

A photograph of a forest stream with a title overlay. The stream flows through a dense forest of tall, thin trees. The water is clear and flows over rocks, creating white rapids. The forest floor is covered with fallen leaves and moss. The title "OCHRANA PODZEMNÍCH VOD" is written in white, serif font across the middle of the image.

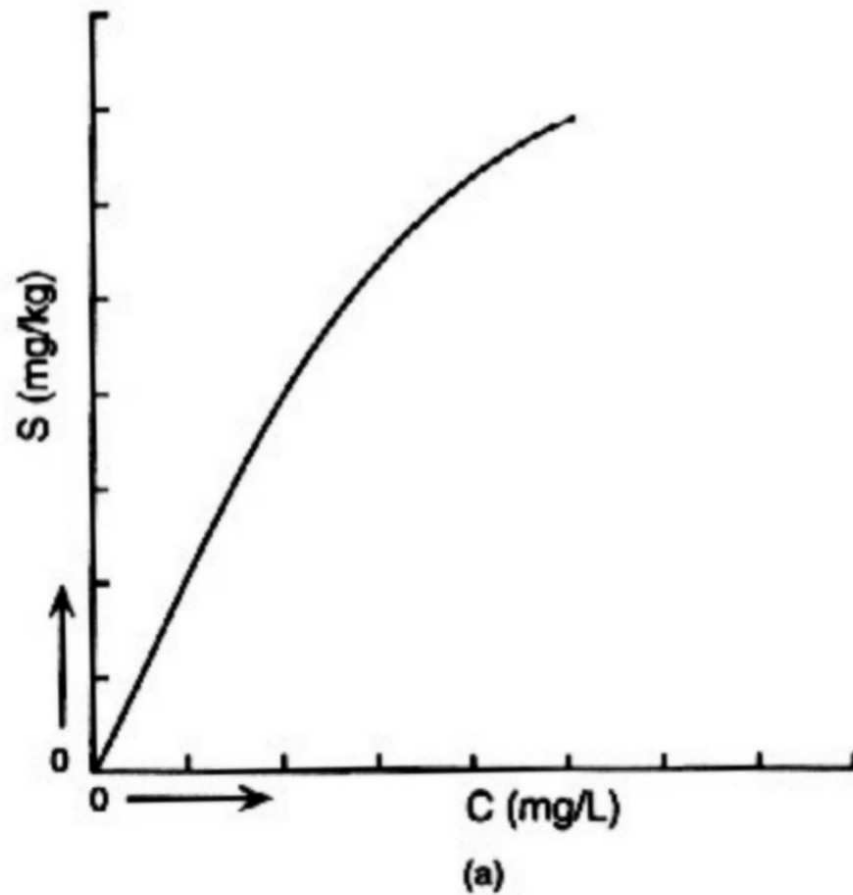
# OCHRANA PODZEMNÍCH VOD

IV.

## VLIV SORPCE – RETARDACE ROZPUŠTĚNÝCH LÁTEK

- popis pomocí tzv. rozdělovacího (distribučního) koeficientu –  $K_d$  [ L/kg, mL/g ]

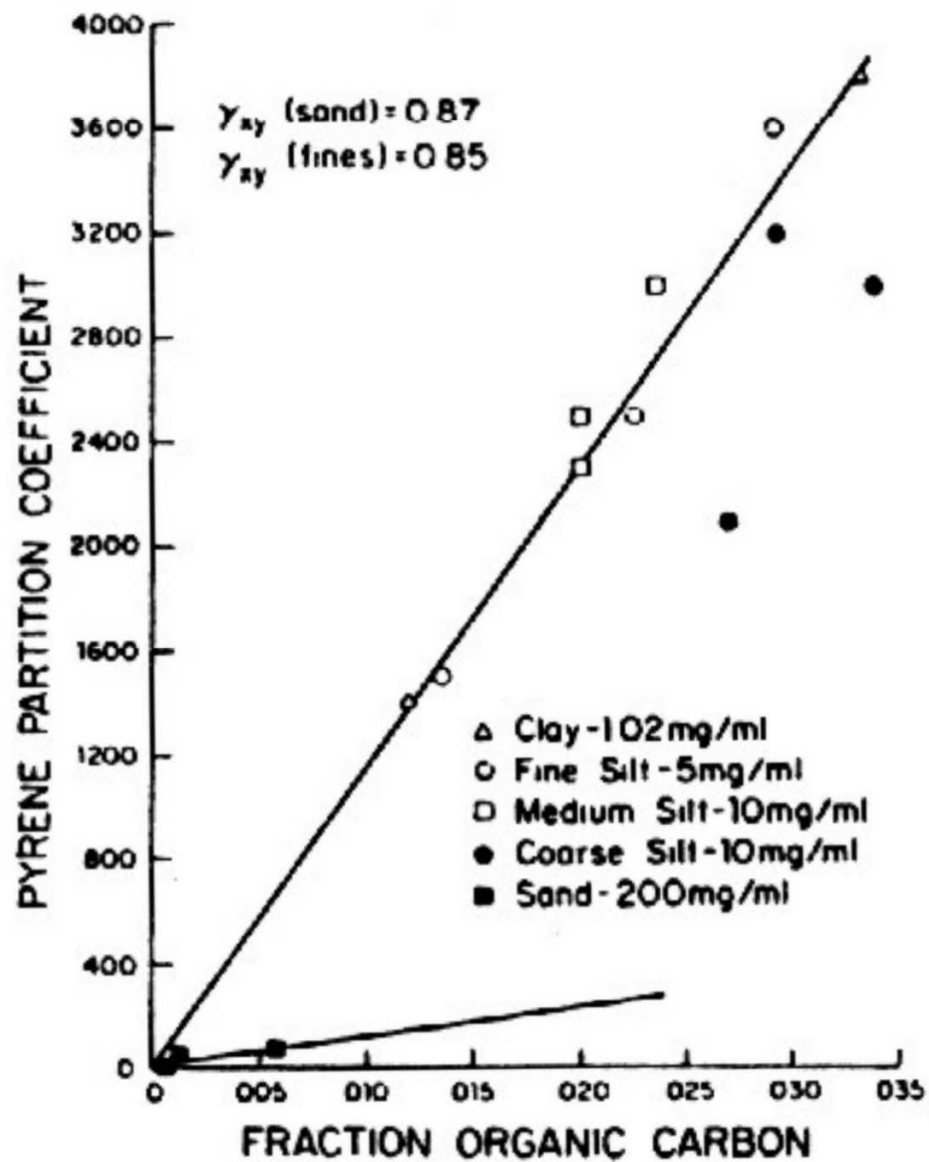
$$K_d = dS / dC$$



Freundlichova sorpční izoterma

- odlišné mechanismy sorpce organických a anorganických látek
- pro organické – **hydrofobní teorie** – Karickhoff et al. 1979 – sorpce na pevné látky je téměř výhradně na organický uhlík
- experimenty při  $f_{oc} > 1$  % váhy půdy nebo zvodněné horniny (sedimenty říční, kaly, rybníční, apod.) s použitím polycyklických aromatických uhlovodíků a chlorovaných uhlovodíků
- podle Schwarzenbacha a Westalla platí při  $f_{oc} > 0,001$
- zjistil lineární vztah mezi množstvím organického uhlíku a distribučním (rozdělovacím) koeficientem  $K_d$  a jednoduše určil konstantu  $K_{oc}$  (rozdělovací koeficient organický uhlík) podle vztahu 
$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc}$$
- ze vztahu vyplývá, že látky s vyššími hodnotami  $K_{oc}$  se více sorbují a jsou tudíž méně mobilní

$$K_{oc} = K_{om} \cdot 1,724$$



Distribuční (rozdělovací) koeficient  
 pyrenu jako funkce  
 množství organického uhlíku v sedimentu  
 (Karickhoff et al. 1979)

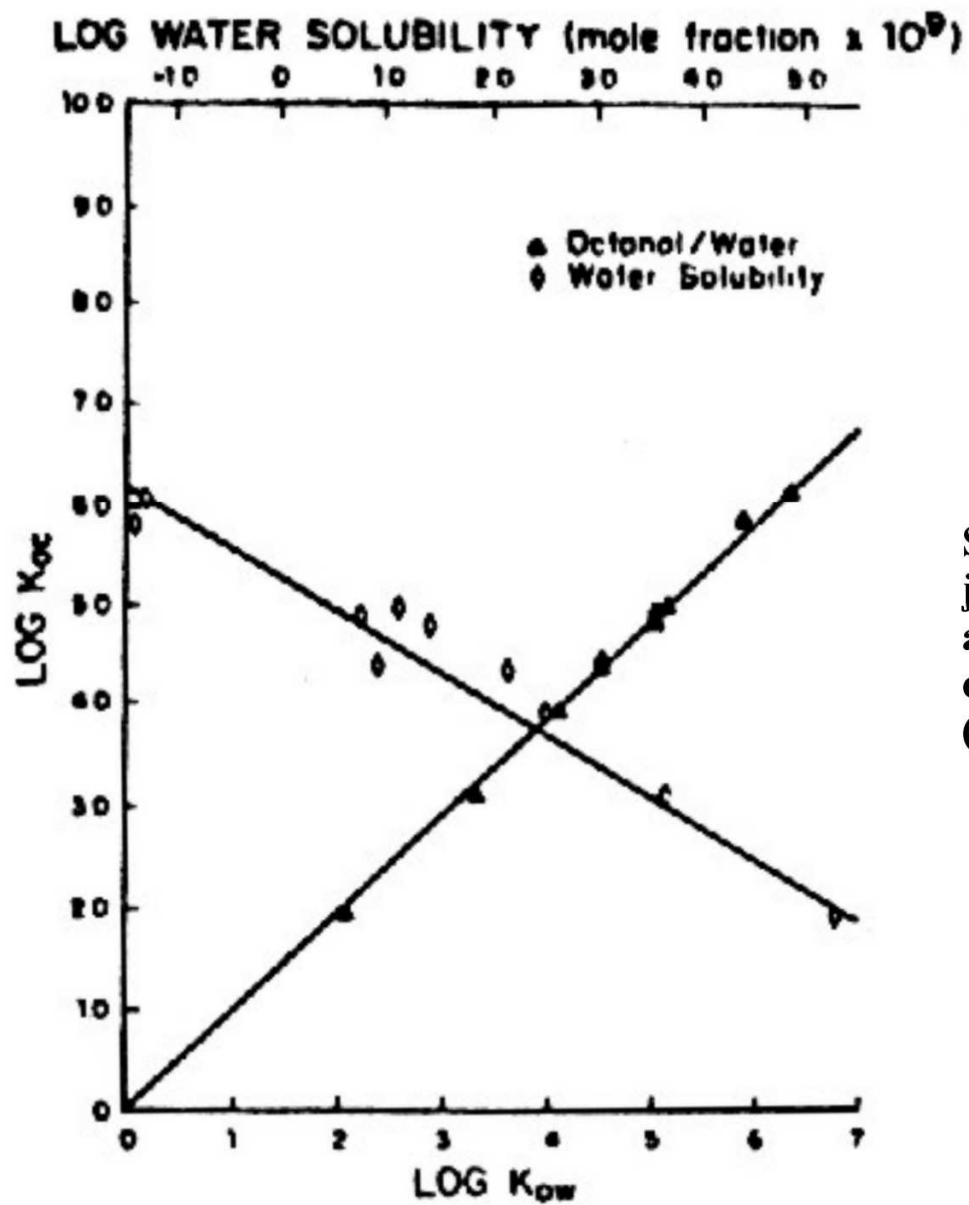
- zjistil i dobrou korelaci mezi hodnotami  $K_{oc}$  a  $K_{ow}$ , případně další autoři s hodnotami  $S$  (rozpustnosti)

empirické vzorce – platí pro organické látky špatně rozpustné ve vodě, ale dobře rozpustné v organických rozpouštědlech (např. oktanol)

- vztahy studovali i další autoři v různých laboratorních podmínkách

= v literatuře odlišné hodnoty  $K_{oc}$  pro různé látky – výsledky konkrétních experimentů, při experimentech se postupovalo opačně – určila se hodnota  $K_d$ , výpočet  $f_{oc}$  a  $K_{oc}$

- ukázalo se že lineární sorpční izoterma není nejvhodnější, zejména při vyšších koncentracích kontaminantů se sorbovalo menší množství látky (hranice se liší – např. PCE 1 mg/l), proto je vhodnější aproximovat zjištěné koncentrace k Freundlichově nebo Langmuirově sorpční izotermě



Sorpční konstanta  
 jako funkce rozpustnosti organické sloučeniny  
 a distribučního (rozdělovacího) koeficientu  
 oktanol/voda  
 (Karickhoff et al. 1979)

# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU PODLE KORELACE S HODNOTAMI ROZPUSTNOSTI

**TABLE 3.4** Experimentally derived  $K_{oc}$  values.

Compound	$K_{oc}$	Reference
Benzene	1.50	Chiou, Porter, and Schmedding 1983
	1.92	Karickhoff, Brown, and Scott 1979
	1.98	Rogers, McFarlane, and Cross 1980
Ethylbenzene	2.22	Chiou, Porter, and Schmedding 1983
2,2'-Dichlorobiphenyl	3.92	Chiou, Porter, and Schmedding 1983
Tetrachloroethene	2.32	Chiou, Peters, and Freed 1979
Napthalene	3.11	Karickhoff, Brown, and Scott 1979
Pyrene	4.92	Karickhoff, Brown, and Scott 1979
	4.80	Means et al. 1980

**TABLE 3.5** Empirical equations by which  $K_{oc}$  can be estimated from  $S$ .

Equation Number	Equation	Reference
(T13)	$\log K_{oc} = 0.44 - 0.54 \log S$ $S$ in mole fraction, $r^2 = 0.94$	Karickhoff, Brown, and Scott 1979
(T14)	$\log K_{oc} = 3.64 - 0.55 \log S$ $S$ in mg/L	Kenaga 1980
(T15)	$\log K_{oc} = 4.273 - 0.686 \log S$ $S$ in mg/L	Means et al. 1980
(T16)	$\log K_{oc} = 3.95 - 0.62 \log S$ $S$ in mg/L	Hassett et al. 1983
(T17)	$\log K_{oc} = 0.001 - 0.729 \log S$ $S$ in moles/L, $r^2 = 0.996$	Chiou, Porter, and Schmedding 1983

# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU PODLE KORELACE S HODNOTAMI ROZPUSTNOSTI

**TABLE 3.6**  $K_{oc}$  values estimated from the aqueous solubility.

Compound:	Dichloroethane	Benzene	Trichloroethene	Ethyl Benzene	Tetrachloroethene	Napthalene	2,2'-Dichlorobiphenyl	Pyrene
Molecular weight:	98.96	78.12	131.38	165.82	106.18	128.18	223.10	202.26
	<b>Solubility (mg/L)</b>							
Log S:	5500	1780	1100	140	150	31	1.86	0.032
	3.74	3.25	3.04	2.15	2.18	1.49	0.269	-1.50
	<b>Solubility (moles/L)</b>							
Log S:	$5.56 \times 10^{-2}$	$2.28 \times 10^{-2}$	$8.37 \times 10^{-3}$	$8.44 \times 10^{-4}$	$1.41 \times 10^{-3}$	$2.42 \times 10^{-4}$	$8.32 \times 10^{-6}$	$1.58 \times 10^{-7}$
	-1.25	-1.64	-2.08	-3.07	-2.85	-3.62	-5.08	-6.80
	<b>Solubility (Mole Fractions)</b>							
Log S:	$1.00 \times 10^{-3}$	$4.10 \times 10^{-4}$	$1.51 \times 10^{-4}$	$1.52 \times 10^{-5}$	$2.54 \times 10^{-5}$	$4.35 \times 10^{-6}$	$1.49 \times 10^{-7}$	$2.84 \times 10^{-9}$
	-3.00	-3.39	-3.82	-4.82	-4.60	-5.36	-6.83	-8.55
<b>Equation Number<sup>a</sup></b>	<b>Estimated log <math>K_{oc}</math></b>							
(T13)	2.06	2.27	2.50	3.04	2.87	<del>2.82</del>	4.13	5.06
(T14)	1.58	1.85	<del>1.97</del>	2.46	2.44	2.82	3.79	4.47
<del>(T15)</del>	1.67	2.01	2.15	2.76	2.74	3.21	4.46	5.27
(T15)	1.63	1.94	2.07	2.62	2.60	3.03	4.12	4.88
(T16)	1.15	1.43	1.75	2.47	2.31	2.88	3.93	5.19
(T17)								
Range	1.15-2.06	1.43-2.27	1.75-2.50	1.80-3.04	2.31-2.87	2.82-3.33	3.79-4.46	4.47-5.27
Mean	1.62	1.90	2.09	2.67	2.59	3.05	4.09	4.97
St. dev.	0.32	0.31	0.27	0.24	0.22	0.22	0.25	0.32
Coef. var	0.08	0.07	0.06	0.05	0.04	0.04	0.05	0.08

<sup>a</sup> The equation numbers in this table refer to Table 3.5.



# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU PODLE KORELACE S HODNOTAMI $K_{ow}$

**TABLE 3.2** Equations for estimating  $K_{oc}$  from  $K_{ow}$ .

Equation Number	Equation	Chemicals Used	Reference
(T1)	$\log K_{om} = 0.52 \log K_{ow} + 0.62$	72 substituted benzene pesticides	Briggs, 1981
(T2)	$\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.21$	10 polyaromatic hydrocarbons	Karickhoff, Brown, and Scott 1979
(T3)	$K_{oc} = 0.63K_{ow}$	Miscellaneous organics	Karickhoff, Brown, and Scott 1979
(T4)	$\log K_{oc} = 0.544 \log K_{ow} + 1.377$	45 organics, mostly pesticides	Kenaga and Goring 1980
(T5)	$\log K_{oc} = 1.029 \log K_{ow} - 0.18$ $r^2 = 0.91; n = 13$	13 pesticides	Rao and Davidson 1980
(T6)	$\log K_{oc} = 0.94 \log K_{ow} + 0.22$	s-triazines and dinitroanilines	Rao and Davidson 1980
(T7)	$\log K_{oc} = 0.989 \log K_{ow} - 0.346$ $r^2 = 0.991; n = 5$	5 polyaromatic hydrocarbons	Karickhoff 1981
(T8)	$\log K_{oc} = 0.937 \log K_{ow} - 0.006$	Aromatics, polyaromatics, triazines	Lyman 1982
(T9)	$\ln K_{oc} = \ln K_{ow} - 0.7301$	DDT, tetrachlorobiphenyl, lindane, 2,4-D, and dichloropropane	McCall, Swann, and Laskowski 1983
(T10)	$\log K_{om} = 0.904 \log K_{ow} - 0.779$ $r^2 = 0.989; n = 12$	Benzene, chlorinated benzenes, PCBs	Chiou, Porter, and Schmedding 1983
(T11)	$\log K_{oc} = 0.72 \log K_{ow} + 0.49$ $r^2 = 0.95; n = 13$	Methylated and chlorinated benzenes	Schwarzenbach and Westall 1981
(T12)	$\log K_{oc} = 1.00 \log K_{ow} - 0.317$ $r^2 = 0.98; n = 22$	22 polynuclear aromatics	Hassett et al. 1980

# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU PODLE KORELACE S HODNOTAMI $K_{ow}$

**TABLE 3.3** Estimated values of  $K_{oc}$  based on published  $K_{ow}$  values.

	Dichloroethane	Benzene	Trichloroethene	Ethyl Benzene	Tetrachloroethene	Napthalene	2,2'-Dichlorobiphenyl	Pyrene
Log $K_{ow}$	1.79	2.13	2.29	3.14	3.40	3.37	4.80	5.32
Equation Number <sup>a</sup>	Estimated $K_{oc}$							
(T1)	1.79	1.96	2.05	2.49	2.62	2.61	3.35	3.62
(T2)	1.58	1.92	2.10	2.93	3.19	3.16	4.59	5.11
(T3)	1.13	1.34	1.44	1.98	2.14	2.16	3.07	3.35
(T4)	2.35	2.54	2.62	3.09	3.23	3.21	3.99	4.27
(T5)	1.66	2.01	2.18	3.05	3.32	3.29	4.76	5.29
(T6)	1.90	2.22	2.37	3.17	3.42	3.39	4.73	5.22
(T7)	1.42	1.76	1.92	2.76	3.02	2.99	4.40	4.92
(T8)	1.67	1.99	2.14	2.94	3.18	3.15	4.49	4.98
(T9)	1.06	1.40	1.56	2.41	2.67	2.64	4.07	4.59
(T10)	1.08	1.39	1.53	2.06	2.30	2.51	3.80	4.27
(T11)	1.78	2.02	2.14	2.75	2.94	2.92	3.95	4.32
(T12)	1.47	1.81	1.97	2.82	3.08	3.05	4.48	5.00
Range	1.06–2.35	1.34–2.54	1.44–2.62	1.98–3.17	2.14–3.42	2.16–3.39	3.07–4.76	3.35–5.29
Mean	1.57	1.86	2.00	2.70	2.93	2.92	4.14	4.58
St. dev.	0.38	0.35	0.33	0.39	0.41	0.37	0.54	0.63
Coef. var.	0.24	0.19	0.17	0.14	0.15	0.13	0.13	0.14

The equation numbers in this table refer to Table 3.2

- navíc se hodnoty  $f_{oc}$  v přírodních podmínkách často výrazně mění a obsahy mohou být i pod 0,1 %, potom sorpce převážně na bobtnavé jílové minerály
- zaměnitelné i s projevy biodegradace – musí se sledovat i dceřinné produkty
- působí souběžně s disperzí a difúzí – neoddělitelné
- nedostatky v modelování – pohyb sorbované látky není časti ideální – projevuje se rychlejším nebo častěji pomalejším průtokem v pozorovacím vrtu situovaném pod místem injektáže (vlivy mikro i makro)
- mikrovlivy – nelinearita sorpční izotermy, nerovnovážná sorpce, hystereze v adsorpčních a desorpčních izotermách (desorpce je pomalejší – přiteče to později), kineticky zpomalená sorpce (přiteče to rychleji)
- makrovlivy – prostorová variabilita  $k_f$  a  $K_d$ , typický příklad zvrstvené sedimenty

**další vlivy** – geochemické parametry (pH, teplota, iontová síla roztoku, apod.), suspenze a koloidy organických látek (množství a druh) – zejména rozpuštěné makromolekulární organické látky zvyšují mobilitu organických kontaminantů a usnadňují jejich migraci - platí však jen pro silně hydrofobní látky s hodnotami  $\log K_{ow}$  nad 4 – 5.

## Projevy sorpce

- pozorovatelné pouze na čele migrujícího tělesa látky rozpuštěné v podzemní vodě, na čele kontaminovaného pruhu
- způsobují „zpoždování“ čela kontaminovaného pruhu kontaminantů, které se sorbují
- rychlost pohybu všech látek rozpuštěných v podzemní vodě nemusí být stejná
- v praxi proto kalkulace tzv. retardačního faktoru – určuje, kolikrát je rychlost pohybu dané látky pomalejší ve srovnání s rychlostí proudění podzemní vody

vzorec Freeze a Cherry – lineární

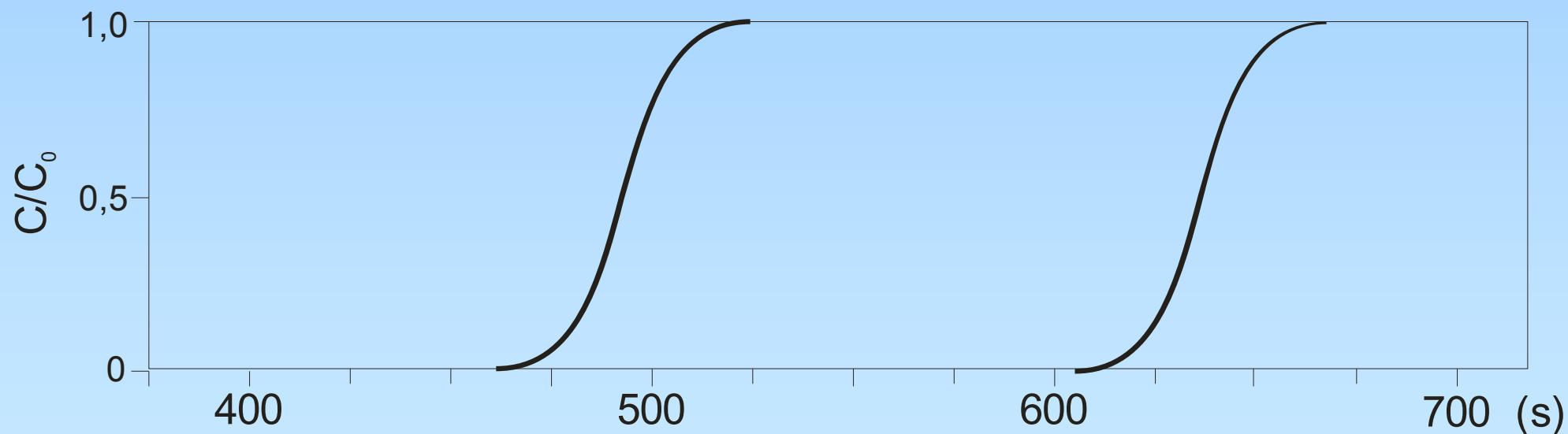
$$R = \frac{v}{v_c} \left( \text{ev. } \frac{t}{t_c} \right) = 1 + \frac{\rho_b}{n} \cdot K_d$$

### Freundlichova

- je-li tedy  $K_d$  rovno 0, kontaminant migruje stejně rychle jako proudí podzemní voda
- zpravidla jsou však kalkulované hodnoty  $R$  odlišné (nižší – až několikanásobně) než skutečné – to souvisí už s nižšími hodnotami  $K_d$ , než jaké jsou ve skutečnosti (způsobeno dobou experimentů pro určení  $K_d$  nebo  $K_{oc}$  – nestačí se ustanovit sorpční rovnováha a to ve svém důsledku vede k podhodnocení sorpce)

# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU Z LABORATORNÍCH KOLON

- současné zavedení konzervativního stopovače a sorbující se látky do kolony
- konstantní rychlost proudění
- sledování koncentrací na odtoku z kolony a konstrukce průnikové křivky



- z průnikové křivky odečteme čas příchodu normalizované koncentrace  $C_{0,5}$  (advektivní fronta)

- výpočet hodnoty  $R$  podle vzorce 
$$R = \frac{t_{0,5sorb}}{t_{0,5nesorb}}$$

# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU Z LABORATORNÍCH KOLON

- známe-li současně i vlastnosti horniny v zemině, můžeme vypočítat  $K_d$  a u organických látek i  $K_{oc}$

$$R = \frac{v_w}{v_c} = \frac{L_w}{L_c} = 1 + \left( \frac{\rho_b}{n} \right) \cdot K_d$$

- $n$  - celková pórovitost
- $\rho_b$  - měrná hmotnost horniny
  - hmotnost vysušeného vzorku / objem vzorku v přírodních podmínkách
  - hodnoty 1,6 – 2,1 g/cm<sup>3</sup>
- příklad

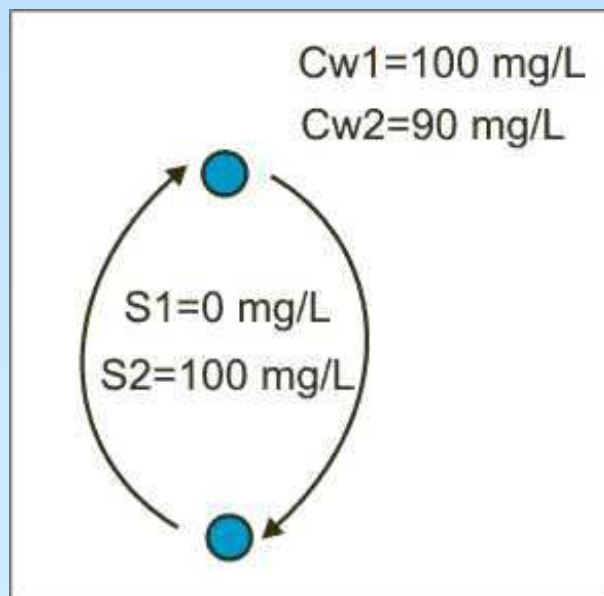
# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU (EVENT. $K_d$ ) S POUŽITÍM TERÉNNÍCH DAT

- srovnání změn koncentrací látky v roztoku a sorbované v zemině po ustanovení nové rovnováhy

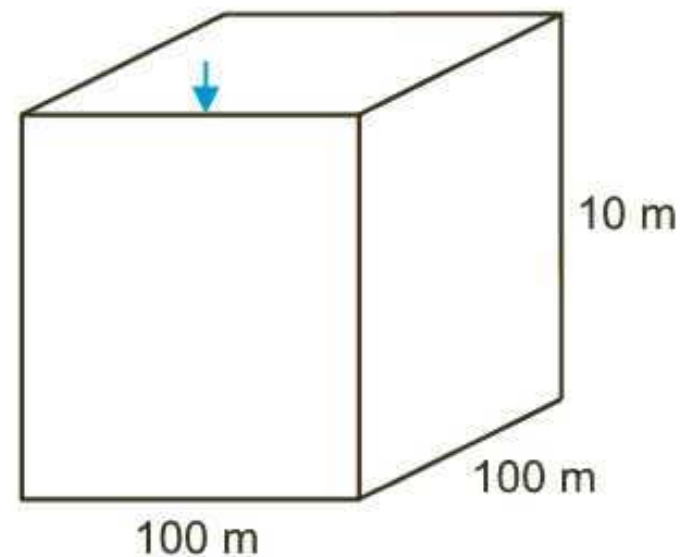
- použití vzorce 
$$K_d = \frac{dS}{dC}$$

- při známých vlastnostech zeminy možný výpočet  $R$

- příklady



$n = 0,25$   
 $C_w = 100 \text{ mg/L}$   
 $\rho_s = 2,65 \text{ mg/L}$   
 $K_{oc} = 1,92 \text{ mg/L}$   
 $f_{oc} = 1,4 \%$



# VÝPOČET RETARDAČNÍHO FAKTORU (EVENT. $K_d$ ) S POUŽITÍM TERÉNNÍCH DAT

- 2-D (event. i 1-D) zobrazení kontaminačních mraků
- z analýzy pozice advekční fronty (event. maxima koncentrací) určíme hodnotu  $R$
- podmínka – různě se sorbující látky se musely do zvodněného prostředí dostat ve stejném čase
- musí být přítomný konzervativní stopovač – výpočet rychlosti advekce

- použití vzorce

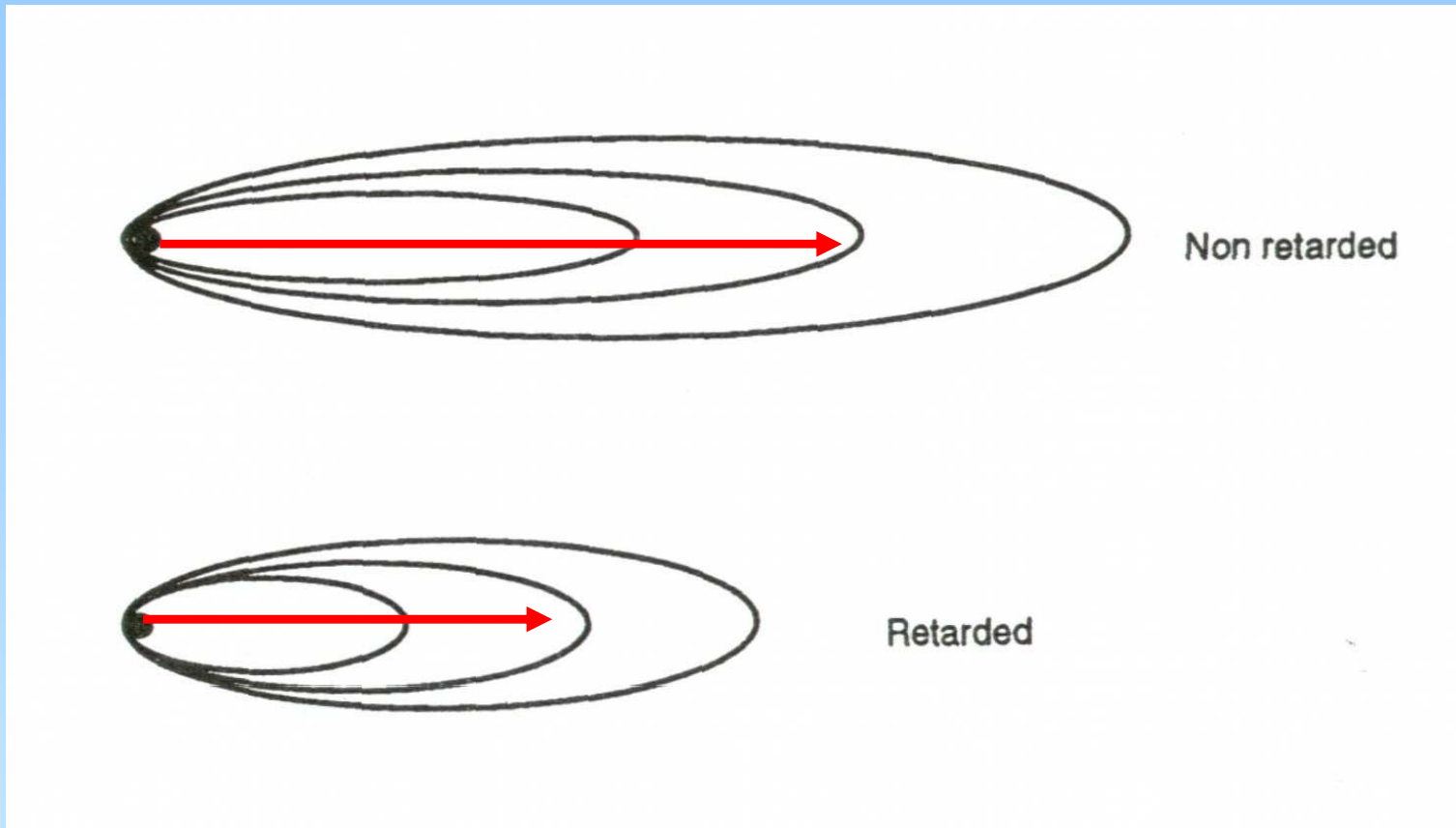
$$R = \frac{v_0}{v}$$

The diagram shows the equation  $R = \frac{v_0}{v}$ . The term  $v_0$  in the numerator is circled in red. The term  $v$  in the denominator is enclosed in a large right-facing curly bracket. The entire equation is preceded by an equals sign.

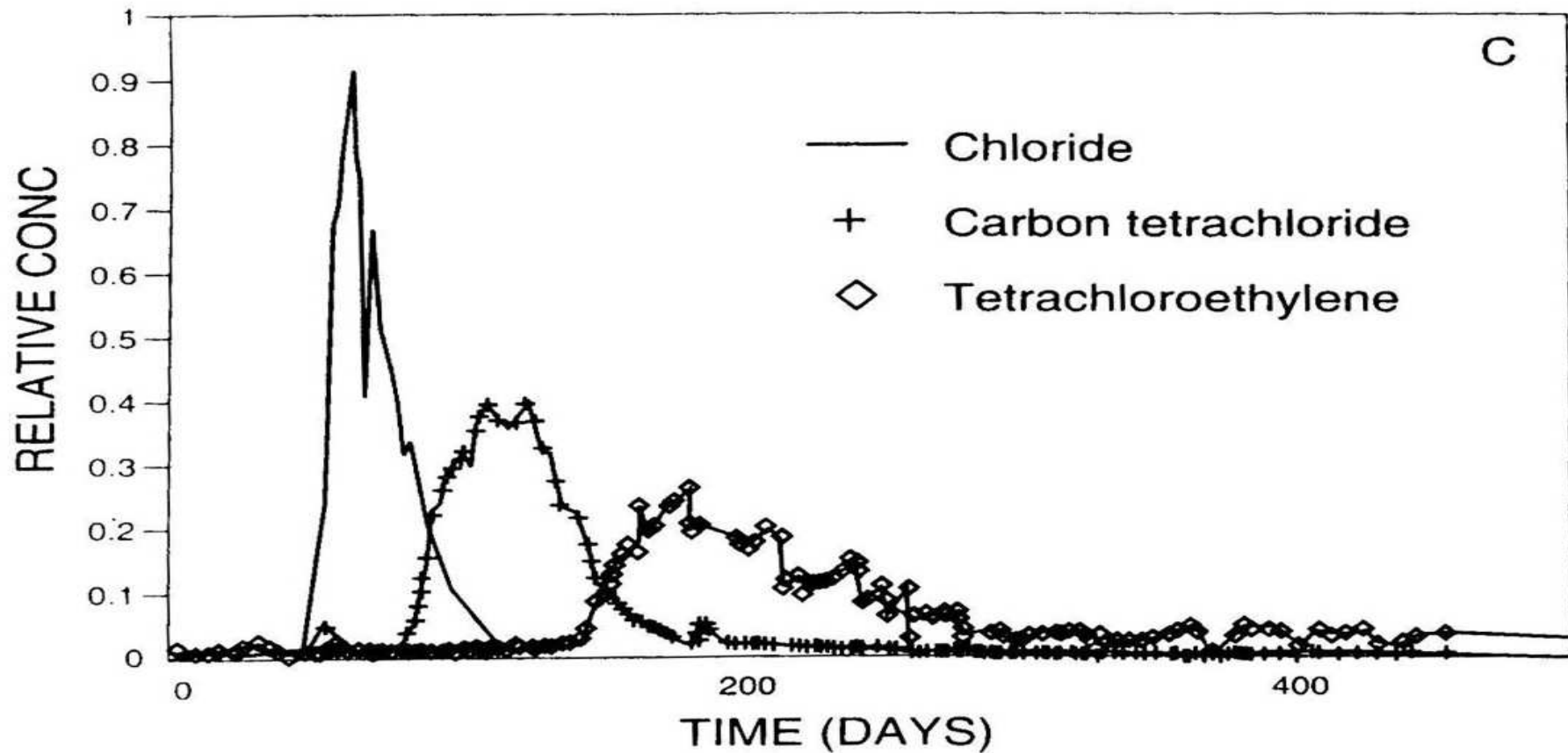
- při známých vlastnostech zeminy možný výpočet  $K_d$

- příklad



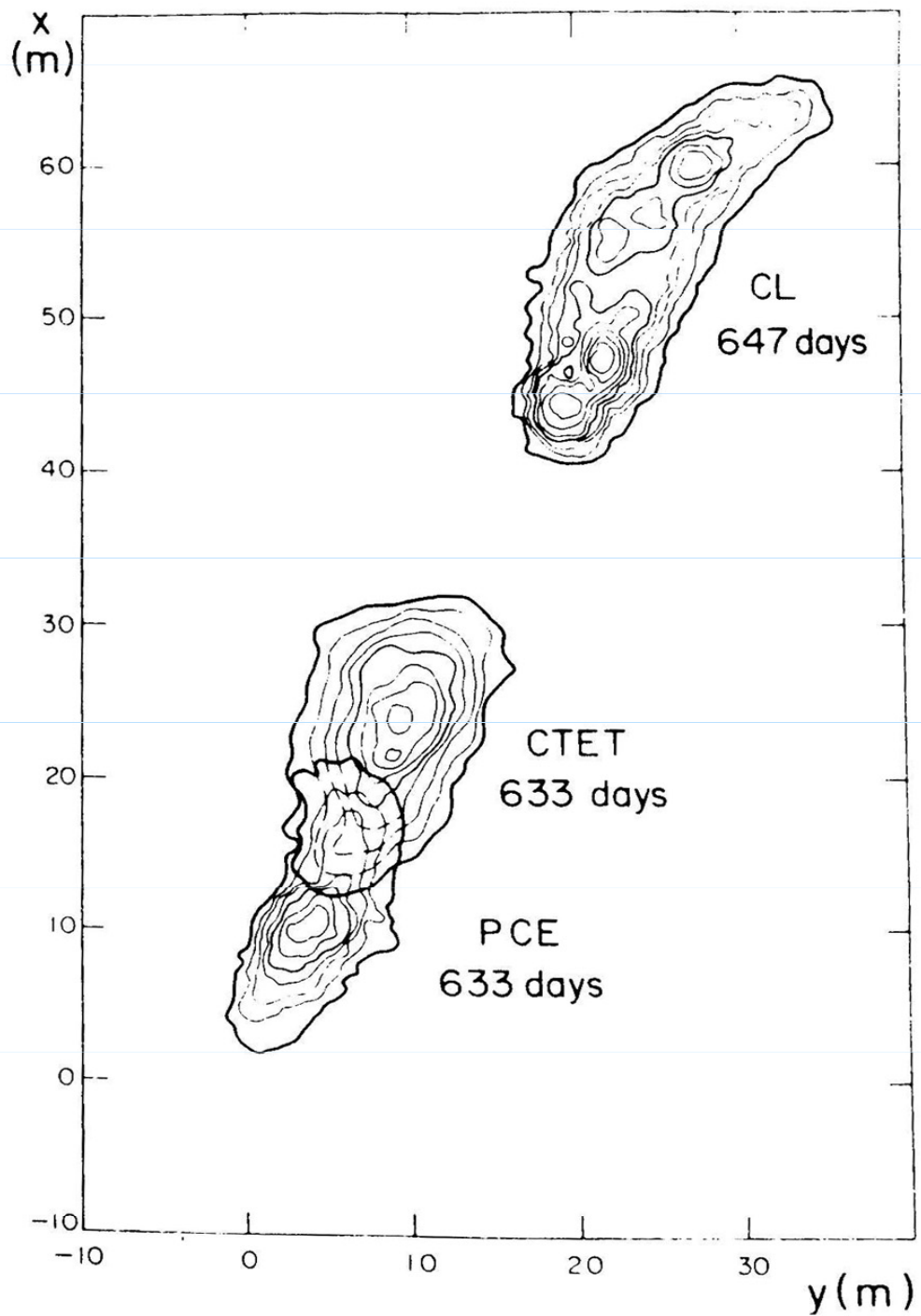


- 2-D zobrazení kontaminačních mraků
- $v_x = \text{konst.}$ , čas  $t \sim$  dráze  $L$
- stálý zdroj – nutno nalézt čelo advekční fronty ( $C/C_0 = 0,5$ )



Koncentrace  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CCl}_4$  a PCE v monitorovacím vrtu vzdáleném 5 metrů od místa vstupu kontaminace (podle Roberts et al. 1986)

- 1-D zobrazení – jednorázový zdroj
- relativní koncentrace nedosahují 0,5 – nutné použít pro stanovení  $R$  maximální koncentrace



- 2-D zobrazení – jednorázový zdroj

- relativní koncentrace nedosahují 0,5 – nutné použít pro stanovení  $R$  maximální koncentrace

# PROBLEMATIKA MIGRACE V PROSTŘEDÍ S BINÁRNÍ IONTOVOU VÝMĚNOU

- výraz pro  $R$  má jinou formu, zohlednění iontové výměny

$$\frac{K_s \cdot CEC}{\tau} = K_d \qquad \frac{v_w}{v_c} = 1 + \frac{\rho_b (1-n)}{n \cdot \tau} \cdot K_s \cdot CEC$$

$K_s$  - selektivní koeficient

$CEC$  - kationtová výměnná kapacita [meq/objem]

$\tau$  - celková koncentrace „soupeřících“ kationtů v roztoku [meq/objem]

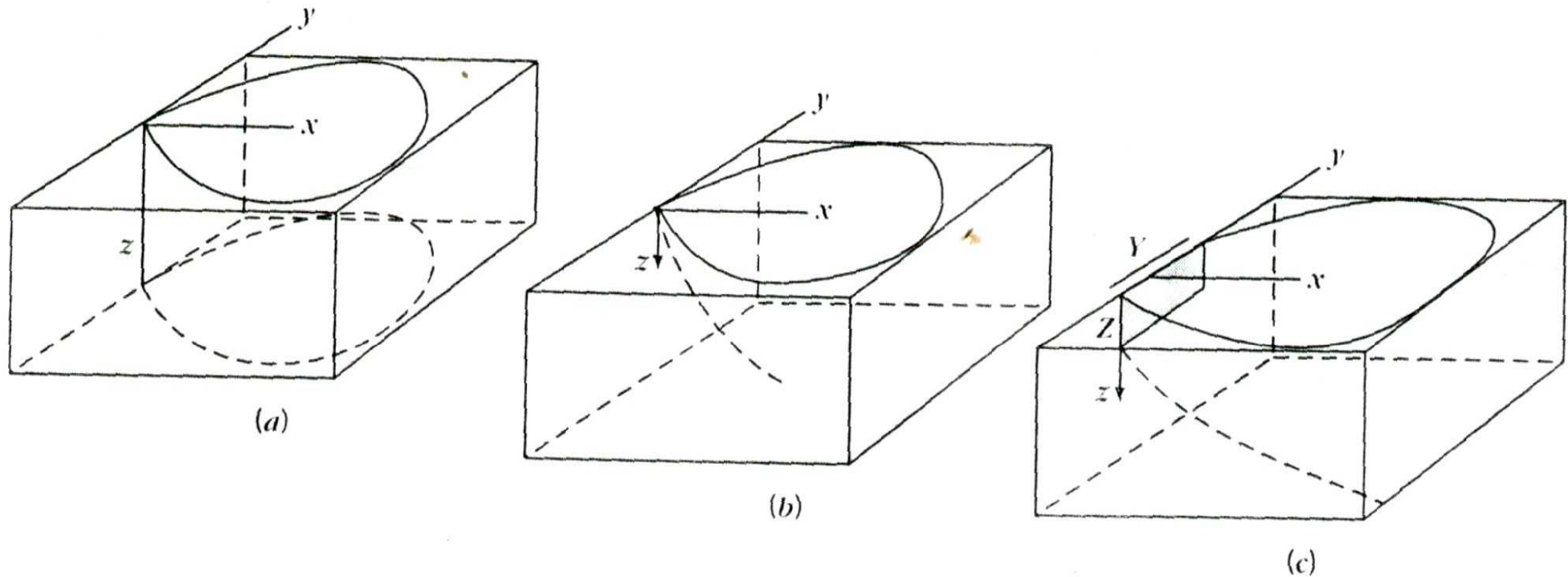
$\rho_b$  - objemová hmotnost zeminy

Ve vzorci musí být použity hodnoty pro  $CEC$  a  $\tau$  ve stejných jednotkách

- příklad

# ADVEKČNĚ - DISPERZNÍ ROVNICE

- při modelování šíření kontaminantů ve 2-D i 3-D systému (uvažování i příčné disperzivity) je nutné do úvah zahrnout i geometrii zdroje
- zjednodušení analytického řešení – kalkulace koncentrací v linii podélně se směrem proudění, kdy  $y$  a  $z = 0$
- po určité době – ustálený stav (v určitém místě za advekční frontou se udržují konstantní koncentrace – erfc  $\approx (-2)$ )



1. proudění v trubici (celá průtočná plocha)

$$C_{\max} = C_0$$

2. liniový zdroj

$$C_{\max} = \frac{C_0 Q}{2\nu(\pi\alpha_y x)^{\frac{1}{2}}}$$

Q ... objemový průtok [ m<sup>2</sup>/s ]

3. bodový zdroj

$$C_{\max} = \frac{C_0 Q}{4x\pi\nu(\alpha_y\alpha_z)^{\frac{1}{2}}}$$

Q ... objemový průtok [ m<sup>3</sup>/s ]

4. plošný zdroj

- plošný zdroj – v praxi nejčastější případ
- těleso zasahující pod hladinu se souřadnicemi ve směru  $Y$  a  $Z$

laterální šíření  
ve směru osy  $y$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{\frac{1}{2}}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\}$$

laterální šíření  
ve směru osy  $z$

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{2} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{(z + Z)}{2(\alpha_z x)^{\frac{1}{2}}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{(z - Z)}{2(\alpha_z x)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\}$$

šíření ve směrech os  $y$  a  $z$  současně

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{4} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{(z + Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{(z - Z)}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right] \right\}$$

pro směr osy  $x$  ( $y = z = 0$ )

$$C_{\max} = C_0 \operatorname{erf} \left[ \frac{Y}{4(\alpha_y x)^{1/2}} \right] \operatorname{erf} \left[ \frac{Z}{2(\alpha_z x)^{1/2}} \right]$$



obecná úplná rovnice analytického řešení ve 3-D systému a plošném zdroji

$$\frac{C(x, y, z, t)}{C_0} = \frac{1}{8} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - vt}{2(\alpha_x vt)^{\frac{1}{2}}} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{(y + Y/2)}{2(\alpha_y x)^{\frac{1}{2}}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{(y - Y/2)}{2(\alpha_y x)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\} \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{(z + Z)}{2(\alpha_z x)^{\frac{1}{2}}} \right] - \operatorname{erf} \left[ \frac{(z - Z)}{2(\alpha_z x)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\}$$

pro linii symetrie

$$\frac{C(x, 0, 0, t)}{C_0} = \frac{1}{2} \operatorname{erfc} \left[ \frac{x - vt}{2(\alpha_x vt)^{\frac{1}{2}}} \right] \left\{ \operatorname{erf} \left[ \frac{Y}{4(\alpha_y x)^{\frac{1}{2}}} \right] \operatorname{erf} \left[ \frac{Z}{2(\alpha_z x)^{\frac{1}{2}}} \right] \right\}$$

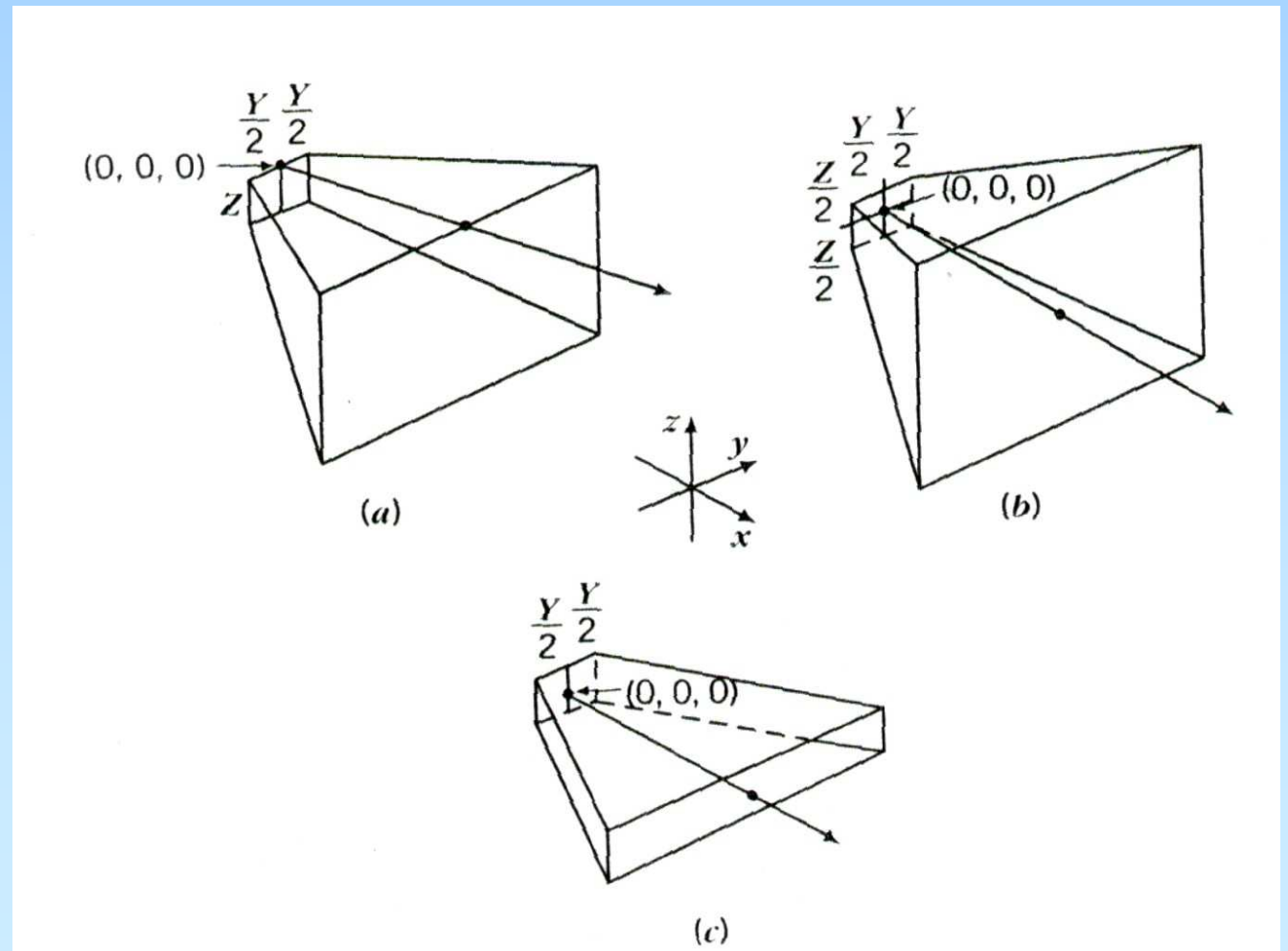
obecná úplná rovnice analytického řešení ve 3-D systému a plošném zdroji

- úprava rovnice podle geometrie zdroje a možnosti šíření kontaminantu

- úplný tvar – šíření ve směru  $z$  jen jedním směrem,  
ve směru osy  $y$  oběma směry

- šíření v obou směrech  $y$  a  $z$

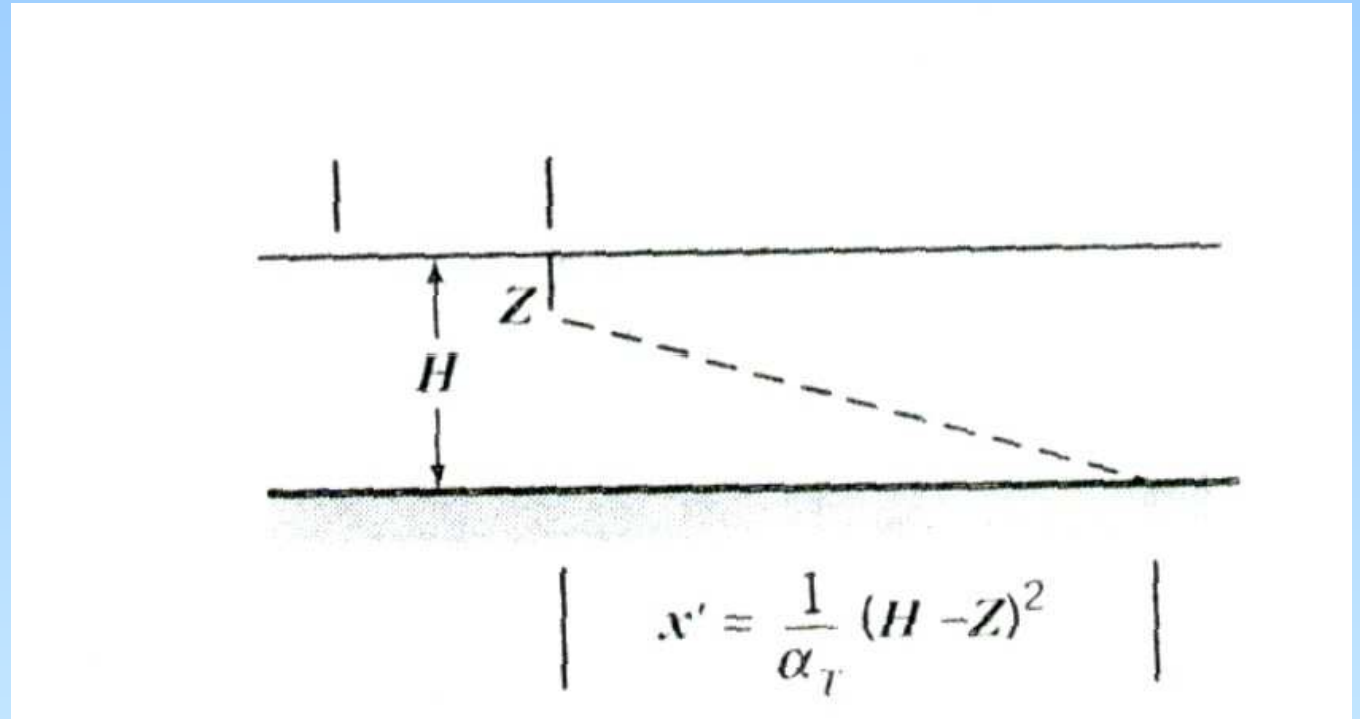
- šíření pouze v obou směrech  $y$   
– odpadá člen pro  $Z$



malé mocnosti zvodněných kolektorů

- po určité vzdálenosti vyplní kontaminační mrak zvoďeň v celém profilu  $Z$
- zanedbání dalšího významu příčné disperzivity ve směru  $Z$  na šíření kontaminantu

$$x' = \frac{(H - Z)^2}{\alpha_z}$$



- pokud vzdálenost  $x$  ve vzorci přesáhne  $x'$ , ve vzorci použijeme hodnotu  $x'$

### Zavedení koeficientu retardace do rovnic

- hodnotu rychlosti advekce  $v$  nahrazuje hodnota rychlosti pohybu retardovaného kontaminantu

