

Kontrola složení přírodních vod

Kontrola složení přírodních vod

Abychom porozuměli možnému vlivu kontaminace na přírodní vody, musíme nejprve pochopit, čím je utvářeno přirozené složení přírodních vod.

Pro remediaci musíme také definovat zdroje a reaktivní spotřebování kontaminantu v daném prostředí.

Přirozené procesy:

Anorganické

Acidobazické reakce

Rozpouštění minerálů

Rozpouštění/srážení solí

Rozpouštění plynů

Povrchové reakce na pevných částicích

Biologické/organické

Fotosyntéza-dýchání

Komplexace-chelatace org. látek

Redox reakce

Fyzikální

Režim toku

Obsah suspendovaných částic

Velikost rezervoáru

Teplota/tlak

Kontrola složení přírodních vod

Přírodní vody mají tendenci získávat vyšší TDS a proměnlivější složení s delším časem zdržení v rezervoáru. Složení odráží místní vstupy z přítomných hornin.

oblast	doba zdržení	TDS
srážky	11 dnů	nízké (1–20 mg/l)
řeky	dny až měsíce	střední (50–200 mg/l)
jezera (sladká)	roky	střední (150–400 mg/l)

Dešťová voda přináší novou vodu do povodí a její složení odráží:

- složení čerstvých a zvětralých hornin v povodí
- přírodní a nepřírozené částice v atmosféře
- lokální toky plynů do atmosféry

Kontrola složení přírodních vod

Aerosoly

Děšťové kapky, které vznikly nukleací na povrchu prachových částic (μm), které se v nich částečně nebo úplně rozpustí.

Zdroje částic ve vzduchu:

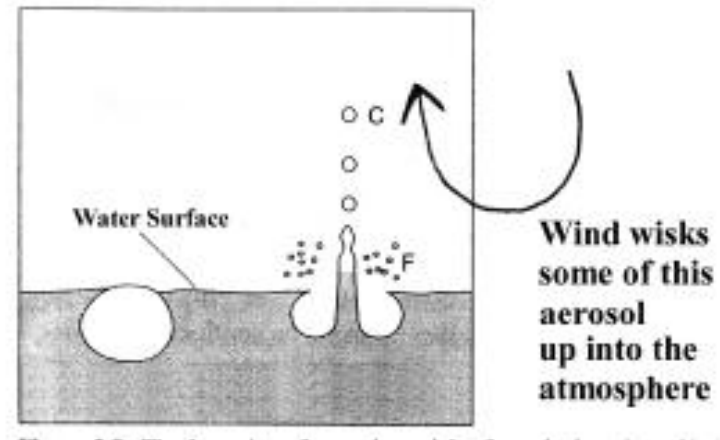
přírodní zdroje	mořské	mořská sůl
	terestické	prach půda vulkanické emise pyl/další rostlinné materiály kouř
antropogenní zdroje	průmyslové	prach/saze automobilové emise pekárny/restaurace
	zemědělské	prach/půda zemědělská hnojiva

Částice a aerosoly vznikají přirozeně mobilizací jemných částic větrem z terigenních materiálů a vysýcháním a mobilizací mořských aerosolů.

Kontrola složení přírodních vod

Aerosoly a mořské soli jsou mobilizovány do vzduchu při dopadu dešťových kapek na hladinu a větrem, který vytváří vlny.

Jen malé částice jsou transportovány na velké vzdálenosti od zdroje.



Pevné částice ovlivňují srážky dvěma procesy:

- odstranění částic v průběhu nukleace kapky (vyskytuje se v mracích)
- odstranění částic v průběhu cesty dešťových kapek od mraků k zemi

Kontrola složení přírodních vod

Řeky

Transportují materiál v suspendovaném (suspended load – suspendované „zatížení“) a rozpuštěném stavu (TDS)

River	Location	Annual Discharge			Dissolved/Suspended ratio	Drainage Area (10 ⁶ km ²)
		Water (km ³ /yr)	Dissolved Solids (Tg/yr)	Suspended Solids (Tg/yr)		
1. Amazon	S. America	6300	275	1200	0.23	6.15
2. Zaire (Congo)	Africa	1250	41	43	0.95	3.82
3. Orinoco	S. America	1100	32	150	0.21	0.99
4. Yangtze (Chiang)	Asia (China)	900	247	478	0.53	1.94
5. Brahmaputra	Asia	603	61	540	0.11	0.58
6. Mississippi	N. America	580	125	210 (400)	0.6	3.27
7. Yenisei	Asia (Russia)	560	68	13	5.2	2.58
8. Lena	Asia (Russia)	525	49	18	2.7	2.49
9. Mekong	Asia (Vietnam)	470	57	160	0.36	0.79
10. Ganges	Asia	450	75	520	0.14	0.975
11. St. Lawrence	N. America	447	45	4	11.3	1.03
12. Parana	S. America	429	16	79	0.2	2.6
13. Irrawaddy	Asia (Burma)	428	92	265	0.35	0.43
15. Mackenzie	N. America	306	64	42	1.5	1.81
17. Columbia	N. America	251	35	10 (15)	3.5	0.67
20. Indus	Asia (India)	238	79	59 (250)	1.3	0.975
21. Red (Hungho)	Asia (Vietnam)	123	?	130	?	0.12
22. Huanghe (Yellow)	Asia (China)	59	22	1100	0.02	0.77

TDS odráží:

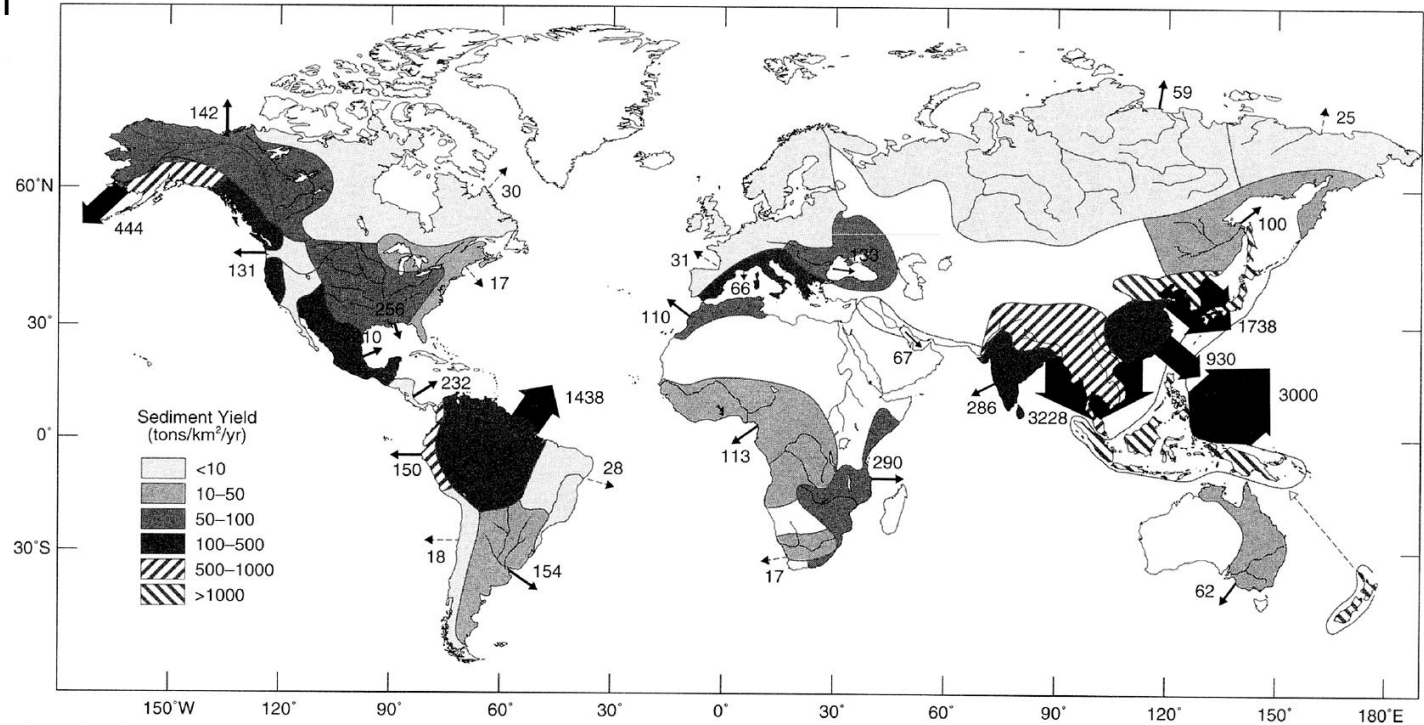
- anorganické reakce
- biologické procesy
- různé zdroje vody
 - srážky
 - podzemní voda
 - odtoky jezer

Podle: Berner and Berner, Global Environment, 1996. Tg = 10⁶ t = 10¹² g

Kontrola složení přírodních vod

Množství suspendovaných látek je téměř nezávislé na rychlosti odtoku. Místo toho odráží:

- reliéf povodí (gradient řeky (gradient řeky = Δ výška/ Δ vzdálenost))
- plochu povodí
- typ hornin
- teplotu



Vliv člověka

- zvýšená eroze díky zemědělství
- zvýšená eroze díky odlesnění
- snížení transportu díky přehradám
- snížení transportu díky stabilizaci břehů

Podle: Berner and Berner, Global Environment, 1996.

Kontrola složení přírodních vod

Geochemie povrchových vod

Srážky jsou výchozím bodem vývoje složení vod daném povodí. Složení řek a podzemích vod naopak odráží zvětrávání a biologické procesy, doprovázené antropogenním vlivem.

Rozpuštěné látky ve srážkách a říční vodě odrážejí rozpustnost přítomných pevných látek, která je vysoce proměnlivá.

Ve srovnání se srážkami se říční vody vyznačují:

- vysokým nárůstem obsahu SiO_2 a HCO_3^- (v důsledku kongruentního rozpouštění silikátů a karbonátů)
- vysokým nárůstem obsahu Ca (ze stejného důvodu)
- relativním deficitem K v důsledku jeho zachycování jílovými minerály
- další iony mají také zvýšené koncentrace, ale jejich vzájemné poměry jsou podobné poměrům ve srážkách

Hlavně mořského původu jsou: $\text{Cl}^- = \text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+}$

Hlavně kontinentálního původu jsou: $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- = \text{NH}_4^+, \text{Al}^{3+} = \text{SiO}_2(\text{aq})$

Kontrola složení přírodních vod

Identifikace zdrojů složek ve srážkách

Každou složku v dešťových srážkách je možné porovnat se zastoupením Cl^- a zdroj zjištěného nadbytku nebo deficitu je možné identifikovat na základě:

- poměru ionů v nadbytku
- potenciálních kontinentálních zdrojů částic
- rozhodujících reakcí rozpouštění
- posouzení antropogenních zdrojů Cl^- jako jsou průmysl nebo solení vozovek

$$[\text{ion}] / [\text{Cl}]_{\text{oc. voda}} \times [\text{Cl}^-]_{\text{vzorek}} = [\text{ion}]_{\text{z oc. Vody}}$$

$$[\text{ion}]_{\text{vzorek}} - [\text{ion}]_{\text{z oc. vody}} = [\text{ion}]_{\text{další zdroje}}$$

Kontrola složení přírodních vod

Kontrola pevných látek v říčních vodách

Říční TDS odráží

- místní srážky
- klima
- rozsah zvětrávání
- rozpustnost a jeho závislost na
 - T
 - pH
 - TOC (total organic carbon)

Obsah suspendovaných látek odráží

- horninový typ
- klima

Suspendované látky se skládají z

- rezistentních minerálů
- málo rozpustných sekundárních minerálů
- částic organických látek

Závislost na klimatu

- T ovlivňuje rychlost zvětrávání, rozpustnost minerálů a stabilitu sek. minerálů
- T a H₂O ovlivňuje místní biologii (množství biomasy a její typ)
 - TOC roste s rostoucí biomasou
 - typ ovlivňuje hloubku fyzikálního zvětrávání (kořeny, nory, provzdušnění)

Kontrola složení přírodních vod

Kontrola pevných látek v říčních vodách

Závislost TDS na typu hornin

Sedimentární > vulkanické > krystalické (vyvřelé a metamorfní)

Rychlost chemické denudace je mírou TDS toku za jednotku času z daného povodí. Větší odtok a vyšší TDS zvyšuje rychlost celkového transportu.

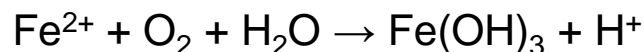
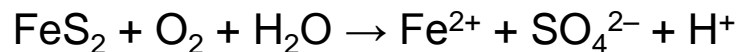
pH a HCO_3^- (anorganický uhlík)

pH ovlivňuje chemické reakce a rozpouštění minerálů

pH dešťových srážek je určeno především obsahem CO_2 v atmosféře, méně částicemi CaCO_3 a dalšími kyselými složkami SO_2 , NO_x (či bázemi NH_3)

Při $p_{\text{CO}_2} = 350$ ppm je pH $\sim 5,5$ při 25°C , rozsah se pohybuje mezi 4,3 a 6,5.

pH říčních a podzemních vod určuje v principu stejný proces, ovlivněný DOC/POH a oxidací pyritu

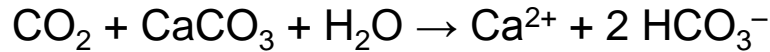


Kontrola složení přírodních vod

Obsah anorganického uhlíku v říčních a podzemních vodách odráží

- CO_3^{2-} ze zvětrávaných hornin

Karbonátové horniny



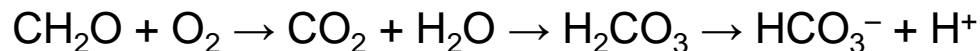
1 HCO_3^- z obou zdrojů – atmosféry a horniny

Silikátové horniny (Ureyho reakce)



HCO_3^- z atmosféry

- CO_2 z atmosféry
- C z biosféry („strávená“ organická hmota)



Kontrola složení přírodních vod

Další anorganické látky v dešťové a říčních vodách

- vysoce rozpustné látky (především soli) se okamžitě rozpouštějí při téměř jakémkoliv pH
- rozpuštěné látky z hornin jsou výrazně ovlivněny pH (Si, Al, Fe atd.)

Důležité reakce:

A. Kongruentní: rozpouštění/srážení



B. Nekongruentní: například vyluhování a přeměna minerálů

živce \rightarrow jílové minerály



Všimněte si: $\Sigma(\text{Na}^+ + \text{K}^+)_{\text{uvolněné}} = \frac{1}{2} \Sigma(\text{SiO}_2)_{\text{uvolněné}}$

C. Iontová výměna: komplexace, chelatace a interakce s povrchy anorganických a organických pevných látek

Geochemická klasifikace vod

Další anorganické látky v dešťové a říčních vodách

Existuje mnoho přístupů ke genetické klasifikaci, 4 faktory hrají nejdůležitější roli

- evaporace, srážení, rozpouštění hornin, typ horniny
- jednoduché indikátory zahrnují TDS a zastoupení ionů

Gibbsovo schéma:

vliv	TDS	$\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$
převaha srážek	nízké	vysoký (Ca^{2+} ve srážkách je nízké)
převaha hornin	střední	nízký
převaha evaporace	vysoké	Vysoký (CaCO_3 je jeden z prvních minerálů, které se vylučují při evaporaci)

Posloupnost vylučování při evaporaci

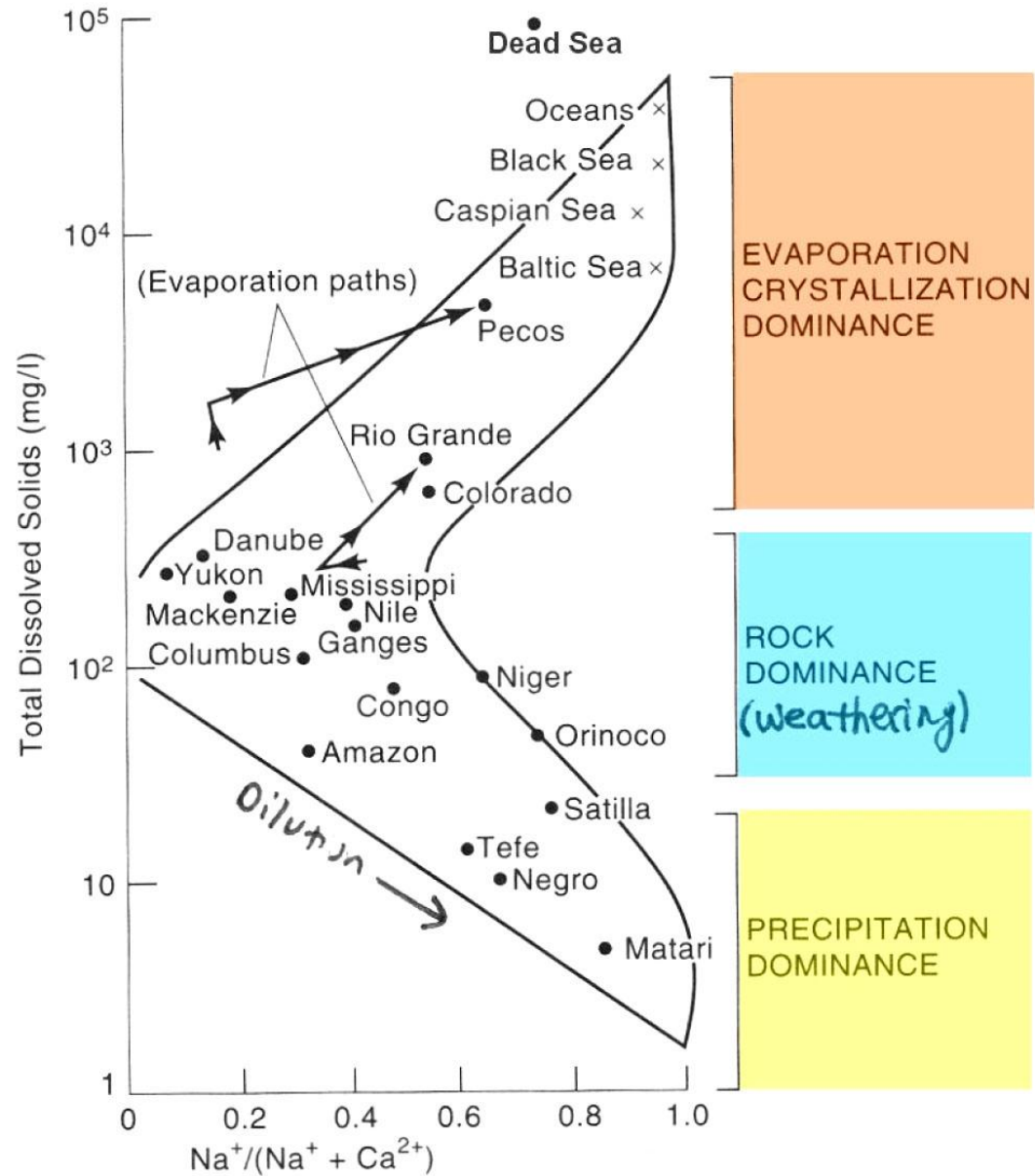


Iontové složení ve střední části Gibbsova diagramu ukazuje vstup zvětrávání do složení mořské soli

- Mg^{2+} , K^+ a SiO_2 roste s růstem $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$
- Cl^- (a méně SO_4^{2-}) klesají s růstem HCO_3^- – někteří navrhují užití poměru $\text{Cl}^- / (\text{Cl}^- + \text{HCO}_3^-)$

Geochemická klasifikace vod

Gibbsův diagram



Geochemická klasifikace vod

Stallardovo a Edmondovo schéma

uvažuje více ionů a horninové typy, prvky z kongruentního a nekongruentního rozpouštění

celkový náboj kationů ($\mu\text{eq/l}$)	TDS (mg/l)	převažující zdrojová hornina	charakteristika geochemie vody	příklady	Gibbsova kategorie
< 200	< 20	Intenzivně zvětrávající silikátová hornina a mocný regolit	Si-nabohacená, nízké pH, $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K}) = 2$ $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca}) = \text{vysoký}$	přítoky Amazonky (Matari, Tefe, Negro)	převaha srážek
200–450	20–40	Silikátová vyvřelá hornina a břidlice	Si-více nabohacená, $\text{Si}/(\text{Na}+\text{K}) = 2$ $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca}) = \text{střední}$	nižší Amazonka, Orinoko, Zaire	mezi převahou srážek a převahou hornin (zvětrávání)
450–3 000	40–250	mořské sedimenty, vápence, pyrit	$\text{Na}/\text{Cl} = 1$, $(\text{Ca}+\text{Mg})/(0,5\text{HCO}_3+\text{SO}_4) = 1$ $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca}) = \text{nízký}$	většina hlavních řek	převaha hornin (zvětrávání)
> 3 000	> 250	evapority	$\text{Na}/\text{Cl} = 1$, $(\text{Ca}+\text{Mg})/(0,5\text{HCO}_3+\text{SO}_4) = 1$ $\text{Na}/(\text{Na}+\text{Ca}) = \text{vysoký}$	Rio Grande, Colorado	evaporace-krytalizace

Antropogenní vliv

Zemědělství – zavlažování, vyšší evapotranspirace a salinnější půdní vody → znovu vstupují do řek a zvyšují TDS, v extrémním případě zasolení půd

Kontrola složení přírodních vod

Zdroje hlavních ionů v řekách

prvek	atmosféra cykl. soli	zvětrávání			znečištění
		karbonáty	silikáty	evapority	
Ca	0,1	65	18	8	9
HCO ₃ ⁻ (C)	<< 1	61	37	0	2
Na	8	0	22	42	28
Cl	13	0	0	57	30
S (sulfát)	2	0	0	22	54
Mg	2	36	51	<< 2	8
K	1	0	87	5	7
SiO ₂	<< 1	0	99+	0	0

Kontrola složení přírodních vod

Jednotlivé prvky

Na a Cl

přírodní zdroje	zdroje znečištění
Většina Cl vstupuje do řek jako NaCl z dešťových/cyklických mořských solí a rozpouštění evaporitů v molárním poměru 1:1. Tohoto poměru je možné použít pro určení „deficitu“ nebo nadbytku Na vůči Cl. Na je obvykle v nadbytku jako důsledek zvětrávání.	Největší část Cl vstupuje opět v poměru 1:1 z komunálního orpadu a solení silnic, další část už jako samostatně (Cl z pitné vody, výroby plastů, důlní činnosti). Tyto vstupy jsou odhadovány ze složení přítoků, průtoků a záznamů o použití soli na silnicích.

K

přírodní zdroje	zdroje znečištění
Na rozdíl od Na pochází 90 % K ze zvětrávání silikátových hornin. Většina je vázána v suspenzi (v plaveninách) vázána na jílové minerály.	Většina rozpuštěného K pochází z hnojiv (KNO_3). Nadbytek se vyluhuje do lokálních toků jako „zemědělsky nabohacené soli“. Často vázán na POC.

Kontrola složení přírodních vod

Jednotlivé prvky

Ca a Mg

přírodní zdroje	zdroje znečištění
Ca pochází více z karbonátových hornin, Mg více ze silikátových hornin. Evaporace zvyšuje Mg ve srovnání s Ca (CaCO_3 je méně rozpustný). Rozpouštění evaporitů zvyšuje Ca ve srovnání s Mg.	minimální

Si

přírodní zdroje	zdroje znečištění
V postatě všechen ze silikátových hornin. Nejvyšší v tropických vulkanických terénech.	minimální

Kontrola složení přírodních vod

Jednotlivé prvky

SO₄

přírodní zdroje	zdroje znečištění
Většina cyklických mořských solí a evaporitů (rozpuštění sádrovce a anhydritu. Kolem 10 % ze zvětrávání a oxidace sulfidů (grafitické břidlice s vysokým obsahem pyritu FeS ₂ jako důsledkem nízkého pε)	Odhaduje se na 30 % celkového obsahu – kyselá dešť, suchá depozice v oblastech se spalováním uhlí, těžba

Celkový obsah organického uhlíku (TOC)

přírodní zdroje	zdroje znečištění
Všechny organismy produkují rozpuštěné a nerozpuštěné organické odpady (DOC – rozpuštěný, POC nerozpuštěný). Obsahuje jednoduché molekuly a složité biomolekuly.	Početné zdroje obou forem – zemědělství, komunální odpady, výroba a zpracování potravin, papírny, chemické výroby atd.