



Europäische Union. Europäischer
Fonds für regionale Entwicklung.
Evropská unie. Evropský fond pro
regionální rozvoj.



Ahoj sousede. Hallo Nachbar.
Interreg V A / 2014–2020

Skládkový workshop Liberec-Žitava 2016

Skládka jako poslední možnost

Aktuální otázky

vyplývající z hierarchie nakládání s odpady

3.-4. listopadu 2016



Deponieworkshop Liberec-Zittau 2016

Deponie als letzte Möglichkeit

Aktuelle Fragen,

die sich aus der Abfallhierarchie ergeben

03.-04. November 2016

12. Skládkový workshop Liberec-Žitava

Skládka jako poslední možnost

Aktuální otázky vyplývající z hierarchie nakládání s odpady

12. Deponieworkshop Liberec-Zittau

Deponie als letzte Möglichkeit

Aktuelle Fragen, die sich aus der Abfallhierarchie ergeben

Podpora

Tato akce je podpořena z prostředků Evropské unie prostřednictvím Programu spolupráce Česká republika-Svobodný stát Sasko 2014-2020 – číslo projektu 100246598.

Förderung

Diese Veranstaltung wird durch das SN-CZ 2014-2020 - Programm der EU zur Förderung der grenzüberschreitenden Zusammenarbeit zwischen dem Freistaat Sachsen und der Tschechischen Republik gefördert – Projektnr.: 100246598.

odborný editor: Lukáš Zedek

technický editor: Kamil Nešetřil

překlady provedl: Sven Dietrich

Sborník byl připraven s využitím typografického systému \LaTeX .

Obsah

Účinnost evropských předpisů	7
<i>Havelka, P.</i> Odpadové hospodářství v ČR ve světle vyhlášené evropské strategie	9
<i>Stock, U.; Bittrich, S.</i> Požadavky na zpracování odpadů, především diskuse o spalování odpadů proti mechanicko-biologickému zpracování odpadů z německého pohledu	11
<i>Hráská, D.</i> Způsoby energetického využívání odpadů	25
<i>Witkowski, W.; Beyer, G.</i> Plánování, stavba a zprovoznění zařízení pro zpracování odpadu s kompostárnou v Marszowě (Polsko)	31
Využití stavebních materiálů pro stavbu skládek	33
<i>Egloffstein T.; Sehrbrock, U.</i> Průkazní zkoušky přírodních, minerálních stavebních materiálů – Požadavky a jejich praktické prosazování v Německu	35
<i>Sandig, F.; Al-Akel, S.; Thiele, R.; Engel, J.</i> Aplikace technických rekultivačních substrátů - možnosti a hranice	39
<i>Hrabčák, M.</i> Štvrtý rozmer skládky	55
<i>Schneider, P.; Müller, M.; Hebner, A.; Kapielski, K.; Schrickel, M.; Fabian, H.</i> Možnosti alternativní izolace skládky pomocí sekundárních minerálních stavebních hmot v tuzemsku a v zahraničí	63
Aplikovaná informatika a měřicí technika	77
<i>Dunger, V.; Müller, M.; Winter, C.; Winter, J.</i> Hydrologie zajištění povrchu v Sasku a změny klimatu	79
<i>Datel, J. V.</i> Zásady geotechnického a environmentálního monitoringu odkališť	93
<i>Weber K.</i> Automatizovaný monitoring skládky během fáze následné péče	111

<i>Kast, G.</i> Měření objemového obsahu vody při využití kontinuálních a diskontinuálních metod měření v hydrologické vrstvě skládky v Bavorsku	117
Techniky následné péče o skládky	119
<i>Drews, R.</i> Nákladově efektivní a nízkoúdržbové systémy odvodnění povrchů skládek s přihlédnutím ke specifickým požadavkům hydrologické vrstvy.	121
<i>Beck-Broichsitter, S.; Fleige, H.; Horner, R.</i> Dlouhodobá účinnost dočasného minerálního zakrytí povrchu	143
<i>Steinbrecht, D.; Rickert, I.</i> Likvidace a energetické využívání skládkových plynů	153
<i>Nešetřil, K.</i> Informační systém pro monitoring skládek	163
Aplikovaná geologie a další témata	165
<i>Zeman, J.</i> Geochemie složitých interakcí odpadů a infiltračních vod na skládkách	167
<i>Hrabal, J.; Kovářová, K.; Ambrožová, V.</i> Čištění skládkových výluhů kombinovanou membránovou technologií s použitím bio- logických systémů předčištění	179
<i>Gerth, A.; Hebner, A.; Kopielski, K.; Schneider, P.</i> Následné využití lokality skládky Gò Cát v Ho Či Minově městě	187
<i>Clemenz, P.; Weber, I.; Dedek, M.; Pabel, R.; Schoenherr, J.I.; Dunger, V.; Schulz, R.; Engel, J.</i> Vývoj environmentálních inženýrských postupů pro udržitelné využití půd	199
<i>Pelantová, V.</i> Problematika černých skládek	207

Inhaltsverzeichnis

Auswirkung von EU-Richtlinien	7
<i>Havelka, P.</i> Abfallwirtschaft in der Tschechischen Republik angesichts der erklärten europäischen Strategie	9
<i>Stock, U.; Bittrich, S.</i> Anforderungen an die Abfallbehandlung, insbesondere die Diskussion um Abfallverbrennung kontra mechanisch-biologische Abfallbehandlung aus deutscher Sicht	11
<i>Hráská, D.</i> Möglichkeiten einer energetischen Abfallnutzung	25
<i>Witkowski, W.; Beyer, G.</i> Planung, Bau und Inbetriebnahme von Abfall-aufbereitungsanlagen und die Abfallanlage mit Kompostierung in Marszow (Polen)	31
Verwendung von Baustoffen im Deponiebau	33
<i>Egloffstein T.; Sehrbrock, U.</i> Eignungsnachweise nach BQS für natürliche mineralische Baustoffe – Anforderungen und praktische Umsetzung	35
<i>Sandig, F.; Al-Akel, S.; Thiele, R.; Engel, J.</i> Anwendungen für technische Rekultivierungs-Substrate – Möglichkeiten und Grenzen	39
<i>Hrabčák, M.</i> Die vierte Dimension einer Deponie	55
<i>Schneider, P.; Müller, M.; Hebner, A.; Kopielski, K.; Schrickel, M.; Fabian, H.</i> Möglichkeiten alternativer Deponieabdichtungen mit mineralischen Ersatzbaustoffen im In- und Ausland	63
Angewandte Informatik und Umwelt-Messtechnik	77
<i>Dunger, V.; Müller, M.; Winter, C.; Winter, J.</i> Der Wasserhaushalt von Oberflächensicherungen Sachsens im Klimawandel	79
<i>Datel, J. V.</i> Prinzipien des geotechnischen Monitorings und Umweltmonitorings von Klärteichen .	93
<i>Weber K.</i> Automatisierte Deponieüberwachung in der Nachsorgephase	111

<i>Kast, G.</i> Zur Messung des volumetrischen Bodenwassergehaltes bei Einsatz von kontinuierlichen und diskontinuierlichen Messmethoden in einer Wasserhaushaltsschicht einer Deponie in Bayern	117
Umwelttechnik bei der Nachsorge von Deponien	119
<i>Drews, R.</i> Kostengünstige und nachsorgearme Oberflächenentwässerungseinrichtungen auf Deponien bei Berücksichtigung der besonderen Anforderungen einer Wasserhaushaltsschicht	121
<i>Beck-Broichsitter, S.; Fleige, H.; Horner, R.</i> Langzeitwirkung einer temporären mineralischen Oberflächenabdichtung	143
<i>Steinbrecht, D.; Rickert, I.</i> Entsorgung von und Energiegewinnung aus Deponiegasen	153
<i>Nešetřil, K.</i> Informationssystem für das Monitoring einer Deponie	163
Angewandte Geologie, Sonstiges	165
<i>Zeman, J.</i> Geochemie komplexer Wechselwirkungen des Abfalls und des Sickerwassers auf Deponien	167
<i>Hrabal, J.; Kovářová, K.; Ambrožová, V.</i> Reinigung des Deponiesickerwassers mit Hilfe einer kombinierten membranengestützten Technologie unter Anwendung biologischer Systeme der Vorbehandlung	179
<i>Gerth, A.; Hebner, A.; Kopielski, K.; Schneider, P.</i> Nachnutzung des Deponiestandortes Gò Cát in Ho Chi Minh City	187
<i>Clemenz, P.; Weber, I.; Dedek, M.; Pabel, R.; Schoenherr, J.I.; Dunger, V.; Schulz, R.; Engel, J.</i> Entwicklung umweltingenieurtechnischer Verfahren zur nachhaltigen Bodenressourcennutzung	199
<i>Pelantová, V.</i> Problematik der illegalen Abfallablagerung	207

Aplikovaná geologie a další témata

Angewandte Geologie, Sonstiges

Geochemie složitých interakcí odpadů a infiltračních vod na skládkách

Geochemie komplexer Wechselwirkungen des Abfalls und des Sickerwassers auf Deponien

Josef Zeman¹

Abstrakt

Voda je nejvýznamnějším transportním médiem kontaminantů v povrchovém prostředí. Srážková a podzemní voda vnikající do skládky odpadů interaguje s odpadem v závislosti na složení odpadu. Obvykle se jedná o složitě provázaný systém acidobazických, oxidačně-redukčních a biochemických reakcí, které jsou citlivé na vnější podmínky. Výsledné skládkové vody pak mohou být pro okolní prostředí zcela neškodné až silně toxické. V rámci příspěvku bude podán přehled základních interakcí a závislosti jejich výsledku na podmínkách panujících na skládce.

Kurzfassung

Das bedeutendste Transportmittel der Kontaminanten in dem Umfeld der Oberfläche ist das Wasser. Die in eine Abfalldeponie eindringenden Niederschlag und Grundwasser reagieren mit dem Abfall in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Abfalls. In der Regel handelt es sich um ein komplex verbundenes System von azidobasischen, Oxidations- und Reduktions- sowie biochemischen Reaktionen, die sensibel zu den äußeren Bedingungen sind. Das Deponiewasser, dass im Ergebnis dessen entsteht, kann folgend für die Umgebung ganz unschädlich bis stark toxisch sein. Im Rahmen des Beitrages wird eine Übersicht der grundlegenden Wechselwirkungen und der Abhängigkeiten ihres Ergebnisses von den auf der Deponie vorherrschenden Bedingungen vorgestellt.

1 Úvod

Voda patří v povrchových podmínkách k hlavním transportním médiím kontaminantů v prostředí. Z hlediska zabezpečení je samozřejmě nejvýhodnější skládku pevných odpadů úplně izolovat od infiltračních a podzemních vod. To se v minulosti mnohdy nedělo, není to vždy možné nebo se to nepodaří. Z tohoto důvodů patří skládky pevných odpadů mezi potenciálně významné zdroje silně kontaminovaných vod. Dokonce z malé skládky mohou i dlouhá desetiletí po uzavření skládky působit významnou kontaminaci prostředí.

Skládky mohou ohrožovat celou řadu složek životního prostředí (zničení vegetace, plynné a prašné emise atd.), za nejvýznamnější je však považována kontaminace podzemních vod. Skládky se mohou významně lišit v závislosti na typu odpadů, které jsou do nich ukládány. Jedná se například o skládky minerálních popílků, nebezpečné odpady a speciální průmyslové skládky nebo komunální skládky, které obsahují směs komunálního odpadu, konstrukčních materiálů a odpadu z malých výroby. Pro komunální skládky je charakteristický vysoký obsah organického odpadu, který ovlivňuje biogeochemické procesy ve skládce a produkuje silně

¹Ústav geologických věd, Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita, Kotlářská 2, Brno, 611 37, jzeman@sci.muni.cz

anaerobní průsaky s vysokým obsahem organického uhlíku, solí a amonných ionů stejně jako určitých organických látek a kovů, které se z odpadů uvolňují.

V příspěvku je uveden popis biogeochemie kontaminačního mraku, který vystupuje ze dna skládky a migruje zvodní. Pozornost je věnována i přirozenému rozkladu organických látek (přirozené atenuaci) v kontaminačním mraku. Dosavadní studie ukazují, že se mikrobiální procesy a geochemické podmínky mění v čase a s pohybem kontaminačního mraku, což vede ke změnám v rychlosti biotické a abiotické degradace. Dostupnost akceptorů elektronů jako jsou oxyhydroxidy trojmocného železa nebo sírany, je důležitým faktorem při hodnocení efektivity a dlouhodobé udržitelnosti přirozené atenuace jako remediační strategie kontaminačního mraku. Porozumění složitému vývoji prostředí v kontaminačním mraku je důležité při vyhodnocení ohrožení zdrojů podzemních vod a při volbě účinných nápravných strategií.

2 Zdroje a složení průsaků

Skládky jako zdroje znečištění mají tři klíčové vlastnosti:

1. Skládky jsou z hlediska objemu i plochy často heterogenními zdroji.
2. Skládky obsahují směs anorganických a organických polutantů.
3. Skládky mají znečišťující potenciál trvajícím po desetiletí nebo staletí.

Plocha sládek se může pohybovat typicky od několika hektarů až po více než 50 ha. Směs kontaminantů v tělese skládky ovlivňuje celkové chování kontaminačního mraku a interakci mezi různými kontaminanty. Ve srovnání s ostatními zdroji znečištění podzemních vod to znamená, že spolu v kontaminačním mraku interaguje mnoho různých anorganických a organických sloučenin mnoha různými složitými geochemickými a mikrobiálními procesy.

Průsakové vody jsou generovány nadbytkem srážkové vody, která prosakuje vrstvami odpadů uložených ve skládce. Kombinované fyzikální, chemické a mikrobiální procesy v odpadech uvolňují znečišťující látky z odpadů do prosakující vody. Pokud vynecháme speciální chemické skládky a soustředíme se na skládku směsného komunálního a průmyslového odpadu, pak může být skládková průsaková voda charakterizována jako vodný roztok čtyř skupin znečišťujících látek [4]:

1. Rozpuštěné organické látky, vyjádřené v podobě chemické spotřeby kyslíku (ChSK) nebo celkového obsahu organického uhlíku (TOC), které zahrnují metan, těkavé mastné kyseliny a termostabilní sloučeniny jako jsou látky podobné fulvo- a huminovým kyselinám.
2. Anorganické makrosložky: vápník (Ca^{2+}), hořčík (Mg^{2+}), sodík (Na^+), draslík (K^+), amonné iony (NH_4^+), železo (Fe^{2+}), mangan (Mn^{2+}), chloridy (Cl^-), sírany (SO_4^{2-}), a hydrogenuhličitan (HCO_3^-).
3. Těžké kovy: kadmium (Cd^{2+}), chrom (Cr^{3+}), měď (Cu^{2+}), olovo (Pb^{2+}), nikl (Ni^{2+}) a zinek (Zn^{2+}).
4. Cizorodé (xenobiotické) organické sloučeniny, které pocházejí z chemikálií, které se používají v domácnostech nebo průmyslu a jsou přítomny v relativně nízkých koncentracích (v průsacích obvykle méně než 1 mg/l). Tyto sloučeniny zahrnují mezi jinými různé aromatické uhlovodíky, fenoly, chlorované alifatické uhlovodíky a pesticidy.

Složení průsaků ze skládek velmi výrazně kolísá v závislosti na složení odpadu, jeho stáří a technologii ukládání. Tabulka 1 ukazuje rozsah parametrů průsaků, který byl zkompileován z publikovaných dat. Údaje jsou založeny na datech z novějších skládek, většinou mladších než 25 let. Obecně mohou průsaky obsahovat velmi vysoké koncentrace rozpuštěných organických látek a anorganických makrosložek. Koncentrace těchto složek mohou být typicky 10–500krát vyšší, než jsou jejich koncentrace v nedotčené zvodni.

Průsaky obsahují také širokou škálu cizorodých organických látek (Tabulka 2). Protože se jedná o velmi rozsáhlou skupinu látek, je obtížné jejich rozsahy zobecnit. Důležitou skupinou jsou těkavé organické látky (VOC), což jsou organické látky, které mají tendenci se při pokojové teplotě a tlaku odpařovat. Typicky jsou součástí benzínu, mazadel a rozpouštědel. Některé z nich jsou vysoce jedovaté nebo karcinogenní.

Tabulka 1: Složení skládkových průsaků [9].
Tabulka 2: Nejčastěji pozorované cizorodé organické látky [9].

parametr	rozsah	sloučenina	rozsah
pH	4,5–9	aromatické uhlovodíky	
elektrická vodivost (mS/cm)	2500–35000	benzen	0,2–1630
mineralizace	2000–60000	toluen	1–12300
organické látky		xyleny	0,8–3500
TOC	30–29000	etylbenzen	0,2–2300
biochemická spotřeba kyslíku (BChSK)	20–57000	trimetylbenzen	0,3–250
chemická spotřeba kyslíku (ChSK)	140–152000	naftalen	0,1–260
BChSK/ChSK	0,02–0,80	halogenované uhlovodíky	
organický dusík	14–2500	chlorbenzen	0,1–110
anorganické makrosložky		1,2-dichlorobenzen	0,1–32
celkový fosfor	0,1–23	1,4-dichlorobenzen	0,1–16
chloridy	150–4500	1,1-dichloroethan	0,6–46
sírany	8–7750	1,2-dichloroethan	<6
hydrogenuhlíčitany	610–7320	1,1,1-trichloroethan	0,1–3810
sodík	70–7700	trichloroethylen	0,05–750
draslík	50–3700	tetrachloroethylen	0,01–250
amonný dusík	50–2200	dichloromethan	1,0–827
vápník	10–7200	trichloromethan	1,0–70
hořčík	30–15000	fenoly	
železo	3–5500	fenol	0,6–1200
mangan	0,03–1400	kresoly	1–2100
těžké kovy		ftaláty	
arsen	0,01–1	diethylphthalat	10–660
chrom	0,02–1,5	di-(2-ethylhexyl)phthalat	0,6–240
kadmium	0,0001–0,4	di-n-butylphthalat	0,1–70
kobalt	0,005–1,5	butylbenzylphthalat	0,2–8
měď	0,005–10	různé	
nikl	0,015–13	tri-n-butylfosfát	1,2–360
olovo	0,001–5	aceton	6–4400
rtuť	0,00005–0,16	tetrahydrofuran	9–430
zinek	0,03–1000		

Hodnoty uvedeny v $\mu\text{g/l}$.

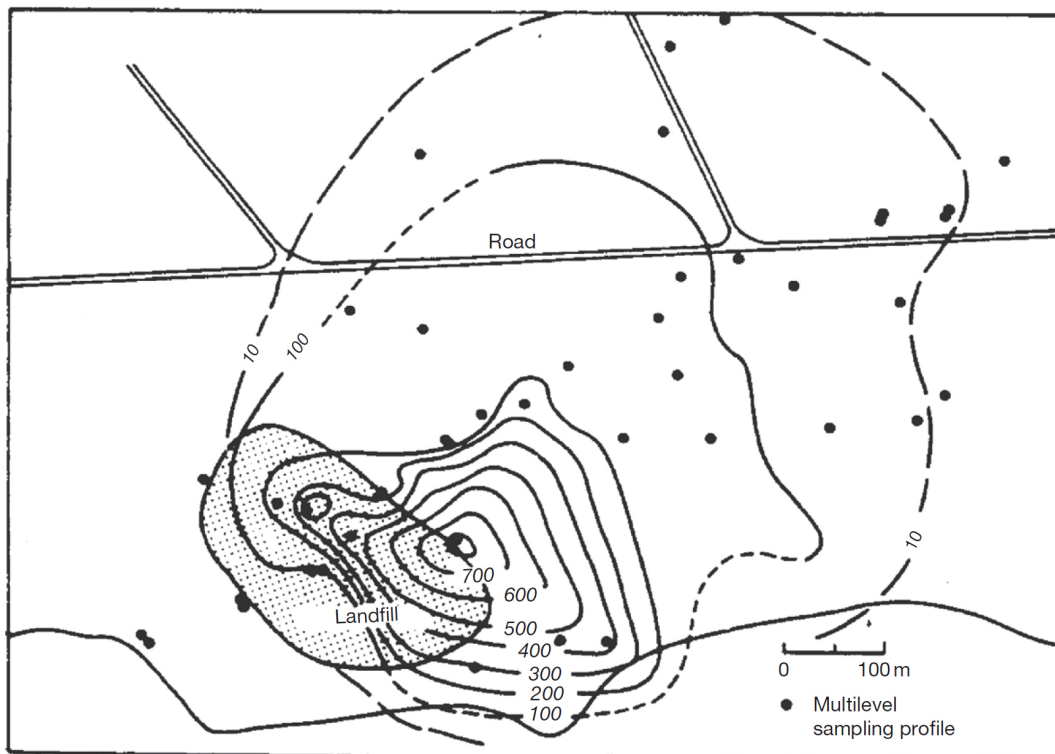
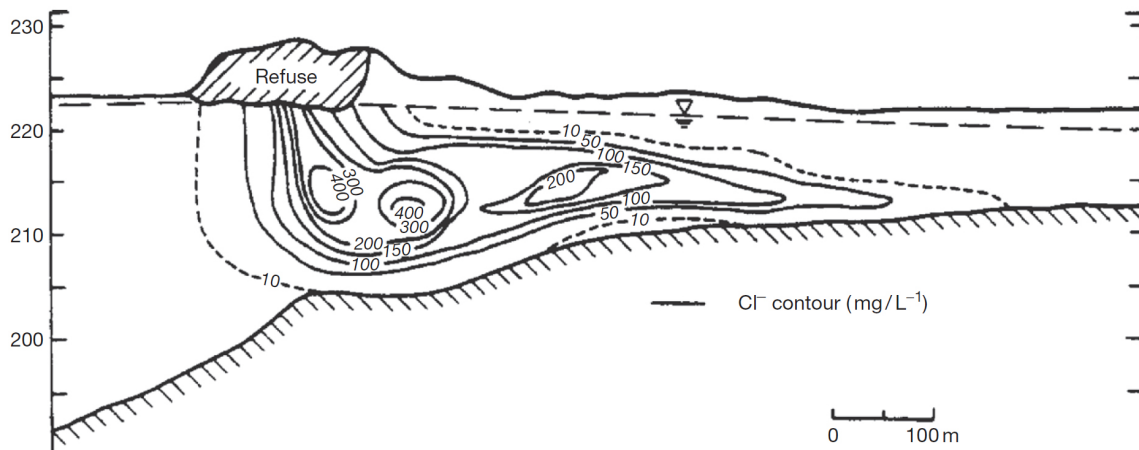
Pokud není uvedeno jinak, jsou hodnoty uvedeny v mg/l.

Některé z parametrů se v průběhu degradace organického odpadu mění. V průběhu úvodního kvašení (kyselá fáze) může mít průsak velmi nízké hodnoty pH a vysoké koncentrace mnoha složek a zvláště vysoké koncentrace snadno rozložitelných organických sloučenin, jako jsou těkavé mastné kyseliny. Později, kdy jsou produkty kvašení přeměněny na metan a oxid uhličitý (metanová fáze), hodnoty pH rostou a rozložitelnost organicky vázaného uhlíku klesá.

3 Šíření znečišťujících látek v podzemní vodě

Všechny sloučeniny průsaků, které vstupují do zvodně, podléhají v průběhu mísení průsaku s podzemní vodou advekci a disperzi (ředění). Pro složky, které nepodléhají přeměně (jsou konzervativní), mezi nimiž dominují chloridy, je ředění jediným mechanismem útlumu kontaminace. Migraci průsaku je třeba vnímat jako pohyb trojrozměrného mraku, který se vyvíjí v trojrozměrné geologické struktuře. Gradienty, propustnosti a fyzikální hranice určují pozici a rychlost migrace mraku.

Ředění na makroskopické úrovni odpovídá disperzi (rozptylu) a na molekulární úrovni difuzi. Může však být ovlivněno lokálními vertikálními gradienty, hustotou průsaku a do určité míry i viskozitou.



Obrázek 1: Horizontální a vertikální řez konturami koncentrací Cl^- (mg/l) na skládce Borden Landfill (Kanada) [11]

Disperzivita (rozptyl) má svoji podélnou složku (ve směru proudění), vertikální složku a horizontální (příčnou) složku. Podélný rozptyl je důležitý jen pro koncentraci na čele průsakového mraku. Důležitější je velikost příčného rozptylu, který určuje příčné šíření mraku. Data z terénních experimentů, např. [1], [8] a [12] ukazují na malý příčný rozptyl v řádu milimetrů až několika centimetrů. Předpokládá se i velmi malý vertikální rozptyl. Dobře je to patrné na Obrázku 1, který ukazuje výsledky monitoringu skládky Borden Landfill v Kanadě [11].

Jak už bylo zmíněno, může se průsak nejméně ve třech aspektech lišit od podzemní vody. Lokální gradient hladiny podzemní vody pod a kolem skládky bude nejpravděpodobněji odlišný od celkového gradientu zvodně, protože se hydrologická a hydrogeologická situace skládky liší od okolního prostředí. Viskozita průsaků se může lišit od viskozity podzemní vody. Vyšší viskozita povede k nižší rychlosti proudění a tím i ředění mraku. Hustota průsaku je funkcí teploty a koncentrace rozpuštěných látek. Průsak s celkovou koncentrací rozpuštěných látek kolem 20 000 mg/l odpovídá rozdílu v hustotě větší než 1 % proti podzemní vodě. Je obecně známo, že se fluida při rozdílu hustot kolem 1 % a větším omezeně mísí nebo nemísí vůbec. Tento rozdíl tedy může výrazně ovlivnit vertikální pozici průsakového mraku přímo pod skládkou.

4 Biogeochemie skládkových průsaků

4.1 Oxidačně-redukční prostředí a redoxní pufování

Vstup silně redukčního skládkového průsaku do nedotčené, často oxidační zvodně (přechod mezi oxidačním a anoxickým prostředím je často lokalizován právě kolem úrovně hladiny podzemní vody), vede ke vzniku velmi složitého redoxního prostředí. Důležité procesy zahrnují biologický rozklad organických látek, biotické a abiotické oxidačně-redukční (redox) procesy, rozpouštění a srážení minerálů, komplexaci, iontovou výměnu a sorpci. Výsledné redox prostředí silně ovlivňuje anorganickou i organickou biogeochemii zvodně a vytváří chemický rámec pro porozumění rozkladných (atenuačních) procesů v mraku.

Charakteristika redox prostředí v kontaminačních mracích byla shrnuta v [3]. Pro vyhodnocení se užívá celá řada přístupů. K charakterizaci redox podmínek v mraku se používají následující parametry:

1. redox potenciál
2. látky, které jsou citlivé na změny redox potenciálu ve vodě
3. koncentrace vodíku v podzemní vodě
4. koncentrace těkavých mastných kyselin
5. charakteristika sedimentu
6. mikrobiální nástroje

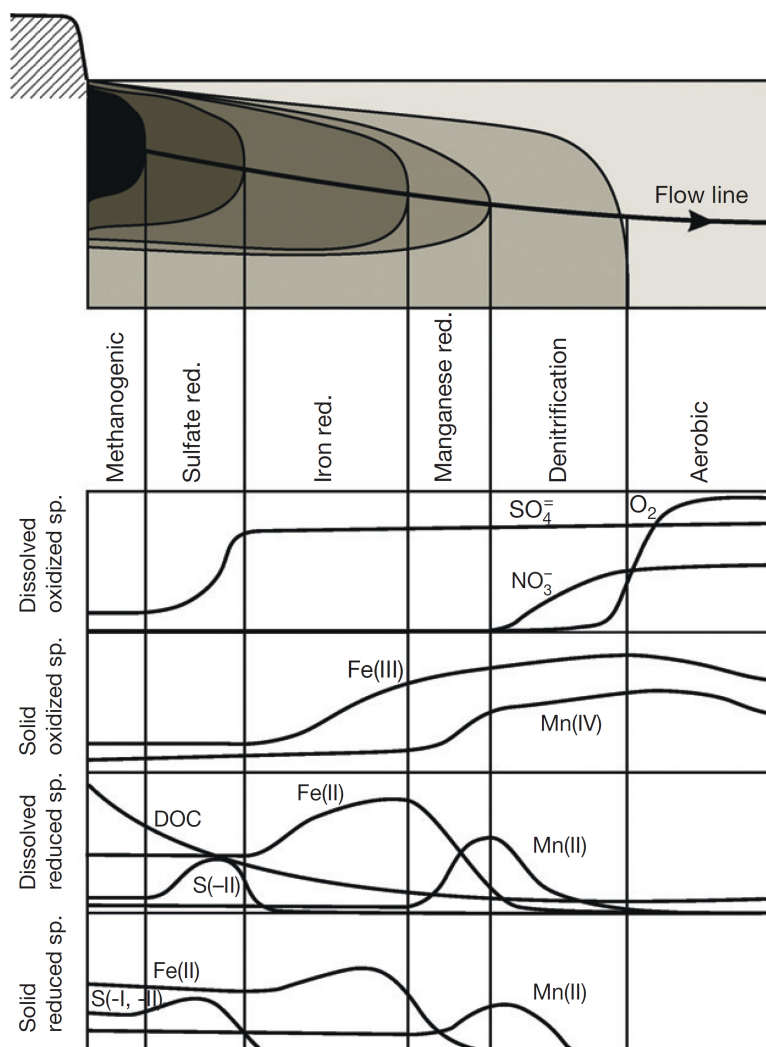
Zde je třeba poznamenat, že tyto přístupy nejsou standardizovány a o jejich významu se dosud diskutuje. Navíc jsou redox podmínky v kontaminačním mraku proměnlivé nejen v prostoru, ale také v čase. Na Obrázku 2 jsou ve zjednodušené podobě prezentovány obecné redox podmínky ve skládkovém průsaku [5]. Ve zvodni se spojitým uvolňováním průsaku se vyvine metanogenní zóna nejbliže ke skládce. Uvnitř této zóny a bezprostředně u ní může ve směru proudění docházet k redukci síranů. V sousední oblasti, kde už nejsou podmínky tak silně redukční, dochází k redukci oxyhydroxidů trojmocného železa. Dále byly pozorovány zóny redukce oxidů manganu a dusičnanů, ty se někdy překrývají se zónou redukce železa. Pokud je nezasažená zóna zvodně oxidační a obsahuje významné množství rozpuštěného kyslíku (>1 mg/l), existují vně redukčního mraku aerobní podmínky.

Jak je patrné z Obrázku 2, obsah redukovaných látek (organické látky a amonné iony) v podzemní vodě podél proudnice klesá. Redox potenciál s rostoucí vzdáleností roste. V blízkosti

skládky jsou vyčerpány elektronové akceptory, jako je kyslík, dusičnany a sírany nebo je jejich koncentrace snížena. V důsledku redukce síranů mohou být přítomny sulfidy. V určité vzdálenosti od skládky v důsledku redukčních procesů dosahují redukované rozpuštěné látky, jako jsou sirovodík, dvojmocné železo a mangan maxima. Stejně tak se mění minerální složení hostitelské horniny. Znečišťující látky, které opouštějí skládku, pokud nejsou odstraněny z vody, migrují přes řadu redoxních zón a postupně se dostávají do oxidačnějšího prostředí.

Průsak ze skládky je typicky silně redukční, bohatý na organickou hmotu a amonné iony a může být považován za infiltruující vodu s vysokou kapacitou produkovat elektrony (redukční kapacita, RDC) v průběhu redox reakcí. Produkované elektrony musí být přijaty pevnými nebo rozpuštěnými akceptory elektronů. Kapacita zvodně přijímat elektrony se označuje jako oxidační kapacita (OXC).

Soubor reakcí, které vytvářejí komplexní redox prostředí v mraku skládkového průsaku, sestávají z kombinace dvou poloreakcí, jedné oxidační a jedné redukční. Nejvýznamnější reakce jsou spolu s jejich standardními Gibbsovými funkcemi uvedeny v Tabulce 3. Čím nižší (negativnější) je hodnota ΔG° , tím více energie se uvolní a tím pravděpodobnější je průběh reakce.



Obrázek 2: Schematická prezentace redoxní zonálnosti v původně aerobní zvodni ve směru proudění od skládky a distribuce redox citlivých složek podél proudnice mraku. Osy nemají stejnou škálu [5].

Tabulka 3: Nejdůležitější redox reakce ve skládkovém průsakovém mraku; upraveno podle [5].

reakce	proces	ΔG° (kcal/mol)
metanogeneze/kvašení (mineralizace OMO)	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 \rightarrow \text{CO}_2$	-22
redukce síranů/OMO	$2\text{CH}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{HS}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	-25
redukce železa/OMO	$\text{CH}_2\text{O} + 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{Fe}^{2+} + 11\text{H}_2\text{O}$	-28
redukce manganu/OMO	$\text{CH}_2\text{O} + 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{Mn}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	-81
denitrifikace/OMO	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	-114
aerobní dýchání/OMO	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	-120
redukce CO_2	$\text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$	-55
oxidace amoniaku	$\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-72
oxidace metanu	$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}$	-196

Rozpuštěné organické látky jsou reprezentovány modelovou sloučeninou CH_2O . OMO je zkratkou pro oxidaci organických látek (organic matter oxidation).

V případě oxidace organické hmoty je zřejmé, že v přítomnosti všech uvedených elektronových akceptorů bude využit jako první rozpuštěný kyslík, následovaný dusičnany, manganem, železem a sírany. Po vyčerpání předchozích elektronových akceptorů nakonec dominuje metanogeneze a kvašení.

V typickém průsaku dominují redukční kapacitě organické látky, významně však mohou přispívat také amoniak a metan a rozklad těchto látek ve zvodni může také přispívat ke vzniku redukčního prostředí. V oxidační kapacitě zvodně mohou převažovat oxyhydroxidy trojmocného železa, pokud bude oxidační kapacita vypočítána pro celý objem zvodně včetně hostitelské horniny a podzemní vody (Tabulka 4). To je dáno omezenou rozpustností kyslíku ve vodě a relativně nízkým obsahem dusičnanů a síranů ve zvodni. Z objemu zvodně však není možné vyhodnotit skutečný význam rozpuštěných elektronových akceptorů. V průtočném systému může být kritickým místem míšení elektronových akceptorů v třásni mraku. Míšení v třásni mraku je určováno i příčnou a vertikální disperzí. Svou roli při míšení kontaminačního mraku může také hrát sezónní doplňování zvodně srážkami.

Tabulka 4: Oxidační kapacita (OXC, v miliekvivalentech na litr vody ve zvodni) vypočítaná pro oxidované látky ve dvou aerobních zvodních, pro skládku Vejen v Dánsku a skládku Sand Ridge ve Spojených státech [5]

složka	redukční poloreakce	Vejen (DK)		Sand Ridge (Illinois, Spojené státy)	
		obsah	OXC (meq/l)	obsah	OXC (meq/l)
O_2	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	10 mg/l	0,44	9 mg/l	0,39
NO_3^-	$\text{NO}_3^- + 6\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow 1/2\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$	15 mg/l	1,9	0,95 mg/l	0,12
Mn^{IV} (s)	$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	0,1 mg/g	6	0,39 mg/g	23
Fe^{III} (s)	$\text{FeOOH} + 3\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	2 mg/g	60	6,8 mg/g	200
SO_4^{2-}	$\text{SO}_4^{2-} + 9\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{HS}^- + 4\text{H}_2\text{O}$	40 mg/l	1,2	36 mg/l	1,1

(s) znamená složku vázanou v horninovém prostředí.

V písčítých kolektorech působí jako hlavní akceptor elektronů uvolňovaných při rozkladu organických látek oxyhydroxidy a oxidy trojmocného železa. K oxidační kapacitě také mohou přispívat oxidy čtyřmocného manganu, protože se mohou redukovat na rozpuštěný dvojmocný mangan. Pokud však budeme posuzovat vývoj v dlouhodobé perspektivě, pak bude pravděpodobně převládat redukce oxyhydroxidů trojmocného železa, protože jsou koncentrace tro-

jmocného železa ve zvodni typicky 20–50krát vyšší, než koncentrace čtyřmocného manganu.

Ne všechny oxidy trojmocného železa jsou pro přímo redukovatelné. Některé minerály obsahující trojmocné železo odolávají mikrobiální redukci, zatímco jiné oxidy, hydroxidy a oxyhydroxidy jsou amorfní a snadno se redukují. S postupem času však mohou být ve složitém prostředí průsaku redukovány i takové minerály jako jsou goethit (FeOOH) či hematit (Fe_2O_3). To ukazuje na důležitou roli železa jako redox pufru, který kontroluje velikost mraku a která je dána nejen celkovým množstvím přítomného železa. Klíčovými parametry jsou fázové složení a mikrobiální dostupnost železa pro redukci. Reaktivní podíl železa je možné stanovit šetrným vyluhováním např. kyselinou chlorovodíkovou nebo askorbovou, vhodnější jsou však přímé mikrobiální testy.

Redukce oxidů železa a srážení kovů v podobě uhličitánů nebo sulfidů mění složení pevné fáze podél linie průsaku. Obecně je minerálně vázané železo redukováno na rozpuštěné dvojmocné železo, které se částečně sráží a částečně migruje podél gradientu do oxidačnějších zón. Při kontaktu s rozpuštěným kyslíkem a případně s oxidy manganu je dvojmocné železo oxidováno a sráží se v podobě amorfních hydroxidů. Nově vysrážené hydroxidy vytvářejí velmi reaktivní a dostupný akceptor elektronů. Migrovaná část redukovaného železa tak ve větší vzdálenosti od skládky přispívá k regeneraci oxidační kapacity zvodně. To může být podstatné při určení velikosti redukovaných zón, zvláště pokud se mrak zvětšuje. Významné pufování oxidy železa je tedy spojeno s vyčerpáváním oxidační kapacity zvodně a vznikem redukovaných látek v silně redukční zóně mraku. Obecně působí železo redox pufrujícími reakcemi ve směru minimalizace velikosti mraku a tak významně retarduje migraci redukovaného průsaku a souvisejících problematických sloučenin.

4.2 Mikrobiální aktivita a redox procesy

Uvnitř průsakového mraku je pro prostředí charakteristická přítomnost redukovaných látek s vysokou koncentrací rozpuštěné organické hmoty. Toto prostředí je částečně důsledkem složení průsaku ze skládky a částečně důsledkem mikrobiálních procesů v mraku. Protože se toto prostředí velmi liší od nekontaminované, oligotrofní (chudé na živiny) a často oxidační zvodně, která mrak obklopuje, je složení mikrobiální populace mraku dramaticky odlišné od vlastní mikrobiální populace nekontaminované zvodně.

Celkový počet bakterií, které byly zjištěny v průsakovém mraku skládky, se pohybuje v rozmezí 4×10^4 – $1,5 \times 10^9$ buněk na gram suchého substrátu a počet jednotek tvořících kolonie (CFU), živých buněk, se pohybuje v rozsahu 60 – 1×10^7 CFU [5]. Složení mikrobiální kolonie ve vodné fázi skládkového průsaku se zřetelně odlišuje od složení kolonie podzemní vody [14]. Schopnost mikrobiálního společenství využít různé organické substráty byla systematicky studována v [13]. Kontaminované vzorky byly schopny využít větší počet substrátů, než vzorky z oblastí nad a pod průsaky. Toto chování bylo pozorováno jak ve vzorcích vody, tak i ve vzorcích sedimentů. Z hlediska množství byly vzorky populací ze sedimentů schopny využít až trojnásobné množství substrátu ve srovnání s populací ze vzorků vody.

Na skládkových lokalitách se vyskytují různé metabolické typy bakterií – denitrifikační, redukující mangan, redukující železo, redukující sírany a metanogenní bakterie. Metanogenní a sírany redukující bakterie jsou početné blízko skládky a jejich počet klesá směrem do vzdálenějších částí mraku [10]. Železo, mangan a sírany redukující bakterie tvoří překvapivě vysoký podíl na celkovém počtu buněk a jejich zastoupení se jen velmi málo mění se vzdáleností. Tyto všudypřítomné skupiny redox specifických kolonií poskytují zvodni pro různé redox procesy značný potenciál. Dominance jednoho redox procesu tedy spíše odráží prostředí a dostupné akceptory elektronů než složení mikrobiální populace.

Souběžně obvykle probíhá několik různých mikrobiálně zprostředkovaných procesů, které se navzájem nevylučují [6]. To je v určitém protikladu vůči jednoduchému termodynamickému modelu, založenému na hodnotách Gibbsovy funkce (viz Tabulka 3). Koncept redox zónalnosti

dává smysl z pohledu převažující úrovně redox potenciálu, zároveň však mohou probíhat i další redox procesy, charakteristické pro ostatní redox zóny. To pak může ovlivňovat potenciál dané redox zóny degradovat stopová množství organických sloučenin.

Mikrobiálně zprostředkované redox procesy tak využívají akceptory elektronů a produkují redukované látky. Dokud jsou k dispozici dárci elektronů, je generováno redukčnější prostředí. Mikrobiální kolonie tak silně ovlivňuje prostředí v centrální části kontaminačního mraku. Pokud jsou spotřebovány rozpuštěné elektronové akceptory (redukovatelné látky), pak mohou na hranicích průsakového mraku vznikat složitá mikrobiální společenství za vzniku strmého redox gradientu [2], [15]. Reoxidace sulfidů a sloučenin dvojmocného železa kyslíkem, který difunduje do průsakového mraku, může navíc zvýšit koncentraci síranů a trojmocného železa, což následně v těchto zónách stimuluje redukci síranů a železa [7].

5 Závěr

V rámci průsakových vod skládek se v průběhu času vyvíjí složitý systém vzájemně provázaných biogeochemických reakcí, který postupně vede k vytvoření typické oxidačně-redukční (redox) zonálnosti. Přes obecný charakter procesů se v závislosti na složení skládky vyvíjí specifické prostředí, charakteristické pro každou skládku. Další vývoj je závislý zejména na redukční kapacitě skládkového průsaku a oxidační kapacitě okolního prostředí a na složkách které tvoří redukční a oxidační kapacitu. Pro sledování vývoje průsakového mraku a přirozeného rozkladu kontaminujících látek je proto třeba sledovat nejen tzv. prioritní kontaminanty, ale všechny parametry, které o vývoji rozhodují nebo jej významně ovlivňují. Mezi ně patří například koncentrace makrosložek ve vodách zvodně a průsakového mraku, celková mineralizace, minerální a chemické složení hostitelských hornin atd.

Komplexní charakterizace prostředí pak umožňuje vyhodnotit přirozený rozpad kontaminujících látek (označováno také jako přirozená atenuace). Při rozhodování o nápravných opatřeních by pak měla přirozená atenuace nebo podporovaná či asistovaná přirozená atenuace dostávat přednost před drastickým nasazením dekontaminačních technik, protože jsou mnohem šetrnější k prostředí a obvykle mnohem lacinější. Rozhodnutí o nejvýhodnějším postupu je však možné pouze při komplexní znalosti prostředí a procesů. Náklady vynaložené při získávání potřebných údajů se pak mnohonásobně vrátí v efektivně cílené sanaci.

Literatura

- [1] ADAMS, E.; GELHAR, L.: Field study in a heterogeneous aquifer, 2. Spatial moments analysis. *Water Resources Research* 28: 3293–3307. 1992.
- [2] BJERG, P.; TUXEN, N.; REITZEL, L.; aj.: Natural attenuation processes in landfill leachate plumes at three Danish sites. *Ground Water* 49: 688–705. 2011.
- [3] CHRISTENSEN, T.; BJERG, P.; KJELDSEN, P.: Natural attenuation: A feasible approach to remediation of groundwater pollution at landfills? *Ground Water Monitoring and Remediation* 20(1): 69–77. 2000.
- [4] CHRISTENSEN, T.; KJELDSEN, P.; ALBRECHTSEN, H.-J.; aj.: Attenuation of landfill leachate pollutants in aquifers. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 24: 119–202., 1994.
- [5] CHRISTENSEN, T.; KJELDSEN, P.; BJERG, P.; aj.: Biogeochemistry of landfill leachate plumes. *Applied Geochemistry* 16: 659–718. 2001.
- [6] COZZARELLI, I.; SUFLITA, J.; ULRICH, G.; aj.: Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic processes in an aquifer contaminated by landfill leachate. *Environmental Science and Technology* 34: 4025–4033. 2000.
- [7] COZZARELLI, I.; SUFLITA, J.; ULRICH, G.; aj.: Geochemical and microbiological methods for evaluating anaerobic processes in an aquifer contaminated by landfill leachate. *Environmental Science and Technology* 34: 4025–4033. 2000.
- [8] GELHAR, L.; WELTY, C.; REHFELDT, K.: A critical review of data on field-scale dispersion in aquifers. *Water Resources Research* 28: 1955–1974. 1992.
- [9] KJELDSEN, P.; BARLAZ, M.; ROOKER, A.; aj.: Present and long term composition of MSW landfill leachate – A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 32: 297–336. 2002.
- [10] LUDVIGSEN, L.; ALBRECHTSEN, H.-J.; RINGELBERG, D.; aj.: Composition and distribution of microbial biomass in a landfill leachate contaminated aquifer (Grindsted, Denmark). *Microbial Ecology* 37: 197–207. 1999.
- [11] MACFARLANE, D.; CHERRY, J.; GILLHAM, R.; aj.: Migration of contaminants in groundwater at a landfill: A case study. 1. Groundwater flow and plume delineation. *Journal of Hydrology* 63: 1–29. 1983.
- [12] PETERSEN, M.: Modeling of Groundwater Flow and Reactive Transport in a Landfill Leachate Plume. PhD Thesis, Department of Hydrodynamics and Hydraulic Engineering, Technical University of Denmark, Lyngby, ISVA Series Paper No. 73. 2000.
- [13] RÖLING, W.; VAN BREUKELEN, B.; BRASTER, M.; aj.: Analysis of microbial communities in a landfill leachate polluted aquifer using a new method for anaerobic physiological profiling and 16S rDNA based fingerprinting. *Microbial Ecology* 40: 177–188. 2000.

- [14] RÖLING, W.; VAN BREUKELEN, B.; BRASTER, M.; aj.: Relationship between microbial community structure and hydrochemistry in a landfill leachate-polluted aquifer. *Applied and Environmental Microbiology* 67: 4619–4629. 2001.
- [15] TUXEN, N.; ALBRECHTSEN, H.-J.; BJERG, P.: Identification of a reactive degradation zone at a landfill leachate plume fringe using high resolution sampling and incubation techniques. *Journal of Contaminant Hydrology* 85: 179–194. 2006.

