

ZVĚTRÁVÁNÍ

Vznik sedimentů – začátek mechanickou a chemickou dezintegrací původních hornin. Během zvětrávání vzniká charakteristické složení interagující vody

Mechanická dezintegrace – závislá na odolnosti původních minerálních paragenezí či jednotlivých minerálů

Chemické větrání – chemické změny původních minerálních fází (které nejsou stabilní v nových pTx podmínkách)

- vznik nových fází rovnovážných s okolním prostředím
- produkce roztoků se změněným chem. složením
- nerozpustný zbytek původního materiálu

Pět základních typů chemických procesů

rozpouštění vs. srážení

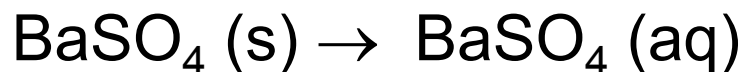
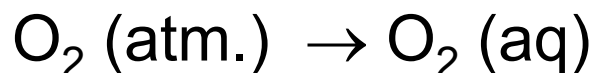
hydrolýza a hydratace

oxidace a redukce

adsorbce, desorbce

reakce s organickými látkami

rozpouštění např.



jestliže je proces rovnovážný, charakterizuje jej rovnovážná konstanta



$$K = (a_{\text{Al}^{3+}} \times a_{(\text{OH})^-}^3) / a_{\text{Al(OH)}_3}$$

a_i ... aktivita složky i

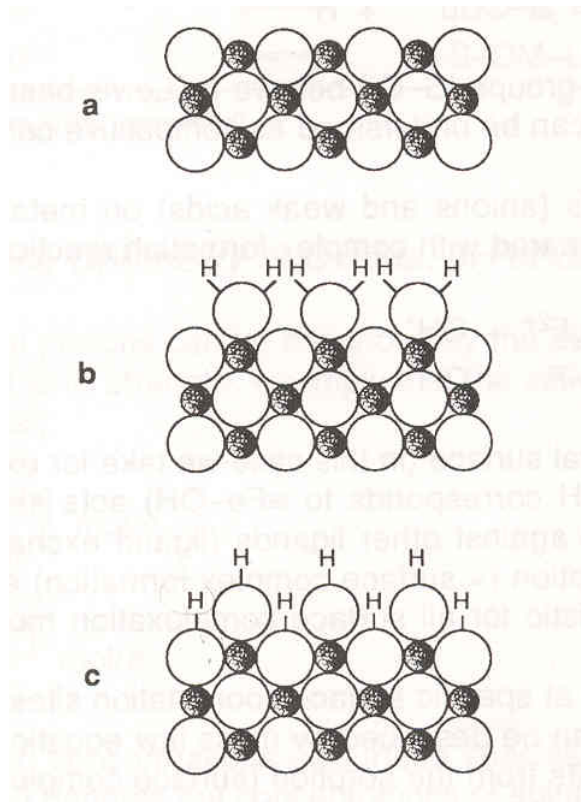
$a_i = m_i \times \gamma_i$ v silně zředěných roztocích

$$\gamma = (0,1)$$

$$a_{\text{plynu}} = p_{\text{plynu}}$$

$$a_{\text{pevné fáze}} = 1$$

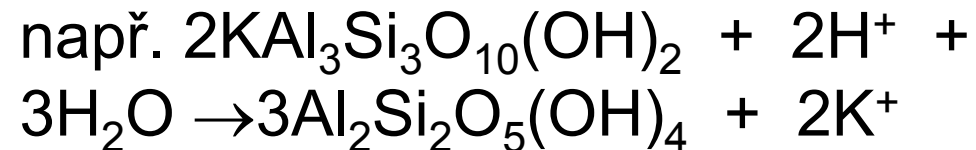
hydratace a hydrolýza (významnější než prosté rozpouštění)
povrch na kontaktu s vodou je hydratován



- A) povrch Me oxidu
- B) sorbované vodní molekuly
- C) energeticky favorizovaný stav

hydratace obvykle přerůstá v hydro-
lýzu

hydrolytické reakce H^+ nahrazuje
kationt ve struktuře pevných látek



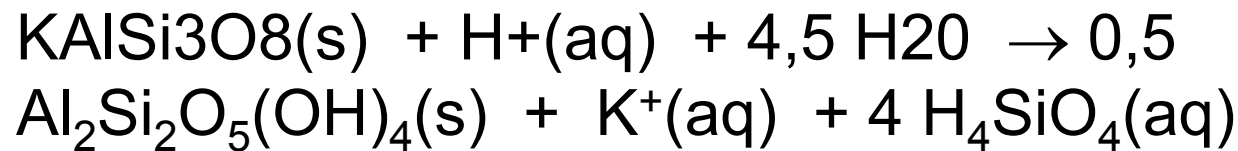
muskovit \rightarrow kaolinit

kongruentní rozpouštění



nevzniká nová pevná fáze, stechiometrie

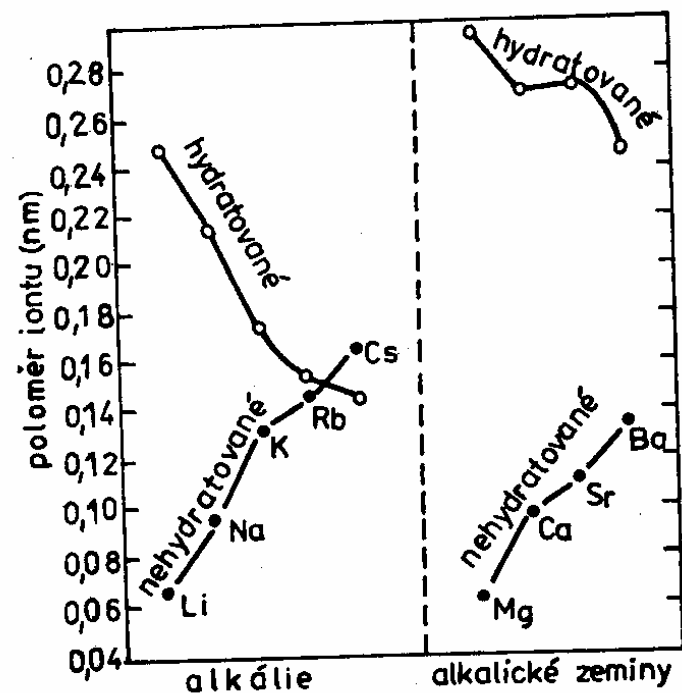
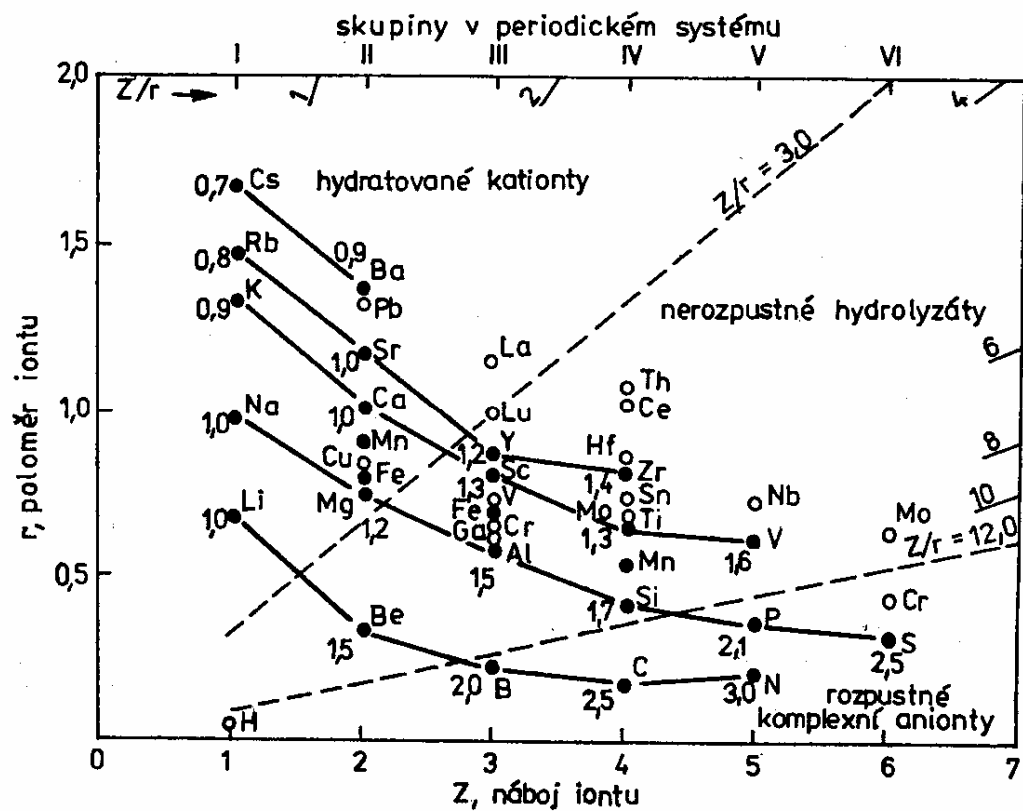
nekongruentní rozpouštění



vzniká nová pevná fáze, stechiometrie Si/Al roztoku,
neodpovídá původní pevné fázi

Co se děje s volnými ionty v roztoku o náboji Z a poloměru r ? Ve vznikajícím roztoku se podle Z/r hydratují.

Relativní stupeň hydratace iontu určuje iontový potenciál Z/r



Hydrolyzu ovlivňuje množství H^+ iontů v roztoku tj. pH

$$pH = -\log a_{H^+}$$

podobně

$$p(OH) = -\log a_{OH^-}$$

$$a_{H^+} \times a_{(OH^-)} = 10^{-14}$$

$$pH + pOH = 14$$

silné kyseliny (zásady)

HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, HF

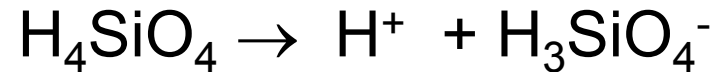
NaOH, KOH,

disociují 100 %



slabé kyseliny (zásady)

disociace není úplná



$$K = 10^{-9,5}$$

slabá kyselina

jaké formy budou převládat v kyselém prostředí, jaké v alkalickém ?

slabé kyseliny (zásady) se silnými zásadami (kyselinami) tvoří

pH regulátory – pufry

nejdůležitější přírodní pufry



kyseliny boritá, hydroxid hliníku, organické kyseliny, kyselina boritá v mořské vodě

Oxidace vs. redukce

v přírodě velmi důležité, tepelně zabarvené, určují formy látek, jejich mobilitu, rozpustnost, toxicitu

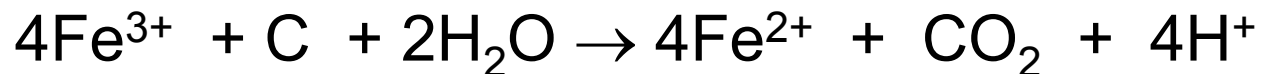
$4\text{Fe}^{3+} + 4\text{e}^- = 4\text{Fe}^{2+}$ redoxní půlreakce redukce železitých iontů



redoxní půlreakce oxidace uhlíku

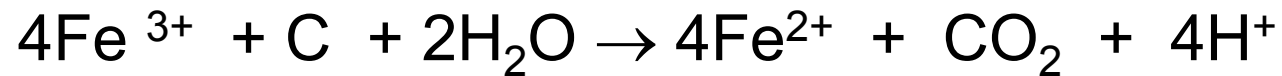
v přírodě půlreakce neexistují (hromadil by se náboj) redukcí vždy musí doprovázet oxidací a naopak) tak aby se produkované elektrony současně použily

obě půlreakce můžeme teoreticky sloučit do



kompletní redoxní reakce

Eh oxidačně redukční potenciál



$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{Fe}^{2+}}^4 \times p_{\text{CO}_2} \times a_{\text{H}^+}^4}{a_{\text{Fe}^{3+}}^4 \times a_{\text{C}} \times a_{\text{H}_2\text{O}}^2} \right)$$

$$R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

$$F = 96,487 \text{ J V}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

T je termodynamická teplota v K

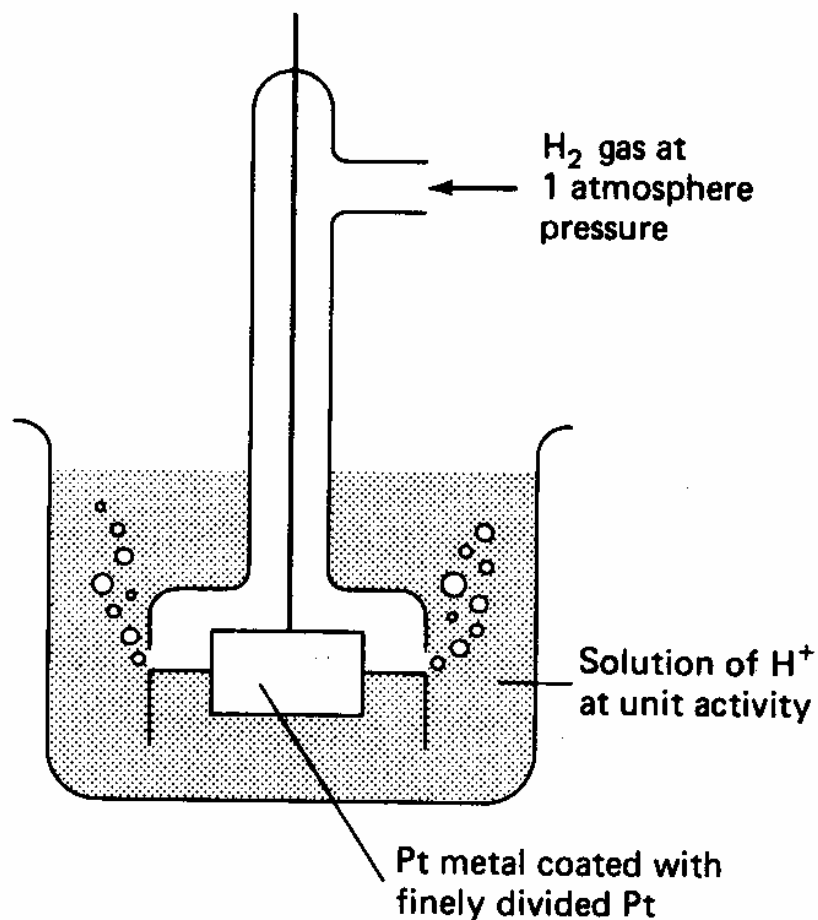
n je počet vyměňovaných elektronů

n je kladné, nachází li se v stechiometrické rovnici na straně produktů, n je záporné, nachází li se na straně reaktantů

$$Eh = Eh^{\circ} + \frac{0,059}{n} \log Q \quad \text{Nernstova a Petersova rovnice}$$

Vodíková elektroda

$$E_h = 0 \text{ V}$$



V praxi obtížně realizovatelná, používá se kalomelová elektroda

$$E_{h_{\text{vod}}} = E_{h_{\text{kal}}} + 0,244 \text{ V}$$

Eh a pH diagramy

nejdůležitější redoxní páry v přírodě

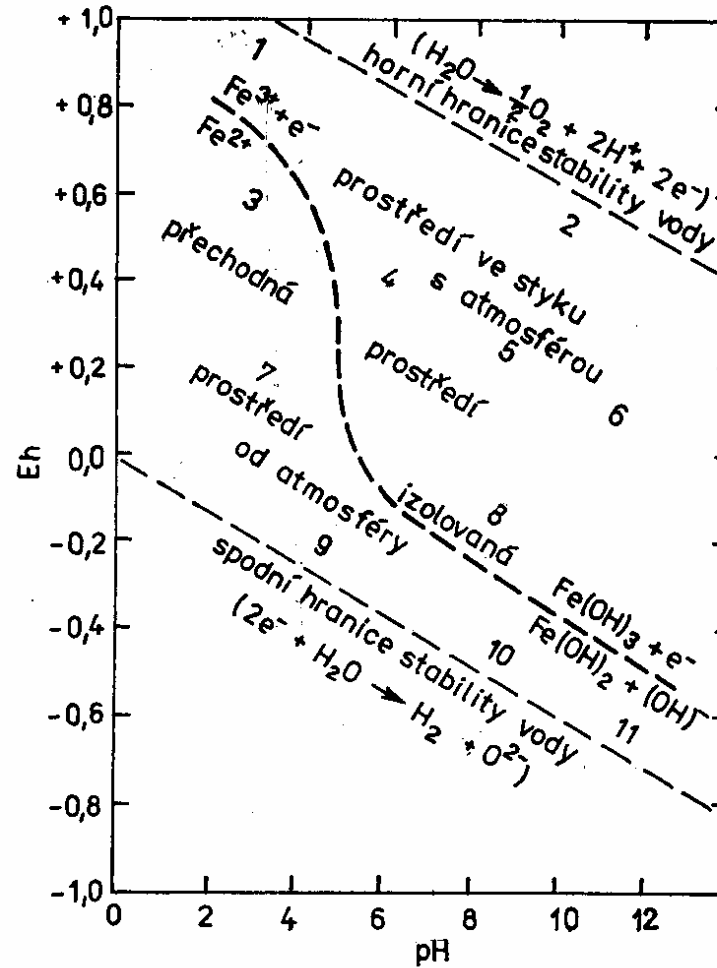
Fe³⁺ , Fe²⁺

S²⁻, S⁶⁺

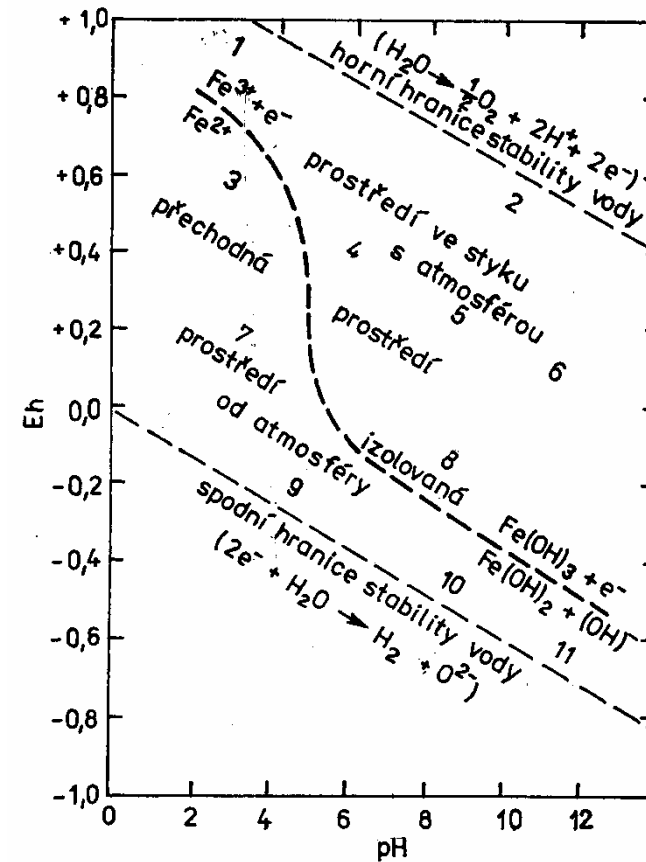
Corg, CO₂

Mn³⁺, Mn⁴⁺

As(III), As(V)



1. oxidační ložiska vanadu
2. oxidační ložiska olova
3. důlní vody
4. déšť, řeky
5. oceánská voda
6. větrané solanky
7. rašelinné vody
8. podzemní vody
9. podmáčené půdy
10. mořské prostředí
11. salinní vody bohaté organickou hmotou



Jaký je oxidačně redukční potenciál vody (Eh),
která je v rovnováze s pyritem, jestliže

$$\text{Fe}^{2+} = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/l}$$

$$\text{SO}_4^{2-} = 2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pH} = 4.2$$

a standardní oxidačně-redukční potenciál rozpouštění
pyritu (FeS_2 - roztok) je 0.35 V

Adsorpce- složitý proces, kterým se váže hmota na povrchu na povrch pevné fáze

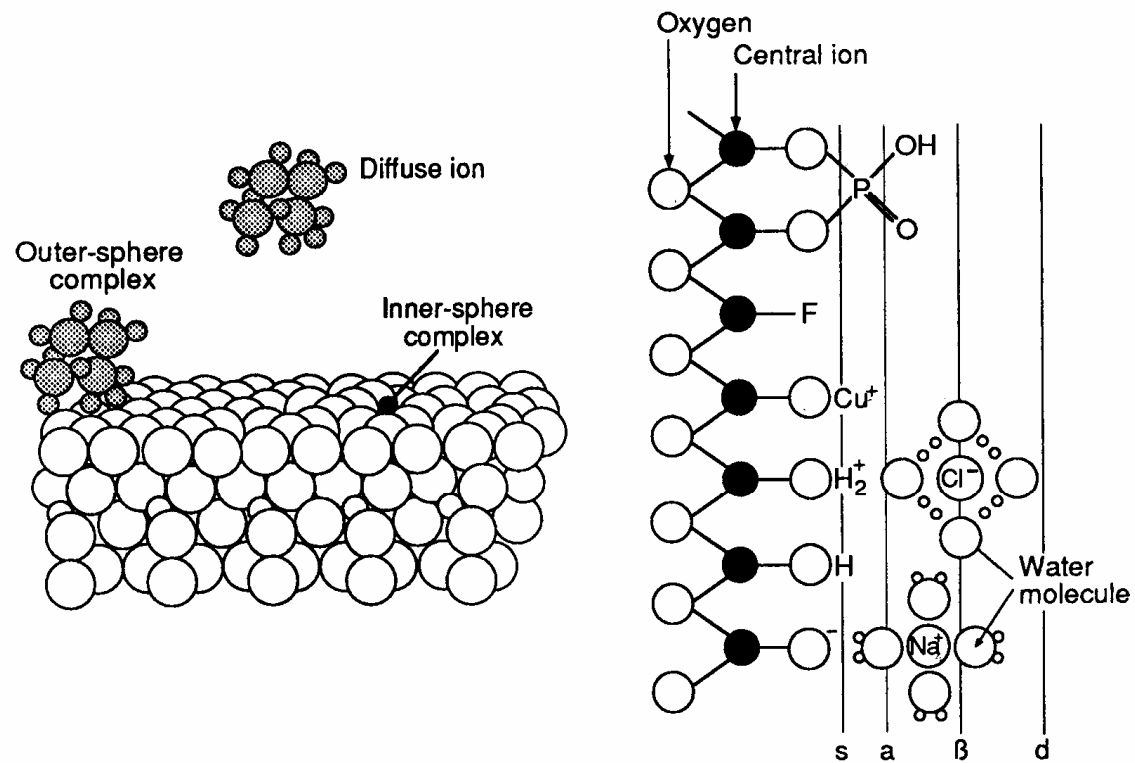
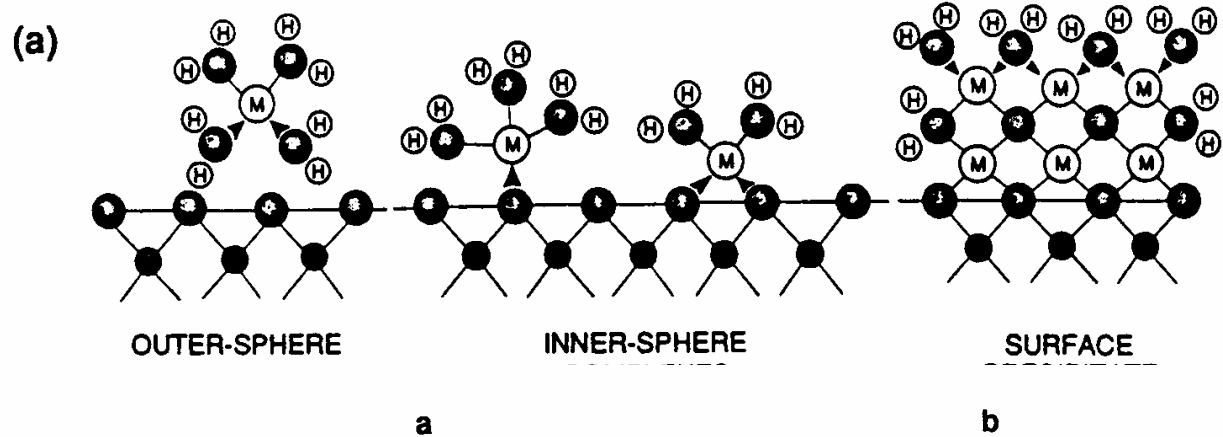
adsorpce ovlivňuje:

- složení sorbentu i roztoku
- elektrostatické vlastnosti povrchu fází
- reaktivitu povrchů

rozsah adsorpce popisuje adsorpční isoterma – vztah mezi koncentrací látky v roztoku a mezi adsorbovaným množstvím konstanty této křivky záleží na teplotě, typu sorbentu, jeho povrchu, pH,

nejdůležitější přírodní sorbenty

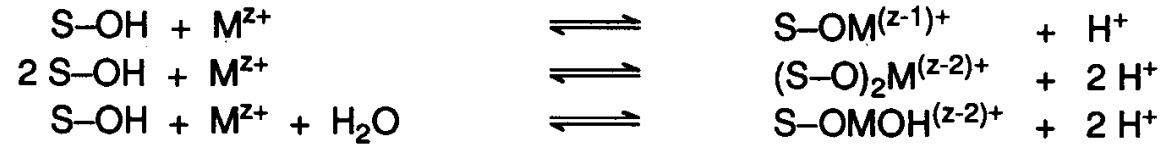
amorfní alumosilikáty, jílové minerály, hydratované oxidy Fe, Mn, Al, organická hmota



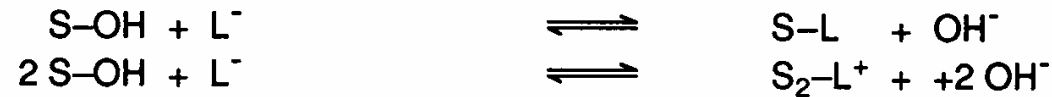
Acid base equilibria



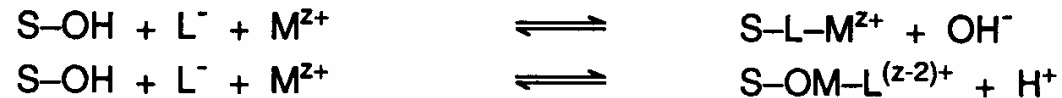
Metal binding



Ligand exchange ($L^- = \text{ligand}$)



Ternary surface complex formation



From Schindler and Stumm, 1987 (modified)

Parametry látek ovlivňující sorpční schopnosti
spec. povrch – m²/g
náboj resp. ZPC některé látky mají permanentní neg.
náboj (např. montmorillonit)

ZPC je pH při kterém je počet protonizovaných a hydroxylovaných skupin na povrchu pevné fáze ekvivalentní resp.

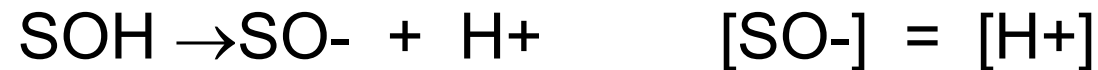


Table 2.2 Point of Zero Charge caused by Binding or Dissociation of Protons ^{a)}

Material	pH _{pznpc}	Material	pH _{pznpc}
α-Al ₂ O ₃	9.1	δ-MnO ₂	2.8
α-Al(OH) ₃	5.0	β-MnO ₂	7.2
γ-AlOOH	8.2	SiO ₂	2.0
CuO	9.5	ZrSiO ₄	5
Fe ₃ O ₄	6.5	Feldspars	2 – 2.4
α-FeOOH	7.8	Kaolinite	4.6
α-Fe ₂ O ₃	8.5	Montmorillonite	2.5
"Fe(OH) ₃ " (amorph)	8.5	Albite	2.0
MgO	12.4	Chrysotile	>10

a) The values are from different investigators who have used different methods and are not necessarily comparable. They are given here for illustration.

Specifický povrch příklady:

kaolinit 35 m²/g

montmorillonit 120m²/g

Q písek, frakce 5-2 mm 1 m²/g

CEC je veličina udávající množství kationtů, které lze uvolnit
neutrální soli z daného sorbentu

$$\text{CEC} = \Sigma \text{K} + \text{Na} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Al} + \text{H}^+ \quad (\text{mmol})/\text{kg}$$

$$\text{EA} = \Sigma \text{H} + \text{Al} \quad (\text{mmol}/\text{kg})$$

$$\text{BS} = (\text{CEC} - \text{EA})/\text{CEC} * 100 \quad (\%)$$

	pH KCl	CEC meq/kg	EA meq/kg	E Al meq/kg
humus	2,79	166	160	99
0-10 cm	3,32	75	72	36
10-20 cm	3,48	56	53	34
20-40 cm	3,92	31	30	17
40-80cm	4,12	28	26	12

Půda Jizerské hory 2003.

Lesní půda má CEC 5 meq/100 g, BS = 20 %, hustotu 1.8 g/cm³, tvoří vrstvu 1 m.

Na půdu spadne ročně 1 m srážek o pH=4. Vypočtete za kolik let vytěsní protony ze srážek bazické kationty obsažené v půdě za předpokladu, že obsah bazických kationtů v půdě není ovlivňován zvětráváním.

Organické látky v exogenním prostředí

-sloučeniny uhlíku se hromadí v těkavých obalech (voda atmosféra)

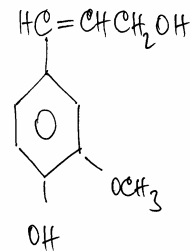
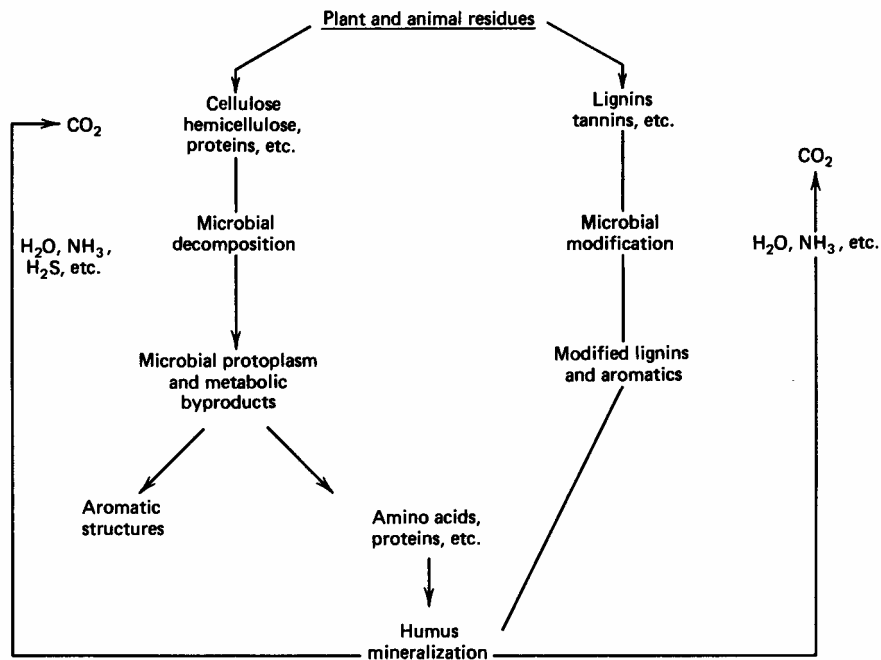
-organické sloučeniny jsou různě stabilní v exogenním prostředí (některé jsou stabilní málo, některé více)

to uhlíku z biosféry na zem

2 kg C m² /rok v tropech

1 kg C m² /rok v mírném pásu

0 – 0, 1 kg C m²/rok v pouštích a tundře



koniferylalkohol
od něhož je
odvozen lignin

Fig. 5.1 Organic matter decomposition and formation of humic substances. (From F. E. Bear (Ed.), *Chemistry of the Soil*, ACS Monograph Series No. 160, 1964, p. 258.)

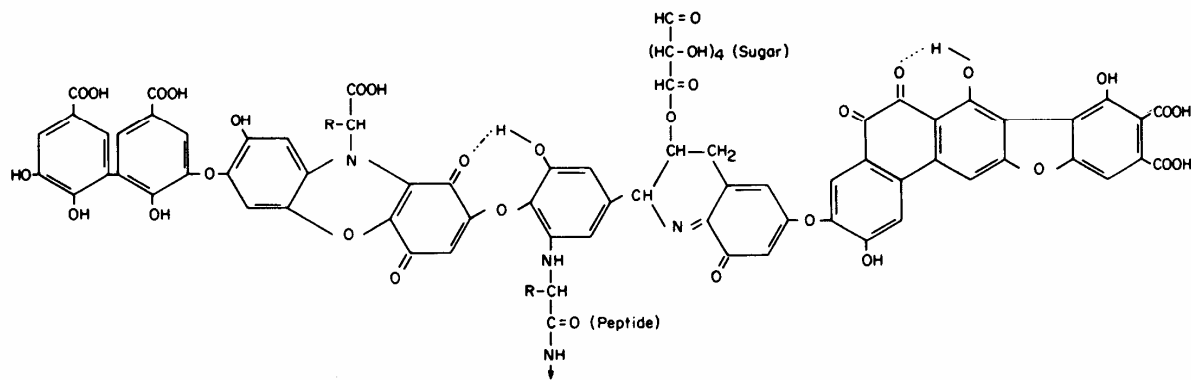
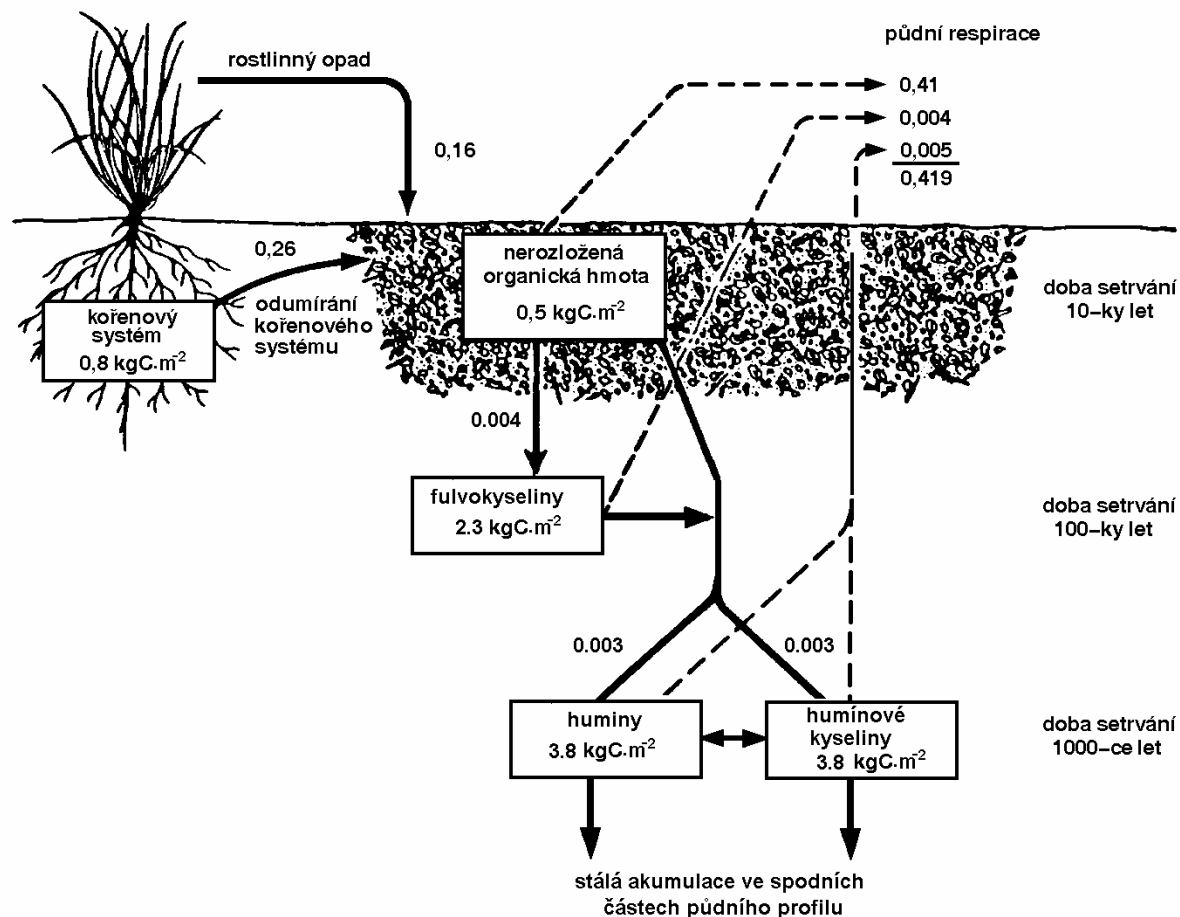


Fig. 5.5 Hypothetical structure of humic acid. (From J. J. Mortvedt, P. M. Giordano, and W. L. Lindsay (Eds.), *Micronutrients in Agriculture*, American Society of Agronomy, Madison, Wisconsin, 1972.)

Huminové látky –humin, huminové kyseliny, fulvokyseliny jsou stabilní v exogenním prostředí, sorbují a komplexují celou řadu látek, tmelí dohromady jednotlivá minerální zrna v půdách, důležitý stabilní rezervoár uhlíku v půdě, výsledkem jejich mineralizace je CO_2

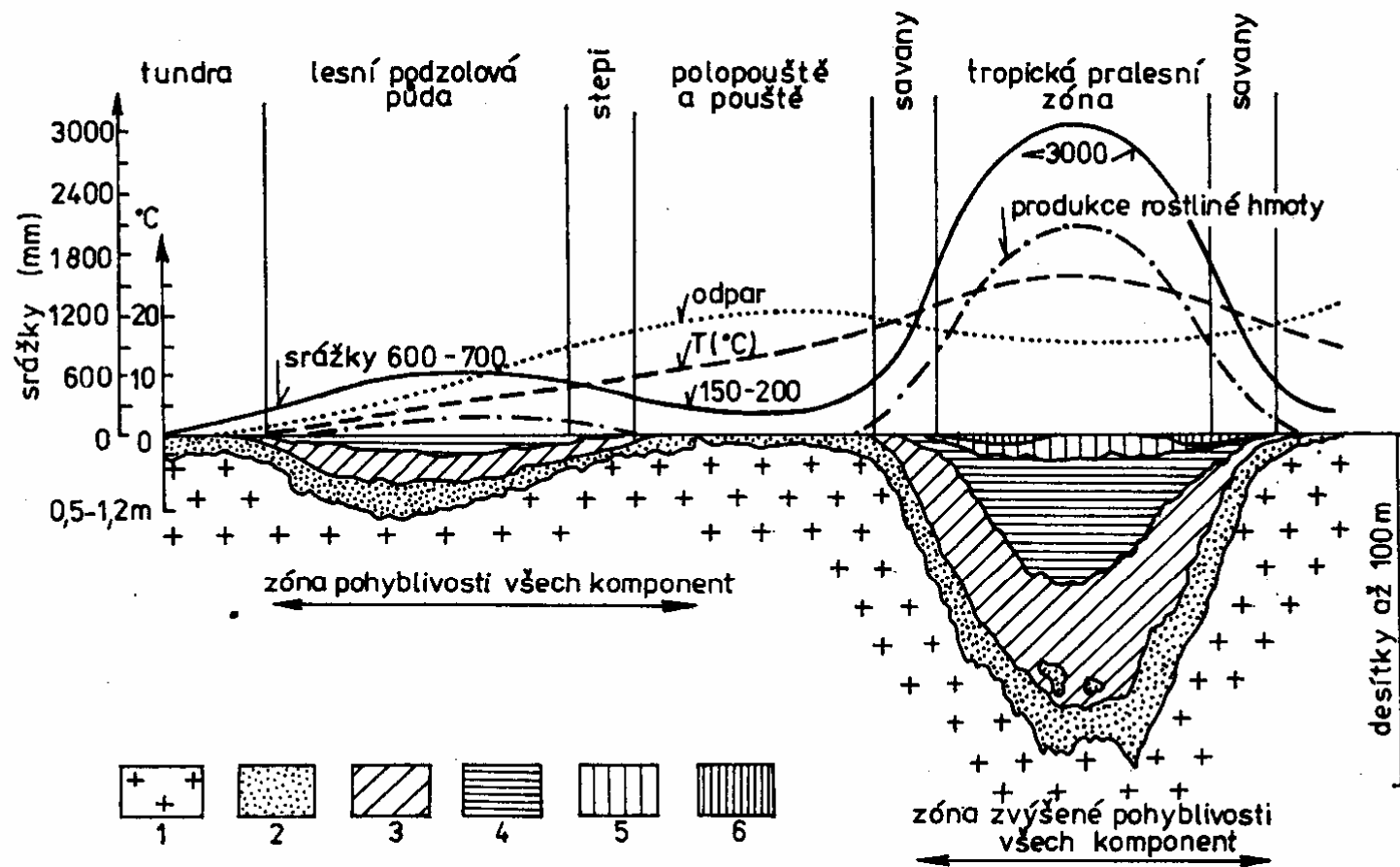


Zvětrávání horniny, vznik půdy

co se děje s hlavními komponentami v mírném pásu (srážky převažují nad výparem)

vztahuje se k nemobiolní látce, nejčastěji Al_2O_3

SiO_2	mírné snížení
Fe_2O_3	zvýšení
FeO	oxidace na Fe_2O_3
MgO	snížení
CaO	úplná ztráta
Na_2O	úplná ztráta
K_2O	ztráta
H_2O	nárůst



87. Schéma zonálního rozdělení kůry zvětrávání na souši v závislosti na klimatických pásmech v oblastech tektonicky neaktivních. Vertikální zonálnost profilů: 1 – čerstvá hornina, 2 – zóna dezintegrace, 3 – zóna hydroslíd a montmorillonitu, 4 – zóna kaolinitu, 5 – okry (se zvýšenými podíly oxidů nebo hydroxidů železa a hydroxidů hliníku), 6 – lateritové reziduum (pancíř $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$). (Strachov 1962.)

Pedosféra

Řadou anorganických procesů, působením rostlin, živočichů, mikroorganismů vzniká na zemském povrchu oživená vrstva sedimentu zvaná **půda**.

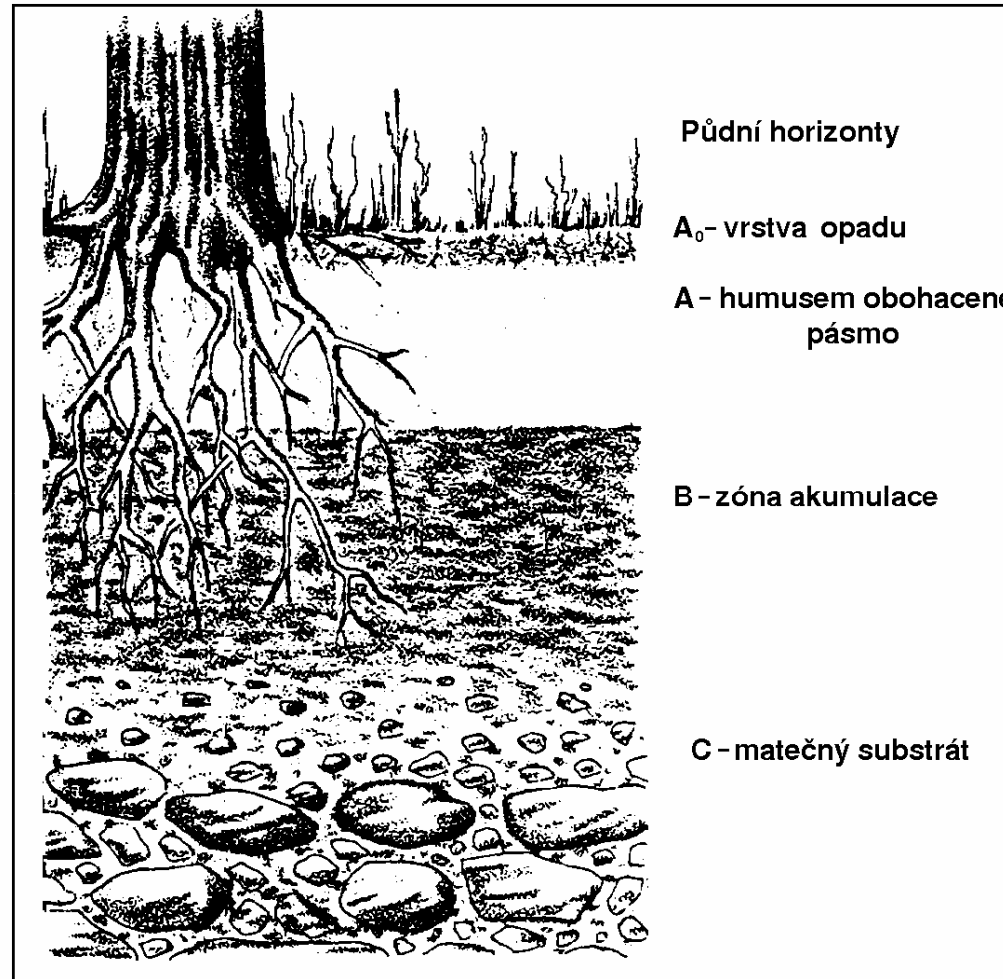
půda vzniká podle následujícího schématu

hornina + vstup z atmosféry → alterovaná hornina + roztok

vstup z atmosféry představuje voda, CO₂, O₂ a řada dalších látek rozpuštěná ve srážkách, ale i suchá depozice atmosférických plynů a aerosolových částic (oxidy síry, oxidy dusíku, částice solí atd.).

hmotnost pedosféry je cca 1.5×10^{20} g

procesy, kterými půda vzniká, dochází i k její další stratifikaci a vzniku půdního profilu



Obr. 2.10. Schéma půdního profilu s vyznačením nejvýznamnějších horizontů. A₀ - vrstva opadu, A - humusem obohacený horizont, B horizont - iluvium, zóna akumulace, C horizont - matečný substrát.

Půda obsahuje tyto hlavní anorganické a organické součásti:

1. **Zbytky matečné horniny** chemicky a fyzikálně přeměněné zvětrávacími procesy. Nejdůležitější anorganickou složkou půdy jsou **křemen, jílové minerály, zbytky** původních **horninotvorných minerálů oxidy a hydroxidy železa**, manganu a hliníku. Na jejich povrchu dochází k procesům adsorbce a vázání nutričně důležitých hlavních i stopových prvků, které jsou ve formě přístupné pro rostliny.
2. **Půdní roztoky**, které vznikají jako výsledek interakce mokré a suché depozice, činnosti bioty a horninového prostředí. Půdní roztoky obsahují sloučeniny hlavních i stopových prvků, organických látek ve formě přístupné rostlinám.
3. **Půdní plyn** podobného složení jako vzduch obohacený o CO₂, uhlovodíky a další zplodiny rostlinného a živočišného metabolismu.
4. **Humus**, soubor neživých organických látek nahromaděných v půdách. Skládá se z řady jednoduchých i složitých organických kyselin. V půdě se vyskytuje ve stavu čistém i ve stavu smíšeném s minerální hmotou.
5. **Půdní mikroorganismy** (řasy, sinice, houby a prvoci)
6. **Vyšší rostliny** (zejména jejich kořenové systémy) a **vyšší živočichové** (červy, hlísti, chvostoskoci, hmyz a obratlovci).

Acidifikace

Acidifikace půd je přirozený proces, který však byl lidskou činností mnohonásobně ovlivněn. Mezi nejdůležitější mechanismy, které způsobují půdní acidifikaci patří:

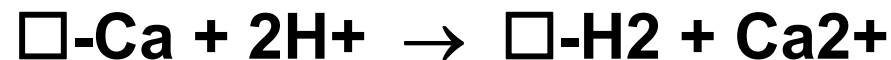
1. **přirozené procesy**, jakými jsou disociace kyseliny uhličitě a organických kyselin a loužení bazických kationtů srážkami
2. **ochuzování** půdy o bazické **kationty** např. při těžbě dřeva
3. **nevhodné používání hnojiv**, zejména dusíkatých
4. **zalesňování jehličnany**
5. **odvodňování zamokřených půd**
6. **atmosférická depozice oxidů síry, dusíku a amoniaku**

1. Proton nereaguje s primárními půdními konstituenty a pH půdy klesá s rostoucí koncentrací H^+



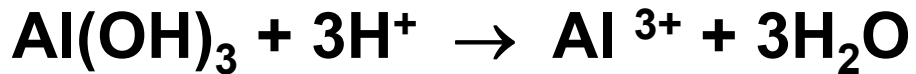
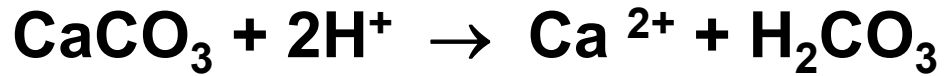
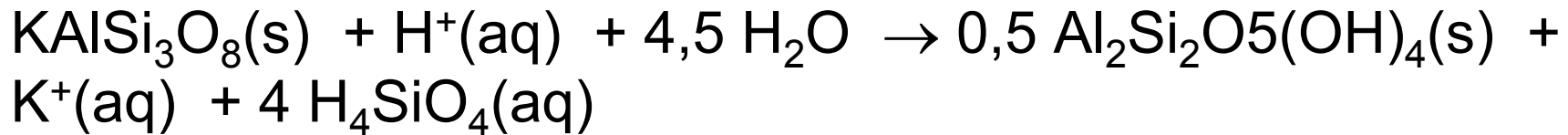
2. Proton vytěsňuje bazické kationty (Na, K, Mg, Ca) adsorbované

na jílových minerálech, oxyhydroxidech a organické hmotě



Jílové minerály, hydratované oxidy nacházející se v půdách mají na svém povrchu řadu elektronegativních míst, které vážou adsorpčními silami důležité nutriční prvky.

3. Protony mohou reagovat s primárními a sekundárními půdními minerály. Výsledkem jsou některé toxické prvky v půdních roztocích a povrchových vodách (Al^{3+}), či ztráta sorpčních pozic pro toxické prvky v půdách a jejich následné uvolnění do povrchových vod.

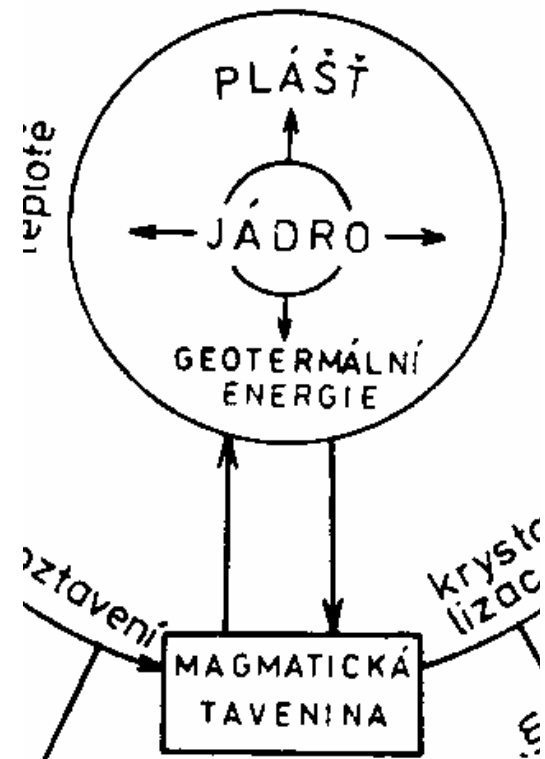


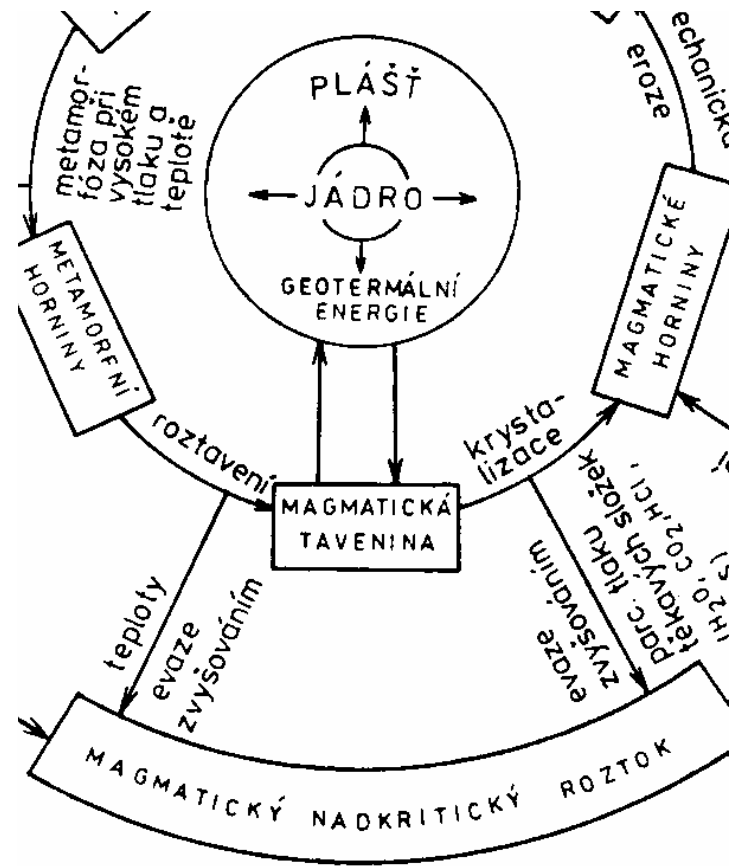
V neacidifikovaných oblastech je obvykle **rychlost vyluhování bazických kationtů stejná**, jako jejich **uvolňování z primárních půdních součástí**.

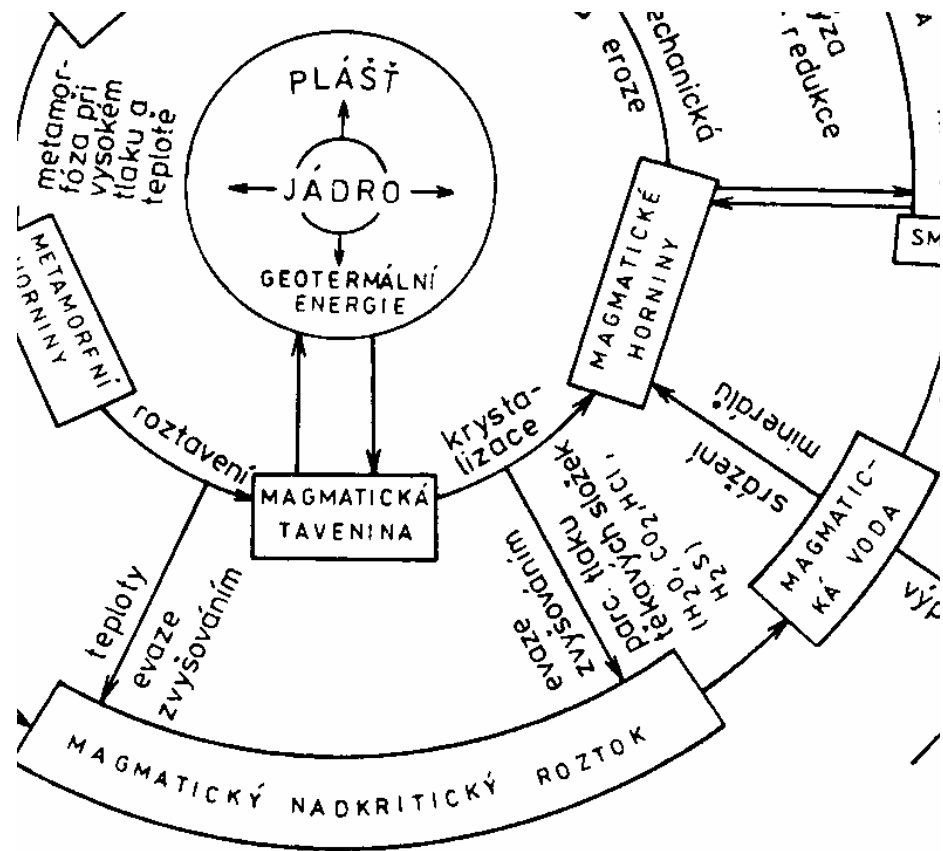
V acidifikovaných oblastech loužení bazických kationtů převažuje nad jejich uvolňováním z primárních půdních minerálů. V prostředí s velkým přísunem amonných iontů do půdy (v důsledku depozice amonných iontů nebo intenzivního hnojení amonnými hnojivými) může docházet k okyselování půdy v důsledku následujícího procesu

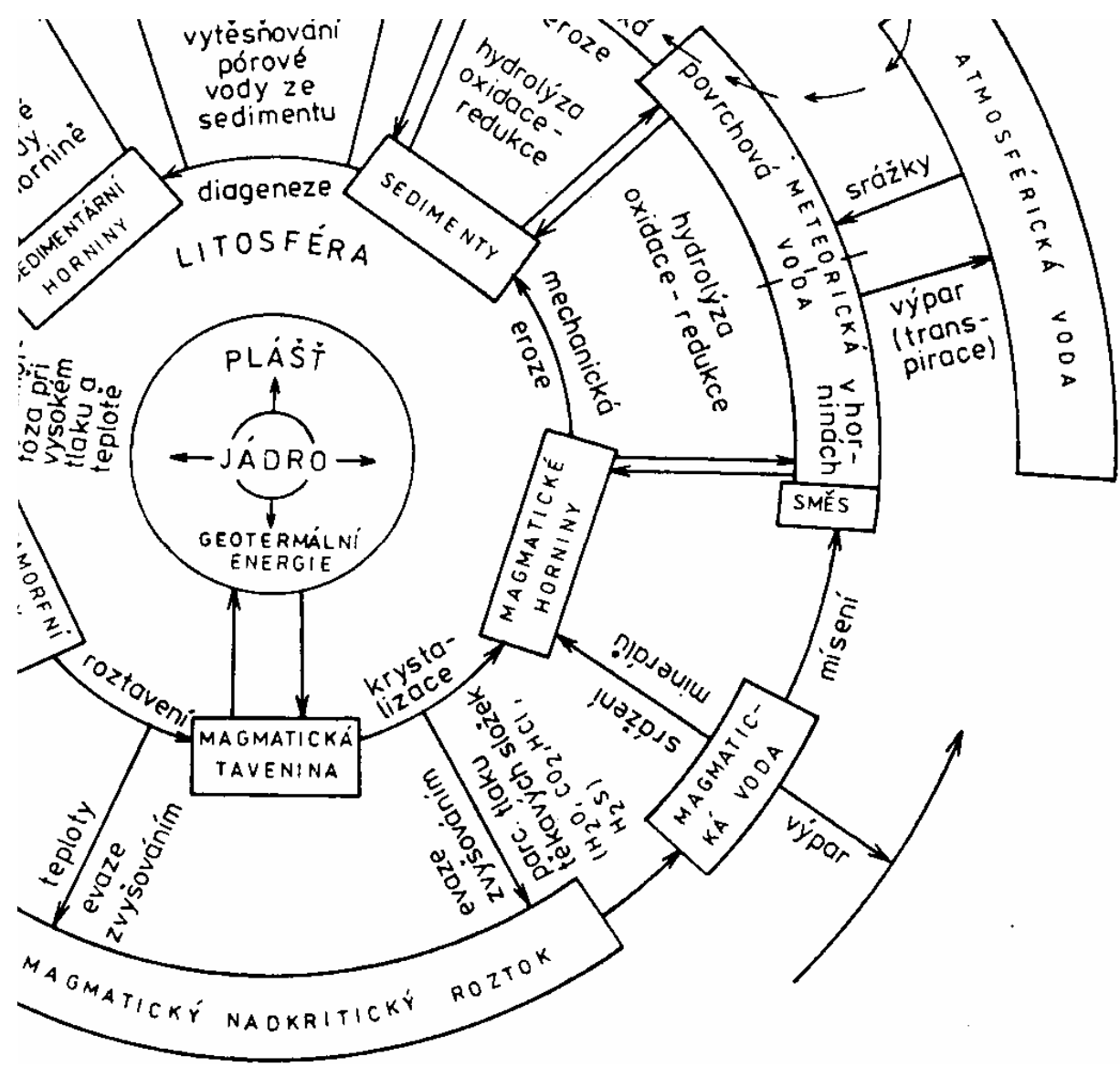


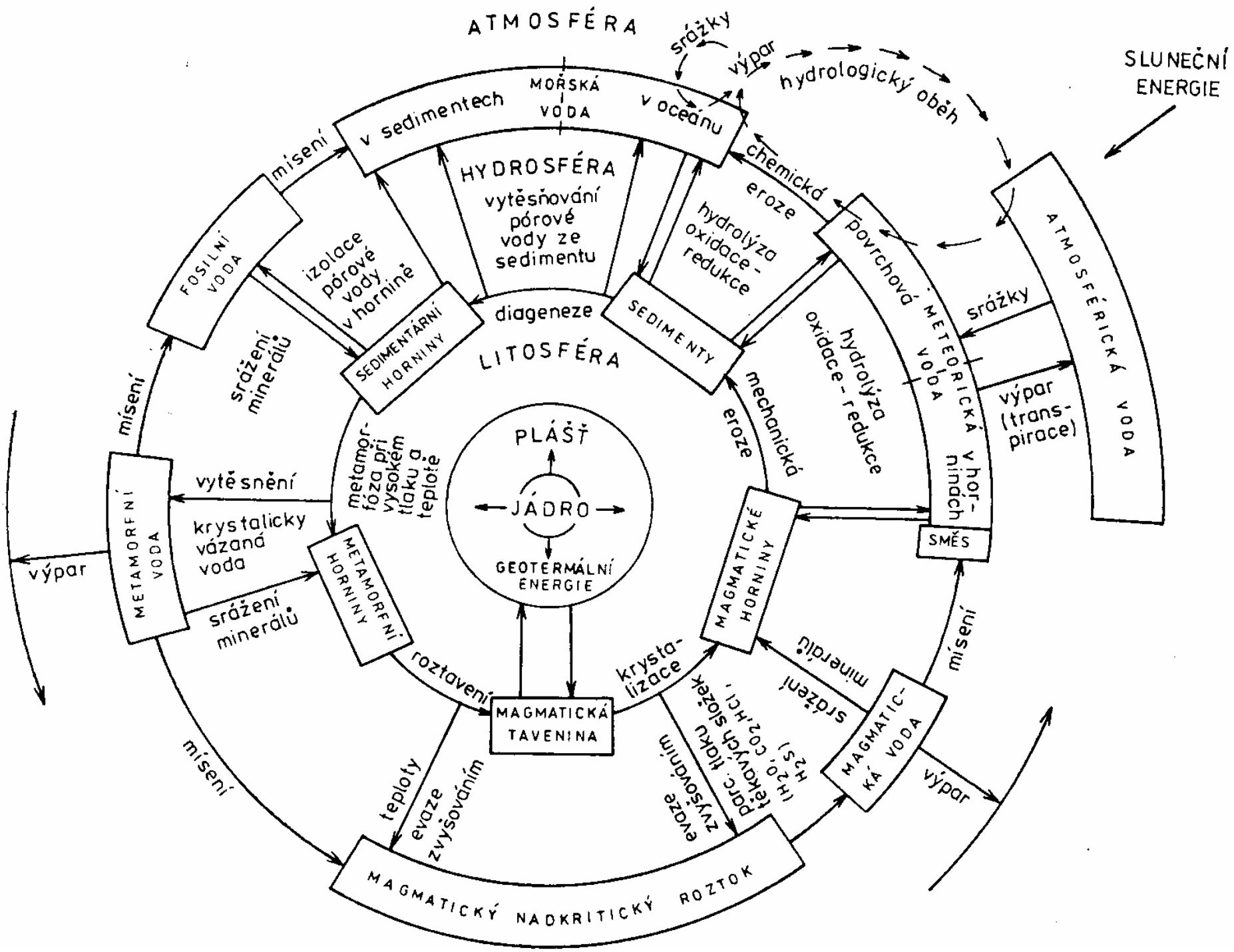
Hydrosféra











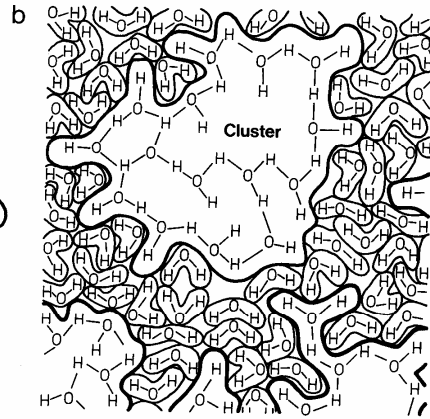
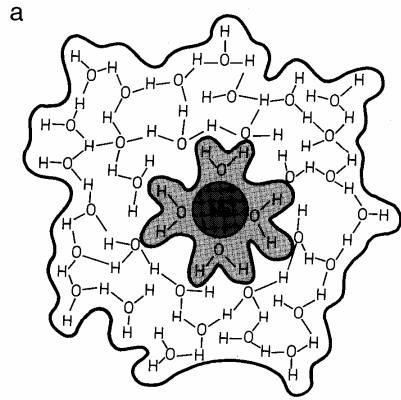
Vodní prostředí (hydrosféra)

typ zásobníku	objem (km³)	hloubka na pravidelném glóbu (m)
voda v atmosféře	$<2 \times 10^4$	0,03
organismy	$1,6 \times 10^5$	0,3
řeky a jezera	$5,1 \times 10^5$	1
podzemní voda	$5,1 \times 10^6$	10
ledovce	$2,3 \times 10^7$	45
zemská kůra (volná + silikáty)	6×10^8	1180
oceán	$1,37 \times 10^9$	2685

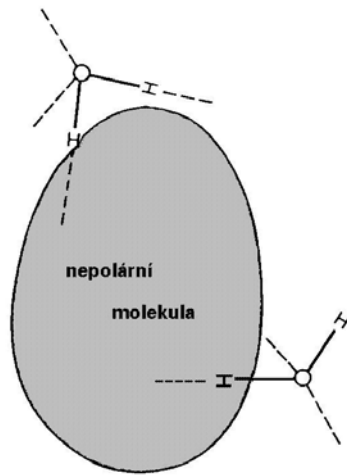
-voda v pT podmínkách v blízkosti trojného bodu je výjimečností Země
- vlastnosti hydrosféry vyplývají z anomálních vlastností vody:

- (i) menším objemu kapaliny než pevné fáze,
- (ii) v hustotním maximu při 4 °C,
- (iii) řadě krystalických polymorfóz ledu,
- (iv) vysoké dielektrické konstantě,
- (v) vysoké teplotě varu a kritické teplotě vzhledem k malé molekulové váze vody,
- (vi) vysoké schopnosti transportovat H^+ a OH^-

Voda je výjimečné rozpouštědlo, transportní médium, prostředí vzniku a existence života

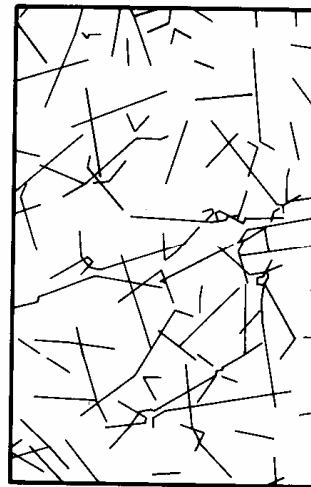


v pevné fázi je atom na místě
 10^{15} x déle

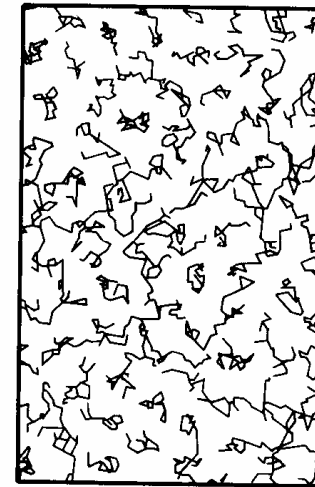


10^{-11} - 10^{-12} sec

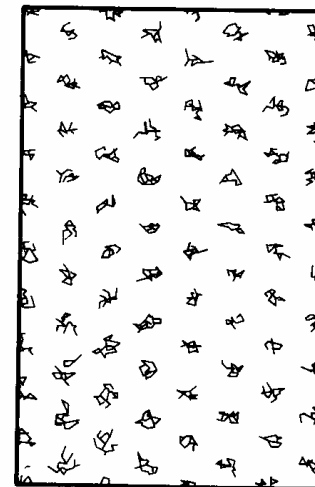
10^3 - 10^4 sec



GAS



LIQUID



SOLID

Hlavní komponenty: > 1 mg/l, Na^+ , K^+ , Mg^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}
 HCO_3^- , H_2CO_3 , H_4SiO_4

Podřadné komponenty: $0.X - 0.0X$ mg/l, Li^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , Mn^{2+} , I^- ,
 F^- , CO_3^- , NO_2^-

Stopové komponenty: Cu, Pb, Zn, Cd, Mo, atd.

Radioizotopy Rn, Ra, Cs, He, H, C

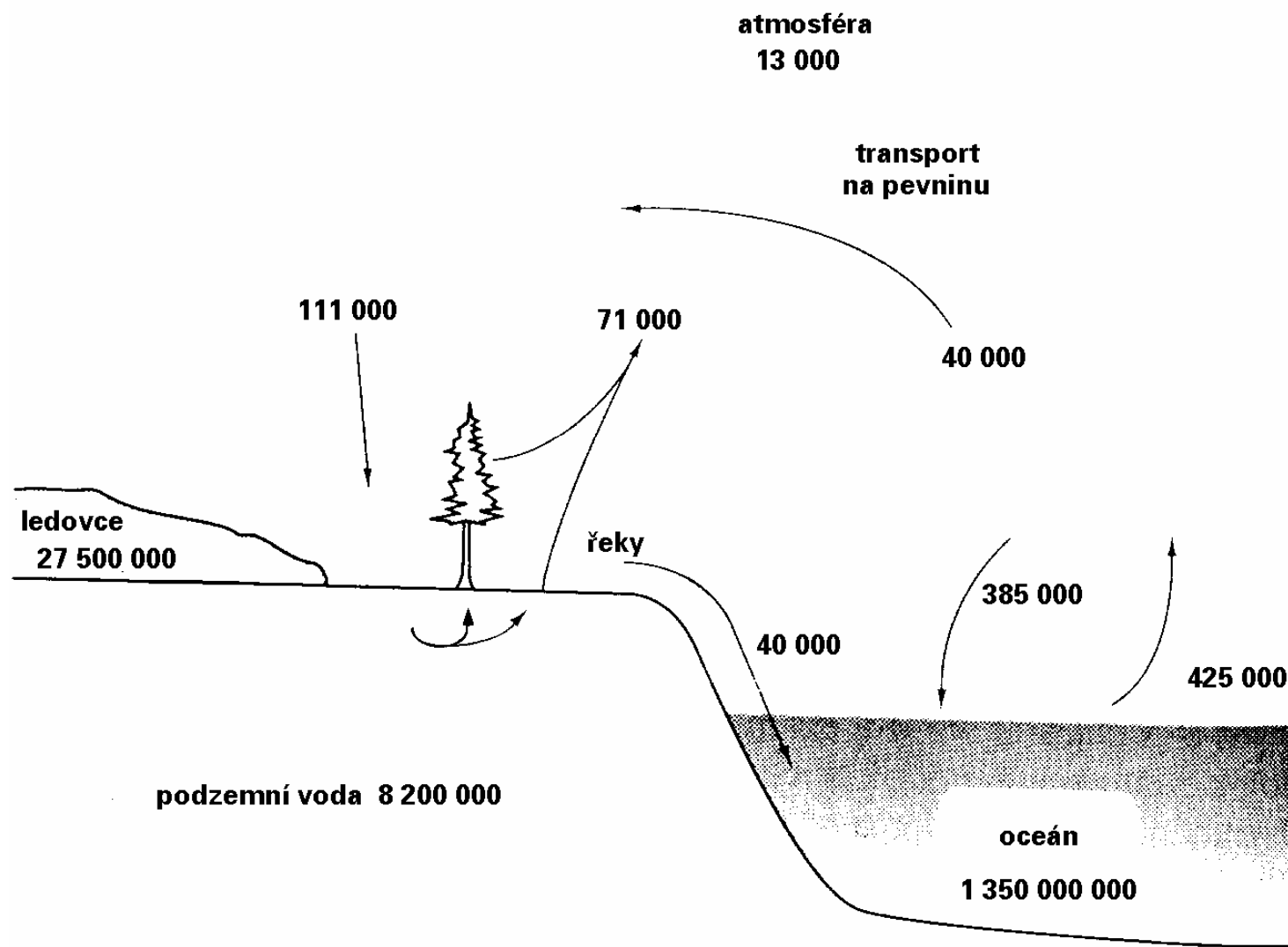
Organické látky

Voda podle vzniku

- a. Juvenilní
- b. recirkulovaná

Recirkulované vody (většina):

1. Magmatické oddělené při vzniku magmatu
2. Metamorfní
3. Fosilní uzavřené v pórech sedimentárních hornin
4. Mořské
5. Meteorické



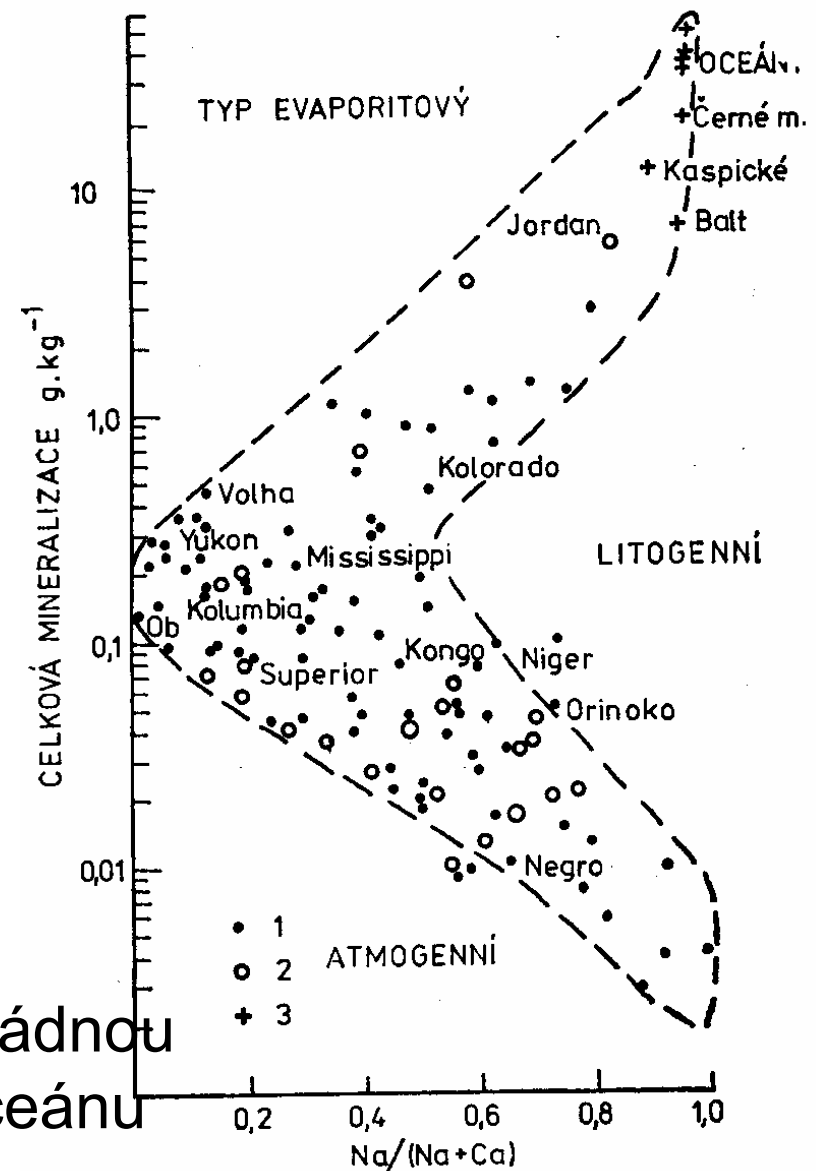
Hydrogický cyklus (km³ nebo km³/rok)

Řeky typy vod

1. atmogenní – malá mineralizace
ovlivněná mořskou solí, protékají
tropy, silně zvětralými oblastmi ze
kterých je většina látek vylouženy
intenzivními srážkami
Na – Cl typ

2. litogenní – řeky mírného klimatu
stacionární stav mezi vodou a
horninou (půdou) Ca HCO₃ typ

3. typ evaporitový
litogenní typ se mění ve vodě převládnou
Na-Cl , voda se blíží podobností oceánu



Oceán

Vznik složení mořské vody

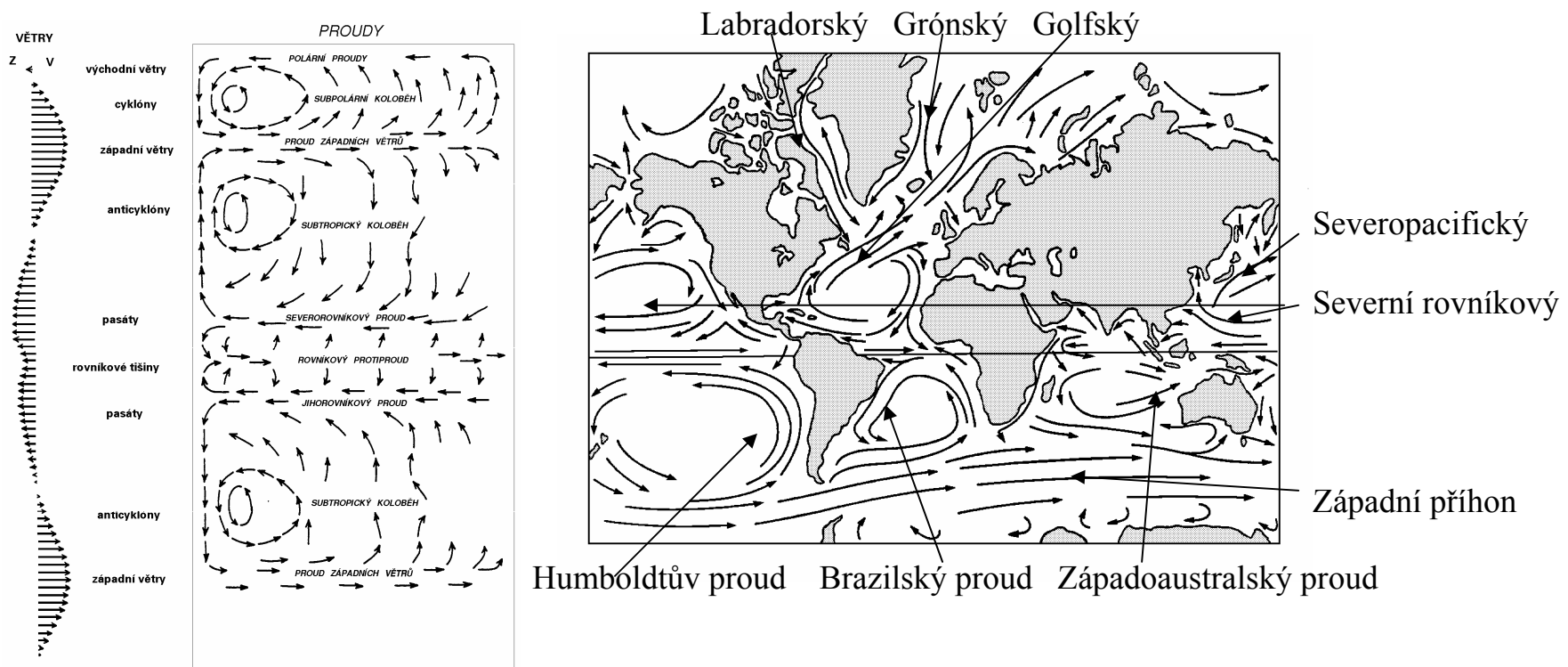
- I. Přínos materiálu v rozpuštěné a suspendované formě řekami.
- II. Výměna iontů mezi vodou a sedimentem.
- III. Magmatická činnost - výlevy bazaltů na středooceánských hřbetech jsou doprovázeny řadou reakcí mezi magmatem a mořskou vodou.

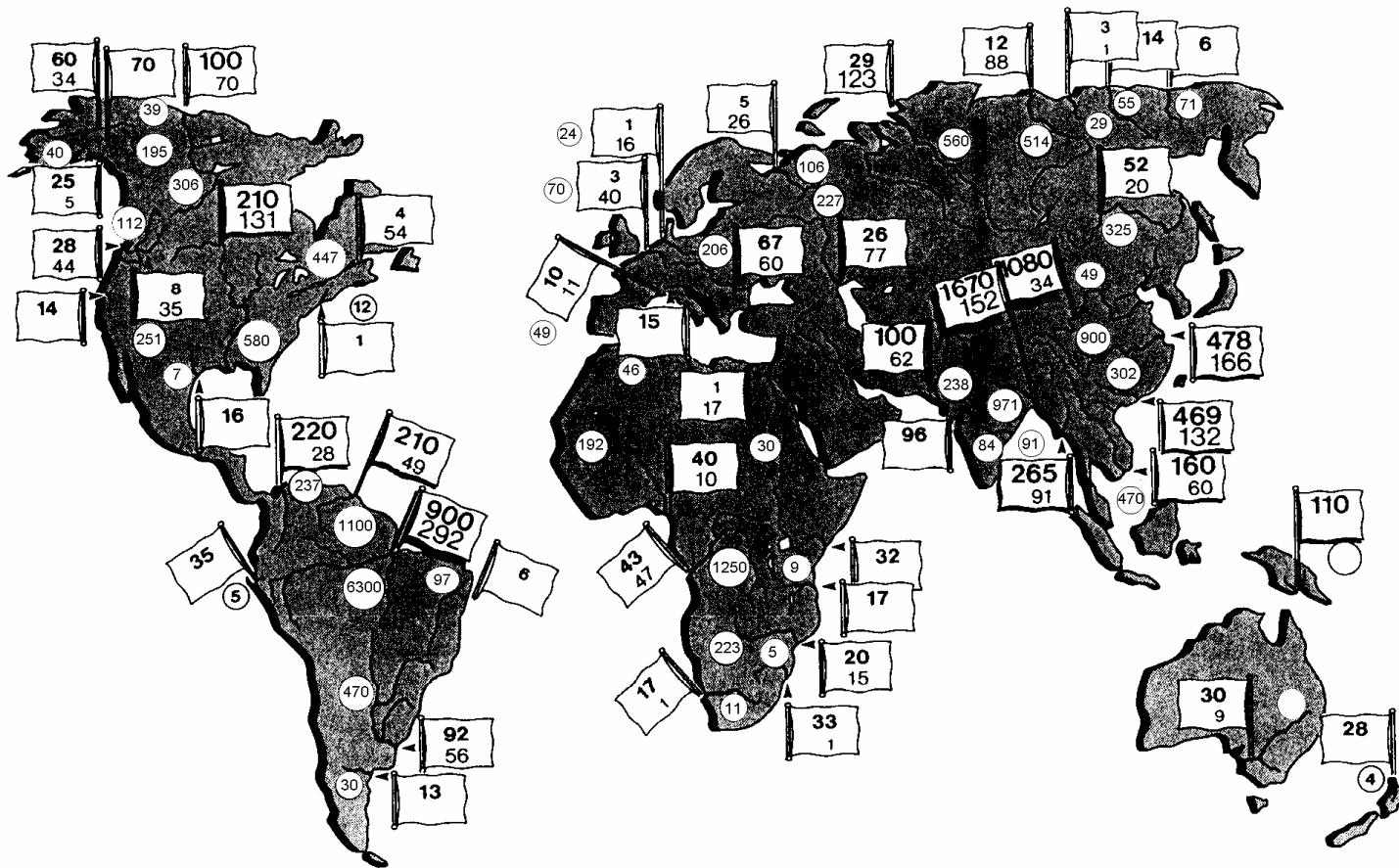
IV. Recentní hydrotermální systémy vznikající v místech zvýšeného tepelného toku a přinášející silně mineralizované roztoky.
Vulkanická činnost na mořském dně přispívá k mineralizaci mořské vody zejména těmito látkami: S^{-2} , CO_2 , CH_4 , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} a H^+ . Děje se tak reakcí mořské vody a bazaltového magmatu.
- V. Biologická činnost rostlin a živočichů způsobující propad řady biogenních prvků a ovlivňující bilanci rozpuštěných plynů v mořské vodě.
- VI. Znečištění oceánu i kontinentů.

Salinita mořské vody je způsobena 11 hlavními ionty (Cl^- , SO_4^{2-} , Br^- , F^- , B , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+ , Sr^{2+} , HCO_3^-).

- poměr Na, K, Cl, S, Br, F a B se s měnící salinitou nebo polohou se nemění
- obsah např. Ca, Sr, HCO_3^- je větší v hlubších částech oceánu

- vliv na salinitu, množství živin, produktivitu biomasy mají zejména oceánské proudy
- proudění vzniká díky větru, Coriolisově síle, nehomogenitám teplotním a chemickým kompenzací přítoku, rozmístění kontinentů



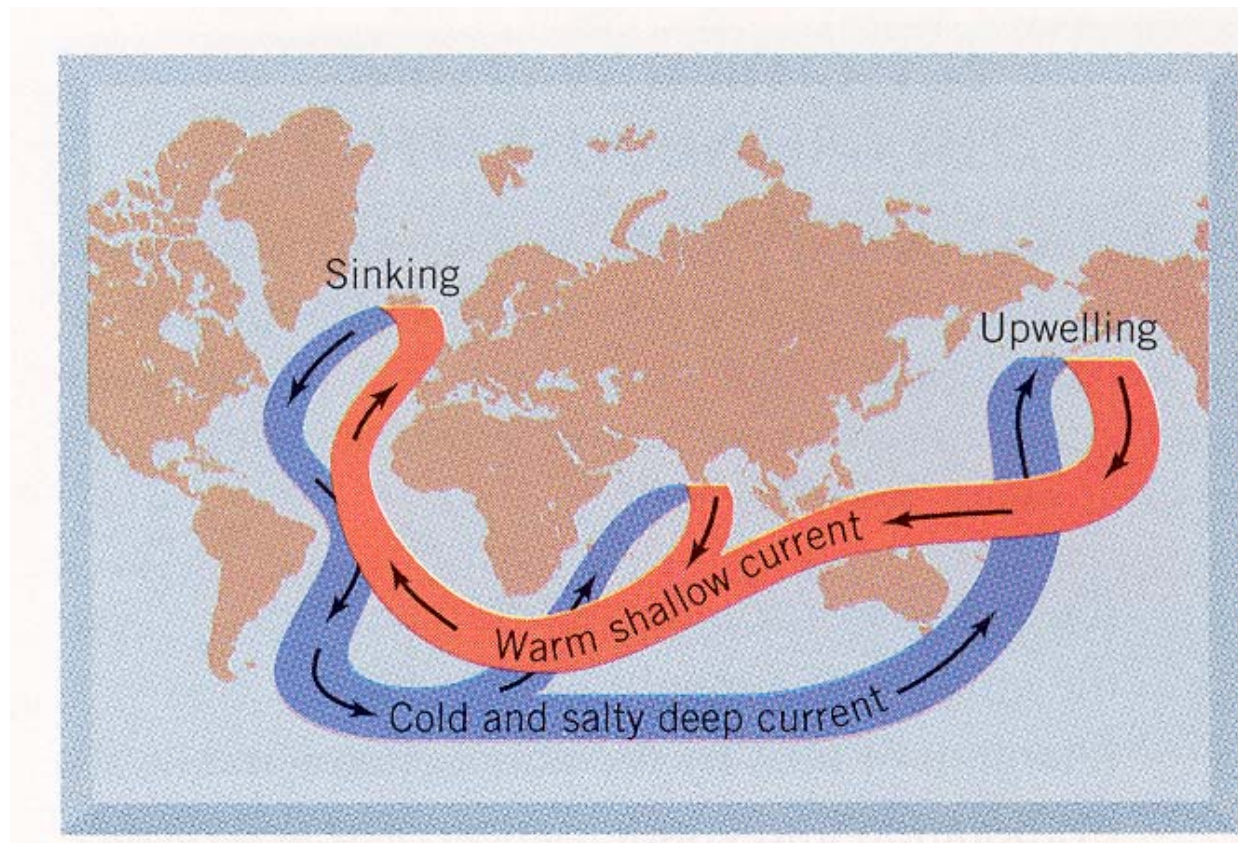


Mil. t suspendovaných (**bold**) a rozpuštěných látek v
nejvýznamnějších světových řekách, odtok (v kruzích)
v km³/rok

Globální termohalinní výměník (Broecker, 1987)

předpoklad:

- vzhledem k současné klimatické situaci má Atlantik větší evaporaci než dotaci sladké vody (v Atlantiku salinita roste, v Pacifiku klesá
- rozdíl je vyrovnáván zobrazeným prouděním
- vlastní proudění je zemský termální pufr
- proudění se zastaví v chladném období, je možné že tomuto zastavení může předcházet globální oteplení



Vlastnosti vodního prostředí vzhledem k množství a dostupnosti hlavních živin

V závislosti na geologickém podloží, klimatu, látkovém hospodaření a dalších přírodních podmínkách vznikají vodní nádrže s určitou produkcí fytoplanktonu, který ovlivňuje růst dalších vodních živočichů, ale např. i čistotu a vzhled vody:

oligotrofní,
eutrofní
saprotrofní.

Oligotrofní nádrže

větší nadmořské výšky,
neúrodný podklad kyselých hornin
úzký pás pobřežního rostlinstva

Voda je čistá, průhledná, bez vegetačního zákalu nebo zabarvení bez vodního květu. nádrže vody pitné, užitkové atd., nemají velkou produkci fytoplanktonu a proto se nehodí se k chovu kaprovitých ryb

Nádrže obsahující větší množství nutričních látek (fosforečnanů a dusičnanů) důležitých pro vývoj fytoplanktonu označujeme jako nádrže **eutrofní**. Intenzivnější prosvětlení vodní hladiny, zvýšené obsahy živin podmiňují zvýšený růst plovoucích a vznášejících se makrofyt, diatomitů a zejména zelených řas a sinic

Řada druhů řas a sinic obsahuje plynné vakuoly, vznášejí se a vytvářejí tzv. vodní květ. Nejčastěji sinice *Aphanizomenon flos-aque* vlivem jejich toxinů dochází zjednodušení zooplanktonu (planktonní zónu ovládnou velké perloočky), velké přírůstky kaprovitých ryb (v rybníkařské praxi je většina chovných nádrží uměle eutrofizována aby byla zvýšená produkce ryb

saprotrofní nádrže jsou malé nádrže jejichž voda je bohatá na organické látky (zdrojem těchto látek bývají nejčastěji splaškové a odpadní vody)

mezi jednotlivými stupni existuje celá řada mezistupňů