou výskytu uhličitanové komplexy, ale významných koncentrací dosahují hydroxokomplexy ($\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$). Zbytek Cu je vázán na rozpuštěnou organickou hmotu a hydrogenuhličitanové komplexy. Ve vodách redukčních je až 60 % Cu tvořeno hydroxokomplexy, uhličitanové komplexy CuCO_3 vykazují v těchto vodách zastoupení okolo 45 %. Komplexy $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$ a Cu-DOM se v redukčních vodách vyskytují pouze v zastoupeních okolo 5 %. Naproti tomu vody oxidické obsahují obrácený poměr uhličitanových komplexů a hydroxokomplexů oproti vodám redukčním. Uhličitanové nenabitě komplexy $\text{CuCO}_3(\text{aq})$ tvoří cca 60 % celkové speciace, hydroxokomplexy jsou zde zastoupeny asi ze 45 %.

V příloze III jsou v tabulce uvedeny vybrané anorganické komponenty (As, Cd, Cu, Ni, Pb a Zn) ve vzorcích odebraných vod reprezentující výše uvedená data odběrů, pro které byla pomocí speciálního programu MINTEQA2 vypočítána speciace.

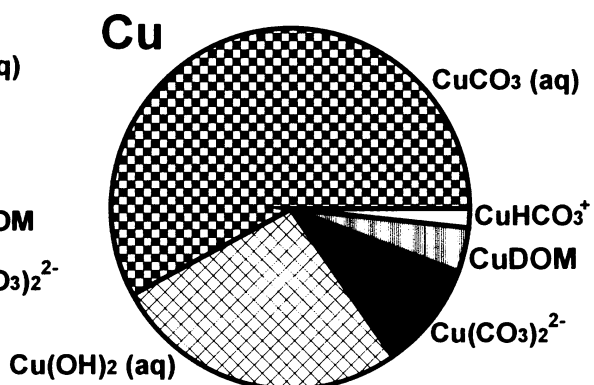
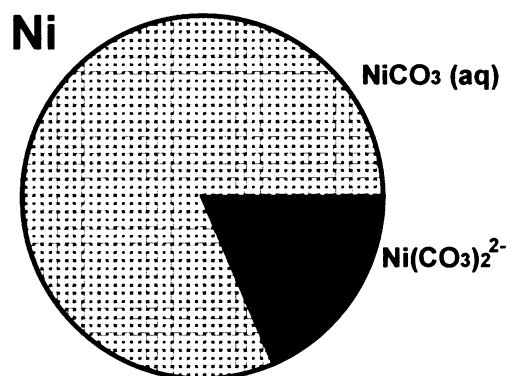
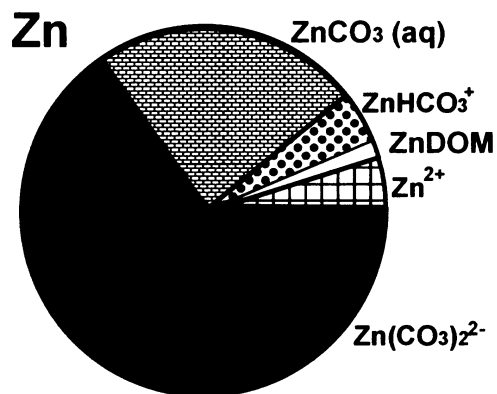
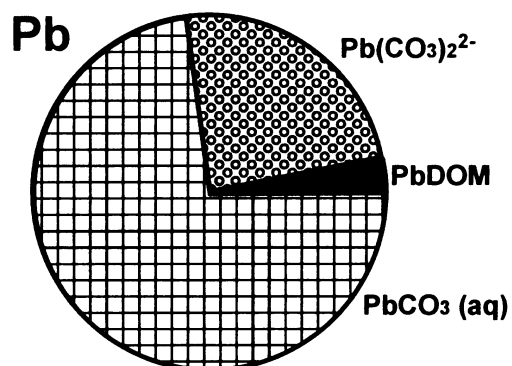
vody redukční

odběr 13.12.03, Eh = 88 mV



vody oxidické

odběr 9.10.03, Eh = 162 mV



Obr. 17 Příklady speciace vybraných kovů v redukčních a oxidických skládkových vodách.

7.4.2 Saturační indexy hlavních fází

Na základě znalosti chemismu vzorku vody a jeho fyzikálně-chemických parametrů byly pomocí speciálního programu MINTEQA2 vypočítány saturační indexy pro jednotlivé minerály, a byl tak zjištěn stav přesycení roztoků vůči jednotlivým fázím.

Speciální modelování identifikovalo celou řadu fází, které mají tendenci se srážet z roztoků. Z předešlých prací (Manning, 2000, 2001; Ettler et al., 2003a,b; Matura, 2003) je známo, že v povrchových vodách pod skládkou dochází k masivní precipitaci kalcitu (CaCO_3) a oxyhydroxidů Fe(III) (ferrihydritu a goethitu). Tomu odpovídají spočítané vysoké hodnoty saturačních indexů těchto fází uvedené v Tabulce 7, ve které jsou uvedeny hodnoty saturačních indexů dalších vybraných fází ze vzorků odebraných v obdobích bohatých na srážkové události a vzorků ze suchých období. Kladné saturační indexy byly zjištěny ve vodách redukčních i oxidických pro cristobalit, rodochrozit, baryt, magnezit a křemen. Záporné saturační indexy byly zjištěny pro boehmit, gibbsit a převážně i pro stroncianit. Ve vodách oxidických bylo zjištěno výrazné přesycení vůči uhličitánovým minerálům (kalcitu, dolomitu, magnezitu, rodochrozitu a sideritu) a oxyhydroxidům Fe (goethitu a ferrihydritu). Naopak ve vodách redukčních saturační indexy těchto fází klesají. Z uhličitánových fází mají výrazně záporný saturační index a nejsou nijak významně ovlivňovány srážkovými událostmi cerusit, smithsonit a witherit. Ke přímé krystalizaci cerusitu by pravděpodobně bylo třeba vyšších koncentrací Pb v roztoku (Ettler et al., 2003b).

Tab. 7 Příklady saturačních indexů vybraných fází ve vodách redukčních a oxidických vypočítaných pomocí MINTEQA2.

fáze	chemický vzorec	saturační index	
		vody redukční	vody oxidické
		(odběr 13.12.03, Eh = 88 mV)	(odběr 9.10.03, Eh = 162 mV)
baryt	BaSO_4	0,385	0,315
boehmit	AlOOH	-0,345	-0,278
cerusit	PbCO_3	-4,193	-4,25
chalcedon	SiO_2	0,114	0,225
diaspor	$\alpha\text{-AlOOH}$	1,487	1,525
dolomit	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$	2,351	2,769
ferrihydrit	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1,809	2,746
goethit	FeOOH	5,678	6,731
gibbsit	$\text{Al}(\text{OH})_3$	-0,345	-0,321
kalcit	CaCO_3	1,335	1,519
křemen	SiO_2	0,655	0,753
magnezit	MgCO_3	0,531	0,757
siderit	FeCO_3	0,241	0,35
smithsonit	ZnCO_3	-2,238	-3,172
stroncianit	SrCO_3	-0,381	-0,16
rodochrozit	MnCO_3	0,273	0,509
witherit	BaCO_3	-2,13	-1,963

8. DISKUSE

Chemismus skládkových vod vytékajících přímo ze skládkového tělesa nemonitorované skládky je závislý na srážkovém úhmu. Rychlý pohyb vody skládkou se projevuje výrazným zředěním výluhu, což lze snadno identifikovat například měřením vodivosti. Pokud nebyly při zakládání skládky vybudovány potřebné bariéry, výluh se dostává do povrchových vod a také částečně do hominového prostředí. Rozsah kontaminace je limitován ředěním výluhu s narůstající vzdáleností od zdroje znečištění. Výluh z TKO většinou obsahuje vysoké koncentrace organických látek a NH_4^+ a v těsné blízkosti skládky se proto vytváří silně redukční prostředí (Johnson et al., 1996). Redoxní poměry pod zdrojem znečištění jsou jedním z určujících parametrů pro chování kontaminantu. V závislosti na změnách v oxidačně-redukčních vlastnostech dochází k celé řadě procesů mobilizace či imobilizace kontaminantů, mezi které patří precipitace, rozpouštění, kompletace, iontová výměna, sorpce apod. (Langmuir, 1997). Tvorba komplexů obecně vede ke vzrůstu mobility hlavních makrokomponent i těžkých kovů.

8.1 Fyzikálně-chemické poměry a anorganická kontaminace ve studovaných vodách

Na sledované lokalitě, nemonitorované skládce TKO v Praze v Dolních Chabrech, byly ve vzorkovacím období zaznamenány čtyři nejvýznamnější srážkové události. Nejvýraznější úhm srážek nastal koncem prosince 2003 a počátkem ledna 2004.

Bylo zjištěno, že sledované vody vykazují převážně oxidační, nebo jen slabě redukční podmínky, které jsou charakteristické pro okolí starších skládek (jako je i skládka TKO Dolní Chabry), které jsou již ve fázi metanogeneze (Christensen et al., 2000). Sledované vody dále vykazují velmi vysoké hodnoty konduktivity (až 6,17 mS/cm), která odráží koncentraci a pohyblivost volných iontů v roztoku a tedy i míru znečištění. Po srážkových událostech hodnoty vodivosti výrazně poklesly, a to až na 1,69 mS/cm. Teplota vzorkovací vody byla v průměru o 6-7 °C vyšší než teplota vzduchu, což ukazuje na intenzivní průběh biodegradčních procesů v tělese skládky (Matura, 2003).

Odebrané vzorky vod jsou neutrální až mírně zásadité. pH se mění pouze minimálně, a to v souvislosti se změnami oxidačně-redukčních podmínek. Při poklesu Eh dochází k mírnému nárůstu pH.

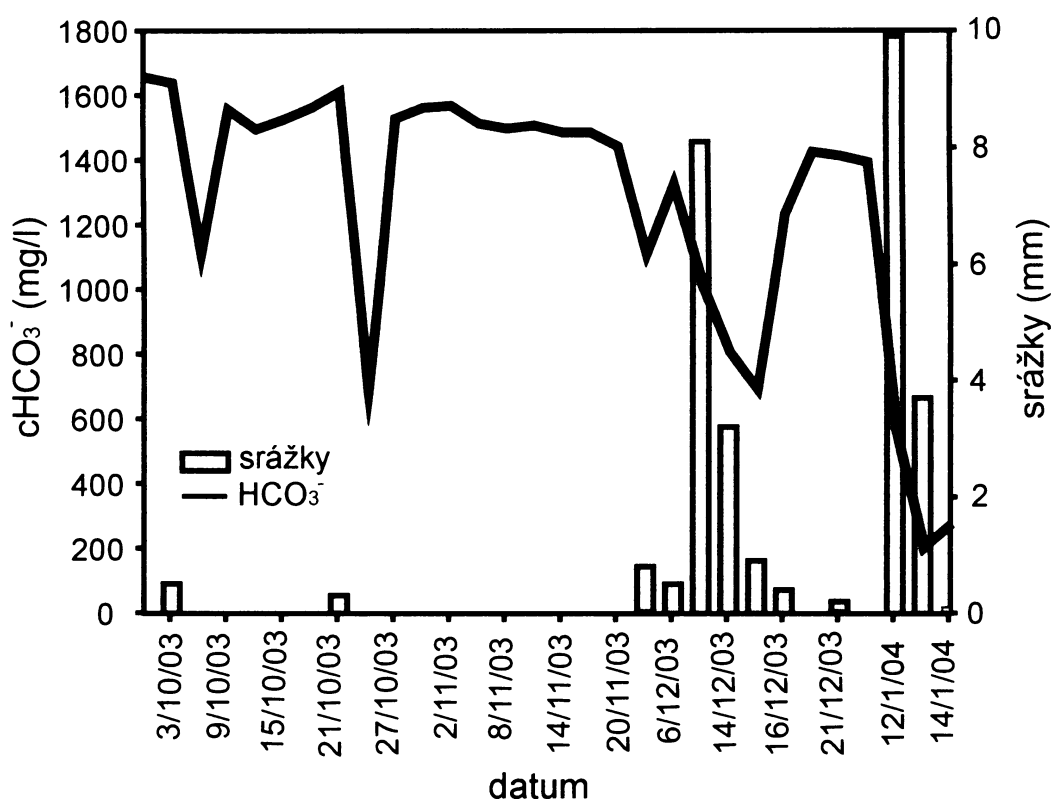
Ve sledovaných vodách byly naměřeny vysoké koncentrace DOC a hlavních anorganických makrokomponent, jako jsou např. Cl, Mn, Na, K. Ve vzorcích vod byly také zjištěny v relativně nízkých koncentracích některé stopové prvky, mezi nimi i těžké kovy (Zn, Cu, Pb). Dále byly stanoveny také vysoké koncentrace dalších halogenidů (Br, I), které zřejmě souvisí s dříve detekovanými organickými polutanty (AOX) (Matura, 2003). Stejný původ jako tyto halogenidy mohou mít také Sr a Ba, které se ve sledovaných vodách vyskytují v koncentracích 0,X-X mg/l (Christensen et al., 2000). Studované vzorky mají také vysoké koncentrace hydrogenuhličitanů, typické pro skládkové výluhy.

8.2 Vliv atmosférických podmínek na kontaminaci vod pod skládkou

Nejvýraznější srážkové události, které proběhly v období od konce prosince 2003 do poloviny ledna 2004, se významně projevily ve vývoji fyzikálně-chemických parametrů i na koncentraci anorganických makrokomponent, těžkých kovů a stopových prvků.

Měřené fyzikálně-chemické parametry (Eh a konduktivita) výrazně reagovaly na přísun srážkové vody. Během nejintenzivnějších srážek docházelo k výraznému poklesu těchto parametrů. Bylo zjištěno, že dlouhotrvající srážky způsobují také výrazné snížení $\text{KNK}_{4,5}$, která tímto téměř přesně koreluje se specifickou vodivostí (Johnson et al., 1999). V suchém období jsou hodnoty $\text{KNK}_{4,5}$

nejvyšší a relativně konstantní, a tedy i koncentrace hydrogenuhličitanů dosahují nejvyšších hodnot v období bez srážek (Obr. 18).



Obr. 18 Vývoj koncentrace hydrogenuhličitanů v závislosti na srážkách.

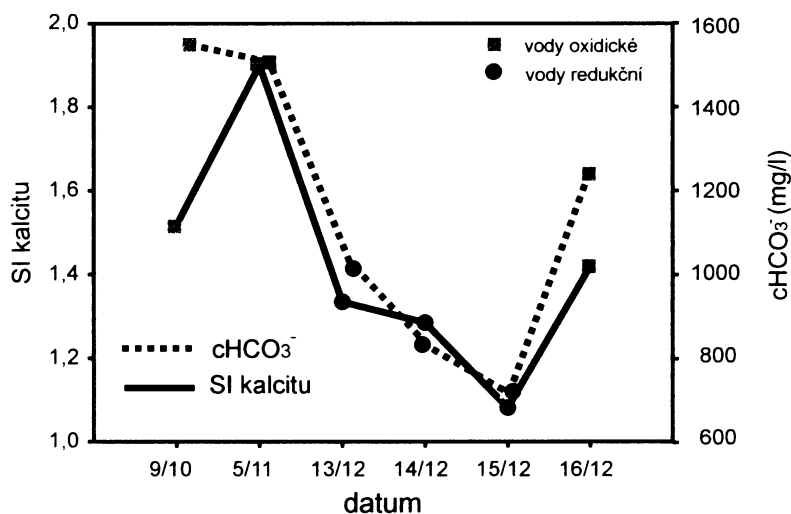
Ve starých skládkách ve stadiu metanogeneze může výluh stále obsahovat vysoké koncentrace rozpuštěného organického uhlíku (DOC), ve sledovaných vodách jeho koncentrace dosáhla až 90 mg/l. Koncentrace DOC byla v suchých obdobích naměřena vyšší než při srážkových událostech. V suchých obdobích jsou koncentrace DOC v rozmezí 65-85 mg/l, zatímco po srážkové události výrazně klesají na hodnoty kolem 30-40 mg/l. V případě oblevy se pak vliv skládkové kontaminace výrazně snižuje a koncentrace DOC ve vodách klesají až na 10 mg/l. Přítomnost DOC může podstatně ovlivňovat speciaci a pohyb těžkých kovů ve vodách. Se vzrůstajícím pH se zvyšuje schopnost DOC tvořit komplexy s těžkými kovy jako je Cd, Ni, Zn (Christensen a Christensen, 2000). Ve vybraných vzorcích vod byly organické komplexy tvořeny v nejvyšším zastoupení ve vodách redukčních, kdy pH dosahovalo hodnot až 8,09 (příloha II).

Protože jsou sledované vody ovlivněny přímým zatrubněným výtokem ze skládky, obsahují vysoké koncentrace některých hlavních anorganických komponent. Vykazují také extrémně vysoké koncentrace Cl⁻ a dalších halogenidů (Br, I). Christensen et al. (2001) považují za významné kontaminanty i ty makrokomponenty, jejichž koncentrace ve skládkových výluzích vysoce převyšují hodnoty běžné pro povrchové vody. Johnson et al. (1999) popisují pro vody odebírané z drenážních systémů skládek vyšší parametry než řada autorů pro kontaminované povrchové vody v okolí skládek (Ekpo et al., 2000). Bylo zjištěno, že koncentrace anorganických kontaminantů se mění v čase v přímé závislosti na srážkovém úhnu. Na přísun srážkové vody výrazně reagovaly hlavní kationty (K, Ca a Mg), jejichž obsahy nejdříve výrazně stouply a poté, při déle trvajících srážkách, začaly opět rapidně klesat.

Koncentrace stopových prvků je srážkovými událostmi také významně ovlivňována, nejnižších koncentrací dosahují po přivalových deštích. V suchém období jsou koncentrace většiny stopových prvků stabilní. Johnson et al. (1999) uvádějí, že některé těžké kovy mohou být v dešťové vodě ve vyšších koncentracích než ve skládkovém výluhu a jejich celkový obsah se ve výtoku ze skládky po srážkových událostech jeví vyšší než v suchých obdobích. Zvýšení koncentrací většiny komponent po srážkových událostech připisují nárazovému vytlačování koncentrovaného výluhu z retenčního tělesa skládky, který se může ve výtoku objevit dříve než dojde k jeho zředění vodou z preferovaných toků.

Vliv srážek lze také dobře interpretovat na speciaci vybraných kovů (Pb, Zn, Ni, Cu). Výpočty pomocí speciálního programu MINTEQA2 prokázaly, že tyto kovy tvoří zejména uhličitánové komplexy, jako jsou MeHCO_3^- , $\text{MeCO}_3(\text{aq})$ a $\text{Me}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Podobné výsledky ve své práci popisují i Jensen et al. (1999). Během a po srážkových událostech v důsledku snížení $\text{KNK}_{4,5}$ část kovů přechází z uhličitánů do iontové formy a dochází také k úbytku komplexů $\text{Me}(\text{CO}_3)_2^{2-}$. Volná iontová forma byla zaznamenána pouze u Zn (až 10 %), a to zejména ve vodách redukčních, tedy po přivalových deštích. Komplexy s rozpuštěnou organickou hmotou (DOM) tyto těžké kovy tvoří jen v malé míře, například Cu-DOM se vyskytuje pouze v zastoupeních okolo 5 %. Nikl organické komplexy netvoří vůbec. V případě Cu jsou další významnou formou výskytu také hydroxokomplexy $\text{Cu}(\text{OH})_2(\text{aq})$, které ve vodách redukčních dosahují až 60 %. Další prvky, jako například Sr, Rb, Cl, Br, I, Li, Na, K, Mn a Mg se vyskytují pouze jako volné ionty, nebo v případě Fe a Al jako hydroxokomplexy.

Pomocí speciálního programu MINTEQA2 byla identifikována celá řada fází, které mají tendenci se srážet z roztoků. Vysoké hodnoty saturačních indexů byly zjištěny zejména pro uhličitany a oxyhydroxidy Fe (III). Gade et al. (2001) považují za nejdůležitější fáze stabilizující těžké kovy právě oxyhydroxidy Fe a uhličitany. Hodnoty saturačních indexů, stejně jako speciace prvků, se v závislosti na atmosférických podmínkách také výrazně mění. V suchém období se výrazně zvyšují hodnoty saturačních indexů pro ferrihydrit, kalcit, dolomit nebo rhodochrozit. Během srážek pravděpodobně roste mobilita většiny prvků, jejich koncentrace v roztoku je ale vlivem ředění velmi nízká. Popsaným mechanismem tak může docházet během vydatných dešťů k redistribuci kovů směrem po proudu toku. Po intenzivních srážkách byly pozorovány poklesy saturačních indexů většiny fází. Manning (2000) uvádí, že ke zvýšené krystalizaci kalcitu dochází ve skládkovém výluhu ze skládek ve fázi metanogeneze, kdy pH dosahuje hodnot okolo 7. Obrázek 19 porovnává vývoj koncentrace hydrogenuhličitánů a saturační index kalcitu ve vodách oxidických a redukčních. Z obrázku je patrné, že koncentrace hydrogenuhličitánů ve výluhu přímo ovlivňuje krystalizaci kalcitu, ke které dochází zejména ve vodách oxidických (tedy při vyšších hodnotách $\text{KNK}_{4,5}$).



Obr. 19 Porovnání koncentrace hydrogenuhličitánů se saturačním indexem kalcitu ve vodách oxidických a redukčních.

9. ZÁVĚR

Dlouhodobé sledování koncentrací kovů a chemických a fyzikálně-chemických parametrů v závislosti na srážkovém úhrnu v povrchových vodách přímo kontaminovaných skládkovým výluhem je vhodným nástrojem pro studium distribuce a mobility kontaminace v blízkosti neřízené skládky v Praze-Dolních Chabrech.

Na základě provedených analýz bylo zjištěno, že sledovaná skládka, přestože se již nachází ve stádiu metanogeneze, je stále významným zdrojem kontaminace. Vypovídají o tom obsahy jednotlivých komponent naměřených ve sledovaných skládkových vodách. Tyto vody vykazují vysoké hodnoty specifické vodivosti, zvýšené koncentrace anorganických makrokomponent, stopových prvků i rozpuštěného organického uhlíku.

Koncentrace kontaminantů je ve velké míře ovlivňována atmosférickými podmínkami, přičemž nejvýraznější vliv mají přívalové deště. Po srážkových událostech výrazně klesá hodnota koncentrace většiny kontaminantů, zatímco v suchém období jsou obsahy většiny prvků stabilní.

Termodynamické speciální modelování pomocí programu MINTEQA2 prokázalo, že kovy přítomné ve studovaných vodách se vyskytují zejména ve formě uhličitanových a hydrogenuhličitanových komplexů, v menší míře jako volné ionty (Zn) nebo vázané na rozpuštěnou organickou hmotu (Pb, Cu, Zn). Po srážkových událostech v důsledku snížení kationtové neutralizační kapacity ($KNK_{4,5}$) dochází k úbytku uhličitanových komplexů. Speciální výpočet prokázal, že studované vody jsou silně přesyceny zejména vůči kalcitu a dalším členům uhličitanové řady a také vůči oxyhydroxidům Fe. Po intenzivních srážkových událostech pravděpodobně dochází ke zvýšení mobility řady kovů v povrchových vodách. Během vydatných dešťů tak může docházet k redistribuci kovů směrem po proudu toku.

Na výsledky této práce, která je první částí projektu (GAAV KJB 3111402) zaměřeného na vazbu těžkých kovů do struktury novotvořeného skládkového kalcitu, budou v následujících dvou letech navazovat srážecí experimenty a strukturální charakteristiky novotvořených fází (zejména kalcitu). Vzorky vod vhodné k těmto analýzám by měly být na základě výsledků této práce odebírány v obdobích bez srážkových událostí, tedy ve vodách oxidických, kdy byly naměřeny nejvyšší hodnoty konduktivity (až 6,17 mS/cm) a saturačních indexů.

10. LITERATURA

- Allison J.D., Brown D.S., Novo-Gradac K.J., 1991: MINTEQA2/PRODEFA2 – A geochemical assessment model for environmental systems – version 3.0 user's manual. *Environmental Research Laboratory, Office of research and Development, U.S. EPA, Athéna, Georgia*, 106 p.
- Altman V., Růžička M., 1996: Technologie a technika skládkového hospodářství. *MŽP Praha*, 82 str.
- Bocanegra E., Massone H., Martínez D., Civit E., Farenga M., 2001: Groundwater contamination: risk management and assessment for landfills in Mar del Plata, Argentina. *Environ. Geol.*, **40**, 732–741.
- Christensen J.B., Jensen D.L., Gron Ch., Filip Z., Christensen T.H., 1998: Characterization of the dissolved organic carbon in landfill leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.*, **32**, 125–135.
- Christensen J.B., Christensen T.H., 2000: The effect of pH on the complexation of Cd, Ni and Zn by dissolved organic carbon from leachate-polluted groundwater. *Wat. Res.*, **34**, 3743–3754.
- Christensen T.H., Bjerg P.L., Banwart S.A., Jakobsen R., Heron G. & Albrechtsen H.J., 2000: Characterization of redox conditions in groundwater contaminant plumes. *J. Contam. Hydrol.*, **45**, 165–241.
- Christensen T.H., Kjeldsen P., Bjerg P.L., Jensen D.L., Christensen J.B., Baun A., Albrechtsen H.J. & Heron G., 2001: Biogeochemistry of landfill leachate plumes – a review. *Appl. Geochem.*, **16**, 659–718.
- Cicha, I. (ed.), 1996: Geologická problematika skládkového hospodářství ve vztahu k ekologickým zátěžím a sanacím. *Sborník přednášek, Český geologický ústav*, 81 str.
- ČHMÚ, Praha: interní data z pozorovacích meteorologických stanic za rok 2003 a leden 2004, poskytnutá na vyžádání.
- Ekpo B.O., Ibok U.J., Umoh N.D., 2000: Geochemical evaluation of suitability of sites for hazardous waste disposal: a case study of recent and old waste-disposal sites in Calabar Municipality, SE Nigeria. *Environ. Geol.*, **39**, 1286–1294.
- El-Fadel M., Bou-Zeid E., Chagane W., Alayli B., 2002: Temporal variation of leachate quality from pre-sorted and baled municipal solid waste with high organic and moisture content. *Waste Manag.*, **22**, 269–282.
- Ettler V., Matura M., Mihaljevič M., 2003a: Procesy atenuace těžkých kovů ve výtoku z nemonitorované skládky. *Závěrečná zpráva grantu FRVŠ 2272/2002*, 44 str.
- Ettler V., Matura M., Mihaljevič M., Šebek O., Bezdička P., 2003b: Heavy metal scavenging mechanisms in leachate-polluted waters: a case study of old municipal landfill of Prague, Czech Republic. *9th International Waste Management & Landfill Symposium Sardinia 2003*.
- Ettler V., Matura M., Mihaljevič M., Bezdička P., 2004: Metal speciation and attenuation in stream waters and sediments contaminated by landfill leachate. *Submitted to Environ. Geol. (May 2004)*.
- Farquhar G.J., 1989: Leachate: production and characterization. *Civ. Engineering*, **16**, 317–325.
- Gade B., Pollmann H., Heindl A. & Westermann H., 2001: Long-term behaviour and mineralogical reactions in hazardous waste landfills: A comparison of observation and geochemical modelling. *Environ. Geol.*, **40**, 3, 248–256.

- Gounaris V., Anderson P.R., Holsen T.M., 1993: Characteristics and environmental significance of colloids in landfill leachate. *Environ. Sci. Technol.*, **27**, 1381-1387.
- Guyonnet D., 2000: Sites de Stockage de Déchets. Cours IGE, ESEM – Université d'Orléans.
- Heron G., Crouzet C., Bourg A.C.M., Christensen T.H., 1994: Speciation of Fe(II) and Fe(III) in Contaminated Aquifer Sediments Using Chemical Extraction Techniques. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 1698-1705.
- Heron G., Bjerg P.L., Gravesen P., Ludvigsen L., Christensen T.H., 1997: Geology and sediment geochemistry of a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *J. Contam. Hydrol.*, **29**, 301-317.
- Jensen D.L., Christensen T.H., 1999: Colloidal and dissolved metals in leachates from four Danish landfills. *Wat. Res.*, **33**, 2139-2147.
- Jensen D.L., Ledin A., Christensen T.H., 1999: Speciation of heavy metals in landfill-leachate polluted groundwater. *Wat. Res.*, **33**, 2642-2650.
- Johnson C.A., Kersten M., Ziegler F., Moor H.C., 1996: Leaching behaviour and solubility – controlling solid phases of heavy metals in municipal solid waste incinerator ash. *Waste Manage.*, **16**, 129-134.
- Johnson C.A., Richner G.A., Vitvar T., Schittli N., Eberhard M., 1998: Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part I: The hydrology of Landfill Lostorf, Switzerland. *J. Contam. Hydrol.*, **33**, 361-376.
- Johnson C.A., Kaeppli M., Brandenberger S., Ulrich A., Baumann W., 1999: Hydrological and geochemical factors affecting leachate composition in municipal solid waste incinerator bottom ash. Part II: The geochemistry of leachate from Landfill Lostorf, Switzerland. *J. Contam. Hydrol.*, **40**, 239-259.
- Jurnik A. (1994): Ekologické skládky domovního a průmyslového odpadu – výstavba, provoz, bezpečnost. *ALDA*, 180 str.
- Kotoulová Z., Černík B., 2001: Komunální odpad. *Odpadové fórum*, **6**, 8-10.
- Langmuir D., 1997: Aqueous environmental geochemistry. *Prentice-Hall, New Persey, USA*, 600 str.
- Ludwig Ch., Johnson C.A., Kappeli M., Ulrich A., Riediker S., 2000: Hydrological and geochemical factors controlling the leaching of cemented MSWI air pollution control residues: A lysimeter field study. *J. Contam. Hydrol.*, **42**, 253-272.
- Manning D.A.C., 2000: Carbonates and oxalates in sediments and landfill: monitor of death and decay in natural and artificial systems. *J. Geol. Soc.*, **157**, 229-138.
- Manning D.A.C., 2001: Calcite precipitation in landfills: an essential product of waste stabilization. *Minerál. Mag.*, **65**, 603-610.
- Matura M., 2003: Procesy záchytu kovů ve výluzích ze skládky TKO. Diplomová práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 50 str., 8 příl.
- Mostbauer P., 2003: Criteria selection for landfills: do we need a limitation on inorganic total content? *Waste Manage.*, **23**, 547-554.
- NIST 1998: Standard reference material SRM[®] 1640 – Trace elements in natural water. *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA*, 4 p.
- Norma ČSN 83 8030: Skládkování odpadů – Obecné podmínky pro navrhování a výstavbu povrchových skládek, ČNI 2002.

- Parkhurst D.L., Appelo C.A.J., 1999: User's guide to PHREEQC (version 2) - a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. *U.S. Geological Survey report 99-4259, Denver, Colorado.*
- Pašek J., Škopek J., 1993 K některým otázkám geologickoprůzkumných prací pro skládky odpadu. *Odpad*, **7-8**, 21-22.
- Paxéus N., 2000: Organic compounds in municipal landfill leachates. *Water Sci. Technol.*, **42**, 7-8, 323-333.
- Podrobná inženýrskogeologická mapa hydrogeologických poměrů 1:5000, list 5-8 Kralupy nad Vltavou. Hlavní redaktor K. Pacák. *Geodézie n.p., České Budějovice*, 1975.
- Polák B., 1995: Moderní zajištěné skládky v ČR. *EKO*, **1**, 8-9.
- Pitter P., 1999: Hydrochemie. *Vydavatelství VŠCHT Praha*, 568 str.
- Rosqvist H., Destouni G., 2000: Solute transport through preferential pathways in municipal solid waste. *J. Contam. Hydrol.*, **46**, 39-60.
- Statistická ročenka životního prostředí ČR, 2003. *ČSÚ MŽP ČR*.
- Šráček O., Datel J., Mls J., 2002: Kontaminační hydrogeologie, *Univerzita Karlova v Praze, Karolinum*, 237 str.
- Štěchová M., 2002: Skládkování a rekultivace skládek s příkladem řízené skládky komunálního odpadu Chotětín. Bakalářská práce, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů PřF UK, Praha, 35 str., 7 příl.
- Tipping, E., 1994: WHAM - a chemical equilibrium model and computer code for waters, sediments and soils incorporating a discrete site/electrostatic model of ion - binding by humic substances. *Comput. Geosci.* **20**, 973-1023.
- Vadillo I., Carrasco F., Andreo B., García de Torres a., Bosch C., 1999: Chemical composition of landfill leachate in a karst area with a Mediterranean climate (Marbella, southern Spain). *Environ. Geol.*, **37**, 326-332.
- Varian Pty. Ltd. (1989): FAAS – Analytical Methods, Mulgrave Victoria, Australia, Publication No. 85-100009-00, 146 pp.
- Vyhláška MŽP ČR č. 383/2001 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, *MŽP Praha*
- Zákon č. 185/2001 Sb., ze dne 15.5.2001, o odpadech a o změně některých zákonů, *Parlament ČR*.
- [www stránky:](http://www.cepis.ops-oms.org/muwww/fulltext/repind49/lesson4/lesson4.html)
<http://www.cepis.ops-oms.org/muwww/fulltext/repind49/lesson4/lesson4.html>, 14.11.2003, CEPIS (2001): Leachate control and treatment.

PŘÍLOHY

Fyzikálně-chemické parametry a koncentrace měřených komponent sledovaných skládkových vod

VZOREK	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
datum	30.9.03	3.10.03	6.10.03	9.10.03	12.10.03	15.10.03	18.10.03	21.10.03	24.10.03	27.10.03
srážky (mm)	0	0,5	0	0	0	0	0	0,3	0	0
T vzduchu (°C)	9,6	14,1	9,4	8,6	8,3	6,7	3,7	3,7	-2,4	1,9
fyz.-chem. parametry										
pH	7,86	7,83	7,9	7,91	7,88	7,89	7,97	7,92	7,97	7,98
Eh (mV)	150	145	150	162	130	128	110	119	197	200
T vody (°C)	13,8	14	14	14	13,5	13	10,5	12,5	9	11,5
konduktivita (mS/cm)	6,08	6,17	4,03	6,16	5,99	6,1	6,14	6,17	2,51	6,05
kationty (mg/l)										
K	200,7	194,97	160,14	224,62	203,77	211,64	207,26	181,085	81,145	195,76
Na	508,9	492,48	291,32	402,58	411,48	594,84	608,56	505,16	143,08	458,62
Ca	248,03	252,83	170,73	240,275	250,575	246,075	236,075	410,125	150,725	229,325
Mg	147,5	92,255	54,285	87,935	88,56	99,355	242,28	135,91	36,555	92,57
Fe	0,44	0,447	0,252	0,396	0,354	0,359	0,438	0,422	0,14	0,394
Mn	0,416	0,429	0,348	0,372	0,504	0,374	0,343	0,45	0,148	0,391
Si	10,273	10,712	5,7015	10,3775	10,4395	10,4905	10,3255	10,1985	5,9945	10,5515
Al	0,0057	5,576	0,0042	0,00523	0,00568	0,0041	0,00489	0,00378	0,00141	0,00392
Ba	0,187	0,1872	0,1236	0,1693	0,1739	0,1742	0,1744	0,1779	0,09228	0,1627
Sr	1,699	1,578	0,8193	1,385	1,348	1,361	1,31	1,276	0,5892	1,191
stopové prvky (µg/l)										
Pb	0,628	0,109	0,062	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	<0.03	0,788
Zn	6,192	3,883	9,128	4,917	10,74	5,445	6,954	4,929	13,23	10,16
Cu	2,057	1,186	4,394	0,775	1,689	1,096	0,211	<0.1	1,151	<0.1
Cd	0,012	<0.003	0,004	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003	<0.003
Cr	12,38	12,26	7,638	11,78	11,3	11,12	10,96	11,12	4,338	11,08
Co	7,895	7,955	4,737	7,546	7,567	7,37	7,629	7,471	2,631	7,305
Ni	60,61	59,29	35,39	57,44	57,09	56,91	55,67	58,28	19,9	57,24
V	11,46	11,9	9,101	11,23	11,14	11,08	10,71	10,49	5,257	10,36
As	32,04	31,38	18,61	30,7	29,97	28,26	28,16	28,49	10,38	29,05
Se	36,02	36,3	20,18	35,11	33,89	33,38	33,78	35,16	10,81	35,28
Sb	0,668	0,592	1,398	0,637	0,644	0,565	0,544	0,505	0,69	0,491
U	1,952	1,971	1,095	1,988	2,027	2,017	2,024	2,055	1,245	2,05
Li	74,8	68,96	40,09	60,61	57,35	55,42	55,31	58,63	23,71	58,34
Rb	158,8	186,6	99,22	156,3	147,8	156,5	157,3	153,1	57,71	161,5
Cs	1,959	2,058	1,257	1,877	1,73	1,782	1,808	1,895	0,642	1,9
anionty (mg/l)										
Cl ⁻	722,5	921	535	744	726,9	911,9	731,4	788,5	304,8	669,3
SO ₄ ²⁻	99,7	118	70,6	86,4	113	113,4	115,5	118,8	82,3	115,1
NO ₃ ⁻	<5	<5	6,8	<5	<5	<5	<5	<5	12,6	<5
I	5,322	8,803	2,601	4,526	4,281	5,925	6,432	3,476	1,718	4,254
Br	9,357	9,944	5,090	9,245	8,741	9,133	9,111	8,936	2,858	9,538
KNK _{4,5}	0,543	0,537	0,364	0,510	0,490	0,500	0,512	0,528	0,223	0,501
HCO ₃ ⁻	1656,6	1638,3	1110,5	1556,0	1494,9	1525,5	1562,1	1610,9	680,4	1528,5
CO ₃ ²⁻	1629,3	1611,3	1092,2	1530,3	1470,2	1500,3	1536,3	1584,3	669,1	1503,3
DOC	75,3	72,7	43,6	83,8	72,3	72,8	51,6	54,7	35,2	62,3

VZOREK	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
datum	30.10.03	2.11.03	5.11.03	8.11.03	11.11.03	14.11.03	17.11.03	20.11.03	29.11.03	6.12.03
srážky (mm)	0	0	0	0	0	0	0	0	0,8	0,5
T vzduchu (°C)	5	6,3	4,6	6,5	0,8	-2,5	6,3	8,7	6,1	2,2

fyz.-chem. parametry

pH	8,03	8,19	8,29	8,3	8,24	8,12	8,12	7,96	7,95	7,93
Eh (mV)	222	233	236	198	190	160	197	172	216	220
T vody (°C)	11	12,5	10,75	11,3	11	9,1	11,2	13	10	9,5
konduktivita (mS/cm)	6,11	6,16	6,17	6,05	6,04	6,07	5,41	6	4,29	5,27

kationty (mg/l)

K	187,835	187,49	190,39	185,58	180,87	183,385	330,75	300,59	138,23	163,06
Na	581,62	476,51	548,7	441,46	422,26	571,42	443,31	727,3	236,22	393,8
Ca	228,675	221,43	280,23	229,08	215,175	216,925	376,825	291,225	200,425	210,18
Mg	87,01	88,02	89,73	87,325	85,515	86,64	172,52	245,32	60,655	78,825
Fe	0,4	0,424	0,417	0,4	0,376	0,364	0,369	0,362	0,236	0,311
Mn	0,377	0,374	0,341	0,412	0,366	0,357	0,345	0,331	0,302	0,323
Si	10,8245	10,604	10,439	10,841	10,4745	10,5395	10,3895	9,9535	7,4835	9,5565
Al	0,00297	0,0042	0,0274	0,0025	0,0026	0,00282	0,00146	0,00225	0,00688	0,0126
Ba	0,1718	0,1681	0,1669	0,1715	0,1654	0,169	0,1629	0,1597	0,2127	0,1545
Sr	1,234	1,198	1,222	1,238	1,219	1,25	1,218	1,213	1,01	1,149

stopové prvky (µg/l)

Pb	0,313	2,12	0,661	2,228	0,531	0,16	<0,03	0,081	1,035	1,221
Zn	13,24	25,38	31,11	41,02	12,6	19,39	11,39	28,26	66,33	29,33
Cu	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	0,17	5,24	0,646
Cd	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003	<0,003
Cr	10,86	11,35	11,33	10,19	9,941	10,21	9,989	10,11	8,01	9,582
Co	7,424	7,506	7,506	7,313	7,2	7,497	7,15	7,243	5,553	6,406
Ni	58,09	59,62	58,96	57,2	58,65	59,71	58,09	59,5	45,88	52,4
V	10,23	10,41	10,55	9,914	9,331	9,555	9,3	9,504	8,052	9,006
As	27,95	29,77	28,73	27,56	26,9	27,2	26,74	27,4	21,36	25,46
Se	34,4	34,85	34,08	33,71	34,05	33,39	33,02	33,16	24,07	28,81
Sb	0,448	0,504	0,464	0,405	0,416	0,416	0,333	0,353	0,639	0,525
U	1,987	1,969	2,01	1,94	1,969	2,04	1,97	1,994	1,493	1,821
Li	63,31	64,15	61,24	63,88	69,69	78,13	81,4	90,28	74,99	88,44
Rb	162	158,2	159,4	150,7	146,8	146,3	144,3	155,3	104,4	126,1
Cs	1,837	1,825	1,837	1,774	1,809	1,747	1,706	1,851	1,273	1,475

anionty (mg/l)

Cl ⁻	1038,5	950	698,4	850,7	883,7	1069,9	958,4	920,9	663,2	771,8
SO ₄ ²⁻	143,8	142,5	93,5	138,8	137,9	152,1	141,3	130	104,3	135
NO ₃ ⁻	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
I	9,755	7,233	12,240	5,079	7,144	4,970	6,795	5,746	3,052	4,689
Br	9,499	9,109	9,414	8,805	8,906	8,370	8,693	9,051	6,210	7,701
KNK _{4,5}	0,512	0,514	0,496	0,491	0,494	0,487	0,487	0,473	0,364	0,435
HCO ₃ ⁻	1562,1	1568,2	1513,2	1498,0	1507,1	1485,8	1485,8	1443,1	1110,5	1327,1
CO ₃ ²⁻	1536,3	1542,3	1488,2	1473,2	1482,2	1461,2	1461,2	1419,2	1092,2	1305,2
DOC	62,6	68,6	70,8	50,8	60	65,1	90	67,5	54,4	63,4

VZOREK	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30
datum	13.12.03	14.12.03	15.12.03	16.12.03	20.12.03	21.12.03	7.1.04	12.1.04	13.1.04	14.1.04
srážky (mm)	8,1	3,2	0,9	0,4	0	0,2	0	9,9	3,7	0,1
T vzduchu (°C)	5,9	6,3	-0,9	0,3	3,6	6	-5,4	2,8	4	3,5

fyz.-chem. parametry

pH	8,05	8,07	8,09	8,11	8,21	8,17	8,31	8,17	7,89	7,86
Eh (mV)	88	80	120	154	209	196	168	204	197	204
T vody (°C)	11	12	8,5	8,5	9	11	6	9	7	6,5
konduktivita (mS/cm)	5,04	3,48	3,06	5,46	5,98	5,89	6,13	4,06	3,59	1,69

kationty (mg/l)

K	135,715	91,095	74,02	183,755	190,04	189,92	192,2	69,115	20,04	28,53
Na	855,42	462,72	321,9	432,14	451,34	448,81	725,3	718,62	477,54	202,98
Ca	179,875	167,475	125,525	168,675	228,225	217,625	220,5	136,425	62,475	79,675
Mg	65,89	81,945	67,62	64,075	90,995	87,975	90,82	37,515	12,395	19,305
Fe	0,222	0,151	0,122	0,267	0,336	0,348	0,373	0,116	0,075	0,051
Mn	0,252	0,461	0,407	0,558	0,406	0,352	0,329	0,335	0,184	0,252
Si	7,3785	5,0195	4,4385	8,4835	10,5365	10,5575	9,715	3,9495	1,8175	2,5645
Al	0,00642	0,00663	<0,7	0,01475	0,00137	0,00161	0,007	0,00035	0,0158	0,00854
Ba	0,1298	0,1087	0,09695	0,1564	0,1585	0,1544	0,146	0,09665	0,0506	0,05079
Sr	0,9817	0,7744	0,7008	1,299	1,447	1,473	1,47	0,6428	0,282	0,3237

stopové prvky (μg/l)

Pb	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
Zn	40,79	41,92	45,74	38	15,09	12,44	7,194	32,36	30,54	23,44
Cu	8,222	8,724	9,112	5,146	1,733	1,11	8,665	12,31	9,589	6,729
Cd	0,059	0,086	0,084	0,091	0,093	0,111	1,54	0,207	0,226	0,222
Cr	8,778	6,344	5,53	11,11	13,18	12,63	323,2	19,7	2,411	2,389
Co	5,742	4,484	4,283	7,878	8,293	8,001	13,01	3,62	1,711	2,041
Ni	42,1	31,39	26,99	52,71	60,67	56,08	651	21,07	7,738	10,95
V	9,409	7,813	6,808	12,01	11,51	11,69	13,4	8,032	7,917	7,838
As	20,77	15,5	14,54	27,7	30,6	30,94	30,56	12,82	4,314	5,085
Se	23,89	18,24	15,89	31,63	38,58	40,28	41,62	14,28	4,807	5,684
Sb	0,663	0,956	0,932	0,535	0,324	0,294	0,239	0,939	0,267	0,545
U	1,376	1,007	0,879	1,728	1,841	1,873	1,772	0,724	0,071	0,509
Li	36,07	26,77	24,43	43,29	54,47	63,54	70,38	32,04	11,92	23,66
Rb	100,5	65,8	56,23	112,4	147,2	140,5	145,9	46,57	15,06	18,78
Cs	1,195	0,771	0,618	1,272	1,733	1,681	1,69	0,51	0,138	0,215

anionty (mg/l)

Cl ⁻	932,4	604	522,1	828,6	910,9	1015,1	886,9	817,3	727,3	303,9
SO ₄ ²⁻	108,4	75,6	68,1	123	139,6	147,9	128,8	62,3	22,9	78,5
NO ₃ ⁻	6,8	9,4	11,5	6,8	<5	8,9	<5	14,7	21,5	19,4
I	3,321	1,900	2,621	4,588	7,832	4,608	4,342	1,122	0,354	0,399
Br	6,072	3,903	3,345	7,292	9,047	8,660	8,673	2,774	0,974	0,939
KNK _{4,5}	0,335	0,265	0,227	0,405	0,468	0,464	0,457	0,187	0,067	0,091
HCO ₃ ⁻	1020,5	807,0	692,6	1235,6	1426,3	1414,1	1394,3	570,5	202,9	276,1
CO ₃ ²⁻	1003,7	793,6	681,1	1215,2	1402,7	1390,7	1371,2	561,1	199,5	271,5
DOC	54,2	41,1	55	54,7	62,7	62,3	62,7	23,1	14,1	10,6

Příloha III

Speciace vybraných komponent ve vodách oxidických a redukčních vypočítaných pomocí programu MINTEQA2

parametr	forma výskytu	VODY OXIDICKÉ			VODY REDUKČNÍ		
		9.10.03 %	5.11.03 %	16.12.03 %	13.12.03 %	14.12.03 %	15.12.03 %
Pb ⁺²	PbDOM	3,1		2,3	2,9	2,7	5,4
	Pb(CO ₃) ₂ ²⁻	23,7	40,6	25	20,7	17,3	13,7
	PbCO ₃ (aq)	71,9	57,9	71,7	75,1	78,7	79,4
H ₃ AsO ₄	H ₂ AsO ₄ ⁻	3,9	1,7	2,6	2,9	2,9	3
Zn ⁺²	Zn ⁺²	4,6	1,3	3,9	6	7,4	9,2
	ZnDOM	1,7		1,3	1,8	1,8	3,9
	ZnHCO ₃ ⁺	4,5	1,1	2,7	3,6	3,9	4
	ZnCO ₃ (aq)	23,3	13,9	23	26,1	29,9	32,9
	Zn(CO ₃) ₂ ⁻²	65,3	82,9	68,3	31,3	55,8	48,3
Cu ⁺²	CuDOM	4		2,3	2,8	2,2	3,8
	CuCO ₃ (aq)	58,2		44,2	44,7	40,4	34,4
	Cu(CO ₃) ₂ ⁻²	9,6		7,7	6,2	4,4	3
	Cu(OH) ₂ (aq)	25,9		44,5	44,7	51,5	57,6
	CuHCO ₃ ⁺	1,7					
Ni ⁺²	NiCO ₃ (aq)	80,6	67,1	79,9	83,1	85,9	88,2
	Ni(CO ₃) ₂ ⁻²	18,3	32,6	19,3	15,9	13	10,5
Cd ⁺²	Cd ⁺²			9,6	11,8	13,1	14,4
	CdDOM			2	2,2	2	3,8
	CdCl ⁺			9,4	12,7	9,9	9,8
	CdHCO ₃ ⁺			6,7	7,1	6,9	6,2
	CdCO ₃ (aq)			70,7	64,3	66,7	64,4

