

## ODHAD DLOUHODOBÉHO VÝVOJE SLOŽENÍ DŮLNÍCH VOD PO UZAVŘENÍ LOŽISKA

### **Abstrakt**

Detailní studium dlouhodobých a sezónních trendů geochemického vývoje důlních vod uzavřených a zatopených dolů ukazuje, že je možné koncentrační vývoj jednotlivých rozpuštěných složek kvantitativně charakterizovat pomocí relativně jednoduchého dynamického modelu. Kvantitativní vyhodnocení poskytuje cenné parametry, které jsou jinak za běžných podmínek nedostupné. Je to například sledování úbytku složek, ze kterých se uvolňují do důlních vod, odhad doby, za kterou dosáhne sledovaná složka v důlní vodě koncentrace, která je z technologického hlediska významná, odhad doby, po kterou bude nutné důlní vody čistit atd.

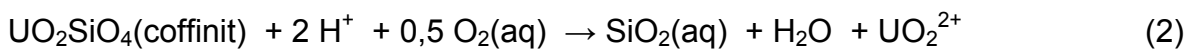
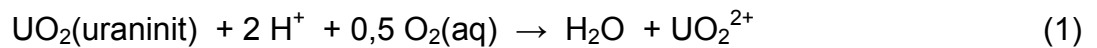
### **Uvod**

Důlní vody ložiskové oblasti Olší-Drahonín prošly od doby zatopení dolu na podzim roku 1995 a jejich výtoku dědičnou štolou na Drahoníně dynamickým vývojem. Po počátečním růstu koncentrací jednotlivých složek se po několika měsících až prvních letech růstový trend otočil a koncentrace začaly exponenciálně klesat. Typově je dlouhodobý obecný trend pro jednotlivé složky podobný, přesto jsou v časovém vývoji mezi jednotlivými složkami patrné rozdíly. Tyto rozdíly se týkají (i) času, kdy bylo dosaženo maximální hodnoty po zatopení dolu, (ii) rychlosti poklesu koncentrací a (iii) požadované hodnoty, ke které se koncentrace dlouhodobě exponenciálně blíží. Tyto dlouhodobé trendy jsou výrazně modifikovány sezónními trendy, které nejsou přímo navázány na hydrologickou a hydrogeologickou situaci a u jednotlivých složek se liší. Rozdíly v chování jednotlivých složek jsou dány jejich rozdílným geochemickým charakterem a rozdílnou mobilitou v povrchových a přípovrchových podmínkách. Příklad geochemického vývoje důlních vod dlouhodobě sledovaných složek je na obr. 1.

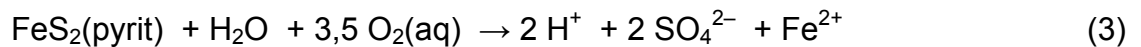
### **Model dlouhodobých trendů geochemického vývoje důlních vod**

#### **Geochemické procesy**

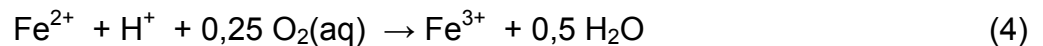
Jako základ pro geochemický model časového vývoje složení důlních vod byl vzat jednoduchý třirezervoárový model s následnými jednoduchými reakcemi. Rezervoár Z je zdrojem složek, které jsou rozpouštěny v důlní vodě (obr. 2). Pro jednotlivé složky se tento rezervoár může lišit. V principu slouží jako tento rezervoár pórové vody ložiska, ve kterých se složka zkoncentrovala a dosáhla nasycení vůči hostitelským horninám a sekundárním minerálům v průběhu těžby v důsledku oxidačních procesů. To může být případ rozpuštěného uranu, který se v pórových vodách hromadí v podobě uranylového ionu v důsledku oxidace primární uranové rudy uraninitu  $\text{UO}_2$  nebo coffinitu  $\text{UO}_2\text{SiO}_4$



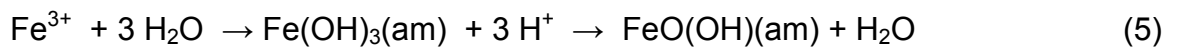
U dalších složek jako je například železo, které se uvolňuje do pórových vod oxidací pyritu v podobě dvojmocného ionu



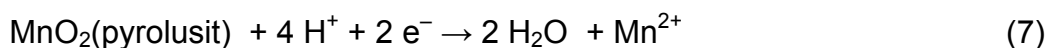
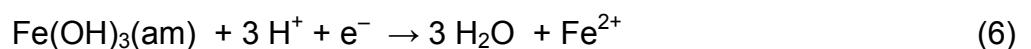
dochází k jeho další oxidaci na trojmocný ion



a následně k jeho imobilizaci a nahromadění v podobě směsi oxidů a hydroxidů trojmocného železa v hostitelských horninách



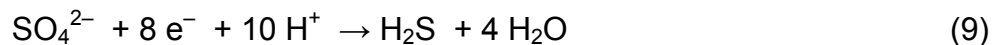
Postupným hromaděním složek v pórových vodách a sekundárních produktech oxidace je v průběhu těžby v oblasti ložiska zasažené oxidací vytvořena zásoba jednotlivých složek. Po zatopení ložiska dochází k vyplavení rozpuštěných složek pórových vod do důlních vod. Kromě toho se nahromaděné oxidační produkty dostávají zatopením ložiska opět do redukčních podmínek. U většiny z nich pak dochází k jejich redukční mobilizaci. Jako příklad mohou sloužit oxohydroxidy železa nebo manganu



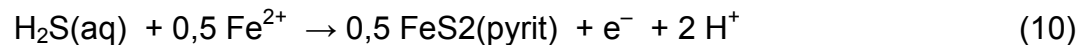
Těmito procesy se dostávají jednotlivé složky do důlních vod a způsobují jejich rostoucí koncentraci. Trvalé udržování původně těžené a oxidované oblasti ložiska v redukčních podmínkách vede u jednotlivých složek postupně k redukční imobilizaci. Například rozpuštěný šestimocný uran v podobě uranylového ionu  $\text{UO}_2^{2+}$  se redukuje na čtyřmocný uran a sráží se v podobě uraninitu nebo jiného minerálu se čtyřmocným uranem



Síranové iony se redukuje na sulfán



který pak například s již dříve uvolněným dvojmocným železem vytváří vysoce nerozpustný sulfid – pyrit



Těmito procesy jsou důlní vody o jednotlivé složky ochuzovány a působí snižování jejich koncentrace. Kromě toho je část těchto složek z oblasti ložiska odváděna vytékajícími důlními vodami.

### Model

Nezávisle na tom, jaký je skutečný mechanismus procesů a kolik reakcí se na uvolňování příslušné složky do důlních vod podílí a jakými procesy je složka z důlní vody opět vyvazována či odstraňována, je možné v prvním přiblížení předpokládat, že převažuje hlavně jeden jednosměrný proces a že je řízen kinetikou prvního řádu. Pak je možné celý proces vývoje koncentrace dané složky v důlní vodě popsat jednoduchým schématem



kde  $c_Z$  je koncentrace dané složky ve zdroji,  $c_{\text{DV}}$  je koncentrace dané složky v důlní vodě a  $c_P$  je koncentrace této složky v produktech. Rychlost uvolňování složky ze zdroje je  $r_1$  a rychlost „vyvazování“ složky z důlní vody je  $r_2$ . Pro kinetiku prvního řádu pak platí, že je rychlost přímo úměrná koncentraci dané složky a rychlostní konstantě. Pak musí platit

$$r_1 = k_1 c_Z \quad (12)$$

$$r_2 = k_2 c_{DV} \quad (13)$$

Rychlosti platí pro jednotky koncentrací – obvykle mg/l – a časovou jednotku, pro kterou je určena rychlostní konstanta – den<sup>-1</sup>. Koncentrace sledované složky v důlních vodách je pak určována rozdílem rychlostí jejího uvolňování z pórových vod resp. sekundárních produktů do důlních vod a rychlosti procesů imobilizace složky redukcí a vazbou do nových minerálů, případně jejím vymýváním do důlních vod, vytékajících ze zatopeného dolu.

Změna koncentrace složky ve zdroji je pak dána vztahem

$$\frac{d[c_Z]}{dt} = -k_1 [c_Z] \quad (14)$$

kde  $[c_Z]$  představuje koncentraci příslušné složky v pórových vodách ložiska, která je uvolňována do důlních vod a není obnovována,  $k_1$  je rychlostní konstanta tohoto procesu (složka ubývá). V důlní vodě právě touto rychlostí složka přibývá, je však odčerpávána druhým procesem a pro změnu koncentrace složky v důlních vodách pak platí

$$\frac{d[c_{DV}]}{dt} = k_1 [c_Z] - k_2 [c_{DV}] \quad (15)$$

kde  $[c_{DV}]$  je koncentraci složky v důlních vodách a  $k_2$  je rychlostní konstanta procesu imobilizace složky. Pro koncentraci imobilizované složky  $[c_P]$  pak platí, že bude přímo úměrná koncentraci sledované složky v důlních vodách a tento vztah lze popsat rovnicí

$$\frac{d[c_P]}{dt} = k_2 [c_{DV}] \quad (16)$$

Za předpokladu, že původně byla v důlních vodách koncentrace sledované složky zanedbatelná  $[c_{DV}] \approx 0$ , což je ve sledovaných důlních vodách dobře splněno (koncentrace sledovaných složek v době aktivní činnosti dolů a v průběhu zatápění jsou řádově nižší, než v následném období, pak můžeme rovnici (14) integrovat. Tím obdržíme analytické vyjádření pro časovou změnu koncentrace sekundárních produktů v pórových vodách (resp. oxidačních produktech)

$$[c_Z] = [c_{Z0}] e^{-k_1 t} \quad (17)$$

kde  $[c_{z0}]$  je počáteční koncentrace produktů oxidace v pórových vodách,  $k_1$  je rychlostní konstanta jejich uvolňování a  $t$  je čas. Tuto rovnici dosadíme do rovnice (15) a její integrací dostáváme výraz pro koncentraci sledované složky v důlní vodě v podobě

$$[c_{DV}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [c_{z0}] \quad (18)$$

kde  $[c_{DV}]$  je koncentrace sledované složky v důlní vodě a  $k_2$  je rychlostní konstanta její imobilizace redukčními procesy a odnosem důlními vodami. Po celou dobu průběhu uvedených procesů musí platit

$$[c_Z] + [c_{DV}] + [c_P] = [c_{z0}] \quad (19)$$

Dosazením za  $[c_Z]$  z rovnice (17), za  $[c_{DV}]$  z rovnice (18) a následnou úpravou dostáváme pro koncentraci složky v produktech imobilizace vztah

$$[c_P] = \left( 1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right) [c_{z0}] \quad (20)$$

Kromě toho lze pro čas, za který je dosaženo maximální koncentrace sledované složky v důlních vodách, odvodit vztah

$$t_{c_{DV} \max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \frac{k_1}{k_2} \quad (21)$$

Pro maximální koncentraci sledované složky v tomto čase pak platí vztah

$$[c_{DV \max}] = \left( \frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{k_2}{k_2 - k_1}} \quad (22)$$

### Určení parametrů modelu

Uvedený model dlouhodobého trendu geochemického vývoje důlních vod byl použit pro vyhodnocení dlouhodobých změn koncentrací jednotlivých složek důlních vod na ložisku Olší-Drahonín. Data z monitorování geochemického vývoje byla proložena závislostí, která odpovídá časovému vývoji koncentraci sledovaných složek

$$[c_{DV}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [c_{Z0}] \quad (18)$$

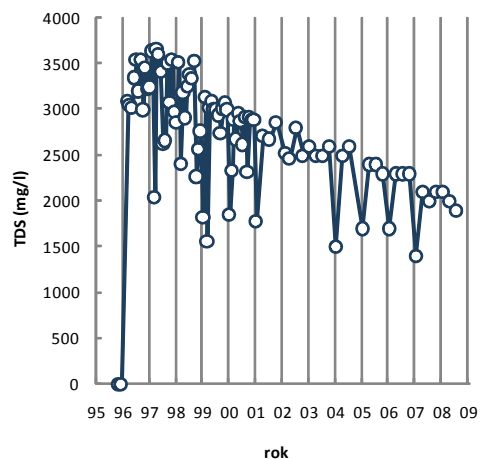
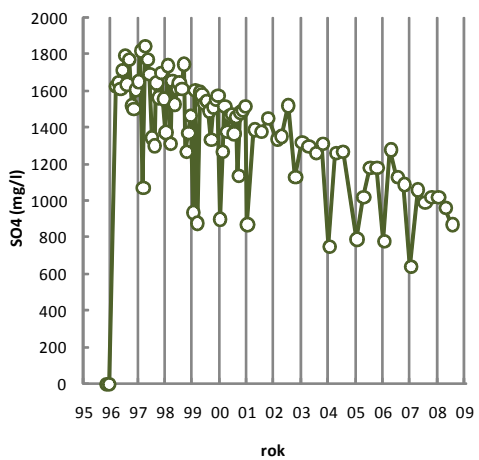
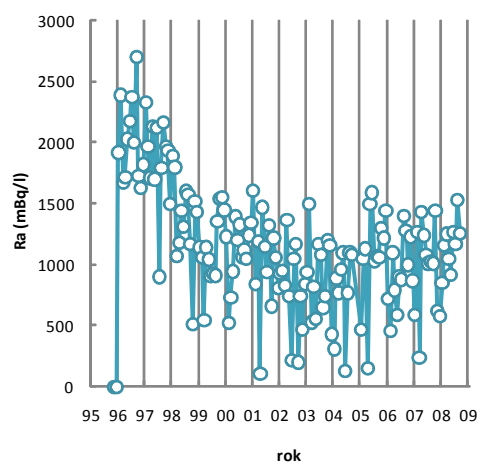
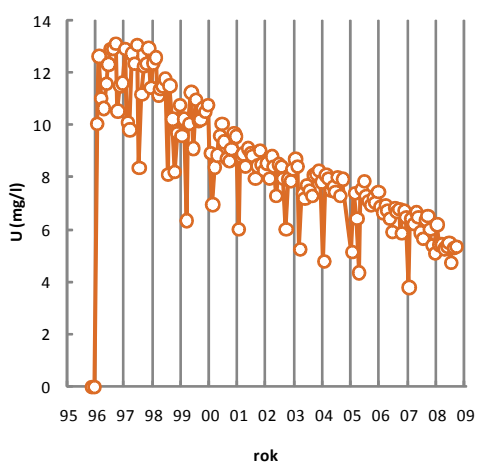
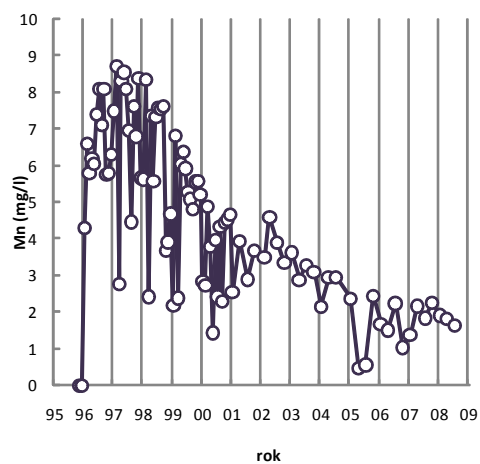
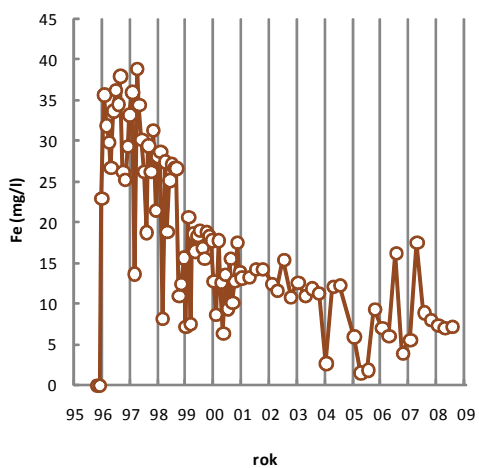
Pro vyhodnocení bylo využito algoritmu implementovaného v programu Microsoft Excel® v modulu *Řešitel* a jako optimalizační kritérium bylo použito metody nejmenších čtverců. Úvodní odhad parametrů byl nastaven pro počáteční koncentraci složky v pórových vodách či produktech zvětrávání  $[c_{Z0}]$  a rychlostní konstanty  $k_1$  a  $k_2$ . Počáteční koncentrace příslušné složky v důlní vodě a v produktech imobilizace byly na základě porovnání složení důlní vody před zatopením dolu pokládány za nulové. To bylo dobře splněno pro koncentrace uranu a síranů. U rozpuštěného železa, manganu a aktivity rozpuštěného radia se ukázalo, že exponenciální pokles koncentrací v důlní vodě nesměřuje k nulové nebo zanedbatelné pozadové hodnotě. Hodnoty koncentrací těchto složek v důlních vodách směřují k relativně vysokým hodnotám, které pravděpodobně představují stacionární stav, který je určen jinými procesy, než kterými bylo určeno chování v prvních letech vývoje chemického složení důlních vod. Proto byl k uvedeným závislostem přidán další konstantní parametr  $[c_B]$ , který byl časově nezávislý. Vyhodnocení těchto závislostí pak bylo provedeno podle rovnice

$$[c_{DV}] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) [c_{Z0}] + [c_B] \quad (23)$$

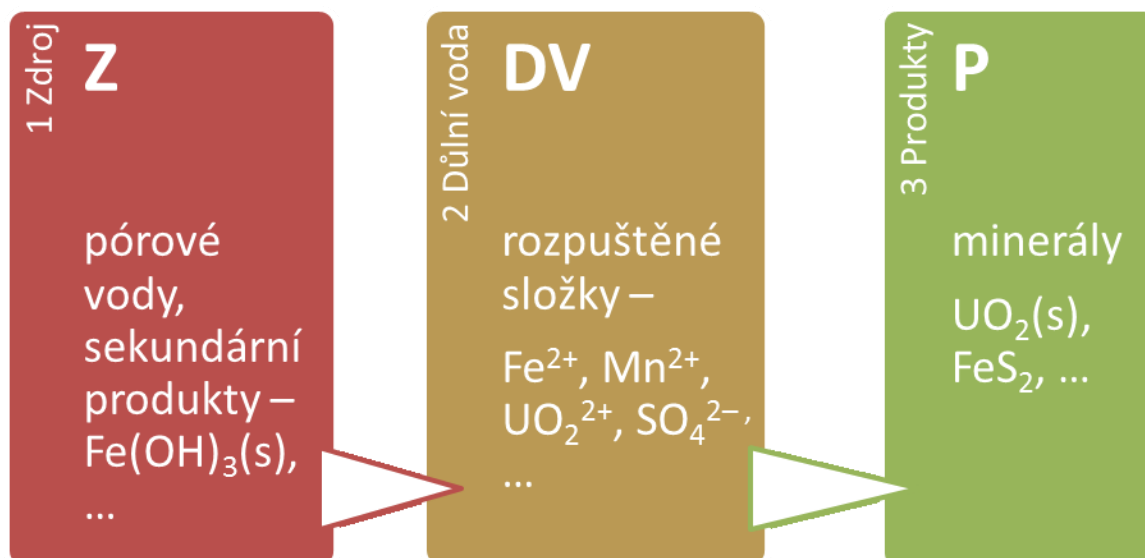
Výsledné parametry modelu pro jednotlivé složky jsou uvedeny tab. 1. Grafické porovnání skutečného a modelového vývoje jednotlivých složek je uvedeno na obr. 3 a obr. 4.

## Závěry

Detailní studium dlouhodobých a sezónních trendů geochemického vývoje důlních vod uzavřeného a zatopeného ložiska Olší-Drahonín ukazuje, že je možné koncentrační vývoj jednotlivých rozpuštěných složek kvantitativně charakterizovat pomocí relativně jednoduchého dynamického modelu. Kvantitativní vyhodnocení poskytuje cenné parametry, které jsou jinak za běžných podmínek nedostupné. Je to například odhad doby, za kterou dosáhne sledovaná složka v důlní vodě koncentrace, která je z technologického hlediska významná, odhad doby, po kterou bude nutné důlní vody čistit atd. Kvantitativně charakterizované změny a odchylky od modelových dlouhodobých trendů pak umožňují efektivně odvozovat mechanismus procesů, které určují složení důlních vod a kvantifikovat vliv jednotlivých faktorů.



Obr. 1 Časový vývoj koncentrací vybraných složek v důlních vodách ložiskové oblasti Olší-Drahonín v období 1995–2008.



Obr. 2 Jednoduchý třezervoárový model dynamiky dlouhodobého geochemického vývoje složení důlních vod. První rezervoár 1 Zdroj slouží jako zdroj jednotlivých složek, které se rozpouštějí v důlní vodě.

Tab. 1 Výsledné parametry modelování dlouhodobého trendu vývoje důlních vod rosicko-oslavanské uhelné pánve.

Složka	$[c_{z0}]$	$k_1$	$k_2$	$t_{\max}$	$[c_{DV\max}]$	$[c_B]$
	mg/l	1/den	1/den	dny	mg/l	mg/l
Fe	36,6	9,271E-3	9,003E-4	278,6	28,5	6,49
Mn	9,1	6,731E-3	5,231E-4	411,5	7,4	0,72
SO <sub>4</sub>	1812	1,234E-2	1,357E-4	369,6	1723,1	–
TDS	3706	1,074E-2	1,494E-4	403,5	3489,1	–
U	13,07	1,585E-2	1,883E-4	283,0	12,4	–
Ra*	2031	5,686E-3	1,788E-3	296,8	1194,6	947

$[c_{z0}]$  – počáteční koncentrace složky ve zdroji (pórové vodě), ze kterého je uvolňována do důlní vody

$k_1$  – rychlostní konstanta uvolňování složky do důlní vody

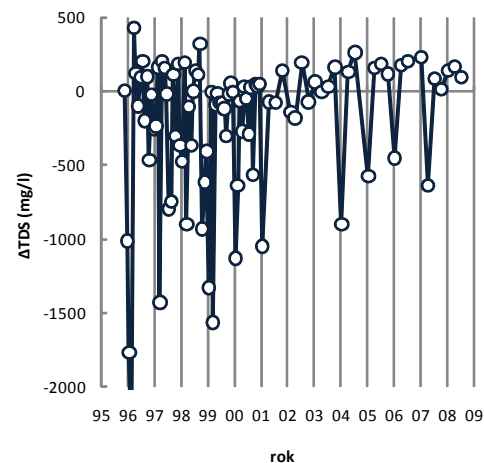
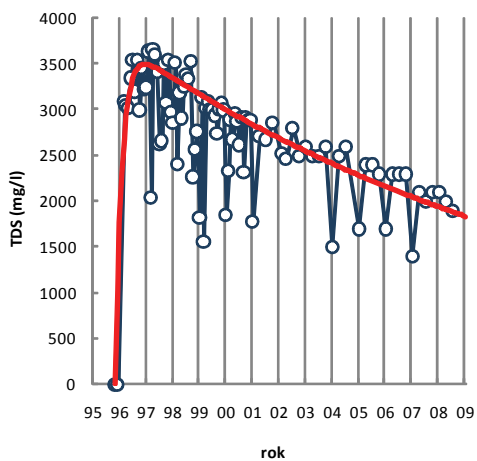
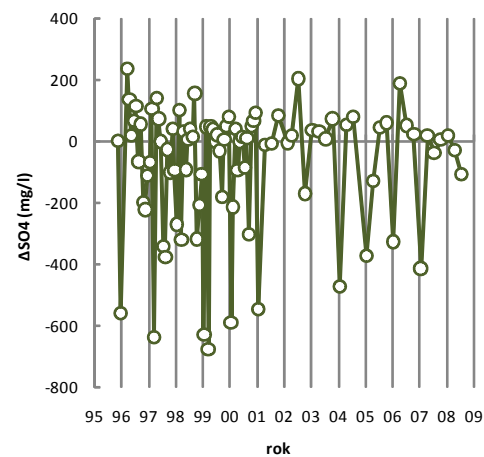
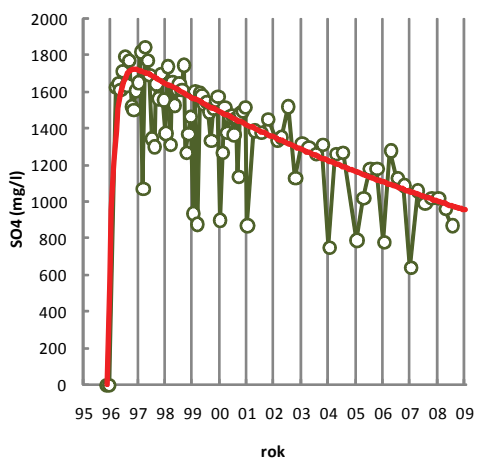
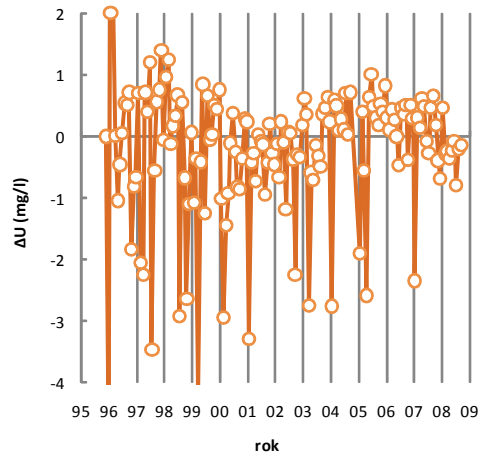
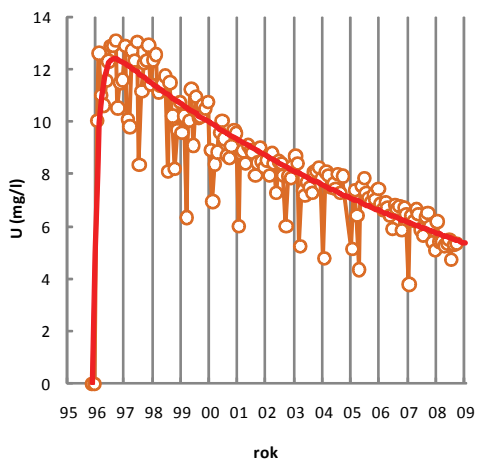
$k_2$  – rychlostní konstanta imobilizace složky z důlní vody

$t_{\max}$  – čas, za který je dosaženo maximální koncentrace složky v důlní vodě

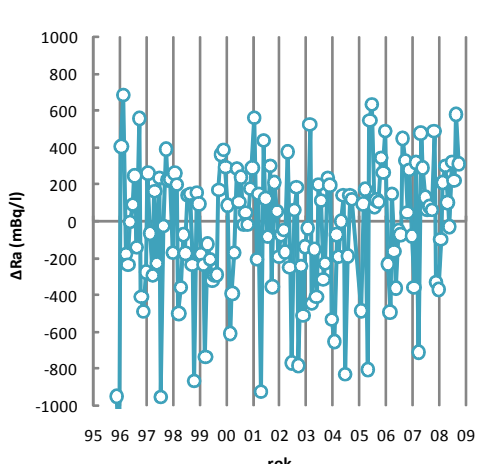
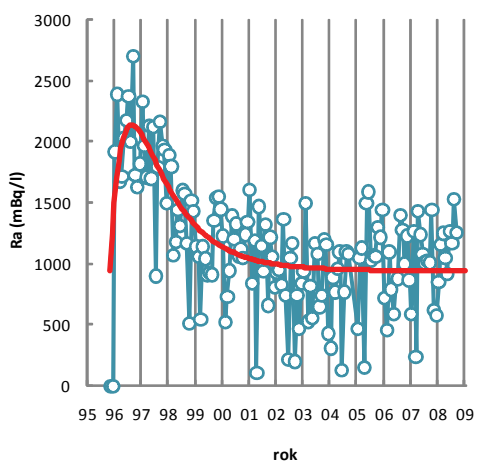
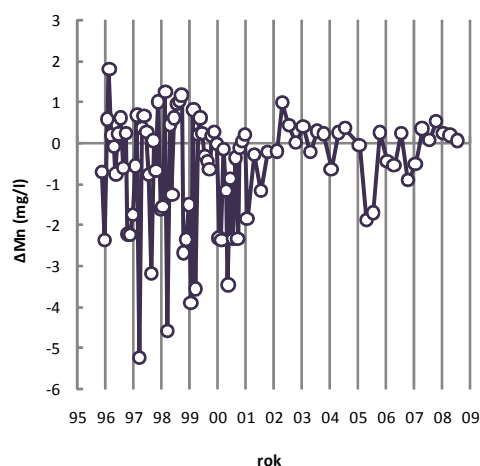
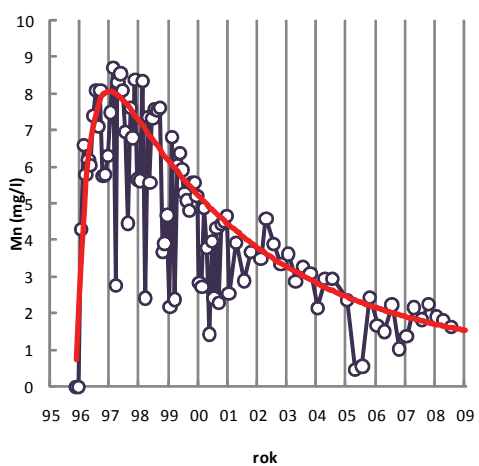
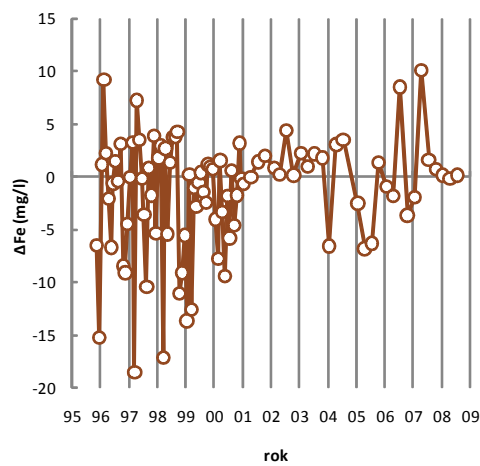
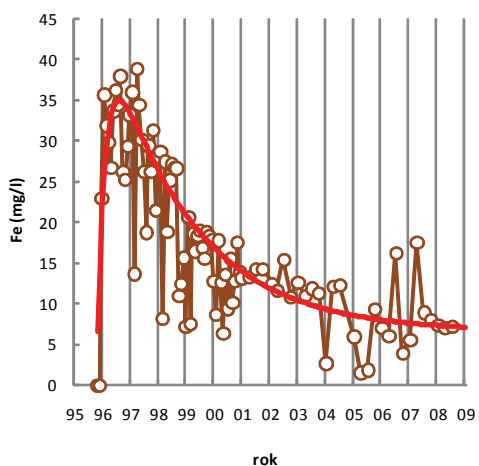
$[c_{DV\max}]$  – maximální koncentrace složky v důlní vodě, které je dosaženo po čase  $t_{\max}$

\* mBq/l





Obr. 3 Porovnání skutečného vývoje (barevné linie s body) a modelového dlouhodobého trendu koncentrací (červená linie) v důlních vodách ložiska Olší-Drahonín pro rozpuštěný uran, sírany a celkové množství rozpuštěných látek (levý sloupec). V levém sloupci jsou uvedeny sezónní výkyvy koncentrací, které byly získány odečtením dlouhodobého modelového trendu od skutečných hodnot. Jedná se o složky, jejichž pokles koncentrací exponenciálně směřuje k nulové požadové hodnotě.



Obr. 4 Porovnání skutečného vývoje (barevné linie s body) a modelového dlouhodobého trendu koncentrací (červená linie) v důlních vodách ložiska Olší-Drahonín pro rozpuštěné železo, mangan a aktivitu radia (levý sloupec). V levém sloupci jsou uvedeny sezónní výkyvy koncentrací, které byly získány odečtením dlouhodobého modelového trendu od skutečných hodnot. Jedná se o složky, jejichž pokles koncentrací exponenciálně směřuje k nulové pozadové hodnotě.