

# Chemie životního prostředí III – Znečištění složek prostředí Hydrosféra

(02)

## Obecné složení vod, sedimenty

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

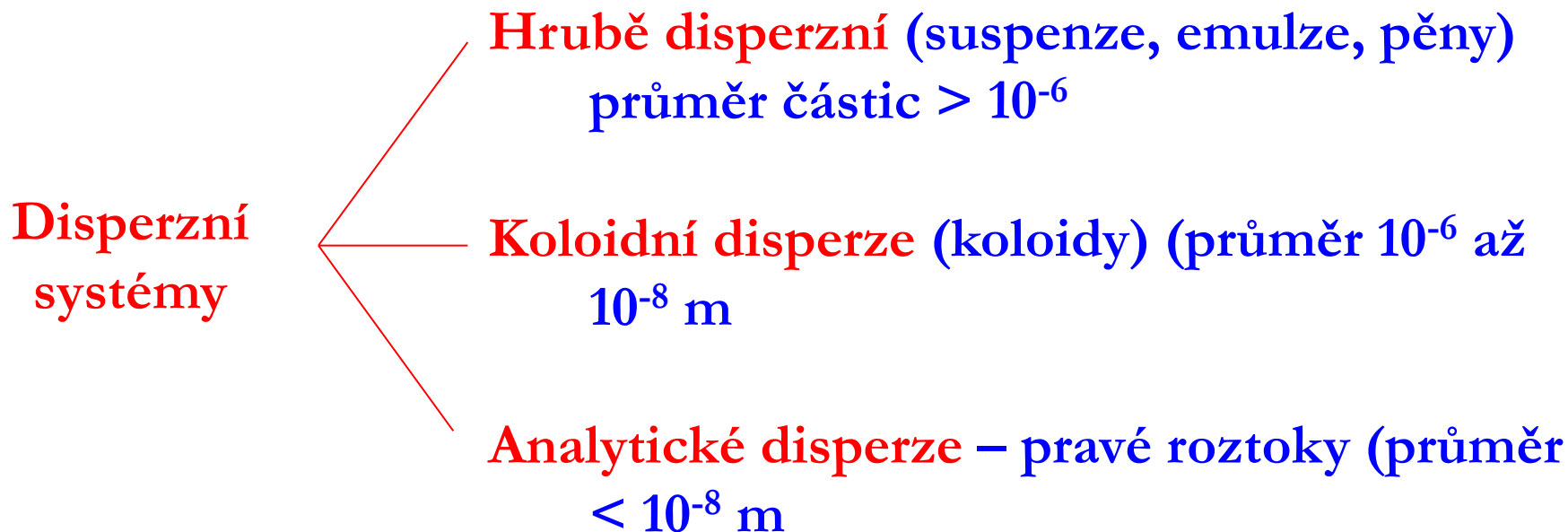
[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

# Koloidní látky ve vodách

- ↪ **Disperzní systémy** – soustavy dvou složek či dvou fází, přičemž jedna je rozptýlena ve druhé
- ↪ **Disperzní podíl** – disperzní prostředí
- ↪ **Homogenní disperzní systém** – 2 složky, 1 fáze – pravé roztoky, hydrofilní koloidní roztoky
- ↪ **Heterogenní koloidní disperze** – sol – je-li disperzní prostředí voda – hydrosol
- ↪ **Koloidní disperze v plynném prostředí** – aerosol

# Koloidní látky ve vodách

**Přírodní voda – disperzní systém – obsahuje řadu látek anorganického i organického původu**



**Přechod mezi systémy je plynulý – obtížné je určení hranic především mezi analytickými a koloidními disperzemi.**

**Látky rozpuštěné – procházejí filtrem  $0,45 \mu\text{m}$**

# Koloidní látky ve vodách

**Soustavy hrubě disperzní – (makro-, mikro-) ( $> 500 - 1\ 000$  nm):**

↪ **suspenze** (disperzní podíl – tuhá fáze)

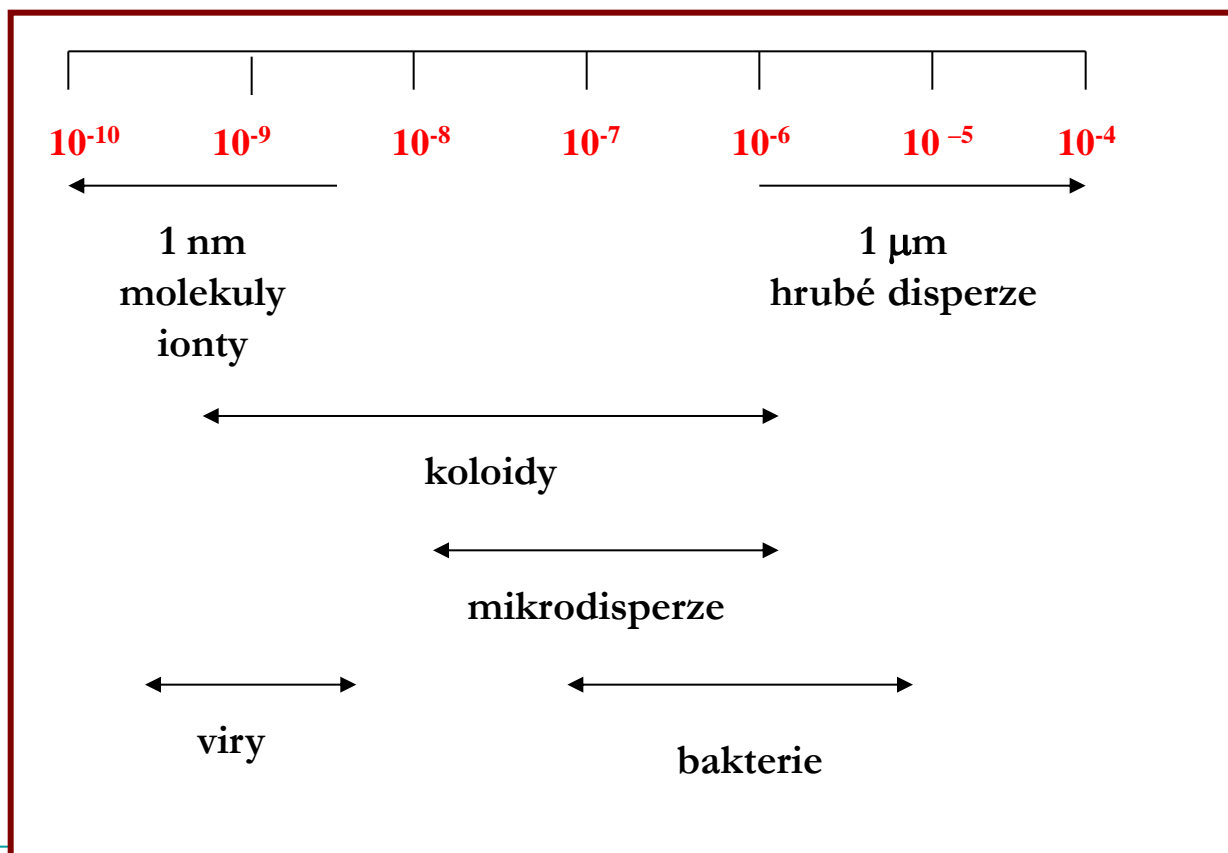
↪ **emulze** (disperzní podíl – tekutina)

↪ **pěny** (disperzní podíl – plyn)

Typická vlastnost – opalescence

# Koloidní látky ve vodách

**Koloidní disperze** – i když každá má určité specifické fyzikálně-chemické vlastnosti, je přechod mezi jednotlivými disperzními soustavami plynulý:



# Koloidní látky ve vodách

**Koloidní disperze se dělí dle afinity k vodě:**

- ↪ **hydrofilní (koloidní roztoky)**
- ↪ **hydrofobní (hydrosoly)**

**Hydrofilní koloidní roztoky (homogenní disperzní soustavy):**

- ↪ **disperzní částice:**
  - makromolekuly (vysokomolekulární koloidní roztok)
  - asociáty – micely (micelární, asociativní koloidy)

# Koloidní látky ve vodách

**Vysokomolekulární koloidní roztok** – bílkoviny, polysacharidy, huminové látky, polyfosforečnany, tříslloviny – lineární polymery se silně polárními skupinami (OH, COOH, NH<sub>2</sub>)

**Micelární, asociativní koloidy** – micely vznikají asociací malých molekul

**Hydrofobní koloidy (hydrosoly)** – heterogenní koloidní soustavy

# Koloidní látky ve vodách

- ↪ Nevznikají samovolně, je nutná umělá dispergace nebo srážení, nejsou v termodynamické rovnováze, jsou **agregátně nestálé**.
- ↪ **Koagulace** – děj agregace koloidně dispergovaných částic ve větší celky – amorfní  $\text{SiO}_2$ , hydratované oxidy kovů, hlinitokřemičitany.
- ↪ **Povrch koloidních částic** je obvykle elektricky nabit, náboj povrchu koloidních částic chrání koloidní disperzi před koagulací, stabilita koloidů klesá s rostoucí iontovou silou (koncentrací elektrolytu).
- ↪ Ve vodách s velkou mineralizací je většina koloidů málo stabilních, málo mineralizované vody jsou často zakalené a obsahují ve větších koncentracích Fe, Mn, huminové látky.



# Koloidní látky ve vodách

- ↪ **Stopové koloidy** – stopové kovy ( $< 10^{-5} - 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ ) – nekoagulují za vzniku sraženiny, jejich optické vlastnosti jsou zanedbatelné, vznikají adsorpcí iontových a molekulárních forem výskytu stopových prvků na cizích koloidních částicích (jílové minerály, huminové látky, mikroorganismy, organický detrit), spolusrážením na právě vznikajících cizích koloidních částicích.
- ↪ **Tvorba „pravých“ koloidů** vyžaduje překročení hodnoty podmíněného součinu rozpustnosti.
- ↪ Při jejich vzniku přichází v úvahu především **heterogenní nukleace** (homogenní – nebývají splněny koncentrační předpoklady).

# Koloidní látky ve vodách

↪ **Tvorba „pravých“ koloidů hydratovaných oxidů:**

Jednoduché ionty – hydroxokomplexy – polynukleární  
hydroxokomplexy – pravé koloidy

↪ **Malé rozměry** (dáno nízkými koncentracemi stopových látek) – jsou přítomny v podzemních i povrchových vodách – ovlivňují migraci těchto prvků v prostředí.

# Analytické disperze – pravé roztoky

## Látky rozpuštěné:

- 1) Iontové –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$
- 2) Neiontové – sloučeniny Si, B, plyny –  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$

## Dělení podle kvantitativního zastoupení:

- 1) Makrokomponenty
- 2) Mikrokomponenty –  $c < 1 \text{ mg l}^{-1}$ , resp.  $< 0,02 \text{ mmol l}^{-1}$
- 3) Stopové látky –  $c < 1 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , resp.  $< 0,02 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$

## Vlastnosti mikrokomponent:

- 1) Sorpce na tuhých fázích – hlinitokřemičitany, sedimenty, kaly, hydratované oxidy kovů atd.
- 2) Tvoří koloidní disperze, netvoří sraženiny
- 3) Pomalé ustavování reakční rovnováhy

# Koncentrace celkových, rozpuštěných a nerozpuštěných látek

## Skupinové stanovení:

- sušiny celkových, rozpuštěných a nerozpuštěných látek [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
- ztráty sušiny žíháním –  $T = 550 \text{ }^\circ\text{C}$  [ $\text{mg l}^{-1}$ ]

## Koncentrace celkových látek (CL)

Součet koncentrací netěkavých a nerozkládajících se rozpuštěných a nerozpuštěných látek za uvedené teploty

**Stanovení:** odpaření vzorku vody na vodní lázni a vysušení odparku při  $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  (CL105)

## Koncentrace rozpuštěných látek (RL)

Součet koncentrací netěkavých a nerozkládajících se rozpuštěných látek za uvedené teploty

**Stanovení:** odpařením filtrovaného ( $0,45 \text{ } \mu\text{m}$ ) vzorku vody na vodní lázni a vysušením odparku při  $T = 105 \text{ }^\circ\text{C}$  (RL105)

# Stanovení rozpuštěných látek

Stanovení RL  $\approx$  obsah veškerých anorganických látek

Zdroje chyb:

- Při odpařování a sušení vzorku se některé anorganické látky mohou hydrolyzovat, případně rozkládat,
- Hydratační nebo okludovanou vodu nelze vždy kvantitativně odstranit

**Rozklad hydrogenuhličitanů** – ztráta hmotnosti uvolněním  $\text{CO}_2$



**Vznik hydroxid chloridu** rozkladem chloridu hořečnatého – ztráta cca 145 mg Mg na 100 mg chloridů



# Celková mineralizace

1) Součet hmotnostních koncentrací všech rozpuštěných anorganických tuhých látek

$$\Sigma \rho \text{ (mg l}^{-1}\text{)}$$

2) Součet látkových koncentrací všech rozpuštěných anorganických tuhých látek

$$\Sigma c \text{ (mmol l}^{-1}\text{)}$$

- Vystihuje počet iontů či molekul bez ohledu na jejich hmotnost
- Není závislý na formě výskytu dané složky (Si – SiO<sub>2</sub>, P – PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)

Při stanovení celkové mineralizace se započítávají pouze **makrokomponenty**

# Mineralizace přírodních vod

| Kategorie vod              | $\Sigma c$ [mmol l <sup>-1</sup> ] | $\Sigma \rho$ [mg l <sup>-1</sup> ] |
|----------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|
| S velmi malou mineralizací | do 2                               | do 100                              |
| S malou mineralizací       | 2 – 4                              | 100 – 200                           |
| Se střední mineralizací    | 4 – 10                             | 200 – 500                           |
| Se zvýšenou mineralizací   | 10 – 20                            | 500 – 1 000                         |
| S velkou mineralizací      | nad 20                             | nad 1 000                           |

# Stanovení rozpuštěných anorganických solí (RAS)

Stanovuje se obvykle u vod s vysokým organickým znečištěním (odpadní vody) – rozpuštěné látky žíhané (RL550)

Dojde ke spálení organického uhlíku – zbytek anorganické látky

**Zdroje chyb** – podhodnocení v důsledku:

- Sublimace amonných solí
- Ztráty hydratační vody
- Rozkladu dusičnanů
- Rozkladu  $\text{MgCO}_3$



# Nerozpuštěné látky (NL)

## V přírodních vodách nejčastěji:

- Hlinitokřemičitany
- Hydratované oxidy kovů (Fe, Mn, Al)
- Fytoplankton
- Zooplankton
- Organický detrit

## NL:

- Usaditelné (suspenze – suspendované látky)
- Neusaditelné (koloidní látky)
- „Vzplývavé“

**Suspended solids (particulate matter)** – všechny nerozpuštěné látky větší než 2  $\mu\text{m}$ , tj. látky usaditelné

# Formy výskytu látek ve vodách

Různé formy látek (speciace)  $\Rightarrow$  různé vlastnosti

Vliv na toxicitu, bioakumulaci, sorpci, migraci atd.

Formy výskytu prvků ve vodách jsou výsledkem protolytických, komplexotvorných, redoxních a polymeračních reakcí.

Distribuci forem lze zjistit:

- 1) Řešením chemických rovnováh (chemická termodynamika)
- 2) Experimentálně tzv. speciální analýzou
  - iontově selektivní elektrody (ISE)
  - Anodická rozpouštěcí voltametrie
  - Dělicí metody (extrakce, sorpce, kapalinová chromatografie, elektroforéza, atd.)

# Formy výskytu látek ve vodách

## Příklady rozdílných vlastností jednotlivých forem:

- $\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$ ;  $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$  - **vyšší toxicita** nedisociovaných forem
- $\text{CN}^-$ /kyanokomplexy;  $\text{F}^-$ /fluorokomplexy – **vyšší toxicita** jednoduchých iontů (čím stabilnější komplex, tím méně toxický)
- Organokovové sloučeniny Hg (alkyderiváty/anorganické sloučeniny Hg – **vyšší toxicita** organokovových sloučenin

# Vyjadřování kvalitativního složení vod

**Nejednotnost** – například se běžně uvádí sulfidická síra jako koncentrace  $\text{H}_2\text{S}$  – síra v oxidačním stupni II jako  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HS}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$

**Optimální stav** – vyjadřování prvků (kovů i nekovů) v elementární formě s rozlišeným oxidačním stupněm, například jako  $\text{S}^{\text{VI}}$ ,  $\text{S}^{\text{II}}$ , železo jako  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Fe}^{\text{III}}$

**Celková koncentrace** –  $C_T$  (T- total)

**Například při bilanci N, P**

$$P_T = P_{\text{org}} + P_{\text{anorg}} = P_{\text{org}} + P(\text{PO}_4^{3-}) + P_{\text{(poly)}}$$

$$N_T = N_{\text{org}} + N_{\text{anorg}} = N_{\text{org}} + N(\text{NH}_4^+) + N(\text{NO}_2^-) + N(\text{NO}_3^-)$$

# Vyjádřování kvantitativního složení vod

- 1) Hmotnostní koncentrace –  $r$  [ $\text{mg l}^{-1}$ ]
- 2) Látková koncentrace –  $c$  [ $\text{mmol l}^{-1}$ ]

## Výhody látkové koncentrace:

- Nezávisí na formě výskytu
- Je úměrná počtu reagujících částic (chemická reaktivita je závislá na počtu částic dané látky nikoliv na jejich hmotnosti)
- Stejně látkové koncentrace znamenají stejný počet částic daných látek (počet částic na 1 mol je dán Avogadrovou konstantou –  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

## Látková /hmotnostní koncentrace:

$1 \text{ mg l}^{-1}$  fenolu ( $M = 94 \text{ g mol}^{-1}$ ) =  $10,6 \text{ } \mu\text{mol l}^{-1}$

# Anorganické látky ve vodách

Většina prvků je přítomna jako kationty, anionty i neelektrolyty:

- Převážně jako kationty –  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$
- Převážně jako anionty –  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ;  $\text{Cl}^-$
- Převážně v neiontové podobě – Si, B

Členění podle elektronové konfigurace:

- Kovy
- Polokovy
- Nekovy

**Kov** – počet elektronů nejvyšších zaplňovaných orbitalů  $\leq$  číslu periody do níž prvek patří

# Kovy

## Těžké:

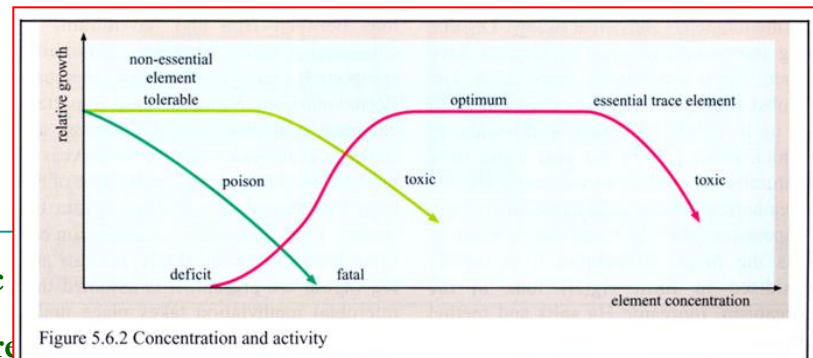
- $\rho > 5\,000\text{ kg m}^{-3}$ , jejich soli se srážejí sulfidem sodným

## Toxické – není synonymum pro těžké

- Be – toxický kov, ale není kov těžký
- Fe, Mn – těžké kovy, ale nejsou toxické
- Toxické – Hg, Cd, Pb, As, Se, Cr, Ni, Be, Ag, Sb

## Esenciální:

- Mají biologické funkce, jsou běžnou součástí živých organismů – Ca, Mg, K, Na, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Mo, Ni, W, Se
- Některé jsou ve větším množství toxické



# Toxicita kovů

## Dělení kovů a polokovů podle hygienické závadnosti

- 1) Toxické
- 2) S karcinogenními nebo teratogenními účinky (As, Cd, Cr<sup>VI</sup>, Ni, Be)
- 3) Chronicky toxické (Hg, Cd, Pb, As)
- 4) Ovlivňující organoleptické vlastnosti vody (chut', barvu) (Me, Fe, Cu)

## Příčiny toxicity:

- 1) Afinita k reaktivním skupinám enzymů (amino-, imino, thio- skupiny)
- 2) Tvorba chelátů s organickými látkami v buňkách – pravděpodobně hlavní příčina bioakumulace kovů (Hg, Pb, Se, Cu)
- 3) Katalyzují rozklad koenzymů (lanthanoidy rozkládají ADP)
- 4) Inkorporace do látek tvořících buněčné stěny (Au, Cd, Cu, Hg, Pb)



# Další vlastnosti kovů

**Tvorba komplexních sloučenin** – odlišné vlastnosti od jednoduchých iontů například s organickými látkami přírodního původu (NOM)

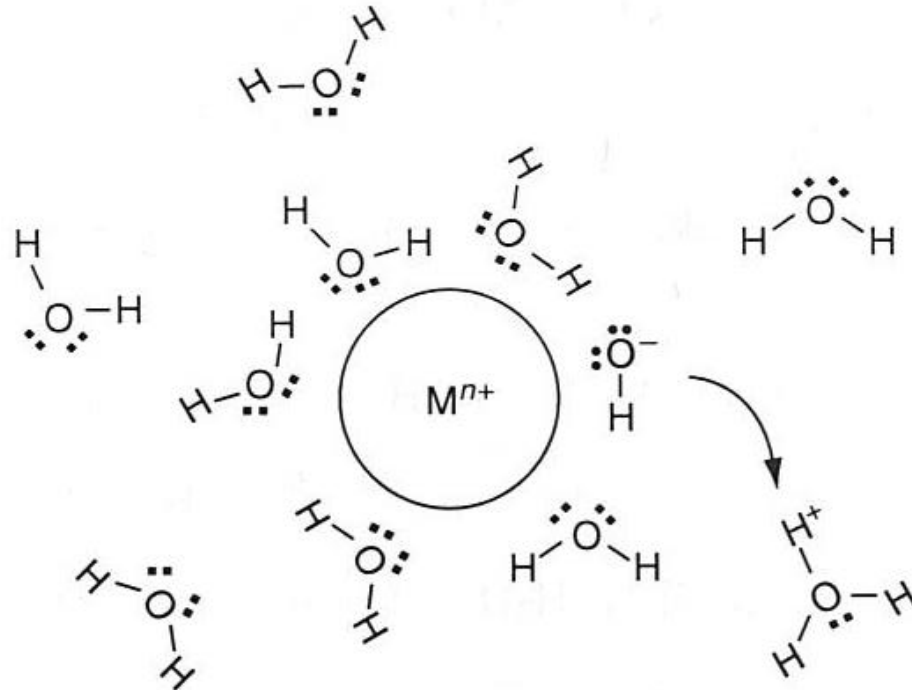
**Katalyzují chemické reakce ve vodách.** Například oxidačně-redukční reakce:

- Cu, Co, Ni – značně urychlují oxidaci  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Mn}^{\text{II}}$
- Cu – katalýza chemické redukce  $\text{NO}_3^-$

**Mnohé podléhají biochemickým transformacím – biomethylacím**

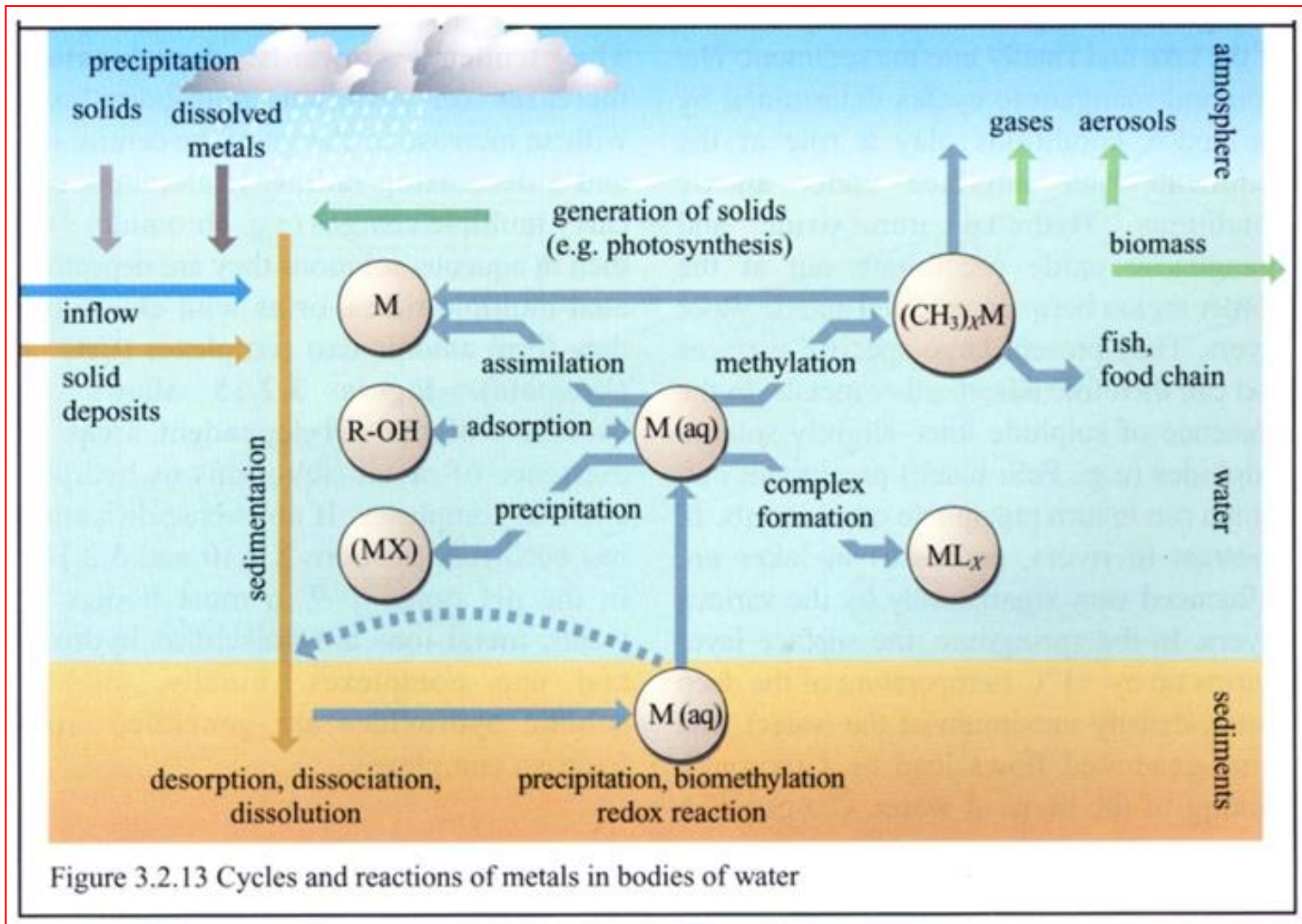
- Bakteriální přeměna  $\text{Hg}^{\text{II}}$  na methylrtuť  $\text{CH}_3\text{Hg}^+$  a dále až na těkavou dimethylrtuť  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$
- Bakteriální oxidace  $\text{Fe}^{\text{II}}$  a  $\text{Mn}^{\text{II}}$  na hydratované oxidy Fe a Mn

# Výskyt kovů ve vodách

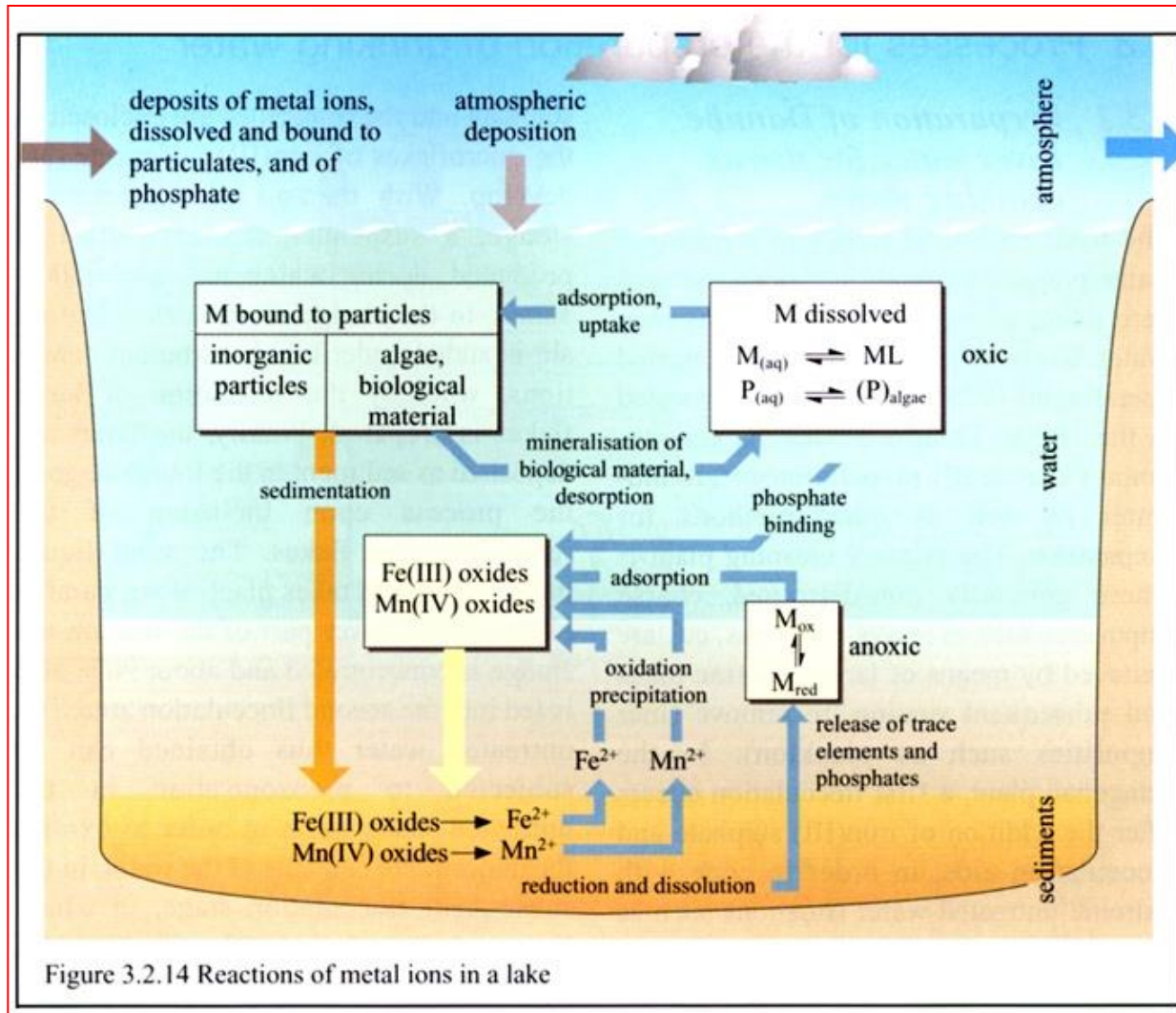


**FIGURE 4.1** Water molecules form a hydration shell around dissolved metal cations. Molecules in the hydration shell can lose a proton to bulk water molecules, as indicated by the arrow, leaving a hydroxide group bonded to the metal. In this way, the hydrated metal behaves as an acid. Eventually, the metal may precipitate as a hydroxide compound of low solubility.

# Cykly a reakce kovů ve vodním tělese



# Reakce kovových iontů v jezeře



# Akumulace v tuhých fázích (sedimentech)

## Imobilizační procesy

- 1) **Alkalizace vody** – srážení kovů ve formě hydratovaných oxidů, uhličitánů nebo sulfidů
- 2) **Oxidace** – kovy ve vyšších oxidačních stavech se snáze hydrolyzují a vylučují jako sraženina – například hydratovaný oxid železitý
- 3) **Adsorpce na tuhých fázích** – adsorpce kovů na hlinitokřemičitanech, hydratovaných oxidech atd.
- 4) **Inkorporace do biomasy** – aktivní transport kovů do buňky

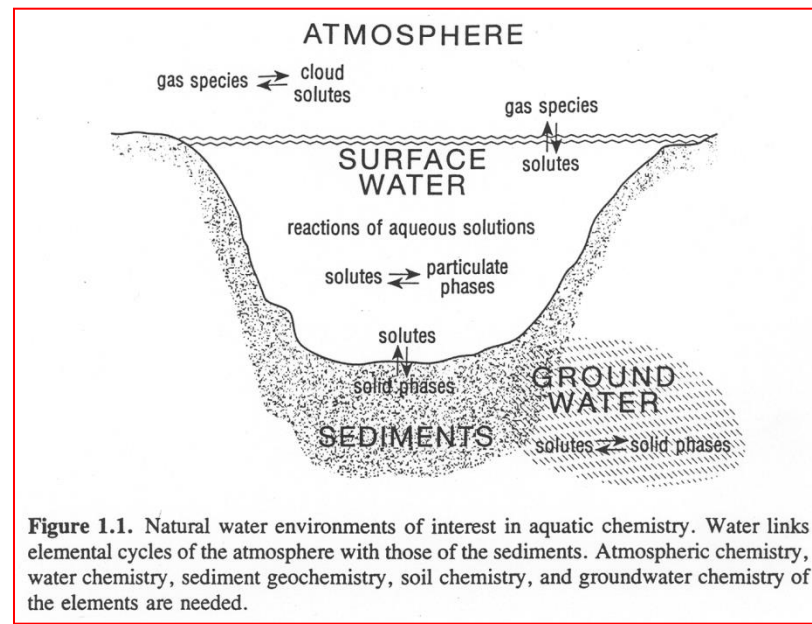
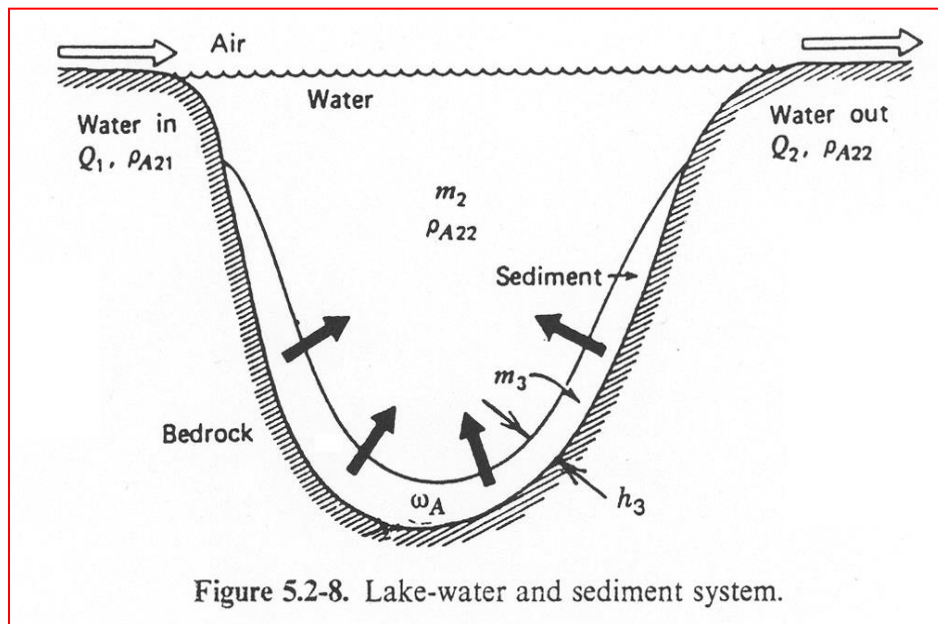
# Uvolňování z tuhých fází

## Remobilizační procesy:

- 1) **Pokles pH** – rozpouštění málo rozpustných sloučenin kovů
- 2) **Redukce** – sloučeniny kovů jsou zpravidla rozpustnější v redukované formě
- 3) **Komplexace** – komplexní sloučeniny s organickými látkami jsou v rozpuštěné formě
- 4) **Desorpce** – souvisí s redukcí, kdy dochází k uvolňování dříve sorbovaných kovů
- 5) **Uvolňování z odumřelé biomasy**

# Dnové sedimenty

- ↪ **Nerozpuštěné látky ve vodě** - část je unášena, část sedimentuje
- ↪ **Dnový kal (sediment)** - kal usazený na dně nádrží a toků - anorganické i organické látky, odumřelé organismy - směs jílu, bahna, písku, organické hmoty, různých minerálů
- ↪ **Oligotrofní jezera** - hluboká, málo živin, nízká biologická aktivita - roční vrstva kolem 1 mm
- ↪ **Eutrofní jezera a nádrže** - podstatně vyšší



# Dnové sedimenty

## Zdroje tuhých částic:

- ↪ ze splachů z okolní půdy (jílové minerály, erodované horniny..),
- ↪ z antropogenních činností (MČOV, PČOV),
- ↪ tuhé částice ze sekundárních chemických reakcí (hydratované oxidy Fe, Mn, Al, málo rozpustné fosforečnany, uhličitany, sulfidy..),
- ↪ organický detritus - zbytky odumřelých organismů živočišných a rostlinných usazujících se na dně jako jemný kal

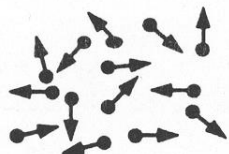
## Rovnováha voda - sedimenty

Ovlivněna obsahem organického C, N, huminových látek, anorganickým složením, výměnnou kapacitou

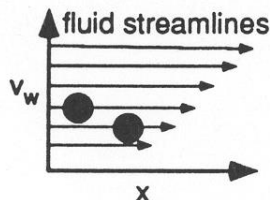


# Sedimentace / resuspendace

## A. Brownian diffusion



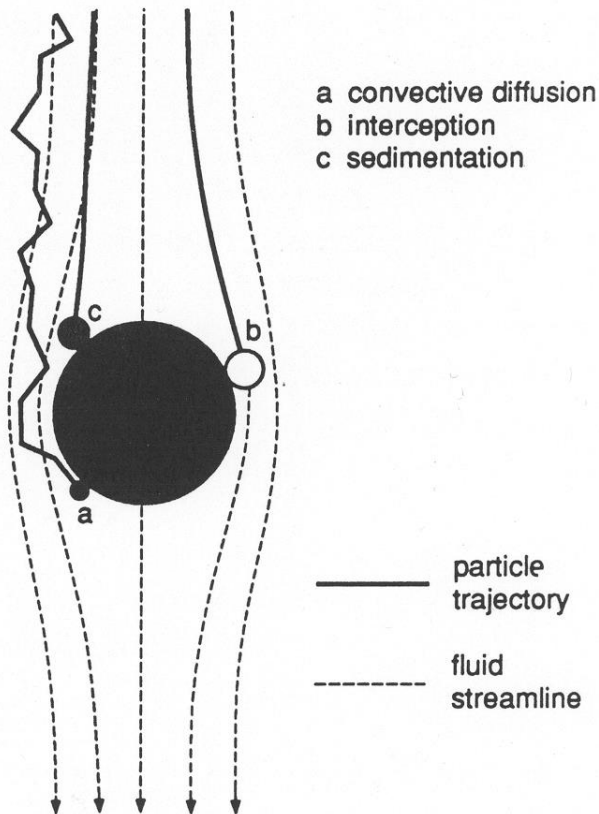
## B. Velocity gradients



## C. Differential sedimentation



(a)



a convective diffusion  
b interception  
c sedimentation

— particle trajectory  
- - - fluid streamline

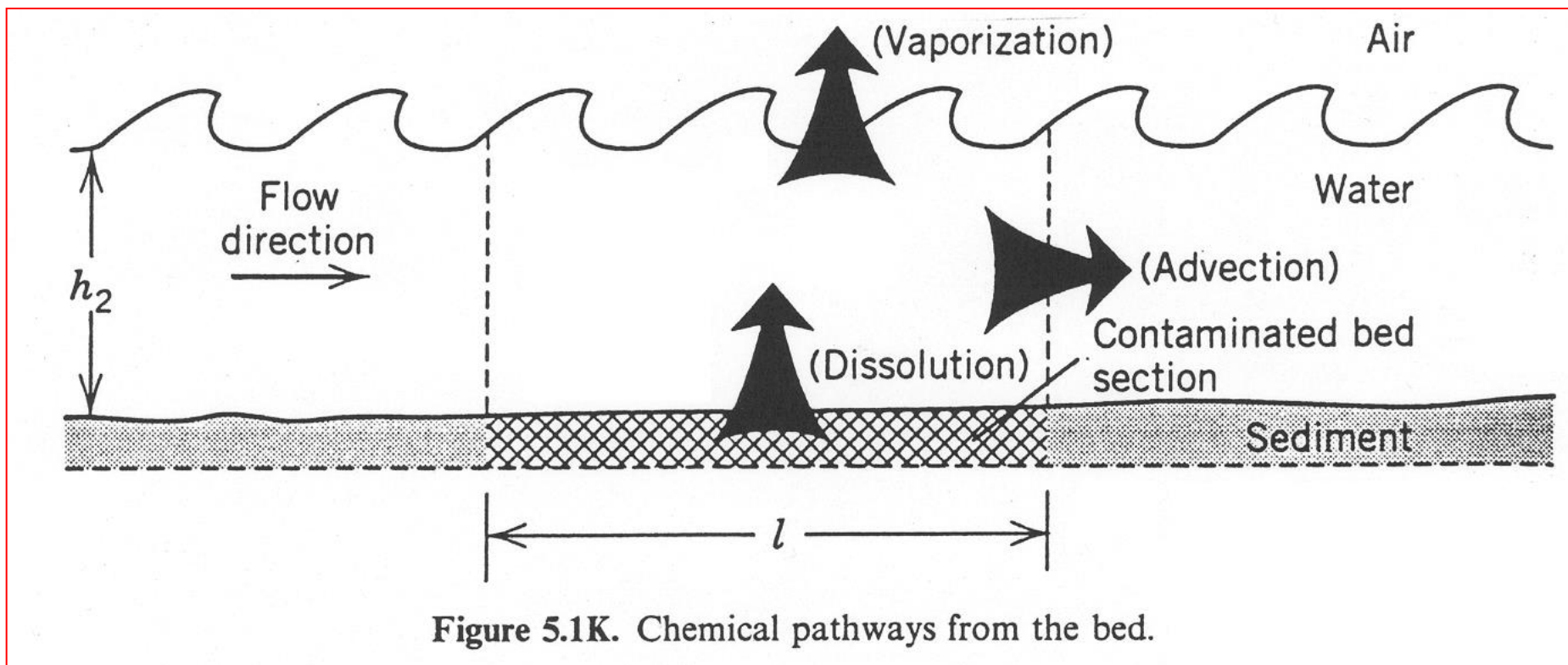
(b)

Figure 14.21. Transport mechanisms. (Adapted from O'Melia and Tiller, 1993.)

**Sedimentace**  
**částic jako**  
**transportní**  
**mechanismus**  
**pohybu**  
**chemických**  
**látek ve vodním**  
**tělese**

# Sedimentace / resuspendace

## Cesty pohybu chemických látek po desorpci/resuspendaci



# Dnové sedimenty

## Děje v sedimentech:

- ↪ **chemické** - srážení, rozpouštění kovů a dalších složek, oxidace, redukce, komplexace
- ↪ **fyzikálně-chemické** - adsorpce, desorpce, difuze
- ↪ **biochemické** - **aerobní** (svrchní vrstvy, pokud jsou ve styku s vodou obsahující rozpuštěný kyslík) a **anaerobní** (bakterie, vyšší organismy)

# Dnové sedimenty

**Bentální rozklad** - děje za aerobních a anaerobních podmínek vedoucí k postupné stabilizaci sedimentů; z hlediska kyslíkového režimu:

1. **procesy spotřebovávající kyslík z vody** - biochemická oxidace svrchních vrstev sedimentu a biochemická a chemická oxidace produktů anaerobního rozkladu spodních vrstev sedimentu
2. **procesy nespotřebovávající kyslík** - anaerobní rozklad spodních vrstev sedimentu

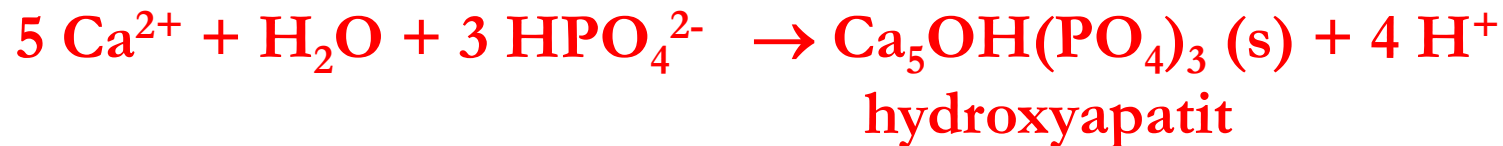
**Významnější 1)**

# Sedimentace – proces samočištění vod

**Sedimenty** - zdroje druhotné kontaminace vod - nepříznivý vliv na kvalitu vod - remobilizační procesy vedoucí k eutrofizaci ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), uvolňování iontů kovů, POPs..

**Sedimenty** - srážecí reakce vedoucí ke vzniku sedimentů:

↪ fosforečnany z OV - vod s vysokým obsahem Ca:



# Sedimentace – proces samočištění vod

↪ vody bohaté na  $\text{CO}_2$  s vysokým obsahem  $\text{Ca}^{2+}$  - ztrátami  $\text{CO}_2$  do atmosféry:



↪ když dochází ke zvýšení pH v důsledku fotosyntézy:



# Sedimentace – proces samočištění vod

↪ oxidací redukováných forem prvků - převod na nerozpustné formy:



↪ snížení pH může vést ke vzniku nerozpustných huminových kyselin a v roztoku přítomných v bazích rozpustných huminových sloučenin

# Sedimentace – proces samočištění vod

## Biologická aktivita:

- ↪ bakterie produkující  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  při oxidaci  $\text{Fe}^{2+}$  na  $\text{Fe}^{3+}$
- ↪ v anaerobních dnových sedimentech některé bakterie využívající síranové anionty jako příjemce elektronů:



- ↪ bakterie redukující Fe (III) na Fe (II):



Výsledkem je srážecí reakce za vzniku černé vrstvy sedimentu  $\text{FeS}$ :





# Sorpce na povrchu sedimentů

## Rozhraní voda - sediment

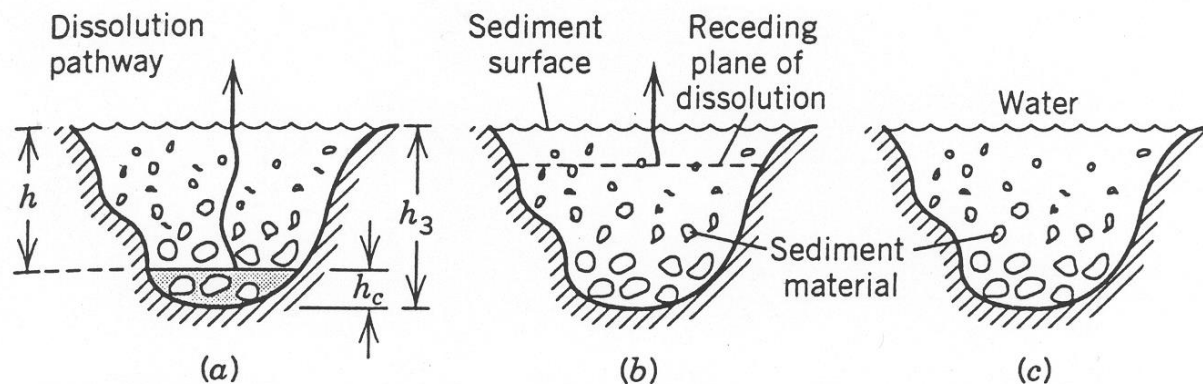
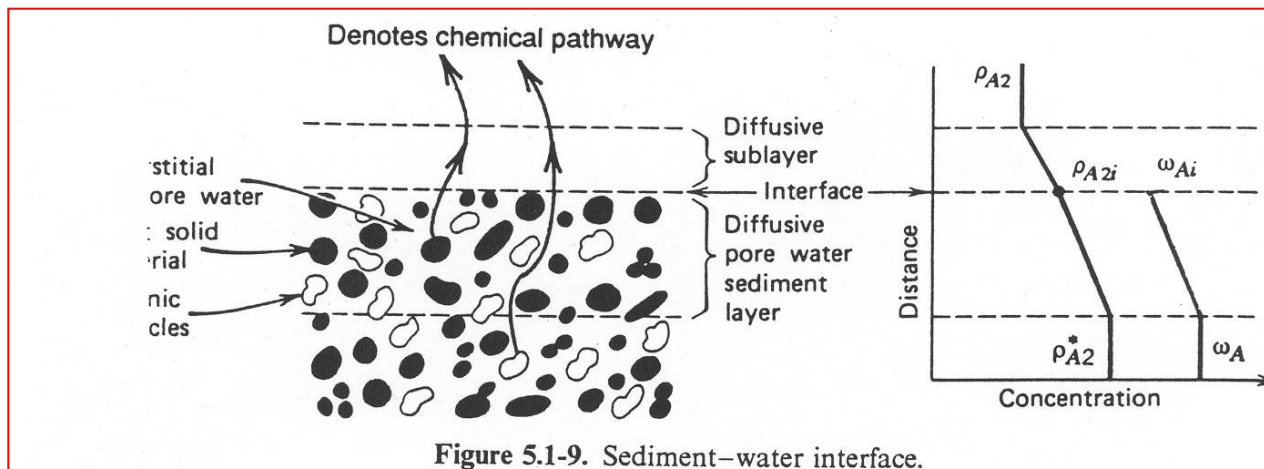


Figure 5.1-10. Dissolution of pure and sorbed chemical from within beds: (a) pure and sorbed; (b) sorbed; (c) clean.

# Sorpce na povrchu sedimentů

## Difuze v pórech tuhých matic

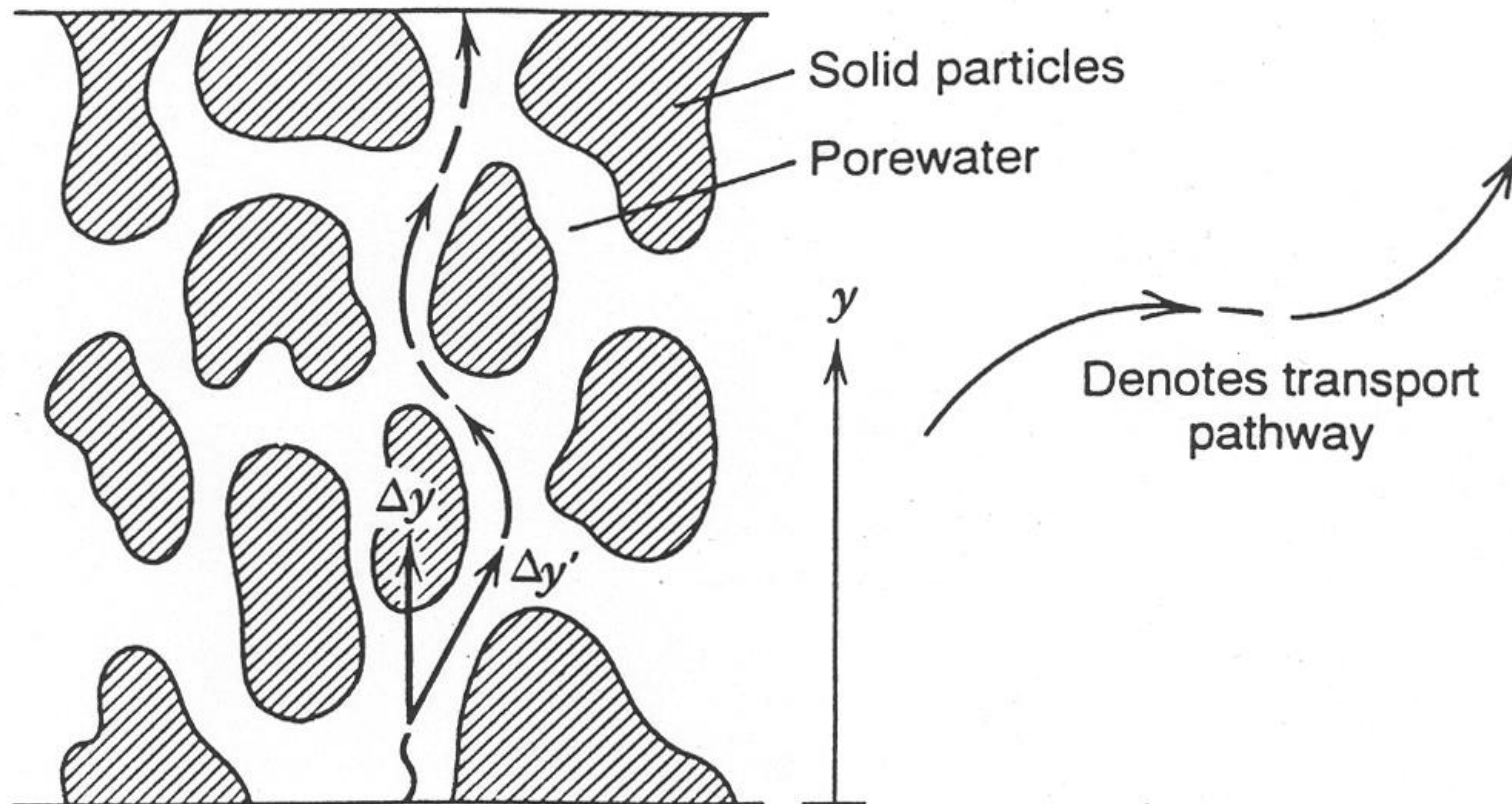


Figure 5.1-8. Pore diffusion in porous media.

# Sorpce na povrchu sedimentů

Řada vlastností a vlivů (s) v kontaktu s vodou závisí a je dána sorpcí solutu na povrchu tuhé fáze.

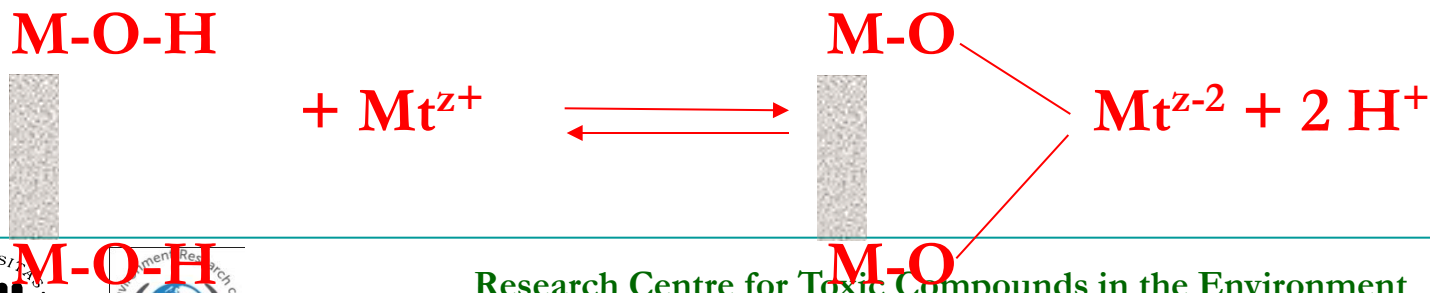
Množství povrchové E závisí na chemických silách mezi povrchovými atomy, ionty a molekulami, může být snižována redukcí povrchu danou agregací částic nebo sorpcí solutu.

Jako povrch může být:

↪ sorbovaný kovový iont, komplexovaný na povrchu:



↪ nebo chelatovaný s kovovým iontem:



# Sorpce na povrchu sedimentů

- ↪ kovový iont komplexovaný s ligandem L, může být vázán uvolněním  $H^+$  nebo  $OH^-$ :



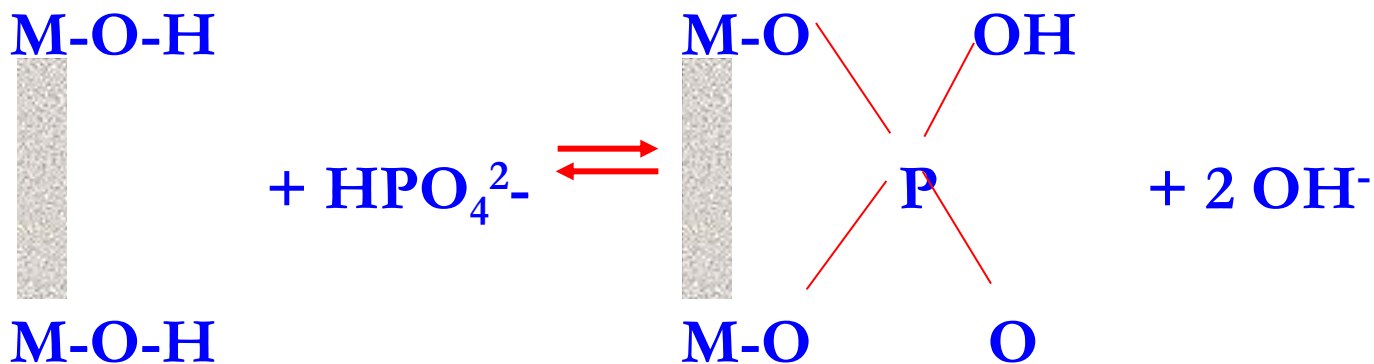
- ↪ přítomnost ligandu, disociace komplexu a sorpce kovového komplexu a ligandu může být vyjádřena:



Vysoce efektivní sorpce - oxidy Mn(IV), Fe(III)

# Sorpce na povrchu sedimentů

↪ sorpce aniontů tuhými povrchy je obtížnější než sorpce kationtů:



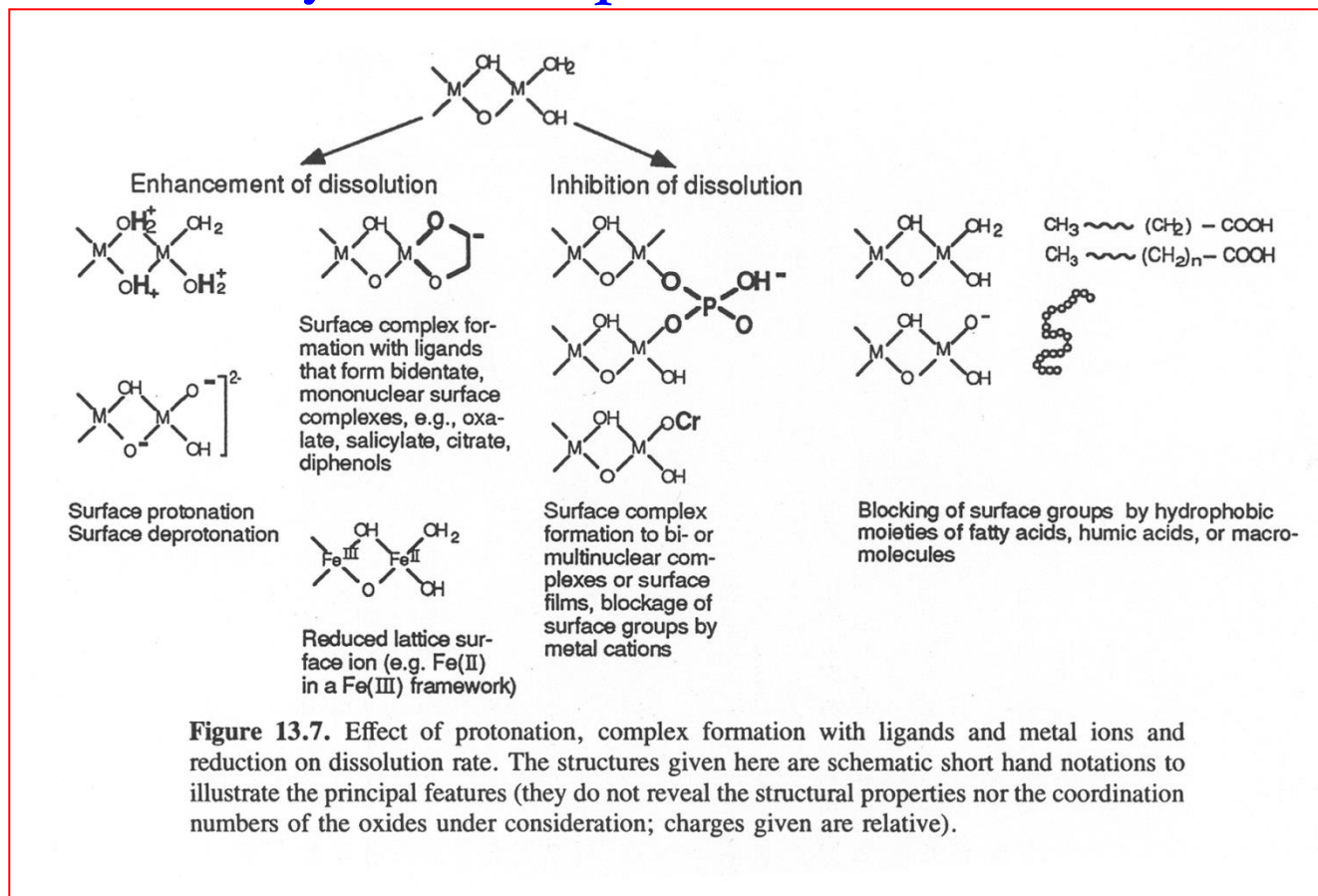
$PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$  - chemické vazby,  $pH < 7$

$Cl^-$ ,  $NO_3^-$  - elektrostatické interakce s pozitivně nabitými koloidními částicemi, nízké  $pH$

ostatní - specifické mechanismy

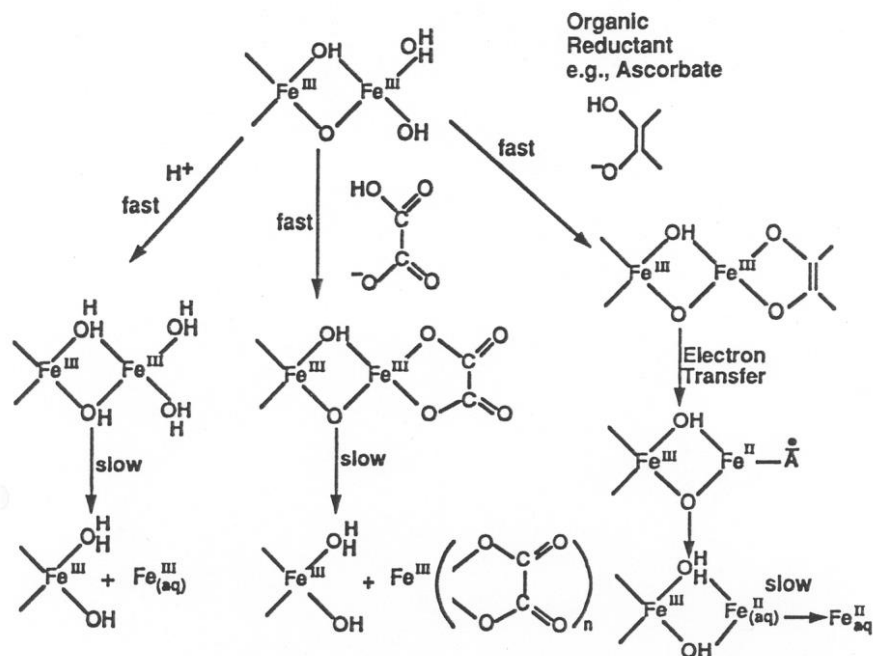
# Sorpce na povrchu sedimentů

## Vlivy protonace, vzniku komplexů s ligandy a kovovými ionty a redukce na rychlost rozpouštění



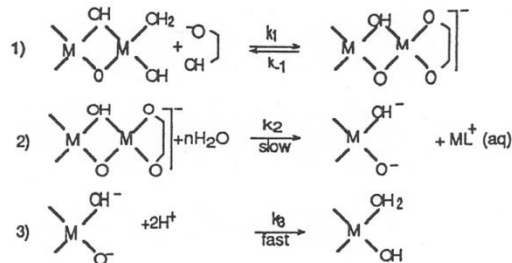
# Sorpce na povrchu sedimentů

## Rozpouštění oxidů železa

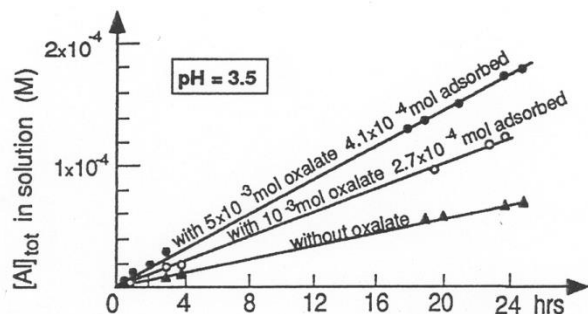


**Figure 13.10.** Schematic representation of the oxide dissolution processes [exemplified for Fe(III) (hydr)oxides] by acids ( $H^+$  ions), ligands (example oxalate), and reductants (example ascorbate). In each case a surface complex (proton complex, oxalato and ascorbato surface complex) is formed, which influences the bonds of the central Fe ions to O and OH on the surface of the crystalline lattice, in such a way that a slow detachment of a Fe(III) aquo or a ligand complex [in case of reduction an Fe(II) complex] becomes possible. In each case the original surface structure is reconstituted, so that the dissolution continues (steady-state condition). In the redox reaction with Fe(III), the ascorbate is oxidized to the ascorbate radical  $A^\cdot$ . The principle of proton-promoted and ligand-promoted dissolution is also valid for the dissolution (weathering) of Al-silicate minerals. The structural formulas given are schematic and simplified; they should indicate that Fe(III) in the solid phase can be bridged by O and OH.

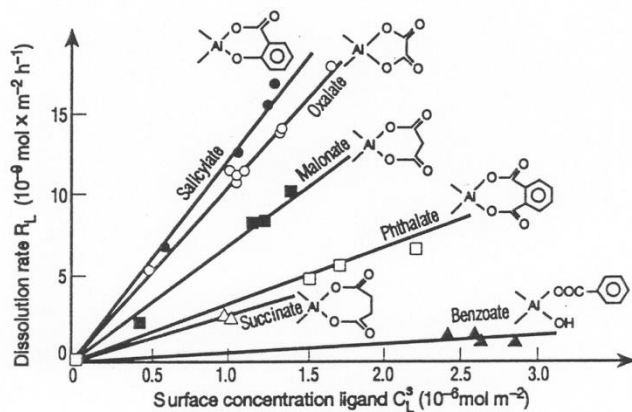
# Desorpce z povrchu sedimentů



(a)



(b)



(c)

**Figure 13.11.** Ligand- and proton-promoted dissolution of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . (a) The ligand-catalyzed dissolution of a trivalent metal (hydr)oxide. (b) Measurement of  $\text{Al}(\text{III})(\text{aq})$  as a function of time at constant pH at various oxalate concentrations. The dissolution kinetics are given by a reaction of zero order. The dissolution rate,  $R_L$ , is given by the slope of the  $[\text{Al}(\text{III})(\text{aq})]$  versus time curve. (c) Dissolution rate as a function of the surface ligand concentration for various ligands. The dissolution is proportional to the surface concentration of the ligand,  $\langle \equiv \text{MeL} \rangle$  or  $C_L^0$  ( $R_L = k_L C_L^0$ ). (d) Proton-promoted

## Rozpouštění oxidu hlinitého



# Sorpce na povrchu sedimentů

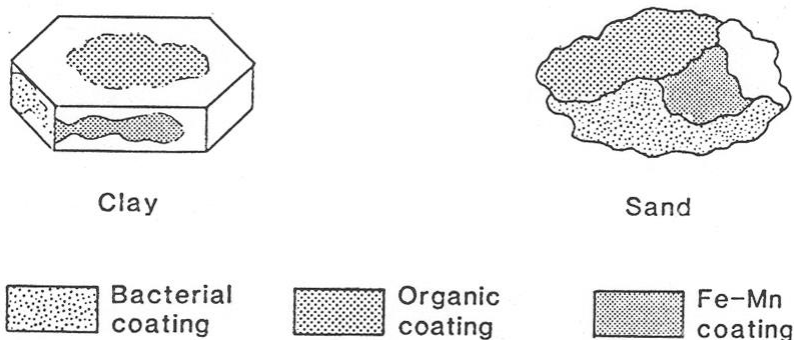


Figure 11.1 The organic coatings on suspended sediment from rivers and streams.

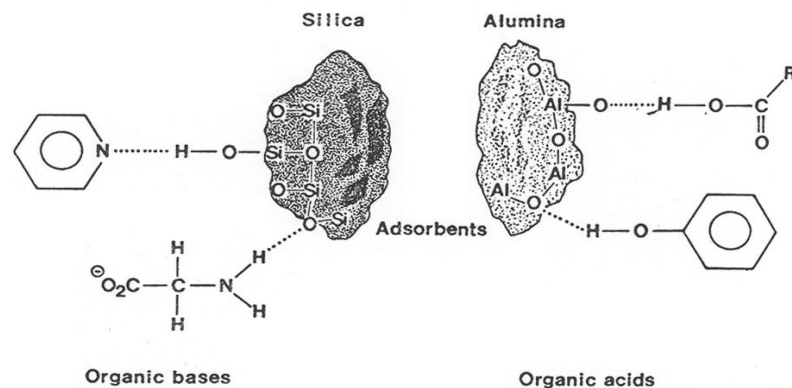


Figure 11.10. Two important types of hydrogen bonding involving natural organic matter and mineral surfaces in sediment.

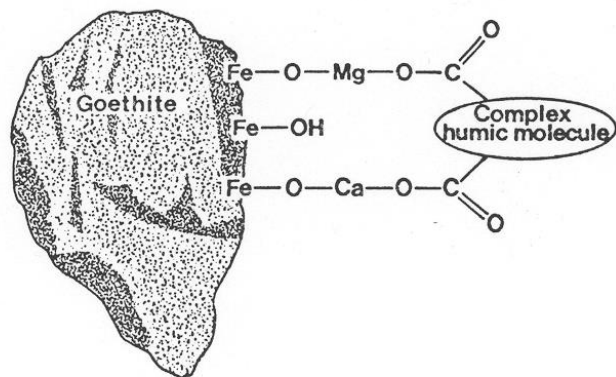


Figure 11.14 Proposed model of sorption of dissolved organic matter onto goethite (based on a concept in Tipping and Cooke, 1982, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 75-80).

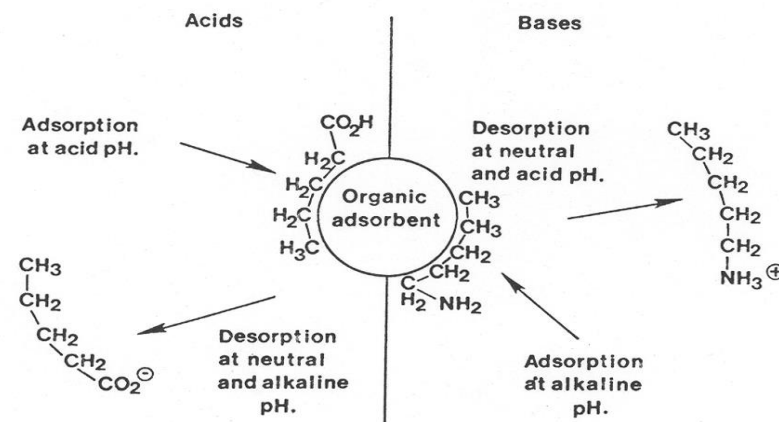


Figure 11.5 The effect of pH on the ionization and solubility of organic acids and bases.

# Sorpce na částice dnových a suspendovaných sedimentů

