

Metody hydrogeologického výzkumu II.

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

Metody stanovení fyzikálně-chemických parametrů přírodních vod

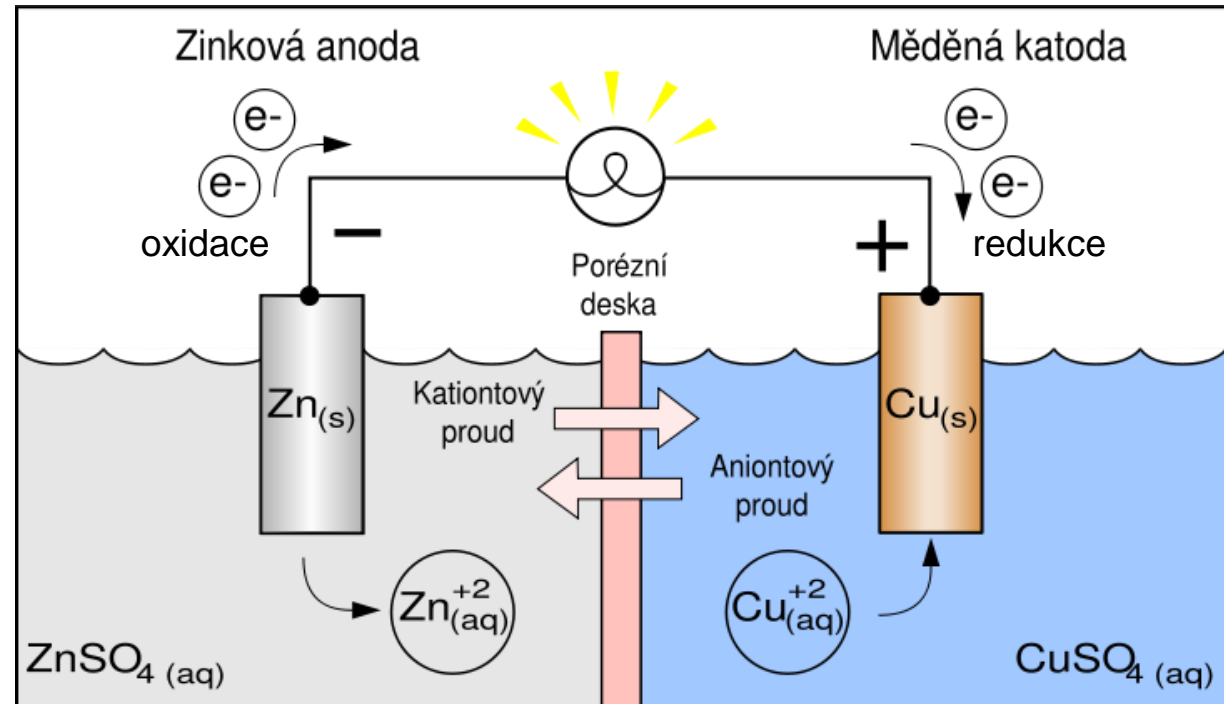
Fyzikálně-chemické parametry vod:

- pH
 - Eh
 - koncentrace $O_2(aq)$
- } → Elektrochemie → Potenciometrie
- konduktivita
 - teplota

Potenciometrie = Elektrochemie

Metoda založená na měření rovnovážného napětí článku složeného z **měrné (indikační)** a **srovnávací (referentní) elektrody**

- princip galvanického článku – chemický zdroj elektrického napětí mezi elektrodami a elektrolytem
 - elektrické napětí vzniká z rozdílu elektrických potenciálů na elektrodách
 - po připojení spotřebiče dochází mezi dvěma elektrodami a dvěma elektrolyty (dva kovy v elektrolytovém roztoku oddělené membránou) k přenosu elektronů nebo iontů



Potenciometrie = Elektrochemie

Elektrický **potenciál měrné elektrody** závisí na koncentraci stanovované látky v elektrolytu, **potenciál srovnávací elektrody** je konstantní

- **rovnovážné napětí** je rozdílem dvou elektrodových potenciálů
- napětí je na vnějším okruhu **měřeno voltmetrem**

Potenciál měrné elektrody lze relativně definovat rovnovážným napětím článku k elektrodě srovnávací.

- rovnovážné napětí E_i článku U_i sestaveného z dané elektrody π_i a ze standardní vodíkové elektrody $\pi_{st.vod.}^0$.

$$E_i = U_i = \pi_i - \pi_{st.vod.}^0$$

Potenciometrická měření elektrochemických parametrů: Nernstova rovnice

- definuje vztah mezi elektrickým potenciálem kovové elektrody a aktivitou jejích iontů v roztoku u jejího povrchu → Nernstova rovnice řeší změnu koncentrace elektricky nabitých iontů se změnou elektrického potenciálu na membráně, a to v závislosti na teplotě i prostředí.
- Pro elektrodový děj $\text{ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{red}$ platí rovnice v následujícím tvaru:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[a]_{\text{ext}}}{[a]_{\text{int}}}$$

E – elektrický potenciál měrné elektrody

E^0 –elektrodový potenciál standardní elektrody

R – molární plynová konstanta (8,314 J/K.mol)

T – teplota v kelvinech (teplota ve °C + 273,15)

n – počet vyměněných elektronů

F – Faradayova konstanta (96485 C/mol)

a – aktivita vně (ext) a uvnitř (int) elektrody

- různé náboje na obou stranách membrány vyvolávají na membráně napětí
- toto napětí závisí také na teplotě [K]
- napětí roste se zvyšujícím se podílem koncentrace nabitého iontu na obou stranách membrány a je přímo úměrné jeho logaritmu

pH

- určuje zda je vodný roztok kyselý či zásaditý
- záporný dekadický logaritmus aktivity (koncentrace) H^+ iontů v roztoku

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

- základní rovnice – autoprotolýza vody
- čistá voda poskytuje ekvimolární množství $[H_3O^+] = [OH^-]$ obou iontů
- tato rovnováha je popsána iontovým součinem vody = rovnovážná konstanta K_w
- její hodnota je za standardních podmínek (25 °C) 10^{-14}



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

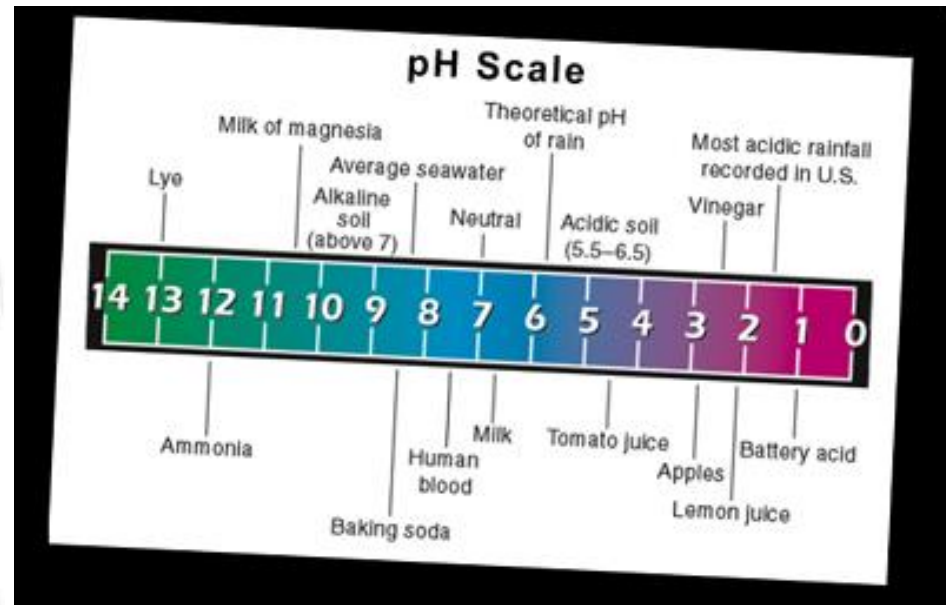
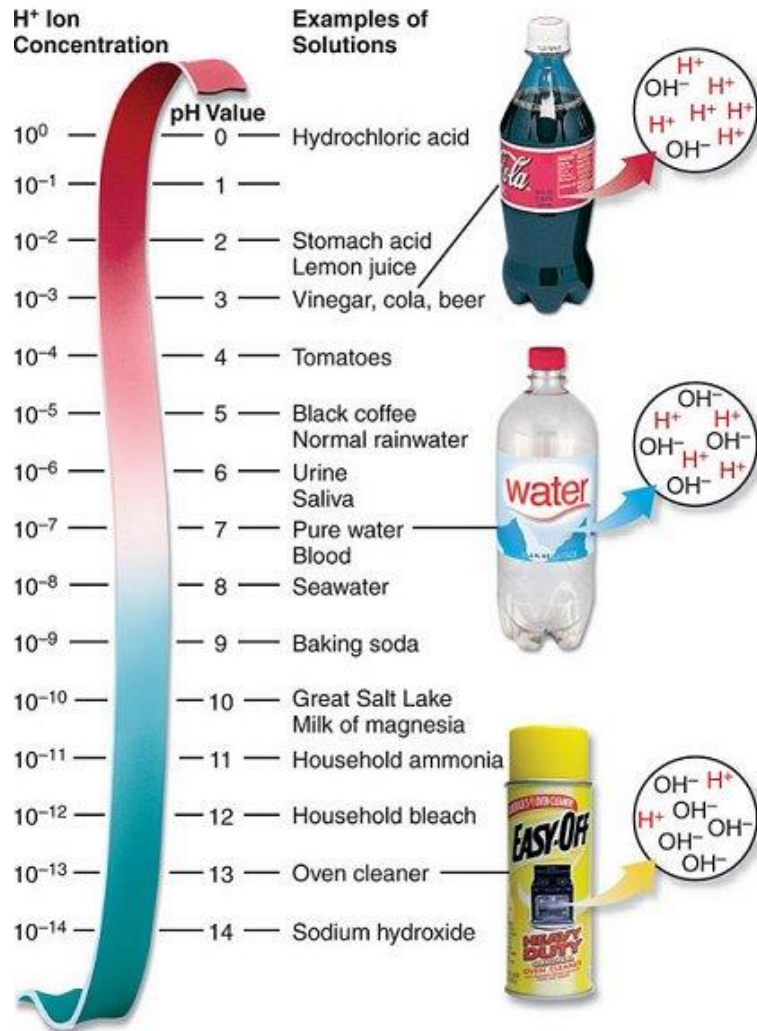
$$\log K_w = \log [H^+] + \log [OH^-]$$

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

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

$$pH = 14 - pOH$$

pH



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

platí iontový součin vody:

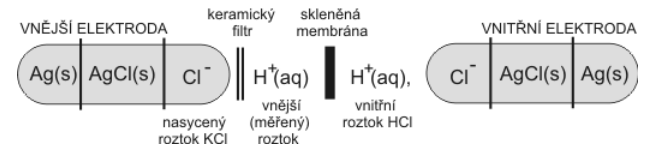
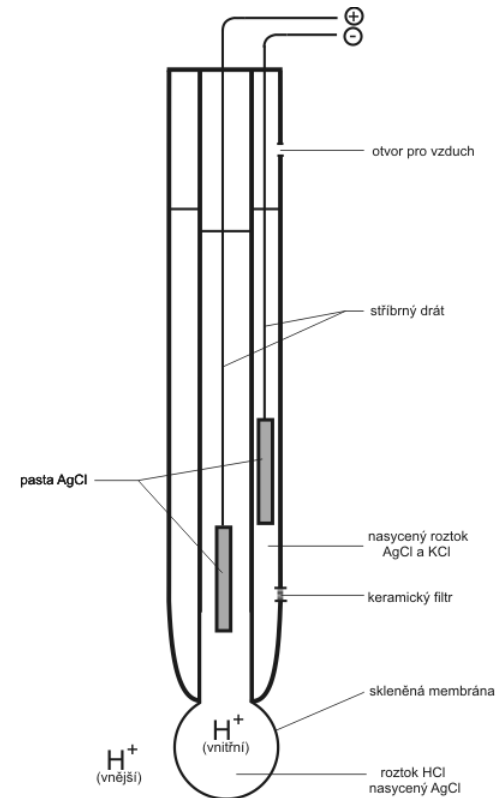
koncentrace $[H^+] = 10^{-10}$, je koncentrace $[OH^-] = 10^{-4}$ ($10^{-10} \cdot 10^{-4} = 10^{-14}$)

→ pH 10 - roztok je zásaditý, značná převaha $[OH^-]$ nad $[H^+]$

Měření pH

Potenciometricky

- přímo v terénu či v laboratoři
- měrná elektroda skleněná × srovnávací elektroda kalomelová (Hg_2Cl_2); argentchloridová (AgCl)
- skleněná baňka
- vnitřní objem je naplněn pufrem (KCl), tedy roztokem s konstantním pH
- skleněná stěna (membrána) je propustná jen pro H^+ ionty
- uvnitř je v elektrolytu stříbrný drátek s vrstvou AgCl
- podle kyselosti měřeného roztoku se uvnitř mění aktivita H^+
- dochází k reakci na elektrodě:
 - nadbytek H^+ uvolňuje z AgCl více iontů Cl^- , spotřeba elektronů ze stříbrného drátku, elektroda získá referentní kladnější elektrický náboj
 - zásadité prostředí – nadbytek Cl^- , odevzdávání elektronů a elektroda má zápornější náboj



Měření pH

- pH závisí také na teplotě

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

E – elektrický potenciál elektrody

E^0 – standardně elektrodový potenciál

R – molárně plynová konstanta (8,314 J/K.mol)

T – teplota v kelvinech (teplota ve °C + 273,15)

F – Faradayova konstanta (96485 C/mol)

- **kalibrace přístroje** – jednobodová (pH 7), dvoubodová kalibrace (pH 4,01 a pH 7) nebo třibodová kalibrace (pH 4,01, pH 7 a pH 9) pomocí kalibračních roztoků se známým pH

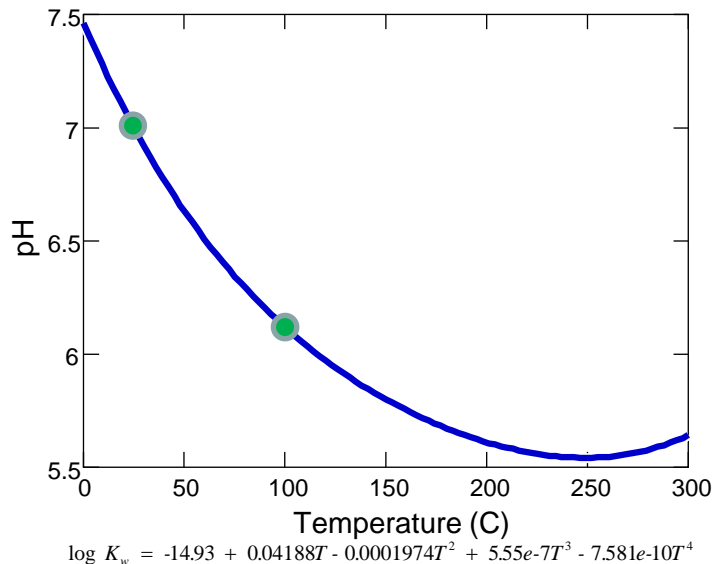
Kolorimetrické stanovení pH

- **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
- využití pouze pro orientační stanovení hodnot pH



Neutrální pH

- disociační konstanta vody (K_w) závisí na teplotě \Rightarrow **neutrální pH závisí na teplotě**
- v horké vodě bude koncentrace $[H_3O^+]$ a $[OH^-]$ vyšší
- hodnota K_w tedy roste s teplotou
- za standardních podmínek 25 °C je $K_w = 10^{-14}$, neutrální pH je tedy 7
- při 100 °C bude je hodnota K_w cca 10^{-12} , pH 7 bude tedy alkalické
- neutrální pH čisté vody při 25°C bude 6.993, zatímco při 10 °C pH = 7.264



disociace vody je
endotermní do 250°C

Obvyklé hodnoty pH podzemních vod

Orientační hodnoty pH přírodních vod	
Povrchové vody	pH
V blízkosti pramene	5–6
Střední část toku	6–7
Spodní část toku	7–9
<i>Rašeliniště</i>	<i>cca 2</i>
Podzemní vody	pH
infiltrační oblast	4–6
oblast transmise	6–7
drenážní oblast	7–9

Redox potenciál

- vyjadřuje tendenci reakčního páru molekul se oxidovat nebo redukovat, tedy uvolňovat nebo přijímat elektron
- oxidační nebo redukční prostředí je tam, kde je elektron odebírán × poskytován
- redox potenciál je úměrný **aktivitě elektronů** v roztoku
- měříme rozdíl potenciálů → **napětí** mezi měrnou platinovou (inertní kov) a srovnávací AgCl nebo kalomelovou elektrodou (Hg_2Cl_2)
- $E_h = [\text{V}], [\text{mV}]$
- lze vyjádřit přímo jako aktivitu elektronů

$$pe = -\log a_e$$

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

- s rostoucím E_h ubývá elektronů v roztoku

Měření Eh

- mezinárodně je jako **standart** uznávána **vodíková elektroda ($Eh=0$)**

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

Eh – redox potenciál elektrody

E^0 – redox potenciál standardní elektrody

R – molární plynová konstanta (8,314 J/K.mol)

T – teplota v kelvinech (teplota ve °C + 273,15)

n – počet vyměněných elektronů

F – Faradayova konstanta (96485 C/mol)

a – aktivita oxidované nebo redukované formy

- je to elektroda vytvořená z platiny, sycená plyným vodíkem pod tlakem 1 bar, dochází na ní k redukci vodíkových protonů – ustavuje se rovnováha mezi plyným vodíkem a vodíkovými ionty v roztoku
- nepoužívá se - je křehká a nepraktická

Měření Eh

Běžně používané srovnávací elektrody mají oproti srovnávací vodíkové elektrodě vyšší potenciál (pro srovnávací teplotu 25 °C)

Referenční elektroda	Potenciál elektrody oproti SHE (mV)
SHE	0
Kalomelová elektroda, nasycená KCl	+241
Ag/AgCl, 1 mol KCl	+236
Ag/AgCl, 3 mol KCl	+210
Ag/AgCl, 3,5 mol KCl	+205
Ag/AgCl, 4 mol KCl	+200
Ag/AgCl, nasycená KCl	+197

Příklad:

Nejčastěji používaná srovnávací elektroda je Ag/AgCl (plněná 3 mol/kg KCl) elektroda má potenciál 210 mV proti standardní vodíkové elektrodě (0).

Příklad: V terénu jsme naměřili Eh -300 mV. Jaké bude Eh vzhledem k standardní vodíkové elektrodě?

$$Eh = 210 + (-300) = -90 \text{ mV}$$

Měření Eh

Ověření správnosti měření Eh → **ZoBellův roztok**

skládá se z 0,1 molární KCl obsahující:

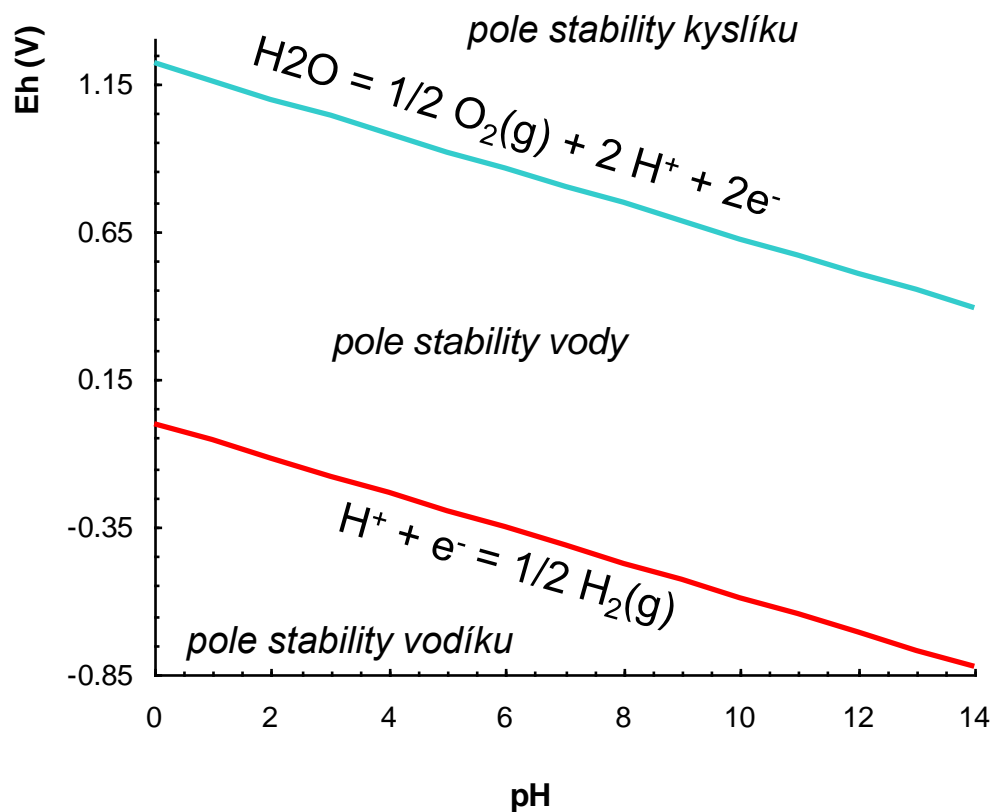
- ekvimolární množství $K_4Fe(CN)_6$ and $K_3Fe(CN)_6$
- roztok je stabilní nejméně 90 dní pokud je uchováván při teplotě 4°C
- **228 mV** při referenční teplotě 25 °C plus potenciál proti srovnávací elektrodě SHE (viz předchozí tabulka)

Příklad: V případě měření elektrodou Ag/AgCl (3 M KCl) → měla by v případě správné funkčnosti naměřit hodnotu 228 mV (převod na SHE +210 → 438 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

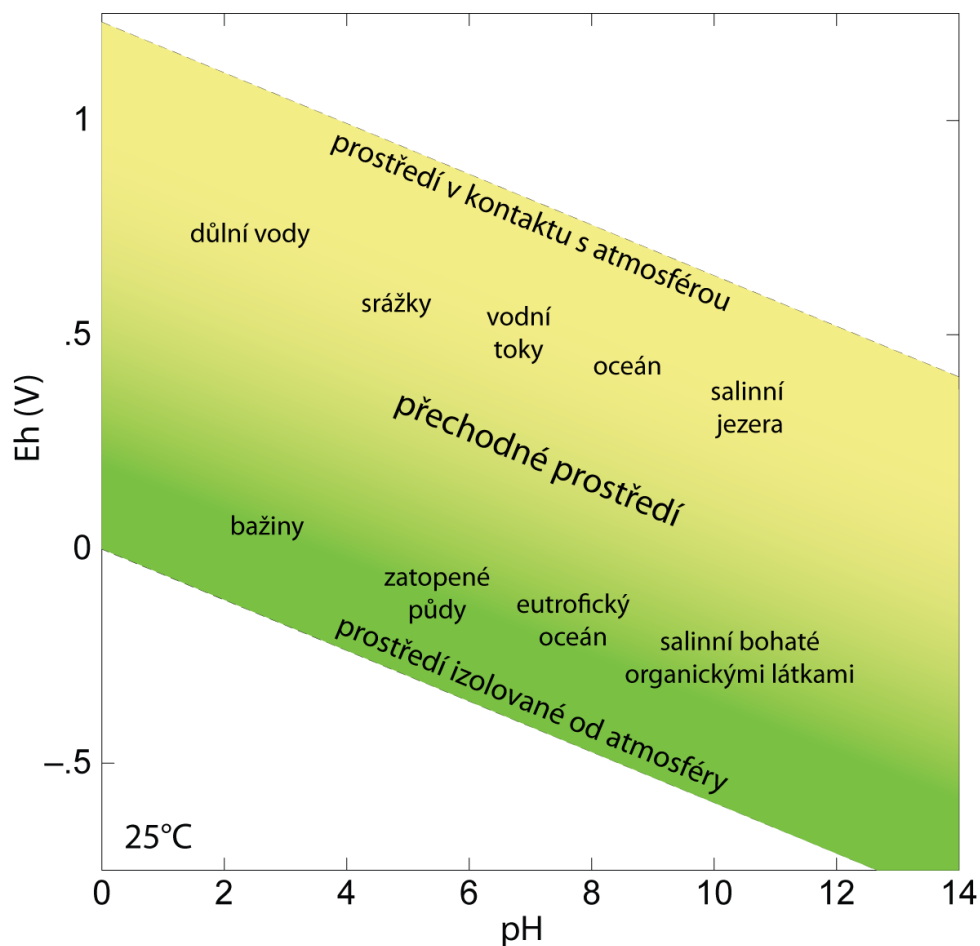
- oxidace H_2O na $\text{O}_2(\text{g})$

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



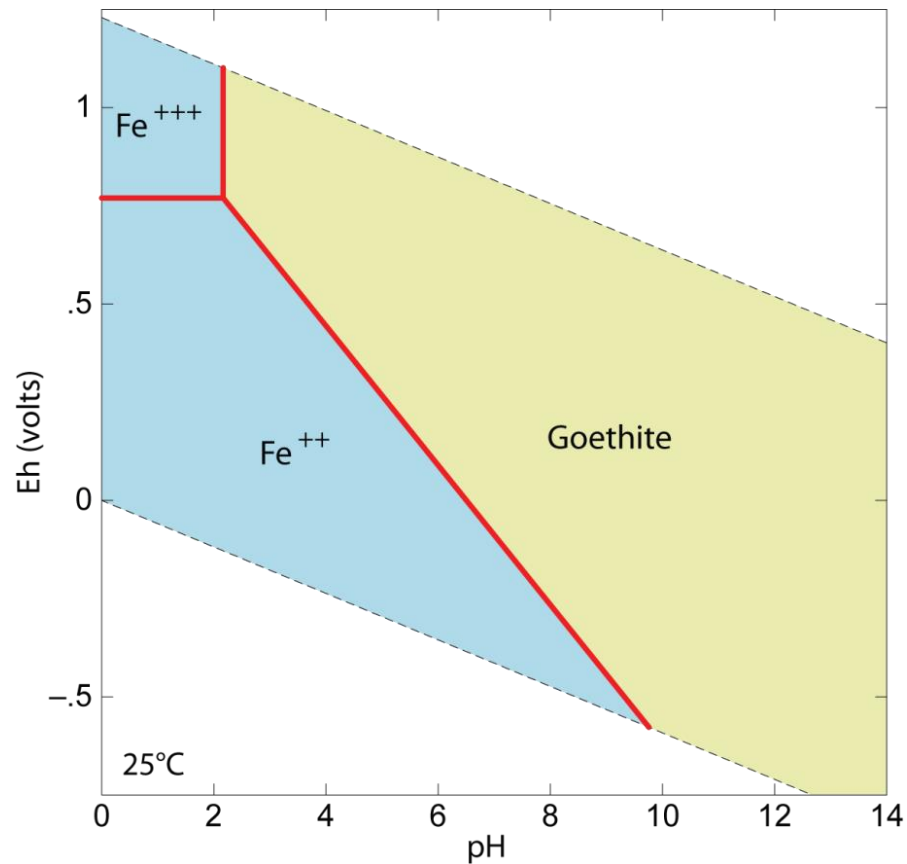
**Samotná hodnota pH
nebo Eh nám neříká nic
o oxidačně-redukčních
podmínkách prostředí!**

Redox stav systému

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

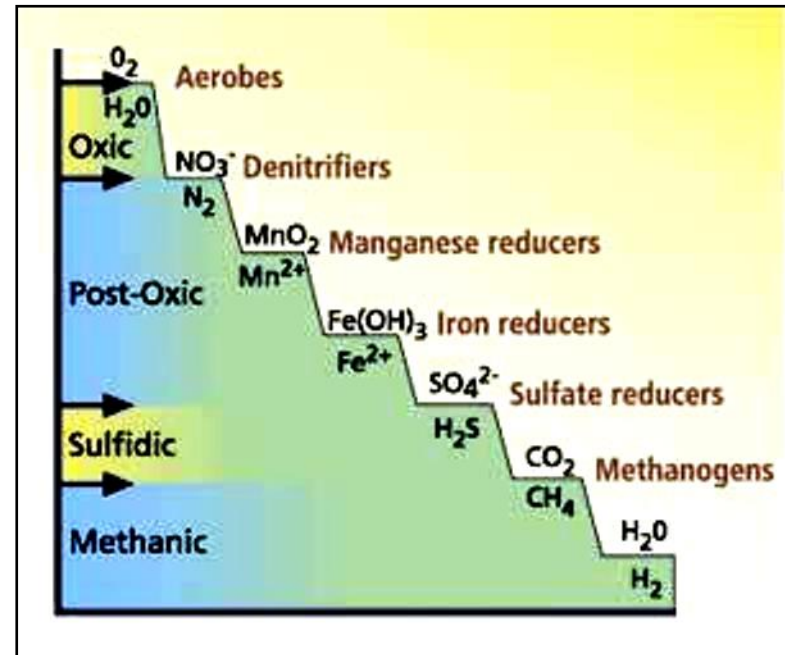
→ chemická analýza vody + měření pH a Eh

Vodný systém Fe – H₂O;



Redox žebřík

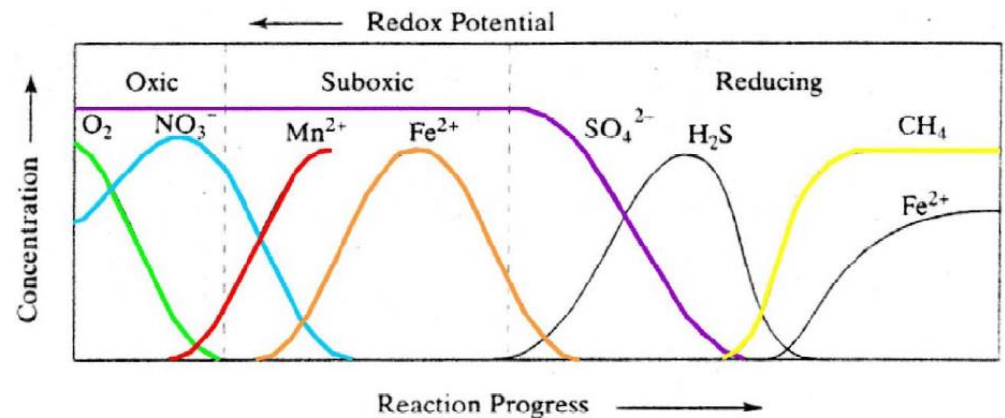
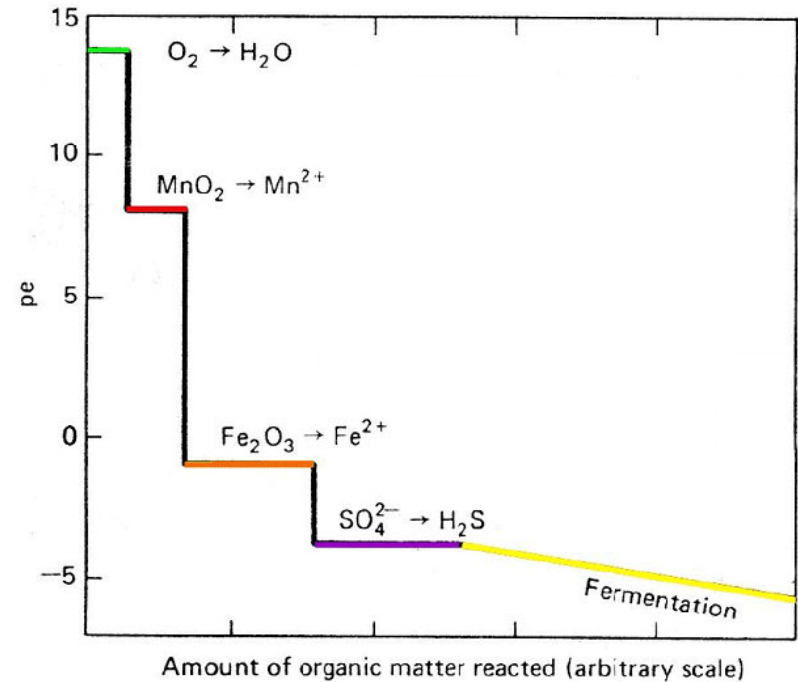
- udává **posloupnost** v jaké se budou jednotlivé rozpuštěné specie redukovat
- **mikrobiálně** řízené procesy
- nejprve probíhají reakce, které poskytují více energie, pak reakce, při nichž se uvolňuje méně energie
- důležitý pro odhad dosahu kontaminačního mraku
- **zonálnost** kontaminace



California Agriculture 57(2):55-59. DOI:
10.3733/ca.v057n02p55. April-June 2003.

Redox žebřík

- stupňovitý profil pe (aktivity elektronů) 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

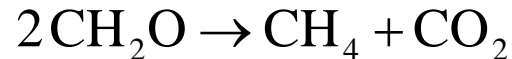
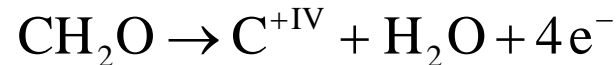


V důsledku různé rozpustnosti látek v redox žebříku dochází k chemickým změnám na rozhraních pe .

Změny redox podmínek způsobené lidmi

Redukční

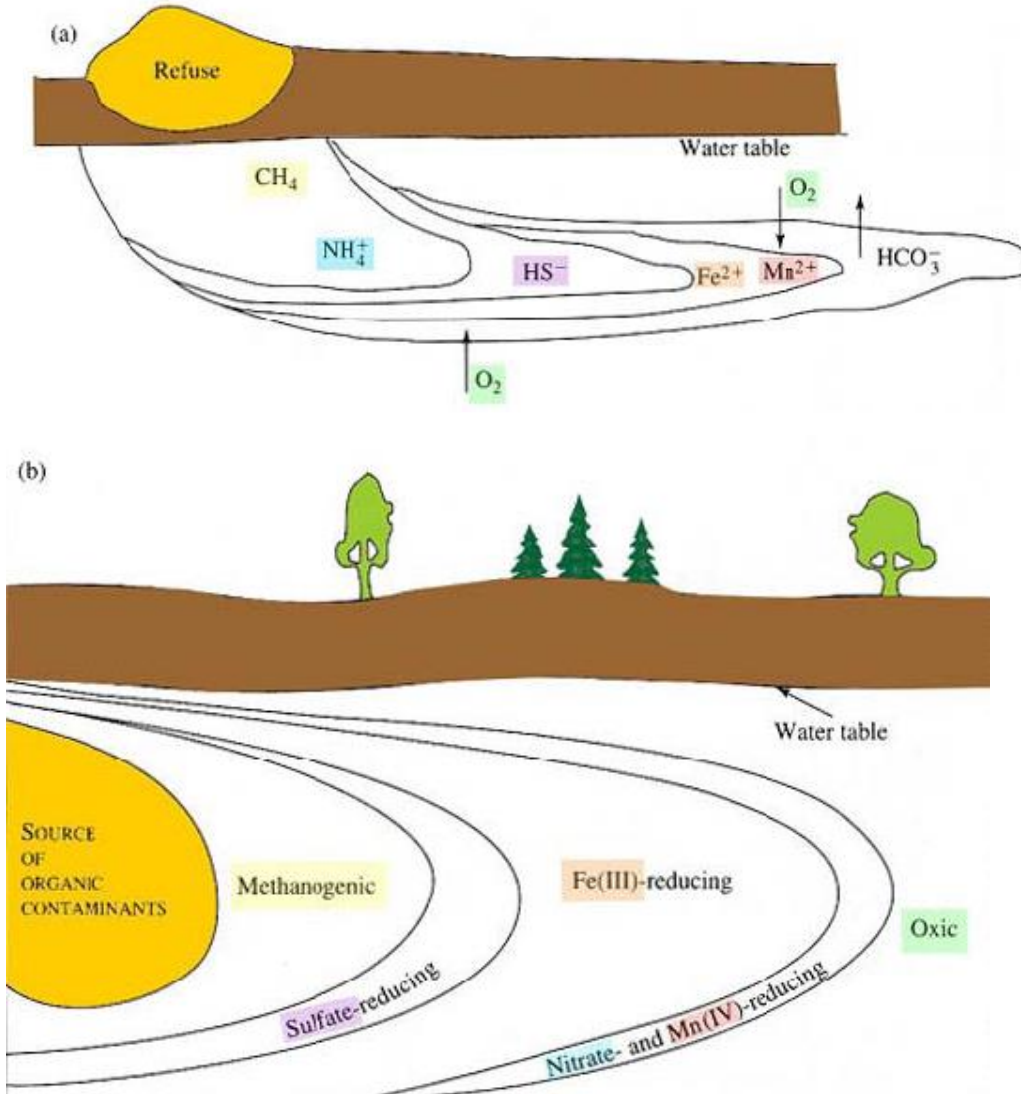
- komunální odpady
- organické odpady – papírny, cukrovary, výroby škrobu, pivovary
- ropné látky
- chlorované uhlovodíky



Oxidační

- pokles hladiny podzemní vody (důlní díla) – přístup atmosféry

Antropogenní změny redox podmínek

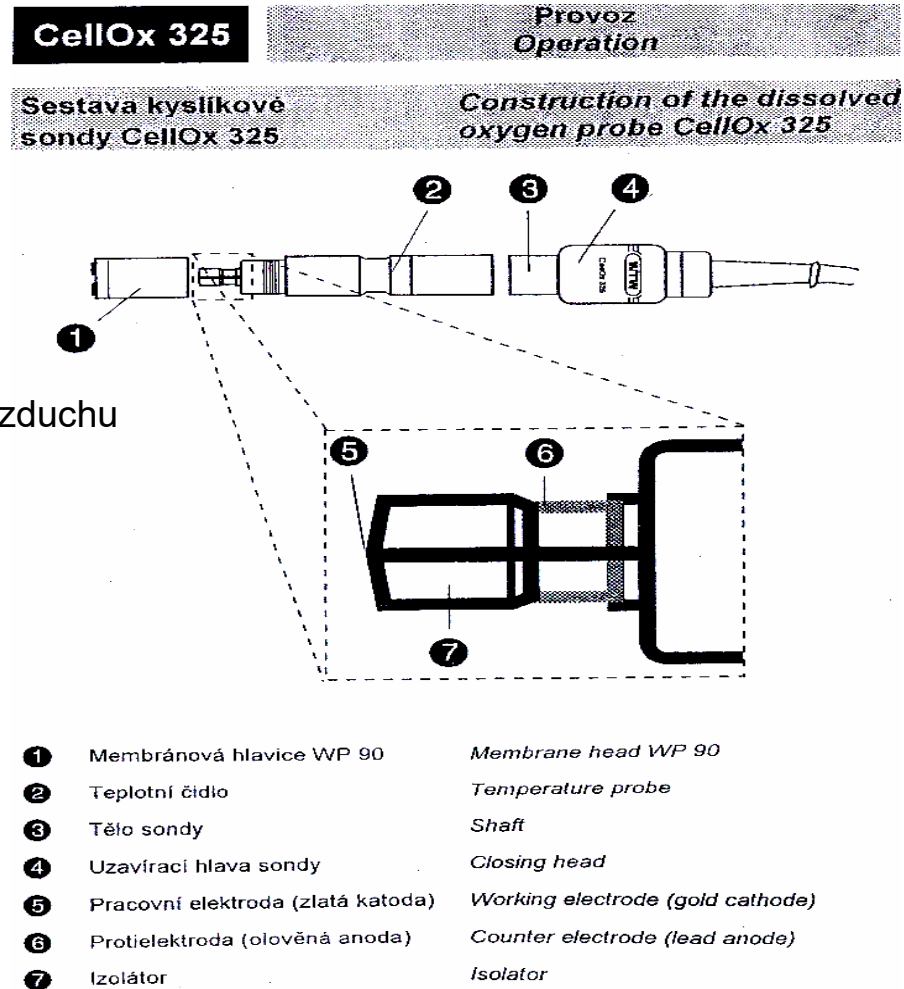
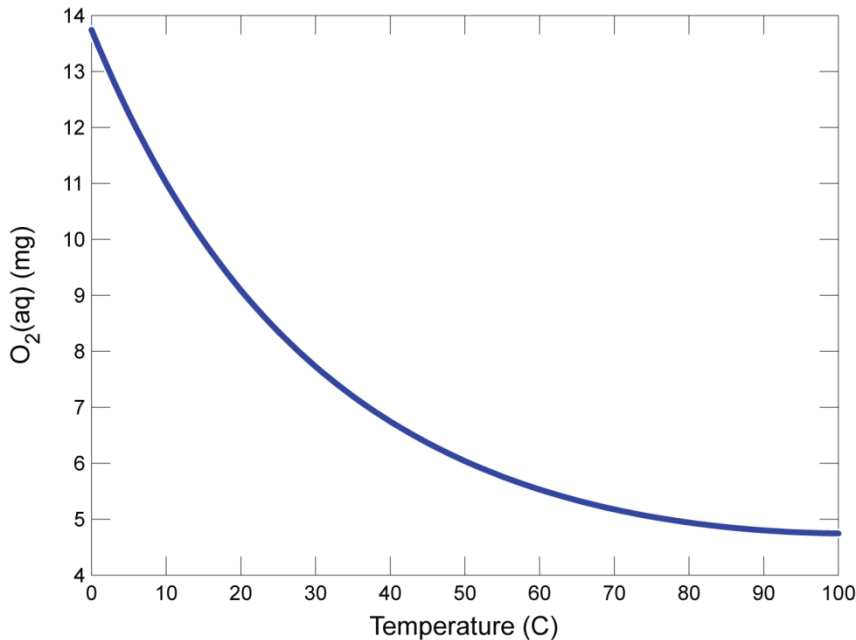


➤ Díky přítomnosti organiky, kterou mikroorganismy oxidují a tím získávají energii dochází ke změnám redox potenciálu a k vzniku zonality chemismu kontaminačního mraku.

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

Měření koncentrace $O_2(aq)$

- lze měřit titrací, kolorimetricky a **elektrochemicky**
- dvojelektroda: zlatá měrná a olověná srovnávací
- iontově selektivní membrána
- koncentrace $O_2(aq)$ je závislá na teplotě
- výhodné pro posuzování stability ekosystému
- eutrofizace – snížení obsahu $O_2(aq)$ ve vodách
- kalibrace – v prostředí se 100% relativní vlhkostí vzduchu



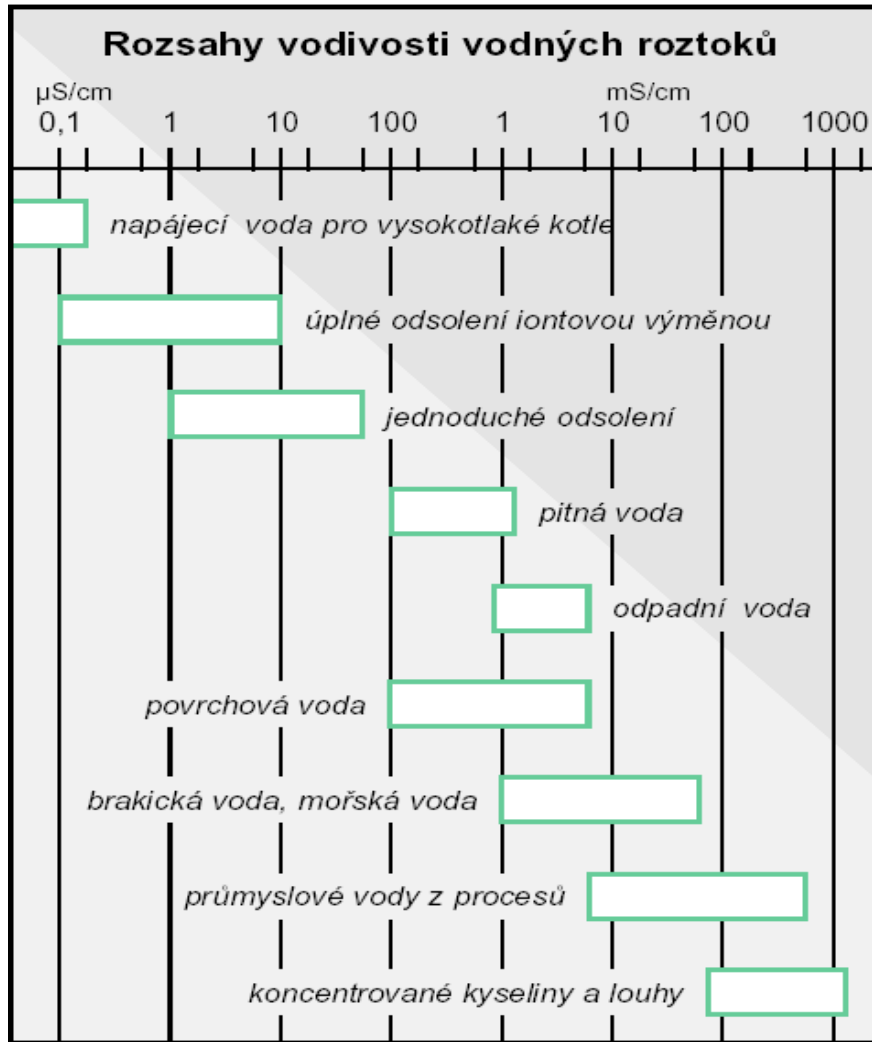
Konduktivita

- popisuje schopnost látky vést elektrický proud
- je definována jako převrácená hodnota měrného elektrického odporu
- nejčastěji používané jednotky: $\mu\text{S/cm}$, mS/cm
- 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>

Podzemní voda (orientační hodnoty)	μS/cm
v místě infiltrace, čerstvá	50–200
v místě drenáže	200–600
znečištěná	500–tisíce

Měření konduktivity

- měříme množství proudu prošlé mezi dvěma elektrodami vzdálenými 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

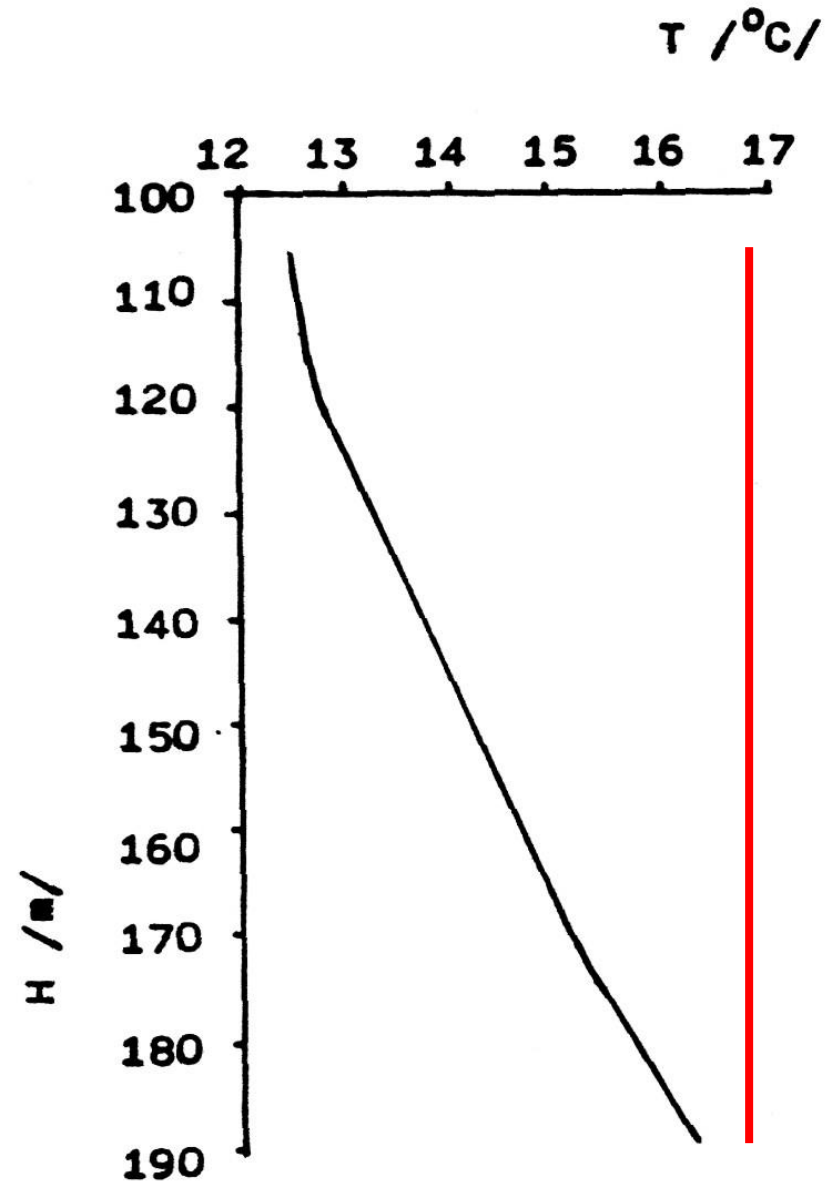
- vrty se samovolným přelivem – do 1 l/s pod úrovní terénu, nad 1 l/s přímo z přelivu
- srovnat s perforací – reprezentativní jsou jen perforované úseky
- srovnat s petrografickou charakteristikou hornin
- vhodné doplnit s měřením průtoku ve vrtech (přetoky mezi horizonty)
- konstrukce tzv. **termokarotážních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

Vrty se stálým přelivem

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

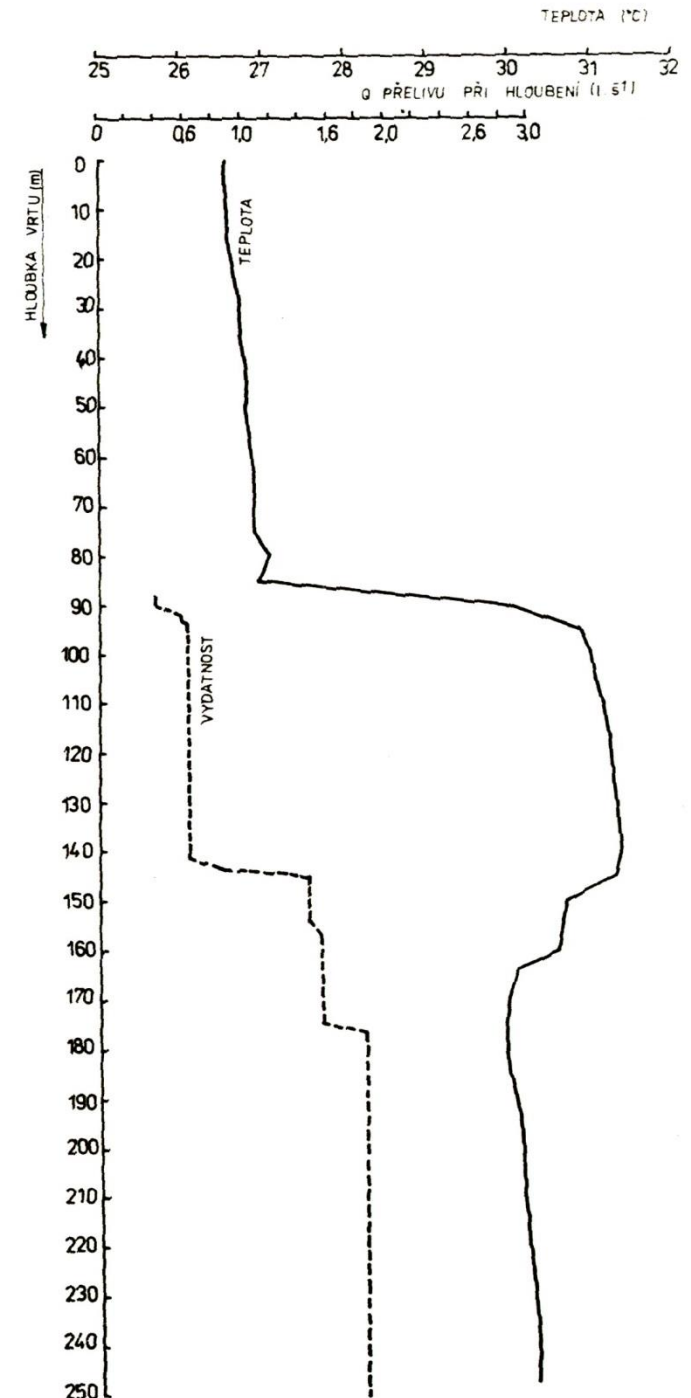
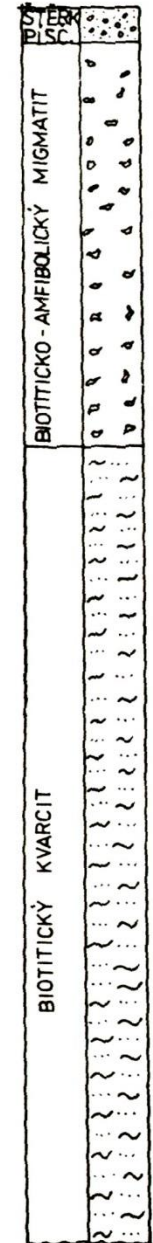
Vrty se stagnující vodou

- 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



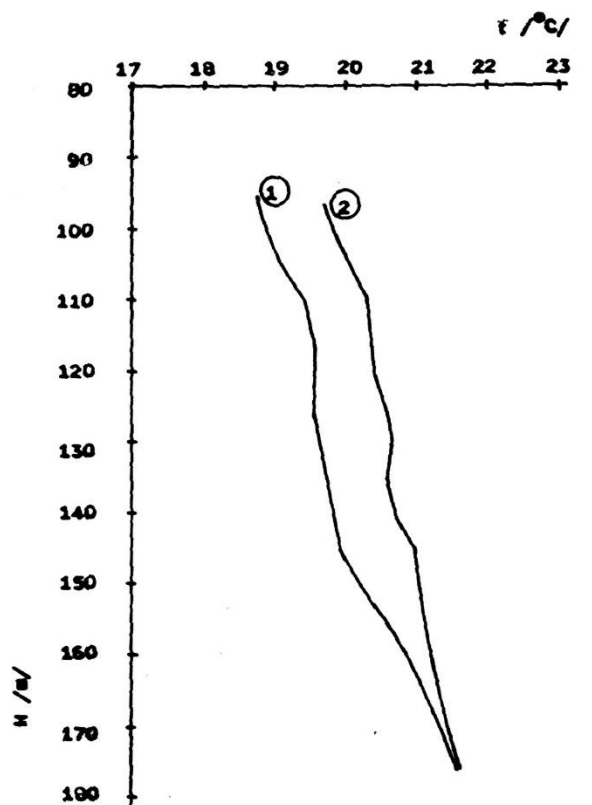
Změny teploty ovlivněné jinými faktory

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



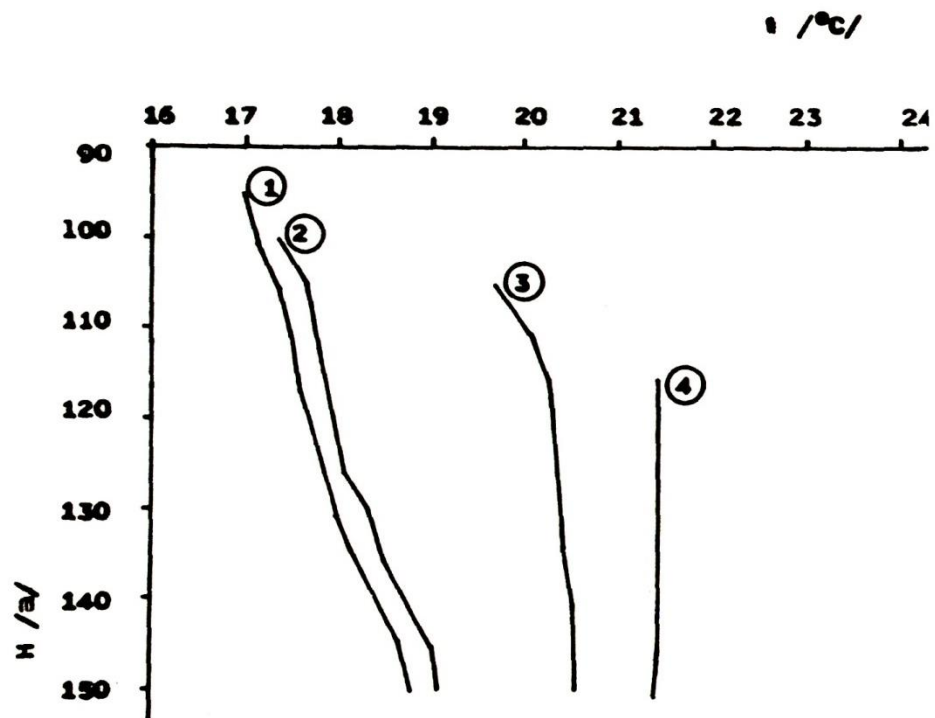
Vliv čerpacích zkoušek

- stagnující vody – pouze posun křivek



① před čerpací zkouškou (11.8. 1981)

② po stoupení zkoušce (13.8. 1981)



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

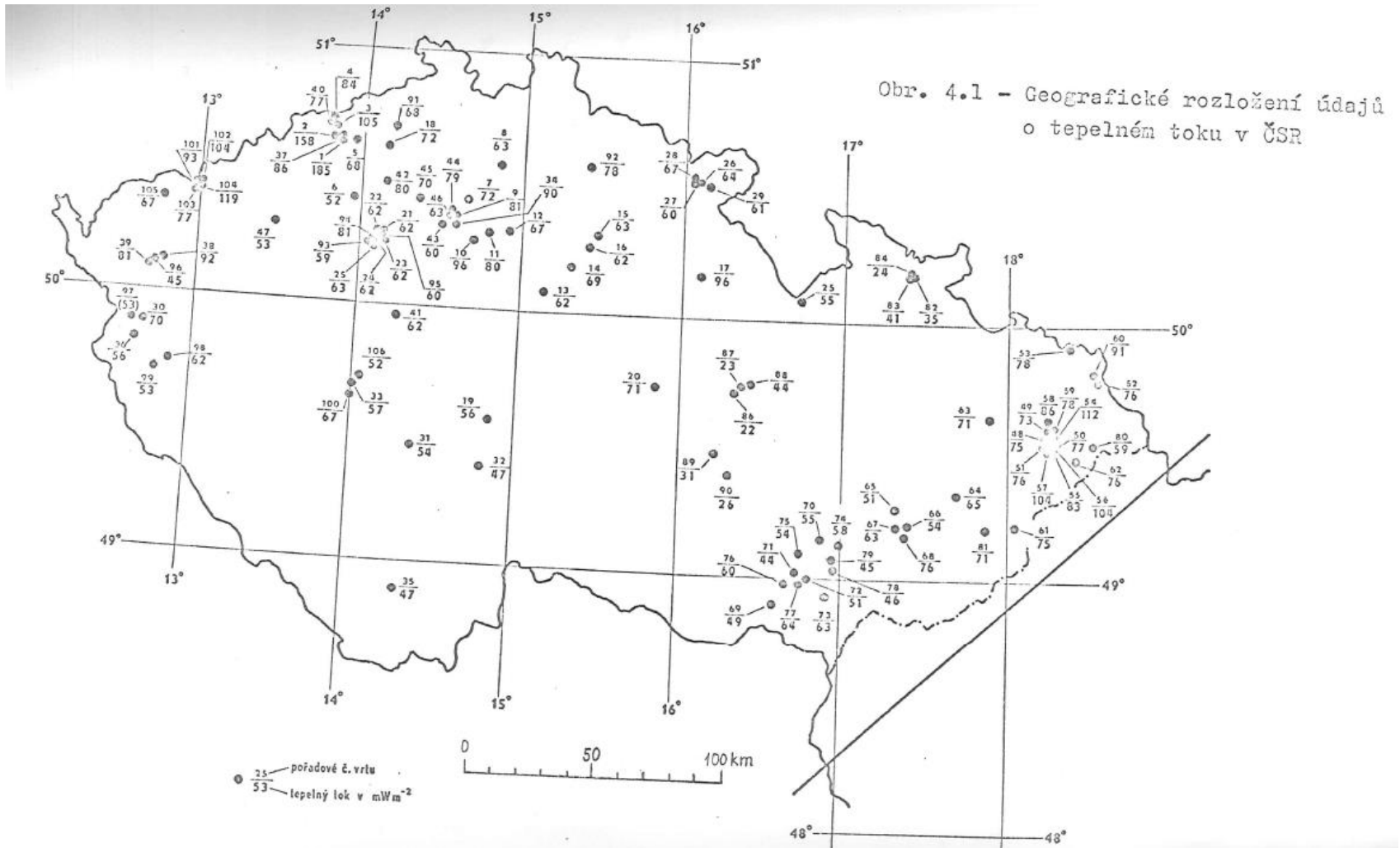
Tabuľka 2.8. Priemerné hodnoty a smerodajné odchýlky hustoty tepelného toku (mW/m^2) vo vybraných oblastiach sveta (podľa Haenela, R. in Čermák, V. – Rybach, L. eds., 1979)

Oblasť	Počet hodnôt	Priemer	Smerodajná odchýlka
SV časť Atlantického oceána	124	82,8	73,7
stredatlantický 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	3718	79,8	105,9
Zem	5417	74,3	90,9

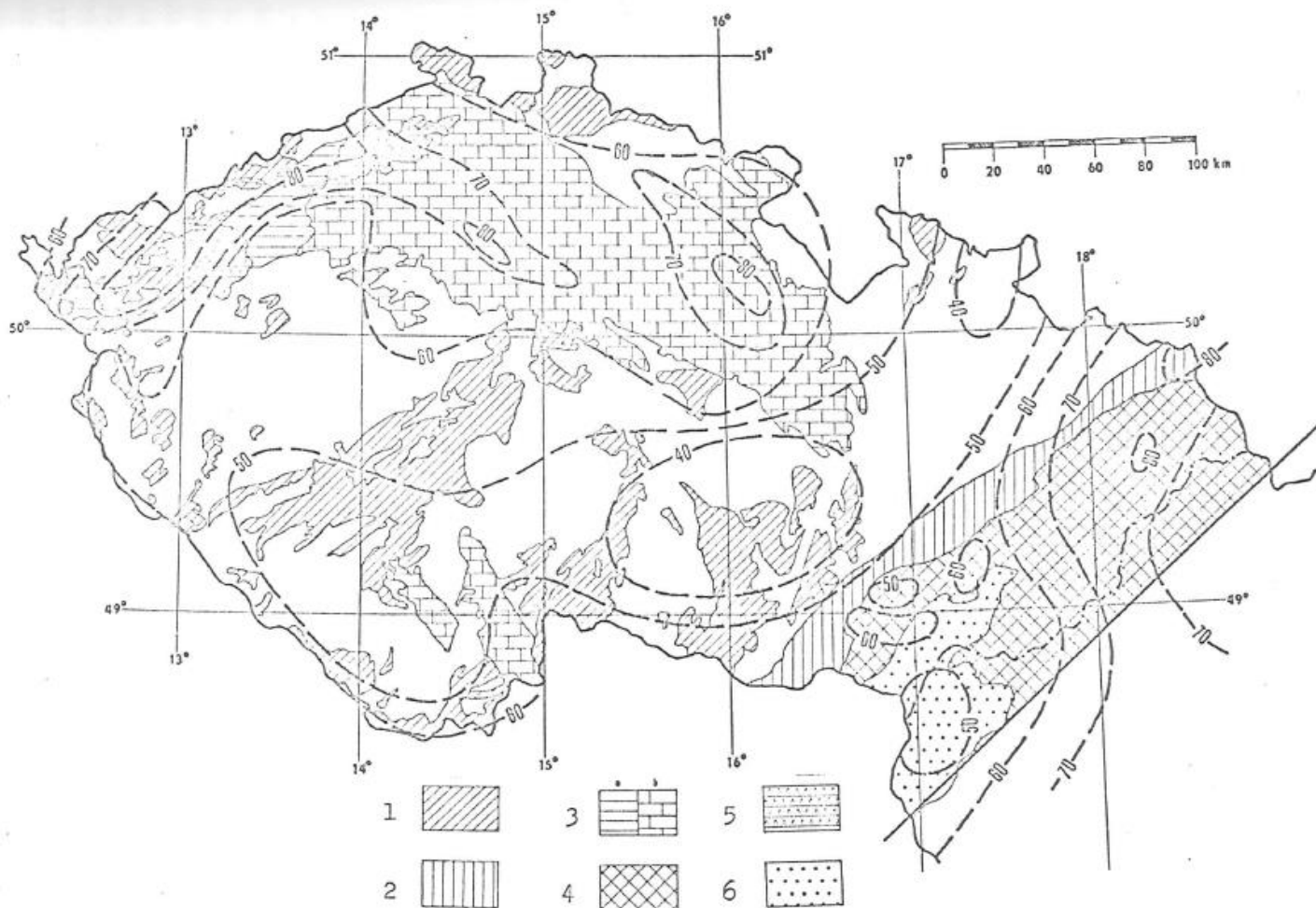
Tabuľka 2.7. Tepelná vodivosť niektorých typov hornín (Jančí, J. - Král, M. 1989)

Petrografický typ	Počet vzoriek	Tepelná vodivosť λ (W/m.K)		
		λ_{min}	λ_{max}	λ_{str}
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 ČSR; hodnoty izočar v mWm^{-2} ; 1 - výchozy plutonitů, 2 - karpatská 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.

