

# STOPOVACÍ ZKOUŠKA A PILOTNÍ TEST APLIKACE FENTONOVA ČINIDLA V PUKLINOVÉM PROSTŘEDÍ

**Mgr. Jiří Kamas 1), Mgr. Ilona Janoušková 2), Mgr. Marek Skalický 2), Ing. Miroslav Minařík 1)**

1) EPS, s.r.o. (V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice), e-mail: [eps@epsro.cz](mailto:eps@epsro.cz)

2) ENVIGEO s.r.o. (Tiskařská 10/257 Praha 10, 108 00 Praha), e-mail: [envigeo@envigeo.cz](mailto:envigeo@envigeo.cz)

## ÚVOD

V rámci akce „Dokončení sanace lokality po bývalé Sovětské armádě Kozi hřbety“, jejímž úkolem je odstranění zbytkové kontaminace ropnými látkami (LNAPL) v horninovém prostředí, byl v období od 6/2010 až 11/2010 na dílčí lokalitě *Nádrž* proveden pilotní test intenzifikačních sanačních metod zahrnující promývání PAL a *in situ* chemickou oxidací (ISCO). Vlastnímu sanačnímu zásahu předcházel geofyzikální průzkum, hydrodynamické a stopovací zkoušky k určení základních hydrodynamických parametrů, směrů a rychlostí proudění podzemní vody včetně sledování propojenosti složitého puklinového systému lokality.

## CHARAKTERISTIKA LOKALITY

### Vymezení a historie území

Lokalita se nachází cca 9 km VJV od Benátek nad Jizerou a asi 9 km ZSZ od Nymburka na katastrálním území obce Všejanya v bývalém VVP Mladá. Horninové prostředí je kontaminováno leteckým petrolejem, který se šířil puklinovým systémem od místa úniku (oblast *Nádrž*) JJV směrem k dalším dílčím lokalitám *Mezipolí* a *Periferie*. Na daném území probíhají intenzivní sanační práce již od roku 1990. Primární zdroje znečištění byly v průběhu předchozích sanačních prací odstraněny (ocelová nádrž na letecký petrolej 1000 m<sup>3</sup> včetně části nesaturované zóny, produktovody apod.). Na lokalitě probíhalo dlouhodobé rozsáhlé sanační čerpání, během něhož bylo odstraněno tisíce litrů volné fáze ropných látek (VFRL). Účinnost této klasické technologie se v posledních letech dramaticky snižovala. VFRL se v oblasti *Nádrže* vyskytovala ve většině vrtů zejména při vysokých stavech podzemní vody (jarní měsíce), což nasvědčovalo stále přítomnosti zbytkové kontaminace zachycené jak v neodtěžených částech nesaturované zóny, tak v puklinovém systému saturované zóny.

### Geologie a hydrogeologie

Lokalita vykazuje poměrně složité tektonické i hydrogeologické poměry. Zájmové území se nachází v jizerské litofaciální oblasti české křídové pánve, skalní podklad tvoří křídové sedimenty středního turonu (jizerské souvrství). Tyto sedimenty zahrnují v širším měřítku širokou škálu litologických typů (vápnité, slínité a kaolinitické pískovce, slínité prachovce, písčité slínovce, vápence). Mocnost přípovrchové alterované zóny se pohybuje nejčastěji od 5 do 10 m. Zvětralinový plášť a kvartérní pokryv má charakter písčito-jílovitého až jílovitého eluvia, jeho mocnost nepřevyšuje první metry. Ustálená hladina podzemní vody v prostoru oblasti *Nádrž* je kolem 15 m p.t., storativita dosahuje hodnot 0,0001 – 0,07 (Skalický a kol. 2010). Střednoturonské sedimenty jsou prakticky průlinově nepropustné. Cirkulace podzemní vody je prioritně vázána na rozpojené tektonicky disponované systémy, které často vytvářejí širší zóny, tvořené paralelními diskontinuitami (puklinová propustnost). K preferenčnímu pohybu kontaminantů dochází proto především po tektonických poruchách a puklinových zónách ve skalním podloží (např. Cahlík a kol. 2008).

## Geofyzika

V zájmovém prostoru byl geofyzikálním měřením indikován základní strukturální prvek lokality tj. existence pěti tektonických poruch, z nichž tři výraznější probíhají ve směru Z-V až SZ-JV a další dvě ve směru SSV-JJZ až S-J. Dosavadní vrty HV-964, HV-967 a Vš-1854 jsou situovány v bezprostřední blízkosti interpretovaných vodivých struktur a další (Vš-1805, Vš-1851A, Vš-1858 a Vš-1851B) na linii probíhající ve vzdálenosti asi 8 m od interpretované struktury směru S-J viz. obr. č. 1. (Dohnal a Jáně 2009).

## FILOZOFIE PILOTNÍHO TESTU

Cílem pilotního testu bylo vyzkoušení vhodnosti modifikovaných *in situ* sanačních technologií k dočištění lokality *Nádrž*. Cílem sanačních prací je odstranění VFRL z hladiny podzemní vody, přičemž lokalita *Nádrž* není připojena na elektrickou rozvodnou síť a během hydrologického roku se ve vrtech nachází vrstva VFRL, jejíž mocnost se v průběhu roku mění v souvislosti se změnami úrovně hladiny p.v.

Cílem projektovaných prací bylo promytí nesaturované zóny v místech původní nádrže na letecký petrolej povrchově aktivními látkami (PAL), přičemž provoz sanačního čerpání vůči úniku aplikovaných a rozpuštěných látek měl být nahrazen *in situ* chemickou oxidací (ISCO). Sběr VFRL probíhal ručně při monitoringu a po nárazových sanačních čerpáních vrtů.

Vzhledem k tomu, že za aktuálních podmínek není možné na lokalitě realizovat základní bezpečnostní prvek vůči šíření aplikovaných látek mimo sanovaný prostor (kontinuální sanační čerpání), bylo před vlastním pilotním testem nutné získat potřebné informace o směrech, rychlostech proudění podzemní vody a míře ředění aplikovaných látek v horninovém prostředí. Pro tyto účely byla na lokalitě provedena stopovací zkouška s použitím umělých fluorescentních stopovačů.

## STOPOVACÍ ZKOUŠKA

Stopovací zkoušky jsou velmi cenným nástrojem hydrogeologie při zkoumání základních hydrogeologických vlastností prostředí, kde je plánován aktivní sanační zásah. Jako stopovače lze při těchto zkouškách využít přirozených (v přírodě se přirozeně vyskytující látky) nebo umělých stopovačů. Použití at' už jednoho nebo druhého druhu látek s sebou nese své klady i zápory. Přirozené stopovače v porovnání s umělými stopovači nejsou v prostředí významně ovlivňovány procesy molekulární difúze, sorpce a jejich přítomnost a chování v prostředí lze považovat za „stady state“ (ustálený stav). Nicméně v porovnání s umělým stopovačem nedosahují tyto látky výrazného kontrastu vůči svému okolí (např. Cl-, Br-, isotopy H a O) a je nutné použít velkého množství stopovače. Při vhodně zvoleném množství stopovače (koncentrační pozadí, sorpce apod.), správném provedení injektáže (možnost laterální disperze stopovače po injektáži) a odpovídajícím monitoringu tak stopovací zkouška s umělým stopovačem může přinést velké množství informací, které při sledování přirozených stopovačů nelze získat (Alley 2002).

Při stopovacích zkouškách at' už v hydrologii nebo v hydrogeologii jsou hojně používány fluorescentní stopovače (Flury a Wai 2003). Nesmírnou výhodou fluorescentních stopovačů je jejich poměrně nízká cena a velmi nízký detekční limit při stanovení fluorescentní spektroskopii (Smart a kol. 1998), což umožňuje při injektáži používat malého množství stopovače (X0 – X00 g navážky). Další výhodou je při současném použití více stopovačů jejich souběžné stanovení v jednom vzorku metodou sychroscan (Käss a kol. 1998).

Pro stopovací zkoušku v lokalitě *Nádrž* byly vybrány stopovače Uranin (Na-fluorescein) a Eosin (charakteristika stopovačů ve Smart a Laidlaw 1977). Oba dva stopovače lze využít při multiparametrové stopovací zkoušce, jelikož jejich emisní spektra jsou vzájemně posunuta o 20 nm, tudíž je lze detekovat souběžně v jednom vzorku pomocí metody sychroscan na fluorescenčním

spektrofotometru. Analýza vzorků proběhla v Laboratořích geologických ústavů na PřF UK v Praze. Stopovací zkouška byla vyhodnocena v programu QTRACER2 (Field 2002).

Stopovače byly injektovány s odstupem 14 dnů do vrtu ZV-3 a vrtu VŠ-1853 provedení injektáže a charakteristika vrtů je uvedena v tabulce č. 1. Při stopovací zkoušce neprobíhalo v oblasti čerpání podzemních vod, stopovače se šířily přirozeným prouděním, ovlivněným pouze způsobem injektáže (fluorescein tlakově, eosin gravitačně). Vzorky byly odebírány ze všech funkčních vrtů (11 ks) statickým, v případě vzdálených vrtů (VŠ-1907) dynamickým způsobem. Délka monitoringu činila 30 dnů.

Tabulka č.1 Parametry infiltračních vrtů a stopovačů

		ZV3	VŠ1853
hloubka vrtu	[m]	20	18
vodní sloupec ve vrtu	[m]	4 m	7 m
aplikace		tlaková	gravitační
druh stopovače		fluorescein	eosin
detekční limit stopovače	[kg/l]	$1.10^{-11}$	$5.10^{-11}$
množství stopovače	[g]	1000	150
vstupní koncentrace	[kg/l]	2,00E-04	1,50E-04
množství použité vody	[m <sup>3</sup> ]	5	1
tlak - vodního sloupce	[m]	20	8
doba infiltrace	[min]	90	15

Během tlakové aplikace (simulace aplikace PAL) došlo v prostoru k vytvoření „koule stopovače“, čímž byl stopovač rozšířen do všech směrů v okolí injekčního vrtu. Po aplikaci fluoresceinu byl stopovač detekován nejprve ve vrtu VSAK-1 a to po 4 hodinách. Po 18-ti hodinách byl stopovač zjištěn již na vrtu VŠ 1851B a vrtu HV 967. Za 24 hodin byl stopovač přítomen i ve vrtu VŠ 1858. Během 6 dnů od aplikace se stopovač objevil na vrtu VŠ 1806, za 10 dnů byl stopovač detekován taktéž na vrtu VŠ 1907. Z průběhu průchodu stopovače lze usuzovat, že do blízkých vrtů pronikl stopovač skrze zvětralinový plášť. Do vrtů VŠ-1806, VŠ-1907 stopovač dorazil výhradně prouděním skrze saturovanou zónu.

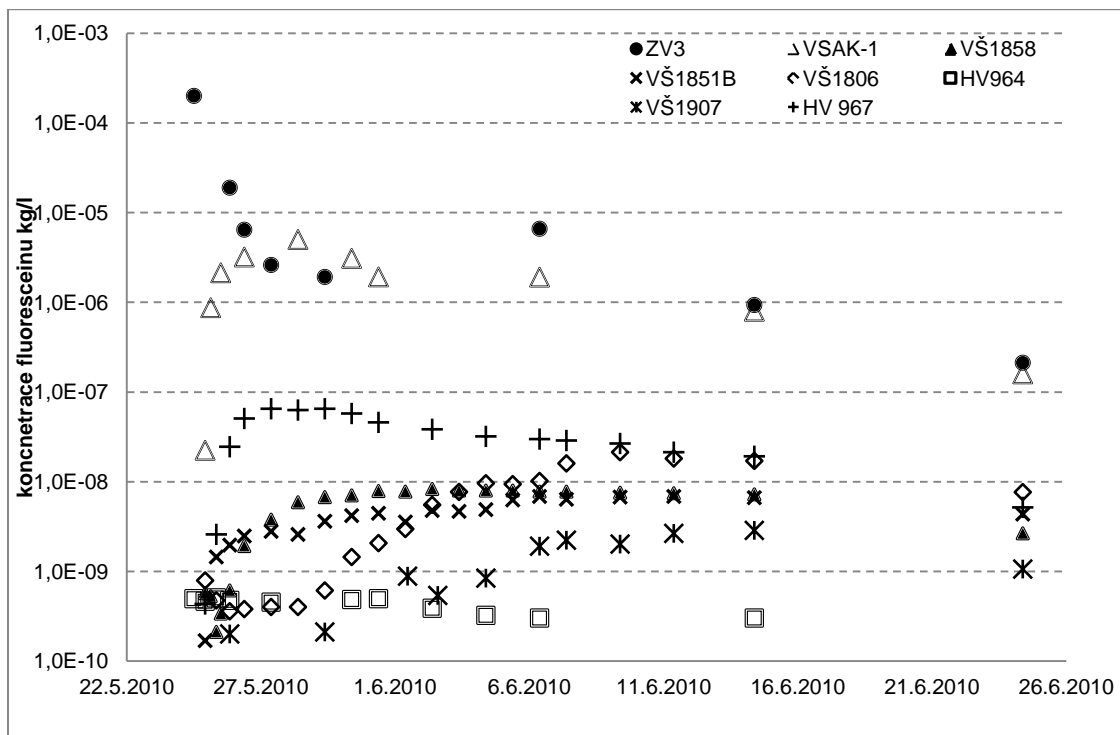
Po gravitační aplikaci Eosinu byl stopovač detekován pouze na vrtu HV-966 s odstupem 5 hodin po aplikaci, šíření probíhalo pouze saturovanou zónou.

Tabulka č.2 Rychlosti proudění stopovačů

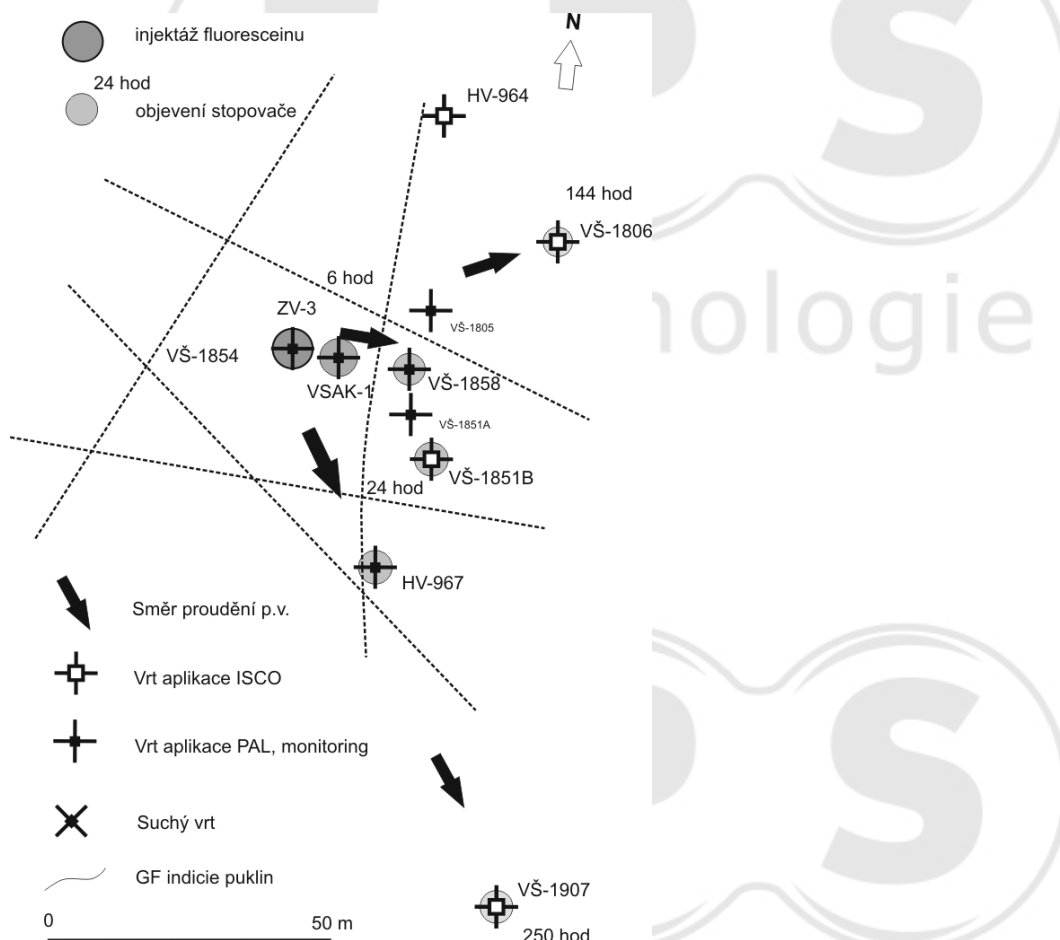
	D	$v_c$	$v_s$
	[m]	[m/den]	[m/den]
<b>VSAK - 1</b>	6	36	9
<b>VŠ1858</b>	20	20	2,5
<b>VŠ1851B</b>	25	33	2,6
<b>HV967</b>	43	57	14,3
<b>VŠ1806</b>	50	8	0,6
<b>HV 966*</b>	110/25*	120*	25*
<b>VŠ1907</b>	160/100*	11	0,6

\*označuje data z aplikace eosinu

D: vzdálenost k aplikačnímu objektu,  $v_c$ : rychlost čela stopovače,  $v_s$ : střední rychlost stopovače



Obr. č. 1 Průběh koncentrace fluoresceinu na vrtech v centrální části lokality Nádrž



Obr. č. 2 Schéma centrální části lokality Nádrž s vyznačením směrů proudění p.v. po injektáži fluoresceinu, a s vyznačením místa aplikace PAL a ISCO.

## Výsledky

Hlavní poznatky ze stopovací zkoušky jsou následující:

- Střední rychlosti proudění se v hlavních drenážních puklinách pohybují v řádu desítek m/den (vrt HV 967  $v=14$  m/den u vrtu HV 966  $v=25$  m/den)
- Převládající směr proudění od místa nádrže je JV směrem (k HV-967), dále VJV (k VŠ-1851B) a k Z (k VŠ-1806)
- Ve směru východním od místa původní pozice nádrže nedochází k nežádoucímu rozředování aplikovaných látek, rychlosti proudění v tomto směru se pohybují v řádu jednotek m/den (vrty s výskytem fáze VŠ 1851-B)
- Podle průběhových křivek lze usuzovat na to, že vrty nejsou výrazně protékány podzemní vodou a s výjimkou HV-967 se nenachází přímo na hlavních puklinách.
- Při tlakové aplikaci do mělkých a šikmých vrtů např. (ZV3, VŠ 1858, VŠ 1805, VŠ 1851-A je dostatečně ošetřena nesaturovaná zóna v okolí vrtu. Střední rychlost šíření takto aplikovaných látek nesaturovanou zónu (zvětralinovým pláštěm) při tlakové aplikaci je v nejbližším okolí aplikačního objektu v řádu vyšších jednotek m/den.
- Aplikované množství stopovače (případně látky PAL) v množství 1 kg je v horninovém prostředí do vzdálenosti 20 m od aplikačního objektu rozředěno na  $8 \cdot 10^{-9}$  kg/l. Tomuto výsledku bylo uzpůsobeno množství aplikovaných PAL.
- Stopovací zkouška přinesla z části odlišné výsledky ve srovnání s GF měřením – viz indikace puklin u vrtu VŠ-1806 a průběh stopovače na tomto vrtu (stopovač dorazil výhradně saturovanou zónou).

## SANAČNÍ METODY

### Promývání

Pro modifikovanou technologii promývání bylo použito kation aktivního tenzidu REO 800 (účinná koncentrace 30 mg/l). Aplikace probíhala do nesaturované zóny pod původní nádrží šikmými a mělkými vrty (ZV-3, VSAK-1, VŠ-1805, VŠ-1851A a VŠ-1858) tlakovým způsobem. Do horninového prostředí bylo aplikováno 1000 litrů čisté látky ve formě zředěného roztoku. Přítomnost PAL byla kromě aplikačních objektů sledována v souladu s výsledky stopovací zkoušky na vrtu HV-967 a VŠ 1851B, v ostatních směrech nebyly látky PAL detekovány. Aplikace PAL nepřinesla žádoucí výsledek v podobě uvolnění významného množství VFRL do nárazově čerpaných a monitorovaných vrtů. Celkově bylo v důsledku aplikace PAL sesbíráno pouze cca dvojnásobné množství VFRL v porovnání s ručním sběrem a nárazovým čerpáním bez další intenzifikace. Po aplikaci PAL došlo k nárůstu koncentrace rozpuštěných ropných látek ve vrtu HV-967 a VŠ-1907. Vůči šíření těchto látek mimo předmětnou oblast *Nádrž* byla jako náhrada klasického sanačního čerpání použita metoda ISCO. Po opakované aplikaci ISCO klesla koncentrace ropných látek  $C_{10}-C_{40}$  na vrtu VŠ-1907 opět pod pozadovou hodnotu určenou při začátku testu.

### *In situ* chemická oxidace ISCO

Jako reakčního činidla v technologii ISCO bylo využito Fentonovy reakce (reakční směs peroxidu vodíku a  $Fe^{2+}$  iontů). Fentonovo činidlo (FČ) se ve srovnání s obvykle užívaným manganistanem vyznačuje bouřlivou exotermickou reakcí a omezenou schopností migrace horninovým prostředím v důsledku intenzivní reakce na horninové matrix. Právě této vlastnosti, obvykle chápáné jako nevýhoda, bylo použito při návrhu sanačního zásahu v lokalitě *Nádrž*, v němž aplikace ISCO měla za cíl nahrazovat absenci sanačního čerpání a bránit tak úniku rozpuštěných látek mimo lokalitu *Nádrž*, aniž by docházelo k nežádoucím únikům chemických látek do výraznější vzdáleností od místa aplikace.

Schopnost FČ rozkládat přítomný kontaminant byla ověřena laboratorními testy na VŠCHT Praha. Při laboratorních testech byl nalezen funkční poměr komponent FČ, který funkčně odbourává rozpuštěné ropné uhlovodíky v podzemní vodě. Tento poměr byl stanoven jako výchozí koncentrace  $H_2O_2$  13%,

skalice zelená 0,9 g/l, HCl 1,5%. Bylo ověřeno, že uvedená koncentrace FČ je schopna odbourávat taktéž volnou fázi ropných uhlovodíků.

Během aplikace ISCO byl detailně sledován průběh reakce na aplikačních vrtech (konduktivita, teplota, změna hladiny p.v.), přičemž byly monitorovány i vrty ve směru proudění (měření hydrochemických parametrů, odběry vzorků vod na H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>10</sub>-C<sub>40</sub>).

Samotná aplikace ISCO probíhala gravitační aplikací roztoku skalice zelené v prostředí HCl a následnou gravitační injektáží roztoku peroxidu vodíku. Aplikace peroxidu byla řízena na základě intenzity průběhu reakce ve vrtech.

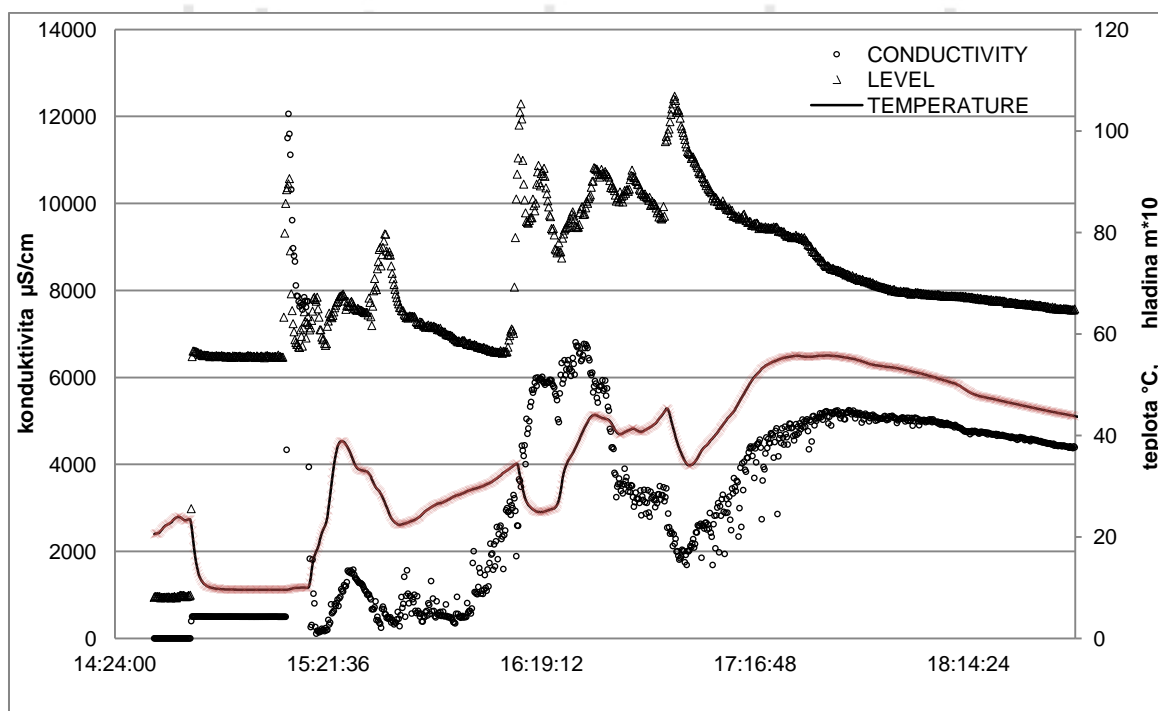
## Výsledky

Aplikace ISCO probíhala v období, kdy se hladiny p.v. nacházely cca 1 m nad normální úroveň hladiny p.v., tedy v době, kdy se v předchozích letech nacházelo ve vrtech *Nádrže* nejvíce VFRL. Reakce tak probíhala v zóně, která je patrně nositelem zbytkové kontaminace VFRL.

Technologie ISCO byla v prvním kroku použita při řešení úniků rozpuštěných ropných látek při aplikaci PAL. ISCO bylo použito na vrtu VŠ-1907, a to celkem 2x a po aplikacích již nedocházelo k překročení požadovaných hodnot koncentrace rozpuštěných ropných látek v tomto vrtu.

V druhém kroku bylo ISCO vyzkoušeno k aplikaci do vrtů s výskytem VFRL. V důsledku aplikace došlo k dlouhodobému vymizení VFRL na 4 z 5 vrtů, kde proběhlo ISCO. Dalším pozitivním vlivem aplikace ISCO na dekontaminaci území bylo to, že po bouřlivé reakci, která probíhala v saturované, ale i nesaturované zóně (reakce ve vznosu) došlo k uvolnění VFRL do vrtů HV-964, HV-967 a ZV-3.

Při aplikaci ISCO do vrtu VŠ-1806 došlo během bouřlivé reakce ve vrtu k náhlé ztrátě vodního sloupce, což bylo doprovázeno akustickým projevem (detonace) v podzemí. Tento jev jsme přisuzovali propojení části puklinového systému, což se s odstupem času projevilo nejprve objevením VFRL v okolních vrtech a dále přímým propojením cca 100 m vzdálených vrtů VŠ-1806 a HV-966 (při aplikaci ISCO do vrtu HV-966 docházelo k výronu vzduchových bublin ve vrtu VŠ-1806).



Obr. č. 3 Průběh změny hladiny p.v., teploty a konduktivity ve vrtu HV-964 při ISCO

Během několikanásobných aplikací FČ byl průběh reakce vždy shodný. Po injektáži roztoku skalice zelené s HCl a následně dodávce roztoku peroxidu vodíku došlo k prudkému nárůstu hodnoty konduktivity a s časovým odstupem docházelo k nárůstu teploty podzemní vody s dalším nárůstem konduktivity (generace nabitých částic). Reakce probíhala obvykle v rozmezí teplot 40 – 70°C. Při gravitační injektáži roztoků docházelo k výronu plynů a tvorbě bublin, což způsobovalo vznos reakční směsi v aplikačním vrtu.

Po ukončení pilotního testu (11/2010) až do současnosti (04/2011) je sanační limit splněn na všech vrtech ošetřených metodou ISCO s výjimkou vrtu VŠ-1851B a ZV3, kde naopak v důsledku aplikace této technologie došlo k nárůstu množství odstraňované VFRL.

## ZÁVĚR

Na lokalitě *Kozí Hřbety - Nádrž*, byl proveden pilotní test intenzifikačních sanačních technologií k dočištění kontaminace puklinového prostředí leteckým petrolejem v dílčí oblasti *Nádrž*. Stopovací zkouška realizovaná v úvodu pilotního testu prokázala poměrně vysokou rychlost proudění p.v. v řádu desítek m/den a ověřila hlavní směry proudění p.v. v oblasti včetně míry ředění aplikovaných látek v horninovém prostředí.

Pilotní test zkoumající vhodnost technologií promývání PAL a ISCO k dočištění lokality prokázal, že použitím technologie ISCO lze předmětnou lokalitu sanovat a dosáhnout sanačního cíle. Aplikace Fentonova činidla v prvním kroku odbourává rozpuštěné ropné látky, destruuje volnou fázi ropných látek a sekundárně – mechanickým působením reakce uvolňuje do vrtů situovaných na puklinovém systému VFRL, která je odstraňována v rámci pravidelného monitoringu a nárazových sanačních čerpání.

Pilotní test byl proveden v rámci zakázky „*Dokončení sanace lokality po bývalé Sovětské armádě Kozí hřbety*“ (číslo úkolu SA-002-08), kde zadavatelem je MŽP ČR, generálním dodavatelem společnost ENVIGEO s.r.o. a subdodavatelem na intenzifikační metody společnost EPS s.r.o.

Rádi bychom touto cestou poděkovali zástupci MŽP ČR, Mgr. Janu Růžkovi, a také supervizorovi akce, RNDr. Janu Švomovi, za podnětné připomínky k realizovaným pracím i vyhodnocení. Dále bychom rádi poděkovali Ing. Petru Benešovi (VŠCHT Praha – FTOP) za provedení laboratorních testů a optimalizace dávkování FČ pro terénní aplikace.

## Použitá literatura

- [1] ALLEY T., (2002) Groundwater tracing. The Ozark Underground Laboratory 44 p
- [2] CAHLÍK A., (2008) Všejanya les, Závěrečná zpráva za rok 2008. Vodní Zdroje Holešov, a.s.
- [3] DOHNAL J., JÁNĚ Z. (2009): Geofyzikální průzkum pro hydrogeologické účely na lokalitě Kozí hřbety II v katastru obce Všejanya, MS, Přírodovědecká fakulta UK, Praha.
- [4] FIELD M. (2002): The QTRACER2 program for Tracer Breakthrough Curve Analysis for Tracer Tests in Karstic Aquifers and Other hydrologic Systems. – U.S. Environmental protection agency hypertext multimedia publication in the Internet at <http://cfpub.epa.gov/ncea/cfm/recordisplay.cfm?deid=54930>.
- [5] FLURY M., WAINN., (2003). Dyes as tracers for vadose zone hydrology. Rev. Geophys., 41(1).
- [6] KÄSS W., BEHRENS H., HIMMELSBACH TH., HÖTZL H., HUNKELER D., LEIBUNDGUT C. H., MOSER H., ROSSI P., SCHULTZ H. D., STOBER I., WERNER A., (1998). Tracer technique in geohydrology. Balkema, Rotterdam, 581 str.
- [7] SKALICKÝ M., KAMAS J., JANOUŠKOVÁ I. (2010) Dokončení sanace lokality po bývalé Sovětské armádě Kozí hřbety – metodická změna č.4 – závěrečná zpráva. ENVIGEO, s.r.o. 30 str.
- [8] SMART C. C., ZABO L., CALVIN ALEXANDER E. JR., WORTHINGTON S. R. H., 1998. Some advances in fluorometric techniques for water tracing. Environmental Monitoring and Assessment 53: 305–320

[9] SMART P. L., LAIDLAW I. M. S., 1977. An evaluation of some fluorescent dyes for water tracing. Water Resour. Res., 13 (1): 15–33.

