

# Geochemie exogenních procesů

## 7. Látky ve vodě

# Osnova

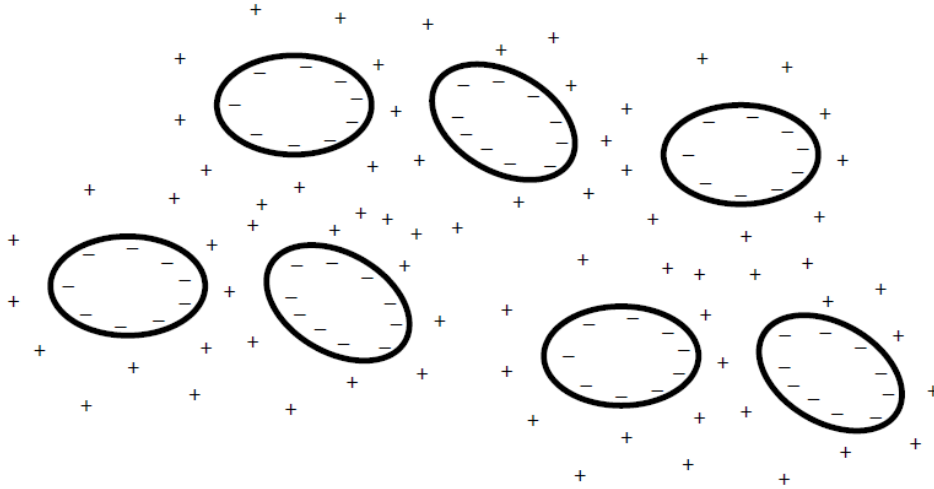
- Látky ve vodě
  - Rozpuštěné vs. Částicové
  - Komplexy
  - Koloidy
- Vlivy na rozpustnost látek
- Chování vybraných skupin prvků
- Eh-pH diagramy
- Sorpce a kationtová výměna

# LÁTKY VE VODĚ

# Látky ve vodě

- Rozpuštěné
- Částice (suspenze)

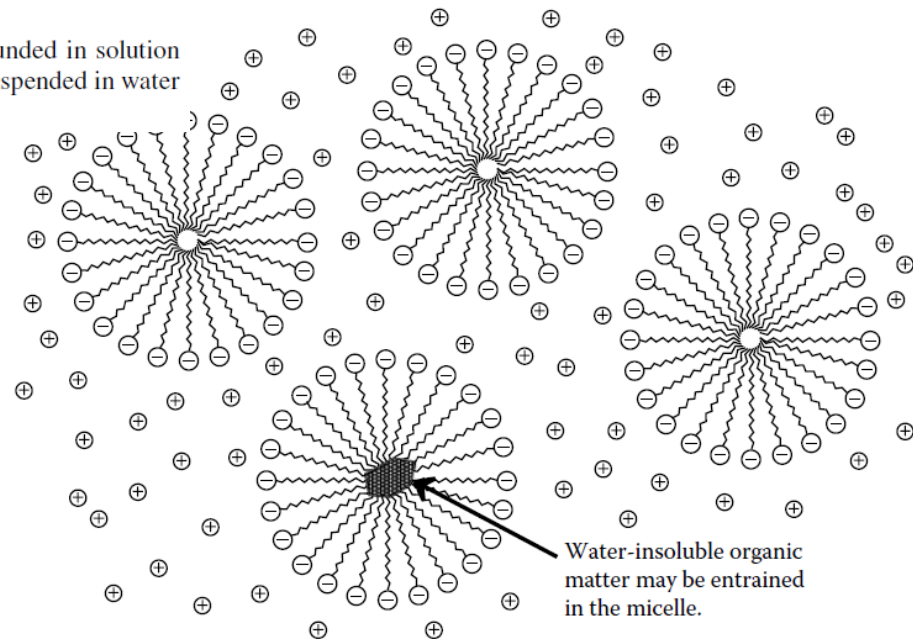
# Koloidy



Převzato z Manahan (2005)

**FIGURE 5.3** Representation of negatively charged hydrophobic colloidal particles surrounded in solution by positively charged counter-ions, forming an electrical double layer. (Colloidal particles suspended in water may have either a negative or positive charge.)

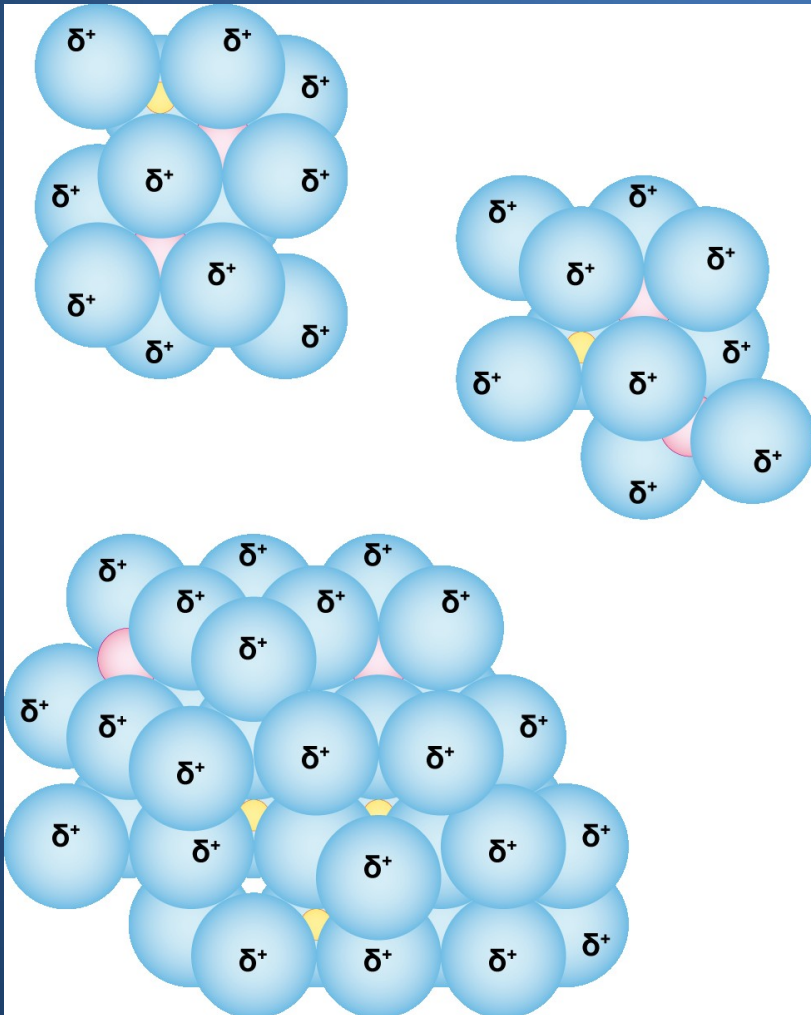
Převzato z Manahan (2005)



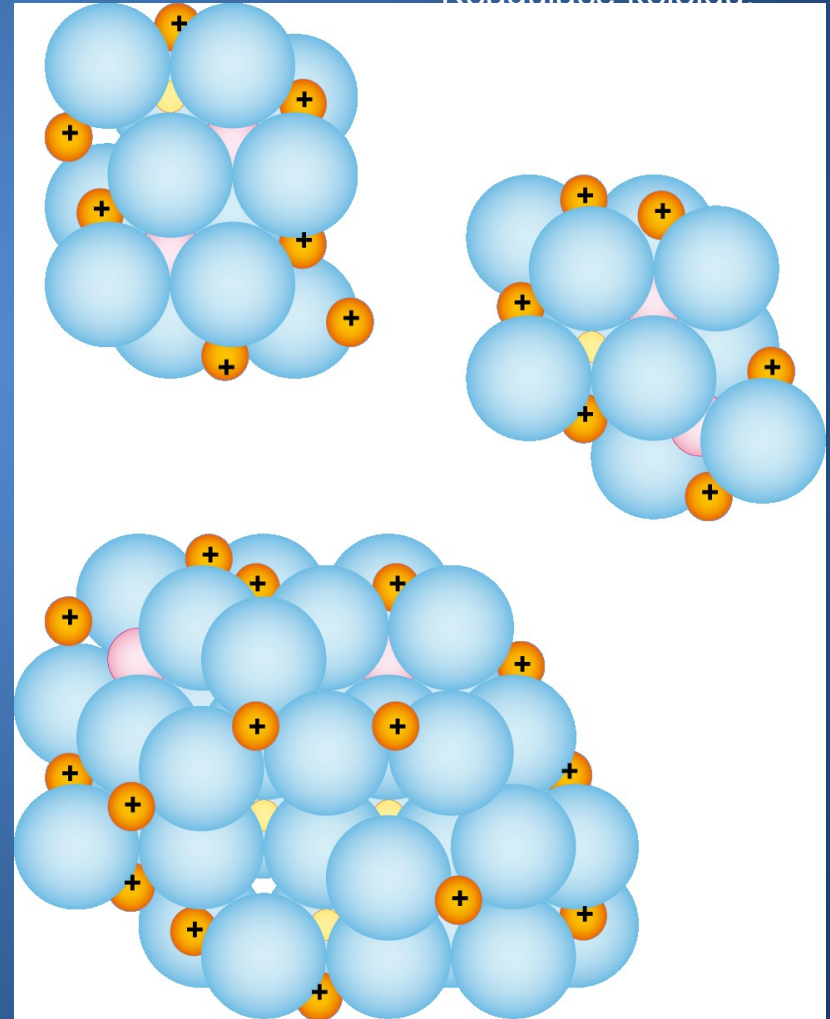
**FIGURE 5.4** Representation of colloidal soap micelle particles.

# Koloidy

Koloidy – částice o rozměru 1–1 000 nm

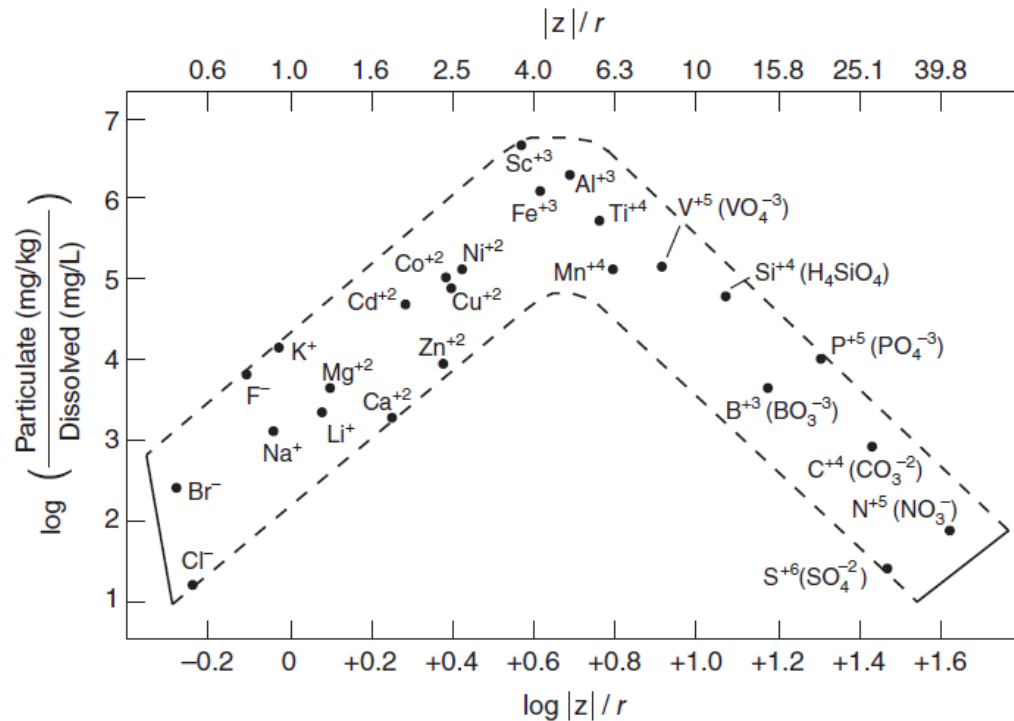


Koaagulace koloidu:



# **VLIVY NA ROZPUSTNOST**

# Iontový potenciál





**Fig. 4.9** Prediction of solubility of aqueous ions based on the ratio of ionic charge ( $z$ ) to ionic radius ( $r$ , in Å), a ratio known as ionic potential. In the case of polyatomic molecules (e.g.  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), radius ( $r$ ) is for the elemental ion shown (e.g.  $\text{Si}^{+4}$ ), not for the entire molecule. The  $z$  values on both upper and lower  $x$ -axes are absolute values, and the  $y$ -axis data are based on concentrations in river water determined by Martin and Whitfield (1983); the plot shown is based on a graph in Andrews et al. (2004).



# Iontový potenciál





An abridged  
Earth Scientist's Periodic Table of the Elements and their Ions  
*Speciation of cations*

<b>H<sup>+</sup> 1</b> Hydrogen ion											
<b>Li<sup>+</sup> 3</b> Lithium	<b>Be<sup>2+</sup> 4</b> Beryllium	<b>B<sup>3+</sup> 5</b> Boron as borate (B(OH) <sub>3</sub> or B(OH) <sub>4</sub> <sup>-</sup> )	<b>C<sup>4+</sup> 6</b> Carbon as CO <sub>2</sub> , bicarbonate (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ), & carbonate (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	<b>N<sup>5+</sup> 7</b> Nitrogen as nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )			<b>O<sup>2-</sup> 8</b> Oxygen as in oxides	<b>F<sup>-</sup> 17</b> Fluorine as Fluoride			
<b>Na<sup>+</sup> 11</b> Sodium	<b>Mg<sup>2+</sup> 12</b> Magnesium	<b>Al<sup>3+</sup> 13</b> Aluminum	<b>Si<sup>4+</sup> 14</b> Silicon as silicate (SiO <sub>4</sub> <sup>4-</sup> )	<b>P<sup>5+</sup> 15</b> Phosphorus as phosphate (PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )	<b>S<sup>6+</sup> 16</b> Sulfur as sulfate (SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )			<b>S<sup>2-</sup> 16</b> Sulfur as sulfide	<b>Cl<sup>-</sup> 17</b> Chlorine as Chloride		
<b>K<sup>+</sup> 19</b> Potassium	<b>Fe<sup>2+</sup> 26</b> Ferrous Iron	<b>Fe<sup>3+</sup> 26</b> Ferric Iron (oxidized iron)	<b>Ti<sup>4+</sup> 22</b> Titanium	<b>V<sup>5+</sup> 23</b> Vanadium as Vanadate	<b>Cr<sup>6+</sup> 24</b> Chromium as Chromate (CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> )						
<b>Rb<sup>+</sup> 37</b> Rubidium	<b>Ca<sup>2+</sup> 20</b> Calcium	<b>Sc<sup>3+</sup> 21</b> Scandium	<b>Zr<sup>4+</sup> 40</b> Zirconium	<b>Nb<sup>5+</sup> 41</b> Niobium	<b>Mo<sup>6+</sup> 42</b> Molybdenum e.g., as molybdate			<b>Br<sup>-</sup> 35</b> Bromine as Bromide			
	<b>Sr<sup>2+</sup> 38</b> Strontium	<b>Y<sup>3+</sup> 39</b> Yttrium									

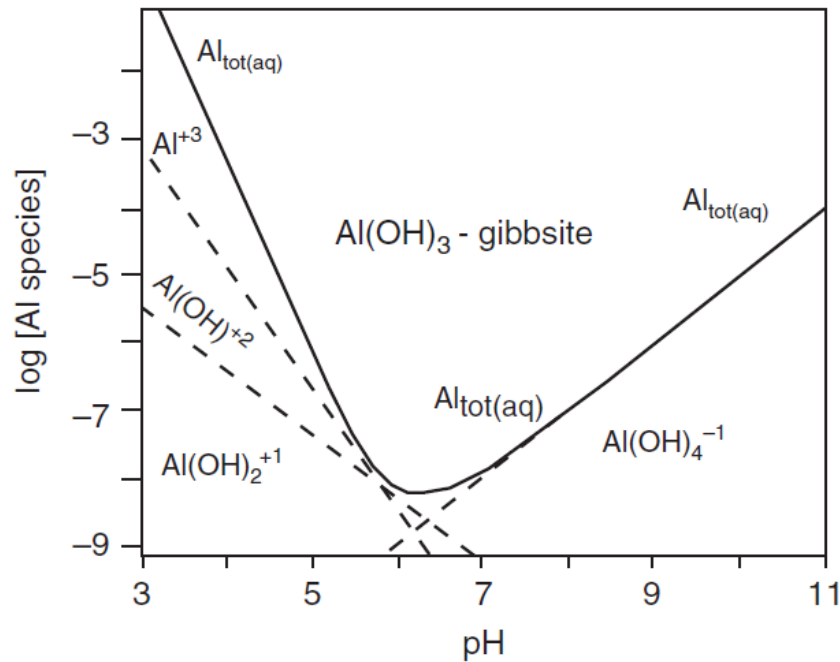
 Oxidation  
 Reduction

Most abundant elements in Earth's crust are shown with large chemical symbols.

LEBR 10/2003  
rev. 11/2003

 Hydrated (Complexed with H <sub>2</sub> O and thus soluble)	 Complexed with OH <sup>-</sup> and thus not very soluble	 Complexed with OH <sup>-</sup> and/or O <sup>2-</sup> and thus soluble	 Complexed with O <sup>2-</sup> and thus soluble
--	--	--	---

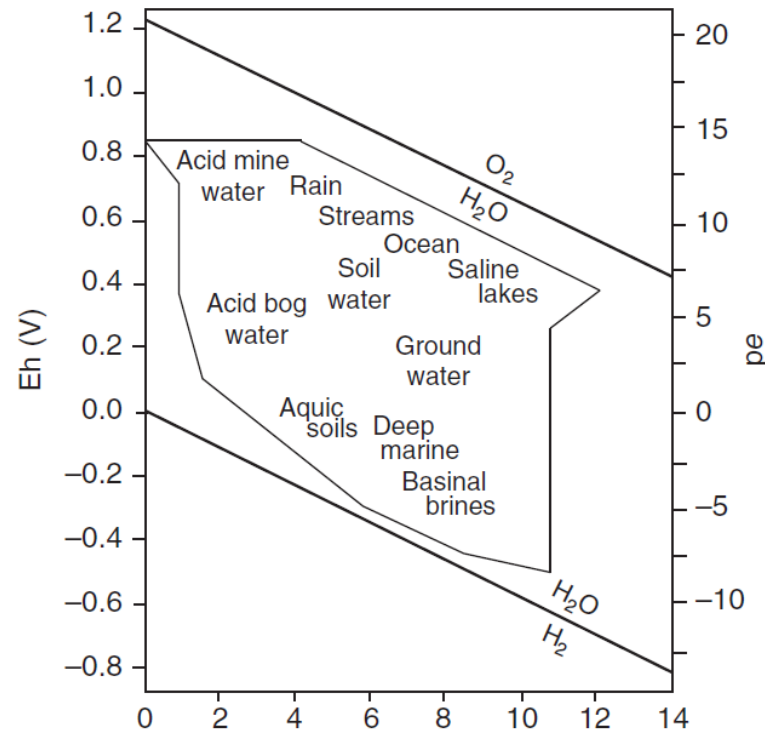
# pH



**Fig. 4.10** Solid curve is sum of all dissolved Al species and dashed lines correspond to Al species indicated. Note low solubility of Al between pH = 6 to 7 and exponential increase in solubility with decreasing or increasing pH.

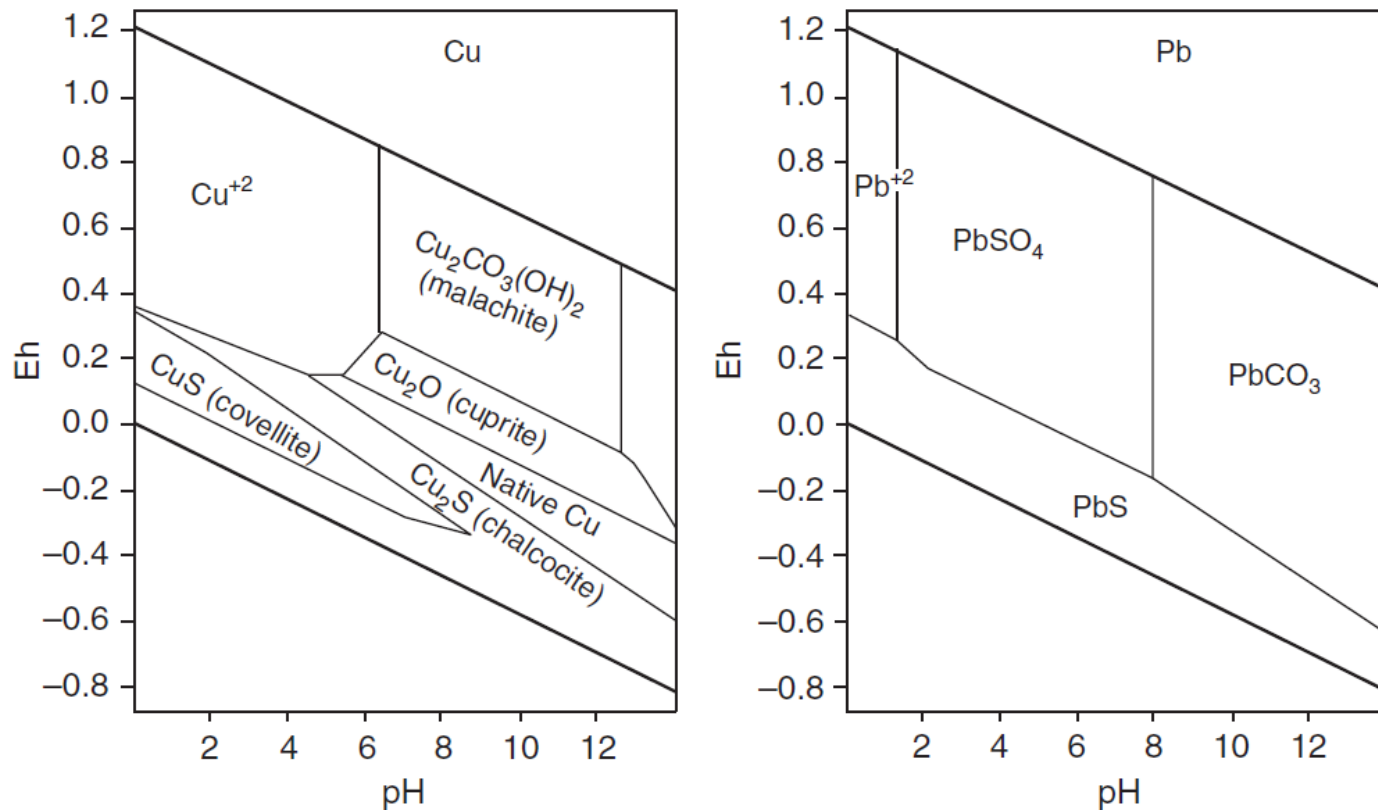
# **EH-PH DIAGRAMY**

# Eh-pH diagramy

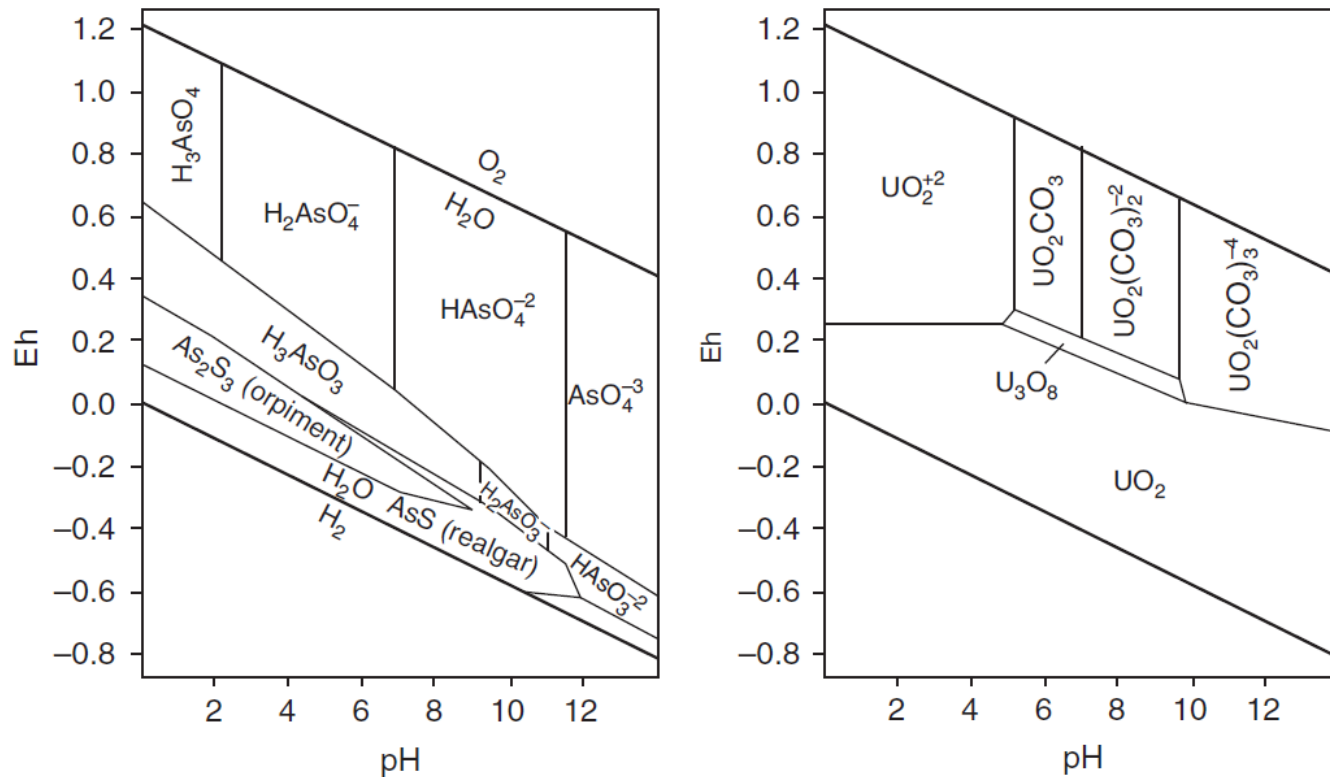


**Fig. 4.12** Approximate locations of selected natural systems as a function of reduction–oxidation potential and pH. Note that redox units are given in terms of Eh (left) and *pe*. The thin line bounding the natural environments indicates the limits of nearly all natural waters (after Bass Becking et al. 1960).

Za jakých podmínek bude olovo a měď migrovat?



**Fig. 4.13** Copper and lead Eh–pH diagrams at 25 °C and 1 atm pressure. Activities of Cu and Pb are  $10^{-6}$  mol/L,  $p\text{CO}_2 = 400$  ppmv ( $10^{-3.4}$  atm) and total S =  $10^{-2}$  mol/L.



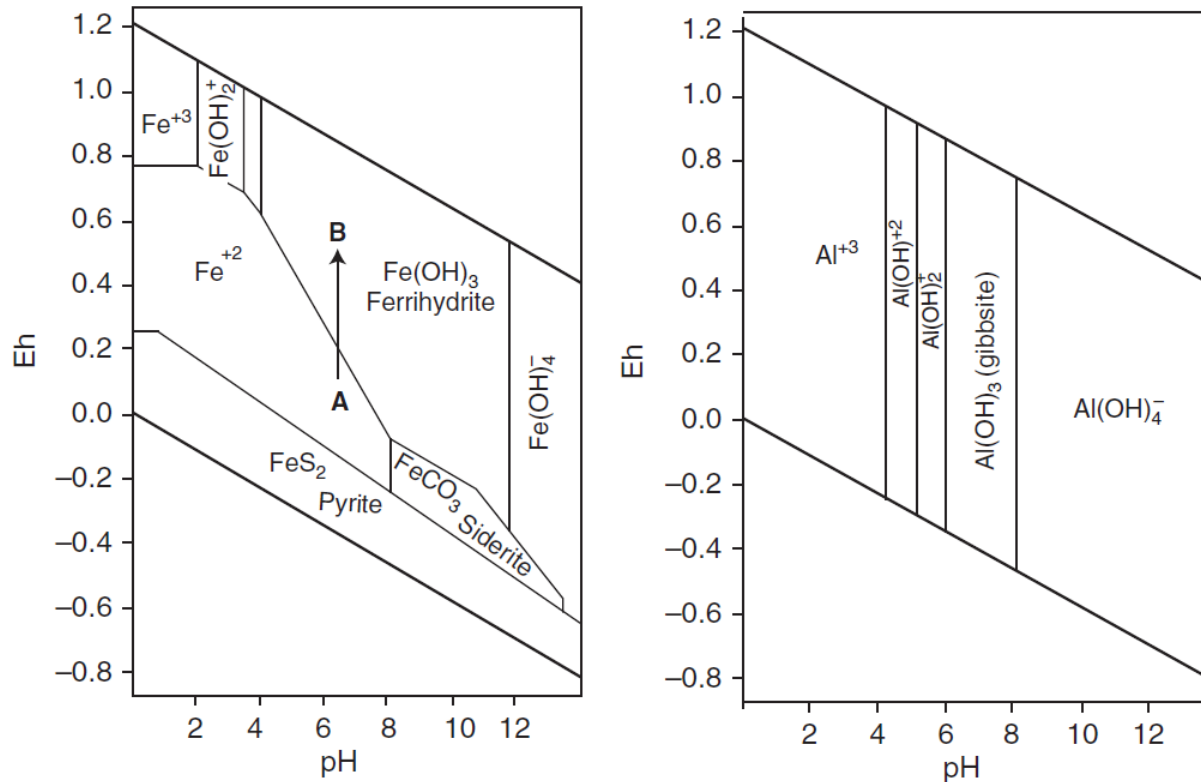
**Fig. 4.14** Arsenic and uranium Eh–pH diagrams for systems at 25 °C and 1 atm pressure. For the arsenic diagram, activity of  $As_{total} = 10^{-6}$  and S activity =  $10^{-2}$  mol/L. For the uranium diagram, activity of U =  $10^{-8}$  mol/L and C (as  $CO_2$ ) is  $10^{-3.4}$  atm.

Na vstupu do mokřadu má voda Eh 0.9 V a pH 2

Na výstupu je Eh 0.2 V a pH 8,5

Popište s použitím diagramů, k čemu v mokřadu dojde.

Jak se situace změní, zintenzivní-li se tlení v mokřadu a Eh klesne o 0,4 V?



**Fig. 4.15** Eh–pH diagram for iron and aluminum. For the iron diagram, activity of  $\text{Fe} = 10^{-6}$  mol/L,  $S = 10^{-2}$  mol/L and  $\text{CO}_2 = 10^{-3.4}$  atm. For aluminum diagram,  $\text{Al} = 10^{-9}$  mol/L. Note that iron speciation is influenced by both Eh and pH; conversely, aluminum speciation is controlled by pH but not Eh. The arrow A to B represents oxidation as shown in Plate 5.

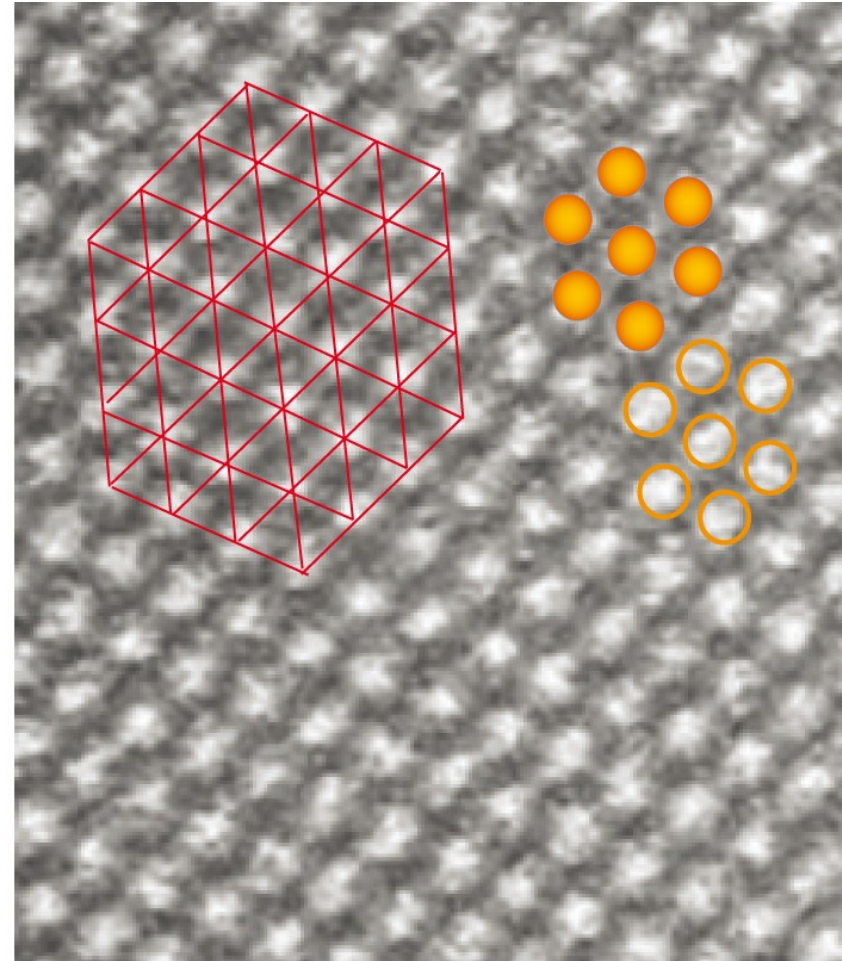
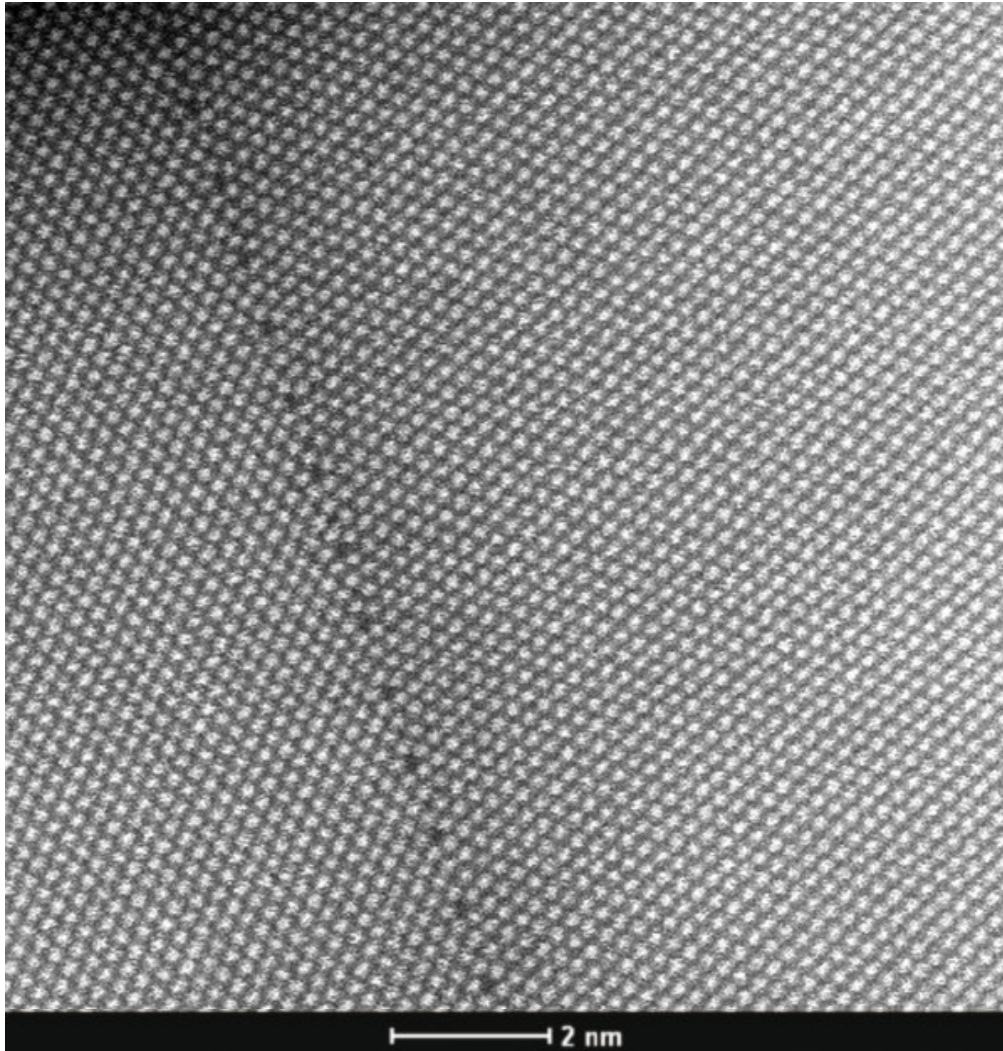
Interakce látek ve vodě s pevnou fází

# **SORPCE**



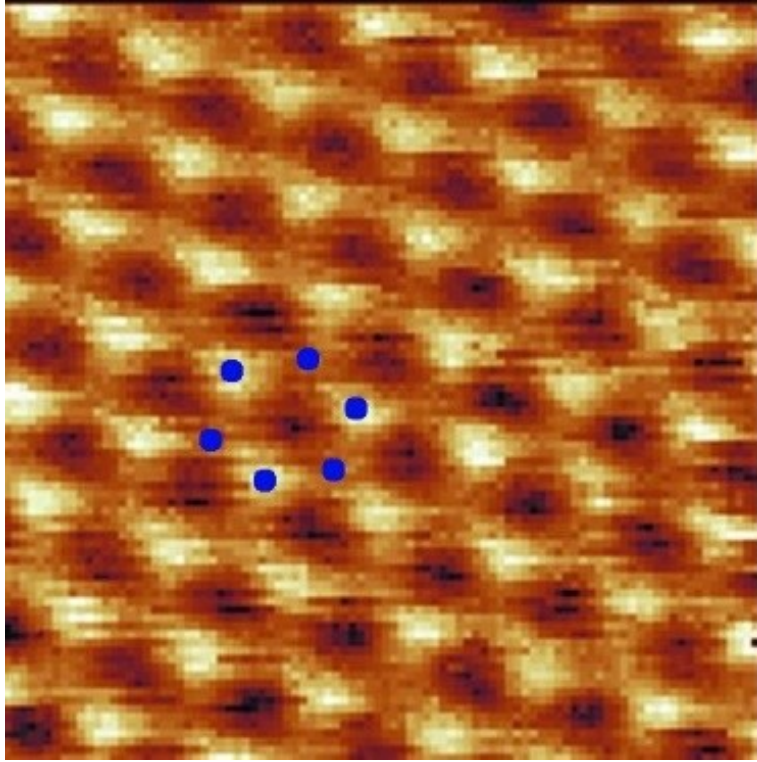
# Povrchy: hustota e

Skenovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM)

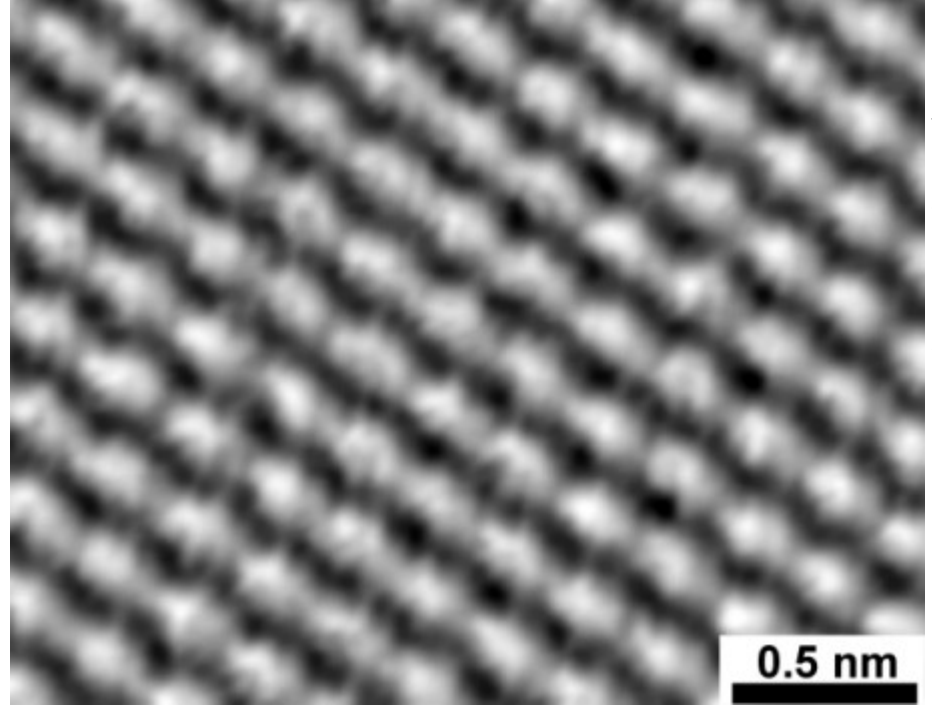


High resolution STEM image from a grain boundary in gold at the atomic level; white dots can be directly interpreted as atom columns. By [FEI Company \(2016\)](#)

# Struktura grafitu (STEM)

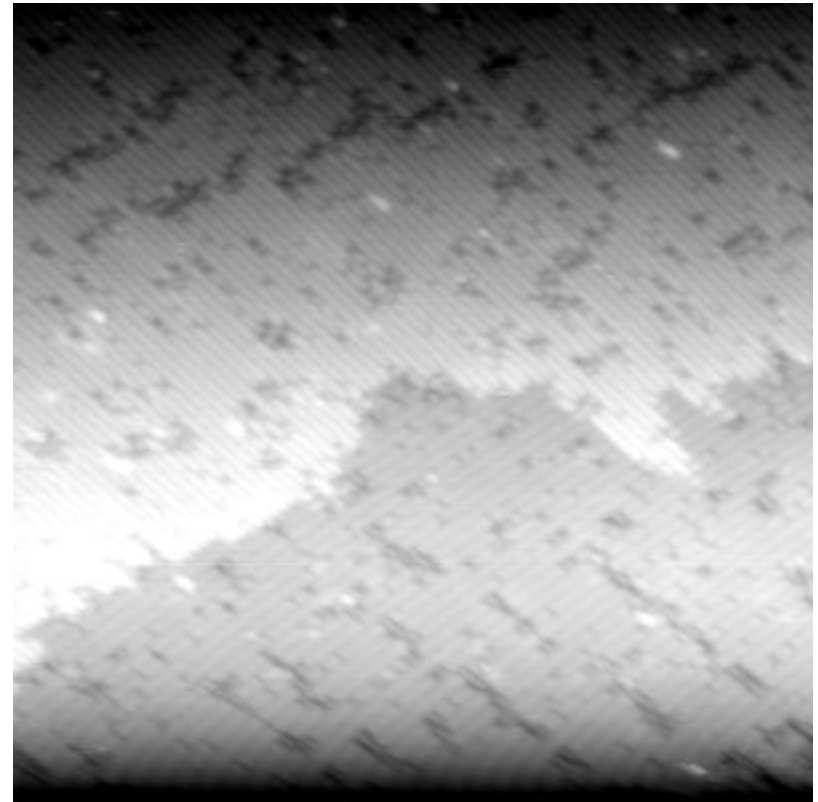


Struktura grafitu



# Krystalové povrchy

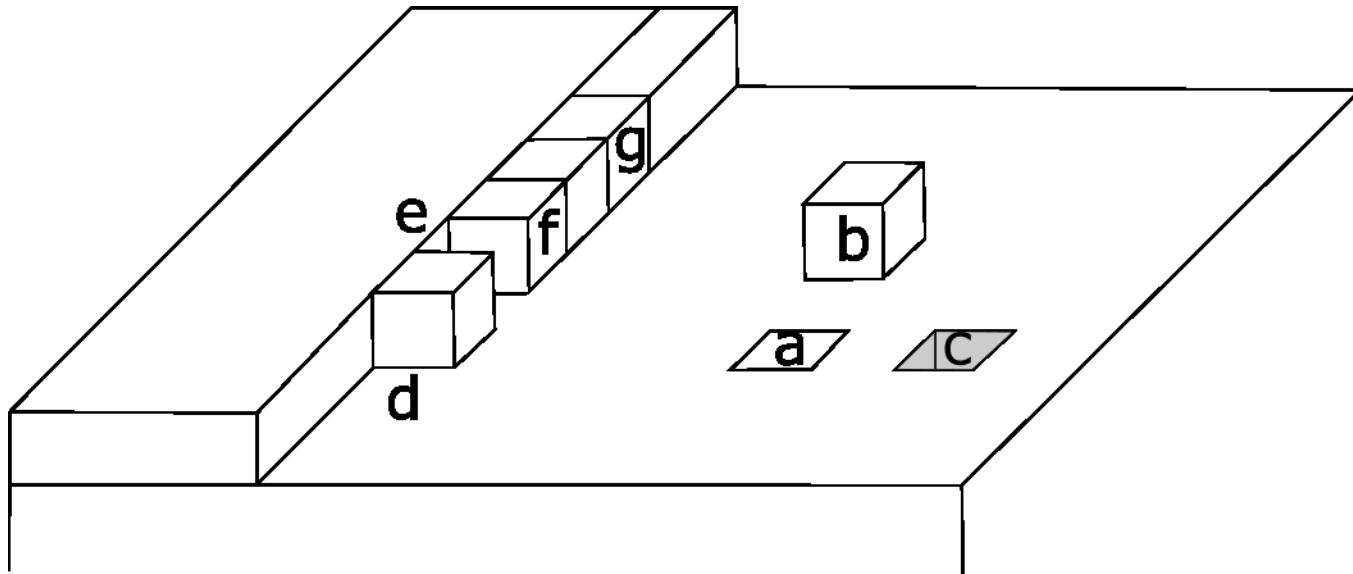
- Krystalové povrchy obsahují řadu nedokonalostí a poruch.
- Tato místa umožňují růst/rozpouštění, protože mají jinou energii.



Povrch křemíku s viditelnou hranou a dalšími povrchovými defekty

# Minerální povrchy

Energie všech částic (a pozic) na povrchu není stejná – liší se jejich stabilita.



**Schématická reprezentace povrchu krystalů na úrovni atomových rozměrů:**

a – atom v hladké ploše povrchu (nejstabilnější pozice), b – adatom (samostatný atom na povrchu – nejméně stabilní), c – volné místo na povrchu, d – kout, e – výklenek ve schodu, f – roh, g – atom ve schodu

# Sorpce na minerální povrchy

- Obrovský význam v environmentální geologii.
  - Složení podzemních vod a pohyb kontaminantů.
- Velmi rychlé procesy vážící/uvolňující ionty.
- I velmi dobře rozpustné látky mohou být ve výsledku v nízké koncentraci, díky sorpcím na povrchy:
  - Celkový odhad je pak nižší než odhad na základě rozpustnosti/srážení.
  - Čistě povrchový proces – řádově rychlejší než rozpouštění.
  - Reverzibilní proces – složité měření rychlosti procesů.
- Sorpce
  - Adsorpce – vazba na povrch.
  - Absorpce – vstup do struktury absorbentu.

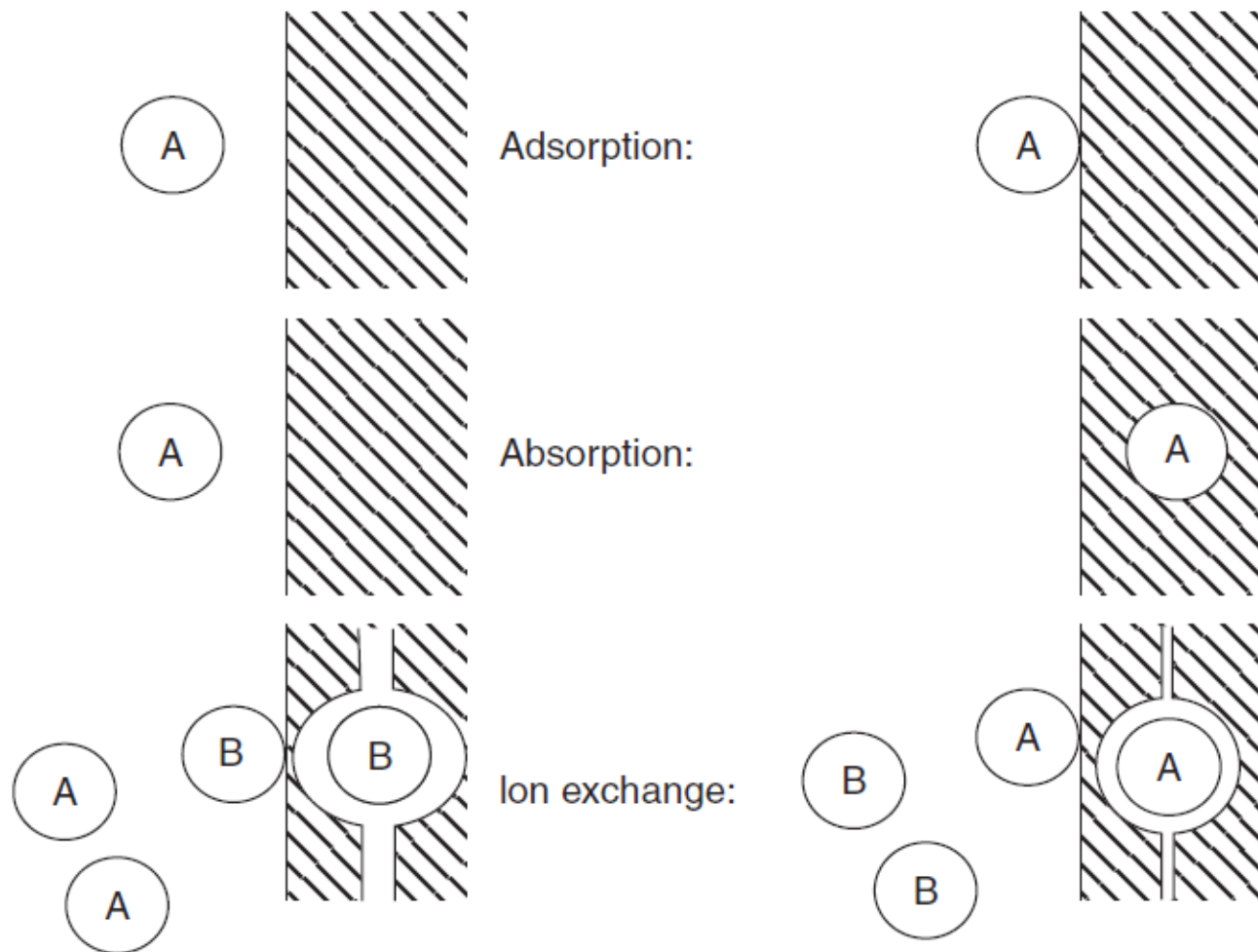


Figure 6.1. Pictorial definition of different sorption processes.

# Kationtová výměna

- Typ adsorpce, řízen několika faktory:
  1. Chemická přitažlivost
  2. Elektrostatická přitažlivost
  3. Fyzikální přitažlivost (van der Waalsovy síly)
- Velká výměna = vysoká *výměnná kapacita*
- Zejména jílové minerály.
- Při nízkém pH mají oxyhydroxidy i aniontovou výměnnou vrstvu.

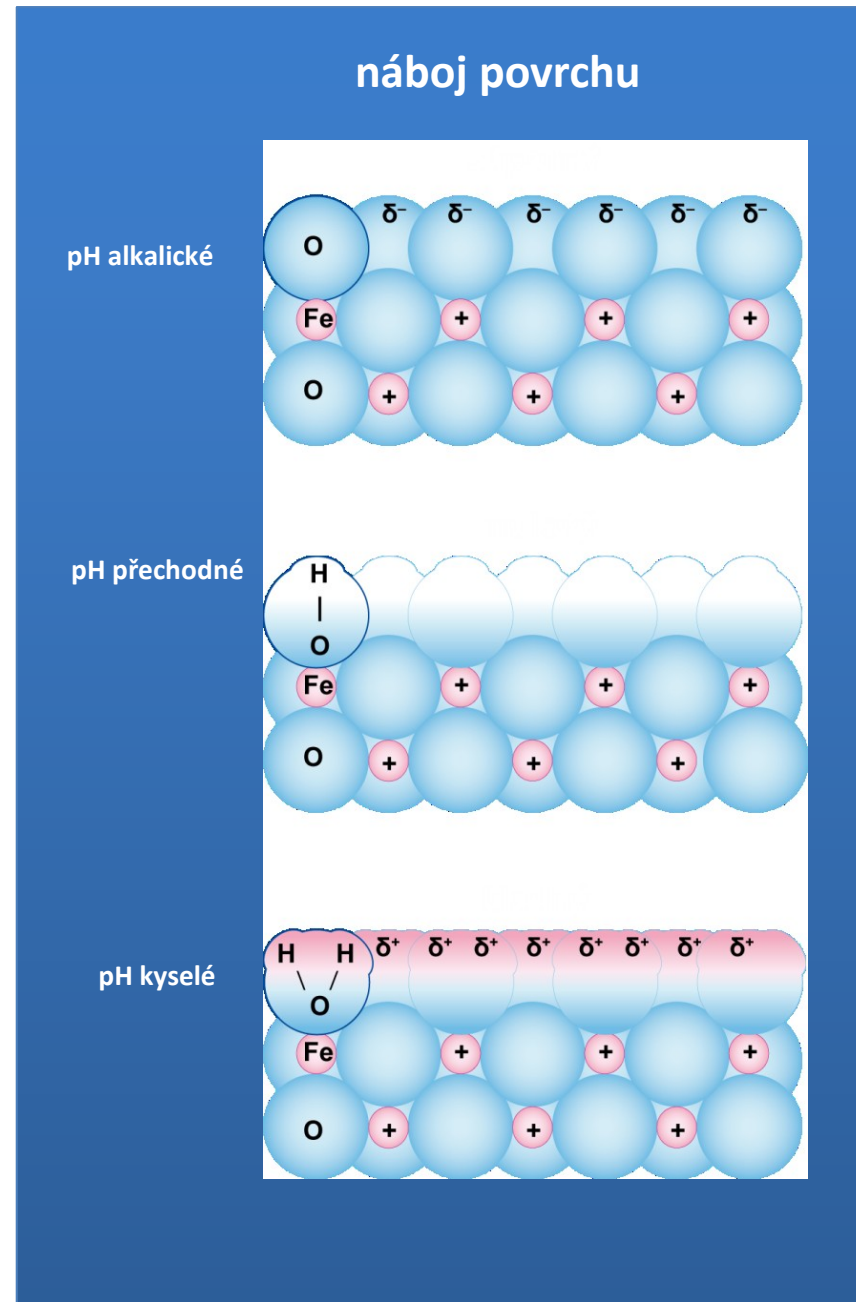
# Faktory přitažlivost kationtů z roztoku na povrch

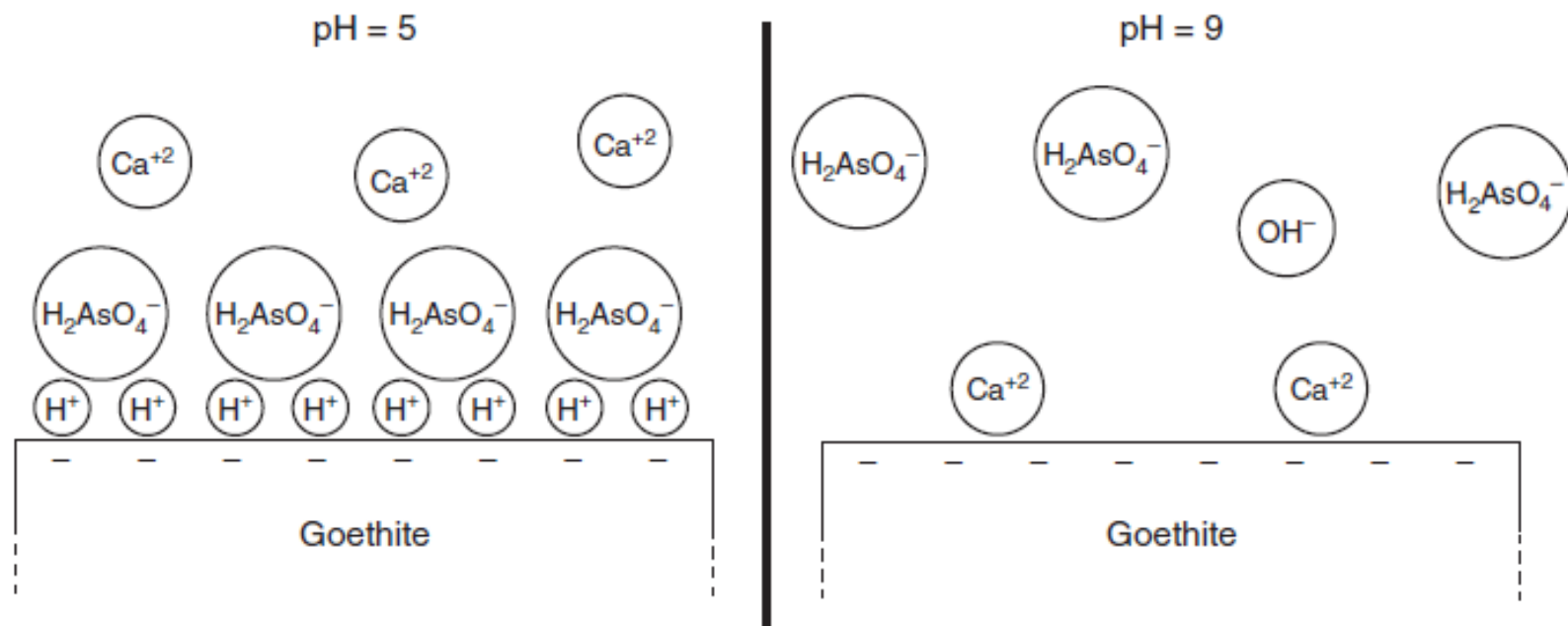
1. Náboj na částici – smektit a další jílové minerály mají záporný náboj některých vrstev.
2. Velikost částic – velký povrch vzhledem k objemu minerálu má větší potenciál na sebe vázat.
3. Dodatečná vazebná místa – mezivrstvy, kanály v zeolitech atp.
4. Povrchové tvary – d'olíky a hrany – vhodná místa k vázání, protože zpravidla obsahují volné vazby (kov v oktaedrické pozici je v kontaktu s méně než 6 kyslíky)



# Izoelektrický bod

- V kyselých roztocích se povrchy pokryjí  $H^+$  a přitahují anionty.
- V alkalických roztocích přitahují kationty (zejm. oxidy, hydroxidy, silikáty).
- *Izoelektrický bod* (IEP) – hodnota pH, při které je náboj povrchu v roztoku pouze s ionty  $H^+$  a  $OH^-$  roven nule.
- V přírodních vodách s více ionty je to *point of zero charge* (PZC).
- Je-li  $pH <$  než PZC je náboj povrchu kladný a váže anionty.
- Je-li  $pH >$  než PZC je náboj povrchu záporný a váže kationty.
- Jílové minerály adsorbují kationty i za velmi nízkého PH díky náboji mezivrstvy.
  - V přírodním prostředí (půdy, říční sedimenty) tak dominuje sorpce kationtů nad anionty.
- IEP oxidů železa je kolem  $pH = 7$ .

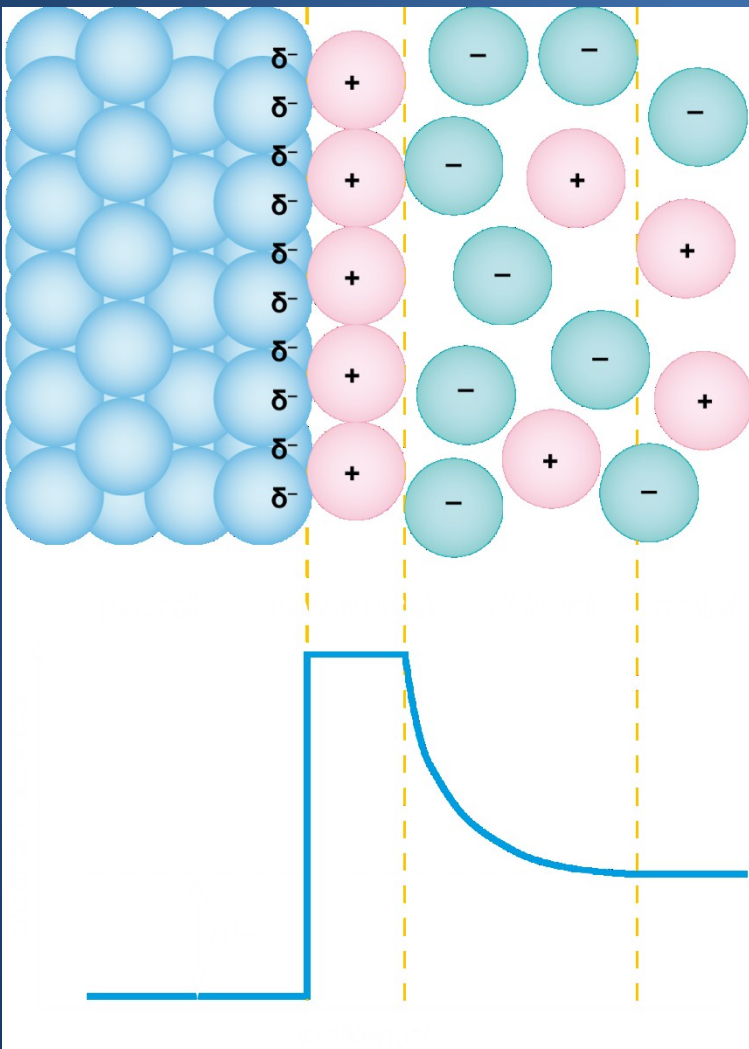




**Fig. 2.26** Sketch of a goethite surface in solutions at pH = 5 (left) and pH = 9 (right), demonstrating the effect of IEP or PZC on ion-exchange capabilities of soil solids. Note the occurrence of anionic arsenate as inner sphere complex at pH = 5 (facilitated by  $\text{H}^+$ ) compared to the occurrence of  $\text{Ca}^{+2}$  as an inner sphere complex at pH = 9. Negative signs near the goethite surface indicate a net negative charge at the mineral surface.

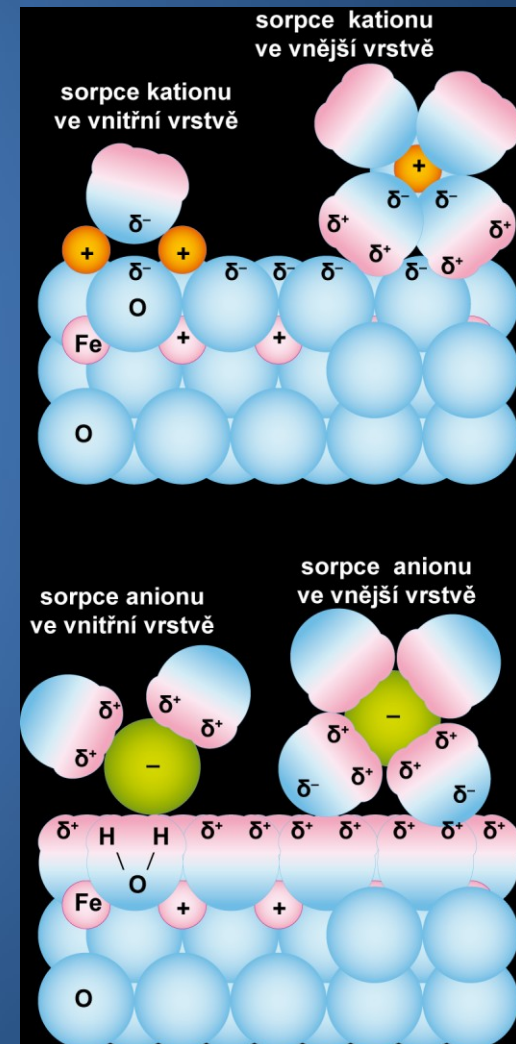
# Iontová výměna

## elektrická dvojrstva



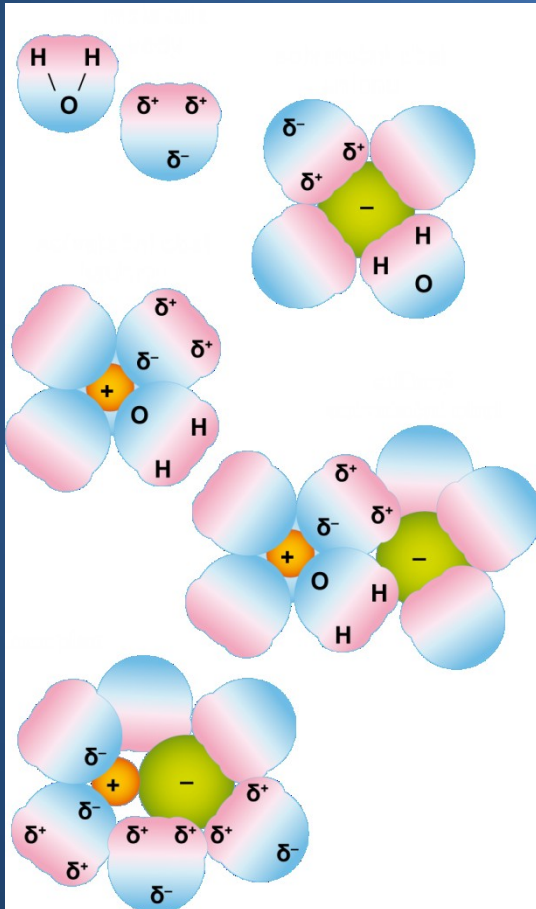
- Vyměnitelné ionty jsou na povrchu částice v elektrické dvojrstvě:
  - Komplexy ve vnitřní vrstvě
    - přímo na povrchu.
  - Komplexy ve vnější vrstvě
    - dál od povrchu.

## sorpce

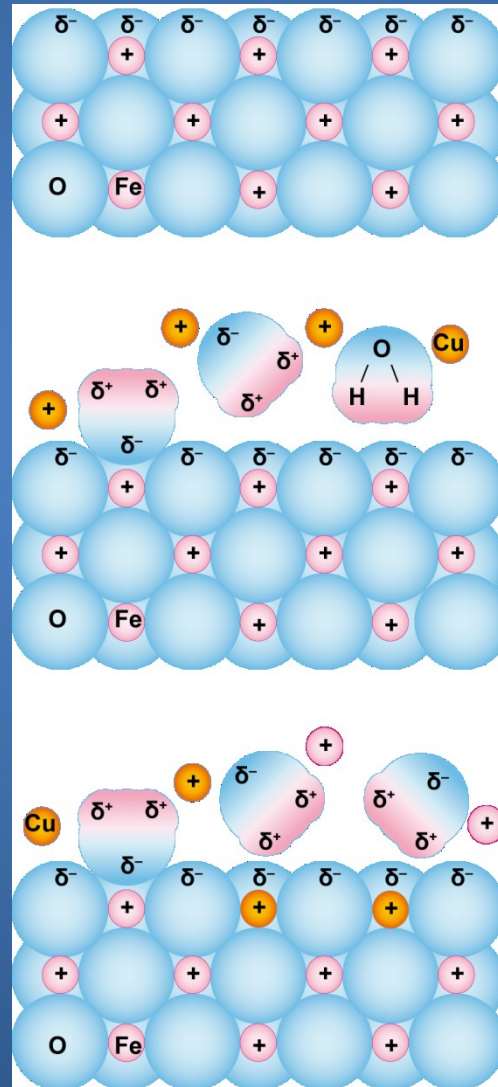


# Povrchy v roztoku

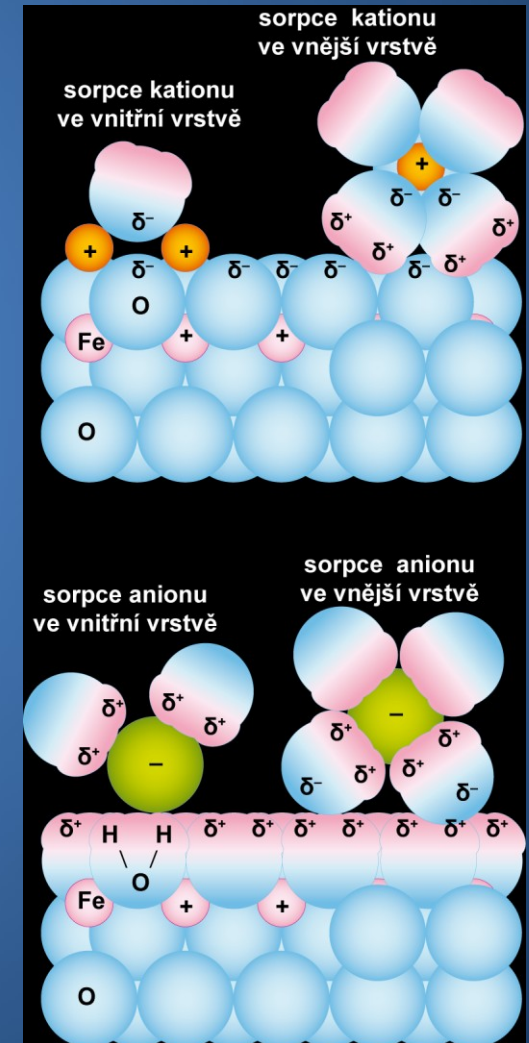
iony v roztoku



iontová výměna



sorpce



# Zdroje

## Obrázky pochází z následujících knih:

- Appelo, C. A. J., & Postma, D. (2005). Geochemistry, groundwater and pollution : (2nd ed.). Leiden: A. A. Balkema publishers.
- Manahan, S. E. (2005). Environmental chemistry. 8th ed. Boca Raton, Fla.: CRC Press. ISBN 1-56670-633-5. [info](#)
- Ryan, P. (2014). Environmental and low temperature geochemistry. John Wiley and Sons. 402p. ISBN 978-1-4051-8612-4 (pbk.)

Neozdrojované obrázky jsou použity se svolením doc. Zemana.