Odgovori i rješenja uz predavanja 1.–7.

01 Od oborine do vodonosnika: osnove hidrogeokemije

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T1.1 Hidrogeokemija proučava kemijski sastav prirodnih voda i njegove promjene pri interakciji vode s geološkim okolišem. Važne su reakcije vode s mineralima i biogeokemijski procesi, uz utjecaj fizikalnih procesa.

T1.2 Polarnost molekule vode omogućuje hidrataciju iona; vodikove veze, kohezija, adhezija i površinska napetost pridonose kapilarnim pojavama i zadržavanju vode u porama.

T1.3 Isparavanje, kondenzacija, oborine, infiltracija, perkolacija i podzemni tok; dio vode otječe površinski ili se vraća u atmosferu evapotranspiracijom.

T1.4 Otopljene plinove, ione (npr. Na^+, Cl^-, Ca^{2+}, Mg^{2+}, SO_4^{2-}, NO_3^-) te mineralne i organske aerosole odnosno čestice.

T1.5 Otopljeni CO_2 sudjeluje u kiselo-baznim ravnotežama i snižava pH oborine. Vrijedi $pH = -\log_{10} a(H^+)$, a u dovoljno razrijeđenoj otopini približno $pH \approx -\log_{10}([H^+]/c^\circ)$, pri čemu je $c^\circ = 1$ mol/L.

T1.6 Infiltracija je ulazak vode kroz površinu tla, dok je površinsko otjecanje kretanje vode po površini. Infiltracija ne znači nužno i da je sva voda dosegla zasićenu zonu vodonosnika.

T1.7 Hidrogeokemijski facijes opisuje tip vode prema dominantnim ionima izraženima u ekvivalentnim udjelima; koristan je za usporedbu voda i tumačenje interakcije vode i stijene, miješanja i kemijskog razvoja.

T1.8 Korisni su ponovljena mjerenja iona, pH, električne vodljivosti, temperature i protoka, oborinski podaci, razina podzemne vode te hidrogeološki kontekst.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P1.1 pH opisuje aktivnost H^+, a vodljivost ovisi o ukupnoj količini, naboju i pokretljivosti otopljenih iona. Vode jednakog pH mogu imati vrlo različit ionski sastav.

P1.2 Prvi oborinski val može isprati nakupljene soli s površine, iz tla i pukotina. Moguće je i privremeno uključivanje drugih putova toka ili mobilizacija vode različitog sastava.

P1.3 Oborina već sadrži otopljene atmosferske plinove te tvari iz aerosola, morske soli, prašine i emisija. Njezin sastav nije jednak sastavu čiste laboratorijske vode.

P1.4 Izvori mogu biti morski aerosol i antropogene emisije koje sadrže klor. Pri razlikovanju pomažu Na^+/Cl^-, smjer vjetra, udaljenost od mora i dodatni sastojci; sam omjer iona nije jednoznačan dokaz.

P1.5 Polarnost i hidratacija olakšavaju otapanje brojnih ionskih tvari; kohezija, adhezija i površinska napetost povezane su s kapilarnim kretanjem vode.

P1.6 Kada intenzitet oborine premaši infiltracijski kapacitet tla, višak vode može površinski otjecati. Važni su i prethodna vlažnost, pokrov, nagib, pukotine i trajanje oborine.

P1.7 Porast je sukladan otapanju karbonata. Sam po sebi ne određuje točan put toka, vrijeme zadržavanja ni isključuje miješanje s drugom vodom.

P1.8 Sastav može ovisiti o sezoni, oborini, protoku i različitim doprinosima vodi. Niz uzoraka u različitim hidrološkim uvjetima otkriva dinamiku bolje od jednog uzorka.

P1.9 Primjerice električna vodljivost (EC), Ca^{2+}/HCO_3^- i dinamika protoka nakon oborine. Pokazatelji nisu jedinstvena mjera vremena zadržavanja jer na njih utječu litologija, miješanje i putovi toka.

C Rješenja zadataka

Z1.1 Kiselost dviju oborina

$[H^+]_1 \approx 10^{-5,4} = 3,98 \times 10^{-6}$ mol/L; $[H^+]_2 \approx 10^{-4,0} = 1,00 \times 10^{-4}$ mol/L. Omjer koncentracija = $10^{5,4-4,0} \approx 25,1$. Voda s većom koncentracijom H^+ može povećati otapanje nekih minerala, ovisno o pufernom kapacitetu tla.

Z1.2 Koliko se vode infiltrira?

Površina A = 800 000 m²; visina oborine h = 0,012 m. V(oborina) = A · h = 9 600 m³; V(infiltracija) = 0,35 · 9 600 = 3 360 m³. Infiltrirana voda ne mora u cijelosti stići do zasićene zone ni do izvora: dio se zadržava u nezasićenoj zoni ili se kasnije gubi evapotranspiracijom.

Z1.3 Izdvoji učinak otapanja minerala

Faktor koncentriranja prema Cl^- iznosi 10/5 = 2. Očekivana koncentracija Ca^{2+} = 2 · 2 = 4 mg/L; višak iznosi 60 − 4 = 56 mg/L. Vjerojatan je doprinos otapanja minerala bogatih Ca, ali zaključak ovisi o pretpostavci konzervativnog ponašanja Cl^- i odsutnosti dodatnih izvora.

Z1.4 Kako odabrati vrijeme uzorkovanja?

K: uzorkovati prije oborine i tijekom prvog vrha protoka; pratiti EC i mutnoću, uz kontinuirano mjerenje protoka. S: uzorkovati prije oborine i tijekom odgođenog porasta protoka; pratiti EC te Ca^{2+} i HCO_3^-. Vremenski niz razlikuje brze impulse od sporijeg odgovora, ali sam ne daje starost vode.

02 Trošenje, otapanje i taloženje silikata

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T2.1 Primarni minerali naslijeđeni su iz matične stijene, a sekundarni nastaju trošenjem i transformacijom; primjeri su minerali glina i gibsit ($Al(OH)_3$).

T2.2 Fizikalno trošenje usitnjava materijal, otapanje prenosi njegove sastojke u vodu, a taloženje stvara čvrstu fazu iz otopine.

T2.3 Goldichev niz opisuje relativnu otpornost primarnih silikatnih minerala na površinsko trošenje. Minerali koji kristaliziraju pri višim temperaturama u pravilu su manje stabilni u površinskim uvjetima nego kvarc i neki kasno kristalizirani minerali.

T2.4 Pri kongruentnom otapanju minerali prelaze u otopinu prema stehiometriji bez nastanka sekundarne čvrste faze; pri inkongruentnom otapanju dio sastojaka može se ugraditi u novonastali mineral.

T2.5 U vodama blizu neutralnog pH otopljeni silicij najčešće je prisutan kao pretežno nedisocirana ortosilicijeva kiselina H_4SiO_4.

T2.6 Pri približno neutralnom pH Al je često slabo topiv i ugrađuje se u nove faze, dok se Na^+ obično lakše prenosi vodom.

T2.7 Aluminij je amfoteran: pri niskom pH mogu biti važne otopljene kationske vrste, a pri visokom pH anionski hidroksokompleksi, osobito $Al(OH)_4^-$.

T2.8 Mineralni sastav matične stijene, pH, temperatura, klima, odvodnja i ispiranje, dostupnost Si i Al, prisutnost organske tvari i vrijeme reakcije.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P2.1 Mineralni sastav stijena razlikuje se: bazalt obiluje mineralima s Ca, Mg i Fe, a granit kvarcom, feldspatima i tinjcima. Njihovi se minerali troše različitim brzinama i oslobađaju različite ione.

P2.2 Pri inkongruentnom otapanju dio elemenata prelazi u otopinu, dok se Al i dio Si mogu ugrađivati u sekundarne minerale glina.

P2.3 Minerali stabilni pri visokim temperaturama često su manje stabilni u uvjetima površinskog trošenja, no brzinu dodatno određuju struktura, površina i okolišni uvjeti.

P2.4 Al se može ugraditi u sekundarne minerale ili taložiti kao hidroksidna faza, dok Si pri prikladnim uvjetima ostaje u vodi kao ortosilicijeva kiselina. Na oba elementa utječu pH, kompleksiranje i mineralne ravnoteže.

P2.5 Zbog amfoternosti aluminija pri niskom pH mogu prevladavati otopljene kationske vrste, a pri visokom pH anionski hidroksokompleksi. U području približno neutralnog pH topljivost nekih Al-hidroksidnih faza često je najmanja.

P2.6 Usitnjavanje povećava dostupnu reaktivnu površinu bez nužne promjene kemijskog sastava, dok kemijsko trošenje mijenja faze i prenosi elemente u vodu.

P2.7 Treba usporediti Na^+ s Cl^-, Si te ostalim ionima i geološkim kontekstom. Povišen Na^+ bez odgovarajućeg Cl^- može upućivati na silikatne reakcije ili ionsku izmjenu.

P2.8 Različiti pH, odvodnja, zadržavanje vode, klima, otjecanje otopljenih tvari i aktivnost organske tvari mogu dovesti do drukčijih sekundarnih mineralnih zajednica.

P2.9 Za procjenu masenog toka potreban je i protok, a brzina trošenja zahtijeva poznavanje drugih izvora Si, miješanja, mogućeg taloženja sekundarnih faza i reaktivne površine minerala.

C Rješenja zadataka

Z2.1 Olivin i potrošnja protona

Iz stehiometrije: $\Delta[Mg^{2+}] = 2 \cdot 0{,}30 = 0{,}60$ mmol/L; $\Delta[H_4SiO_4] = 0{,}30$ mmol/L; utrošak $H^+ = 4 \cdot 0{,}30 = 1{,}20$ mmol/L. Pretpostavlja se potpuno otapanje bez naknadnog taloženja.

Z2.2 Mineralni potpis dviju stijena

A je više u skladu s trošenjem mafičnih silikata bogatih Ca i Mg; B može imati veći doprinos Na-feldspata. Ionska izmjena, otapanje drugih minerala, miješanje i razlika u vremenu kontakta ograničavaju takav zaključak.

Z2.3 Je li topljivost aluminija najmanja pri najvišem pH?

Pri pH 4,2 mogu biti važni kationski oblici Al; pri pH 6,8 moguća je niska topljivost zbog Al-hidroksidnih faza; pri pH 10,2 važan je $Al(OH)_4^-$. Ukupnu koncentraciju otopljenog Al nije moguće odrediti samo iz pH jer ovisi o čvrstim fazama, kompleksiranju i aktivnosti vrsta.

Z2.4 Maseni tok otopljenoga silicija

$\Delta[Si] = 11 - 2 = 9$ mg/L. Protok $= 20 \cdot 86\,400 = 1\,728\,000$ L/dan. Neto maseni tok Si $= 9 \cdot 1\,728\,000$ mg/dan $= 15{,}552$ kg/dan $\approx 15{,}6$ kg/dan. Model zanemaruje vremenske promjene, miješanje, retenciju Si i druge izvore.

03 Karbonatna ravnoteža i njezina primjena

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T3.1 Razmjena CO_2 s plinskom fazom, nastajanje i disocijacija otopljenih ugljikovih vrsta te otapanje/taloženje karbonatnih minerala.

T3.2 Pri zadanoj temperaturi i razrijeđenosti ravnotežna koncentracija otopljenog CO_2* približno je proporcionalna parcijalnom tlaku CO_2: $[CO_2^*] \approx K_H \cdot pCO_2$.

T3.3 CO_2* (u dijelu literature H_2CO_3*) označava zbroj $CO_2(aq)$ i pravog H_2CO_3. DIC je zbroj koncentracija CO_2*, HCO_3^- i CO_3^{2-}.

T3.4 Pri nižem pH prevladava CO_2*, u mnogim prirodnim vodama HCO_3^-, a pri dovoljno visokom pH značajan postaje udio CO_3^{2-}.

T3.5 Alkalitet izražava sposobnost neutralizacije kiseline, a DIC ukupnu količinu otopljenoga anorganskog ugljika; nisu ista veličina.

T3.6 K_{sp} je produkt aktivnosti iona u ravnoteži s čvrstim mineralom za zadanu reakciju otapanja; IAP je odgovarajući produkt aktivnosti u stvarnom uzorku. $SI = \log_{10}(IAP/K_{sp})$; $SI < 0$ znači nezasićenost, $SI = 0$ ravnotežu, a $SI > 0$ prezasićenost.

T3.7 U otvorenom sustavu CO_2 se može izmjenjivati s vanjskim plinskim rezervoarom (uz približno zadan pCO_2), dok je u zatvorenom sustavu razmjena s vanjskim CO_2 onemogućena. Reakcije s mineralima i dalje su moguće.

T3.8 Ukupna tvrdoća potječe pretežno od Ca^{2+} i Mg^{2+}; karbonatna tvrdoća približno odgovara dijelu ukupne tvrdoće ekvivalentnom alkalitetu, a nekarbonatna je preostali dio. Uobičajeno se izražavaju kao ekvivalent $CaCO_3$.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P3.1 Otplinjavanje CO_2 može povisiti pH uz približno očuvan ukupni alkalitet, dok god nema značajnog taloženja minerala ni drugih reakcija koje mijenjaju alkalitet. Raspodjela karbonatnih vrsta pritom se mijenja.

P3.2 Sposobnost otapanja određuje zasićenje kalcitom (aktivnosti Ca^{2+} i CO_3^{2-} u odnosu na Ksp), a ne sam pH.

P3.3 Lokalno se mijenjaju pCO_2, temperatura, miješanje, protok i kemijski sastav, pa se mijenjaju zasićenost i mogućnost taloženja ili otapanja karbonata.

P3.4 Koncentracije Ca^{2+} i Mg^{2+} ovise i o drugim mineralima, ionskoj izmjeni, taloženju i miješanju. Omjer Mg/Ca koristan je pokazatelj, ali nije jednoznačan dokaz omjera vapnenca i dolomita.

P3.5 Otplinjavanje CO_2 obično povisuje pH i udio CO_3^{2-}, povećavajući stupanj zasićenosti kalcitom. To može pogodovati taloženju $CaCO_3$ ako su ispunjeni kinetički i drugi uvjeti.

P3.6 U otvorenom sustavu dotok CO_2 održava sposobnost otapanja karbonata; u zatvorenom sustavu dostupnost CO_2 je ograničena i sastav se mijenja kako mineral reagira.

P3.7 DIC je ukupni anorganski ugljik; alkalitet je sposobnost neutralizacije kiseline; tvrdoća prvenstveno opisuje Ca^{2+} i Mg^{2+}. Veličine se mogu povezati, ali nisu zamjenjive.

P3.8 SI opisuje termodinamičko stanje zasićenosti, dok brzina taloženja ovisi o kinetici reakcija, nukleaciji, raspoloživoj površini, hidrodinamici i biološkoj aktivnosti.

P3.9 Tijekom transporta i čuvanja uzorak može izmjenjivati CO_2 sa zrakom i promijeniti temperaturu, što pomiče karbonatne ravnoteže. Zato pH treba mjeriti na terenu.

C Rješenja zadataka

Z3.1 CO_2 u zraku tla i atmosferi

Za atmosferu: $[CO_2^*] = 0{,}033 \cdot 0{,}0004 = 1{,}32 \times 10^{-5}$ mol/L = 0,0132 mmol/L. Za zrak tla: $[CO_2^*] = 0{,}033 \cdot 0{,}010 = 3{,}30 \times 10^{-4}$ mol/L = 0,330 mmol/L. Druga je vrijednost 25 puta veća, što objašnjava važnost CO_2 iz tla za otapanje karbonata.

Z3.2 Odnos Ca^{2+}, Mg^{2+} i HCO_3^-

Očekivano je $[HCO_3^-] = 2 \cdot (1{,}00 + 0{,}20) = 2{,}40$ mmol/L, a izmjereno 1,90 mmol/L. Odstupanje iznosi −0,50 mmol/L (manjak 0,50 mmol/L). Mogući razlozi uključuju doprinos Ca^{2+}/Mg^{2+} iz gipsa ili nekih silikata, miješanje s vodom drukčijeg sastava te unos jakih kiselina. Samo otplinjavanje CO_2 ne smanjuje ukupni alkalitet; pri taloženju kalcita Ca i alkalitet smanjuju se približno stehiometrijski. Prije zaključka potrebno je provjeriti ionsku bilancu, alkalitet i druge glavne ione.

Z3.3 Kako se SI mijenja pri porastu karbonatnog iona?

A: $IAP = 1{,}0 \times 10^{-9}$; $SI = \log_{10}(1/3{,}3) \approx -0{,}52$ (nezasićenost). B: $IAP = 1{,}0 \times 10^{-8}$; $SI = \log_{10}(10/3{,}3) \approx +0{,}48$ (prezasićenost). SI ne određuje brzinu taloženja.

Z3.4 Procjena koncentracije otopljenog CO_2*

Omjer je $10^{7{,}50 - 6{,}35} = 10\text{^}1{,}15 \approx 14{,}13$. Stoga je $[CO_2^*] \approx 2{,}00/14{,}13 \approx 0{,}142$ mmol/L, a DIC ≈ 2,142 mmol/L. Proračun zanemaruje CO_3^{2-} i korekcije aktivnosti.

04 Redoks procesi u prirodnim vodenim sustavima

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T4.1 Oksidacija je predaja elektrona uz porast oksidacijskog broja, a redukcija prihvat elektrona uz njegovo sniženje.

T4.2 Oksidans prihvaća elektrone i reducira se; reducens predaje elektrone i oksidira se.

T4.3 Eh je redoks-potencijal izražen u odnosu na standardnu vodikovu elektrodu (SHE); E° je standardni elektrodni potencijal pojedinog redoks-para pri definiranim standardnim uvjetima.

T4.4 Nernstova jednadžba povezuje potencijal s E°, temperaturom, brojem prenesenih elektrona i aktivnostima sudionika reakcije preko reakcijskog kvocijenta.

T4.5 U pojednostavnjenom redoslijedu prihvatitelja elektrona navode se O_2, NO_3^-, Mn(IV), Fe(III), SO_4^{2-} i, u metanogenezi, CO_2. Redoks-zone mogu se preklapati.

T4.6 Denitrifikacija je mikrobna redukcija nitrata (NO_3^-) do plinovitih dušikovih spojeva, najčešće N_2, uz moguće međuprodukte, primjerice NO_2^-, NO i N_2O.

T4.7 Otopljeni Fe^{2+} može se oksidirati u Fe(III), nakon čega često slijede hidroliza i taloženje Fe(III) (oksi)hidroksida; redukcijsko otapanje tih minerala može osloboditi Fe^{2+}.

T4.8 Arsen može postati mobilniji pri redukcijskom otapanju Fe(III) (oksi)hidroksida koji vežu As i pri oksidaciji sulfidnih minerala s arsenom, primjerice arsenopirita.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P4.1 Izmjereni Eh može biti nepouzdan u vodi s više redoks-parova koji nisu u međusobnoj ravnoteži. Potrebno je zajedno procijeniti O_2, NO_3^-, Fe^{2+}, Mn^{2+}, sulfid, pH i uvjete mjerenja.

P4.2 Nitrati se mogu uklanjati denitrifikacijom u redukcijskim uvjetima. Njihova današnja niska koncentracija ne opisuje nužno povijesni unos.

P4.3 Mikrobna razgradnja organske tvari troši dostupne prihvatitelje elektrona; nakon iscrpljivanja jačih oksidansa može se potaknuti redukcijsko otapanje Fe(III) minerala i oslobađanje Fe^{2+}.

P4.4 Otopljeni Fe^{2+} na zraku se može oksidirati u Fe(III), koji zatim hidrolizira i taloži se u obliku Fe(III) (oksi)hidroksida narančastosmeđe boje.

P4.5 Oksidacijom pirita nastaju sulfati i kiselost; sniženje pH može povećati topljivost drugih mineralnih faza i mobilnost pojedinih metala.

P4.6 Arsen može biti adsorbiran na Fe(III) (oksi)hidroksidima ili ugrađen u njih. Njihovo redukcijsko otapanje može osloboditi arsen u vodu.

P4.7 Organska tvar predaje elektrone (reducens), a kisik ih prima (oksidans). Redukcija i oksidacija događaju se zajedno.

P4.8 Kisik može oksidirati Fe^{2+} i sulfid te potaknuti taloženje novih faza, čime se mijenjaju koncentracije i redoks-pokazatelji. Uzorkovanje i obrada moraju spriječiti kontakt sa zrakom kad to zahtijeva metoda.

P4.9 Razgradnja povećane biomase povećava mikrobnu potrošnju kisika, pa sedimenti i hidraulički povezane podzemne vode mogu prijeći u izraženije redukcijske uvjete.

C Rješenja zadataka

Z4.1 Koliko organske tvari treba za denitrifikaciju?

Iz stehiometrije slijedi: na 4 mmol NO_3^- troši se 5 mmol CH_2O i nastaje 2 mmol N_2. Za 1,60 mmol/L NO_3^- dobiva se potrošnja $CH_2O = 1{,}60 \cdot 5/4 = 2{,}00$ mmol/L i nastanak $N_2 = 1{,}60 \cdot 2/4 = 0{,}80$ mmol/L. To su teorijske vrijednosti bez utjecaja rasta biomase i sporednih reakcija.

Z4.2 Elektronska bilanca za dušik

Svaki atom N reducira se iz +V u 0 i prima 5 elektrona, pa su za jednu molekulu N_2 potrebna ukupno 10 elektrona. Jedan atom C u CH_2O oksidacijom iz 0 u +IV predaje 4 elektrona; za 20 elektrona potrebno je oksidirati 5 takvih atoma C. Time se mogu reducirati 4 atoma N iz nitrata, odnosno nastati 2 molekule N_2.

Z4.3 Redoks slijed nizvodno

Vjerojatan slijed povećanja stupnja redukcije jest A → B → C. U B su mogući potrošnja O_2 i denitrifikacija, a u C redukcija Fe(III) i redukcija sulfata. Koncentracije ne dokazuju da sve tri vode pripadaju jednoj vodnoj masi; moguće je miješanje.

Z4.4 Tok nitrata kroz presjek

Ulazni tok: $5{,}0 \cdot 45 \cdot 86\,400 = 19{,}44 \times 10^6$ mg/dan = 19,44 kg/dan NO_3^-. Nakon uklanjanja 65 % preostaje $19{,}44 \cdot 0{,}35 \approx 6{,}80$ kg/dan; uklonjeni tok iznosi 12,64 kg/dan.

05 Koloidi i sorpcija

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T5.1 Koloid je mala dispergirana čestica (u prirodnim vodama približno 1–1000 nm, ovisno o definiciji); disperzna faza su čestice, a disperzno sredstvo najčešće voda.

T5.2 Pri jednakoj masi i sličnom obliku čestica, njihovim smanjivanjem povećava se omjer ukupne površine i mase te broj dostupnih površinskih reaktivnih mjesta.

T5.3 Električni dvosloj uključuje površinski naboj i raspodjelu iona u njegovoj blizini; zeta-potencijal je električni potencijal na približnoj ravnini klizanja između čestice i okolne tekućine.

T5.4 Povećanje ionske jakosti obično sažima difuzni dio električnog dvosloja i smanjuje elektrostatsko odbijanje čestica, čime može pogodovati agregaciji.

T5.5 Adsorpcija je vezanje na površinu; apsorpcija ulazak u volumen; ionska izmjena reverzibilna zamjena kompenzirajućih iona na izmjenjivačkim mjestima.

T5.6 Linearna izoterma pretpostavlja $q = K_d \cdot C_e$, Freundlichova je empirijski nelinearan model $q = K_F \cdot C_e^n$, a Langmuirova izoterma opisuje približavanje graničnom sorpcijskom kapacitetu površine.

T5.7 $K_d = q/C_e$ (često u L/kg) odnosi se na zadani sustav i uvjete; njegova vrijednost ovisi o specijaciji, pH, ionskoj jakosti, vrsti sorbenta i prisutnosti konkurentskih iona.

T5.8 Kapacitet kationske izmjene (CEC) jest količina izmjenjivoga pozitivnog naboja po jedinici mase suhe čvrste faze, obično izražena u cmol(+)/kg ili meq/100 g.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P5.1 Filtar može propustiti koloide na kojima je metal vezan. „Filtrirana frakcija” definirana je operacijski i ne znači nužno da je metal prisutan samo kao slobodan ion ili otopljeni kompleks.

P5.2 Kada je apsolutna vrijednost zeta-potencijala mala, elektrostatsko odbijanje često je slabije, pa agregacija može biti izraženija. Međutim, važna je i sterička stabilizacija.

P5.3 Stacionarna glinovita faza može sorbirati onečišćivalo, ali mobilni koloidi s vezanim onečišćivalom mogu pospješiti njegov transport kroz pore i pukotine.

P5.4 Promjena pH mijenja protonaciju površinskih skupina, površinski naboj i specijaciju metala, što može dovesti do desorpcije i bez otapanja mineralne faze.

P5.5 Ionska jakost, konkurentski ioni i specijacija razlikuju se između destilirane i slane porne vode; zbog toga se i koeficijent K_d može znatno promijeniti.

P5.6 Na pozitivnoj površini elektrostatsko vezanje aniona može biti povoljnije; na negativnoj slabije. Specifična adsorpcija može odstupiti od tog jednostavnog pravila.

P5.7 Važni su gustoća i vrsta reaktivnih mjesta, mineralogija, konkurencija iona, površinski naboj, pH i dostupnost površina.

P5.8 Organska tvar ima funkcionalne skupine koje vežu metale. Otopljeni organski kompleksi i mobilni organski koloidi pritom mogu olakšati prijenos metala.

P5.9 CEC opisuje kapacitet izmjene naboja, ne selektivnost pojedinih kationa. Selektivnost ovisi o mineralu, naboju i hidrataciji iona, koncentracijama te kemijskim uvjetima.

C Rješenja zadataka

Z5.1 Metali u trima operacijski definiranim frakcijama

Frakcija > 0,45 µm: 160 − 100 = 60 µg/L; frakcija 0,02–0,45 µm: 100 − 40 = 60 µg/L; frakcija < 0,02 µm: 40 µg/L. Udio srednje frakcije iznosi 60/160 = 37,5 %. Membranska filtracija daje operacijske frakcije; njihove granice nisu jednoznačne granice kemijskih vrsta ili veličina pojedinačnih čestica.

Z5.2 Freundlichova izoterma sorpcije

$q_1 = 2{,}0 \cdot (4{,}0)^{0{,}60} \approx 4{,}59$ mg/kg; $q_2 = 2{,}0 \cdot (9{,}0)^{0{,}60} \approx 7{,}47$ mg/kg. Omjer $q_2/q_1 \approx 1{,}63$, a omjer ravnotežnih koncentracija $C_{e,2}/C_{e,1} = 9{,}0/4{,}0 = 2{,}25$. Sorpcija raste sublinearno jer je $n < 1$.

Z5.3 Granica kapaciteta u Langmuirovu modelu

Za $C_e = 2{,}0$ mg/L: $K_L \cdot C_e = 1{,}0$, pa je $q = 150 \cdot 1/2 = 75$ mg/kg. Za $C_e = 10{,}0$ mg/L: $K_L \cdot C_e = 5{,}0$, pa je $q = 150 \cdot 5/6 = 125$ mg/kg. C_e raste pet puta, a q samo $125/75 \approx 1{,}67$ puta jer se q približava q_{max}.

Z5.4 Koliko Ca^{2+} može vezati izmjenjivač?

Ukupan kapacitet iznosi $0{,}20 \cdot 15 = 3{,}0$ cmol(+) = 0,030 mol pozitivnog naboja. Za 1 mol Ca^{2+} potrebna su 2 mola negativnog naboja na izmjenjivaču, stoga je $n(Ca^{2+}) = 0{,}030/2 = 0{,}015$ mol, a masa Ca iznosi $0{,}015 \cdot 40{,}1 \approx 0{,}602$ g. To je teorijski maksimum uz zadane pretpostavke.

06 Izotopi ugljika u istraživanju podzemnih voda

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T6.1 ^{12}C i ^{13}C stabilni su izotopi ugljika, a ^{14}C radioaktivan je izotop. Sva tri imaju šest protona, ali različit broj neutrona.

T6.2 $\delta^{13}C$ izražava relativno odstupanje omjera $^{13}C/^{12}C$ od standarda, u ‰; pMC (percent Modern Carbon) izražava normirani radiougljični sadržaj uzorka u odnosu na referentni moderni ugljik.

T6.3 DIC čine otopljeni CO_2* ($CO_2(aq) + H_2CO_3$), HCO_3^- i CO_3^{2-}. Njihovi relativni udjeli ovise ponajprije o pH.

T6.4 Kozmogeni ^{14}C nastaje u gornjim dijelovima atmosfere, ulazi u atmosferski CO_2, zatim u biljke i tlo te u DIC pri prihranjivanju podzemne vode.

T6.5 Vrijeme poluraspada ^{14}C iznosi približno 5730 godina. Idealizirani raspad opisuje $A(t) = A_0 \cdot 2^{-t/T_{1/2}}$; za datiranje podzemne vode potrebne su pretpostavke o početnoj aktivnosti i geokemijskim promjenama ugljika.

T6.6 A_0 je procijenjena početna aktivnost ^{14}C u otopljenom anorganskom ugljiku (DIC) u trenutku prihranjivanja odnosno početku modeliranoga „starenja" vode.

T6.7 Dodavanje staroga, ^{14}C-siromašnog ugljika snižava vrijednost pMC u DIC-u i može povećati prividnu starost bez odgovarajućeg proteka vremena.

T6.8 Izvori ugljika mogu imati karakteristične, ali djelomično preklapajuće raspone $\delta^{13}C$. Interpretacija mora uzeti u obzir izotopnu frakcionaciju, karbonatne ravnoteže i miješanje.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P6.1 DIC može primiti ugljik bez ^{14}C otapanjem starih karbonata ili iz dubokog CO_2, pa se aktivnost smanjuje i bez proporcionalno duljeg zadržavanja vode.

P6.2 Uzduž toka mogu se mijenjati izvori DIC-a, odvijati otapanje karbonata, razmjena ugljika i miješanje voda. Zbog toga se prividna ^{14}C-starost može promijeniti neovisno o samom radioaktivnom raspadu.

P6.3 DIC pri prihranjivanju već može biti razrijeđen ^{14}C-siromašnim ugljikom; A_0 ovisi o uvjetima u tlu i reakcijama s karbonatima te se ne može univerzalno postaviti na 100 pMC.

P6.4 Na $\delta^{13}C$-DIC utječu miješanje, otapanje karbonata, izmjena CO_2, izotopna frakcionacija i promjene specijacije, pa međuvrijednost sama po sebi nije dokaz dvaju izvora.

P6.5 $\delta^{13}C$ pomaže razmatrati izvore i procese ugljika, a ^{14}C nosi vremensku informaciju uz korekciju početne aktivnosti. Zajedno ograničavaju više mogućih tumačenja.

P6.6 Geogeni CO_2 i karbonatni ugljik mogu biti siromašni ^{14}C i promijeniti $\delta^{13}C$-DIC. Iz toga ne možemo zaključiti da je voda nužno jednako stara kao njezin ugljik.

P6.7 Važni su hidrogeologija, hidraulički odnosi, pH, alkalitet/DIC, Ca/Mg, izotopi vode, ^3H i protoci. ^{14}C bez modela ugljikova ciklusa nije dovoljan.

P6.8 Mjeri se ^{14}C u DIC-u, čiji se sastav može mijenjati reakcijama i miješanjem. Voda i ugljik ne moraju dijeliti istu povijest izmjene i transporta.

P6.9 DIC, otopljeni organski ugljik i čvrsti karbonati mogu imati različitu izotopnu povijest; treba navesti koju je frakciju analizirana metoda obuhvatila.

C Rješenja zadataka

Z6.1 Dvije vode s jednakim ^{14}C, različitom početnom aktivnosti

Faktor $5730/\ln 2 \approx 8267$ godina. Za uzorak A: $t = 8267 \cdot \ln(85/35) \approx 7335$ godina. Za uzorak B: $t = 8267 \cdot \ln(55/35) \approx 3736$ godina. Razlika nastaje zbog različitih procijenjenih početnih aktivnosti A_0; dobiveni rezultati modelne su starosti.

Z6.2 Miješanje triju izvora ugljika u DIC-u

Vrijednost nakon miješanja iznosi $0{,}50 \cdot 100 + 0{,}30 \cdot 0 + 0{,}20 \cdot 20 = 54$ pMC. To je udio modernog radiougljika u smjesi DIC-a prema zadanom modelu, a ne izravna starost vode.

Z6.3 Obrnuti račun izvora $\delta^{13}C$

$-14 = (1 - f) \cdot (-24) + f \cdot (+1) = -24 + 25f$. Slijedi $f = 10/25 = 0{,}40$, odnosno oko 40 % karbonatnog ugljika u idealiziranom modelu. Stvaran DIC podliježe frakcionaciji i promjenama karbonatnih vrsta.

Z6.4 Promjena signala u razmjerno kratkom razdoblju

Ne. Raspad ^{14}C tijekom jednog mjeseca zanemariv je s obzirom na vrijeme poluraspada od 5730 godina. Vjerojatniji su miješanje voda različitog sastava i dodavanje ugljika siromašnog ^{14}C. Korisna su mjerenja DIC-a i alkaliteta, $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ te praćenje protoka i ponovljeno uzorkovanje.

07 Izotopi kisika i vodika u istraživanju podzemnih voda

A Kratki odgovori na teorijska pitanja

T7.1 Stabilni izotopi vodika su ^{1}H i ^{2}H, a kisika ^{16}O, ^{17}O i ^{18}O. U hidrogeologiji se najčešće mjere omjeri $^{2}H/^{1}H$ i $^{18}O/^{16}O$ (iskazani kao $\delta^{2}H$ i $\delta^{18}O$); radioaktivni je izotop vodika ^{3}H (tricij).

T7.2 $\delta = (R_{uzorka}/R_{standarda} - 1) \cdot 1000$ ‰, gdje je R omjer težeg i lakšeg izotopa; za izotope vode referentna je ljestvica VSMOW–SLAP.

T7.3 Ravnotežna frakcionacija nastaje pri raspodjeli izotopa između faza u stanju približne termodinamičke ravnoteže; kinetička nastaje zbog različitih brzina procesa, osobito pri neravnotežnom isparavanju i difuziji.

T7.4 Rayleighov model opisuje postupno izdvajanje kondenzata relativno bogatog težim izotopima, pri čemu preostala vodena para postaje sve siromašnija težim izotopima.

T7.5 Visina, udaljenost od mora, geografska širina, temperatura, sezona, količina oborine i podrijetlo vlage.

T7.6 GMWL je klasični globalni meteorski pravac $\delta^{2}H \approx 8 \cdot \delta^{18}O + 10$ ‰; LMWL je lokalni meteorski pravac izveden iz podataka o lokalnim oborinama.

T7.7 Deuterijski eksces računa se kao $d = \delta^{2}H - 8 \cdot \delta^{18}O$ (u ‰). Tumačenje ovisi o lokalnom podrijetlu vlage i mogućem isparavanju.

T7.8 Tricij ima vrijeme poluraspada približno 12,32 godine. Promjenjiv unos tricija i miješanje voda različite dobi znače da pojedinačna vrijednost TU ne određuje jedinstvenu starost.

B Odgovori na pitanja za promišljanje

P7.1 Slična interakcija vode sa stijenama može uzrokovati slične koncentracije Ca^{2+} u vodama različita podrijetla, doba prihranjivanja ili nadmorske visine. $\delta^{18}O$ može pružiti dodatnu informaciju o izotopnom potpisu vode.

P7.2 Pri kondenzaciji teži izotopi povlašteno ulaze u kondenzat, a preostala para se obogaćuje lakšim izotopima (Rayleighov učinak).

P7.3 Kada su dostupni kvalitetni lokalni podaci o izotopnom sastavu oborina, LMWL je obično prikladniji za regionalno tumačenje. GMWL koristan je kao šira referenca kad lokalni pravac nije raspoloživ.

P7.4 Isparavanje razmjerno brže uklanja lakše izotopologe vode, pa jezerska voda često pokazuje manje negativne $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$ u odnosu na oborine koje je prihranjuju.

P7.5 Izotopni potpis ovisi i o sezoni, podrijetlu vlage, isparavanju i miješanju, a visinski gradijent varira; iz jedne vrijednosti može se dobiti samo modelna procjena visine.

P7.6 Tricij može potjecati iz manjeg udjela recentno prihranjene vode koja se miješa sa starijom vodom. Sama prisutnost tricija ne znači da je cijeli uzorak iste, mlade starosti.

P7.7 Radiogeni ^{3}He nastaje raspadom ^{3}H. Odnos $^{3}H/^{3}He$ može pomoći u procjeni vremena od prihranjivanja ako se razluče atmosferski i drugi izvori helija te gubici plina.

P7.8 Proljetne oborine mogu imati drukčiji $\delta^{18}O$ i $\delta^{2}H$, a promjena udjela brze i spore komponente toka mijenja izotopni sastav izvora.

P7.9 Miješanje dviju meteorskih voda može zadržati smjesu blizu pravca; položaj točaka nije jedinstven dokaz jednog izvora.

C Rješenja zadataka

Z7.1 Dva uzorka, dva deuterijska ekscesa

A: $d = -56 - 8 \cdot (-8{,}0) = +8$ ‰; za klasični GMWL pri $\delta^{18}O = -8{,}0$ ‰ očekuje se $\delta^{2}H = -54$ ‰, pa je odstupanje −2 ‰. B: $d = -46 - 8 \cdot (-6{,}0) = +2$ ‰; GMWL daje −38 ‰, pa je odstupanje −8 ‰. Uzorak B nalazi se znatnije ispod pravca; isparavanje je moguća, ali ne i jedina interpretacija.

Z7.2 Provjeri miješanje s dva neovisna tragača

Iz $\delta^{18}O$: $f_B = (-8{,}4 - (-10{,}0))/(-6{,}0 - (-10{,}0)) = 1{,}6/4{,}0 = 0{,}40$. Iz Cl^-: $f_B = (20{,}8 - 8{,}0)/(40{,}0 - 8{,}0) = 12{,}8/32{,}0 = 0{,}40$. Oba tragača podupiru približno 40 % vode B i 60 % vode A uz pretpostavke konzervativnog miješanja.

Z7.3 Tricij nakon 18,5 godina

Preostali sadržaj tricija iznosi $10{,}0 \cdot 2^{-18{,}5/12{,}32} \approx 3{,}53$ TU. Stvarni vodonosnici obično imaju miješanje voda različite dobi i vremenski promjenjiv unos tricija, pa ovakav proračun nije općenito dovoljan za određivanje starosti.

Z7.4 Obrnuta procjena visine prihrane

Razlika je $-8{,}7 - (-7{,}2) = -1{,}5$ ‰. Uz gradijent −0,25 ‰ na 100 m to odgovara porastu visine od 600 m. Reprezentativna visina prihranjivanja iznosi $200 + 600 \approx 800$ m n. v. Rezultat ovisi o lokalnom i vremenski promjenjivom gradijentu, sezonskoj prihrani i miješanju.

Rješenja integracijskih zadataka

Integracijska rješenja predstavljaju pojednostavnjene hipoteze usklađene sa zadanim podacima; nisu jedina moguća tumačenja.

I.1 Izvor nakon pljuska: koja je voda stigla?

Na vrhu protoka električna vodljivost i koncentracije Ca^{2+} i HCO_3^- padaju, dok $\delta^{18}O$ postaje manje negativan i približava se vrijednosti oborine. To je u skladu s većim udjelom brze prihrane i miješanjem s prethodnom podzemnom vodom. Hipotezu podupiru kontinuirana mjerenja protoka i mutnoće te vremenski niz EC-a i izotopa vode.

I.2 Zaslanjivanje i ionska izmjena uz obalu

Udio morske vode iz Cl^- iznosi $f_m = (210 - 20)/(19\,000 - 20) \approx 0{,}0100$, odnosno oko 1,0 %. Očekivani Na^+ bez reakcija iznosi ≈ 118 mg/L, a izmjereno je 100 mg/L (manjak ≈ 18 mg/L). Očekivani Ca^{2+} iznosi ≈ 44 mg/L, a izmjereno je 100 mg/L (višak ≈ 56 mg/L). Podaci su u skladu s mogućom ionskom izmjenom (zadržavanje Na^+ i oslobađanje Ca^{2+}), ali i s otapanjem Ca-minerala. Korisni su Mg^{2+}, alkalitet, Br^-/Cl^- i vremenski nizovi.

I.3 Je li voda stara ili miješana?

Odnos $A/A_0 = 35/70 = 0{,}5$ daje modelnu starost t = 5730 godina. Mjerljivi ^3H upućuje na recentnu komponentu ili miješanje, pa uzorak nije nužno homogena vodna masa te starosti. Otapanje starih karbonata, geogeni CO_2, izmjena ugljika i miješanje mogu dodatno mijenjati ^{14}C i $\delta^{13}C$ u DIC-u.

I.4 Redoks i koloidni prijenos arsena

U uzorku D moguća je mobilizacija As pri redukcijskom otapanju Fe(III) (oksi)hidroksida. U operacijski definiranoj frakciji > 0,02 µm iznosi 46 − 18 = 28 µg/L, odnosno približno 61 % ukupnog As. Za razlikovanje oblika potreban je niz kontroliranih filtracija, određivanje specijacije As i Fe te uzorkovanje bez oksidacije na zraku.

I.5 Od stijene do sedimenta: objedinjena interpretacija

$SI(kalcit) = \log_{10}(4{,}0) \approx +0{,}60$, što označava prezasićenost. Ca^{2+} i HCO_3^- mogu potjecati od otapanja karbonata, a Na^+ i Si od trošenja silikata; mogući su i drugi izvori. Manje negativan $\delta^{18}O$ jezerske vode može biti posljedica isparavanja, a metali se mogu prenositi s mobilnim koloidima. Potrebni su temperatura, pCO_2, DIC i alkalitet, omjeri glavnih iona, ionska bilanca, δ^2H i deuterijski eksces te analiza metala u različitim veličinskim frakcijama. Pozitivan SI ne određuje brzinu taloženja.

Literatura

Parkhurst, D. L. i Appelo, C. A. J. (1999). User's guide to PHREEQC (Version 2), USGS WRI 99-4259. https://doi.org/10.3133/wri994259
Karbonatne ravnoteže, specijacija, SI, sorpcija i ionska izmjena.

Goldich, S. S. (1938). A study in rock-weathering. Journal of Geology 46, 17–58. https://doi.org/10.1086/624619
Redoslijed stabilnosti primarnih minerala pri trošenju.

USGS (1999). Environmental Characteristics of Clays and Clay Mineral Deposits. https://pubs.usgs.gov/info/clays/
Nastanak sekundarnih minerala, gline i svojstva sorpcijskih materijala.

McMahon, P. B. i Chapelle, F. H. (2008). Redox processes and water quality of selected principal aquifer systems. Ground Water 46, 259–271. https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.2007.00385.x
Redoks-zonalnost i pokazatelji procesa u vodonosnicima.

IAEA (2013). Isotope Methods for Dating Old Groundwater. Vienna: IAEA, publikacija STI/PUB/1587. https://www-pub.iaea.org/MTCD/Publications/PDF/Pub1587_web.pdf
^{14}C u DIC-u, procjena početne aktivnosti, korekcije i nesigurnosti.

Han, L.-F. i Wassenaar, L. I. (2021). Principles and uncertainties of ^{14}C age estimations for groundwater transport and resource evaluation. Isotopes in Environmental and Health Studies 57, 111–141. https://doi.org/10.1080/10256016.2020.1857378
Ograničenja i modeli radiougljičnoga određivanja starosti.

Jasechko, S. (2019). Global Isotope Hydrogeology—Review. Reviews of Geophysics 57, 835–965. https://doi.org/10.1029/2018RG000627
$\delta^{18}O$, $\delta^{2}H$, meteorski pravci, evaporacija, prihranjivanje i podzemne vode.