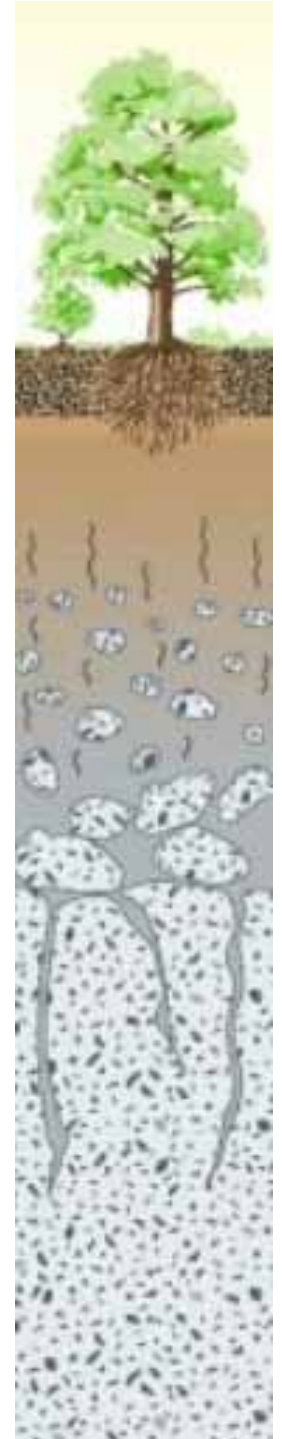


Hydropedologie

Přednáška 3

Pedochemie

Chemické reakce v půdě -
jílové minerály – koloidy -
elektrická dvojvrstva – sorpce -
sorpční kapacita - pH půdy -
pufrovitost



Historie pedochemie

- 1819 Italský chemik **Gazzeri** experimentálně zkoumal filtrační schopnosti jílu
- **J. Thomas Way** zjistil že půdy zachycují kationty jako NH_4^+ , K^+ a Na^+ místo nich je z půdy uvolňováno odpovídající množství Ca^{2+} .



Vysloužil si označení

„Zakladatel půdní chemie“

Slide 2

M.S.11

The emergence of the discipline we call "Soil Chemistry" began with the early observations by experimenters concerning the ability of soils to modify solutions. In 1819, the Italian chemist, Gaggeri, observed that liquid manure, once passed over clay particles became discolored without losing its soluble substances. In similar work, Huxtable noticed in 1848 that soils also served to deodorize liquid manure.

The study of soils as a chemical entity formerly began with J. Thomas Way. Way became familiar with the work of H.S. Thompson, who reported in 1845 that when he leached a soil column with ammonium sulfate, to his surprise, calcium sulfate ran out the other end. Experimenting with different soils, pipe clays, and some "home-made" alumino-silicates, Way demonstrated that soils could retain cations such as NH_4^+ , K^+ , and Na^+ , in exchange for equivalent amounts of Ca^{2+} ions. With time, Way managed to refine (and in some cases correct) his initial conclusions about soils behaving as cation exchangers, thus earning him the title, the "Father of Soil Chemistry."

Michal Snehota; 4.1.2006

Historie pedochemie

- F. Stohmann a W. Henneberg poprvé zavedli **adsorpční isotermu**



c látky adsorbované



c látky v roztoku

- 1859 S. Johnson zjistil že ionty NH_4^+ jsou v půdě ještě více více vázány na organickou hmotu než na jílové minerály. Dále zjistil že adsorbce je **vratný proces**.
- 30 léta dvacátého století studium krystalické struktury jílových minerálů

Slide 3

M.S.12

With Way's discoveries came an explosion of research involving ion exchange reactions in soils. F. Stohmann and W. Henneberg were the first to develop the adsorption isotherm, a tool that still remains popular among soil chemists today. In 1859, Samuel Johnson utilized this new tool to resolve the early discrepancy surrounding the supposed inability of soil organic matter to adsorb NH_4^+ ions. Johnson found that not only was organic matter capable of adsorbing NH_4^+ , but in significant more quantities than clay. Furthermore, Johnson found that adsorption of ions (common plant nutrient ions) was reversible in soils, coining the familiar term "exchange of bases". In 1888, van Bemmelen discovered cation exchange was not restricted solely to Ca^{2+} ions, but could be involve Na^+ ions as well. Thus, such experiments laid the groundwork for the simple concept we commonly call today, cation exchange capacity. Once it became clear that exchange reactions occurred on soil surfaces, experimenters began attempts to determine the bulk composition, structure, and nature of those surfaces. In 1926, Sante Mattson developed the technique electro dialysis for studying adsorption/desorption of ions from soils. Mattson concluded from his ion adsorption experiments on hydrous oxides and gelatinous silicates that soils exhibited analogous behavior, and must therefore be comprised primarily of these materials. In 1927, Hendricks and his associates improved on Mattson's work by demonstrating that clay particles were inherently crystalline in nature, giving unique and distinguishing x-ray diffraction patterns. This discovery ushered in a new era in soil science research, allowing one to relate specific physico-chemical properties of soils to its composite clay minerals. Linus Pauling is credited with being the first to resolve the crystal structure of a clay mineral: mica. Pauling's work was soon followed by Ross and Kerr in 1931 (kaolinite), and Hofman, Endel, and Wilm in 1934 (vermiculite). Mineralogy and structure led to the discovery of 2:1 expanding and non-expanding clays and processes such as ion "fixation".

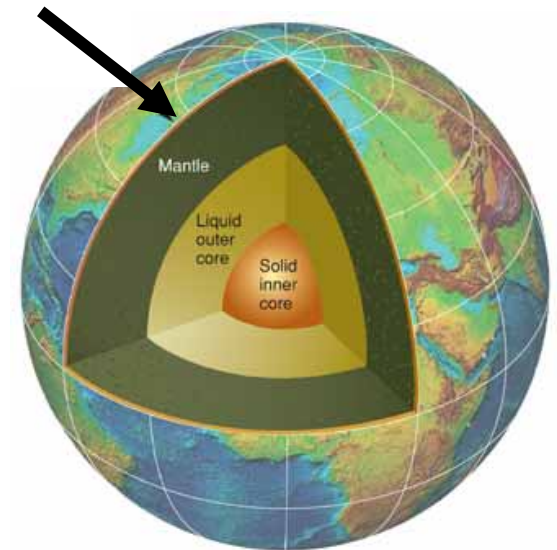
Michal Snehota; 4.1.2006

Elementární složení půd

Prvek %	O 49,0	Si 33,0	Al 6,7	Fe 3,2	Ca 2,0	Na 1,1	Mg 0,8
Prvek %	K 1,8	Ti 0,5	P 0,08	Mn 0,08	S 0,04	C 1,4	N 0,2

(URE a BERROW, 1982)_

- Hydroxidy, jíly
- Oxidy, hydroxidy, organické látky, půdní vzduch
 - Křemen, silikáty, jílové minerály



Pořadí prvků pro potřeby vegetace

Prvek	C	O	H	N	P	K	Ca	Mg
Prvek	S	Fe	B	Mo	Cl	Mn	Cu	Zn

(Smolíková, 1982)

Nejdůležitější živiny uvolňované zvětráváním
vápník (Ca) – kalcit, apatit, dolomit, amfibol
hořčík (Mg) – olivín, hadec, dolomit, chlorit
draslík (K) – leucit, draselný živec, muskovit (slída)
fosfor (P) – apatit



z pedologického hlediska jsou významné vlastnosti hornin, které rozhodují o zvětrávání a poskytování živin do půdy – zrnitost, vrstevnatost, chemic. sl. minerálů

Dělení hornin dle minerální síly

dle celkového obsahu živin a/nebo jejich optimálních poměrů
(Ca, Mg, K a P)

- **minerálně velmi bohaté půdy** – na čedičích, tufech, gabrech, slínech
- **minerálně bohaté půdy** – na spraších, andezitech, tufech, aluviu, vápnitých pískovcích, písčitých slínech a slinitých vápencích
- **minerálně středně bohaté půdy** – na žulách, rulách, pískovcích, jíl. břidlicích...
- **minerálně slabé půdy** – na svorech, ryolitech, pískovcích, vátých píscích
- **minerálně chudé půdy** – na křemencích, buližnicích, křemenných štěrcích..

Chemické zvětrávání

(Biogeochemické zvětrávání)

(6) Typů:

1. Hydratace
2. Hydrolýza
3. Rozpouštění
4. Karbonizace
5. Komplexace
6. Oxidace-redukce

Všechny způsoby
vyžadují přítomnost
vody!!!



další hlavní činitelé:
kyslík a oxid uhličitý

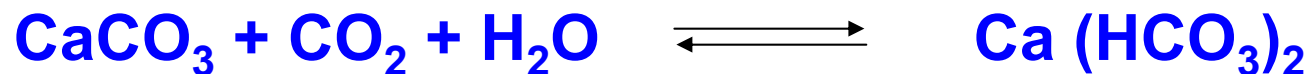
Chemické zvětrávání

Rozpouštění – téměř všechny nerosty rozpustné ve vodě, roli hraje jen čas, teplota, čistotě vody (sole, kyseliny)

míra rozpustnosti: chloridy \longrightarrow karbonáty \longrightarrow silikáty
nestabilní vazby Na-O, K-O, Ca-O..... pevné Si-O

téměř nerozpustný je křemen – proto je v sedimentech nejhojnější zastoupení tohoto minerálu

při rozpouštění karbonátů (obsahujících CO_2) ve vodě se tvoří kyselé uhličitany, ty jsou pak lépe rozpustné



Slide 8

M.S.19 Rozpouštění probíhá většinou až po intenzivnějším chemickém navětrání hornin a přispívá k dalším chemickým reakcím, k sorpci iontů půdními koloidy a také k translukaci – u nás téměř vždy k vyluhování – rozpustných látek v půdním profilu.

Michal Snehota; 4.1.2006

Chemické zvětrávání

Rozpouštění

Vyšší teplota = vyšší rozpustnost

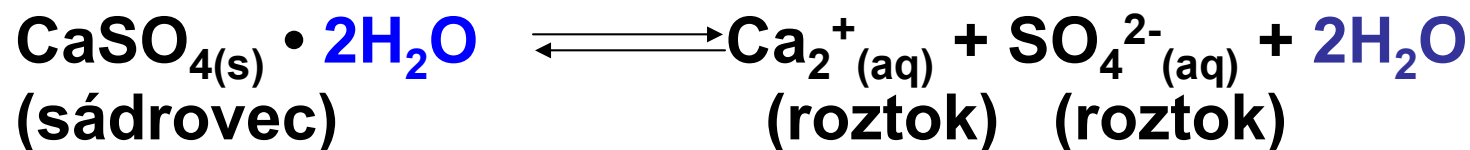
Příklady :



Disociace soli kamenné

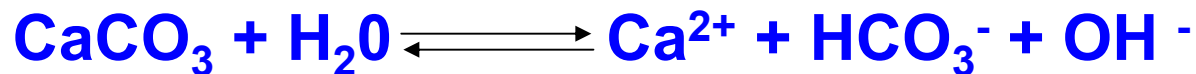


Rozpouštění sádrovce:



Chemické zvětrávání

- **Hydratace**: přijmutí **celých molekul vody** minerálem – např. některé jíly
- **Hydrolýza**: reakce mezi minerály ionty **H⁺** a **OH⁻**, které jsou produktem štěpení vody na volné ionty
elementární minerál + voda = kyselina + zásada



produkty hydrolýzy formují jíly

hydrolýza rozkládá i těžce rozpustné soli

Chemické zvětrávání

M.S.18

- Karbonizace (působení kyselin- vliv vodíkových iontů)

tvorba **kyseliny uhličitě** z rozpuštěného plynu CO_2



- Komplexace: **organické kyseliny** reagují s **ionty kovů** a vytvářejí organokovové komplexy (cheláty)

Slide 11

M.S.18 Vlivem vyšší koncentrace CO₂ v půdě dochází při zvětrávání k procesu karbonizace. Vyšší koncentrace CO₂ v půdním vzduchu je způsobena jednak biologickou aktivitou, jednak chemickými reakcemi. Hydroxidy alkálií nebo alkalických zemin, uvolněné při hydrolyze, přecházejí v normální a hydrogenuhličitan. Uhličitan vápenatý přechází vlivem CO₂ ve snadněji rozpustný hydrogenuhličitan vápenatý, a tím je umožněn posun karbonátového horizontu do větší hloubky.

Michal Snehota; 4.1.2006

Chemické zvětrávání

M.S.20

Oxidace

Ztráta elektronů za přítomnosti O₂,
zvýšení (+) valence iontu

- Příklad: $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{e}^-$
- Oxidace uvolňuje energii
- Uvolněné e⁻ se musí spotřebovat – proto doprovázena redukcí

*větší množství kyslíku – zvětšování objemu minerálů
(krystalové mřížky) – pro Fe - hnědé rezivé zbarvení
– vodítka pro stanovení intenzity oxidace*

M.S.20

Kyslík, zejména rozpuštěný ve vodě, způsobuje okysličování nerostů. Nejčastěji se oxidují sloučeniny železa, manganu a síry. Při oxidaci se mění vedle mocenství i barva a vlastnosti vznikajících minerálů. Dvojmocné železo se zelenou až modrošedou barvou se mění na trojmocné se žlutým, hnědým až rezivě červeným zbarvením. Obdobně je možné barevnou změnu sledovat i u manganu, kde jeho dvojmocné sloučeniny nafialovělé barvy se oxidací mění na sloučeniny troj- až čtyřmocné s tmavohnědým až černým zbarvením. U siřníků dochází k jejich oxidaci na sírany. Tak například při oxidaci pyritu se tvoří síran železnatý, ale i kyselina sírová. Síran železnatý se postupně mění až na limonit, což se projevuje rezavým zbarvením. Produkci kyseliny sírové je dále urychlován rozpad horniny.

Michal Snehota; 4.1.2006

Chemické zvětrávání

M.S.21

Redukce

- **Získání** elektronů. Vzniká při nedostatku kyslíku, a při jeho biologické potřebě.
Snižuje valenci
- Příklad: $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$
- Redukce často spotřebovává H^+ , snižuje aciditu (zvyšuje pH)

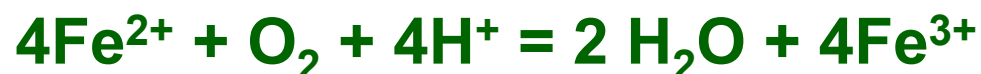
M.S.21 Směrem do hloubky oxidačních pochodů ubývá a může se objevit opak, kterým je redukce. K tomuto pochodu dochází zejména v horninách a půdách, které se nacházejí pod hladinou podzemní vody nebo v podmínkách periodického zamokření. Při změně mocnosti dochází k barevným změnám, které byly popsány výše. Hlavní úlohu v těchto podmínkách hrají anaerobní bakterie. Probíhající redukční pochody se v půdě projevují zelenavým až modrošedým zbarvením. Tento horizont přechází směrem nahoru ve skvrnitě zbarvenou vrstvu, která ukazuje na výšku kolísání hladiny podzemní vody.

Michal Snehota; 4.1.2006

Chemické zvětrávání

Příklady oxidace a redukce

nejvíce ovlivněným prvkem je Fe, např. reakce:



Se skládá ze dvou částí:



AEROBNÍ PROSTŘEDÍ: atomy železa oxidují do železité (Fe^{+3}) formy - vylučuje se (precipituje) jako hydroxid železitý $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a dále se zvolna přemění na goethit nebo hematit.

ANAEROBNÍ PROSTŘEDÍ trvale zamokřené půdy - zůstává v železnaté formě Fe^{+2} (šedomodrá barva).



REDOX

Dohromady oxidace a redukce se nazývají:
oxidačně-redukční reakce (REDOX)

Zdroje elektronů

Síra (sulfidy, S^{2-})
Železo (železnatý, Fe^{2+})
Dusík (amoniak, NH_4^+)
Uhlík (CH_2O)

Příjemci elektronů

Kyslík (plyn)
Síra (sírany, SO_4^{2-})
Železo (železitý, Fe^{3+})
Dusík (dusičnany, NO_3^-)
Uhlík (CO_2)

REDOX potenciál

Výsledkem REDOX reakcí je proud elektronů
Vytváří elektrické napětí

Měřítkem převahy oxidace nebo redukce je Eh

REDOX Potenciál Eh (mV)

kladný - oxidace
záporný - redukce

V půdách rozsahy: od -200mV do 750mV

**Všechny procesy chemického zvětrávání
mohou probíhat současně a navzájem se
ovlivňují**

Hydratace

Redox

Rozpouštění

Hydrolýza

Karbonace

Komplexace

Oxidy a hydroxidy

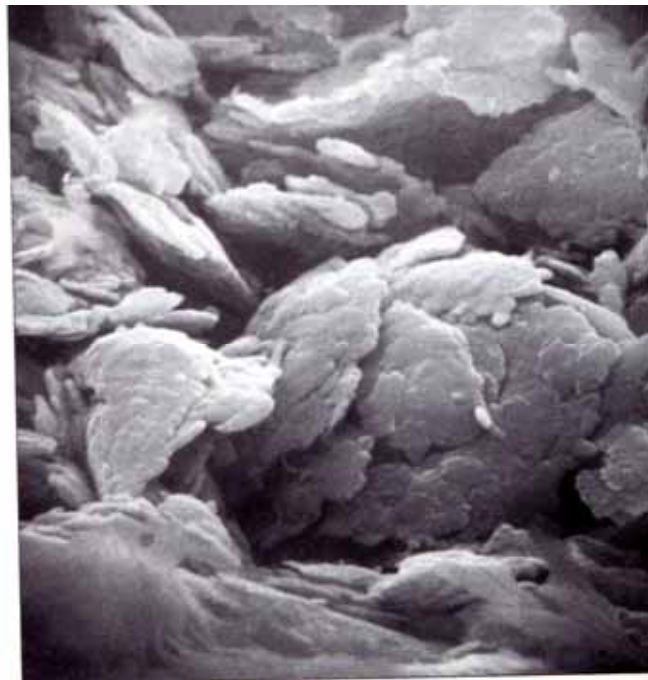
- nově vytvořené sloučeniny **zvětrávání** hornin
- nejčastěji s Al, Fe, Ti, Mn, a Si
- i smíšeně, tzv. gely
- množství závisí na místních podmínkách
 - v tropech se vymývá SiO_2 – a převládá Al-Fe
 - v mírné pásmu převaha Si
- výskyt jako koloidy s velkou povrchovou aktivitou, obalují větší zrna minerálů (křemene, živců)

Oxidy a hydroxidy

- **křemík Si** – oxid křemičitý SiO_2 , - při zvětrávání jako kyselina ortokřemičitá H_4SiO_4 – odštěpování vody – opál – sekundární křemen
opál i organického původu – organický rozklad trav
- **hliník Al** – v malém množství, mimo jílové minerály vysrážen jako amorfni $\text{Al}(\text{OH})_3$
- **železo Fe** – oxid železitý Fe^{3+} (při redukčních podmínkách v karbonátech, fosfátech, sulfidech)
- **titan Ti** – oxid – TiO_2 (rutil), je stabilní, během zvětrávání se může hromadit, v ČR málo
- **mangan Mn** – ze silikátů červenohnědý $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (pyroluzit) krystalizuje, v půdách je pohyblivý, snadno se redukuje na Mn^{2+} , v oxidačním prostředí se sráží a tvoří konkrece, v ČR zanedbatelný

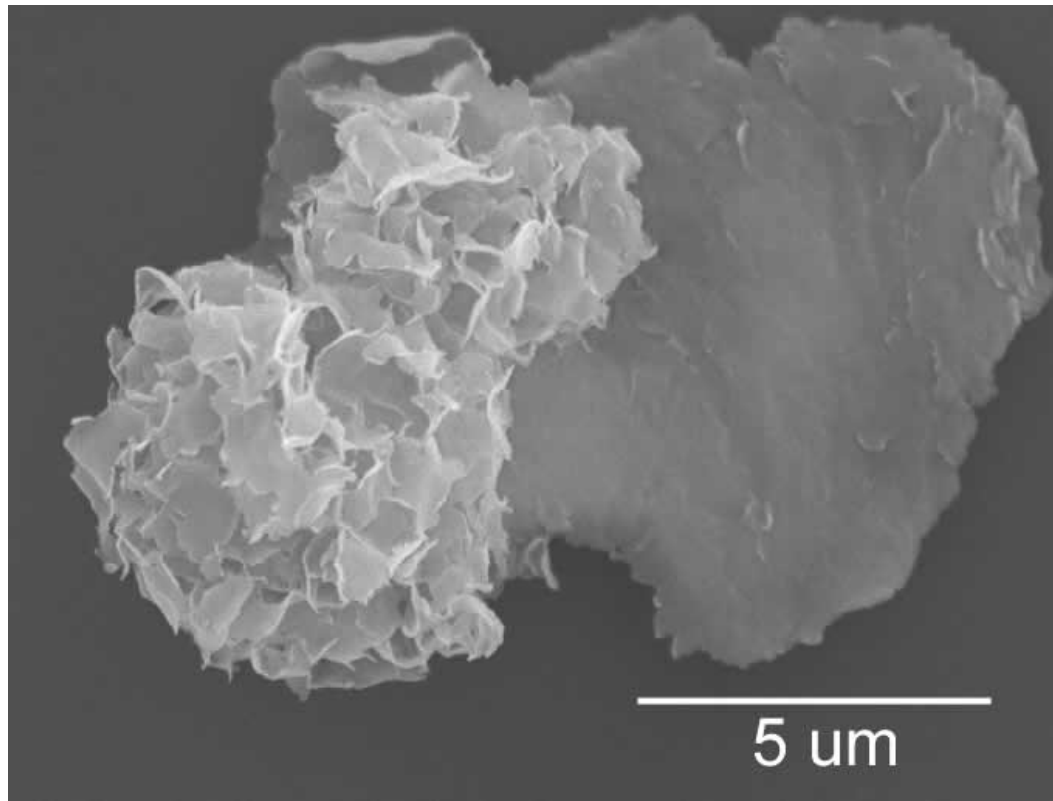
Jílové minerály

- Produkty **zvětrávání** hornin (sekundární minerály)
- Povrchový náboj: poutání iontů, ovlivňuje plasticitu a adhezi půdy



Jílové minerály

- jsou tvořeny oxidy a hydroxidy, karbonáty, sulfáty, fosfáty a dalšími sloučeninami
- hlavní podíl má ale **křemík Si a hliník Al**

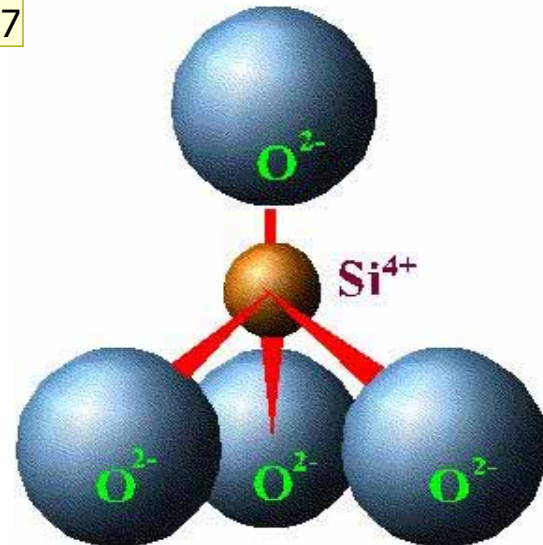


smectit

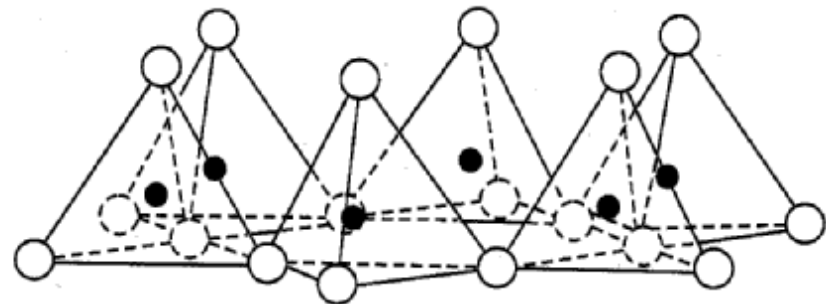
Jílové minerály

- křemíkový tetraedr SiO_4
jeden křemík obklopen
anionty O^{2-}

M.S.37



- Vrstvička tetraedrů
sdílí O^{2-}



M.S.36 Stavba krystalové mřížky horninotvorných minerálů se řídí podle principu nejtěsnější kulové vazby. Předpokládá se, že ionty, které jsou zákonitě geometricky rozmístěny v prostoru, mají kulovitý tvar a určitý poloměr. Objem zaujímaný iontem je nepropustný pro druhé ionty pro přítomnost silového pole uvnitř koule-iontu. Velké anionty O^{2-} , $(OH)^-$, F^- , S^{2-} , atd. jsou umístěny ve vrcholech geometrických útvarů, tvoří tedy „klouby lešení“ mřížky. Při nejtěsnější vazbě zaujímají stejně velké koule 74,05 % objemu a ostatní prostor zabírají dutiny, které mohou být tetraedrické s dutinou mezi 4 koulemi čtyřstěnu nebo oktaedrické s dutinou mezi 6 koulemi osmistěnu, viz. obr. 1. V těchto dutinách jsou umístěny kationty o menším poloměru, než mají anionty. Při zachování stejných geometrických útvarů v rozmístění iontů může docházet k záměně kationtů v krystalové mřížce (izomorfní substituce).

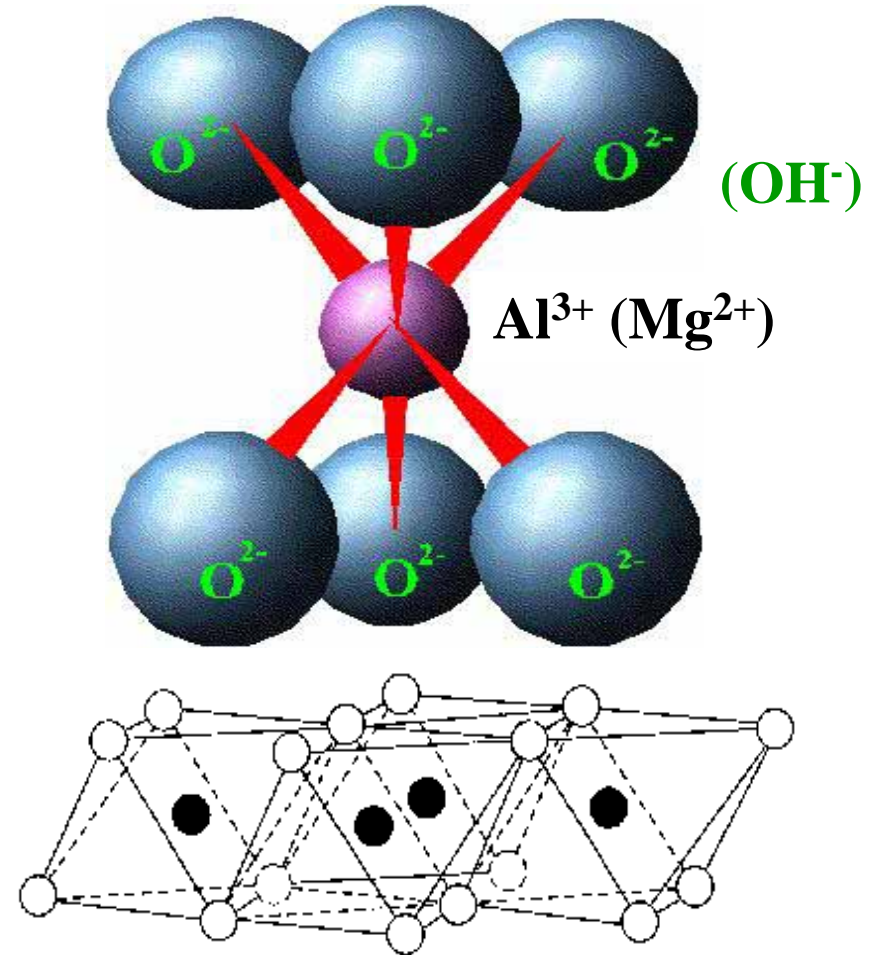
Michal Snehota; 4.1.2006

M.S.37 V půdách se nejčastěji setkáváme s křemičitany. Základem jejich struktury jsou tetraedry SiO_4 (obr. 1). Vrcholy čtyřstěnu jsou tvořeny kyslíky, uprostřed mezi nimi je křemík. Vazby Si-O v křemičitanech jsou zhruba z poloviny iontové a z poloviny kovaletní. Protože ve čtyřstěnu jsou obsaženy pouze 4 kladné náboje Si na osm záporných nábojů O, musí se čtyřstěn vázat na další útvar (čtyřstěn, osmistěn, apod.).

Michal Snehota; 4.1.2006

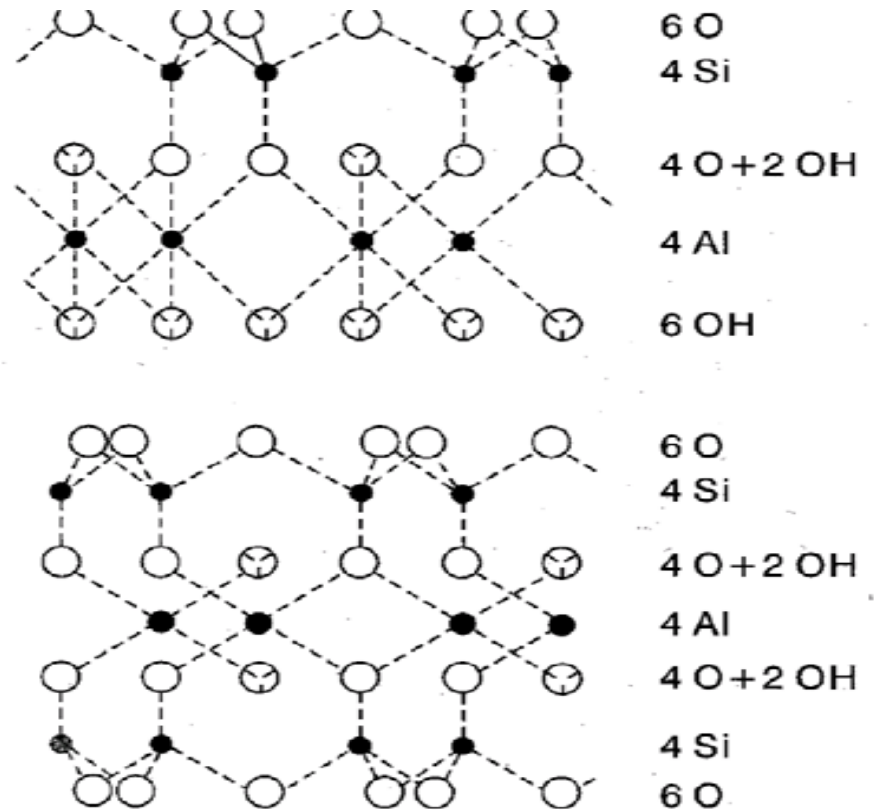
Jílové minerály

- Al oktaedr
6 kyslíků s Al^{3+} nebo Mg^{2+}
- Vrstvička oktaedrů
- spojeny sdílenými O^{2-} -nebo OH^-



Struktura jílových minerálů

- Jílové minerály jsou tvořeny oktaedrovými a tetraedrovými vrstvičkami složenými v různém pořadí

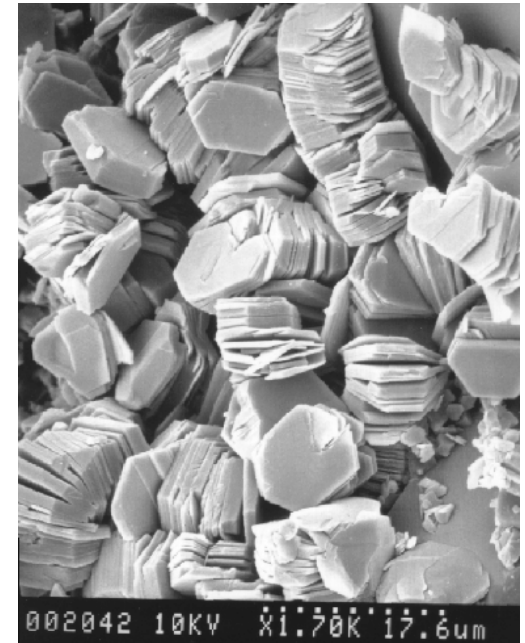


Typy jílových minerálů

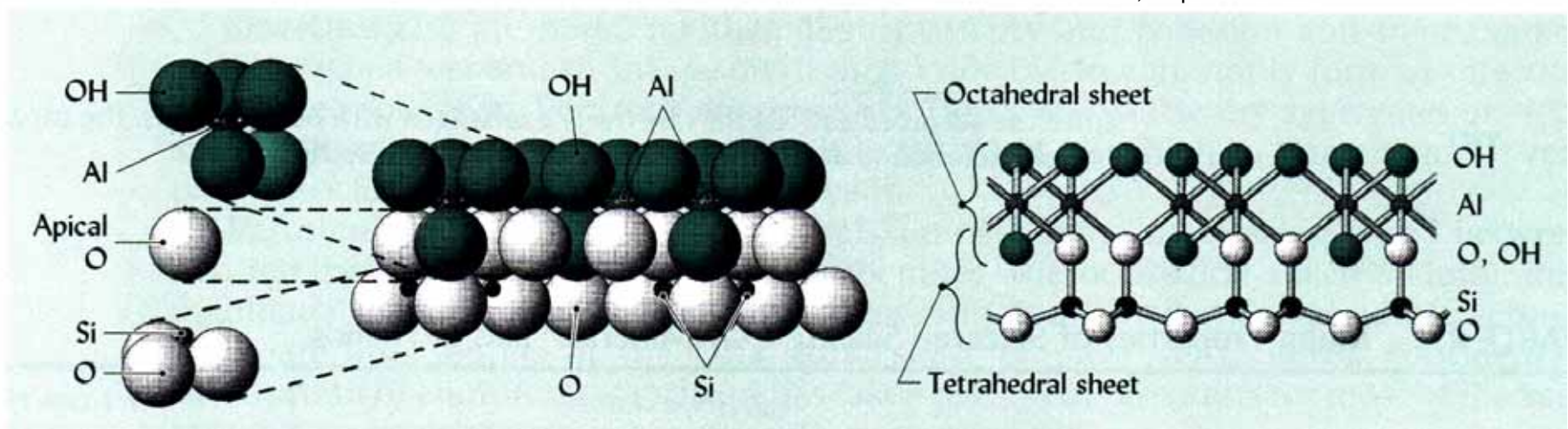
M.S.38

1:1

- **Kaolinity**
- Malá mezera mezi vrstvami
- Pouze vnější povrch
- Několik vrstev tvoří krystal
- Malý specifický povrch $\sim 15 \text{ m}^2/\text{g}$



Kugler, R.L. and Pashin, J.C., 1994, Reservoir heterogeneity in Carter sandstone, North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior basin, Alabama: Geological Survey of Alabama Circular 159, 91 p.



- M.S.38** 2. Skupina kaolínová – minerály sestávají ze základních dvojrstev složených z vrstviček křemíkových tetraedrů a hliníkových (popř. hořčíkových) oktaedrů (nakrit, dickit, kaolinit, halloysit, anauxit), obr. 5 Jsou to minerály s velmi pevnou vazbou mezi jednotlivými dvojrstevy. Mají velmi nízkou sorpci a malý specifický povrch (do 15 m²/g). Nemají schopnost poutat vodu mezi základními dvojrstevy, a proto nebobtnají.

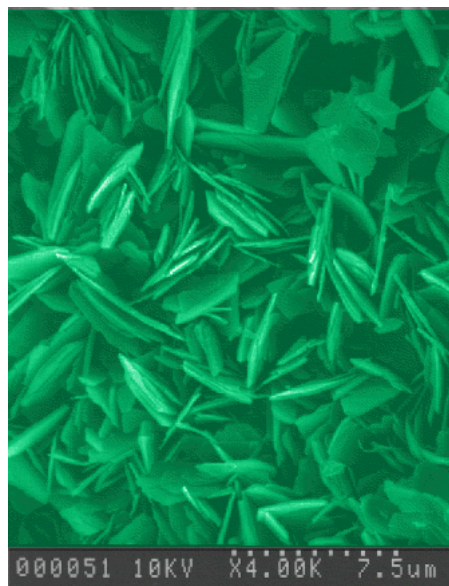
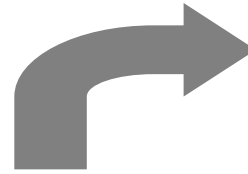
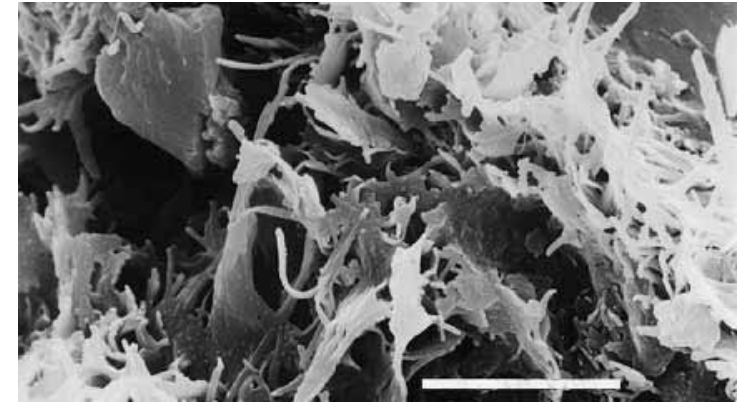
Michal Snehota; 4.1.2006

Typy jílových minerálů

M.S.39

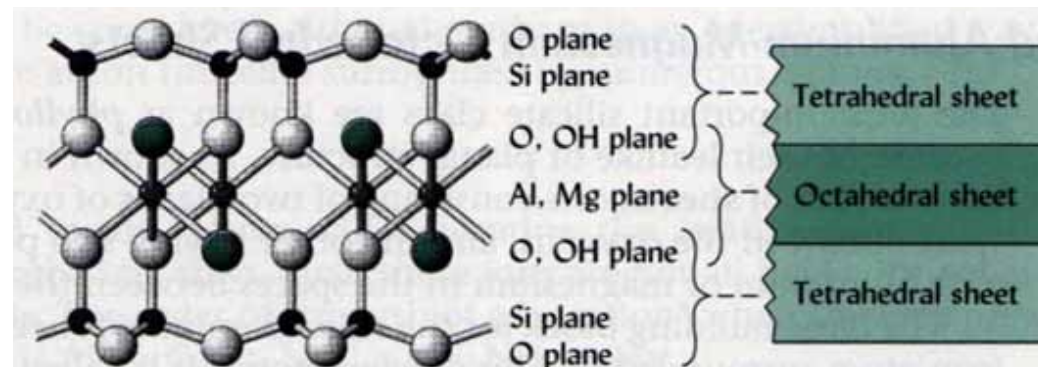
2:1

- **Jílové slídy**: např. **illit** (mírně bobtná), trojvrství jsou nepravidelně spojena K a dalšími kationty
- **Chlority**: **chlorit** vrstvičky spojuje vrstva oktaedrů (téměř nebobtná)



M.S.40

trojvrství



- M.S.39** 4. Skupina jílových slíd (illitická) – minerály sestávají ze základních trojvrství (podobně jako montmorillonity) mezi nimiž je umístěn draslík jako určitá spojka trojvrství (pyrofyllit, dillnit, hydromuskovit, illit, glaukonit, seladonit, vermikulit), obr. 7. Krystalická struktura je podobná struktuře slíd, od níž se liší méně dokonalou krystaličností, základní trojvrství jsou spojována draslíkem, avšak tyto spojky nejsou pravidelně umístěny, jako tomu je u slíd. V místech, kde chybí spojovací draslík, jsou trojvrství nakypřena, a tím se vysvětluje omezené bobtnání těchto minerálů. Sorpce výměnných kationtů a specifický povrch jsou značně menší než u montmorillonitů.

Michal Snehota; 4.1.2006

- M.S.40** 5. Skupina chloritů – minerály sestávají z pravidelně se střídajících trojvrství a brucitových oktaedrových vrstviček, které mají funkci spojky mezi trojvrstvy, viz. obr. 8. Jejich vlastnosti jsou podobné jako u jílových slíd, pouze jsou poněkud sníženy hodnoty sorpce. Bobtnání je minimální.

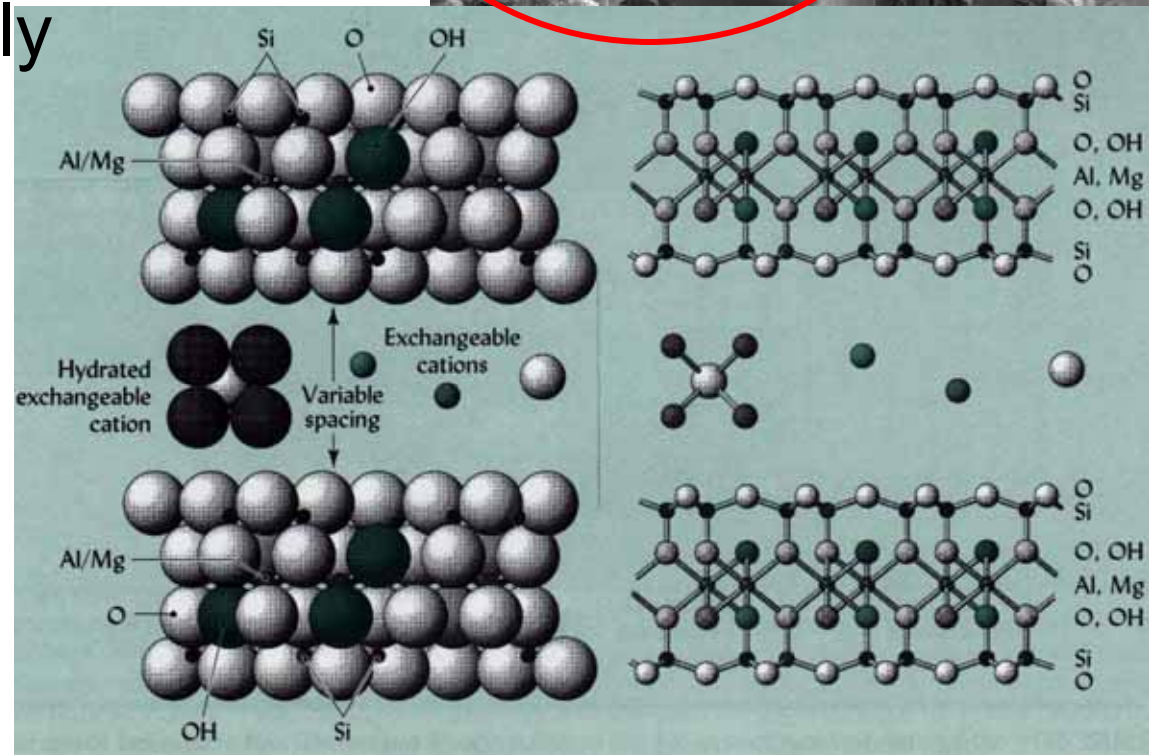
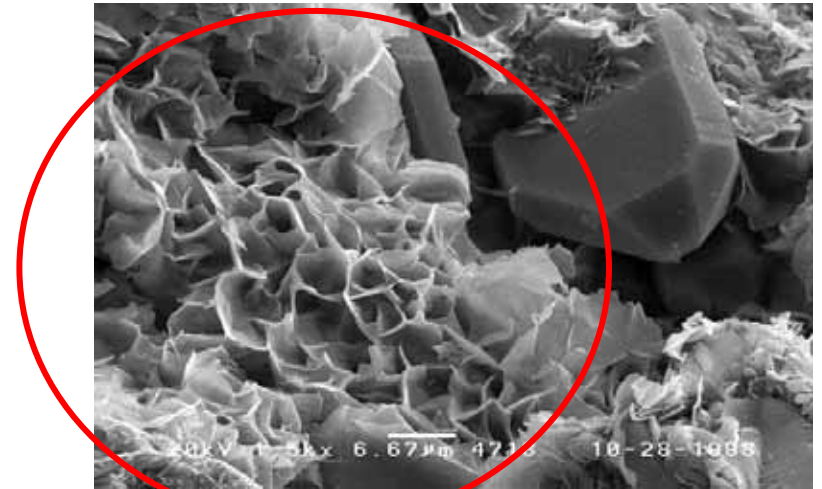
Stanovení jílových minerálů je velmi obtížné a používá se kombinace několika metod mineralogické analýzy, především to je difrakce rentgenového záření, termická analýza, chemická analýza a elektronová mikroskopie.

Michal Snehota; 4.1.2006

M.S.41 Typy jílových minerálů

2:1

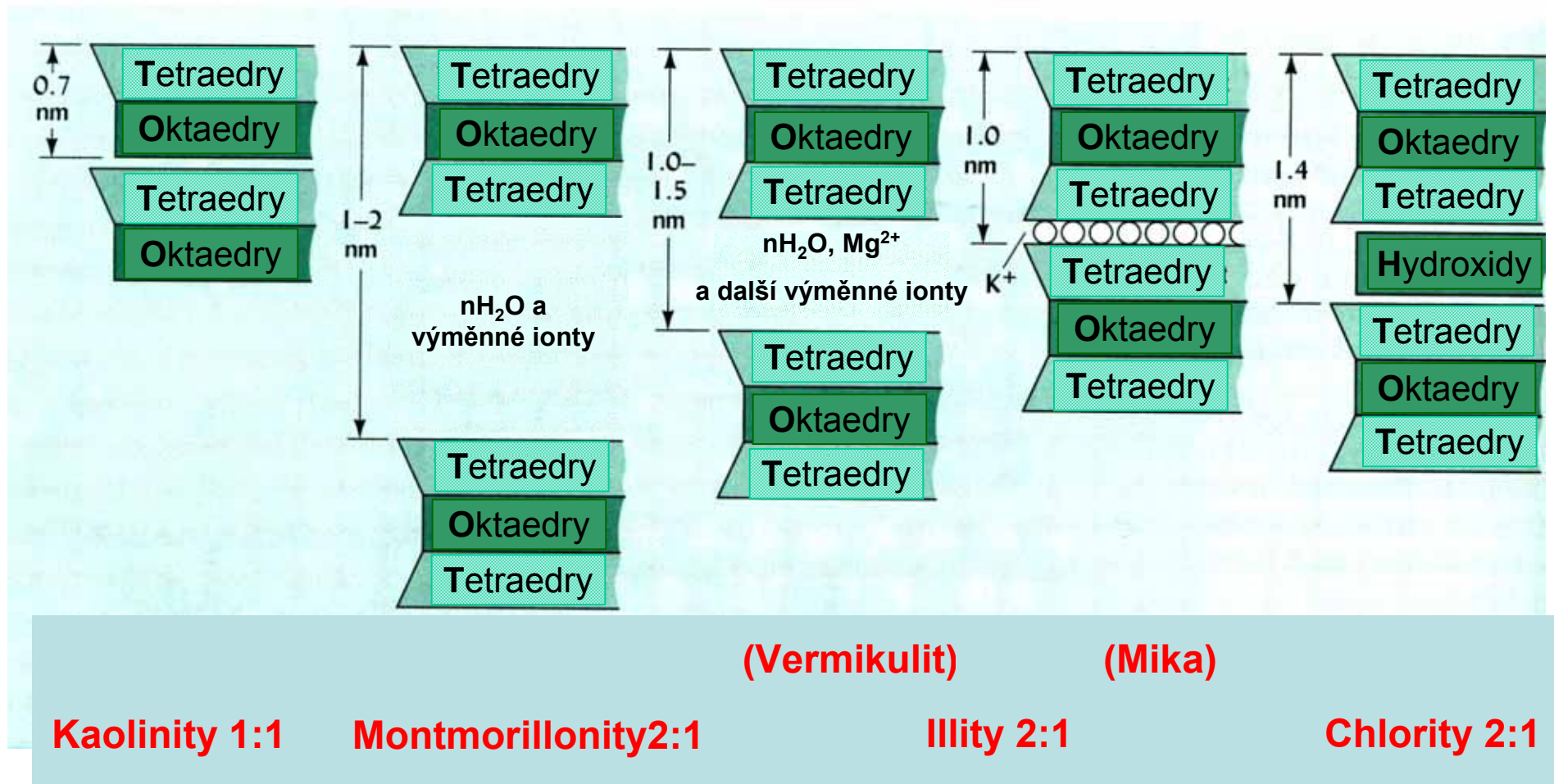
- **Montmorillonity**
- Trojvrství volně uložena
- Velká mezivrstva, schopna poutat vodu, kationty, organické molekuly
- Specifický povrch až $800\text{m}^2/\text{g}$



- M.S.41** 3. Skupina montmorillonitů – minerály sestávají ze základních trojvrství, kde mezi vrstvičkami křemíkových tetraedrů je pevně uložena vrstvička hliníkových (popř. Fe, Mg) oktaedrů (montmorillonit, nontronit, beidellit, saponit, hektorit, saukonit), obr. 6. Krystaly těchto minerálů jsou podstatně menší, než je velikost kaolinitů a mají značnou kolísavost chemického složení. Základní trojvrství jsou na sebe volně uložena, v prostoru mezi nimi se může poutat voda v různém množství, a proto tyto minerály značně bobtnají. Největší bobtnání mají montmorillonitické minerály sycené sodíkem. Také specifický povrch je neobyčejně velký (teoreticky 800 m²/g) na jeho hodnotě se značně podílí vnitřní povrch mezi jednotlivými trojvrstvími (80 %). Sorpce výměnných kationtů je velmi vysoká.

Michal Snehota; 4.1.2006

Typy jílových minerálů souhrn



Koloidy

- vznikají půdotvornými procesy, především zvětráváním
- je to směs částecek různého tvaru a velikosti s příměsí organických látek - polydisperzní soustava.
- v soustavě jsou zastoupeny částěčky (disperzní podíl) a volné prostory mezi těmito částěčkami - póry vyplněny vodnými roztoky a vzduchem (disperzní prostředí).
- dle velikosti disperzních částecek, rozeznáváme tři skupiny:

hrubé disperze	koloidní disperze	analytické disperze
> 2 μm	1 nm – 2 μm	< 1nm

M.S.26 Půdotvornými procesy, především zvětráváním, dochází většinou k intenzivnímu rozrušování celistvé horniny, pokud se již mateční substrát nevyskytuje jako kyprý rozrušený sediment (např. vátý písek, spraš, aluviální náplavy, apod.). Vzniká tak směs částic různých tvarů a velikostí s příměsí organických látek. Z hlediska koloidně chemického nazýváme tuto směs polydisperzní soustavou. V této soustavě jsou zastoupeny částice (disperzní podíl) a volné prostory mezi těmito částicemi, póry, jsou vyplněny vodou, přesněji slabými roztoky různého složení a vzduchem (disperzní prostředí).

Protože v půdě působí celý soubor koloidů organických a anorganických, nazývá se tento soubor půdní (nebo též sorpční) komplex. Jsou to především jílové minerály, dále amorfní gely kyseliny křemičité a hydráty oxidů železa a hliníku z minerální části půdy. Z organického podílu to jsou humusové látky, ať již samostatné, nebo vázané na minerální složku půdní. Tyto koloidy nejsou elektricky neutrální, nesou na svém povrchu náboje, a to většinou záporné. Záporný náboj mají na svém povrchu jílové minerály a dále humusové látky. Kladný náboj se objevuje u hydroxidů $\text{Fe}(\text{OH})_3$ a $\text{Al}(\text{OH})_3$ a někdy na hranách krystalové mřížky jílových minerálů.

Michal Snehota; 4.1.2006

Koloidy

- **Vlastnosti koloidů = chemické vlastnosti půdy (poutají vodu, ionty)**
- Průměr < 2 μm
- Velký povrch > 10 m²/g (vnější)
až 800 m² (vnější + vnitřní)



Koloidy

Koloidy (podle náboje)

Acidoidy (adsobují kationty)

Bazoidy (adsorbují anionty)

Amfolytoidy (náboj závisí na pH)

pH ↓ ... bazoidy

pH ↑ ... bazoidy

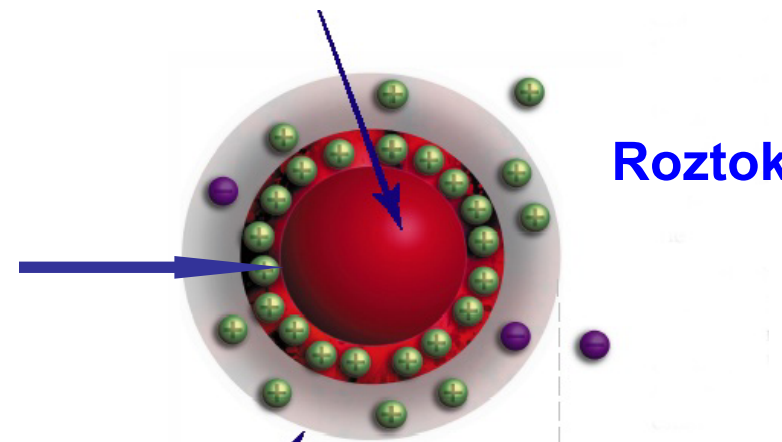
Sternova vrstva

Difuzní vrstva

Jádro – negativní náboj

Roztok

Acidoidní koloid



M.S.13 Soil Colloid Surface Charge and Dispersion

While much was being done during the late 1800s and early 1900s on exchange reactions, acidity, mineralogy, sodicity, and organic matter chemistry, another group of scientists were making major breakthroughs in basic science relevant to soil chemistry, which led to major contributions in understanding soil as a surface. For example, Reuss in 1807 discovered that by passing an electrical current through a porous diaphragm, the water moved through the capillaries to the cathode and the flow of water stopped immediately when the electric current was switched off. Reuss was puzzled with the phenomenon but had no explanation. In 1879, Helmholtz reproduced the phenomenon and provided the following explanation (which is essentially the same as accepted today by soil chemists, with some improvement): Water in a capillary is comprised of free-water and bound-water adjacent to the capillary walls, forming what is called the "Double Layer". Helmholtz postulated that the double layer consisted of two water layers. One layer located directly at the surface (which is very thin in comparison to the total double layer thickness) carrying negative charges, contains water that is rigidly attached to the capillary wall. The second, much thicker layer of water molecules (hence the term "double") carries positive charges that move toward the negative pole under an applied potential. In doing so the charges carry with them water molecules through the thicker part of the double layer.

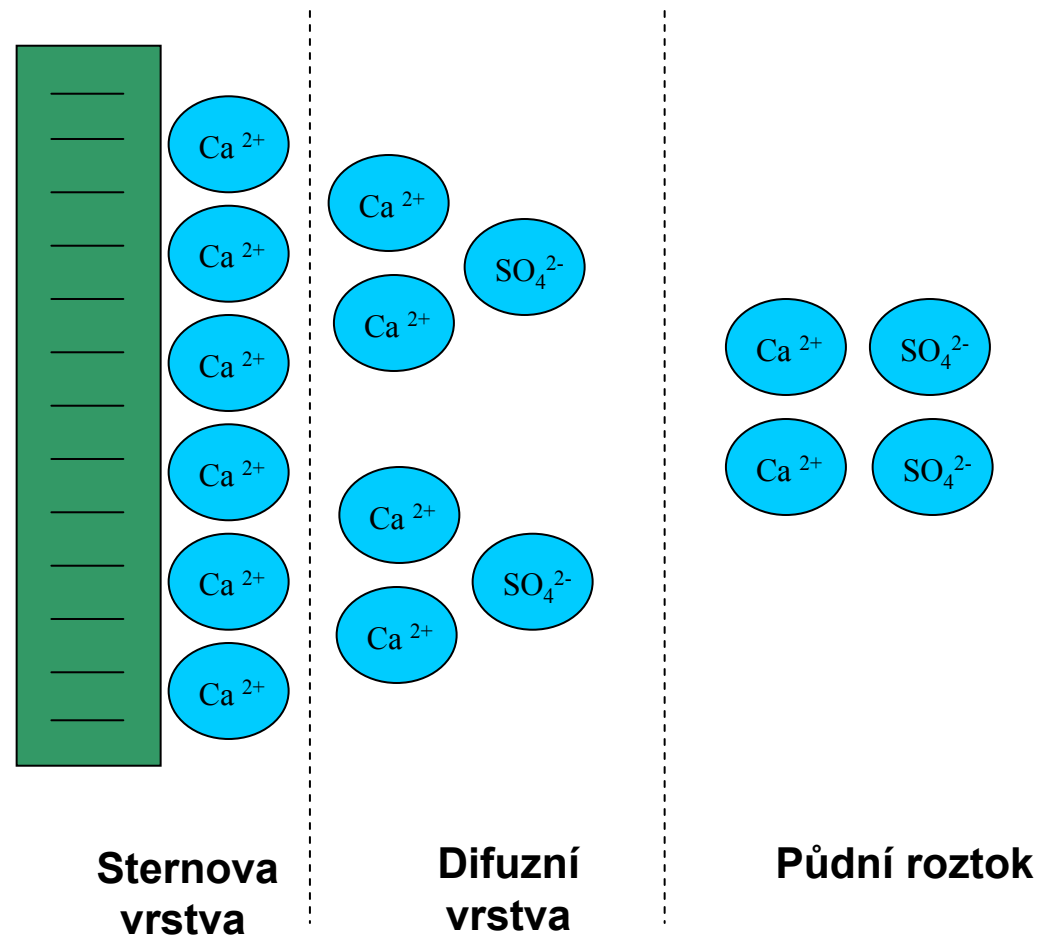
Another major contribution to soil chemistry was that of Walther Herman Nernst, a physical chemist. In 1889, Nernst (Nobel Laureate) was trying to understand the chemical reactions proceeding in a battery. Nernst showed that the electrical current produced by a chemical reaction could be used to calculate the free energy change in the chemical reaction involved in producing the current. This led to the development of the Nernst Equation, which allowed Nernst to relate the electrical potential of a surface to its chemical potential. In 1910, a Frenchman named Gouy and in 1913 an Englishman named Chapman, independently produced the Gouy-Chapman or diffuse double layer model, to describe ion accumulation at a surface. The Gouy-Chapman model treated a charged surface as a capacitor while allowing for random thermal motion (i.e., diffusion) to counteract electrostatic effects. The major weakness of this theory was the assumption that what we presently know as ions were considered to be infinitely small point charges. In addition, Helmholtz's description of the two water phases in the double layer was ignored. Specific knowledge about ions, e.g., shape, size, charge make up, etc., became available after 1919 when Niels Bohr (Nobel laureate) first proposed his description of the properties of atoms. In 1924, Otto Stern revised the diffuse double layer model to incorporate Helmholtz's biphasic double layer description. The Stern description allowed for ions to approach the surface within a certain minimum distance forming a size-limited compact layer. Adding to the above, the description of the atomic bond in 1930 by Linus Pauling (Nobel laureate) completed the picture of the so called triphasic properties of soil mineral surfaces: inner-sphere chemical complexes, outer-sphere physical complexes, and weak diffuse double layer physical complexes.

In 1941, Derjaguin and Landau, and in 1948, Verwey and Overbeek, independently produced what is known today as DLVO theory. This theory was based only on the diffuse double layer (Gouy-Chapman) model, ignoring the improvements of the biphasic nature described by strict double layer. However, the DLVO theory contributed significantly to the soil chemist's understanding of soil colloid dispersion, and how parameters such as cation type and valence, ionic strength, surface charge, and pH were quantitatively involved in predicting soil dispersion.

Elektrická dvojvrstva

- k povrchu koloidů se záporným nábojem jsou přitahovány kationty - odpuzovány anionty
- kationty vytvářejí kolem koloidu prostorovou obálku
- kladným nábojem se neutralizuje náboj povrchu
- vzniklý útvar se nazývá **elektrická dvojvrstva**

Elektrická dvojvrstva



Elektrická dvojvrstva

- zvýšení koncentrace roztoku způsobuje stlačení vnější části elektrické dvojvrstvy, zředění roztoků způsobí její roztažení.
- při stejné koncentraci vnějšího roztoku, dvojmocné kationty stlačují vnější části elektrické dvojvrstvy, jednomocné kationty způsobují její roztažení
- jednomocný kationt (např. Na^+) je snadněji vyměněn dvojmocným kationtem (Ca^{2+} nebo Mg^{2+})
- pro výměnu dvojmocného kationtu jednomocným na el. dvojvrstvě je nutné zvýšení koncentrace jednomocného kationtu

koagulace a peptizace

koagulace je shlukování dispergovaných částic v **mikroagregáty nebo gely**

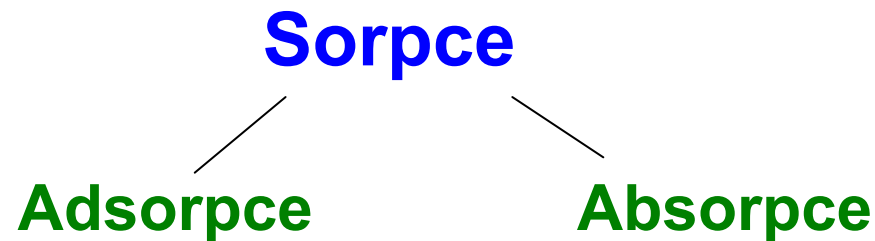
- samostatné dispergované koloidy se odpuzují (jako dva stejně polarizované magnety)
- pokud jsou acidoidní koloidy nasycené bázemi – tj. neutrální, koagulují - působí adhezní síly – koloidy se shlukují

opačným procesem je **peptizace**:

- zkoagulované mikroagregáty rozpadají na původní disperzní částičky
- peptizace proběhne
 - u koloidů nasycených jednomocnými kationty po zředění koncentrace elektrolytu v disperzním prostředí
 - u koloidů sycených vícemocnými kationty po vytěsnění jednomocnými kationty a po vymytí půdního roztoku.

Sorpce

Schopnost pevné fáze poutat chemické látky z plynů nebo vody



Význam:

- předpovědi pohybu živin a toxických látek v půdě
 - půdní sorpce
- filtrace při remediacích
 - sorpce na aktivním uhlí, zeolitu

Druhy půdní sorpce

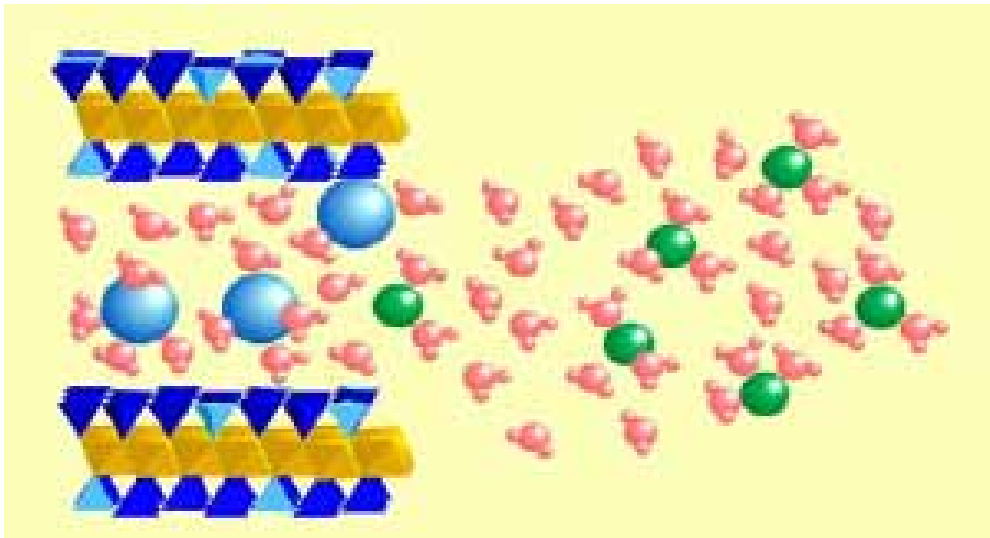
- **Mechanická sorpce** – zadržování částic, nebo koloidů
- **Adsorpce na fázovém rozhraní**
- **Fyzikálně chemická** – výměnná sorpce (výměna kationtů)
- **Chemická sorpce** (vytváření málo rozpustných sloučenin)
- **Biologická sorpce** (přijímání chem. látek rostlinami a půdní flórou)

Výměnná sorpce kationtů

Interakce kationt – jílový minerál

výměna ekvivalentního množství
volně vázaných kationtů mezivrstvy

Například: $\text{Ca}^{2+} + 2\text{Na-jíl} \longrightarrow 2\text{Na}^+ + \text{Ca-jíl}$



Výměnná kapacita půdy T

(EN: cation exchange capacity CEC)

Celková schopnost půdy poutat kationty

**T = maximální množství ekvivalentních nábojů /
jednotka objemu**

Jednotka: (me.kg⁻¹)

Lehké půdy T < 100 me.kg⁻¹

Těžké půdy 100 > T > 250 me.kg⁻¹

Rašelinné půdy CEC až 1500 me.kg⁻¹

Adsorpce kationtů je selektivní – podle valence, aktivity a velikosti iontu

Výměnná kapacita půdy T

... pokračování

Vysoké T

- živiny ve formě kationtů lépe chráněny před ztrátami vyplavením
- hůře dostupné pro rostliny

Okamžitý obsah výměnně sorbovaných bázických kationtů S (me.kg^{-1})

závisí na:

- půdotvorném procesu (chemismus mateční horniny, humidita)
- na péči o agrochemické vlastnosti půdy (vápnění).

Stupeň sorpčního nasycení půdy V

(EN: base saturation)

$$V = \frac{S}{T} \cdot 100 (\%)$$

V > 55% půda sorpčně nasycená

Půdy s převahou Ca a Mg iontů (neutrální reakce)

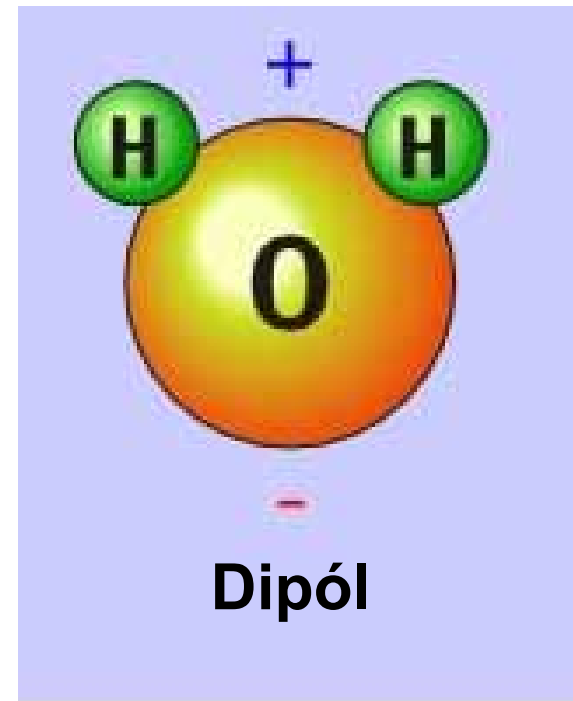
značná pufrovitost, kvalitní humus, drobtovitá struktura, obdělávatelnost v širokém rozsahu vlhkosti, půdy propustné pro vodu.

Půdy s převahou H a Al iontů (kyselé půdy)

- sorpčně nenasycené (V pod 50 %). v humidních podmínkách při silném vyluhování báze kationtů.
- půdy kyselé s malou pufrovitostí, zhoršené fyzikální vlastnosti - propustnost, obdělávatelnost, stabilita struktury.
- rostliny trpí zhoršeným fyzikálním stavem půdy, kyselou reakcí a nedostatkem vápníku.

Půdní voda

- Voda je vyjímečně dobré rozpouštědlo
- **Silný náboj dipólu schopen rozkládat molekuly**
- **Podzemní voda není nikdy „čistá“ přirozeně obsahuje kationty a anionty**



Hlavní, vedlejší a stopové rozpuštěné látky

Hlavní (> 5mg/L)

Ca ²⁺	Vápník
Mg ²⁺	Hořčík
Na ⁺	Sodík
HCO ₃ ⁻	Hydrogen- uhličitan
SO ₄ ²⁻	Sírany
Cl ⁻	Chloridy
Si	Křemík

Vedlejší (.01 – 5 mg/L)

B ^{2+ / 3+}	Bór
Fe ^{2+ / 3+}	Železo
NO ₃ ⁻	Dusičnany
NH ₄ ⁺	Amoniak
K ⁺	Draslík
Sr ²⁺	Stroncium
Mn ²⁺	Mangan

Stopové množství (<.01 mg/L)

Cokoliv dalšího!

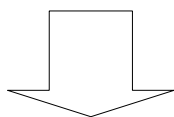
Půdní reakce / pH půdy



- dána přítomností a aktivitou vodíkových iontů H^+
- kyseliny a koloidní acidoidy uvolňují H^+ (disociace)
- rozpuštěné zásady a bazoidy přijímají H^+ (asociace)
- $H^+ + H_2O = H_3O^+$ (hydroxoniové nebo oxoniové ionty)
- pH půdy je v mnoha ohledech nejdůležitější chemická vlastnost

pH ve vodních roztocích

- **Kyselost** nebo **zásaditost** se vyjadřuje v **pH**
- $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, prakticky $\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$
- Destilovaná voda $1 \times 10^{-7} \text{ M}$. (M = mol / liter)



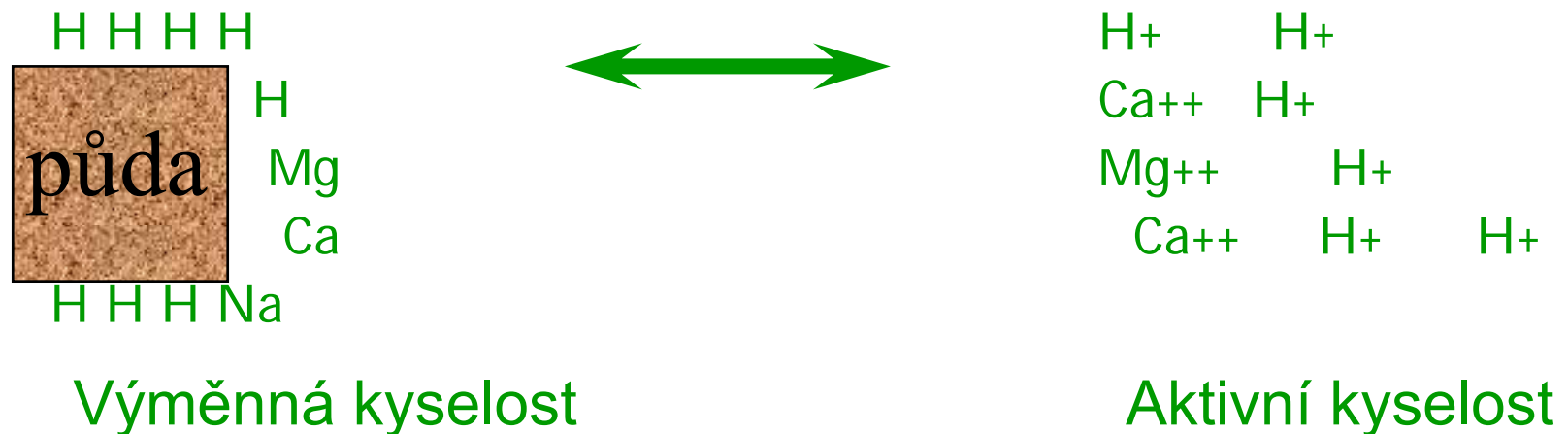
- pH destilované vody = 7
- Hodnoty pH v rozmezí 0 až 14
- pH = 7 je neutrální ($[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-]$),

pH v půdě - 2 typy kyselosti

Aktivní kyselost pH(H₂O) „okamžité“
půdní vody, množství H⁺ v daném čase

Výměnná kyselost pH(KCl)

H⁺ nebo Al³⁺ výměně sorbovány půdními
koloidy



Rozsahy pH půd

Bělicí roztoky

Mořská voda,
jedlá soda

Destil. voda

Dešťová voda

Pivo, káva

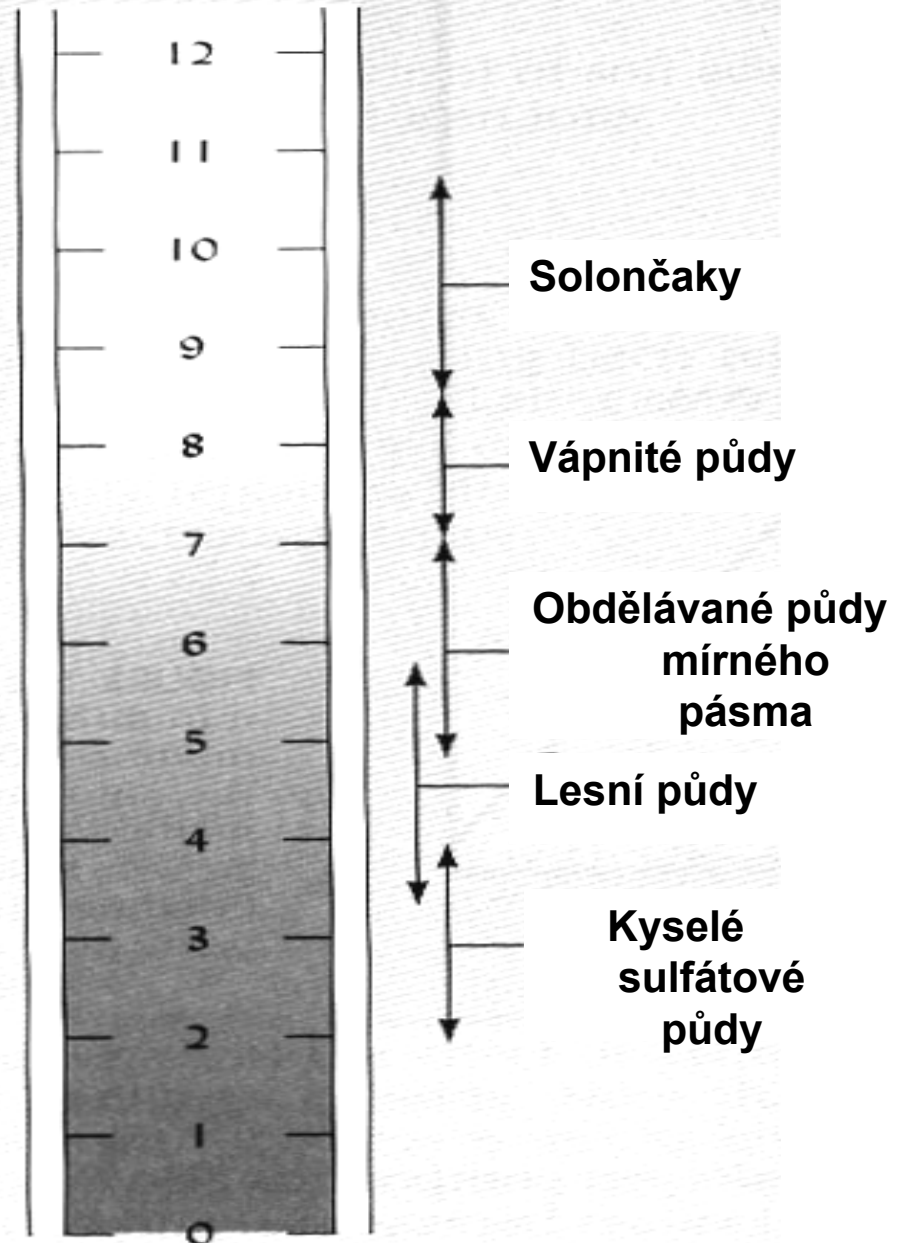
Ocet

Citrónová
šťáva

Elektrolyt v
bateriích

Hodnota pH

Půdy:



Zdroje kyselosti půd

1. Ochuzování půdy o vápenné ionty používáním hnojiv která Ca vytěsňují (chlorid draselný, bezvodý amoniak)



2. Silné hnojení rychle rozložitelnými organickými látkami



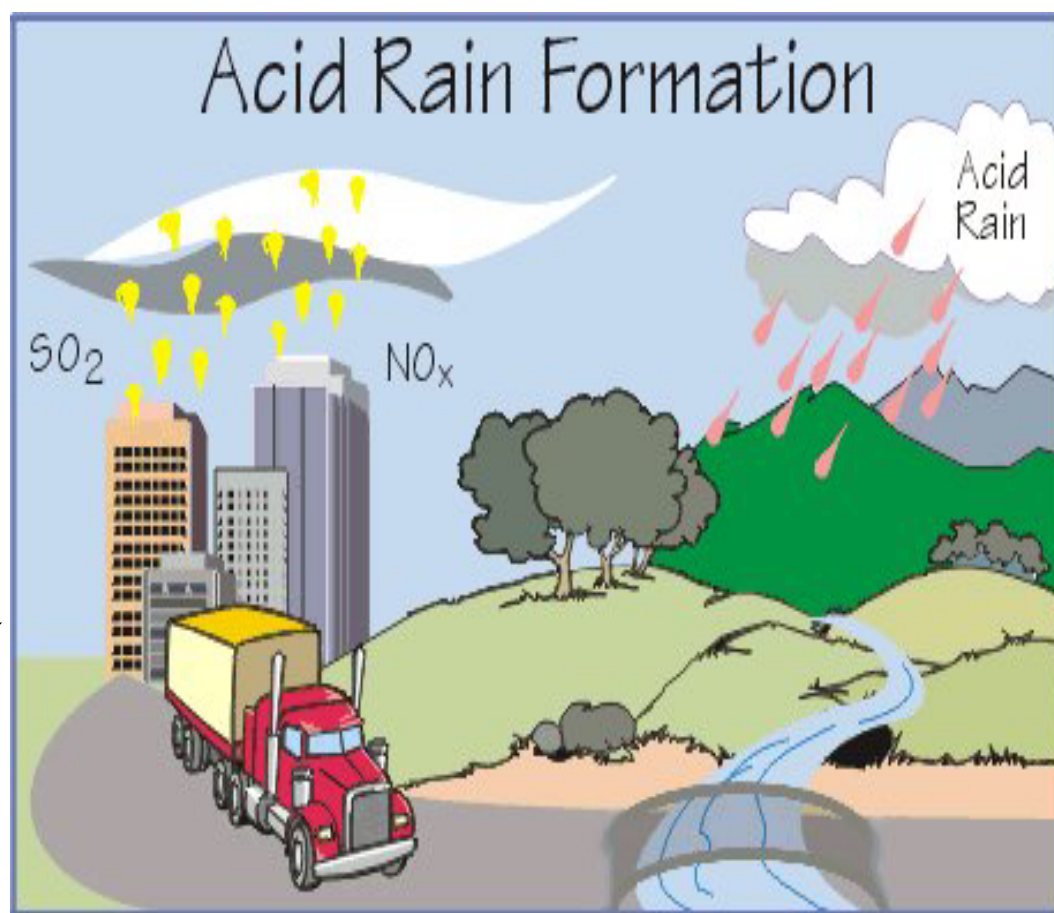
Intenzivní dýchání mikroorganismů: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ ----> } \text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$;



rozpuštění Ca v kyselině uhličitě

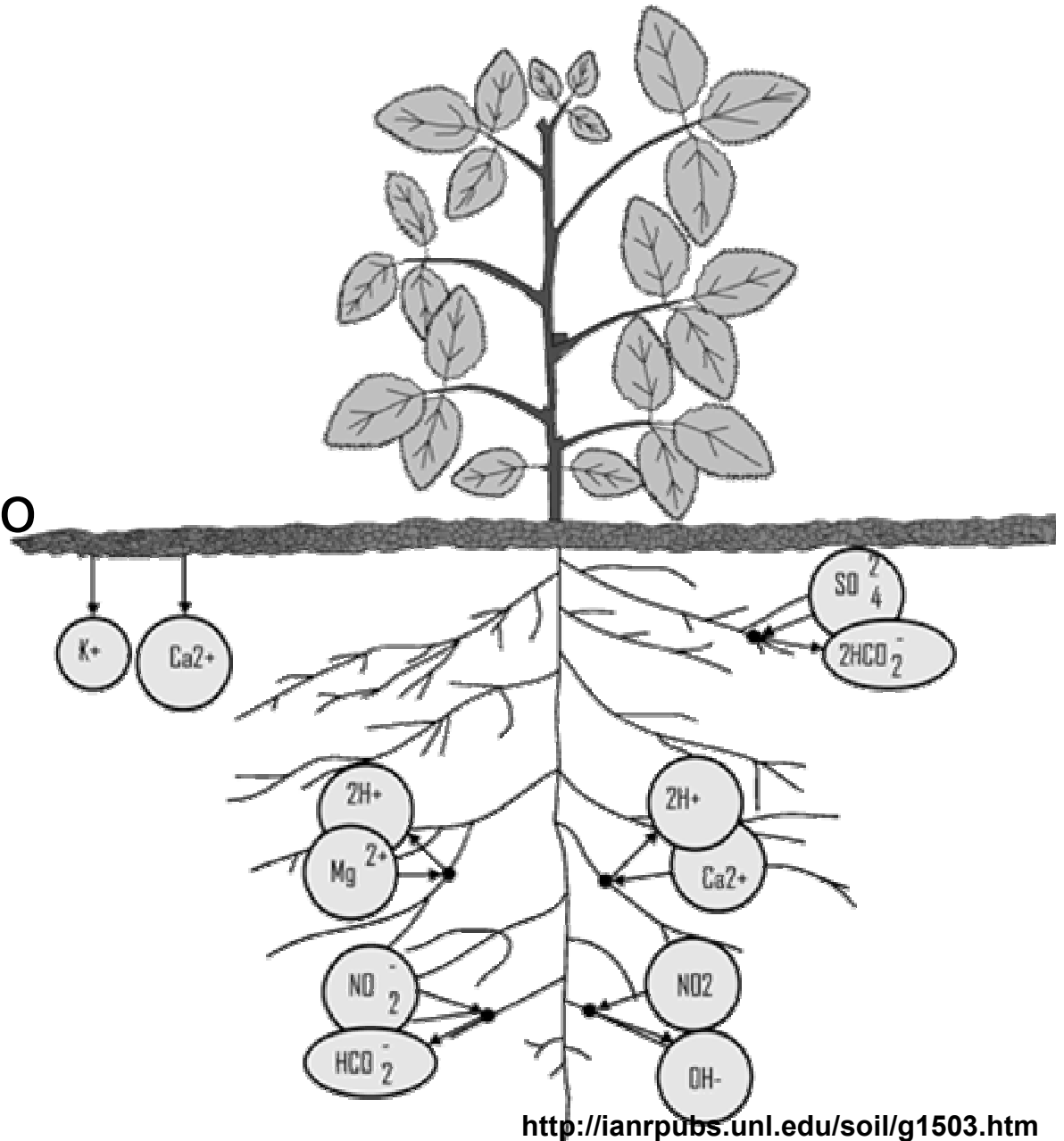
3. Kyselá dešť

- Spalování fosilních paliv
- Elektrárny – uhlí a topné oleje – oxid siřičitý (SO_2) do atmosféry
- Spalovací motory oxidy dusíku (NO_x) do atmosféry.
- Plyny se slučují s kapičkami vody a formují kyselinu sírovou a kyselinu dusičnou
- Formují kyselá dešť



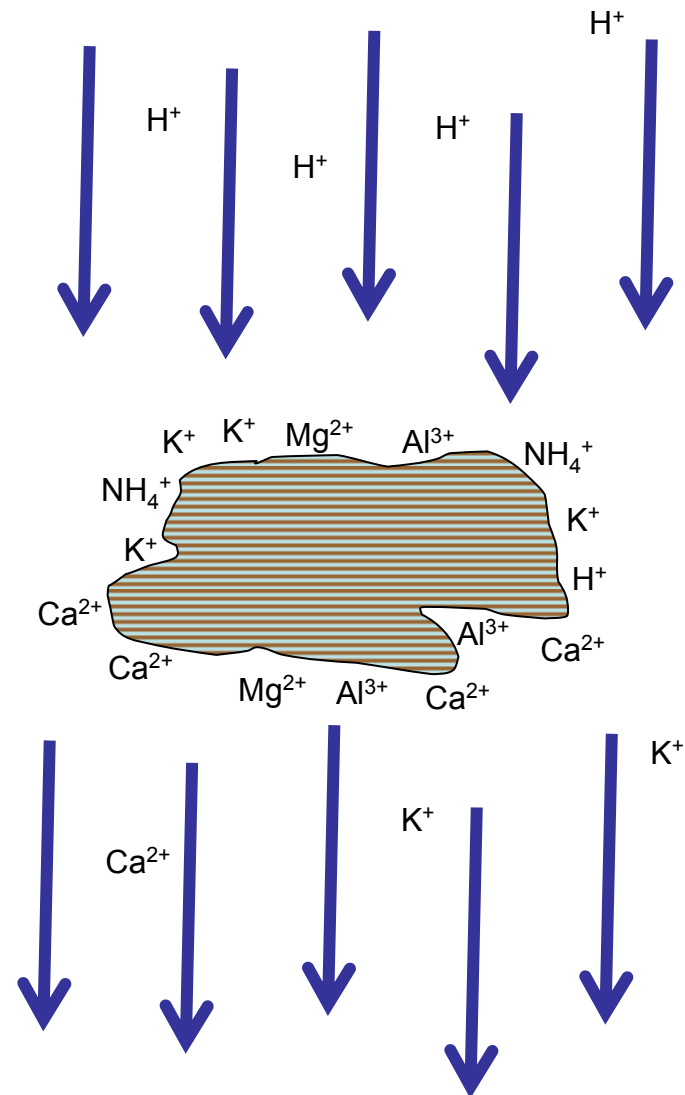
4. Odčerpání zásaditých složek

- při odebrání bazických kationtů **Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺** kořeny rostlin jsou ionty H⁺ uvolněny do půdní vody
- pH klesá



5. Vyplavení zásaditých složek

Zásadité složky nejsou povyplavení k dispozici k neutralizaci H^+



Klasifikace půdní reakce

Reakce	Aktivní - pH H ₂ O	Výměnná - pH KCl
silně kyselá	pod 4,9	pod 4,5
kyselá	5,0 - 5,9	4,6 - 5,5
slabě kyselá	6,0 - 6,9	5,6 - 6,5
neutrální	7,0	6,6 - 7,2
slabě alkalická	7,1 - 8,1	-
alkalická	8,1 - 9,4	-
silně alkalická	nad 9,4	-

Vztah mezi V a výměnným pH

při $\text{pH}_{\text{KCl}} < 5,0$ je $V < 55 \%$ - půda sorpčně nenasycená

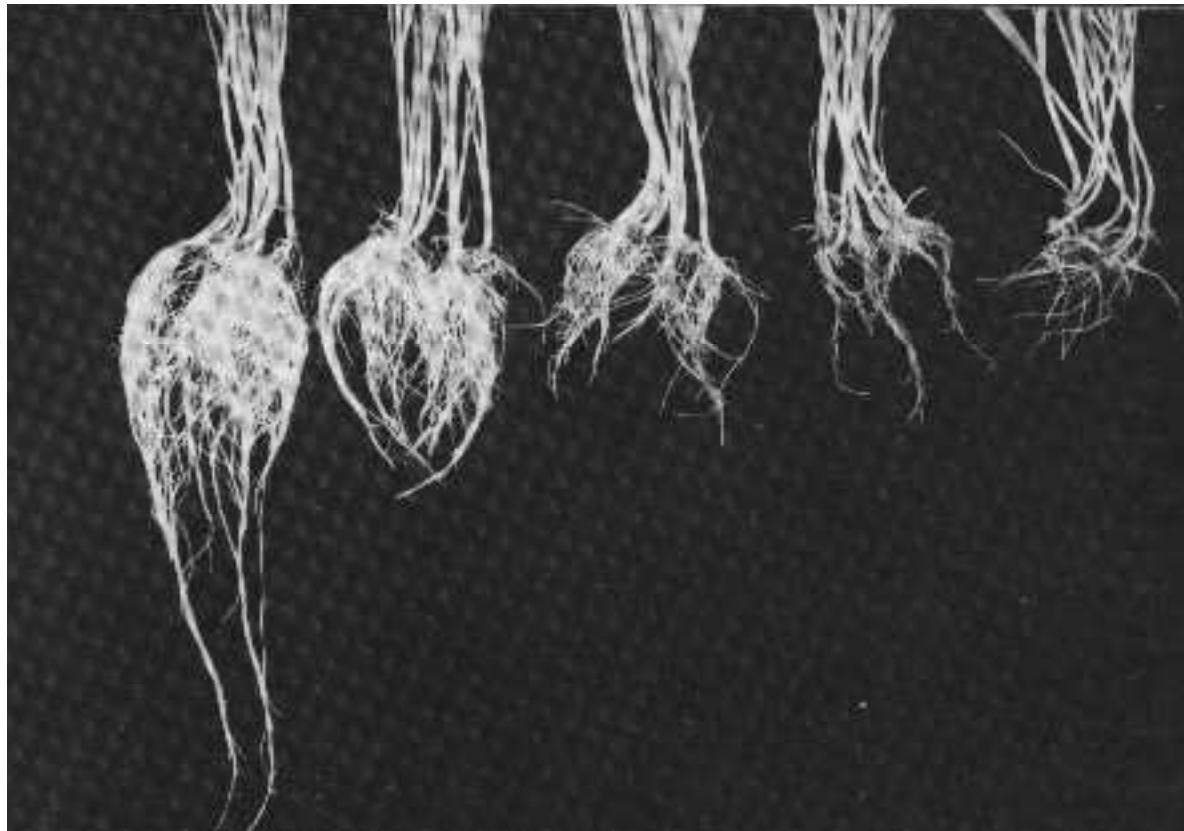
$\text{pH}_{\text{KCl}} 5,0 - 6,3$ je $V = 55 - 75 \%$ - půda slabě sorpčně nasycená

$\text{pH}_{\text{KCl}} 6,3 - 6,7$ je $V = 75 - 100 \%$ - půda sorpčně nasycená

Vliv pH na rostliny

Nízké pH – $\text{Al}(\text{OH})_3 \longrightarrow \text{Al}^{3+}$ toxické pro rostliny

Soil pH
7.2 6.6 6.2 4.7 4.4



Kořeny
ječmene

Pufrační schopnost půd (nebo ústojná schopnost půd)

- **Schopnost půd odolávat změnám pH**
- Množství kyseliny/báze potřebné ke specifické změně pH
- Ústojné systémy = slabé kyseliny a jejich hydrolyzované soli.
- huminové kyseliny, kyselina uhličitá, fosforečná, křemičitá a koloidní acidoidní alumosilikáty.
- Humus má velkou pufrovací schopnost - výměnné báze sorpčního komplexu, výměna bází za H^+ :

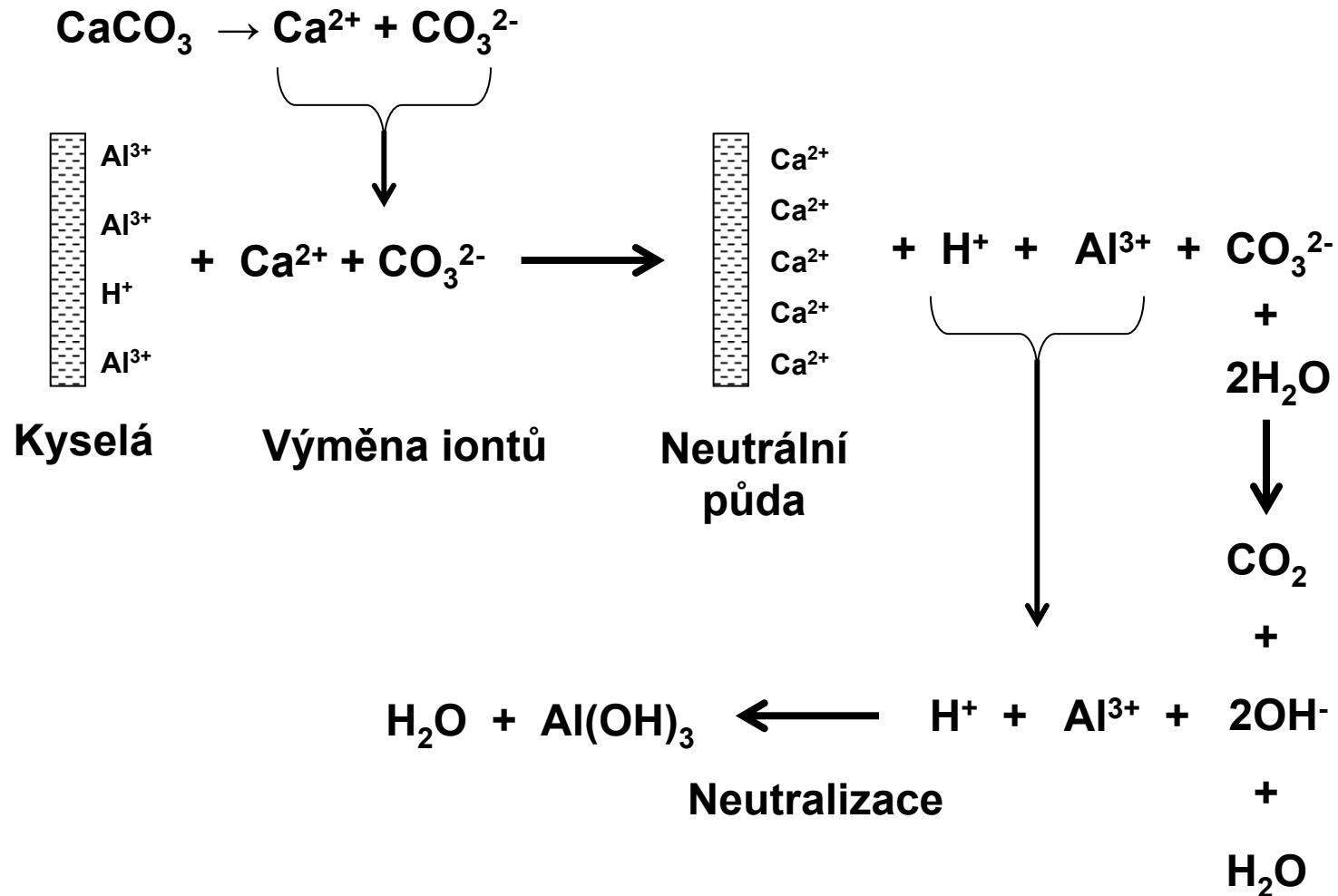
Pufrační schopnost půd

(nebo ústojná schopnost půd)

- těžší půdy s vysokým obsahem jílu mají i vysokou ústojnou schopnost.
- Je např. zamezeno vzniku alkality přeměnou hydrogenuhlíčitanu na uhličitan ($\text{HCO}_3^- + \text{OH}^-$
 $\leftarrow \text{-----} \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$).
- Ústojčivou schopnost půd zvyšujeme vápněním a dodáváním organické hmoty. Půdy, které obsahují alespoň 0,3% CaCO_3 a 2% humusu, vykazují většinou dobrou ústojčivou schopnost.

Snižování kyselosti půdy

- Vápnění



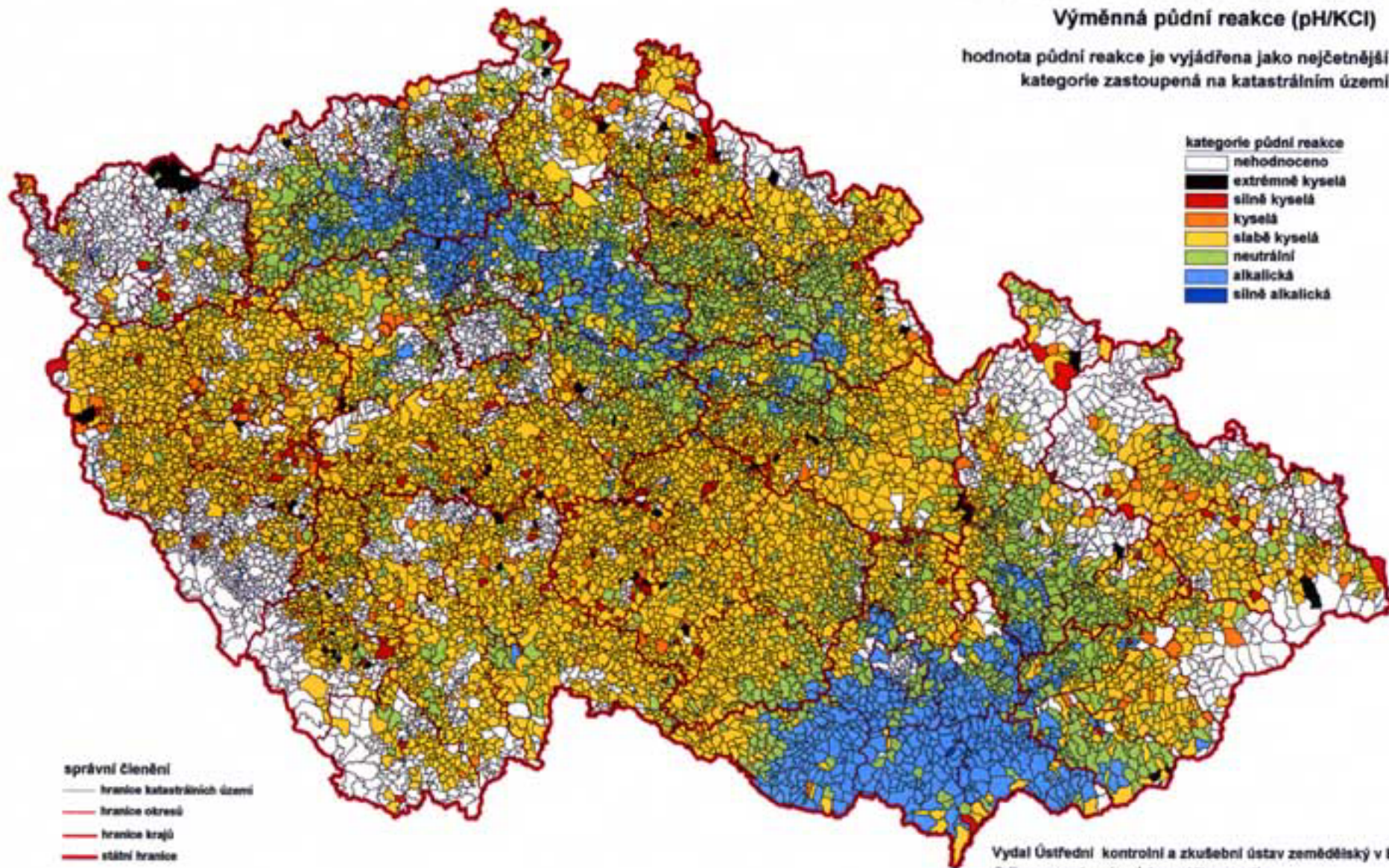
pH/KCl

pH půdy v ČR

Kontrola úrodnosti půdy 1993 - 1998

Výměnná půdní reakce (pH/KCl)

hodnota půdní reakce je vyjádřena jako nejčtetnější kategorie zastoupená na katastrálním území



Vydal Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský v Brně
Odbor agrochemie půdy a výživy rostlin
© ÚKZÚZ Brno, květen 2000

Literatura

- http://old.mendelu.cz/~agro/af/agrochem/multitexty/html/agrochemie_pudy/
- Kutílek a kol. Hydropedologie - skriptum
- Fitzpartick, E.A. Soils
- B.S. Virginia Polytechnic Institute and State University
http://www.soils1.cses.vt.edu/MJE/shockwave/cec_demo/version1.1/cec.shtml
- Kugler, R.L. and Pashin, J.C., 1994, Reservoir heterogeneity in Carter sandstone, North Blowhorn Creek oil unit and vicinity, Black Warrior basin, Alabama: Geological Survey of Alabama Circular 159, 91 p.