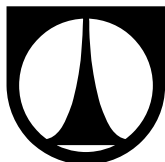


TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Ústav nových technologií a aplikované informatiky



**STUDIUM A VYUŽITÍ MOKŘADNÍCH SYSTÉMŮ PRO ČIŠTĚNÍ KYSELÝCH
DŮLNÍCH VOD**

Autoreferát k dizertační práci

Liberec 2015

Ing. Irena Šupíková

Dizertační práce:

STUDIUM A VYUŽITÍ MOKŘADNÍCH SYSTÉMŮ PRO ČIŠTĚNÍ KYSELÝCH
DŮLNÍCH VOD

Autor: Ing. Irena Šupíková (supikova@aquatest.cz)

Školitel: Prof. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc. (miroslav.cernik@tul.cz)

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství

Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

Adresa:

Technická univerzita v Liberci

Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studentská 2

416 17 Liberec

© Irena Šupíková 2015

Abstrakt

Dizertační práce se zabývá geochemickými procesy a jejich využitím pro čištění kyselých důlních vod v pasivních systémech. Důlní vody se z dlouhodobého pohledu stávají ekologickým problémem, jelikož se vyznačují vysokými koncentracemi železa, manganu a síranů, jsou hodně mineralizované a mohou být značně kyselé. Předpokladem pro využívání pasivních systémů čištění důlních vod, které jsou založeny na acidobazických, oxidačně-redukčních a srážecích reakcí spolu s biochemickými procesy, je porozumění těmto procesům s využitím geochemického modelování.

Pro geochemické modelování chování důlních vod v přírodních pasivních systémech byly v této dizertační práci využity výsledky 6 letého monitoringu kvality důlních vod a jejich čištění v přírodním mokřadu ve Zlatohorském důlním revíru. Monitoring přirozeného mokřadu sloužil pro návrh konstrukce umělého mokřadu, který byl v lokalitě vybudován. Vlastní modelování rozdělilo mokřad vertikálně na tři vrstvy, v nichž probíhají odlišné geochemické procesy. Modely se shodují s pozorováním a popisem správně procesy odstraňování sledovaných kontaminantů (síraný, mangan, železo).

Výsledky modelování přírodního mokřadu byly porovnány s geochemickými parametry čištění důlních vod v tomto pilotním mokřadu, který byl monitorován po období čtyř let. Na základě dlouholetého monitoringu a z výsledků geochemického modelování důlních vod v obou systémech lze konstatovat, že při čištění důlních vod v pilotním mokřadu bylo dosaženo souhrnně nižších účinností než v přírodním mokřadu. Účinnost odstraňování železa byla srovnatelná s přírodním mokřadem. Účinnost odstraňování manganu v pilotním mokřadu byla poloviční a síranů výrazně nižší než v mokřadu přirozeném.

Závěrem byly na základě porovnání geochemických modelů vod z přírodního mokřadu a z pilotního systému navrženy konstrukční změny pilotního systému tak, aby bylo dosaženo vyšších účinností odstraňování železa, manganu a síranů z důlních vod.

KLÍČOVÁ SLOVA:

pasivní remediace, aerobní mokřady, anaerobní mokřady, důlní vody, sírany, železo, mangan, oxidačně-redukční reakce, geochemické procesy, sulfát redukující bakterie

Abstract

This thesis deals with geochemical processes and their use for the treatment of acidic mine waters in passive systems. Mine waters become an environmental problem in the long term, because they are characterized by high concentrations of iron, manganese and sulfates, are very mineralized and can be quite acidic. A prerequisite for the use of passive mine water treatment systems that use acid-base, redox, and precipitation reactions together with biochemical processes is an understanding of these processes through the use of geochemical modeling of mine waters.

The results of 6-year mine water quality monitoring and treatment in a natural wetland in the Zlatohorský mining district were used in this work for geochemical modeling of the behavior of mine water in natural passive systems.

Based on long-term monitoring an artificial remedial system was built. For purpose of geochemical modeling, the natural wetland for vertically divided into three layers, modelled separately. The model results are in a good agreement with observations, which confirms correct description of ongoing processes.

Subsequently, geochemical models of mine water treatment in a natural wetland were compared with geochemical models of mine water treatment in a pilot wetland, which was built next to a natural wetland, and the effectiveness of the treatment of mine water in this system was monitored for four years. On the basis of long-term monitoring and the results of geochemical modeling of mine waters in both systems it can be stated that mine water treated in a pilot wetland collectively achieved a lower potency than the natural wetland. The effectiveness of iron removal was comparable with natural wetlands. The efficiency of manganese removal of the pilot wetland was half and no sulfates were removed in any of the pilot system.

Finally, design changes to the pilot system were proposed on the basis of a comparison of the geochemical model of waters from natural wetland and a pilot system, in order to attain a higher level of efficiency of removal of iron, manganese and sulfates from mine waters.

KEYWORDS:

passive remediation, aerobic wetlands, anaerobic wetlands, mine waters, sulfates, iron, manganese, oxidation-reduction reaction, geochemical processes, sulfate reducing bacteria

Obsah

| | | |
|-------|---|----|
| 1. | Úvod..... | 6 |
| 2. | Metody práce..... | 9 |
| 2.1 | Průzkum přírodního mokřadu..... | 9 |
| 2.1.1 | Geologický, hydrogeologický průzkum přírodního mokřadu..... | 9 |
| 2.1.2 | Hydrochemický monitoring a bakteriologický screening zemin | 11 |
| 2.2 | Monitoring pilotního systému | 11 |
| 2.3 | Geochemické modelování | 12 |
| 3. | Výsledky | 13 |
| 3.1 | Geologický, hydrogeologický průzkumu v přírodním mokřadu..... | 13 |
| 3.2 | Botanický a bakteriologický průzkum, silikátové analýzy zemin..... | 15 |
| 3.3 | Geochemie a geneze vod vstupujících do mokřadu..... | 15 |
| 3.4 | Změny koncentrací železa, manganu a síranů v přírodním mokřadu..... | 16 |
| 3.5 | Geochemické modelování vod v přírodním mokřadu..... | 16 |
| 3.5.1 | Geochemická klasifikace vod v prvním modelovaném horizontu | 16 |
| 3.5.2 | Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v prvním modelovaném horizontu..... | 18 |
| 3.5.3 | Složení vod v mělké přívodní vrstvě v hloubce 0,1-0,2m..... | 19 |
| 3.5.4 | Složení vod v hlubší přívodní vrstvě v hloubce 0,2-0,4m..... | 21 |
| 3.5.5 | Geochemická klasifikace vod v druhém modelovaném horizontu | 24 |
| 3.5.6 | Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v druhém modelovaném horizontu | 24 |
| 3.5.7 | Složení vod v horizontu v druhém modelovaném horizontu | 26 |
| 3.6 | Změny koncentrací železa, manganu a síranů v pilotním mokřadu | 27 |
| 3.6.1 | Geochemická klasifikace vod v pilotním systému..... | 27 |
| 3.6.2 | Účinnost odbourávání železa, manganu a síranů v pilotním systému..... | 28 |
| 3.7 | Geochemického modelování vod v pilotním systému | 29 |
| 4. | Závěr | 32 |
| 5. | Použitá literatura | 36 |

1. Úvod

Dizertační práce se zabývá výzkumem přírodních geochemických procesů při čištění důlních vod v přírodních mokřadních systémech, geochemickým modelováním těchto procesů a jejich aplikací při navrhování a projektování umělých pasivních systémů čištění důlních vod.

Otevřením důlního díla jsou horniny oxidovány atmosférickým kyslíkem, což vede v důlních vodách k výrazným hydrogeologickým a hydrochemickým změnám. Tyto změny přetrvávají po dlouhá léta a to i po zpětném uzavření a zatápní důlních prostor. Důlní vody, které byly delší dobu v kontaktu se zoxidovanými horninami, jsou obohaceny o vysoké koncentrace síranů, železa a manganu, které tvoří hlavní kontaminanty [1]. Kvalita důlních vod odtékajících ze zatopených dolů do vod povrchových dlouhodobě nevyhovuje legislativním požadavkům kvality, proto je třeba tyto vody dlouhodobě monitorovat v horizontu několika desítek let.

Důlní vody jsou většinou čištěny klasickou cestou na čistírnách, které jsou z dlouhodobého pohledu finančně nákladné, jelikož jsou založené na dávkování chemikálií, používání elektrické energie a obsluze. Alternativou k těmto aktivním způsobům čištění jsou levnější pasivní způsoby. Příkladem aktivních technologií je hojně využívaná technologie ODAS [2] založená na alkalizaci důlních vod pomocí uhličitánů, případně hydrogenuhlíčitánů za vzniku precipitátu. Sedimentace je urychlována mícháním a dávkováním flokulantů a koagulantů. Mezi aktivní technologie čištění důlních vod patří reverzní osmóza [3], iontová výměna na ionexech a další.

Pasivní technologie čištění důlních vod jsou založeny na přírodních geochemických a biochemických reakcích s využitím přírodních materiálů, gravitační energie a jsou téměř bezobslužné. Při vysokých vstupních koncentracích nebo při vysokých průtocích je třeba poměrně velké plochy pro výstavbu pasivních systémů [2]. Pro úspěšnou dekontaminaci kyselých důlních vod v pasivních systémech jsou rozhodující dva faktory – kinetika procesu dekontaminace důlních vod a retenční čas, který je úzce svázán s průtokem čištěné důlní vody a plochou pasivního systému.

Dekontaminace důlních vod v pasivních systémech je založena na oxidačně – redukčních reakcích. Kyselé důlní vody se vyznačují vysokými koncentracemi rozpuštěného železa ve formě vysoce mobilního Fe^{2+} . V aerobních podmínkách za přítomnosti kyslíku je v pasivních systémech využíván proces oxidace

rozpuštěného Fe^{2+} na málo rozpustné hydroxooxidy Fe^{3+} [4]. Oxidovaná forma železa ve formě oxohydroxidů sedimentuje a je vázána v pevné matici v podobě $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethit), $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocit), Fe_2O_3 (hematit) [5]. Nejstabilnější formou trojmocného železa v pevné fázi je goethit, který se může pomocí dehydrogenace přeměnit na hematit. Na geochemických přeměnách jednotlivých specií železa se významně podílejí i bakterie, které napomáhají oxidaci železa na Fe^{3+} . Rozpuštěné Fe^{2+} může být v pasivních systémech odstraňováno také v anaerobních redukčních podmínkách za vzniku sulfidů (pyritu) a uhličitánů železa (sideritu).

Mangan ve formě Mn^{2+} v důlních vodách je rozpustnější a mobilnější v kyselých a neutrálních podmínkách než železo, které je již v době oxidace manganu z roztoku vysráženo a přítomno v nerozpustných precipitátech. V pasivních aerobních systémech je mangan z vody odstraňován oxidací Mn^{2+} na Mn^{4+} , která je mikrobiálně katalyzována a jejíž kinetika silně závisí na pH [6]. V anaerobních podmínkách je mangan v pasivních systémech fixován v podobě rhodochrositu (MnCO_3) anebo při vyšších hodnotách pH v podobě alabanditu (MnS) [7].

Spolu se snižováním koncentrací síranů z důlních vod dochází ke snižování jejich vodivosti, mineralizace a množství rozpuštěných látek [8]. K poklesu koncentrace síranů dochází v anoxických podmínkách redukcí síranů na nerozpustné sulfidy, případně v kyselém prostředí na sulfan [6]. Vedlejším efektem této reakce je mírný nárůst pH a pokles rozpuštěných forem kovů, které se srážejí jako sulfidy. Redukce síranů na sulfidy je výhradně biotický proces za přítomnosti SRB (sulfát redukujících bakterií), které se vyskytují pouze v anaerobních anoxických podmínkách a jejich přítomnost je úzce vázána na relativně zvýšené koncentrace síranů a na přítomnost organického hmoty jako zdroje energie a jako donoru elektronů [9].

Procesy dekontaminace důlních vod v pasivních systémech probíhají jak v aerobních tak i v anaerobních podmínkách. Pasivní systémy čištění vod mohou být jednak tvořeny různě konstruovaným vápencovým ložem, kde při průtoku kyselých důlních vod dochází k rozpouštění vápence a k nárůstu pH důlních vod. [2]. Dalším typem pasivních systémů jsou mokřadní systémy. Jak systém vápenného lože tak i mokřadní systému je možné provozovat jak v aerobních [4], tak i anaerobních podmínkách [10].

Cílem dizertační práce bylo zhodnocení a porovnání přírodního mokřadu a vybudovaného umělého pilotního systému na lokalitě Zlaté Hory z pohledu

účinnosti odstraňování železa, manganu a síranů, tak i z pohledu technického (průtoku vody, doby zdržení a délky trasy kde dochází k dekontaminaci) a dále pak z pohledu geochemického, kde byly v obou systémech popsány a porovnány procesy vedoucích k dekontaminaci důlních vod. Na závěr byly navrženy konstrukční změny pilotního umělého systému tak, aby bylo zefektivněno čištění železa, manganu i síranů.

Autorka dizertační práce navrhla a spolupodílela se na metodách a technických pracích spojených s průzkumem přírodního mokřadu a následně provedla jejich vyhodnocení. Na základě analytických dat autorka ve spolupráci s odborníky z Masarykovy univerzity vypracovala geochemické modely přírodního mokřadu a pilotního systému a provedla srovnání modelů a technických parametrů obou systémů. Při řešení a realizaci technických prací autorka spolupracovala s odborníky z hydrogeologické sanační firmy AQUATEST a.s. Ve spolupráci s Masarykovou univerzitou byl proveden geochemický průzkum spolu s biochemickým screeningem přítomnosti železo oxidujících a sulfát redukujících bakterií a následně pak i geochemické modelování a interpretace jeho výsledků.

Téma dizertační práce vychází z projektu „Výzkum přírodních geochemických a remediačních procesů a jejich využití pro sanace po těžbě nerostů (GEOCHEM), který byl řešen v letech 2004–2008 v rámci programu TANDEM MPO a kterého se autorka aktivně zúčastnila. Jedním z výstupů projektu je publikace [11], která shrnuje nejdůležitější výsledky projektu včetně problematiky čištění důlních vod pomocí mokřadních systémů. Po ukončení projektu byla problematika dále studována v rámci projektu MŠMT 1M0554 „Výzkumné centrum pokročilých sanačních technologií a procesů – ARTEC“. Výsledky prací realizovaných v rámci tohoto projektu byly průběžně prezentovány na odborných konferencích v ČR a byly publikovány v knize „Chemicky podporované in situ sanační technologie“, vydavatelství VŠCHT Praha, 2010 [12]. Výsledky této dizertační práce jsou také obsaženy v článku „Geochemical description and modeling of a wetland system of acid drainage water“ [13] a byly průběžně prezentovány na odborných konferencích v ČR, které jsou, stejně jako seznam publikací za dobu doktorského studia, uvedeny v závěru tohoto autoreferátu.

2. Metody práce

Zkoumaný přírodní mokřad a stejně tak i pilotní systém se nacházejí v SV části zlatohorském rudním revíru na okraji Hrubého Jeseníku v Olomouckém kraji mezi Heřmanovicemi a Zlatými Horami v areálu státního podniku DIAMO, v nadmořské výšce 506 m n. m. Ve zlatohorském rudním revíru byla těžba sulfidických rud (Cu, Pb, Zn), ale i zlata, stříbra a vanadu ukončena v r. 1993. Nedílnou součástí těžebního závodu byla úpravna rud a tři odkaliště o celkové ploše 64 ha, kam byly plaveny flotační písky. Přírodní mokřad (*Obr. č. 2-1*) o ploše 1080 m² (27 m x 40 m) vznikl samovolně u paty odkaliště 03, které bylo provozováno v letech 1978-1993. Pilotní systém byl postaven v r. 2006 v rámci projektu GEOCHEM [11] přibližně 50 m severně od přírodního mokřadu pod patou odkaliště 03 o celkové ploše 124 m².



Obr. č. 2-1: Přírodní mokřad – pohled od odkaliště ve směru proudění vody [12]

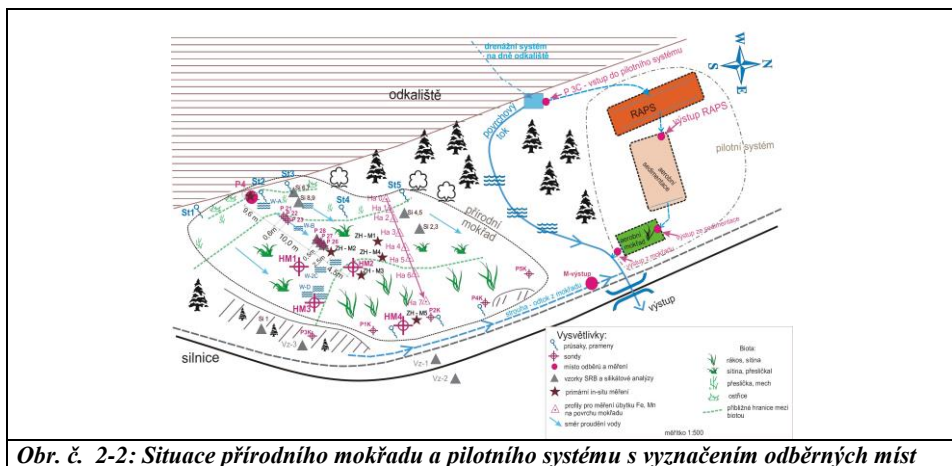
2.1 Průzkum přírodního mokřadu

Bezprostřední podloží východní části odkaliště 03 směrem ke Zlatému potoku je tvořeno silně zvětřalými flyšovými, mírně metamorfovanými horninami, jejichž mocnost směrem ke Zlatému potoku roste. Kvartérní pokryv je v údolí Zlatého potoka zastoupen proluviálními hlinito-šterkovitými sedimenty o mocnosti 4-7 m, v jejichž nadloží jsou deluviální hlíny o mocnosti 1-3 m [14].

2.1.1 Geologický, hydrogeologický průzkum přírodního mokřadu

Geochemické procesy dekontaminace důlních vod v tělese mokřadu jsou zásadně ovlivněny strukturou a hydraulickými parametry tělesa mokřadu a proto bylo prvořadým úkolem podrobně upřesnit geologické a hydrogeologické

vlastnosti tělesa mokřadu včetně určení preferenčních cest pohybu důlních vod mokřadem. Geologické práce probíhaly ve dvou etapách. V první etapě byly vyhloubeny 4 sondy (HM1, HM2, HM3, HM4) do hloubky 0,6-0,9 m vystrojené PVC. Po vyhodnocení výsledků monitoringu kvality vod bylo zjištěno, že je třeba lokalizovat hlavní průsaky důlních vod a upřesnit preferenční cesty průtoku důlních vod mokřadem, což bylo realizováno termometrickým měřením v zimním období z rozdílu teplot vzduchu ($-8\text{ }^{\circ}\text{C}$) a důlních vod (okolo $+10\text{ }^{\circ}\text{C}$).



Obr. č. 2-2: Situace přírodního mokřadu a pilotního systému s vyznačením odběrných míst

V rámci druhé etapy průzkumu tělesa mokřadu byly v místě nejdelšího průsaku lokalizovaného termometrií vyhloubeny dvě trojice sond (P21, P22, P23 a P26, P27, P28) do tří hloubkových úrovní do hloubek 0,5 m, 1,0 m, 1,5 m pod terénem s PVC výstrojí a perforací v různých hloubkách. Sondy P23 a P26 měly perforaci v hloubce 0,3–0,4 m pod terénem. Sondy P22 a P27 měly perforaci v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem a sondy P21 a P28 v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem. U všech sond byl proveden geologický popis vrtného jádra. Umístění sond je graficky znázorněno na **Obr. č. 2-2**. Pro upřesnění geologické stavby okrajové východní části mokřadu, kde důlní vody opouští mokřad, bylo vyhloubeno ještě 5 sond (P1K, P2K, P3K, P4K, P5K) do maximální hloubky 1,4 m pod terénem s PVC výstrojí a perforací v úseku 0,1–0,5 m.

Hydraulická vodivost tělesa mokřadu byla zjišťována krátkodobými hydrodynamickými čerpacími a stoupacími zkouškami v sondách HM1, HM2.

Za účelem zjištění zonality hydraulické vodivosti tělesa přírodního mokřadu byly provedeny hydraulické zkoušky v různých hloubkových úrovních v sondách P21, P22, P23.

2.1.2 Hydrochemický monitoring a bakteriologický screening zemin

Hydrochemický monitoring byl primárně zaměřen především na monitoring vod z přírodního mokřadu, nicméně v průběhu prací vznikla potřeba monitoringu geochemický významných bodů v rámci zlatohorského důlního revíru. Vzorkování podzemní vody z přírodního mokřadu, povrchových, průsakových a drenážních vod bylo provedeno dle interních předpisů SOP firmy AQUATEST a.s.

V rámci odběrů bylo vždy provedeno in-situ měření fyzikálně-chemických parametrů (pH, vodivost, teplota, Eh, saturace vody kyslíkem) konfirmovaným přístrojem WTW – Multi 350i/SET. U vybraných vzorků bylo provedeno in-situ měření redukovaných forem železa Fe^{2+} a manganu Mn^{2+} přístrojem Merck-RQ flex plus.

Veškeré vzorky vod byly analyzovány v akreditovaných laboratořích firmy AQUATEST a.s. na ÚCHR, vybrané kovy, TOC, DOC, H_2S .

V rámci první i druhé etapy geologického průzkumu byly odebrány z vrtných jader vzorky na analýzu přítomnosti živých kultur sulfát redukujících bakterií. Přítomnost živých kultur SRB ve vzorcích zemin byla stanovena standardní metodou ASTM D4412-84.

2.2 Monitoring pilotního systému

Vybudovaný pilotní systém byl složen ze tří vertikálně protékaných nádrží. První z nich byla koncipována jako redukčně-alkalizační nádrž (RAPS) o ploše 81 m², druhá byla sedimentační nádrž o ploše 23 m² a třetí nádrž byl aerobní mokřad o ploše 20 m² [15]. Zdrojem vod pro pilotní systém byla část drenážních vod z rekultivovaného odkaliště. Množství vody vstupující do pilotního systému bylo regulováno podle aktuální potřeby, průměrný průtok činil 0,3 L/s, maximální průtok 1 L/s.

Vstupní voda byla nejprve na začátku nádrže RAPS (18,0 x 4,5 m) rovnoměrně rozdělena v podélné vstupní drenážní trubce a následně vertikálně protékala všemi vrstvami RAPS shora dolů po trase zhruba 4,5 m. Nádrž RAPS byla tvořena dvěma vrstvami - spodní byla tvořena kusovým vápence a svrchní směsí organického substrátu (žampost a dřevní štěpka) s vápencem, viz **Obr. č. 2-3**.

Výška náplně nádrže RAPS byla 1,2 m a s hladinou vody okolo 1,3 m. Částečně dekontaminovaná voda pak gravitačně odtékala do sedimentační nádrže o rozměrech 2,0 x 11,5 s výškou hladiny 0,8 m, která zabezpečovala sedimentaci a aerobní oxidaci zbylých kontaminantů. Třetí nádrž byl aerobní mokřad o rozměrech 2,0 x 10,0 m, kde byla kontaminovaná voda dočišťována. V aerobním mokřadu byly vysázeny mokřadní rostliny – sítina rozkladitá a orobinec.



Obr. č. 2-3: Pilotní systém - nádrž RAPS (vlevo) při výstavbě, sedimentační nádrž po zahájení provozu (uprostřed) a aerobní mokřad po zahájení provozu (vpravo) [11].

Geochemický monitoring byl v pilotním systému čištění spolu s in-situ měřením fyzikálně-chemických parametrů prováděn 4 x měsíčně po dobu 4 let a to na vstupu vod do RAPS a pak na výstupech z jednotlivých čistících nádrží. Umístění odběrných profilů je znázorněno na **Obr. č. 2-2**.

2.3 Geochemické modelování

Geochemické procesy byly popsány za pomoci geochemického modelování důlních vod v mokřadu a pilotním systému. K těmto účelům bylo použito matematického modelovacího softwaru – Geochemist's Workbench (Rockware, Inc., Golden, CO, USA) (C. M. Bethke and Aqueous Solitions LLC, 1983–2010).

3. Výsledky

Výsledky dizertační práce jsou popsány níže a pro ilustraci jsou výsledky uváděny i graficky.

3.1 *Geologický, hydrogeologický průzkumu v přírodním mokřadu*

Z výsledků geologického průzkumu a rešerše archivních dat bylo zjištěno, že přírodní mokřad vznikl postupně po dobu cca 15 let splavováním a následnou sedimentací plaveného jemnozrnného rmutu z odkaliště do terénní deprese mezi odkalištěm 03 a místní komunikací. Cyklickým sedimentačním procesem byly vytvořeny v budoucím mokřadu laminárně uložené vrstvy o různé mocnosti a zrnitosti složené z jemnozrnných až prachovitých (jílovitých) písků. Mocnost tělesa mokřadu kolísá v závislosti na morfologii podloží mokřadu.

Nejprve byly maximálně do hloubky 0,9 m do tělesa mokřadu vyhloubeny 4 sondy (HM1-HM4). Po úvodním monitoringu byla provedena termometrie, jejíž výsledky umožnily v mokřadu lokalizovat 5 dílčích průsaků (St1 – St5) důlních vod a vymapovat nejdelší z nich (St2), do jehož linie bylo následně umístěno 6 sond do dvou trojic (P21, P22, P23 a P26, P27, P28), kde každá trojice monitorovala jiný hloubkový horizont.

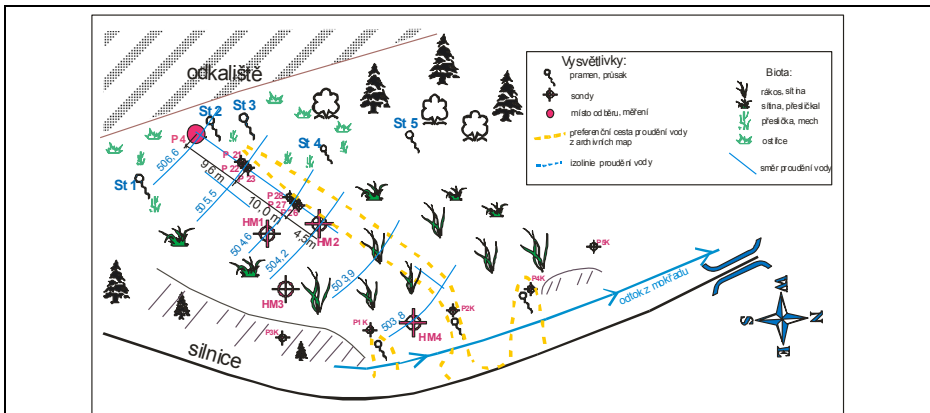
Následně byly v těchto třech hloubkových horizontech zjištěny hydraulické parametry zemin. Z výsledků hydraulických zkoušek vyplynulo, že s klesající hloubkou horizontu klesá koeficient filtrace a průtok důlní vody touto vrstvou. Průtočné množství vody mezi přípovrchovou vrstvou (0,1-0,2m), které bylo stanoveno na 0,14 L/s/m², klesne v hloubce 1,1 – 1,4 m o dva řády na hodnotu 0,0003 L/s/m². Doba zdržení vody na trase 1 m naopak stoupne z 19 hod/m v přípovrchové vrstvě (0,1-0,2m) na 38 dní v nejhlubší vrstvě mokřadu v hloubce 1,1-1,4m, viz **Tab. č. 1**.

Jednotlivé laminárně uložené sedimentární vrstvy mají různou mocnost, ale také různou propustnost v závislosti na hloubce. Hlubší vrstvy jsou více kompaktní, a proto mají nižší propustnost. Zvodnělé jílovito - písčité vrstvy spolu komunikují jen velmi omezeně, jelikož jsou od sebe odděleny vrstvou nepropustných jílu.

Tab. č. 1: Průtočná množství různých vrstev mokřadu

| sonda | hloubková | koeficient | propustnost | Q | Q | průtočné množství | doba zdržení na 1m |
|-------|-----------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|---------|-------------------|--------------------|
| | úroveň | filtrace (m/s) | (zdroj [16]) | (m ³ /s) | (L/s) | | |
| HM 1 | 0,1 – 0,3 | 1,81 x 10 ⁻⁵ | mírně propustné | 8,84 x 10 ⁻⁶ | 0,0088 | 0,0147 | 18,8 |
| HM 2 | 0,1 – 0,3 | 2,50 x 10 ⁻⁵ | mírně propustné | 8,40 x 10 ⁻⁶ | 0,0084 | 0,0140 | 19,8 |
| P22 | 0,5 – 0,8 | 3,39 x 10 ⁻⁶ | dostí slabě propustné | 4,51 x 10 ⁻⁶ | 0,0045 | 0,0075 | 36,9 |
| P21 | 1,1 – 1,4 | 1,38 x 10 ⁻⁷ | slabě propustné | 1,82 x 10 ⁻⁷ | 0,00018 | 0,0003 | 914,9 (38 dnů) |

Z výsledků geologických a hydrogeologických prací vyplynulo, že těleso mokřadu tvoří zavěšený heterogenní kolektor, který leží v terénní depresi nad hlubším kolektorem svahových uloženin, který je o cca 2,0 m níž než zavěšený kolektor přírodního mokřadu. Směr proudění vod v přírodním mokřadu je dle hydroizohyps od JZ k SV k hlavní drenážní bázi – Zlatému potoku, viz **Obr. č. 3-1**.



Obr. č. 3-1: Hydroizohyps a preferenční cesty průtoku důlní vody mokřadem (měřítko 1:500)

3.2 Botanický a bakteriologický průzkum, silikátové analýzy zemin

Botanickým průzkumem bylo popsáno rozvrstvení vegetace mokřadu do tří pásem. V oblasti vstupu důlních vod do mokřadu bylo v návaznosti na nízké hodnoty pH vod zjištěno pásmo mechů a přesliček. Vegetace druhého pásma zastoupená přesličkou a sítinou odráží změny chemismu vod a nárůst pH vod. Poslední třetí vegetační pásmo je zastoupeno sítinou a rákosem.

Bakteriologickým screeningem zemin z přírodního mokřadu byla zjištěna přítomnost SRB bakterií v hloubce nižší než 0,5 m pod terénem.

Ze silikátových analýz vyplynulo, že největší množství akumulace železa v redukované podobě je u paty odkaliště a s hloubkou jeho množství spolu se sírou roste. U paty odkaliště se v zeminách nachází také největší množství vápníku a po směru proudění vod jeho množství klesá.

3.3 Geochemie a geneze vod vstupujících do mokřadu

Geneze vod vstupujících do přírodního mokřadu byla posuzována z pohledu jejich geochemického složení a dána do souvislostí s důlními vodami z významných profilů v důlním revíru Zlaté Hory jako jsou vody z dědičné štoly (DV-směs), vody z oblasti Zlaté Hory-jih, Zlaté Hory-západ a vody vytékající z drenáže pod odkalištěm 03 (P3C).

Důlní vody vstupující do mokřadu v místě P4 jsou sírano - vápenaté s dominantním zastoupením vápníku (75%) nad hořčíkem (20%) a minoritním zastoupením ostatních kationů stejně jako bylo zjištěno u ostatních důlních vod ze Zlatohorského revíru. Porovnání zastoupení hlavních anionů v důlních vodách ve výše uvedených profilech bylo zjištěno, že drenážní vody z odkaliště v profilu P3C obsahují přibližně o 10% více hydrogenuhličitanů na úkor síranů oproti vodám v P4, z dědičné štoly (DV-směs), z oblasti Zlaté Hory-jih a Zlaté Hory-západ. Díky velmi vysokému procentuálnímu zastoupení síranů (až 92%) oproti hydrogenuhličitanům (7%) vody vstupující do mokřadu nejvíce odpovídají důlním vodám z nižších pater zatopeného důlního komplexu. Z vyššího procentuálního zastoupení hydrogenuhličitanů (30%) oproti vodám ze zatopeného důlního komplexu lze usuzovat, že vody z drenáže pod odkalištěm (P3C) obsahují vody, které byly ve styku s atmosférou. Drenážní vody P3C obsahují zhruba 65% síranů.

3.4 Změny koncentrací železa, manganu a síranů v přírodním mokřadu

Na povrchu mokřadu bylo při průtoku 0,004 L/s železo odstraňováno s účinností 99,3% již po 2 m. Mangan byl odstraňován výrazně pomaleji a to na trase 12 m s účinností 56% a na trase 22 m s účinností 98%. Síraný nebyly na povrchu odstraňovány vůbec.

V přípovrchové vrstvě 0,1-0,2 m byly na trase 40 m při průtoku 0,014 L/s/m² odstraňovány železo a mangan s účinností 98% a síraný s účinností 50%. V hlubší přípovrchové vrstvě 0,2-0,4 m byly na trase 20 m při průtoku 0,014 L/s/m² odstraňovány železo s 84 % účinností a mangan a síraný s 92 % účinností. Ve střední (0,5-0,8m) při průtoku 0,007 L/s/m² a nejhlubší vrstvě mokřadu (1,1-1,4m) při průtoku 0,0003 L/s/m² byly železo a síraný odstraňovány s účinností 95-98% a mangan s nižší účinností v rozmezí 69-83%.

3.5 Geochemické modelování vod v přírodním mokřadu

Geochemické procesy probíhající v tělese mokřadu byly modelovány odděleně ve dvou hloubkových horizontech:

- A. první modelovaný horizont odpovídá přípovrchovému horizontu 0,1-0,4 m
- B. druhý modelovaný horizont odpovídá hlubšímu horizontu 0,5-1,4 m.

Oba tyto horizonty byly ještě rozděleny. První modelovaný přípovrchový horizont (0,1-0,4m) na:

- A1 - mělkou vrstvu (0,1-0,2 m) popsanou profilem P4 – HM1 – HM3 – HM4
- A2 - hlubší vrstvu (0,2-0,4 m) popsanou profilem P4 – P23 – P26 – HM2.

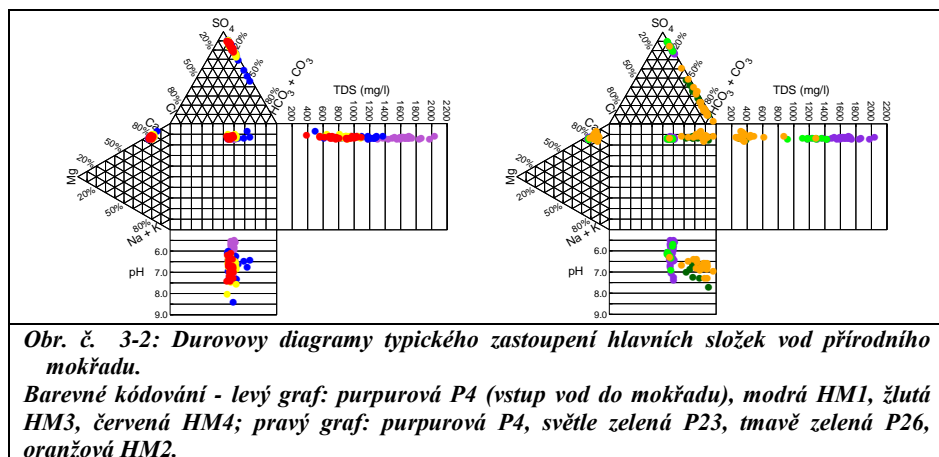
A druhý modelovaný hlubší horizont (0,5-1,4m) na:

- B1 - střední vrstvu (0,5-0,8 m) popsanou profilem P4 – P22 – P27
- B2 - hlubokou vrstvu (1,1-1,4 m) popsanou profilem P4 – P21 – P28.

3.5.1 Geochemická klasifikace vod v prvním modelovaném horizontu

Geochemická klasifikace vod na vstupu a v přípovrchovém horizontu A. (0,1-0,4m) byla provedena na základě zastoupení hlavních složek. Na vstupu důlních vod do mokřadu v bodě P4 stejně jako v první třetině přípovrchového horizontu

A. převládají sírano - vápenaté vody, což je typické pro důlní vody. Zde jsou dominantním anionem sírany s 85% zastoupením a na hydrogenuhličitanu připadá pouze 15% všech anionů (**Obr. č. 3-2**). Přibližně po 10 m dochází v hlubší přípovrchové vrstvě A2 (0,2-0,4 m) k postupnému přechodu na hydrogenuhličitanový typ vod, který je charakteristický pro podzemní vody mělkého oběhu. V oblasti mezi 10-20 m v hlubší přípovrchové vrstvě A2 začínají sírany ztrácet svojí převahu a začínají převažovat hydrogenuhličitanu, na které připadá zhruba 75% všech anionů, a na sírany pouze 15%. Jak je patrné z **Obr. č. 3-2** vzájemný poměr mezi vápníkem a hořčíkem se průtokem vody mokřadem nemění. Dominantním kationem je vápník (74-85%) a na hořčík připadá 15-25%.

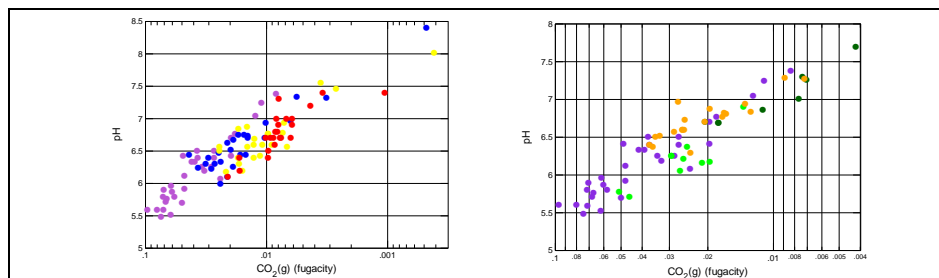


Změna chemismu vod, vodivosti a pH je také dobře patrná z Durovových diagramů pro obě vrstvy A1 a A2 viz **Obr. č. 3-2**. V celé přípovrchové vrstvě A mokřadu (0,1-0,4 m) dochází ve vodách k poklesu mineralizace (TDS) z 2000 mg/l na 500-900 mg/l v mělké vrstvě A1 mezi sondami HM3-HM4 a v hlubší přípovrchové vrstvě A2 mezi sondami P26 a HM2 až na 200-400 mg/l. Se změnou v zastoupení hlavních aniontů dochází k nárůstu pH z hodnot od 5,5 do 7,5. Neměnný vzájemný poměr hlavních složek ve vrstvě A1 (P4 - HM1 - HM3 - HM4) spolu s úbytkem mineralizace nasvědčuje, že hlavní složky (sírany, hydrogenuhličitanu, vápník, hořčík) z vody ubývají rovnoměrně a pokles

mineralizace není způsoben ředěním, ale probíhajícími geochemickými procesy. Stejně tak v hlubší přípovrchové vrstvě A2 zůstává vzájemný poměr složek zachován s výjimkou oblasti mezi 10 - 20 m podélného profilu (především sondy P26, HM2 a částečně i HM1), kde jsou sírany nahrazeny hydrogenuhličitanem. Jednotlivé analýzy tvoří v Piperově diagramu linii, což nasvědčuje, že přechod od síranových k hydrogenuhličitanovým vodám je výsledek geochemických procesů.

3.5.2 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v prvním horizontu

Při sledování závislosti fyzikálně-chemických parametrů na složení vod byla zjištěna významná korelace mezi pH a vypočteným parciálním tlakem $\text{CO}_2(\text{g})$ odvozeným se složení důlních vod a to jak v mělké přípovrchové vrstvě A1 (0,1 – 0,2 m) tak i v hlubší přípovrchové vrstvě A2 (0,2 - 0,4m), viz **Obr. č. 3-3**.



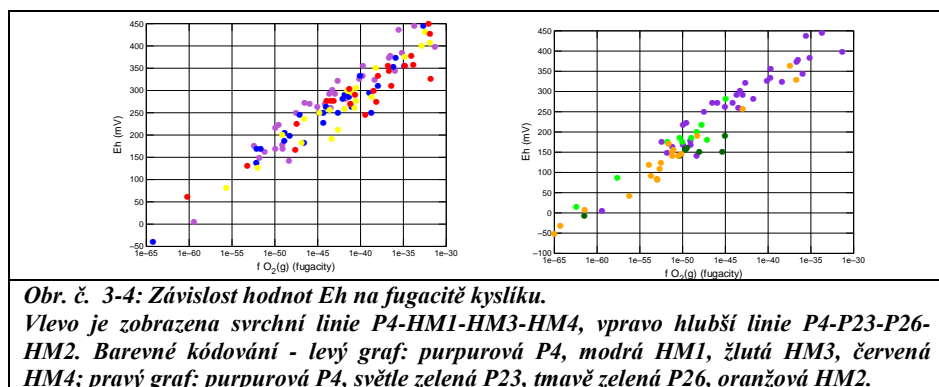
Obr. č. 3-3: Závislost hodnot pH na fugacitě oxidu uhličitého.

Vlevo je svrchní linie P4-HM1-HM3-HM4, vpravo je hlubší linie P4-P23-P26-HM2. Barevné kódování, levý graf: purpurová P4, modrá HM1, žlutá HM3, červená HM4; pravý graf: purpurová P4, světle zelená P23, tmavě zelená P26, oranžová HM2.

Ve vodě vstupující do mokřadu v bodě P4 byla zjištěna fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ v řádu 0,1 bar, což je zhruba 300 násobek fugacity, která je charakteristická pro vody v rovnováze s atmosférou, kde se fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ pohybuje okolo $3,5 \times 10^{-4}$ bar. Vysoké koncentrace $\text{CO}_2(\text{g})$ ve vodě vstupující do mokřadu lze přisoudit natlakování důlních vod v podzemí ložiska Zlaté Hory, což bylo potvrzeno i v důlní vodě z oblasti Zlaté Hory-jih (0,2 bar). Vody v mělké přípovrchové vrstvě A1 odplyňují rychleji než vody v hlubší přípovrchové vrstvě A2, kde v koncovém profilu mezi P26-HM2 byla zjištěna fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ odpovídající ještě desetinásobku rovnovážné fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$ s atmosférou. Díky postupnému

odplynění důlních vod v mokřadu dochází k nárůstu pH na neutrální až mírně zásadité hodnoty, viz **Obr. č. 3-3**. V hlubších vrstvách neklesá fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ tak rychle, jelikož jsou odděleny od svrchních vrstev jílovitými vrstevkami, které zabraňují unikům plynného $\text{CO}_2(\text{g})$ do atmosféry. Hodnoty pH nevykazují korelaci s fugacitou kyslíku vypočtenou ze složení vod v mokřadu.

V celém přípovrchovém horizontu A byla zjištěna významná korelace mezi fugacitou kyslíku a hodnotami Eh, viz **Obr. č. 3-4**.



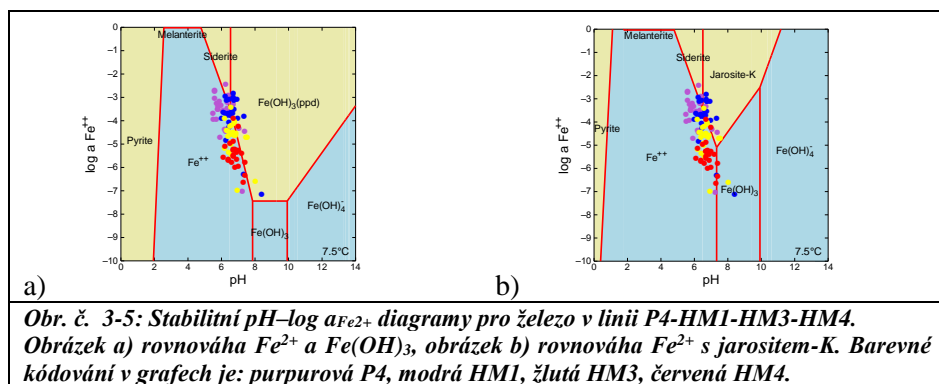
Z těchto grafů je patrné, že hodnoty fugacity $\text{O}_2(\text{g})$ v mělké přípovrchové vrstvě A1 (0,1-0,2m) v celém podélném profilu se pohybují v řádech 10^{-50} - 10^{-30} , což odpovídá mírně redukčním až anoxickým podmínkám. Veškerý kyslík, který se do vody dostává z atmosféry je tedy spotřebován na oxidaci železa, případně na oxidaci organického detritu. V hlubší přípovrchové vrstvě A2 (0,2-0,4 m) v koncových bodech profilu P26-HM2 vody přecházejí z anoxických do silně redukčních podmínek, kde se fugacity $\text{O}_2(\text{g})$ pohybují v řádech 10^{-65} - 10^{-50} . Hodnoty Eh naopak nevykazují žádnou závislost na fugacitě $\text{CO}_2(\text{g})$.

3.5.3 Složení vod v mělké přípovrchové vrstvě v hloubce 0,1-0,2m

Pro popis geochemických procesů dekontaminace důlních vod byly zkonstruovány úplné geochemické modely pro rovnovážné složení vodného roztoku po vysrážení nadbytečného množství příslušných látek, které odpovídají reálnému vzorku vody. Následně byly z výstupů jednotlivých geochemických

modelů pro každou monitorovanou sondu sestaveny pH-Eh diagramy a do těchto grafů vyneseny hodnoty všech jejích analýz.

V mělké přípovrchové vrstvě A1 v hloubce 0,1-0,2 m v linii sond P4 – HM1 – HM3 – HM4 je železo vstupující do mokřadu v podobě rozpuštěného Fe^{2+} z vody odstraňováno oxidací atmosférickým kyslíkem na Fe^{3+} v podobě sraženiny oxohydroxidů železa, které jsou v rovnovážných stabilitních diagramech uvedeny jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (ppd). Jak je patrné ze stabilitního diagramu pro železo pH-log $a_{\text{Fe}^{2+}}$, vynesené analýzy dobře kopírují linii rovnováhy Fe^{2+} s vysráženým $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a sideritem, viz **Obr. č. 3-5**.

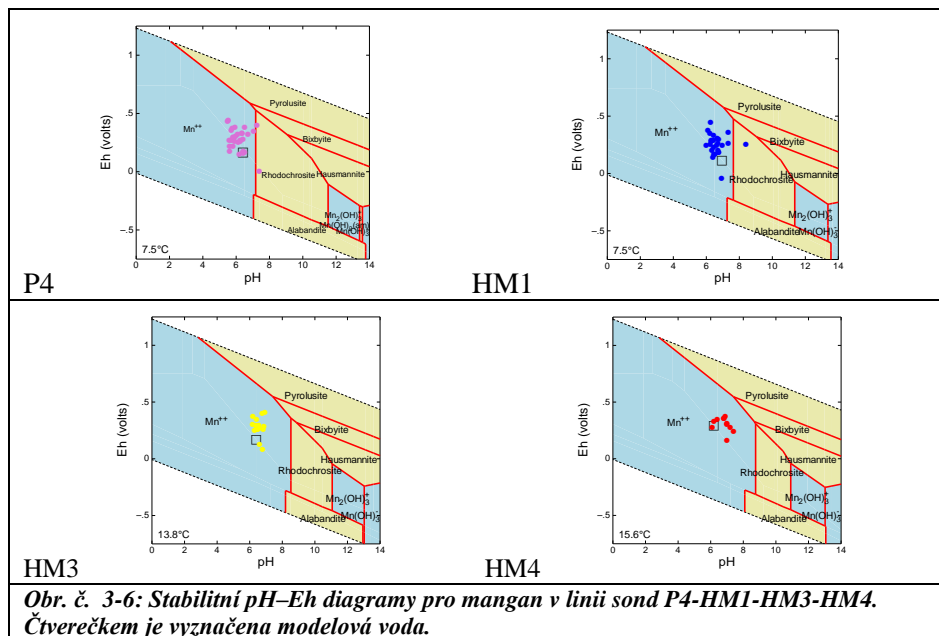


Tyto srážecí reakce mohou být doplněny oxidací Fe^{2+} na jarosit-K případně jarosit-Na, které jsou limitovány koncentracemi draslíku a sodíku, viz **Obr. č. 3-5**. Srážení jarositu v mělké přípovrchové vrstvě (0,1-0,2m) je v této vrstvě hlavním procesem odstraňování síranů. Při oxidaci Fe^{2+} a na Fe^{3+} buď ve formě oxohydroxidů nebo jarositu jsou uvolňovány kyselé protony H^+ stejně tak i při srážení Fe^{2+} na siderit, které jsou následně pufovány přebytkem rozpuštěných hydrogenuhličitanů.

Generelně nejsou koncentrace uhličitánů kontrolovány žádným minerálem. Pokles jejich koncentrace souvisí s poklesem fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$ a postupným odplyněním důlních vod v mokřadu.

Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů se pro rozpuštěný mangan pohybují okolo hranice nasycení Mn^{2+} a rodochrositem (MnCO_3), jak ukazuje **Obr. č. 3-6**. Zejména ve vstupní vodě P4 a v sondě HM1 se koncentrace Mn^{2+} podle

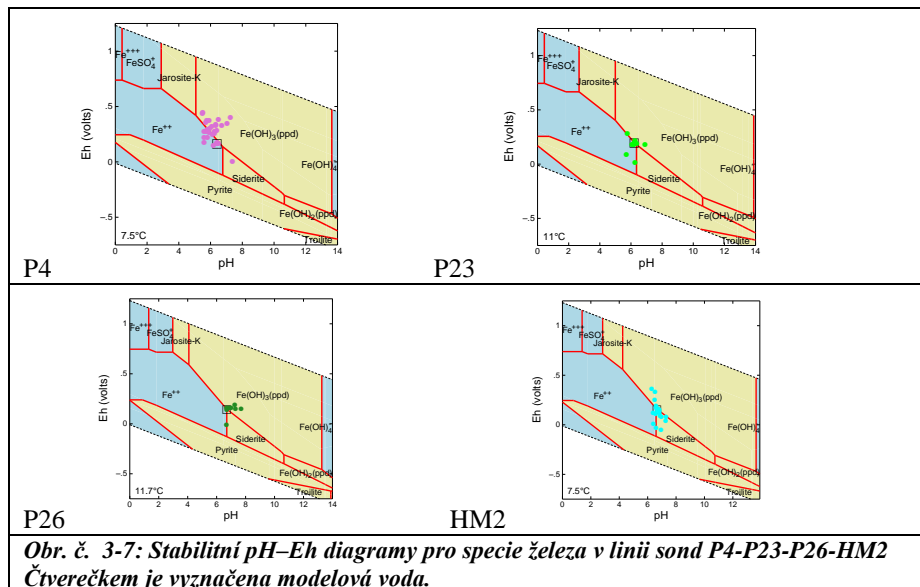
stabilitních pH-Eh diagramů přibližují rovnováže s rodochrositem. V druhé polovině mokřadu s velkou pravděpodobností ke srážení rodochrositu nedochází. Ze stabilního pH-Eh diagramu na **Obr. č. 3-6** je patrné, že v mělké přípovrchové vrstvě mokřadu nedochází k oxidaci Mn^{2+} na Mn^{4+} v podobě pyrolusitu (MnO_2).



Obr. č. 3-6: Stabilní pH-Eh diagramy pro mangan v linii sond P4-HM1-HM3-HM4. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.

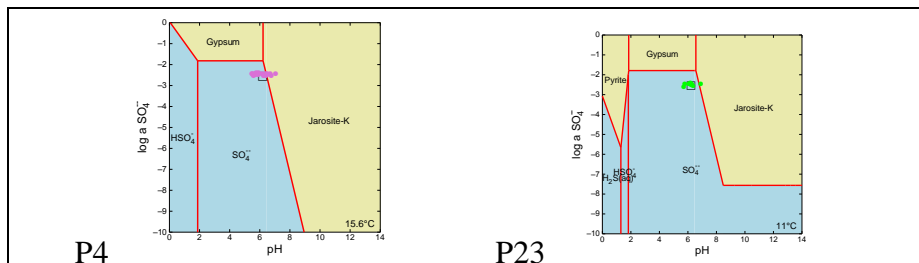
3.5.4 Složení vod v hlubší přípovrchové vrstvě v hloubce 0,2-0,4m

V hlubší přípovrchové vrstvě (0,2-0,4m) dochází k odstraňování železa podobnými procesy jako v mělké přípovrchové vrstvě. Hodnoty fyzikálně-chemických parametrů pro železo se pohybují okolo rovnovážné linie mezi Fe^{2+} a oxohydroxidy $Fe(OH)_3$, jak je vidět na **Obr. č. 3-7**. Při podélné protékání vody v profilu P4 – P23 – P26 – HM2 je rovnováha Fe^{2+} posunuta více k sideritu.



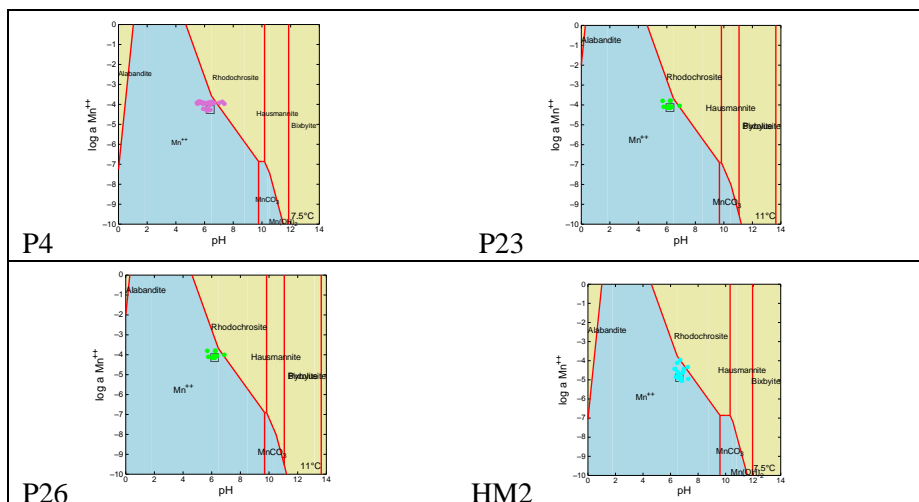
Proces eliminace rozpuštěného Fe^{2+} ve formě oxohydroxidů $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a sideritu (FeCO_3) může být doprovázen oxidací Fe^{2+} na jarosit-K ($\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$). Ze stabilních diagramů pro složení vod v linii P4 – P23 – P26 – HM2 vyplynulo, že ke srážení jarositu může docházet pouze na začátku podélného profilu mezi vstupem P4 a sondou P23, viz **Obr. č. 3-8**, kde se vody pohybují okolo rovnováhy mezi rozpuštěnými síraný a jarositem.

Jelikož byly v tomto profilu zjištěny nepoměrně vyšší koncentrace síranů vůči draslíku nebo sodíku, je možné se domnívat, že na konci sledovaného profilu P4 – P23 – P26 – HM2 mezi sondami P26 a HM2 dochází k přítékání vod z jiných vrstev, kde jsou již koncentrace síranů nízké.



Obr. č. 3-8: Stabilní pH–log $a_{SO_4^{2-}}$ diagramy pro sírany mezi sondami P4-P23. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.

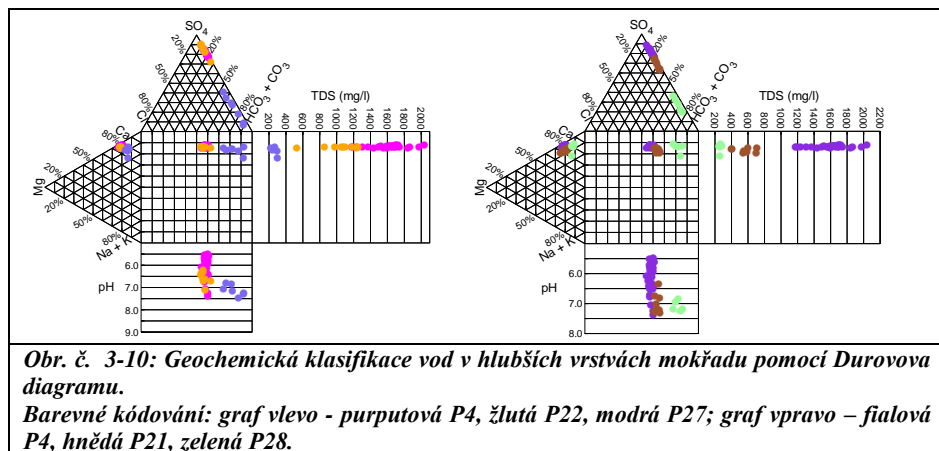
Ze stabilního diagramu pH–log $a_{Mn^{2+}}$ na **Obr. č. 3-9** je patrné, že analýzy vzorků vod z profilu P4 – P23 – P26 – HM2 se pohybují v blízkosti rovnováhy mezi Mn²⁺ a rodochrositem. Srážení manganu jako rodochrosit je spojen s uvolněním protonu H⁺, který je následně vázán přebytkem hydrogenuhličitánů za vzniku plynného oxidu uhličitého, který je uvolněn do atmosféry.



Obr. č. 3-9: Stabilní pH–log $a_{Mn^{2+}}$ diagramy pro mangan v linii sond P4-P23-P26-HM2. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.

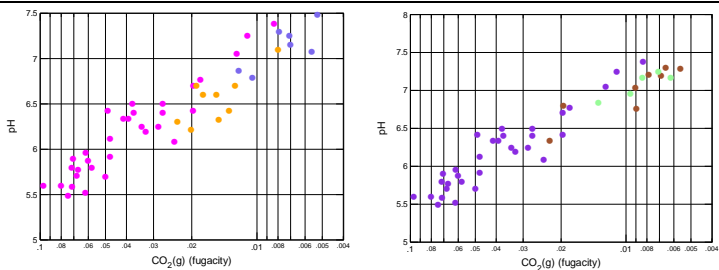
3.5.5 Geochemická klasifikace vod v druhém modelovaném horizontu

V obou sledovaných profilech dochází k pozvolné změně chemického typu vod od typických důlních sírano–vápenatých vod na vstupu v místě P4 ($\text{SO}_4\text{-Ca}$) až po hydrogenuhličitanovo–vápenaté vody ($\text{HCO}_3\text{-Ca}$) na konci obou sledovaných profilů v sondách P27 a P28. Ve vstupní vodě v obou profilech jsou sírany dominantním aniontem a připadá na ně přibližně 85 % všech aniontů (**Obr. č. 3-10**), hydrogenuhličitan jsou minoritním aniontů. Na konci obou sledovaných profilů zhruba po 20 m začínají sírany ztrácet svoji převahu a jsou postupně nahrazovány uhličitanovými látkami, na které připadá přibližně 70–75 % všech aniontů.



3.5.6 Vývoj fyzikálně-chemických parametrů v druhém modelovaném horizontu

Obdobně jako ve svrchních vrstvách mokřadu byla i v hlubších vrstvách v profilech P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 zjištěna závislost hodnot pH na parciálním tlaku oxidu uhličitého vyjádřeného jako fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ pro rovnováhu vody s plynnou fází, viz **Obr. č. 3-11**.

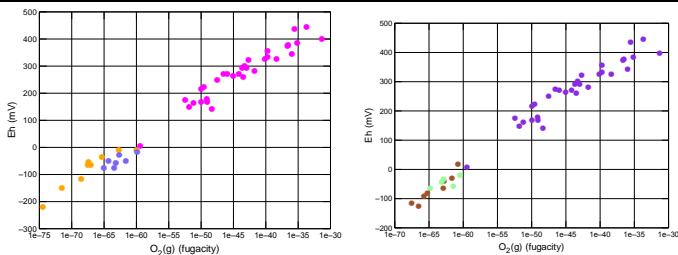


Obr. č. 3-11: Závislost pH na fugacitě oxidu uhličitého ve vodě.

V grafu vlevo je uveden vývoj v profilu P4–P22–P27 a v grafu vpravo profil P4–P21–P28. Barevné kódování: purpurová P4, žlutá P22, modrá P27, hnědá P21, zelená P28.

Natlakovaná vstupní důlní voda se pomalu v mokřadu odplyňuje a její fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ klesne v koncových sondách P27 a P28 obou profilů P4 – P22 – P27 i P4 – P21 – P28.

Pro oba sledované profily P4 – P22 – P27 a P4 – P21 – P28 v hlubší vrstvě mokřadu byla zjištěna významná korelace mezi fugacitou kyslíku $f \text{O}_2(\text{g})$ a hodnotami Eh, jak je vidět z grafů na **Obr. č. 3-12**. V obou profilech Eh klesá na prvních 10 m od vstupu v sondách P22 a P21 na hodnoty okolo -100 až -200 mV, viz **Obr. č. 3-12**. Při takto nízkém Eh klesá fugacita kyslíku v sondách P22 a P21 až na hodnoty v řádu 10^{-75} – 10^{-70} bar., což odpovídá silně redukčnímu prostředí v obou profilech. Pro vody v hlubších vrstvách mokřadu nebyla zjištěna žádná korelace mezi Eh a fugacitou $\text{CO}_2(\text{g})$.

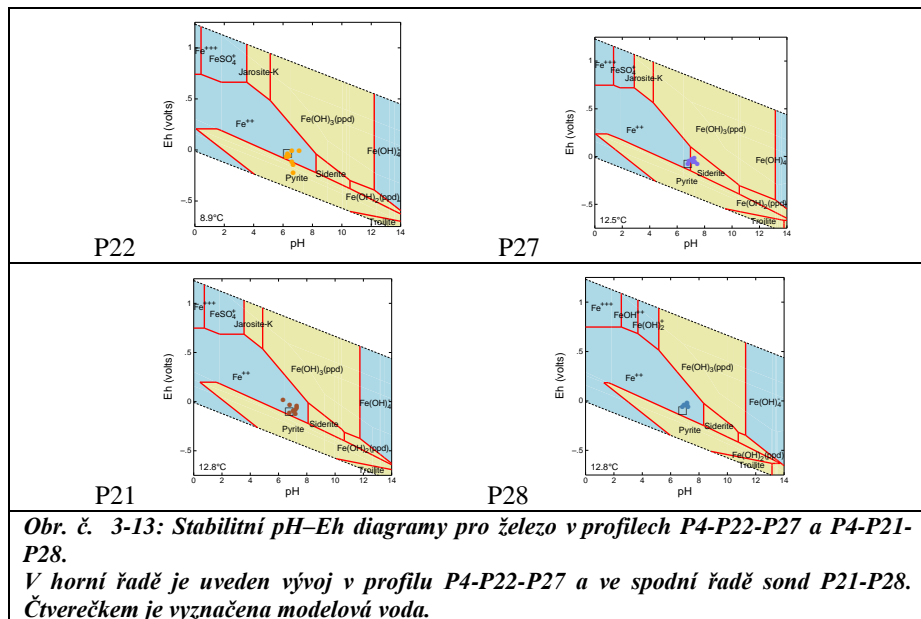


Obr. č. 3-12: Závislost hodnot Eh na fugacitě kyslíku v profilech P4-P22-P27 a P4-P21-P28

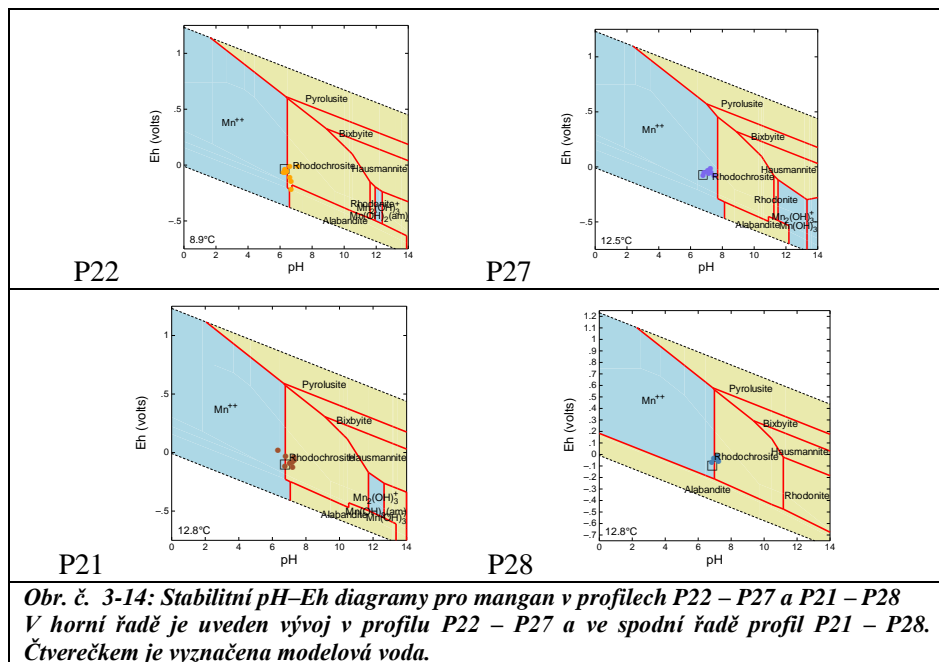
Barevné kódování: graf vlevo - purpurová P4, žlutá P22, modrá P27; graf vpravo - purpurová P4, hnědá P21, zelená P28.

3.5.7 Složení vod v horizontu v druhém modelovaném horizontu

V hlubších horizontech mokřadu v obou sledovaných profilech P4 – P22 – P27 v hloubce 0,5–0,8 m pod terénem a profilu P4 – P21 – P28 v hloubce 1,1–1,4 m pod terénem bylo ze stabilitních pH–Eh diagramů zjištěno, že hodnoty fyzikálně-chemických parametrů se pro rozpuštěné železo pohybují okolo linie rovnováhy mezi Fe^{2+} a minerálu pyritu, viz **Obr. č. 3-13**. Díky přítomnosti jílovitých vrstev v mokřadu, které tvoří velmi dobrý izolátor, není důlní voda v hlubších mokřadních horizontech v kontaktu s atmosférou a atmosférickým kyslíkem. V silně redukčních podmínkách při nízkém Eh potenciálu se železo z roztoku ve formě Fe^{2+} sráží jako pyrit (FeS_2). Silně redukční anoxické podmínky jsou způsobeny přítomností rozloženého organického detritu vzniklého dlouhodobou pozvolnou fermentací organických zbytků z mokřadních rostlin na jednodušší organické látky, jako je formaldehyd (CH_2O) nebo etanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$). Redukce síranů na sulfidy a pyrit probíhá pouze za přítomnosti sulfát redukujících bakterií (SRB).



V hloubce 0,5–0,8 m v profilu P4 – P22 – P27 je koncentrace manganu Mn^{2+} ve vodě nejprve v sondě P22 v rovnováze s rodochrositem (**Obr. č. 3-14**), ale dále v sondě P27 již není koncentrace Mn^{2+} kontrolována žádným minerálem a mangan se vyskytuje pouze v roztoku. Ze stabilitního diagramu pro specie manganu ve vodě ze sondy P22 je patrné, že za velmi nízkých Eh může v sondě P22 vznikat alabandit (MnS) spolu s pyritem (FeS_2). V hloubce 1,1–1,4 m při bázi mokřadu jsou koncentrace rozpuštěného Mn^{2+} v rovnováze s rodochrositem.

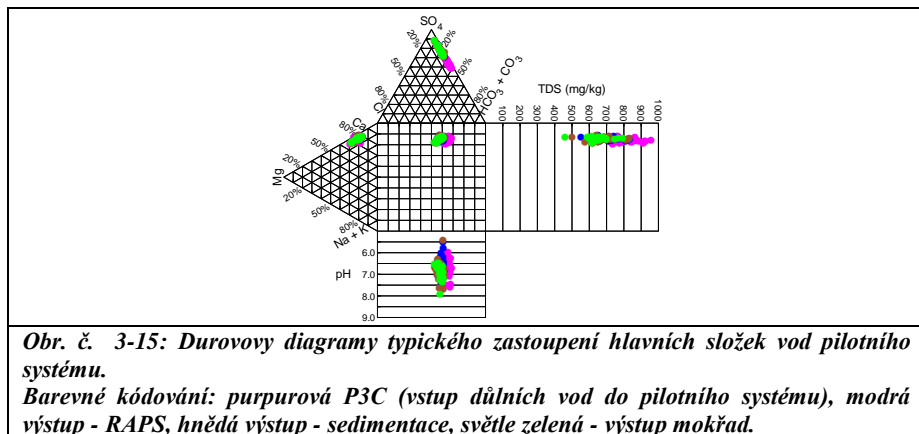


3.6 Změny koncentrací železa, manganu a síranů v pilotním mokřadu

3.6.1 Geochemická klasifikace vod v pilotním systému

Na vstupu vod do systému bylo měřeno poměrně široké spektrum hodnot pH, které se pohybovaly v rozmezí 6,0–7,5. Toto rozpětí hodnot pH zůstalo

zachováno i v nádrži RAPS i v sedimentační nádrži. Až v posledním stupni pilotního systému – v mokřadu se hodnoty pH ve vodě měly tendenci posunout se do mírně zásadité oblasti a pohybovaly se v rozmezí 6,5–7,9, jak je patrné i z Durovova diagramu na **Obr. č. 3-15**. V pilotním systému nedochází k posunu hodnot pH do zásadité oblasti.



Obr. č. 3-15: Durovovy diagramy typického zastoupení hlavních složek vod pilotního systému.

Barvé kódování: purpurová P3C (vstup důlních vod do pilotního systému), modrá výstup - RAPS, hnědá výstup - sedimentace, světle zelená - výstup mokřad.

Dominantním aniontem v celém pilotním systému jsou sírany. Na vstupu (místo označené P3C) na sírany připadá přibližně 65–70 % všech aniontů, na hydrogenuhličitanu pak pouze okolo 30 %. V nádrži RAPS dochází k poklesu zastoupení hydrogenuhličitanů na 8–25 % ve prospěch síranů, jejichž zastoupení vzroste na 72–90 % ze všech aniontů. Zbývající 2 % připadají na chloridy. Dominantním kationtem v celém pilotním systému je vápník, na který připadá 66–72 % všech kationtů, druhým nejzastoupenějším kationtem v celém pilotním systému je hořčík s 22–30 % všech kationtů. Na alkalické kovy (Na⁺ a K⁺) pak připadá pouze 3–6 % všech kationtů. Poměr kationtů se v celém pilotním systému nemění.

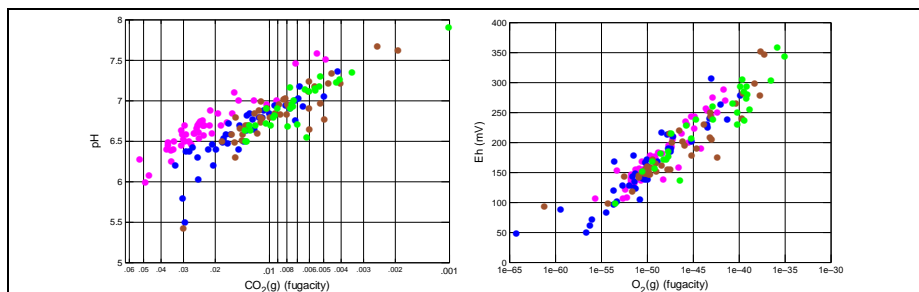
3.6.2 Účinnost odbourávání železa, manganu a síranů v pilotním systému

Celková účinnost odstraňování železa v pilotním systému je při nízkých průtocích nezávislá na průtoku a přesahuje 90 %, s narůstajícím průtokem postupně účinnost klesá. Nejlépe bylo železo odstraňováno v první nádrži RAPS. Účinnost odstranění Mn v první nádrži RAPS byla průměrně 7 %. V druhé aerobní sedimentační nádrži byla účinnost odstraňování manganu 9,0 %

a ve třetí nádrži (v mokřadu) 25,0 %. Celková účinnost odstraňování manganu ve všech třech nádržích byla 41 % a s nárůstem průtoku klesala. Sírany byly odstraňovány výhradně v nádrži RAPS s účinností okolo 6,0 %.

3.7 Geochemického modelování vod v pilotním systému

Obdobně jako v přírodním mokřadu byla i v pilotním systému zjištěna závislost hodnot pH na fugacitě $\text{CO}_2(\text{g})$. Na vstupu vod do pilotního systému v P3C se fugacita oxidu uhličitého odpovídá stonásobku fugacity při rovnovážném stavu vody s atmosférou (viz **Obr. č. 3-16**). Natlakovaná vstupní důlní voda se postupně v pilotním systému odplyňuje a její fugacita $\text{CO}_2(\text{g})$ klesne.

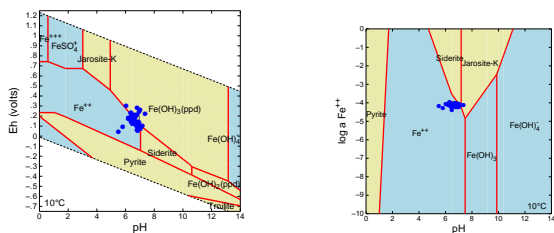


Obr. č. 3-16: Závislost hodnot pH na fugacitě $\text{CO}_2(\text{g})$ a závislost Eh na fugacitě kyslíku. Barevné kódování: purpurová P3C (vstup důlních vod do pilotního systému), modrá výstup RAPS, hnědá výstup - sedimentace, světle zelená - výstup mokřad

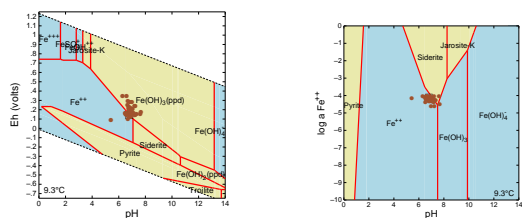
Z grafu **Obr. č. 3-16** závislosti $f \text{CO}_2(\text{g}) - \text{pH}$ je patrné, že k největšímu poklesu fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$ dochází mezi nádrží RAPS a sedimentační nádrží. Vyšších hodnot pH je dosahováno při vyšší míře odplynění při nižších hodnotách fugacity $\text{CO}_2(\text{g})$. Korelace hodnot pH a koncentrací rozpuštěných hydrogenuhličitánů nebyla zjištěna. Pro vodu protékající pilotním systémem byla zjištěna významná korelace mezi fugací kyslíku a hodnotami Eh, jak je vidět z grafů na **Obr. č. 3-16**. Z tohoto grafu je patrné, že voda v pilotním systému přetrvává v anoxických podmínkách. V pilotním systému je možné vypořizovat mírný posun směrem k oxidačním podmínkám, ale ani náznakem nedochází k posunu do redukčních podmínek.

Souhrnně lze konstatovat, že pokles koncentrací železa v pilotním systému je dán jeho srážením a vznikem oxohydroxidů železa, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sideritu a jarositu-K, **Obr. č. 3-17**.

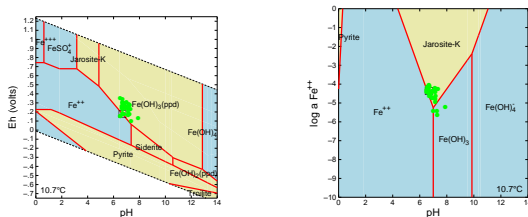
RAPS



Výstup ze sedimentační nádrže



Výstup z mokřadu



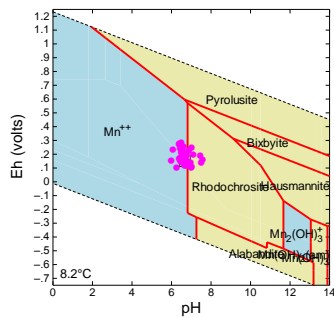
Obr. č. 3-17: Stabilní pH–Eh a pH–log $a_{Fe^{2+}}$ diagramy pro železo v RAPS, sedimentační nádrži a v mokřadu.

Diagramy vlevo zobrazují rovnováhu Fe^{2+} s $Fe(OH)_3$ a vpravo rovnováhu Fe^{2+} se sideritem a jarositem-K. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.

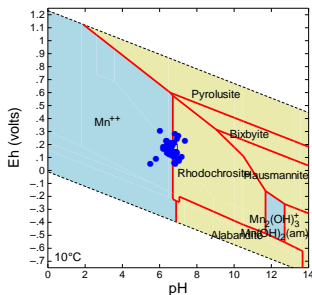
Rovnováha železa s jarositem-K byla v omezené míře zjištěna v nádrži RAPS a na výstupu vody ze třetí nádrže pilotního systému (z mokřadu), tj. na odtoku vody z pilotního systému.

Ze stabilních diagramů pro jednotlivé nádrže pilotního systému je patrné, že koncentrace manganu se na vstupu a v prvních dvou nádržích pilotního systému pohybují v blízkosti linie nasycení Mn^{2+} vůči rodochrositu $MnCO_3$,

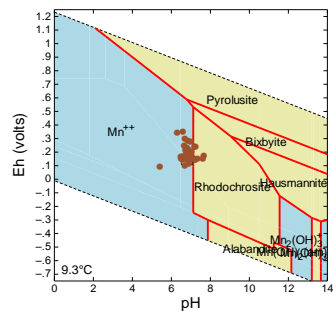
Vstup důlní vody (P3C)



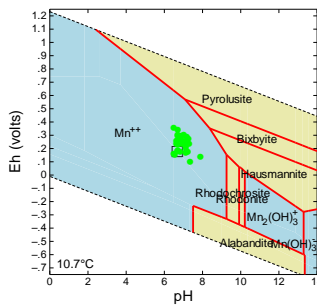
Výstup z nádrže RAPS



Výstup ze sedimentační nádrže



Výstup z mokřadu



Obr. č. 3-18: Stabilitní pH–Eh diagramy pro specie manganu. Čtverečkem je vyznačena modelová voda.

4. Závěry

Pro studium geochemických procesů vedoucích k dekontaminaci důlních vod v mokřadních systémech bylo vybráno rudné ložisko ve Zlatých Horách, kde tyto geochemické procesy v přírodním mokřadu pod odkalištěm probíhají. Na základě jeho studia a s využitím zkušeností ze zahraničí byl vedle přírodního mokřadu postaven pilotní systém, který má však, jak bylo dlouholetým monitoringem zjištěno, pouze omezenou účinnost.

Provedený geologický průzkum ukázal, že těleso mokřadu je tvořeno laminárně uloženými vrstvami jemnozrných písků a prachovitých sedimentů o proměnlivé mocnosti a propustnosti, které se cyklicky střídají. Mocnost přírodního mokřadu je určena morfologií podloží, maximálně však dosahuje 1,4 m. Hydrogeologickým průzkumem byl zjištěn generelní směr proudění vod mokřadem k SV k hlavní drenážní bázi. Těleso mokřadu tvoří mělký zavěšený kolektor ležící v terénní depresi nad hlubším kolektorem svahových uloženin. Hydraulickými zkouškami byl prokázán pokles koeficientu filtrace s přibývajícím hloubkou z $n \times 10^{-5}$ m/s ve vrstvě 0,1–0,2 m na $n \times 10^{-7}$ m/s v nejhlubší vrstvě mokřadu v hloubce 1,1–1,4 m. Rychlost proudění vody v mokřadu s hloubkou také klesá ze 120 cm/den v horní vrstvě 0,1–0,2 m až na 2,5 cm/den při bázi mokřadu.

Termometrií v zimním období bylo vymapováno pět dílčích průsaků na vstupu do mokřadu a byly také upřesněny informace o preferenčních cestách pohybu vody mokřadem. Termometricky bylo ověřeno, že voda z nižších vrstev se ve střední části mokřadu dostává na povrch a mísí se s vodami z mělkých vrstev. Silikátové analýzy ukázaly, že množství železa v zeminách klesá po směru proudění vody. V přípovrchové vrstvě zemin (0,0–0,2 m) byl zjištěn rychlejší pokles množství železa než v hlubší vrstvě (0,2–0,5 m). S hloubkou v zeminách přibývá Fe^{2+} a síra. Analýzami zemin z mokřadu byla také zjištěna přítomnost většího množství vápníku v pevné fázi než mimo mokřad. Bakteriologickým průzkumem byla detekována přítomnost železo a síru oxidujících bakterií v hloubkách 0,2–0,5 m. V hloubkách 0,5–1,4 m byly v zeminách z mokřadu naopak zjištěny sulfát redukující bakterie SRB.

Na základě dlouholetých měření ve Zlatohorském důlním revíru byla provedena charakteristika významných zdrojů vod v okolí mokřadu. Vody vstupující do mokřadu mají charakter sírano – vápenatých ($\text{SO}_4\text{--Ca}$) vod. Poměrem hlavních kationtů vápníku a hořčíku jsou blízké vodám z drenáže pod odkalištěm, které

vstupují do pilotního systému. Dalším shodným rysem obou vod je jejich přesycenost vůči plynnému oxidu uhličitému. Z poměru síranů vůči hydrogenuhlíčanům se vody na vstupu do mokřadu více podobají vodám z dědičné štoly odvodňující celý důlní komplex. Díky vysoké převaze síranů nad hydrogenuhlíčitany je možné se domnívat, že voda na vstupu do mokřadu odpovídá vodám z nejhlubších pater důlního komplexu.

Na základě průzkumu byly v přírodním mokřadu identifikovány čtyři podélné profily ve čtyřech hloubkových vrstvách (0,1–0,2 m, 0,2–0,4 m, 0,5–0,8 m, 1,1–1,4 m), na kterých byl prováděn dlouhodobý monitoring. Monitoring koncentrací železa na povrchu mokřadu ukázal, že na trase 2 m od zdroje vod klesnou koncentrace o 99,3 %. V přípovrchové vrstvě (0,1–0,2 m) bylo železo odstraňováno na trase 40 m s 98% účinností, v hlubší vrstvě (0,2–0,4 m) na trase 20 m s účinností 84 % a v hloubce 0,5–0,8 m s účinností 97 %. I v nejhlubší vrstvě mokřadu (1,1–1,4 m) klesly koncentrace železa na trase 20 m s účinností 99 %. V povrchové vrstvě mokřadu nebyl zjištěn pokles koncentrací síranů. Ve vrstvě 0,1–0,2 m na trase 40 m se koncentrace síranů snížily v průměru o 50 %, ve vrstvě 0,2–0,4 m na trase 20 m s účinností 92 % a v hlubších vrstvách 0,5–1,4 m účinnost 95 %. Na povrchu byla na trase 22 m zjištěna účinnost odstranění manganu 98 %, stejně tak ve vrstvě 0,1–0,2 m na trase 40 m. Ve vrstvě 0,2–0,4 m klesly koncentrace manganu s účinností 93 %. V hlubších vrstvách mokřadu (0,5–1,4 m) byl mangan odstraňován hůře s účinností pouze 69–83 %. Z monitoringu pěti vrstev v přírodním mokřadu vyplynulo, že železo, mangan a sírany byly společně nejlépe odstraňovány ve vrstvě 0,2–0,4 m, kde bylo železo odstraňováno s účinností 84 %, mangan a sírany s účinností 92 %.

Geochemické procesy v přírodním mokřadu byly s výjimkou povrchové vrstvy popsány pomocí geochemických modelů rovnováhy vody s příslušnými minerály. V mělké přípovrchové vrstvě (0,1–0,2 m), která je popsána modelovým profilem P4-HM1-HM3-HM4, byly dlouhodobě sledovány výhradně sírano–vápenaté vody. V tomto podélném profilu začíná přibližně po 20 m v důsledku geochemických dějů klesat celková mineralizace. Původně natlakované vody, které vstupují do mokřadu, vykazují vysoké koncentrace $\text{CO}_2(\text{g})$, které korelují s hodnotami pH. Díky jejich postupnému odplynění dochází k nárůstu hodnot pH z 6,2 na 7,0. Hodnoty pH nekorelují s fugacitou kyslíku. Naopak hodnoty Eh jsou určovány fugacitou rozpuštěného kyslíku, která v profilu P4-HM1-HM3-HM4 odpovídá anoxickým podmínkám. V důsledku geochemických procesů byl v tomto profilu dlouhodobě pozorován pokles koncentrace síranů, železa, manganu, hydrogenuhlíčanů, hořčíku,

vápníku a draslíku. Primárním procesem při kontaktu důlní vody s atmosférou je oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} , které tvoří železité precipitáty oxohydroxidů, uváděných pro jednoduchost jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Současně dochází k oxidaci železa na jarosit-K případně na jarosit-Na a ke srážení železa ve formě sideritu. Koncentrace vápníku se pohybují na hranici nasycení vůči kalcitu a sádrovci. S vápníkem se spolusráží i hořčík. Koncentrace manganu ve vodě jsou v rovnováze s rodochrositem.

V hlubší přípovrchové vrstvě (0,2–0,4 m), popsané modelovým profilem P4-P23-P26-HM2, byla zhruba po 20 m délky profilu na rozdíl od vrchní vrstvy dlouhodobě sledována změna typu vod ze sírano-vápenatých na hydrogenuhličitano-vápenaté. Fyzikálně chemické parametry ve vrstvě (0,2–0,4 m) se mění stejně jako ve vrstvě 0,1–0,2 m. Nárůst pH koreluje s poklesem koncentrací $\text{CO}_2(\text{g})$ a nárůst Eh s nárůstem fugacity kyslíku ve vodě. K poklesu železa, manganu a síranů dochází stejně jako ve vyšší vrstvě rovnováhou vody se stejnými minerály. Rozdíl lze pozorovat pouze v lepších podmínkách a vyšší účinnosti srážení rodochrositu, kdy na stejných vzdálenostech je dosahováno vyšších hodnot pH.

V hlubších vrstvách mokřadu v hloubkách 0,5–1,4 m dochází díky redukčnímu prostředí k redukci železa a síranů na pyrit a dále ke srážení rodochrositu a kalcitu. Siderit se již nesráží v hloubce pod 1,1 m.

V pilotním systému byly zjištěny vysoké účinnosti odstraňování železa, které se pohybovaly okolo 90 %. Nejlépe bylo železo odstraňováno v závislosti na průtoku v nádrži RAPS. Průměrná účinnost odstraňování manganu v celém systému se pohybovala v závislosti na průtoku okolo 41 % a nejlépe byl mangan odstraňován v mokřadní nádrži. Pilotní systém téměř nedokázal odstraňovat sírany, účinnost se v průměru pohybovala okolo 6 %. Výše uvedené výsledky potvrdil v této práci vytvořený geochemický model rovnováhy vody v jednotlivých nádržích pilotního systému. Z výsledků modelu vyplynulo, že již na vstupu do nádrže RAPS je voda v rovnováze s $\text{Fe}(\text{OH})_3$, sideritem a rodochrositem. V nádrži RAPS a v sedimentační nádrži v podstatě nedošlo k významnějším změnám chemických rovnováh, pouze ve výjimečných případech byla voda v rovnováze s jarositem-K. Na konci pilotního systému při velmi nízkých zbytkových koncentracích železa docházelo ještě k oxidaci železa a voda byla v rovnováze s $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Porovnáním výsledků z pilotního systému s výsledky z přípovrchové vrstvy přírodního mokřadu se jako optimální ukazuje podpořit rovnováhu vody s rodochrositem a jarositem K. Z modelů vyplynulo,

že ke srážení jarositu-K by docházelo při zvýšení pH na hodnoty pohybující se v rozmezí 6,5–7,0 a při zvýšení Eh na hodnoty okolo +300 mV. Srážení rodochrositu je závislé jak na pH, které by muselo být vyšší než 7,2, tak i na poměrně vysokém přebytku hydrogenuhličitanů vůči manganu. Ke zlepšení čisticí schopnosti pilotního systému by přispěly následující konstrukční změny. Pilotní systém by mohl být konstruován jako jedna podélně protékaná nádrž o délce 20–40 m naplněná jílovito – písčítým materiálem o mocnosti okolo 0,5 m s podpovrchovým distribuovaným přítokem vody. Náplň nádrže bude třeba v celé délce překrýt jílovitým materiálem o mocnosti 0,2–0,3 m, aby nedocházelo k významnému úniku $\text{CO}_2(\text{g})$ do atmosféry. Přeměna $\text{CO}_2(\text{g})$ na hydrogenuhličitanu bude stejně jako v přírodním mokřadu doprovázena nárůstem hodnot pH. Při vyšších hodnotách pH postačí pro úspěšnou oxidaci železa na jarosit-K i nižší hodnoty Eh (Eh ~ +300 mV), jak vychází z modelu přírodního mokřadu. Povrch nádrže by měl být osázen mokřadními rostlinami.

5. Použitá literatura

- 1 ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. *Dynamic model of long term geochemical evolution of mine water after mine closure and flooding*. In International Mine Water Conference: Pretoria. 2009.
2. YOUNGER, P. *Mine Water – hydrology, pollution, remediation*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002. ISBN ISBN 1-4020-0137-1.
3. WILSON, D., BROWN, D. *Fast – track provision of St.Aidan’s reverse osmosis water – wreatment plant*. Journal of the chartered institution of water and envionmental management, 1997, vol. 11, p. 271-276.
4. MACÍAS, F., *Natural pre-treatment and passive remediation of highly polluted acid mine drainage*. Journal of environmental management, 2012, vol. 104, p. 93-100. 16
5. GOTOH, S., *Transformation of iron in a waterlogged soil as influenced by redox potential and pH*. Soil Sci. Soc. Am., 1974, vol. 38, p. 66-71.
6. REDDY, K., DELAUNE, R., et al. *Biogeochemistry od Wetlands – science and applications*. Boca Raton London New York: CRC Press Taylor @ Francis Group, 2008. ISBN 978-1-56670-678-0.
7. BLOWES, D., et al. *The geochemistry of acid mine Drainage*. In Treatise on Geochemistry. Elsevier, 2003, p. 149–204.
8. ROSE, P. D., BOSHOFF, G. A. *An integrated algal sulphate reducing high rate ponding process for the treatment of acid mine drainage wastewaters*. Biodegradation, 1998, vol. 9, p. 247-257.
9. ODOM, J. M. *The sulfate-reducing bacteria: Contemporary perspectives*. New York: Springer-Verlag, 1993. ISBN 13: 978-1-4613-9265-1.
10. LEFTICARIU, L. *Sulfate reducing bioreactor dependence on organic substrates for remediation of coal-generated acid mine drainage: field experiments*. Appl. Geochem., 2015, vol. 63, p. 70–82.
11. ČERNÍK, M., et al. *Geochemie a remediace důlních vod*. Praha: AQUATEST a.s., 2008. ISBN 978-80-254-2921-1.
12. ČERNÍK, M., et al. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: VŠCHT, 2010. ISBN 978-801-7080-767-5.
13. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. *Geochemical description and modeling of a wetland system of acid drainage water*. 2016, odesláno do redakce,
14. KOFROŇ, M. *Zlaté Hory – odkaliště 03: závěrečná zpráva IG a HG průzkumu*. Ostrava: Geologický průzkum n. p. Ostrava, 1987.
15. BENEŠ, J. *Projekt pilotního mokřadu: projektová dokumentace ke stavebnímu povolení*. Praha: Aquatest a.s., 2005.
16. JETEL, J. *Určování hydraulických parametrů hornin hydrodynamickými zkouškami ve vrtech*. Praha: Academia, 1982.

Seznam publikací v průběhu doktorského studia

Příspěvky v odborných časopisech:

1. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Geochemical description and modeling of a wetland system of acid drainage water. odeslán do redakce
2. FIEDLER, J., NAVRÁTILOVÁ, V., ŠUPÍKOVÁ, I. Ochrana a využití vod v příhraničním krystaliniku Ústeckého kraje. *Vodní hospodářství*, 2007, vol. 11, p. 389–391.
3. NOVÁK P., ZAJÍČEK A., FUČÍK P., HEJDUK T., KVAPIL P., ŠURÁNOVÁ R., ŠUPÍKOVÁ I., FIEDLER, J. Nové metody detekce pesticidních látek ve zdrojích pro pitnou vodu, jejich hodnocení a eliminace. *SOVAK Časopis obou vodovodů a kanalizací*, 1/2016, vol. 25, p. 22–26. ISSN 1210-3039.

Kapitoly v knize:

3. ČERNÍK, M., et al. *Geochemie a remediace důlních vod*. Praha: AQUATEST a.s., 2008. ISBN 978-80-254-2921-1.
4. ČERNÍK, M., et al. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: VŠCHT, 2010. ISBN 978-801-7080-767-5.

Příspěvky na konferencích:

5. ŠUPÍKOVÁ, I., ŠURÁNOVÁ, R., KVAPIL, P. Prenttion of the objectives of the project SOPOR. In *8th International passive sampling workshop and symposium*. (Prague, Czech republic, September 2016), 2016. ISBN 978-80-270-0412-6, Praha, Česká republika.
6. ŠUPÍKOVÁ, I., POLÁCH, L., KVAPIL, P., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Využití pasivních systémů pro čištění důlních vod kontaminovaných chlorbenzeny a hexachlorcyklohexany. In *Sanační technologie XIX*. 2016, p. 182–185. ISBN 978-80-86832-92-0, Třeboň, Česká republika.
7. ANTOŠ, V., HRABÁK, P., ČERNÍK, M., MACHÁČKOVÁ, J., KVAPIL, P., ŠUPÍKOVÁ, I., Phytoscreening of HCH bioaccumulation for groundwater contamination survey. In *4th International symposium on bioremediation and sustainable environmental technologies, May 2016, Miami, Florida*, 2016, ISBN 978-0-9964071-0-6, Battelle Memorial Institute, Columbus, Miami, Florida, USA.
8. MACHÁČKOVÁ, J., ČERNÍK, M., NOSEK, J., STUHLÍK, M., JIŘÍČKOVÁ, L., HRABÁK, P., KVAPIL, P., ŠUPÍKOVÁ, I. Experimentální vývoj a laboratorní testování technologie čištění důlních vod

-
- zatížených hexachlorcyklohexany a chlorbenzeny. In *Těžba a její dopady na životní prostředí VI*. 2015, p. 74–79. ISBN 978-80-86832-86-9, Staré Splavy, Česká republika.
9. KVAPIL, P., POLÁCH, L., ŠUPÍKOVÁ, I., MACHÁČKOVÁ, J., ČERNÍK, M., NOSEK, J., JIŘÍČKOVÁ, L., HRABÁK, P., HOMOLKOVÁ, M. Biobarrier for HCH removal from mine water of a feomer uranium surface mine. In *3th International symposium on bioremediation and sustainable environmental technologies, May 2015, Miami, Florida*, 2015, 2015, ISBN 978-0-9964071-0-6, Battelle Memorial Institute, Columbus, Miami, Florida, USA.
 10. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ŠURÁŇOVÁ, R. Čištění důlních vod pomocí přírodního bioremediačního systému. In DATEL, J., HAUEROVÁ, J. (ed.). XIV. In *Hydrogeologický kongres a II. inženýrskogeologický kongres. 2014*, p. 195–196. ISBN 978-80-903635-4-0, Liberec, Česká republika.
 11. ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M., ZEMAN, J. Čištění důlních vod pomocí přírodních systémů. In *Těžba a její dopady na životní prostředí IV*. 2012, p. 87–93. ISBN 978-80-86832-67-8, Hustopeče, Česká republika.
 12. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Geochemické interakce v mokřadních systémech. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 58–63. ISBN 978-80-86832-57-9, Strážnice, Česká republika.
 13. ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I., ZEMAN, J. Funkce mokřadních systémů při čištění důlních vod. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 54–57. ISBN 978-80-86832-57-9, Strážnice, Česká republika.
 14. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Mobilita uranu v důlních vodách a předpokládané působení NZVI. In *Těžba a její dopady na životní prostředí III*. 2011, p. 41–48. ISBN 978-80-86832-57-9, Strážnice, Česká republika.
 15. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Odhad dlouhodobého vývoje složení důlních vod po uzavření ložiska. In *Mezinárodní sympozium Hornická Příbram ve vědě a technice. 2011*, Příbram, Česká republika
 16. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Dynamic model of long term geochemical evolution of mine water after mine closure and flooding. In *International Mine Water Conference: Pretoria*. 2009, Pretoria, JAR.
 17. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Geochemický model přírodního mokřadního systému. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II*. 2008, p. 31–36. ISBN 978-80-86832-36-4, Svoboda nad Úpou, Česká republika.
 18. ZEMAN, J., ČERNÍK, M., ŠUPÍKOVÁ, I. Stratifikace důlních vod po zatopení dolů, její příčiny a důsledky. In *Těžba a její dopady na životní*
-

-
- prostředí II. 2008*, p. 37–40. ISBN 978-80-86832-36-4, Svoboda nad Úpou, Česká republika.
19. ŠUPÍKOVÁ, I., KOŘALKA S., ČERNÍK, M., Zonální odběry důlních vod a jejich interpretace pro vývoj chemismu zatopených důlních děl. In *Těžba a její dopady na životní prostředí II. 2008*, p. 66–70. ISBN 978-80-86832-36-4, Svoboda nad Úpou, Česká republika.
20. ZEMAN, J., ŠUPÍKOVÁ, I., ČERNÍK, M. Mine water stratification at abandoned mines and its geochemical model. In *Mine water and the environment proceedings, In 10th International mine water association congress, June 2008*, Karlovy Vary, Czech Republic, p. 183–186. ISBN 978-80-248-1767-5, Karlovy Vary, Česká republika.