

Univerza v Ljubljani
Naravoslovnotehniška fakulteta
Oddelek za geologijo



doc. dr. Timotej Verbovšek

študijsko gradivo za predmet

Geokemija

**(prosojnice s predavanj, ki jih izvaja
T. Verbovšek)**

Opomba: le študijsko gradivo ni zadosten učni pripomoček za opravljanje
izpita - upoštevajte tudi dodatno obvezno študijsko literaturo!

2012/13

Nosilca predmeta:

*izr. prof. dr. Nina Zupančič
doc. dr. Timotej Verbovšek*

Ljubljana, december 2011



Univerza v Ljubljani
Naravoslovnotehniška fakulteta
Oddelek za geologijo

Geokemija

2012/13

Nosilca:

*izr. prof. dr. Nina Zupančič
doc. dr. Timotej Verbovšek*

Kontakt

- × doc. dr. Timotej Verbovšek
 - × soba 217
 - × tel.: 01/4704 644
 - × timotej.verbovsek@ntf.uni-lj.si
 - × govorilne ure: torek, 8:30-10h

- × Študijski material, obvestila:
 - × <http://www.geo.ntf.uni-lj.si/tverbovsek/>

Študijska literatura

- * **glavna študijska literatura:**
 - * materiali s predavanj (PDF) - na spletni strani:
<http://www.geo.ntf.uni-lj.si/tverbovsek/>
 - * skripta in knjigi:
 - Pirc, S., 1982: Uvod v geokemijo. Skripta, NTF UL, Oddelek za geologijo.
 - Krauskopf, Bird, 1995: *Introduction to geochemistry*.
 - Prohić, E., 1998: *Geokemija*. Targa, Zagreb.

- * **priporočena dodatna študijska literatura:**
 - * knjige:
 - Albarede, F., 2003: *Geochemistry. An introduction*. Cambridge University Press.
 - Appelo, C. A. J. & Postma, D., 2006: *Geochemistry, groundwater and pollution*. A. A. Balkema Publishers, 2nd. ed.
 - Treatise on Geochemistry:
 - 4. The Atmosphere
 - 5. Surface and Ground Water, Weathering, Soils
 - 8. Biogeochemistry

Vsebina

- ❖ **1. Hidrosfera**
 - ❖ oceani, jezera, reke, led, padavine

- ❖ **2. Hidrogeokemija**
 - ❖ geokemična sestava podzemnih vod

- ❖ **3. Geokemično modeliranje**
 - ❖ modeliranje sestave podzemnih in ostalih vod



Univerza v Ljubljani
Naravoslovnotehniška fakulteta
Oddelek za geologijo

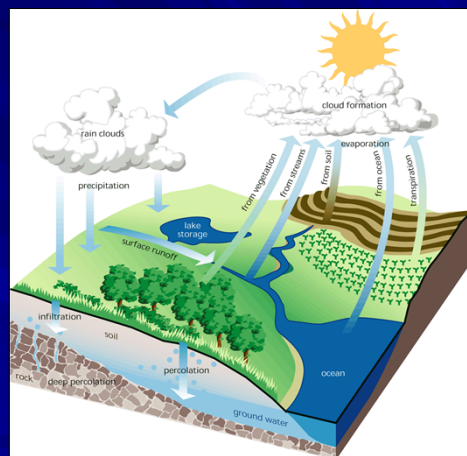
Geokemija

Hidrosfera

2012/13

Hidrosfera

- ❖ nesklenjena lupina vode
 - ❖ oceani, morja, jezera, reke, podzemna voda, sneg, led
- ❖ hidrološki cikel:
 - ❖ evaporacija
 - ❖ izhlapevanje vode
 - ❖ transpiracija
 - ❖ poraba vode v rastlinah (evapotranspiracija)
 - ❖ kondenzacija
 - ❖ ujetje vode na majhne delce
 - ❖ nastanek padavin
 - ❖ padavine
 - ❖ odtok
 - ❖ površinski
 - ❖ podzemni



Količina vode na Zemlji

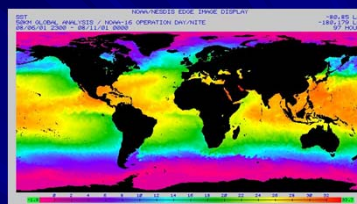
❖ količina vode:

❖ vsa voda:	1,386,000,000 km ³	100 %
❖ oceani	96,5 % vse vode	
❖ ledeniki, sneg	1,7 %	
❖ podzemna voda	1,7 %	
❖ sladka	46 %	
❖ slana	54 %	
❖ jezera	0,013 %	
❖ atmosfera	0,001 %	
❖ reke	0,0002 %	



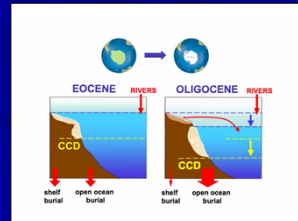
Kemična sestava oceanov

- ❖ 97 % (volumskih) vse vode
- ❖ 70,8 % površine Zemlje
- ❖ slanost: 35 ‰ (vsa trdna snov)
 - ❖ Rdeče morje, Perzijski zaliv: 40 ‰
- ❖ kloridnost
 - ❖ določena z obarjanjem halidov (Cl⁻, Br⁻, I⁻)
 - ❖ okoli 19 ‰
- ❖ temperatura
 - ❖ povprečno: 17°C
 - ❖ termoklina (okoli 1000 m)
 - ❖ pod njo je hladen ocean (5°C)
- ❖ gostota
 - ❖ odvisna od temperature, slanosti in tlaka
- ❖ fotična cona, do okoli 50 m globoko



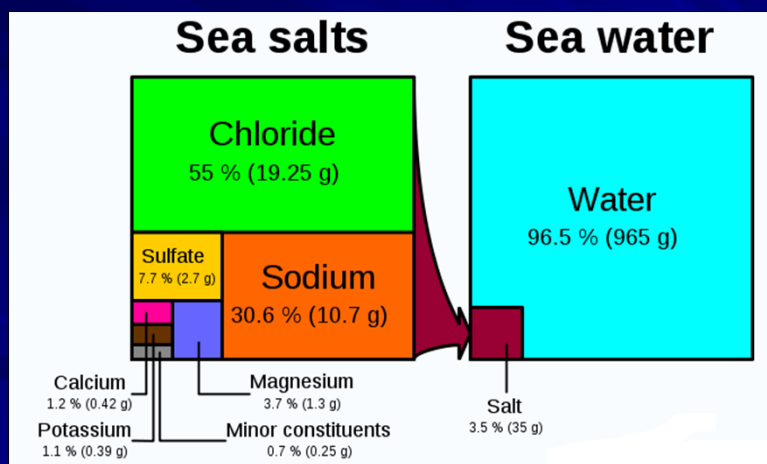
Kemična sestava oceanov

- ❖ raztopljeni ioni:
 - ❖ Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}
- ❖ tudi HCO_3^- in SiO_2 , toda ta dva krožita precej hitreje zaradi vpliva organizmov
 - ❖ CO_2 se vgrajuje v kalcitne skelete organizmov
 - ❖ pod CCD (okoli 4 km globoko) je kalcit topen
 - ❖ CCD = karbonatni prag (globina, v kateri se kalcit raztaplja)
- ❖ pH morja je skoraj konstanten, okoli 7,8 - 8,4
- ❖ akumulacija vseh sedimentov in raztopljenih snovi
 - ❖ vulkani, veter, erupcije na dnu, toda največ je nanosa rek



Kemična sestava oceanov

- ❖ sestava morske vode v %:



Kemična sestava oceanov

- ❖ morska voda: Na > Mg > Ca in Cl > SO₄ > CO₃
- ❖ rečne vode: Ca > Na > Mg in CO₃ > SO₄ > Cl

❖ raztopljeni plini

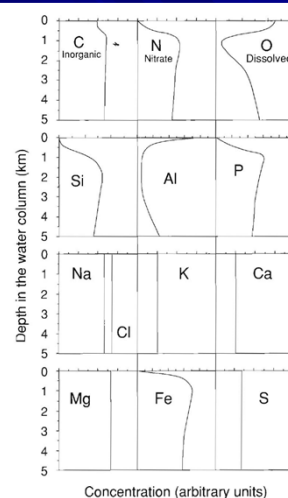
- ❖ atmosfera in ocean sta v tesnem stiku, velika izmenjava
- ❖ količine plinov v morski vodi so odvisne od parcialnih tlakov plinov v ozračju
- ❖ dušik je inerten
- ❖ vsebnost kisika zelo niha v odvisnosti od okolja (organizmi)
- ❖ vsebnost CO₂ je tudi odvisna od okolja (kot plin, vgrajuje se v karbonate, ...)
- ❖ tudi NH₃, Ar, He, Ne

Plin	ml/l
O ₂	0-9
N ₂	8,4 - 14,5
CO ₂	34 - 56
Ar	0,2 - 0,4
He + Ne	1,7 x 10 ⁻⁴
H ₂ S	0 - 22 (ali več)

Kemična sestava oceanov

- ❖ elementi se različno porabljajo po globini
- ❖ 95 % organske snovi se reciklira, preden se usede na dno oceana

Figure 6.12: Elements used by biological activity, such as C, N, P, Si (nutrients), are depleted at the surface. Residual major elements, such as Na, Cl, K, Mg, are not affected by biological activity. Al is a detrital element introduced into the thermocline by airborne particles. Dissolved oxygen is equilibrated with atmospheric gases near the surface but is significantly depleted below the thermocline as a result of the oxidation of falling organic debris.



Kemični sedimenti v morju

❖ Mn-gomolji

❖ velikost: do 20 cm premera

❖ nastanek:



❖ Mn oksidira v netopno obliko in se izloči v gomolje

❖ polimetalni, večinoma konstantna sestava po vseh oceanih

❖ 27–30 % Mn

❖ 6 % Fe, 5 % Si, 3 % Al

❖ 1,25–1,5 % Ni, 1,0–1,4 % Cu

❖ tudi Co, Ca, Mg, Na, K, Ti, Ba, ...



Sedimenti v morju

❖ pelagične glin

❖ do 30 % organske snovi

❖ večinoma kremen in minerali glin

❖ prekrivajo 38 % oceanskega dna

❖ silicijevi sedimenti (*siliceous ooze*)

❖ diatomeje, radiolariji, ...

❖ prekrivajo 15 % oceanskega dna

❖ karbonatni sedimenti (*calcareous ooze*)

❖ predstavljajo 10 – 15% vseh sedimentov

❖ prekrivajo 48 % oceanskega dna

❖ zelo topni, večinoma sta prisotna kalcit CaCO_3 in dolomit $(\text{Ca,Mg})\text{CO}_3$

❖ $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3 \leftrightarrow \text{CaCO}_3$

TABLE VII-5
Average compositions of major marine sediments in per cent

	<i>Pelagic clay</i>	<i>Calcareous ooze</i>	<i>Siliceous ooze</i>	<i>Ave. marine sediments^b</i>
Weight fraction	0.37	0.53	0.1	
Density ^a (g/cm ³)	1.1	1.2	0.57	1.03
SiO ₂ %	54.16	18.81	62.74	36.28
TiO ₂	0.81	0.29	0.66	0.52
Al ₂ O ₃	16.07	6.08	13.19	10.49
Fe ₂ O ₃	6.98	2.55	4.92	4.43
FeO	0.85	0.46	1.15	0.67
MnO	0.63	0.19	0.14	0.35
MgO	3.42	1.98	3.02	2.62
CaO	3.33	35.55	1.47	20.22
Na ₂ O	1.28	0.7	1.52	1
K ₂ O	2.85	1.03	2.7	1.87
P ₂ O ₅	0.21	0.11	0.16	0.15
F	0.063	0.054	0.036	0.056
C(organic)	0.27	0.38	0.3	0.33
CO ₂	2.45	28.85	1.08	16.31
SO ₄	(0.5)			(0.19)
Si(pyrite)	0.001	0.001	0.001	0.001
H ₂ O	6.63	2.97	6.91	4.72
ΣFe ₂ O ₃ ^c	7.92	3.06	6.2	5.17

Source: Ronov and Yaroshkevsky (1976).

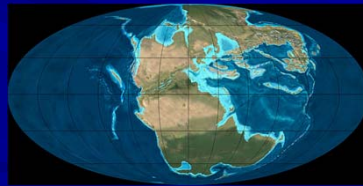
^aThe density of the surface sediments is calculated from equations given by Hamilton (1976).

^bMarine sediments do not include coastal sediments, which are counted as continental sediments.

^cThe total iron content expressed as Fe₂O₃.

Zgodovina oceanov

- ❖ arhaik
 - ❖ dve možnosti:
 - ❖ obstajal naj bi velik ocean, ki naj bi prekrival Zemljo
 - ❖ ocean je bil manjši kot zdaj, lahko jih je bilo tudi več, ločenih
- ❖ kisik je reagiral z vodikom, nastalo je ogromno atmosfere vode
 - ❖ voda je v obliki dežja napolnila oceane
- ❖ ti procesi so bili bolj prisotni v arhaiku zaradi tanjše skorje in večje proizvodnje radiogene toplote
- ❖ zgodnji oceani so bili verjetno bolj kisli
 - ❖ več CO_2 , Ca in Mg
 - ❖ pH naj bi bil blizu 7
- ❖ poznejši oceani so imeli več kisika
 - ❖ Ca in Mg sta se akumulirala v karbonate
 - ❖ Fe je šel v hematit



Kemična sestava celinskih vod

- ❖ zelo spremenljiva
 - ❖ odvisna od klime ter od vrste kamnin oz. tal
- ❖ večinoma prevladujejo sedimentne kamnine, zato je v splošnem največ Ca^{2+} in HCO_3^-
- ❖ Mg je manj kot Ca, ker so Mg-minerali v splošnem manj topni
- ❖ K je v celinskih vodah manj kot Na
 - ❖ več K porabijo rastline
 - ❖ več Na je blizu oceanov
 - ❖ plagioklazi (Na) preperevajo hitreje kot K-glinenci



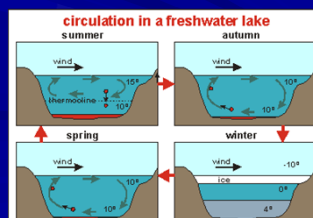
Kemična sestava celinskih vod

- ❖ problemi: onesnaženja
 - ❖ gnojila (N, P, K), pesticidi
 - ❖ razlitja nafte
 - ❖ smeti
 - ❖ biološka onesnaženja
 - ❖ rudniške vode (AMD - acid mine drainage)
 - ❖ kisle, pH je lahko tudi manj kot 2
 - ❖ reakcija rud (sulfidov) v jalovini z vodo:

$$2\text{FeS}_2 + 15/2 \text{O}_2 + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe(OH)}_3 + 4\text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}^+$$



- ❖ jezera:
 - ❖ težava, ker se vode nad in pod termoklino ne mešajo (razen spomladi ali jeseni, ko je razlika v temperaturi manjša), so stratificirane



Kemična sestava celinskih vod

- ❖ izvor elementov v vodah:

Ion	Obilnost		Bližnji vir	Prvotni vir
	ppm	M		
HCO_3^- , CO_3^{2-}	58,8	0,00096	karbonatne kamnine, talni plini	vulkanske emanacije
Ca^{2+}	15,0	0,00037	karbonatne kamnine	plagioklezi
H_4SiO_4	13,1	0,00014	silikatni minerali	silikatni minerali
SO_4^{2-}	11,2	0,00012	deževnica, sadra, organska snov	vulkanske emanacije
Cl^-	7,8	0,00022	deževnica, porna voda klastičnih kamnin	vulkanske emanacije
Na^+	6,3	0,00027	deževnica, porna voda klastičnih kamnin	alkalni glinenci
Mg^{2+}	4,1	0,00017	dolomit, feromagnezijevi minerali	feromagnezijevi minerali
K^+	2,3	0,00006	illiti	alkalni glinenci
NO_3^-	1,0	0,00002	bakterijska dejavnost	vulkanske emanacije
Fe^{2+} , Fe^{3+}	0,67	0,00001	hematit, feromagnezijevi minerali	feromagnezijevi minerali
Al(OH)_4^-	0,24	$2,5 \cdot 10^{-6}$	silikatni minerali	silikatni minerali
F^-	0,09	$5 \cdot 10^{-6}$	sljude, apatit, turmalin	vulkanske emanacije
Sr^{2+}	0,09	$1 \cdot 10^{-6}$	spnenec	plagioklezi
H_3BO_3	0,1-0,01	$5 \cdot 10^{-7}$	glineni minerali	vulkanske emanacije
Br^-	0,02	$2,5 \cdot 10^{-7}$	porna voda klastičnih kamnin	vulkanske emanacije
Skupaj	120,8	0,00235		

Kemična sestava celinskih vod

POPREČNA SESTAVA DEŽEVNICE (ppm)

Cl	0,5	B	0,01	N.NH ₃	0,5
Br	0,03	Na	0,4 ali več	N.NO ₃	0,2
J	0,001	K	0,03 ali več		
SO ₄	2,0	Ca	0,1-10		

POPREČNA SESTAVA PADAVIN IN REČNE VODE NA JAPONSKEM (ppm)

	Pad.	Reke	Reke/Pad.*		Pad.	Reke	Reke/Pad.*
Na	1,1	5,1	1	Si	0,83	8,1	11,4
K	0,26	1,0	0,8	Fe	0,23	0,48	0,4
Mg	0,36	2,4	0,7	Al	0,11	0,36	0,7
Ca	0,94	6,3	1,4	P	0,014		
Sr	0,011	0,057	1,1	Mo	0,00006	0,0006	2,1
Cl	1,1	5,2	1	V	0,0014	0,0010	0,2
J	0,0018	0,0022	0,3	Cu	0,0008	0,0014	0,4
F	0,08	0,15	0,4	Zn	0,0042	0,0050	0,2
S	1,5	3,5	0,5	As	0,0016	0,0017	0,2

* Razmerje Rečna/Padavinska voda je normalizirano na Cl razmerje 1.



Univerza v Ljubljani
Naravoslovnotehniška fakulteta
Oddelek za geologijo

Geokemija

Hidrogeokemija

2012/13

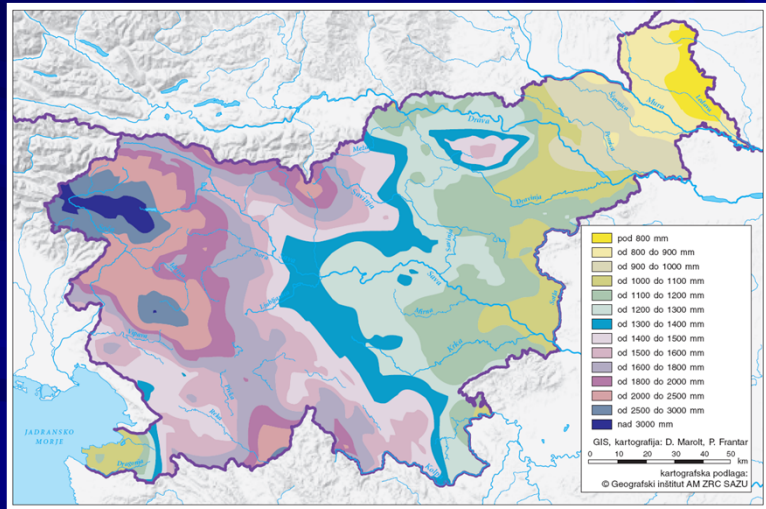
Hidrogeokemija

- * kaj je hidrogeologija?
 - * hidros = voda
 - * geos = Zemlja
 - * logos = veda
- * torej: veda o podzemnih vodah
 - * ukvarja se z zakonitostmi, ki določajo izvor, prisotnost, gibanje in lastnosti podzemnih vod ter aplikacijo teh spoznanj na človeške posege v podzemne vode (na njihovo raziskovanje, zajemanje in zaščito)
- * hidrogeologija je del hidrologije
 - * ta je širša veda o vseh vodah (tudi atmosferskih in površinskih)
- * **hidrogeokemija** je del hidrogeologije in kemije



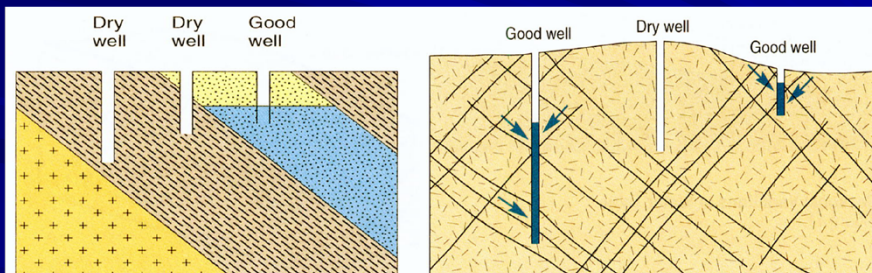
Padavine

- * napajanje podzemne vode poteka predvsem iz padavin in rek



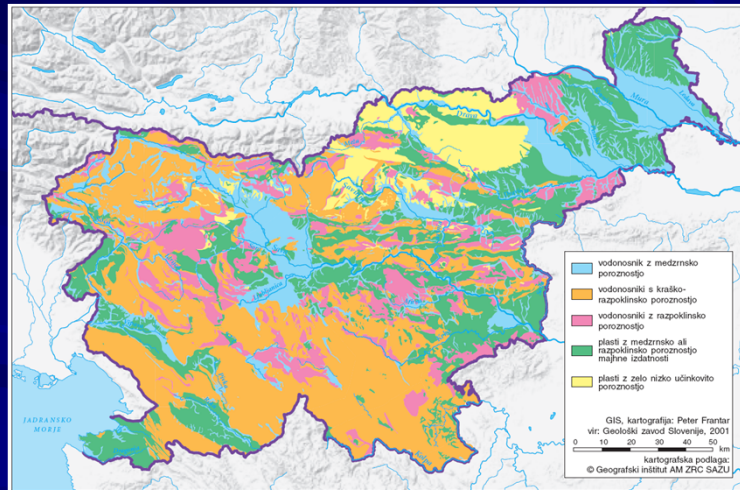
Vodonosniki

- * **vodonosnik (akvifer)**
 - * je kamnina ali sediment, iz katere je mogoče pridobivati ekonomsko pomembne količine vode
 - * primeri: peski, prodi, peščenjaki, razpokani karbonati in zelo razpokane in preperle magmatske kamnine
- * **akvitar** (prevaja vodo, a prepočasi za ekonomsko izkoriščanje)
- * **akviklud** (vsebuje vodo, a je ne prevaja)
- * **akvifug** (ne vsebuje vode)



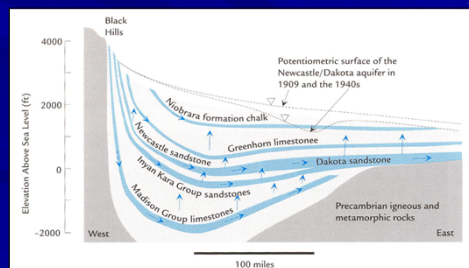
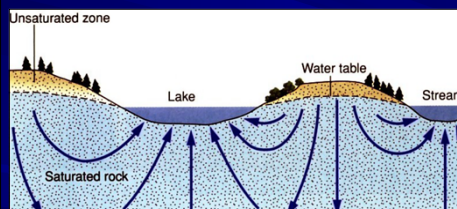
Hidrogeološka karta Slovenije

- × razvrstitev kamnin in sedimentov glede na njihovo poroznost in prepustnost



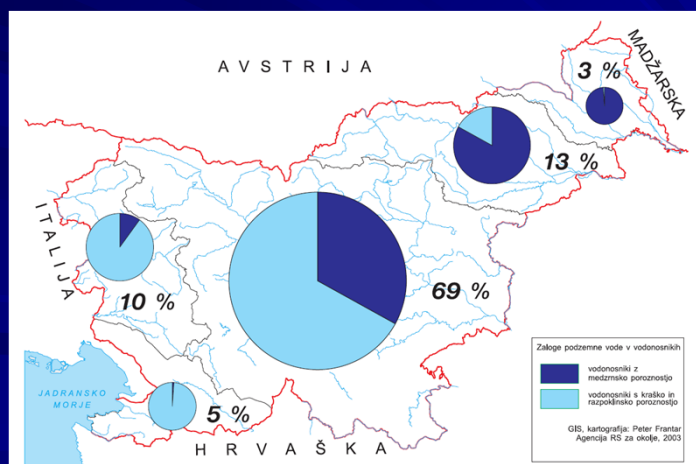
Gibanje podzemne vode

- × podzemna voda potuje v smeri gradienta
 - × globlje ko teče, dalj časa potuje
 - × potovalni časi so lahko zelo dolgi, tudi nekaj tisočletij
 - × sestava vode je zato v ravnotežju s kamnino - raztaplja minerale
 - pri kratkih časih je pomembna kinetika oz. hitrost reakcij



Zaloge podzemne vode po porečjih

- * v Sloveniji imamo okoli $1,43 \cdot 10^9$ m³/leto zalog podzemne vode
- * izkoriščamo okoli 15 % zalog

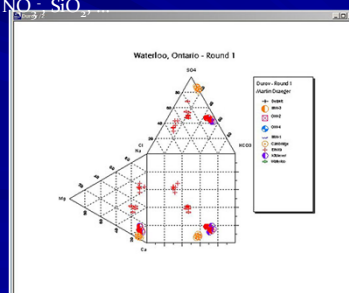


Hidrogeokemija

- * je veja **geokemije**, ki se ukvarja s kemičnimi procesi v vodnem okolju
- * kvaliteta pitne vode je odvisna od geokemične sestave

* KEMIČNA SESTAVA PODZEMNIH VOD

- * v vodah nastopajo številni kationi in anioni:
- * v ionski obliki – raztopljeni !
- * 1. Glavne sestavine
 - Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Fe , HCO_3^- , CO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , SiO_2
- * 2. Drugotne sestavine
 - NH_4^+ , NO_2^- , Sr, Ba, Li, Mn, Al, J, Br, B, P, ...
- * 3. Sledni elementi
 - pod 0,001 mg/l
- * 4. Raztopljeni plini
 - CO_2 , H_2S , N_2 , CH_4 , O_2 , He, Ar, Rn, ...
- * 5. Radioaktivne snovi
 - U, Th, Ra, Rn (plin)



Hidrogeokemija

- * na kemično sestavo podzemnih vod vpliva precej faktorjev, med katerimi so najpomembnejši
 - * način napajanja vodonosnika
 - * litologija
 - * klimatski pogoji
 - * geometrija in povezanost prevodnih struktur
 - * pretok
 - * zadrževalni čas
 - * temperatura
 - * biološki procesi
 - * vplivi kmetijske dejavnosti
 - * antropogeni vplivi
- * vsi ioni in elementi v vodnih raztopinah, niso le posledica raztapljanja oz. preperevanja mineralov
 - * v karbonatnih vodonosnikih tako npr. HCO_3^- izvira predvsem iz atmosferskega CO_2

Hidrogeokemija

- ❖ topnost snovi v vodi
 - ❖ topnostni produkt $K_c = [\text{A}^+][\text{B}^-] / [\text{AB}]$
- ❖ elektroprevodnost
 - ❖ 15 – 3000 mS/cm
- ❖ pH
 - ❖ je neg. logaritem aktivnosti H^+ ionov
 - ❖ $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$
 - ❖ nevtralni pH pri $T=24^\circ\text{C}$ je 7,00, pri $T=0^\circ\text{C}$ je 7,47 in $T=50^\circ\text{C}$ je 6,49



Hidrogeokemija - CO₂

- * v atmosferi se gibljejo vrednosti CO₂ okoli 10^{-3,47} bar oz. 340 ppm
- * v tleh je CO₂ bistveno več, in sicer med 10⁻³ in 10⁻¹ bar oz. od atmosferskih vrednosti do skoraj 10 %, s srednjo vrednostjo okoli 10⁻² bar.

- * vrednosti so precej odvisne od klimatskih in geografskih pogojev ter od biološke aktivnosti v tleh
 - * časovna odvisnost - zaradi letnega nihanja temperatur in rasti rastlin

- * vsebnosti v vodah:
 - * v površinskih vodah: med 10^{-3,5} in 10⁻² bar
 - * v podzemnih vodah: tudi do 100x več kot v atmosferi (do 10⁻² bar)

Hidrogeokemija – F⁻, Cl⁻, Br⁻, S

- * **Fluorid (F⁻)**
 - * kot F⁻ ion in ga je ponavadi manj kot 1 mg/l
 - * v naravi ga najdemo v fluoritu ter v apatitu
 - * povišane vrednosti fluorida so povezane z geološko sestavo kamnin

- * **Klorid in bromid (Cl⁻, Br⁻)**
 - * v normalnih podzemnih vodah je Cl⁻ iona manj kot 100 mg/l
 - * antropogeno vnašamo klorid v vode s kanalizacijskimi odplakami, soljenjem cest ter z gnojili (npr. KCl)
 - * večje koncentracije Br⁻ so značilne le za visoko mineralizirane vode

- * **Žveplo (S)**
 - * v vodne raztopine prihaja z oksidacijo pirita ali z raztapljanjem sadre/anhidrita
 - * več valenčnih stanj, najpogostejša je šest valenčna oblika oz. v obliki SO₄²⁻ iona
 - * sulfidna oblika H₂S škoduje kvaliteti pitne vode

Hidrogeokemija - N, P, Si

* Dušik

- * obstaja v več valenčnih stanjih; oksidacijskem, reduksijskem ter nevtralnem, npr. kot nitratni NO_3^- , nitritni NO_2^- , amonijev NH_4^+ ali cianidni ion CN^- ter kot plin N_2
- * nitrati se pojavljajo v podzemni vodi predvsem zaradi antropogenega vnosa preko dušikovih gnojil ali nitrifikacije organskega dušika in NH_4^+

* Fosfor

- * večinoma v obliki fosforne kisline H_3PO_4 ter njenih disociiranih oblikah
- * v okolju ga najdemo kot izpuste zaradi gnojenja, odpadkov, detergentov in živalskih iztrebkov

* Silicij

- * vrednosti se gibljejo od 1 do 30 mg/l, predvsem iz preperevanja silikatov
- * kremen je zelo slabo topen do $\text{pH} = 9$, v raztopini pa je pri normalnih pogojih prisoten kot H_4SiO_4 .

Hidrogeokemija – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+

* Kalcij (Ca^{2+})

- * eden najpogostejših elementov v raztopinah
- * v večjih količinah prisoten v karbonatih, evaporitih ter v plagioklazih, piroksenih in amfibolih
- * vrednosti v vodnih raztopinah so do nekaj deset mg/l

* Magnezij (Mg^{2+})

- * ima podobne lastnosti kot kalcij
- * v karbonatnih kamninah je prisoten v dolomitih

* Natrij (Na^+)

- * večinoma se sorbira in se ne izloča v obliki mineralov, zato ga je v raztopinah na kopnem ponavadi malo
- * v glavnem je v njih prisoten zaradi preperevanja plagioklazov.

* Kalij (K^+)

- * nasprotno od natrija se kalij hitreje vgrajuje v minerale, predvsem v glinene
- * obeh elementov je ponavadi malo, do 10 mg/l
- * tudi ta prihaja v raztopino zaradi preperevanja magmatskih, predvsem kislinskih mineralov, lahko pa tudi kot sestavni del gnojil

Hidrogeokemija – Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , kovine

- * **Železo (Fe^{2+} , Fe^{3+})**
 - * Fe ion je v podzemnih vodah prisoten zaradi preperevanja mafičnih mineralov, magnetita ter Fe-oksidov in hidroksidov
 - * količina je odvisna od oksidacijskih pogojev
 - * Fe^{3+} oblika se izloči
 - * Fe^{2+} oblika se raztaplja in povzroča težave pri kvaliteti pitne vode
- * **Mangan (Mn^{2+})**
 - * podobno kot železo najdemo mangan v mineralih bazičnih magmatskih kamnin
 - * v vodah ga je največkrat malo, do 1 mg/l
- * **Kovine (Be, Sr, Ba, V, Cr, Co, Ni, Mo, Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Pb)**
 - * so kationi in imajo omejeno mobilnost v tleh in deloma v podzemni vodi
 - * izjema so določeni pH-Eh pogoji (predvsem kisli) in tla z nizko ionsko izmenjalno kapaciteto (CEC), kjer so kovine lahko zelo mobilne

Trdota vode

- ❖ trdota predstavlja vsoto vseh netopnih komponent
- ❖ izražamo jo v ekvivalentni količini CaCO_3 v mg/l ali pa v miliekvivalentih (meq/l) oz. v mmol/l.
- * trdoto vode ločimo na skupno, karbonatno in nekarbonatno:
 - * karbonatno trdoto (KT) tvorijo Ca^{2+} in Mg^{2+} ioni ter njuni topni bikarbonati $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ ter netopni karbonati CaCO_3 in MgCO_3 . To trdoto imenujemo tudi začasna.
 - * nekarbonatno trdoto (NT) sestavljajo ostale soli kalcija in magnezija, npr. CaSO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2
 - te se ob segrevanju vode ne izločajo, vseeno pa pri izhlapevanju tvorijo trdne obloge npr. v bojlerjih. Drugo ime za to trdoto je permanentna trdota.
 - * skupna (celokupna, ST, CT) trdota je vsota karbonatne in nekarbonatne trdote

Trdota vode

- ❖ pri nas se uporablja **nemška trdotna lestvica** (°NT)
 - ❖ 1 °NT = 10 mg/l CaO
 - ❖ uporabljajo se tudi druge lestvice, predvsem francoska in redkeje angleška, nemška ali ameriška
 - * 1 °NT = 10 mg CaO = 17,857 mg CaCO₃
 - * 1 °FT = 10 mg CaCO₃
- ❖ delitev vod po trdoti:

❖ zelo mehke	< 4,2 °NT
❖ mehke	4,2 - 8,4 °NT
❖ zmerno trde	8,4 - 16,8 °NT
❖ trde	16,8 - 25,8 °NT
❖ zelo trde	> 25,8 °NT



Indeks nasičenja

- * **Indeks nasičenja** (SI, angl. *Saturation Index*)

$$SI = \log (IAP/KT) = \log IAP - \log KT$$

- * log IAP (logaritem produkta ionskih aktivnosti oz. angleško *ion activity product*, IAP)
- * log KT (logaritem ravnotežne konstante K pri določeni temperaturi T)
- * vrednosti:
 - * SI > 0 : raztopina je prenasičena z določenim mineralom ta naj bi se iz nje izločal
 - * SI = 0 : raztopina je v ravnotežju z določenim mineralom ta naj se ne bi ne izločal ne raztapljal
 - * SI < 0 : raztopina je nenasičena z določenim mineralom ta naj bi se raztapljal

Indeks nasičenja

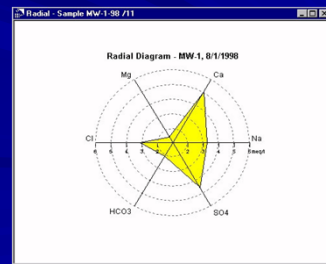
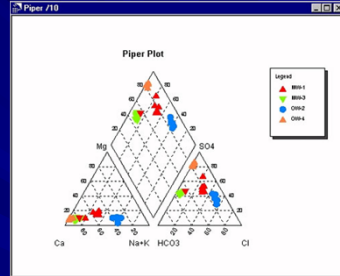
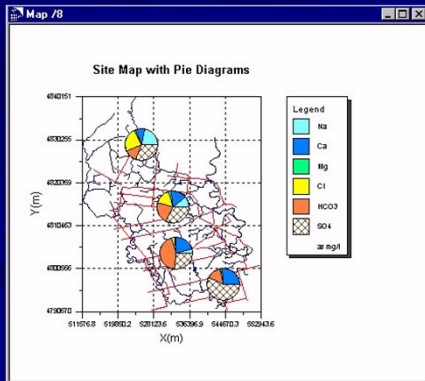
- * nasičenost je odvisna od zadrževalnega časa
 - * podzemne vode imajo namreč daljši zadrževalni čas višje vrednosti SI
 - * pomembna razlika je tudi v tipu kamnine - vode v apnencih potrebujejo nekaj dni, da dosežejo ravnotežje, vode v dolomitih pa mesece ali celo leta.
- * popolnega ravnotežja pri $SI = 0,00$ v naravi skorajda ni
 - * analize so le redno tako natančne
 - * tolerančno območje je npr. za kalcit med $SI_{cal} = -0,1$ in $+0,1$
 - * za dolomit je večje, $SI_{dol} = -0,5$ in $+0,5$

Glavne reakcije v vodnem okolju

- * kislinsko-bazne reakcije
 - * izmenjava protonov H^+
 - * raztapljanje CO_2 v vodi
- * raztapljanje in izločanje mineralov
 - * $NaCl \leftrightarrow Na^+ + Cl^-$
- * speciacija
 - * različni ioni, ki se tvorijo iz enostavnih kationov, anionov ali molekul
 - * Cr^{3+} , $CrOH^{2+}$, $Cr(OH)_2^+$, $Cr(OH)_3^0$
 - * odvisno od pH
- * sorpcija, površinske reakcije
 - * velika površina mineralov (npr. minerali glin)
- * ionska izmenjava
 - * $Ca^{2+} + Na\text{-glina} \leftrightarrow 2Na^+ + Ca\text{-glina}$
- * redoks reakcije
 - * Fe^{2+} / Fe^{3+} , Mn, Cr, Cu, Ag, Hg, Pb, ...

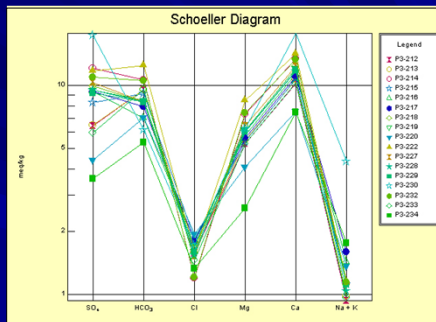
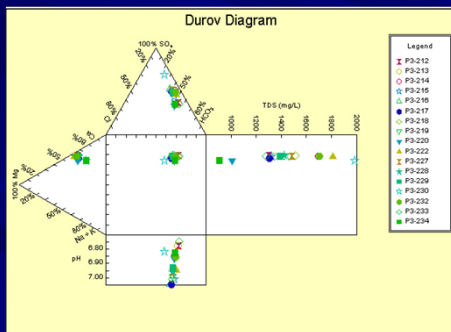
Prikaz rezultatov

- ❖ prikaz sestave podzemnih vod
 - ❖ karte
 - ❖ specialni diagrami
 - ❖ Piper, Durov, Schoeller, ...

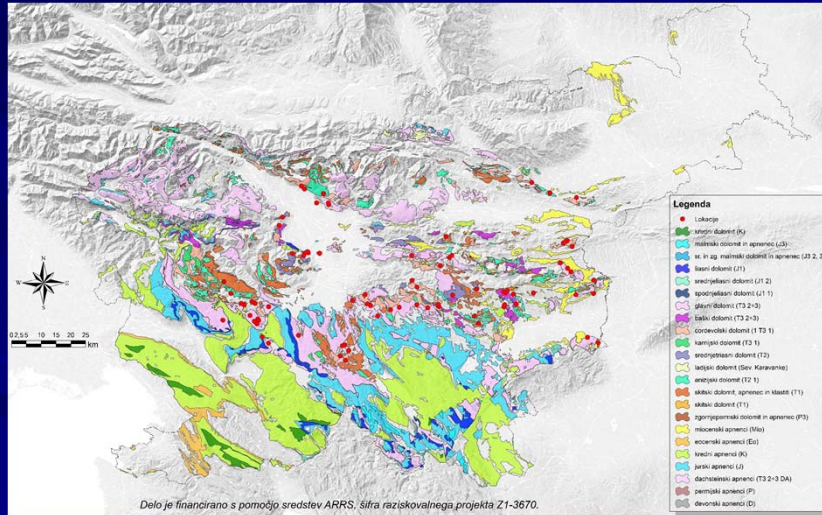


Prikaz rezultatov

- ❖ prikaz sestave podzemnih vod



Kemična sestava vod iz karbonatnih vodonosnikov



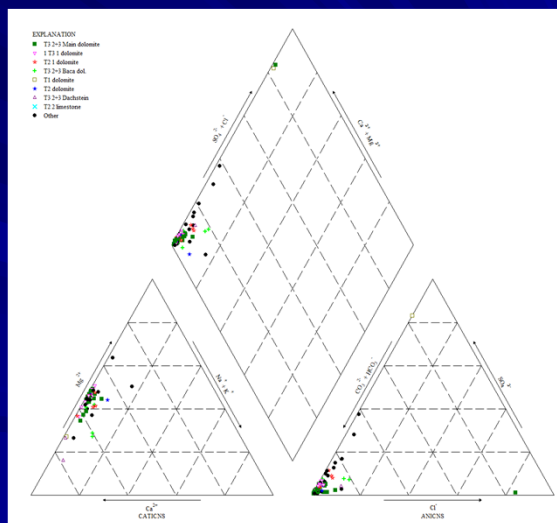
Kemična sestava vod iz karbonatnih vodonosnikov

* raziskovalni projekt

„Hidrogeokemična sestava in evolucija podzemnih vod v kraško-razpoklinskih vodonosnikih“

* agencija ARRS

* maj 2010 – april 2012



Kemična sestava vod iz izvirov

Species	n	Me	min	max
Ca	104	43.95	2.98	101.9
Mg	104	6.704	0.855	36.5
Na	104	2.95	0.351	21.05
K	104	0.719	0.141	11.97
HCO ₃	68	140.23	1.348	350.4
SO ₄	101	10.83	0.91	293.1
Cl	102	1.875	0.53	107.76
NO ₃	102	2.435	0.1	25.75
Cond.	104	367.5	72.0	715.0
pH	104	7.0	5.3	11.2
δ ¹³ C	68	-12.0	-23.0	-8.6
δ ¹⁸ O	67	-8.9	-12.0	-4.0

Meritve geokemične sestave

- * terenske meritve
 - * enostavne meritve
 - * terenski prenosni merilci
 - * pH, temperatura, prevodnost, TDS, slanost, kisik, nitrati
- * natančne laboratorijske analize (primer iz 2008:)



analiza



Laboratorij	Št.	Datum akreditacije
Zavod za zdravstveno varstvo Maribor	LP-014	14. 12. 2001
Zavod za zdravstveno varstvo Novo Mesto	LP-019	27. 11. 2002
Javno podjetje VO-KA Ljubljana	LP-036	02. 04. 2003
Zavod za zdravstveno varstvo Nova Gorica	LP-029	04. 07. 2003
Inštitut za varovanje zdravja RS	LP-036	22. 08. 2003
Zavod za zdravstveno varstvo Kranj	LP-044	29. 12. 2003
Zavod za zdravstveno varstvo Celje	LP-044	01. 04. 2004

Meritve geokemične sestave

× terenske meritve



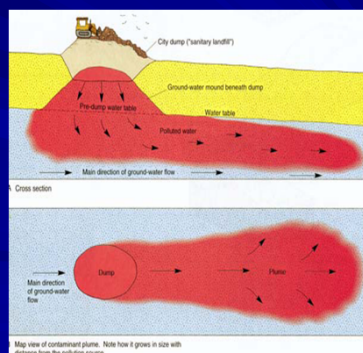
Meritve geokemične sestave

× terenske meritve



Onesnaženja podzemne vode

- × viri:
 - × pesticidi, herbicidi, gnojila (nitrati!)
 - × odlagališča odpadkov (težke kovine - Pb, Zn, ...)
 - × greznice (bakterije, virusi, fekalije)
 - × industrijske odplake (težke kovine, PCB)
 - × rudniške vode (nizek pH)
 - × radioaktivni odpadki
 - × nafta in organska razlitja
- × oblak onesnaževala se širi
 - × tako v prostoru kot s časom
 - × težavno čiščenje vode



Pravilniki in zakoni

- × **ZAKON O VODAH [ZV-1]**
 - × Uradni list RS 67/2002
 - × ureja upravljanje z morjem, celinskimi in podzemnimi vodami (v nadaljnjem besedilu: vode) ter vodnimi in priobalnimi zemljišči ter tudi javno dobro in javne službe na področju voda, vodne objekte in naprave ter druga vprašanja, povezana z vodami.
- × **PRAVILNIK O PITNI VODI**
 - × Uradni list RS 67/2002
 - × določa mejne koncentracije geokemičnih parametrov za pitno vodo





Univerza v Ljubljani
Naravoslovnotehniška fakulteta
Oddelek za geologijo

Hidrogeokemično modeliranje - uvod in primeri uporabe v karbonatnih vodonosnikih

doc. dr. Timotej Verboušek

Geokemično modeliranje

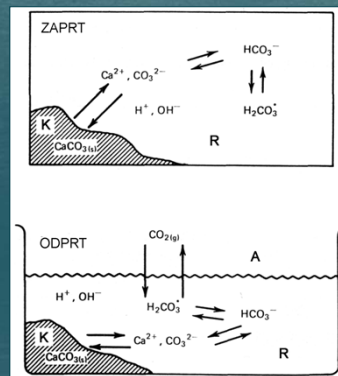
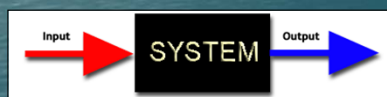
- ✘ že v šestdesetih letih prejšnjega stoletja
- ✘ kompleksna povezava različnih ved
- ✘ poenostavljena zgradba realnega stanja
 - ✘ model nikoli ne more popolnoma opisati naravne situacije
 - ✘ natančen in obenem dovolj enostaven model

Uporaba modeliranja

- ✗ ne izvajamo poizkusov v okolju samem
- ✗ predvidevanje sestave vod
- ✗ prednost pred ročnimi izračuni
- ✗ kvantitativna opredelitev procesov
- ✗ izračun reakcij in transporta onesnaževal
- ✗ ugotavljanje mejnih dovoljenih koncentracij ionov v pitni vodi

Modeliran sistem

- ✗ del celotnega analiziranega prostora
- ✗ dve vrsti sistema:
 - ✗ zaprt
 - ✗ odprt
- ✗ iz ene ali več komponent:
 - ✗ raztopine, plini, minerali
- ✗ vhodni in izhodni podatki



Postavitev modela

- ✗ pri izračunu modela moramo definirati:
 - ✗ začetno stanje sistema (temperatura, pH)
 - ✗ koncentracijo raztopljenih komponent (Ca^{2+} , HCO_3^- , ...)
 - ✗ fugativnost plinov pri parcialnem tlaku
 - ✗ velikost sistema
- ✗ pravo in lokalno ravnotežje

Težave pri modeliranju

- ✗ kvaliteta podatkov
- ✗ ali je model pravilno zastavljen?
- ✗ ali program omogoča izračun vseh komponent?
- ✗ različne baze podatkov
- ✗ robni pogoji
- ✗ problemi pri visoko mineraliziranih raztopinah
- ✗ hitrost reakcij (kinetika)

- ✗ verjetno nikoli ne bomo poznali popolnoma vsega, toda z večjim razumevanjem procesov raste tudi zanesljivost napovedi

Postopek izračuna

- ✗ zapleteno matematično ozadje
- ✗ termodinamični in kemični koncept programa temelji na izračunu:
 - ✗ molalnih koncentracij (m_i)
 - ✗ kemične aktivnosti (a_i)
 - ✗ ravnotežne konstante (K)
 - ✗ električne nevtralnosti
 - ✗ ohranitve elektronov pri redoks reakcijah
- ✗ izračun najnižje Gibbsove proste energije sistema glede na izbrane komponente

Področja modeliranja

- ✗ speciacija (porazdelitev prvin med ionske komplekse)
- ✗ indeksi nasičenja: $SI = \log(IAP / K)$
 - ✗ $SI < 0$: mineral se raztaplja
 - ✗ $SI = 0$: mineral je v ravnotežju z raztopino
 - ✗ $SI > 0$: mineral se izloča iz raztopine
- ✗ stehiometrične reakcije (titracija)
- ✗ ionske izmenjave
- ✗ sorpcija (reakcije na površini mineralov)
- ✗ masni pretok (izločanje in raztapljanje mineralov)
- ✗ mešanje vod
- ✗ vplivi spreminjanja temperatur
- ✗ reakcije, ki jih kontrolira kinetika
- ✗ inverzno (povratno) modeliranje
- ✗ transportno modeliranje (1-D)

Računalniški programi

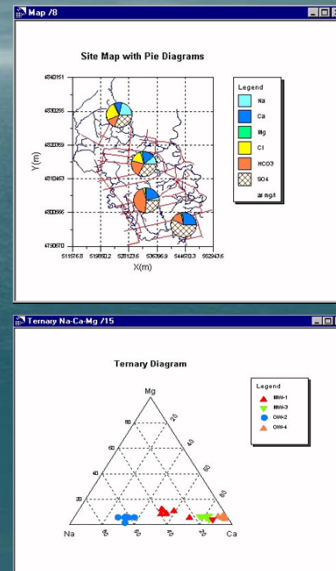
- ✘ za enostavne izračune in grafični prikaz:
 - ✘ Excel, Matlab, Surfer, Statistica in Grapher
- ✘ za geokemično modeliranje:
 - ✘ PHREEQE (DOS okolje)
 - ✘ PH - REdox - EQuilibrium - EQuations
 - ✘ PHREEQC (Windows okolje)
 - ✘ AquaChem (grafični prikaz)
 - ✘ WATEQ4F
 - ✘ EQ 3/6
 - ✘ MINTEQ
 - ✘ GWB (The Geochemist's Workbench)

AquaChem - vnos podatkov

The screenshot displays the AquaChem software interface. On the left, a window titled '115 active records' shows a list of samples with columns for SampleID, Site, WTYPE, and Index #Group. The record for Sample 082 is highlighted in red. On the right, a window titled 'Sample 082' is open, showing a detailed data entry form. The form is divided into several sections: 'Measured values', 'Modelled values', and 'Calculated values'. The 'Measured values' section includes fields for SampleID (082), Site (P-199 Primatekovo), Location, Date (17.12.1999), and Aquifer geology (Ljubovci). The 'Physical Parameters' section includes fields for PH (7.5), Eh (mV), Sample temperature (°C) (11), Formation temperature (°C), Sampling depth (m) (704), and Density (1.1813 mg/l). The 'Cations mg/l' section includes fields for NH4+, Ca++, Mg++, Na+, K+, Mn++, Fe++, Ba++, Zn++, Sr++, and Ca++ (0.05). The 'Anions mg/l' section includes fields for NO2-, NO3-, SO4-, Cl-, Br-, I-, F--, HCO3-, and CO3-. The 'Uncharged C mg/l' section includes fields for Al tot, As tot, P, H2SiO3, H3BO3, CO2, O2, N2, CH4, H2S, and C4. The 'Units' section includes fields for IBO (SHOW), ZK (SHOW), S4S (H2CO3), TRF (TU), and FAC (Name).

AquaChem - grafični prikaz podatkov

- * prikaz sestave na diagramih
 - * Piperjev diagram
 - * Durovov diagram
 - * trikotni diagram
 - * Langelier-Ludwigov diagram
 - * Schoellerjev diagram
 - * pita (Pie)
 - * radialni diagram
- * prikaz sestave na karti

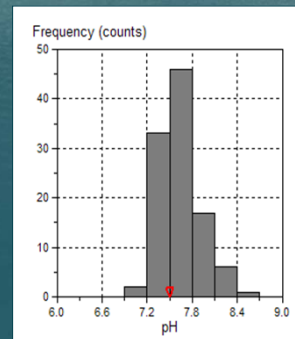


AquaChem - osnovna statistična analiza

- * korelacijski koeficienti
- * histogrami
- * statistike

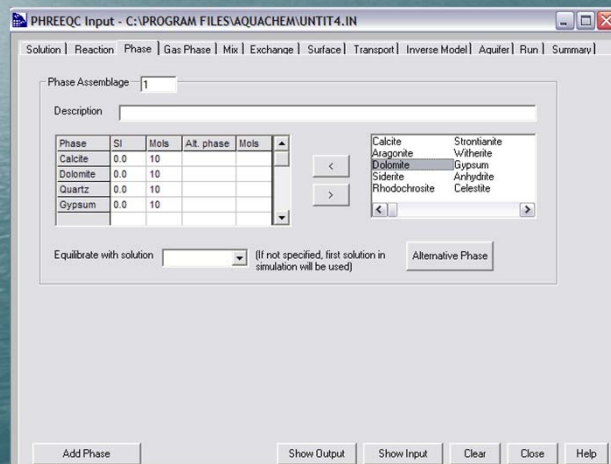
115 samples, concentrations in mg/l

	Min	Max	Average	St. Dev.	Dev. CoeffVar%	Sample No
Na	0.062	27.5	1.845	3.104	168.189	86
K	0.17	7.4	0.711	0.974	137.039	66
Ca	25.0	110.0	62.958	16.068	25.522	76
Mg	3.0	67.0	31.121	9.767	31.385	76
HCO3	146.0	444.0	326.407	66.045	20.234	71
Cl	0.4	12.0	3.41	2.494	73.137	90
SO4	0.5	120.0	12.64	16.489	130.45	90
pH	7.07	8.4	7.509	7.768	103.439	105



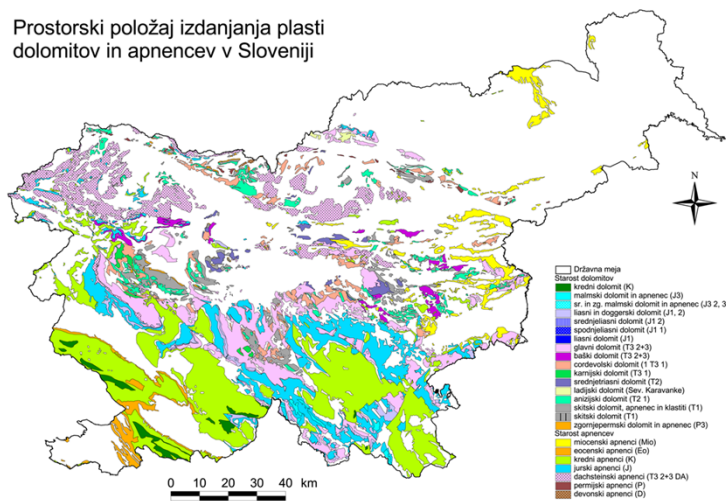
AquaChem in PHREEQC

* Vnosno okno PHREEQC v AquaChemu



Trije primeri modeliranja v karbonatnih vodonosnikih

Prostorski položaj izdanja plasti dolomitov in apnencev v Sloveniji



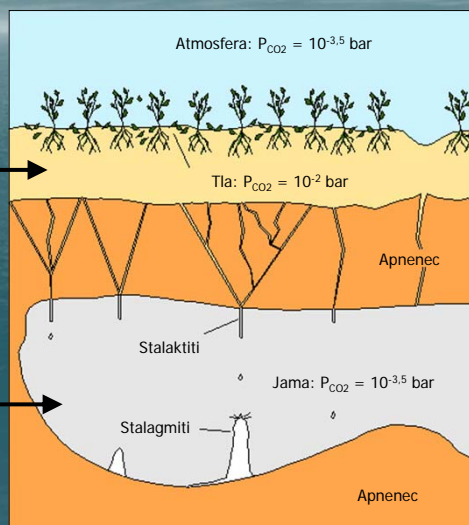
Trije primeri modeliranja v karbonatnih vodonosnikih

- ✦ I. Izločanje kalcita v jamah
- ✦ II. Nastanek dolomita
- ✦ III. Analize podzemnih vod iz slovenskih karbonatnih vodonosnikov

podoktorski projekt ARRS: Z1-3670 z naslovom "Hidrogeokemična sestava in evolucija podzemnih vod v kraško-rzopklinskih vodonosnikih"

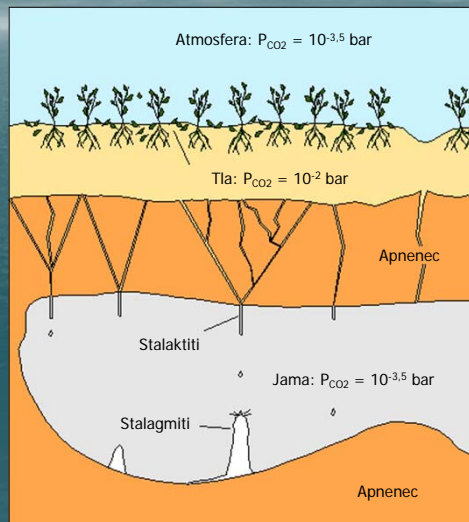
I. Izločanje kalcita

- ✦ Rast kapnikov



I. Izločanje kalcita

- * postavitvev hidrogeokemičnega modela:
 1. uravnoteženje podzemne vode z apnencem in s talnim CO₂
 2. dotok vode v jamski prostor
- * zanima nas dvoje:
 - * ali se kalcit v drugem primeru izloči ali raztoplja?
 - * v kolikšni meri?

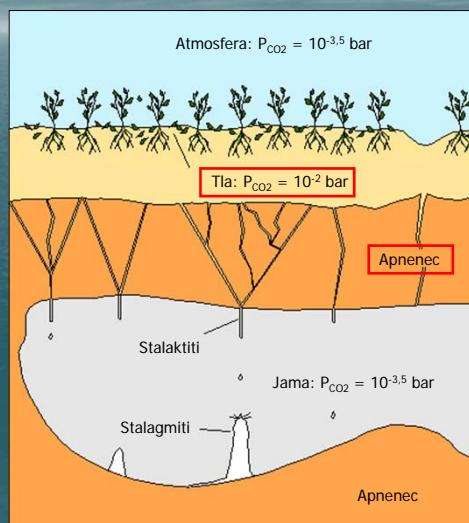


I. Izločanje kalcita (1. Definiranje sestave podzemne vode)

- * uravnoteženje podzemne vode z apnencem in s talnim CO₂

```

SOLUTION 1 Podzemna voda
units      mol/l
pH         7
pe         4
density    1.0
temp       25
redox      pe
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Calcite  0.0 10
  CO2(g)   -2  10
SAVE solution 1
END
  
```

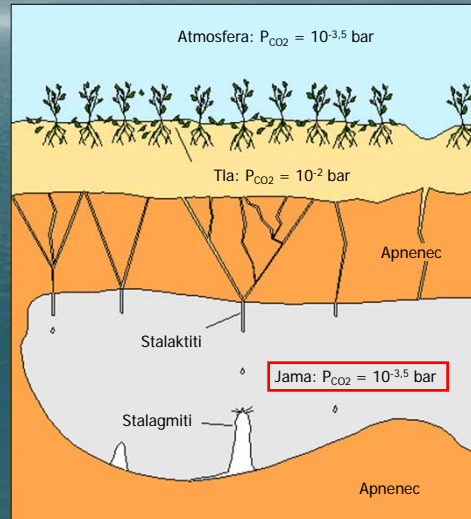


I. Izločanje kalcita (2. Dotok vode v jamski prostor)

- * dotok vode v jamski prostor

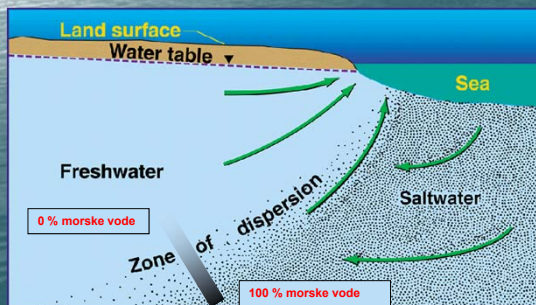
```
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 2
    Calcite 0.0 10
    CO2(g) -3.5 10
END
```

- * zaženemo PHREEQC



II. Nastanek dolomita (dolomitizacija)

- * kamnina dolomit nastane iz apnenca
 $\text{CaCO}_3 + \text{Mg}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
- * dolomit se le izjemoma izloča direktno iz raztopin
- * več modelov nastanka dolomita
 - * mešanje podzemne in morske vode



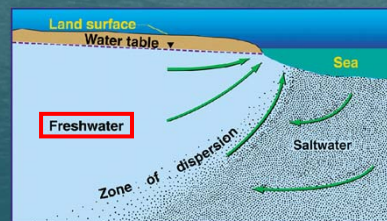
II. Nastanek dolomita (dolomitizacija)

- * ali se dolomit v določenem razmerju mešanja sladke podzemne in morske vode lahko izloča?
- * postavitve modela:
 1. definiranje sestave podzemne (karbonatne) vode
 2. definiranje sestave morske vode
 3. mešanje obeh vod v izbranem razmerju
 - * indeksi nasičenja
 4. uravnoteženje sistema s kalcitom in dolomitom
 - * masni pretok

II. Nastanek dolomita (1. Definiranje sestave podzemne vode)

- * podzemna karbonatna voda, ki teče po apnencih
- * uravnoteženje s kalcitom in parcialnim tlakom CO_2

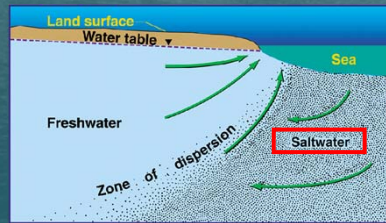
```
SOLUTION 1 Podzemna voda
units mol/l
pH 7
pe 4
density 1.0
temp 25
redox pe
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
  Calcite 0.0 10
  CO2(g) -2 10
SAVE solution 1
END
```



II. Nastanek dolomita (2. Definiranje sestave morske vode)

- * analiza morske vode

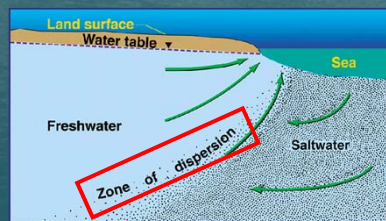
```
SOLUTION 2  morska voda      Na-Cl  0001
units mmol/l
pH      8.22
pe      8.451
density  1.023
temp    25
redox pe
Ca      10.52352
Mg      54.3608
Na      479.1501
K       10.44193
Si      5.607202E-02
Cl      558.4329
Alkalinity  2.375765  as HCO3
S       28.8829
SAVE solution 2
END
```



II. Nastanek dolomita (3. Mešanje obeh vod)

- * razmerje 65 % podzemne in 35 % morske vode

```
MIX 1
1    0.65
2    0.35
SAVE solution 3
END
```



II. Nastanek dolomita (4. Uravnoteženje vod)

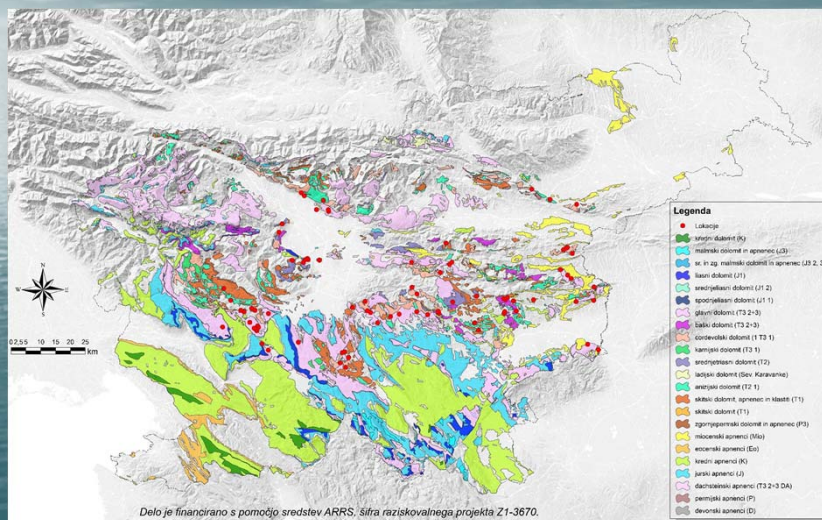
- ✖ uravnotežimo sistem s kalcitom in z dolomitom

```
USE solution 3
EQUILIBRIUM_PHASES 2
  Calcite 0.0 10
  Dolomite 0.0 10
END
```

- ✖ zaženemo PHREEQC



III. Analize podzemnih vod iz slovenskih karbonatnih vodonosnikov



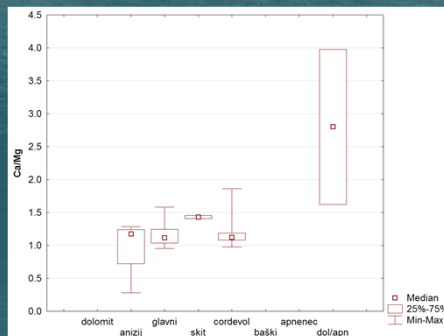
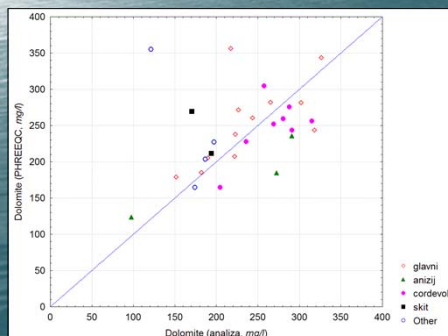
III. Analize podzemnih vod iz slovenskih karbonatnih vodonosnikov

- * simulacija raztapljanja čistega dolomita pri določenih realnih pogojih

```
SOLUTION 1 ID301
units      mol/l
pH 7.62
temp 11.8
pe 4
density 1.0
redox pe
USE solution 1
EQUILIBRIUM_PHASES 1
Dolomite 0.0 10
CO2(g) -2.23 10
SAVE solution 1
END
```

III. Analize podzemnih vod iz slovenskih karbonatnih vodonosnikov

- * med vodami iz različnih vodonosnikov obstajajo razlike
 - * modelirane vrednosti "čistih" dolomitov (PHREEQC) in dejansko raztopljenih dolomitov (AquaChem)
 - * razmerja Ca/Mg



Aplikacije v karbonatnih vodonosnikih

- * raztapljanje in izločanje karbonatnih in ostalih mineralov
- * začetki zakrsevanja
- * hitrosti poteka reakcij (kinetika)
- * dolomitizacija
- * določanje "usode" onesnaževal
 - * koncentracija v vodi
 - * reakcija s kamnino
 - * presežene mejne dovoljene vrednosti elementov v pitni vodi
- * tehnične težave pri oskrbi z vodo