



**Metody stanovení
fyzikálně-chemických parametrů
přírodních vod**

pH

- záporný dekadický logaritmus aktivity (koncentrace) H^+ iontů v roztoku

$$pH = -\log [H^+]$$

- základní rovnice – autoprotolýza vody



$$K_w = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

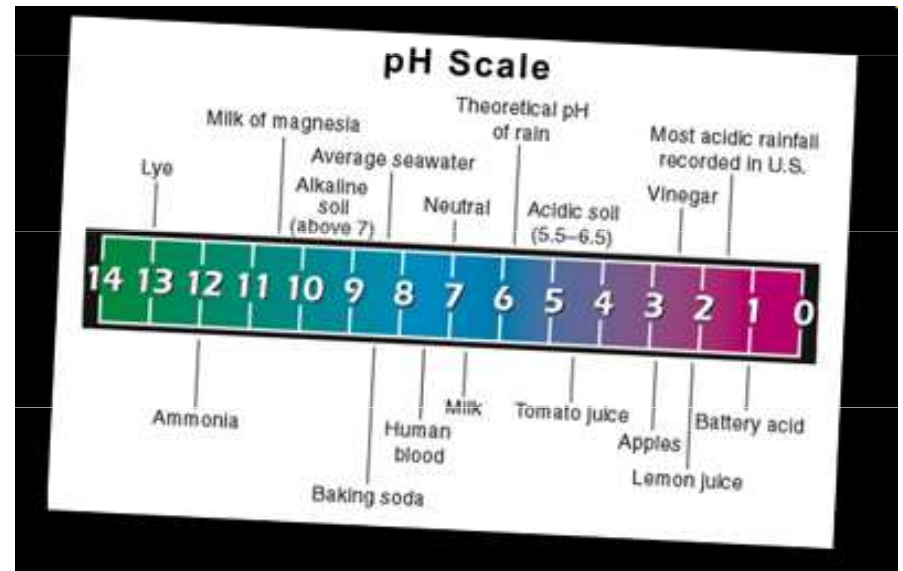
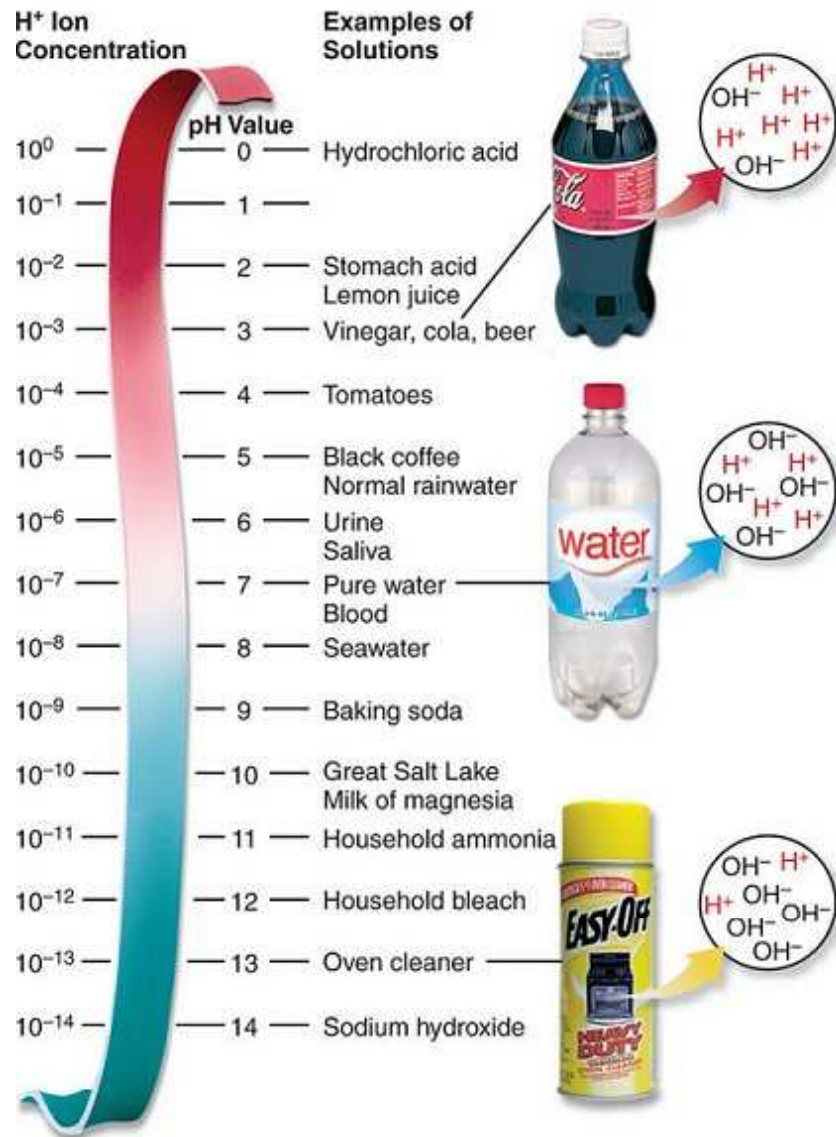
$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

$$-\log[H^+] = \log[OH^-] - \log K_w$$

$$pH = \log[OH^-] + 14$$

$$pH = 14 - pOH$$

pH

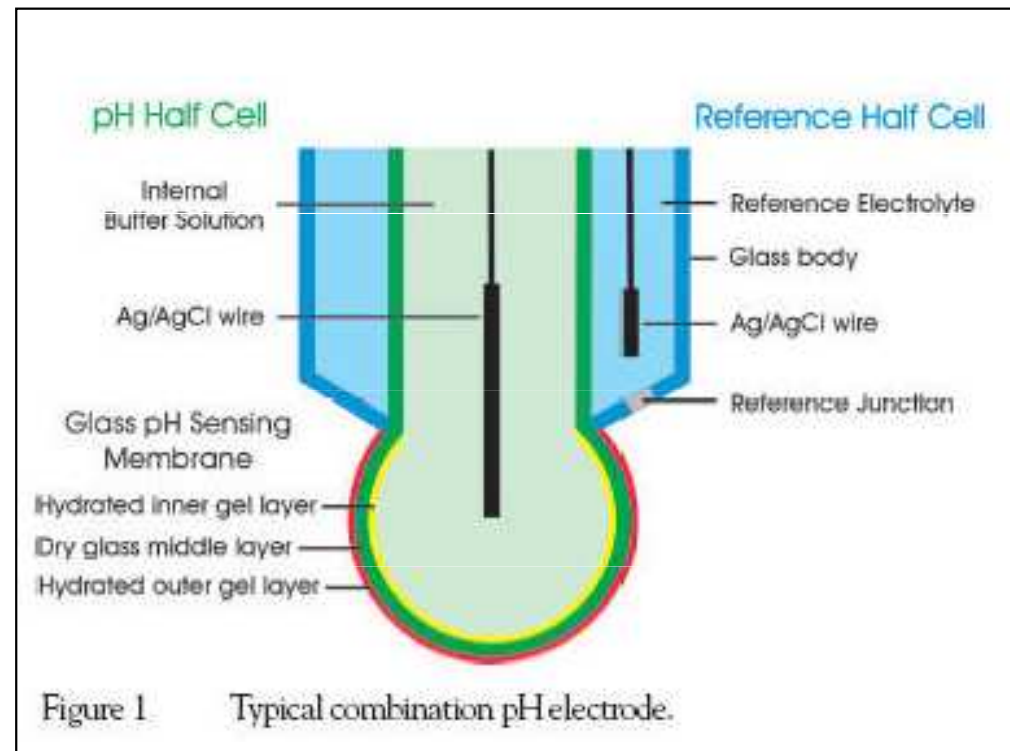


Jaká bude aktivita OH^- iontů ve vodě, která má pH 10?

Měření pH

Potenciometricky

- přímo v terénu
- **dvojelektroda** (skleněná a jako srovnávací AgCl)
- **skleněná elektroda** –
iontově selektivní na ionty H^+
- tenká skleněná membrána z dopovaného skla
- elektrický potenciál systému elektrod je citlivý na změny koncentrací H^+ iontů
- **kalibrace** pomocí pufrů




Měření pH

Potenciometricky

- musíme znát teplotu měřeného roztoku

Nernstova rovnice

$$E = E^0 - \frac{2.303RT}{F} pH$$
$$pH = \frac{F}{2.303RT} (E^0 - E)$$


Kolorimetricky

- méně přesné než potenciometrické stanovení

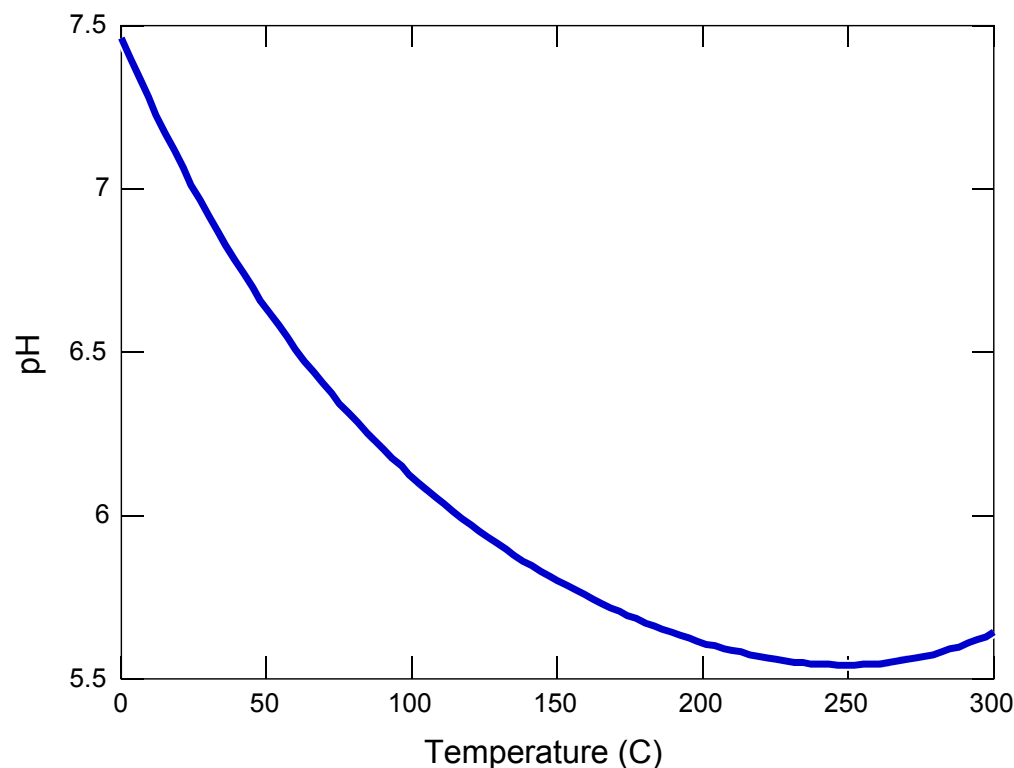
Univerzální indikátory (např. Čůta – Kámen)

- zbarvení vody po přidání indikátoru se srovnává s **barevnou stupnicí**, přesnost určení pH je asi 0,5
- **roztoky** nebo **indikační papírky** (rozmezí 3 pH)
- využití pouze pro orientační stanovení hodnot pH – HG mapování – rekognoskační etapa



Neutrální pH

- **disociační konstanta** vody (K_w) závisí na teplotě \Rightarrow **neutrální pH závisí na teplotě**
- při pH 7 čisté vody za 100 °C bude prostředí alkalické!
- neutrální pH čisté vody **při 25°C bude 6.993**, zatímco **při 10 °C pH = 7.264**



$$K_w = [H^+][OH^-]$$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[OH^-]}$$

disociace vody je
endotermní do 250°C

$$\log K_w = -14.93 + 0.04188T - 0.0001974T^2 + 5.55e-7T^3 - 7.581e-10T^4$$

Redox potenciál

- je úměrný **aktivitě elektronů** v roztoku
- měříme rozdíl potenciálů (napětí) mezi platinovou a srovnávací (AgCl, kalomelovou) elektrodou
- $Eh = [V], [mV]$
- lze vyjádřit přímo jako aktivitu elektronů

$$pe = -\log a_e$$

$$pe = \frac{F}{2,303RT} Eh$$

Nernstova rovnice

$$Eh = Eh^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

$$pe = pe^0 + \frac{1}{n} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

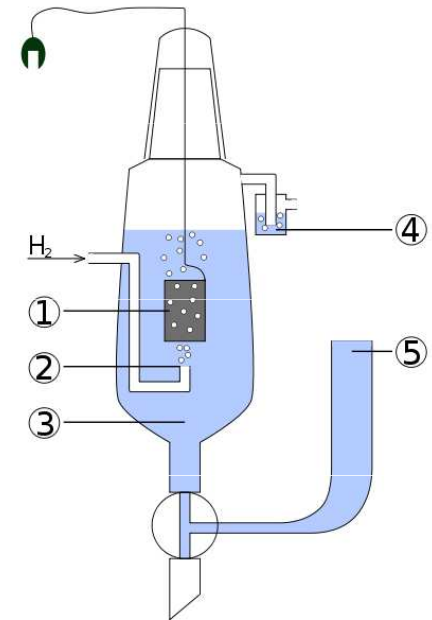
Měření Eh

- redox potenciál je vždy relativní
- **standardní vodíková elektroda** $E_h=0$
- srovnávací elektrody mají proti SHE vyšší potenciál

Příklad:

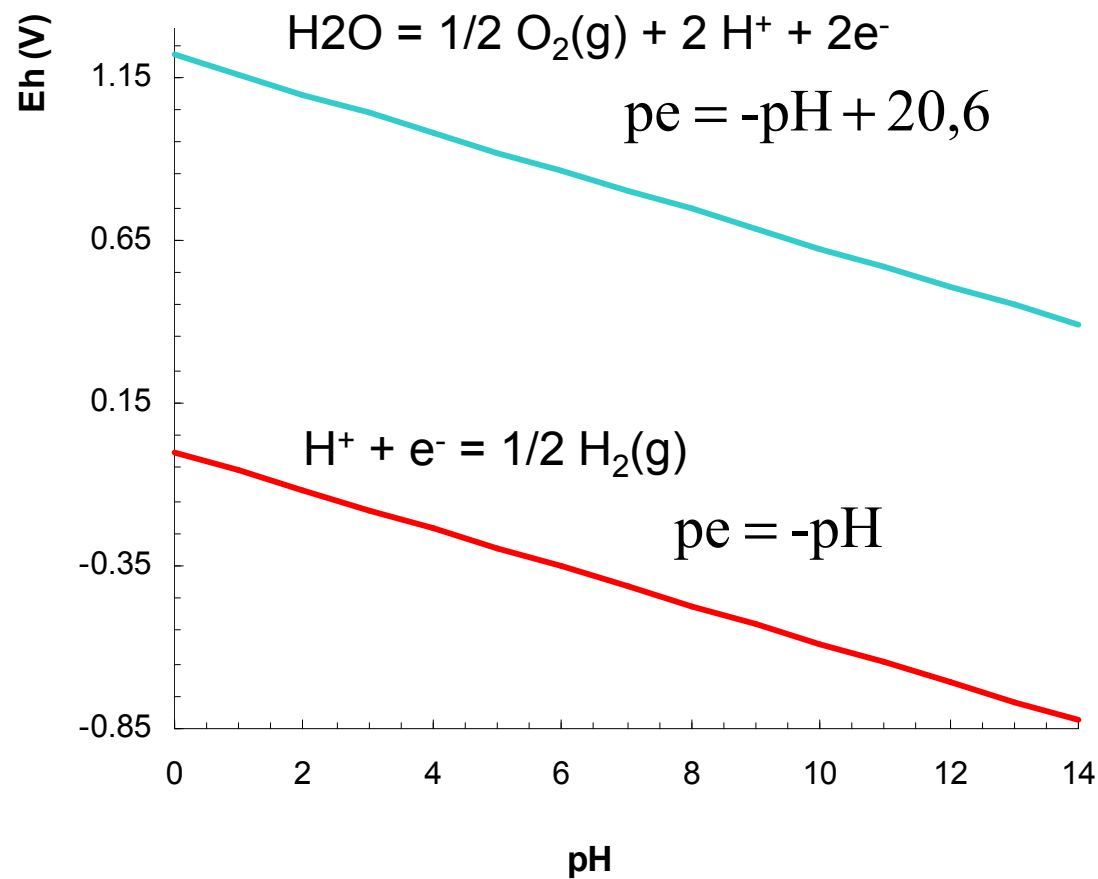
Srovnávací AgCl, 3M KCl elektroda má potenciál 230 ± 10 mV proti standardní vodíkové elektrodě (0). V terénu jsme naměřili $E_h -300$ mV. Jaké bude E_h vzhledem k standardní vodíkové elektrodě?

$$E_h = 230 + (-300) = -70 \text{ mV}$$



Redox stav systému

- změny pH jsou často důsledkem redox reakcí (a ne naopak)
- platí vztah mezi p_e (Eh) a pH pro stabilitu vody za podmínek na Zemi



Horní hranice

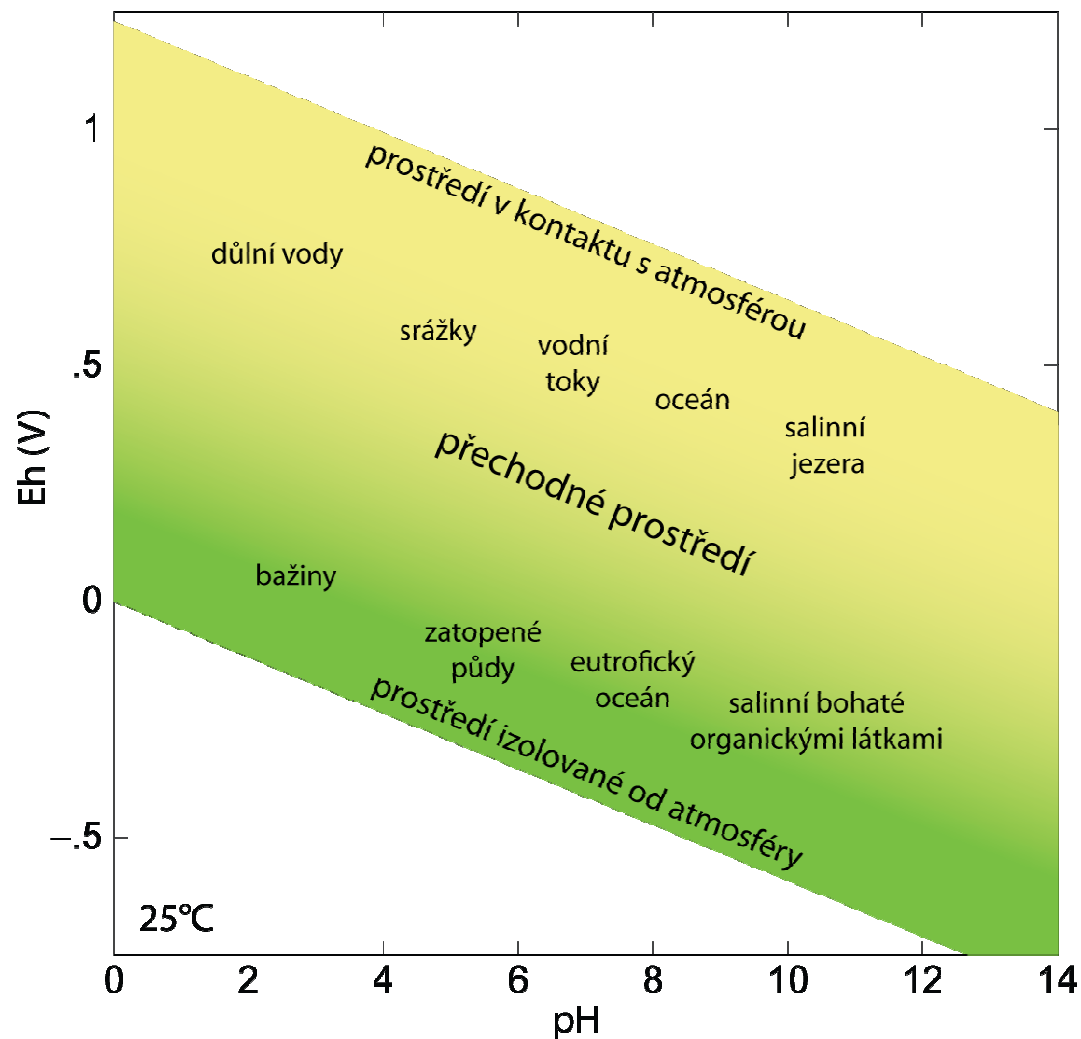
- oxidace H_2O na $\text{O}_2(\text{g})$

Dolní hranice

- redukce H^+ na $\text{H}_2(\text{g})$

Redox stav systému

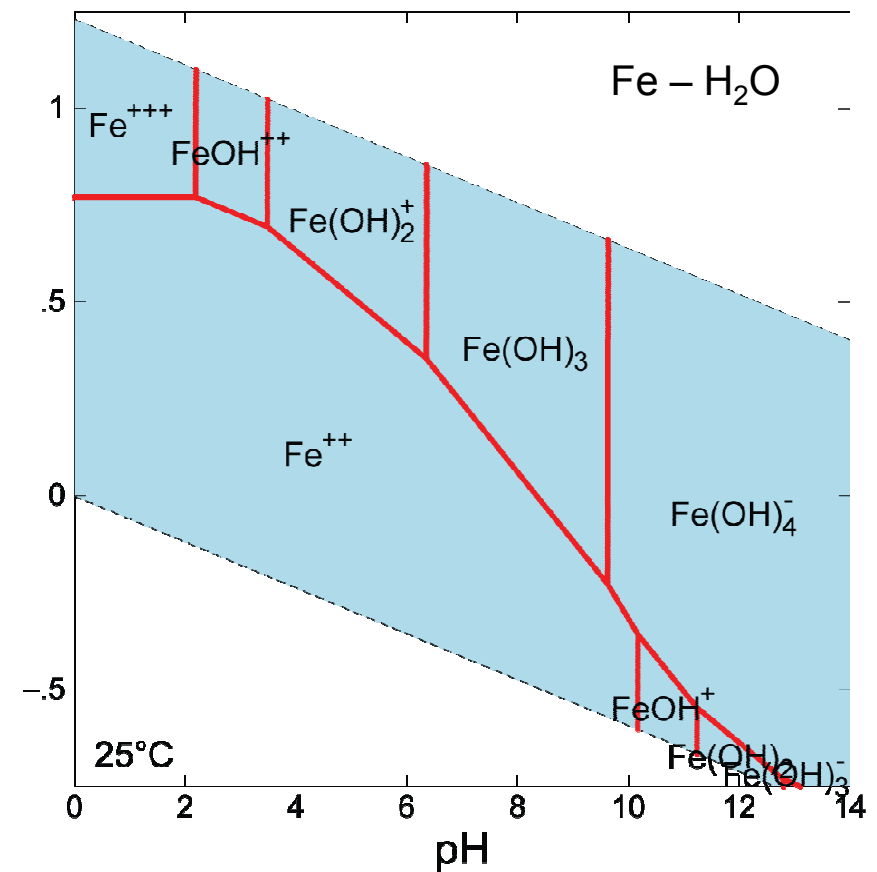
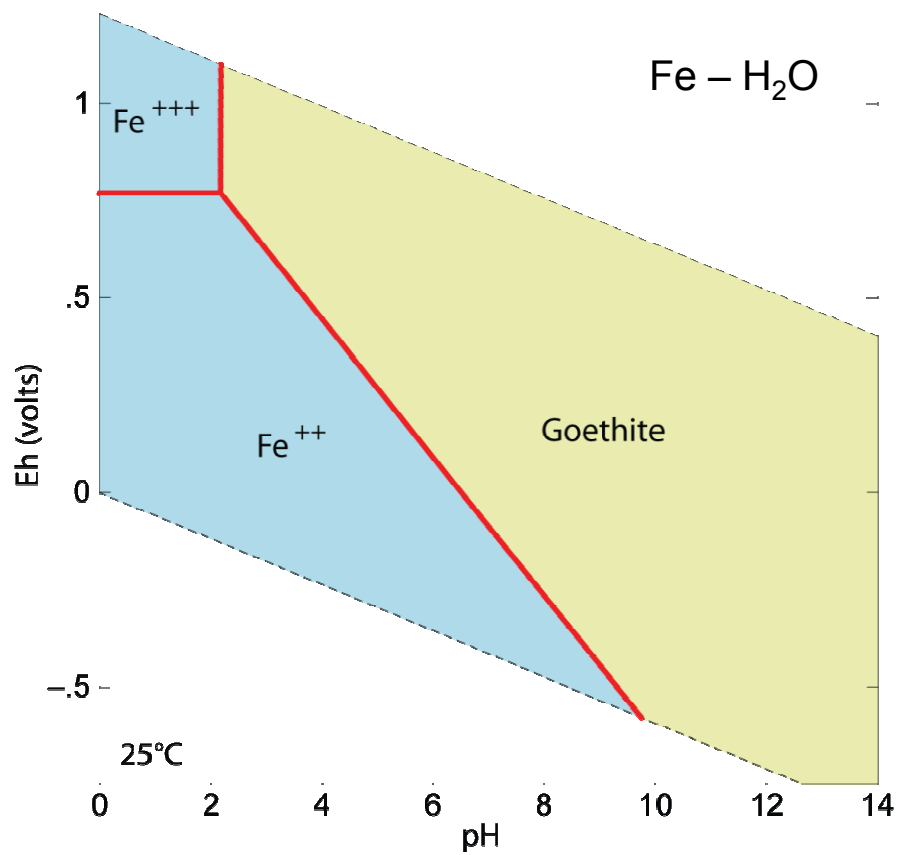
- změny pH jsou často důsledkem redox reakcí (a ne naopak)
- je důležité měřit pH spolu s Eh



Samotná hodnota pH
nebo Eh nám neříká nic o
oxidačně redukčních
podmínkách prostředí!

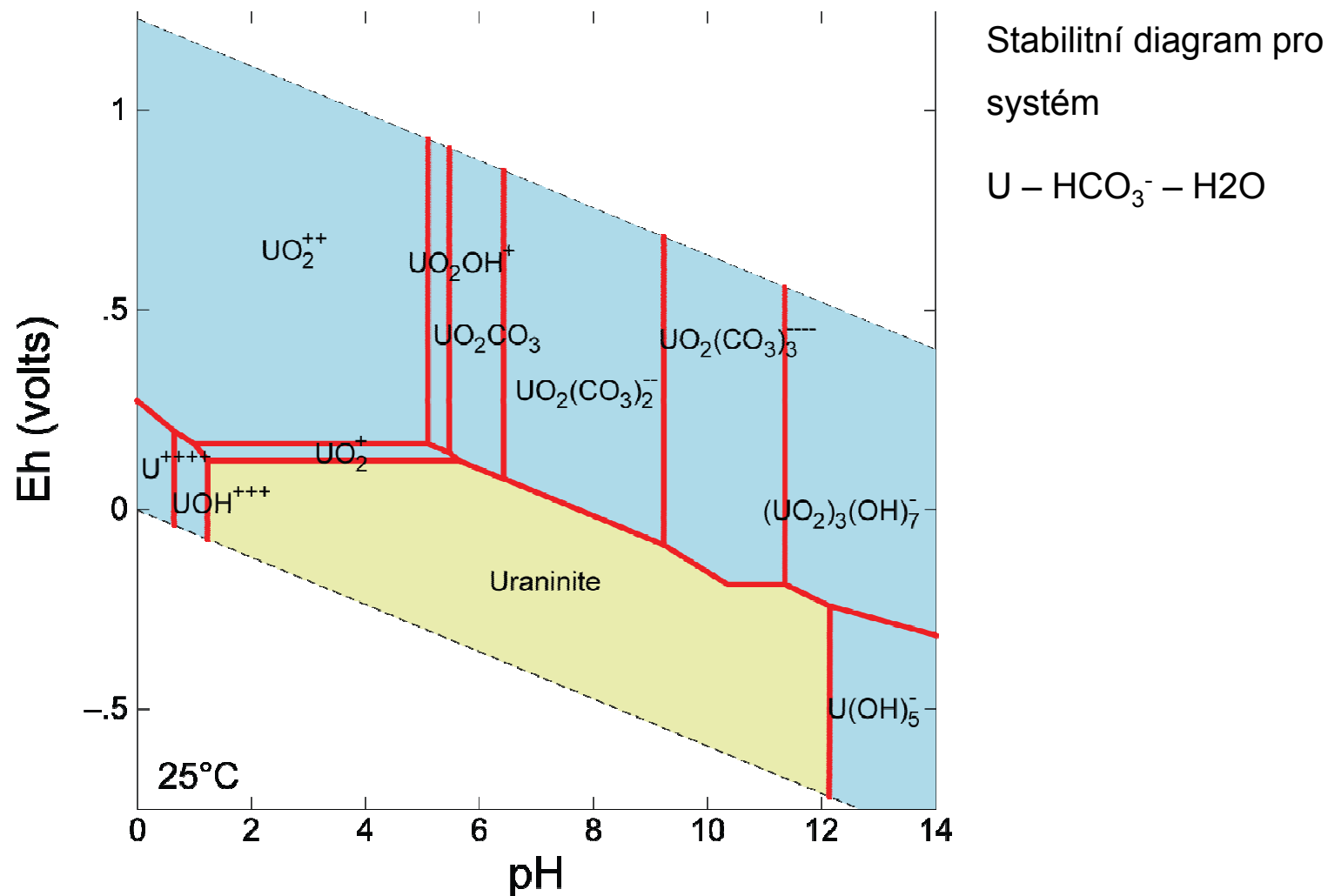
Redox stav systému

- má vliv na speciaci systému
- lze určit, která forma látky bude za daných podmínek převládat



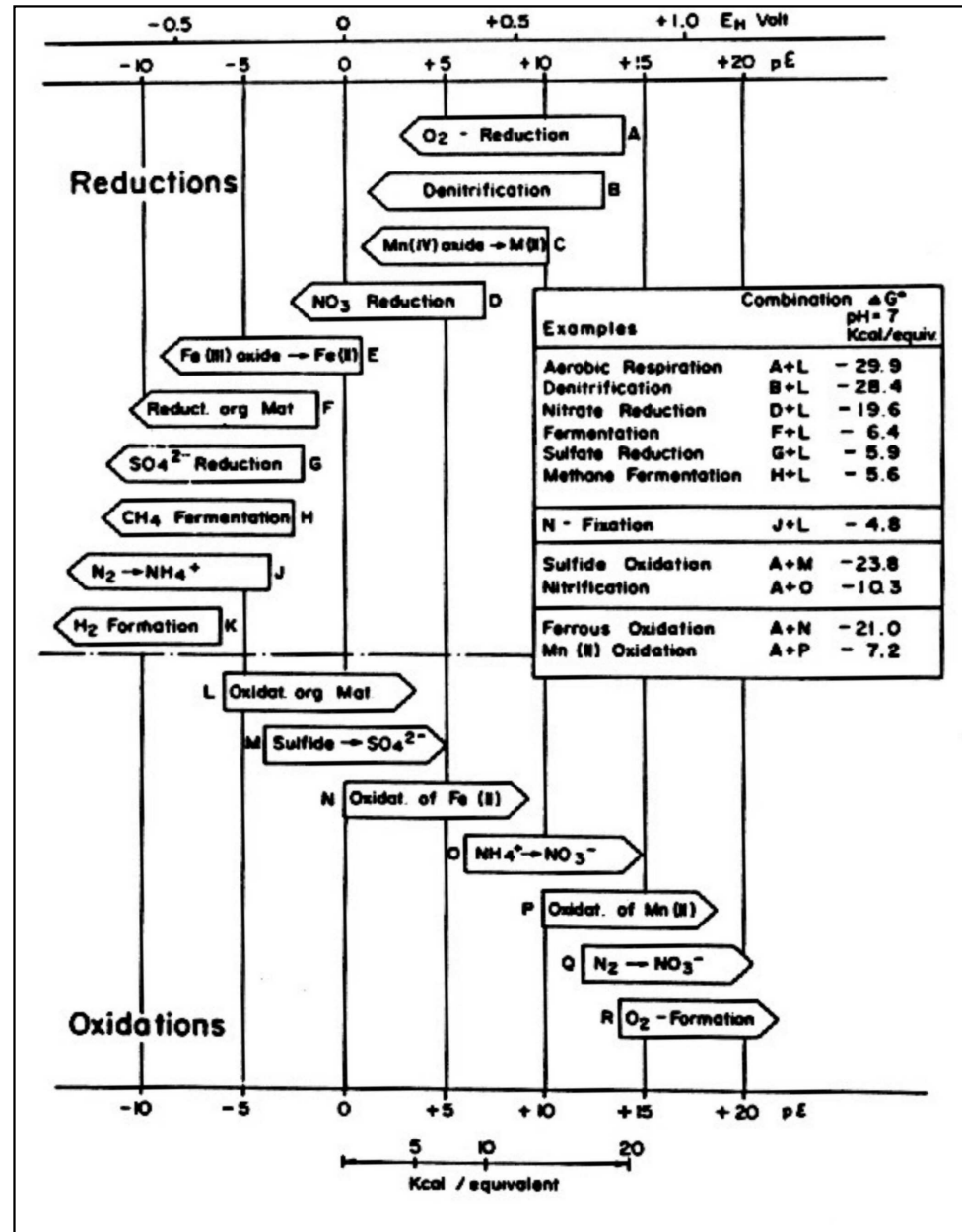
Redox stav systému

- má vliv na speciaci systému
- lze určit, která forma látky bude za daných podmínek převládat



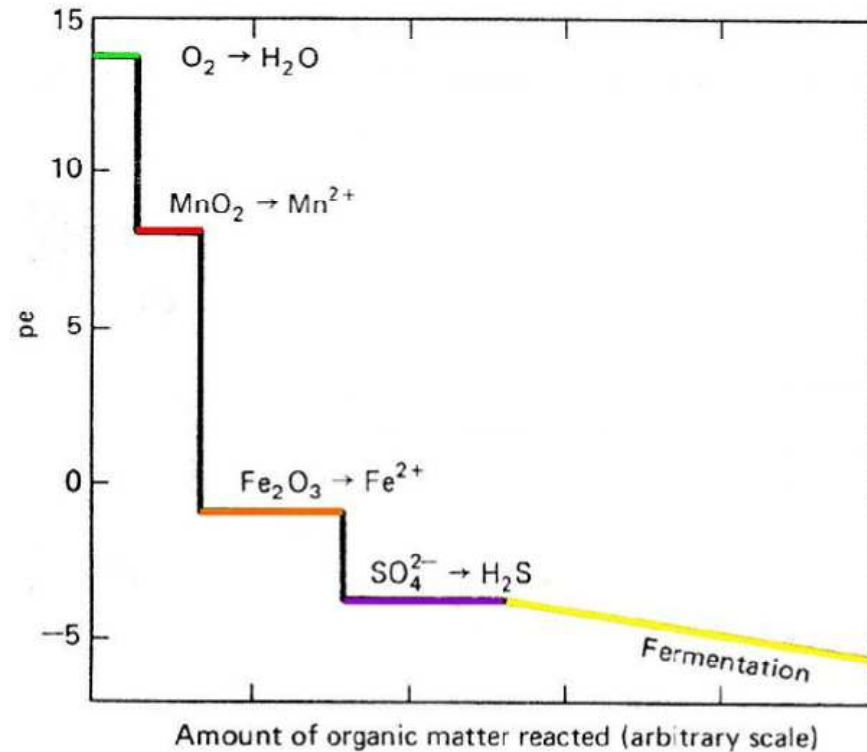
Redox žebřík

- Udává **posloupnost** v jaké se budou jednotlivé rozpuštěné specie oxidovat, resp. redukovat
- **mikrobiálně** řízené procesy
- Nejprve probíhají reakce, které poskytují více energie, pak reakce, při nichž se uvolňuje méně energie
- důležitý pro odhad dosahu kontaminačního mraku
- **zonálnost** kontaminace

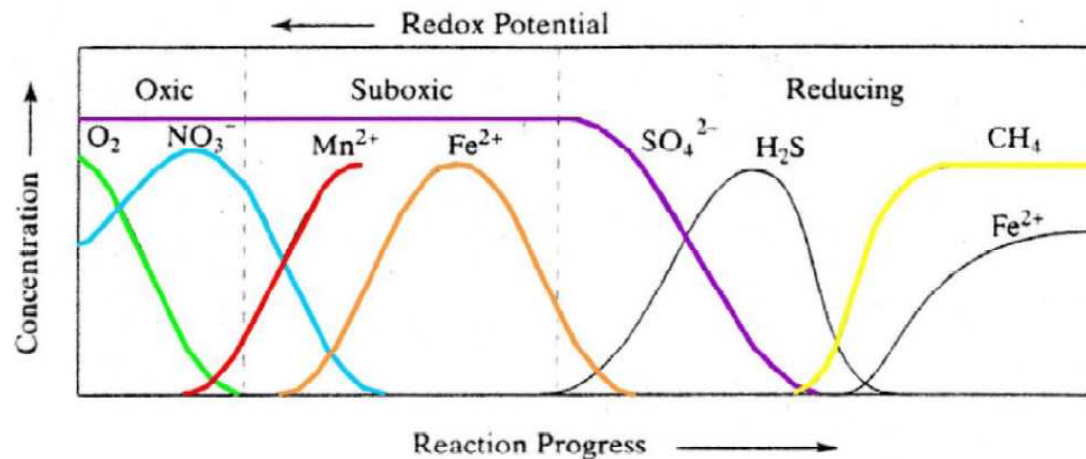


Redox žebřík

- stupňovitý profil pe platí pro určitý čas a určitou pozici, dokud není spotřebován příslušný oxidant
- **oxické prostředí** – O_2 nebo NO_3^-
- **suboxické** MnO_2 nebo $Fe(OH)_3$
- **redukční** SO_4^{2-} nebo CO_2



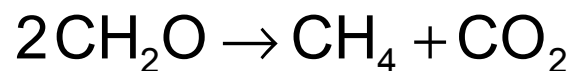
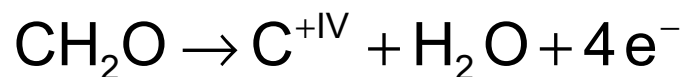
V důsledku různé rozpustnosti látek v redox žebříku dochází k chemickým změnám na rozhraních pe.



Změny redox podmínek způsobené lidmi

Redukční

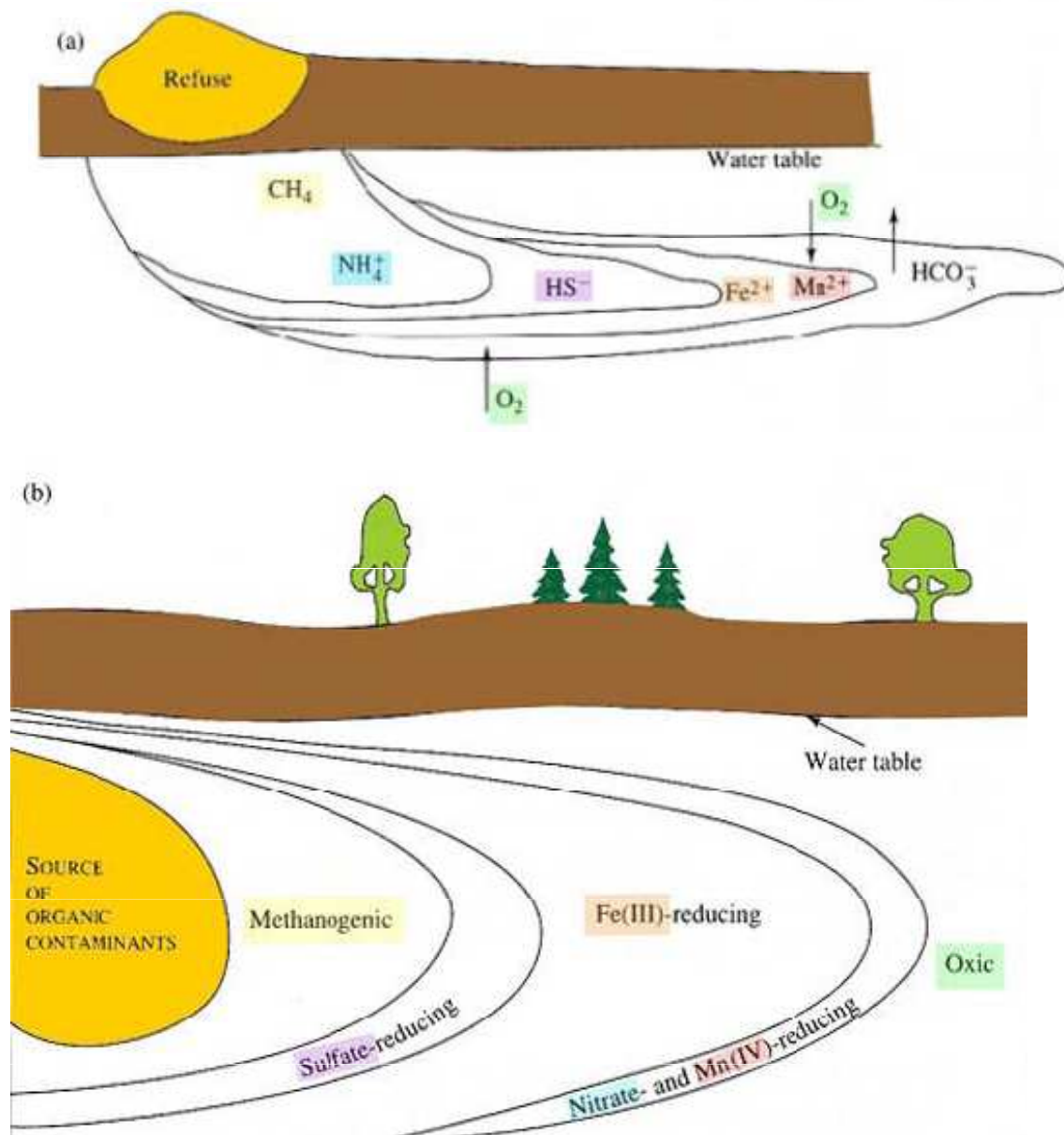
- komunální odpady
- organické odpady – papírny, cukrovary, výroby škrobu, pivovary
- ropné látky
- chlorované uhlovodíky



Oxidační

- pokles hladiny podzemní vody (přístup atmosféry)

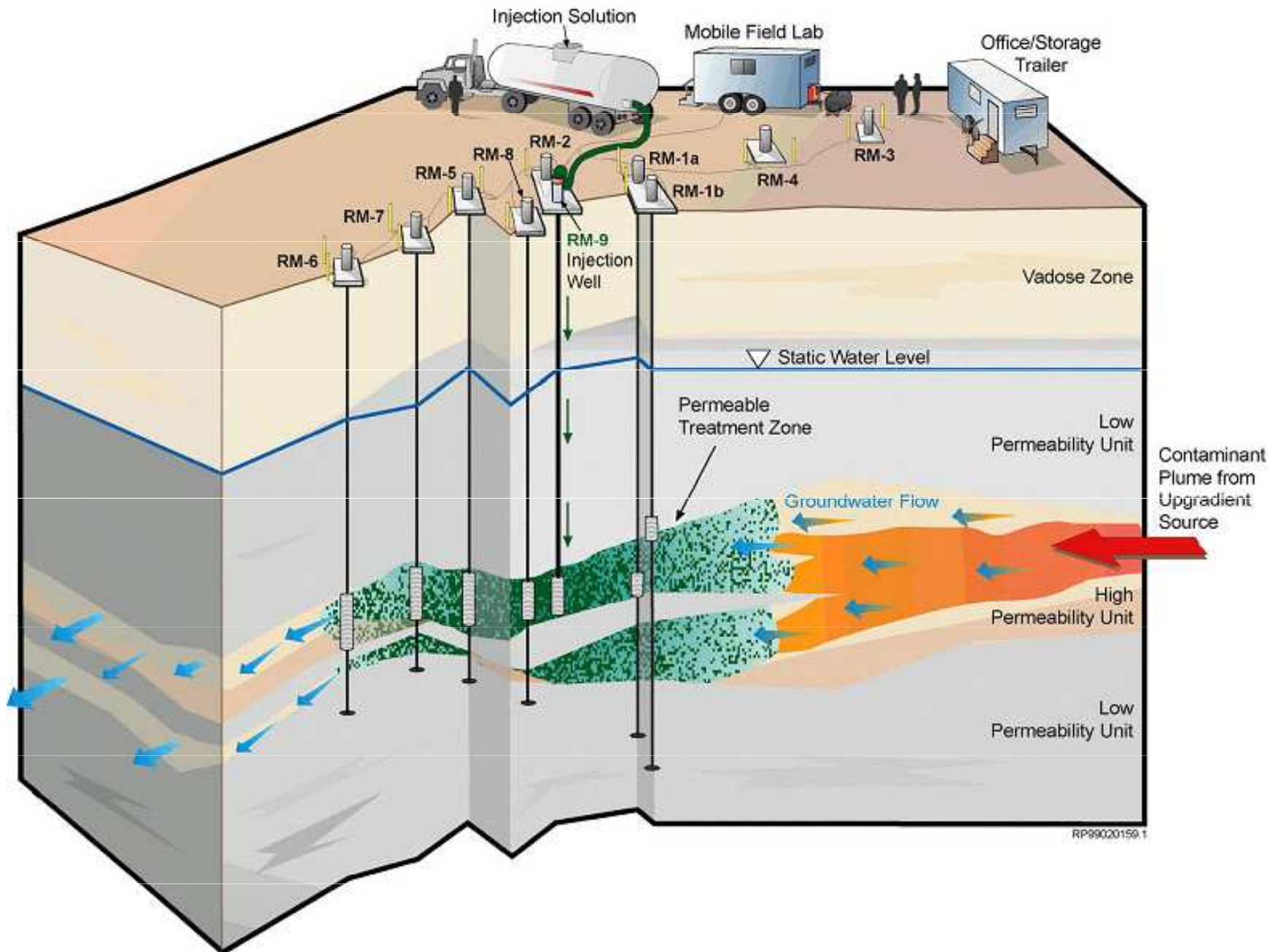
Antropogenní změny redox podmínek



Díky přítomnosti organiky, kterou mikroorganismy oxidují a tím získávají energii dochází k změnám redox potenciálu a k vzniku zonality chemismu kontaminačního mraku.

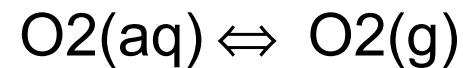
V blízkosti zdroje kontaminace je Eh nejnižší a se vzdáleností roste vlivem míšení s vodou s vyšším Eh.

In Situ Redox Manipulation



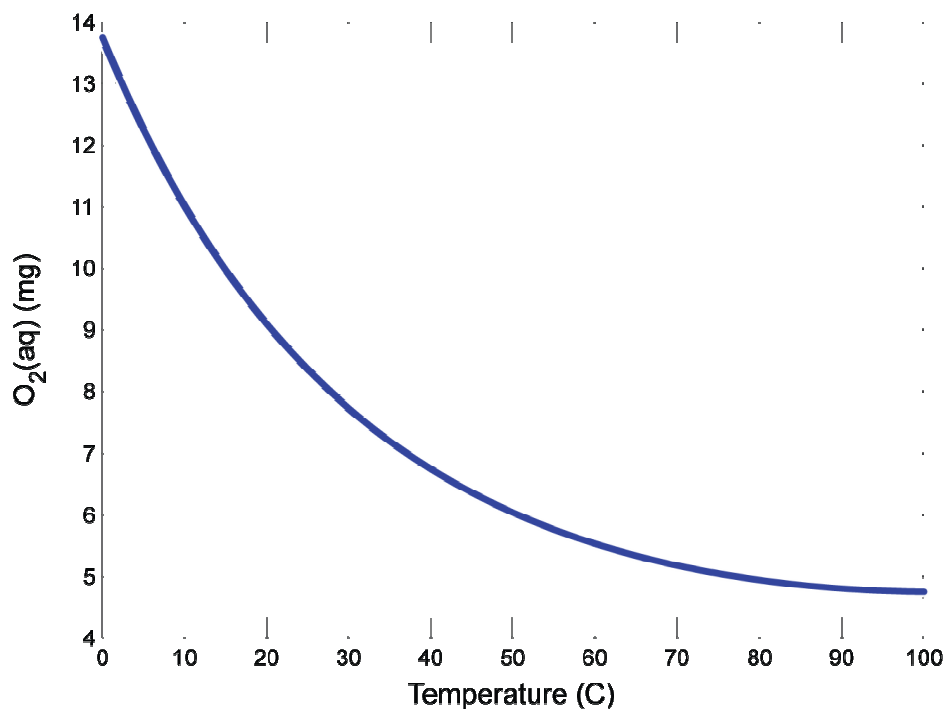
Měření koncentrace O₂(aq)

- lze měřit titrací, kolorimetricky a **elektrochemicky**
- dvojelektroda: zlatá měrná a olověná srovnávací
- iontově selektivní membrána
- koncentrace O₂(aq) je závislá na teplotě
- výhodné pro posuzování stability ekosystému
- eutrofizace – snížení obsahu O₂(aq) ve vodách



$$f_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{atm}} = 0.2$$

$$\log(f_{\text{O}_2(\text{g})}^{\text{atm}}) = -0.699$$

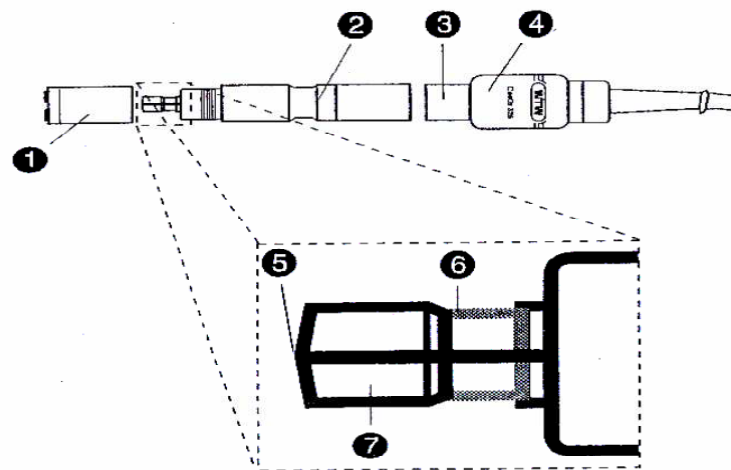


CellOx 325

Provoz
Operation

Sestava kyslíkové
sondy CellOx 325

Construction of the dissolved
oxygen probe CellOx 325



- | | | |
|---|-----------------------------------|----------------------------------|
| ① | Membránová hlavice WP 90 | Membrane head WP 90 |
| ② | Teplotní čidlo | Temperature probe |
| ③ | Tělo sondy | Shaft |
| ④ | Uzavírací hlava sondy | Closing head |
| ⑤ | Pracovní elektroda (zlatá katoda) | Working electrode (gold cathode) |
| ⑥ | Protielektroda (olověná anoda) | Counter electrode (lead anode) |
| ⑦ | Izolátor | Isolator |

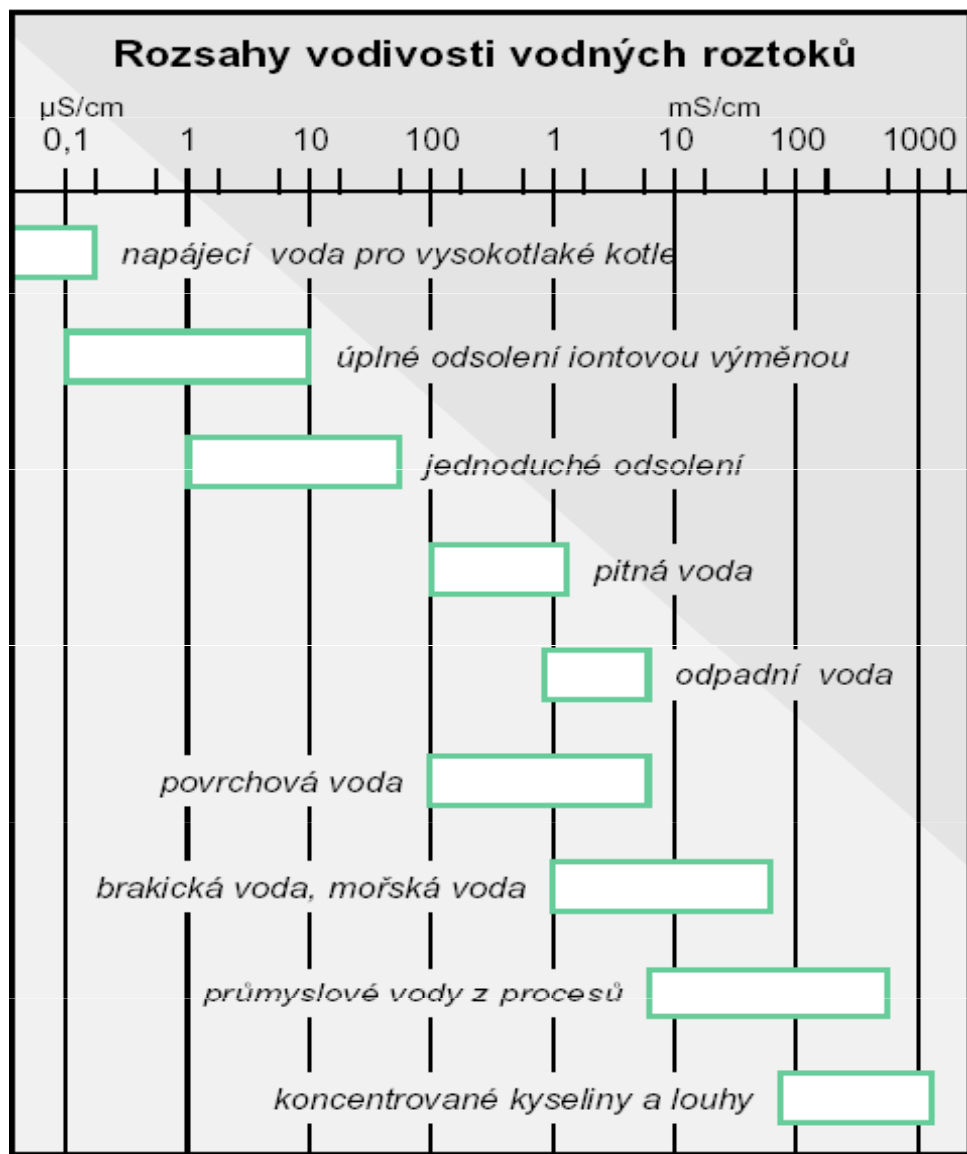
Konduktivita

- popisuje schopnost látky vést elektrický proud
- je definována jako **převrácená hodnota měrného elektrického odporu**
- nejčastěji používané jednotky: $\mu\text{S}/\text{cm}$, mS/cm
- základní jednotka $\text{S}\cdot\text{m}^{-1} = \Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$
- v hydrogeologii a geochemii je hojně využívána ke kvalitativnímu zhodnocení množství celkových rozpuštěných látek (TDS)
- po kalibraci jsme schopni z hodnot konduktivity určit množství rozp. látek i kvantitativně (např. g/L)
- závislost TDS na $\log \gamma$ lze v hrubém přiblížení vyjádřit rovnicí

$$\gamma = \frac{1}{\rho}$$

$$\text{TDS} = 1.0847 \log \gamma - 0.3627$$

Konduktivita



Přírodní povrchové vody:

Water Body	EC uS/cm	TDS mg/L
Divide Lake	10	4.6
Lake Superior	97	63
Lake Tahoe	92	64
Grindstone Lake	95	65
Ice Lake	110	79
Lake Independence	316	213
Lake Mead	850	640
Atlantic Ocean	43000	35000
Great Salt Lake	158000	230000

Zdroj: Lake Access,
<http://www.lakeaccess.org/russ/conductivity.htm>

Měření konduktivity

- měříme množství proudu prošlé mezi dvěma elektrodami vzdáleným od sebe o danou délku
- vodivost vody (elektrolytu) je dána **koncentrací iontů** (polárně rozpuštěných látek) a jejich **aktivitou**
- konduktivita je **závislá na teplotě** – měříme současně i teplotu
- teplotní korekce je v moderních přístrojích provedena automaticky

Využití:

- stanovení bočních přítoků ve vrtech – karotážní měření
- určení přítoků do vodotečí (často spolu s termometrií)
- určení průtoků pomocí stopovacích zkoušek (integrační metoda)
- geochemická prospekce

ProfiLine LF 197 a ProfiLine LF 197-S



Měření teploty

Druhy teploměrů:

- kapalinové teploměry
 - rtuťové
 - lihové
- odporové teploměry kovové
 - z čistých kovů (Pt, Ni, Cu)
 - ze slitin
- odporové teploměry nekovové
 - termistorové
 - polovodičové
- krystalové teploměry

Hydrogeologické požadavky na teploměry:

- maximální měřicí rozsah $-5 - 100^{\circ}\text{C}$
- běžný měřicí rozsah $0 - 20^{\circ}\text{C}$
- přesnost $0,1 - 0,5^{\circ}\text{C}$
- citlivost $0,1 - 0,01^{\circ}\text{C}$
- možnost měřit v hloubce (ve vrtech)
- linearita v rozsahu měření
- nízkou časovou konstantu
- nízkou hmotnost

Význam měření teplot:

- jednorázová měření teplot (při mapování a orientačních měřeních)
- součást měření jiných veličin závislých na teplotě –
konduktivita, pH, O₂ (teplotní kompenzace)
- stanovení teplotního gradientu ve vrtech
- stanovení teplotních změn v čase (režimní měření)
- stanovení vztahu podzemních a povrchových vod -
základní metoda v krasových oblastech a oblastech s
výskytem termálních vod
- hodnocení typu pramenů
- mikrorežimní měření teplot
- zjišťování přítoků vody do vrtu
- zjišťování teplotního pole (plošná termometrie)

Měření teploty

Zásady

Povrchové toky

- měřit v proudící vodě
- stojaté vody – měřit ve více hloubkových profilech
- měření ve vertikálních i horizontálních profilech

Prameny

- měřit v místech vývěru podzemní vody – u dna
- prameny s vydatností nad 1 l/s – uprostřed proudu vytékající vody

Vrty

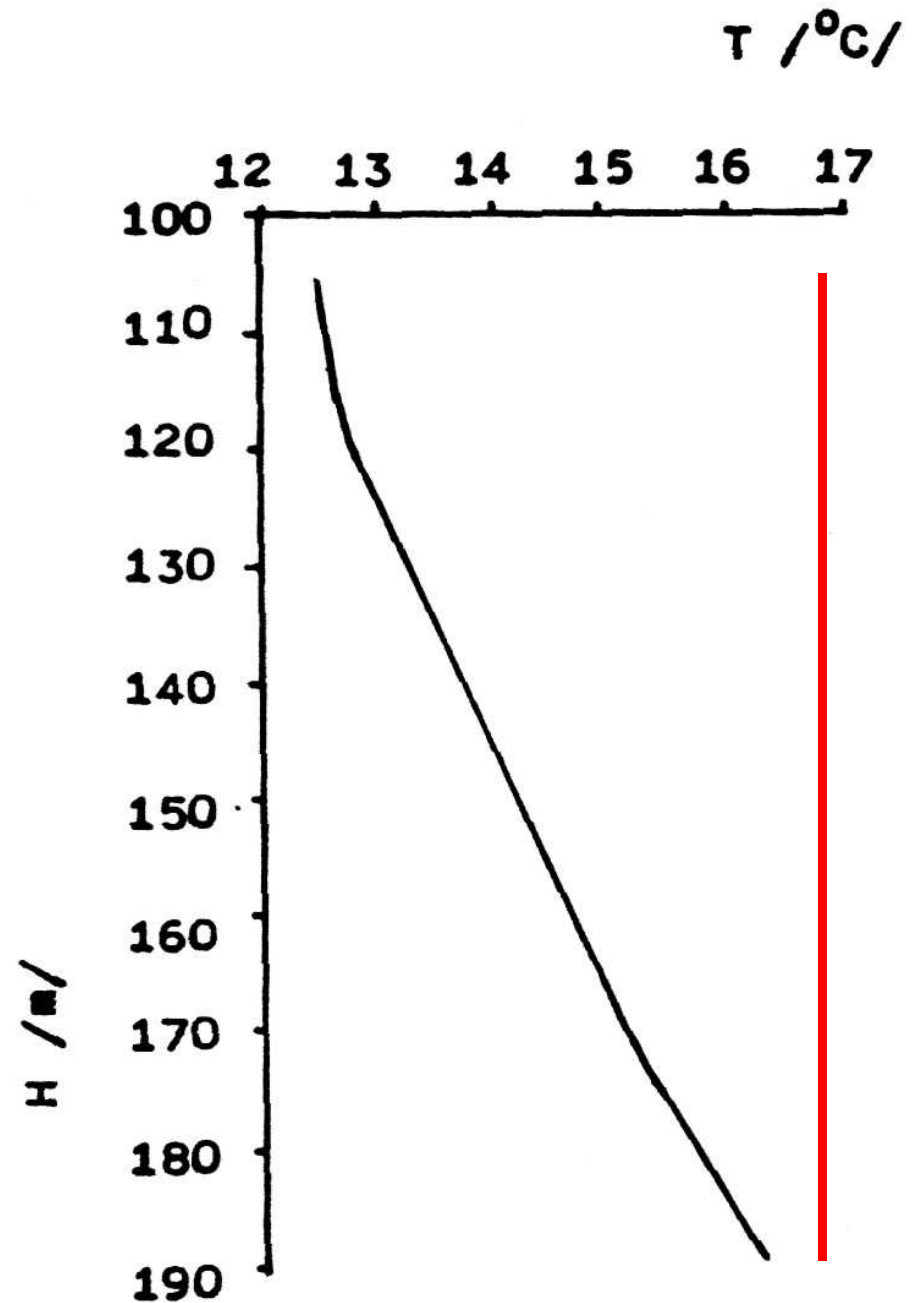
- vrty se samovolným přelivem – do 1 l/s pod úrovní terénu, nad 1 l/s přímo z přelivu
- srovnat s perforací – reprezentativní jsou jen perforované úseky
- srovnat s petrografickou charakteristikou hornin
- vhodné doplnit s měřením průtoku ve vrtech (přetoky mezi horizonty)
- konstrukce tzv. **termokarotážních křivek** – zejména u vrtů s více zvodněnými horizonty

Vrty se stálým přelivem

- velmi strmý tvar křivky
- při rychlém výstupu vody až vertikální sklon

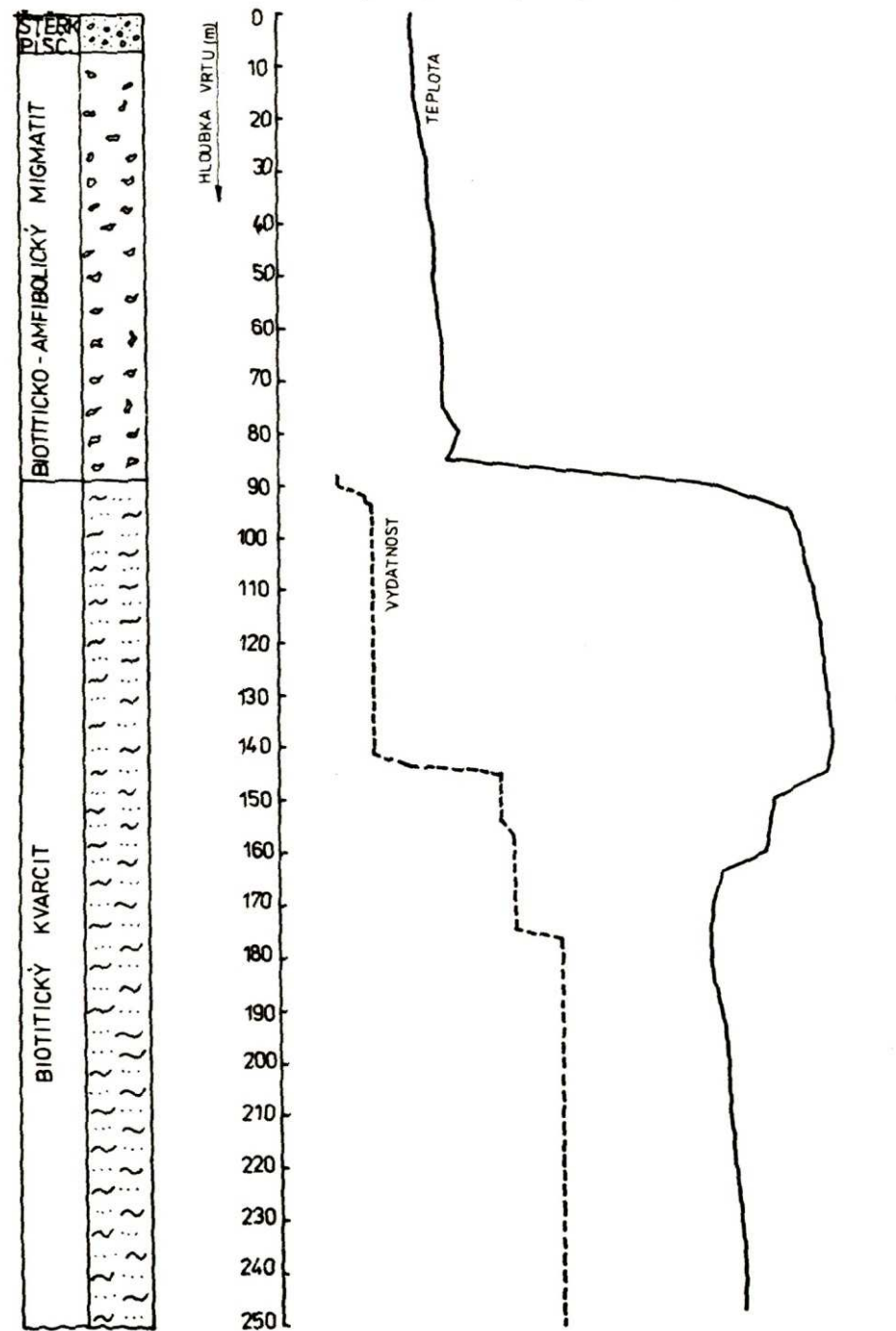
Vrty se stagnující vodou

- téměř lineární průběh ve vrtech bez proudění
- sklon křivky je určen tepelnou vodivostí a měrným teplem hornin
- čím vyšší sklon, tím vyšší tepelná vodivost a měrné teplo – horniny odvádí více tepla
- snadné určení tepelného gradientu
- teplotní gradient vodního sloupce se velmi blíží geotermickému gradientu
- výpočty geotermického gradientu – použití obturátorů pro zamezení pohybu vody



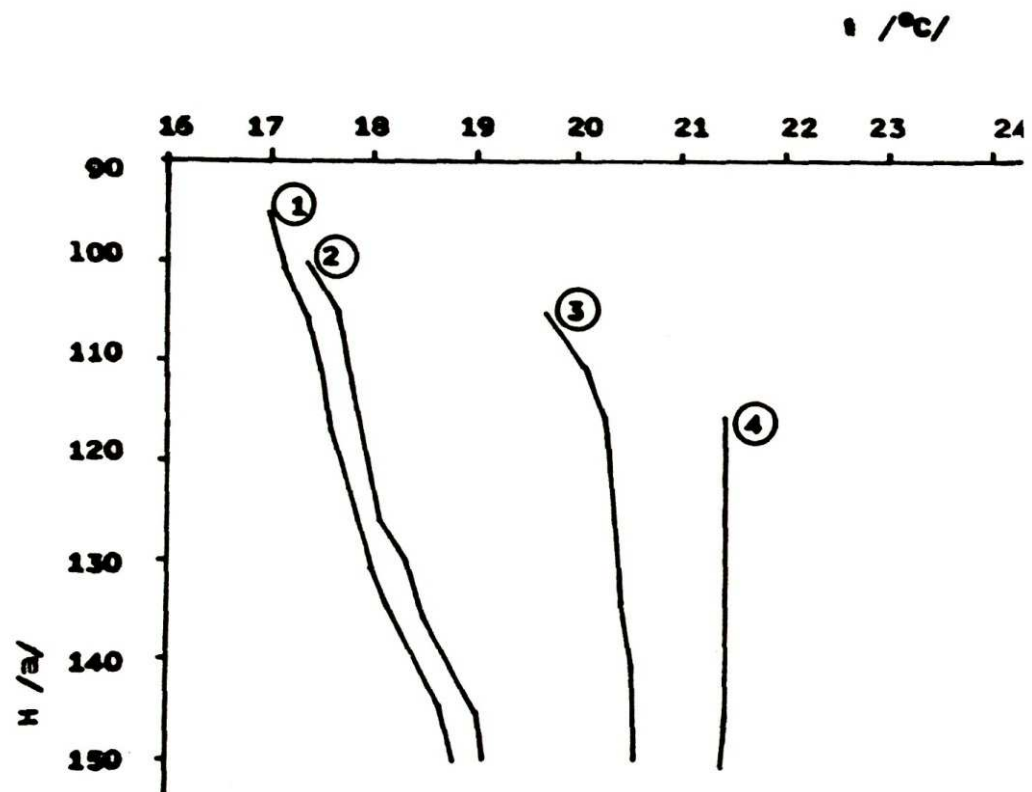
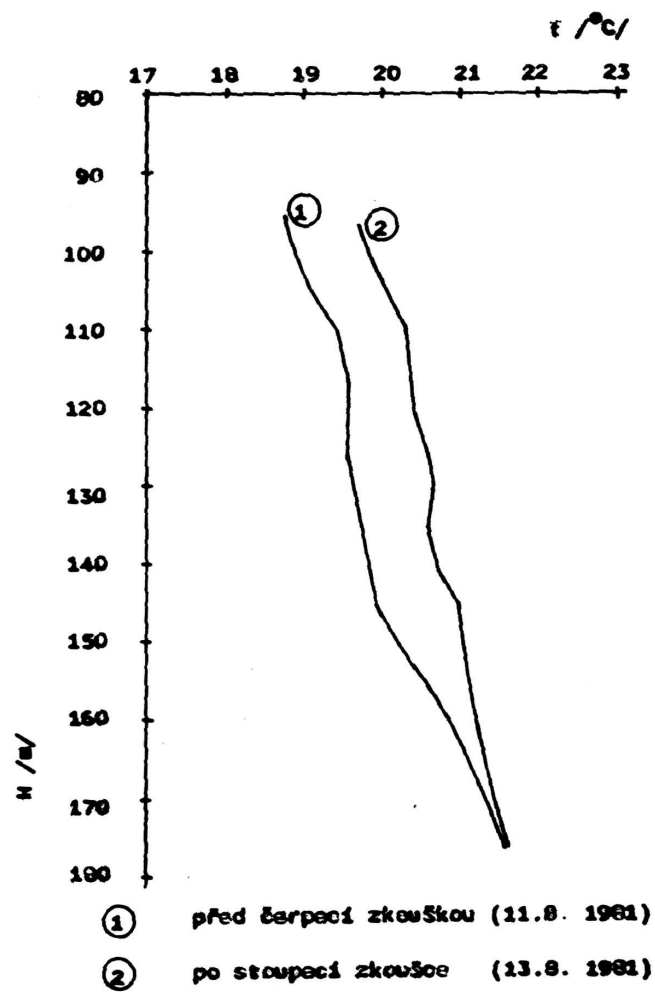
Změny teploty ovlivněné jinými faktory

- litologicky či hydrogeologicky
- čerpáním
- vlivem proudění ve vrtu – laterální i vertikální (přetékání mezi horizonty)
- obtížně vysvětlitelné skokové změny teploty nebo tvaru termokarotážní křivky (stratifikace?)



Vliv čerpacích zkoušek

- stagnující vody – pouze posun křivek



Základní pojmy z termiky

Geotermický stupeň

- rozdíl hloubek, mezi nimiž dojde ke změně teploty o 1 °C

Měrné teplo

- množství tepla potřebné k ohřátí 1 kg látky o 1 °C

[J K⁻¹ kg⁻¹]

Tepelná vodivost

- charakterizuje proces šíření tepla, které za ustáleného stavu prochází jednotkovým průřezem látky

Teplotní gradient

- přírůstek teploty na jednotku délky (hloubky pod terénem)
- nejčastěji se udává ve °C/km-1

Tepelný tok

- množství tepla, které projde danou plochou za jednotku času

$$q = -\lambda \text{ grad } T$$

$$q = \frac{1}{\Delta z} \sum_{i=1}^n \lambda_i \Delta z_i \nabla T_i$$

Tepelný tok a tepelná vodivosť

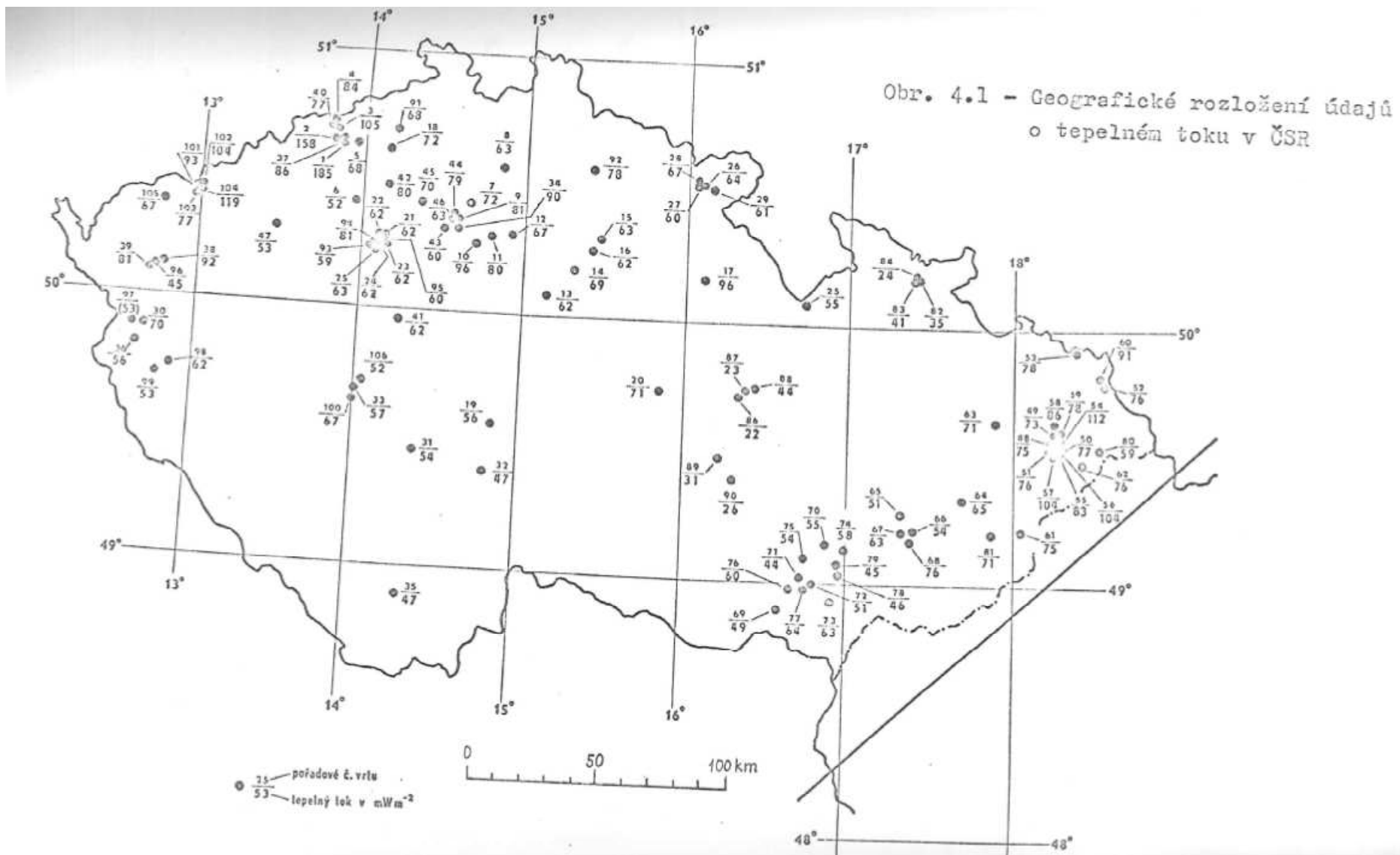
Tabuľka 2.8. Priemerné hodnoty a smerodajné odchýlky hustoty tepelného toku (mW/m^2) vo vybraných oblastiach sveta (podľa Haenela, R. in Čermák, V. – Rybach, L. eds., 1979)

Oblasť	Počet hodnôt	Priemer	Smerodajná odchýlka
SV časť Atlantického oceána	124	82,8	73,7
stredoatlantický chrbát	64	100,0	90,0
oblasti mimo chrbta	54	52,2	22,4
S časť Atlantického oceána medzi Nórskom a Grónskom	64	96,4	48,3
Stredozemné more	92	61,5	43,0
západná časť	25	95,6	42,4
Egejské more	14	72,4	23,1
východná časť	51	36,9	18,2
Čierne more	76	39,6	24,7
Kontinenty	1699	62,3	40,1
Oceány	3716	79,8	105,9
Zem	5417	74,3	90,9

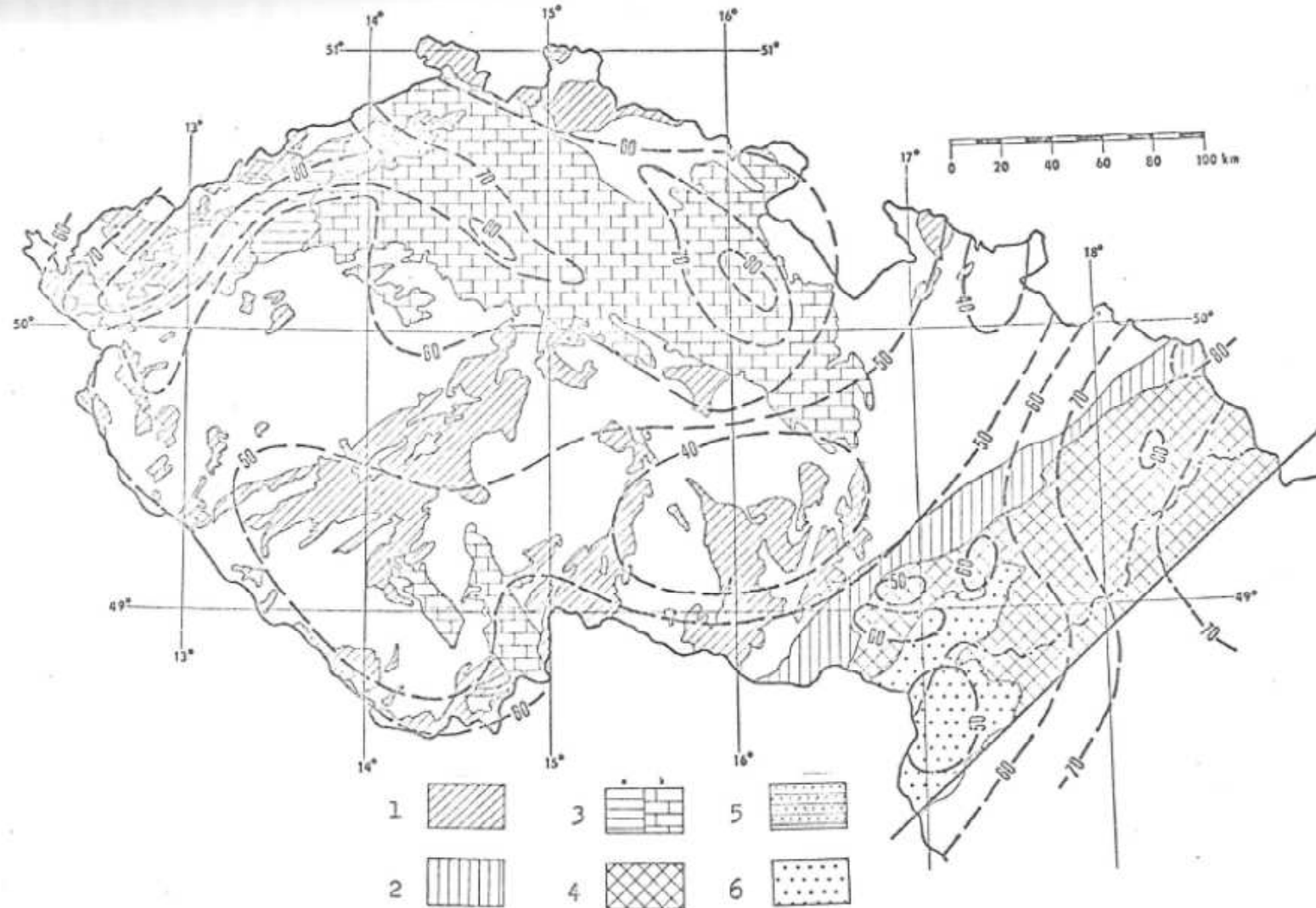
Tabuľka 2.7. Tepelná vodivosť niektorých typov hornín (Jančí, J. - Král, M. 1989)

Petrografický typ	Počet vzoriek	Tepelná vodivosť λ (W/m.K)		
		λ_{min}	λ_{max}	λ_{st}
andezit	69	1,1	4,2	2,1
bridlica	78	1,4	5,2	2,8
dolomit	32	1,8	4,2	3,0
granodiorit	23	1,8	4,2	2,6
il	14	1,4	2,7	2,1
ilovec	15	1,3	2,3	1,9
pieskovec	142	1,3	5,5	2,7
slieňovec	27	1,3	2,5	1,9
tufit	10	1,3	3,0	2,0
vápenec	64	1,6	4,7	2,9
zlepenec	19	2,1	4,2	3,2

Distribuce vrtů s údaji o tepelném toku na území ČR



Distribuce hodnot tepelného toku na území ČR



Obr. 4.2 - Mapa tepelného toku ČR; hodnoty isočar v mWm^{-2} ; 1 - výchozy plutonitů, 2 - karpatské předhlubeň, 3 - platformní pokryv Českého masívu a) neogén a paleogén, b) křída, 4 - zvrásněné jednotky západních Karpat a karpatský flyš, 5 - třetihorní vulkanismus, 6 - neogénní pánve v Karpatech.

