

Chemie životního prostředí II – Znečištění složek prostředí Hydrosféra

(03)

Sedimenty

Ivan Holoubek

RECETOX, Masaryk University, Brno, CR

holoubek@recetox.muni.cz; <http://recetox.muni.cz>



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost

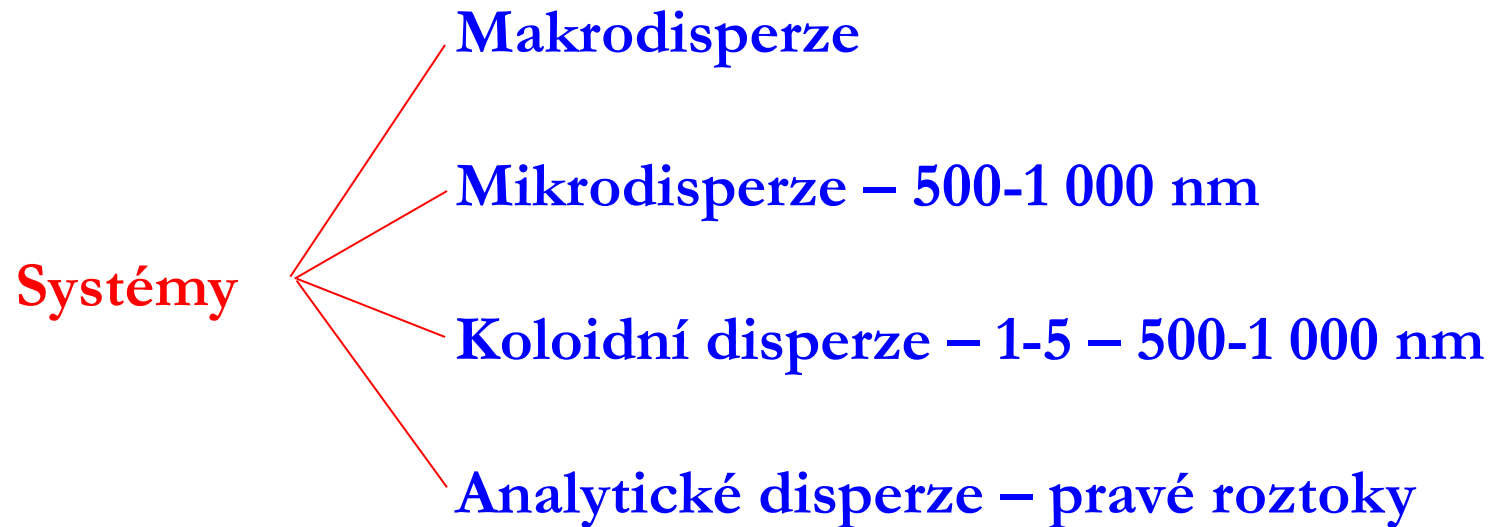


INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

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



Koloidní látky ve vodách

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

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

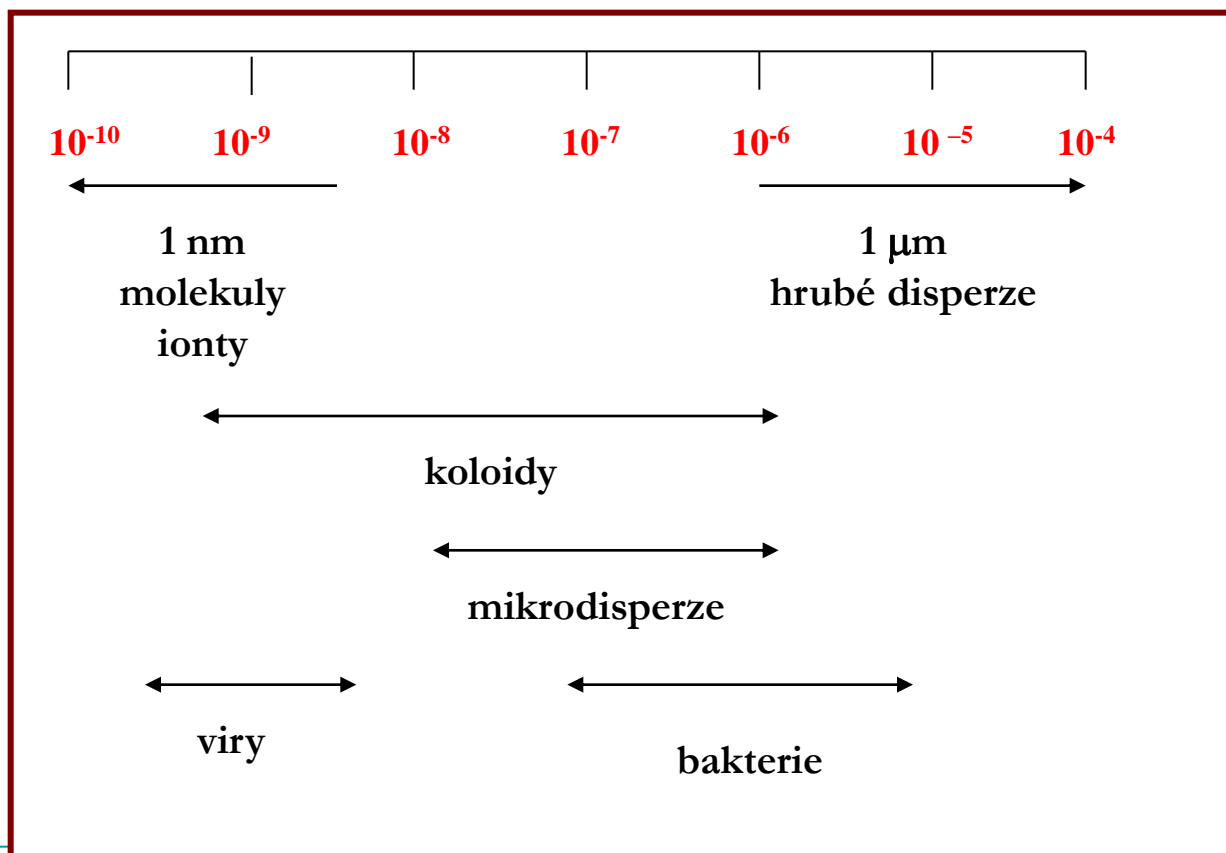
↪ **emulze** (disperzní podíl – tekutina)

↪ **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:



Kolloidní látky ve vodách

Kolloidní disperze se dělí dle afinity k vodě:

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

Hydrofilní kolloidní roztoky (homogenní disperzní soustavy):

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

Vysokomolekulární kolloidní roztok – bílkoviny, polysacharidy, huminové látky, polyfosforečnany, trísloviny – lineární polymery se silně polárními skupinami (OH, COOH, NH₂)

Micelární, asociativní koloidy – micely vznikají asociací malých molekul

Hydrofobní koloidy (hydrosoly) – heterogenní kolloidní soustavy

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, NH₂)

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 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

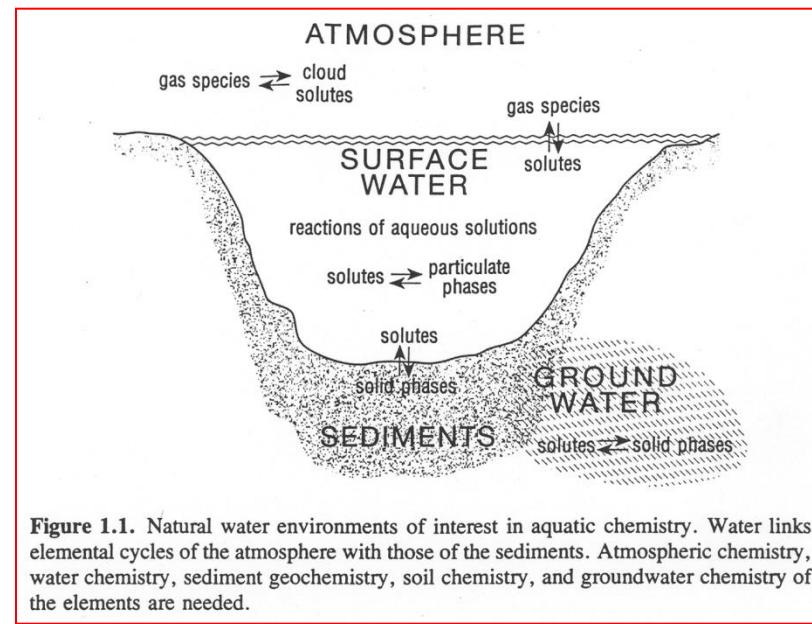
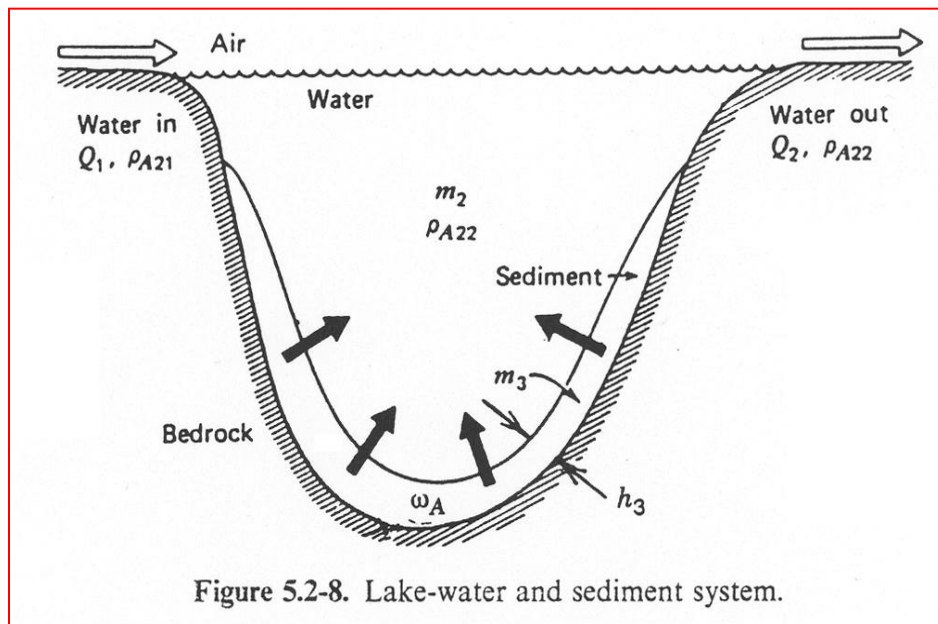
↪ **Tvorba „pravých“ koloidů hydratovaných oxidů:**

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.

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:

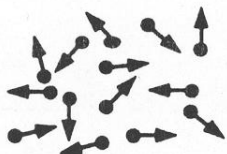
- ↪ ze splachů z okolní půdy (jílové minerály, erodované horniny..),
- ↪ z antropogenních činností (MČOV, PČOV),
- ↪ tuhé částice ze sekundárních chemických reakcí (hydratované oxidy Fe, Mn, Al, málo rozpustné fosforečnany, uhličitany, sulfidy..),
- ↪ organický detritus - zbytky odumřelých organismů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

Rovnováha voda - sedimenty

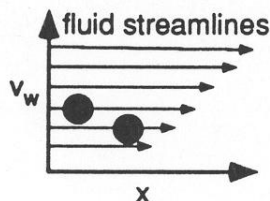
Ovlivněna obsahem organického C, N, huminových látek, anorganickým složením, výměnnou kapacitou

Sedimentace / resuspendace

A. Brownian diffusion



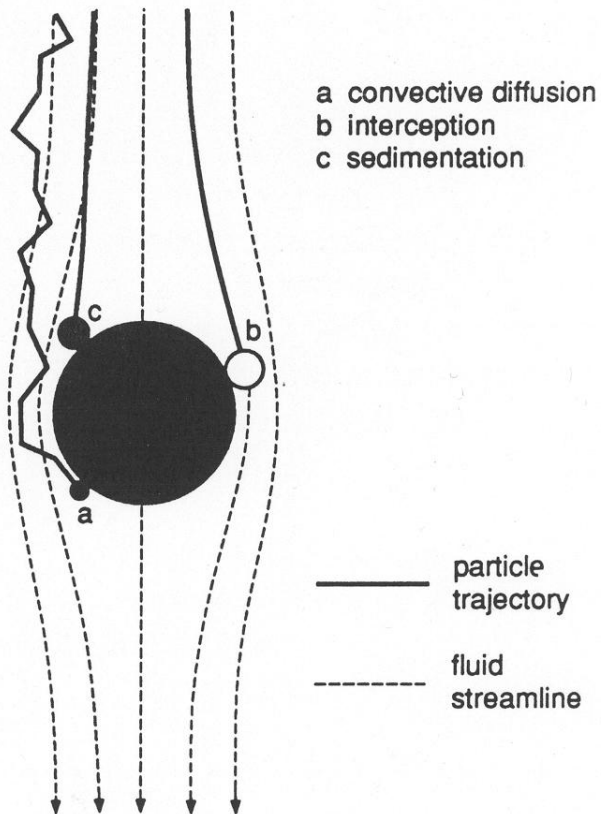
B. Velocity gradients



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 / resuspendance

Cesty pohybu chemických látek po desorpci/resuspendaci

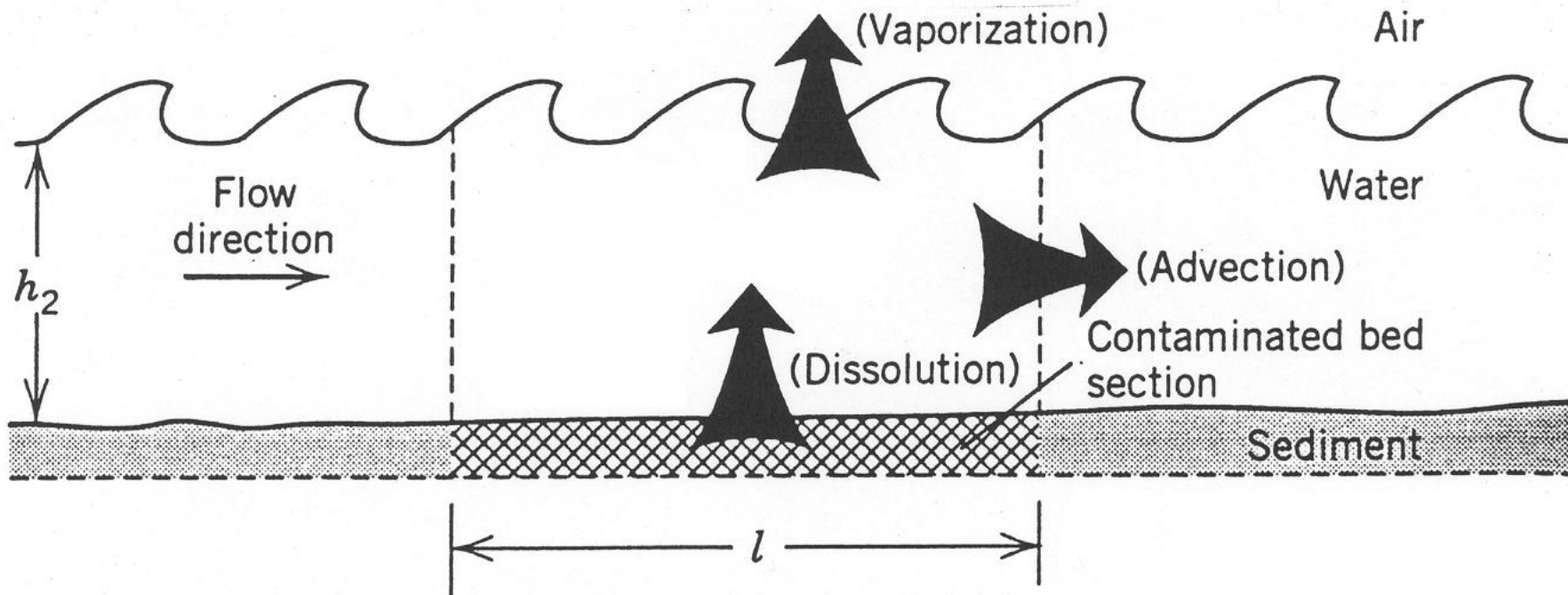


Figure 5.1K. Chemical pathways from the bed.

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 nespotebovávající kyslík** - anaerobní rozklad spodních vrstev sedimentu

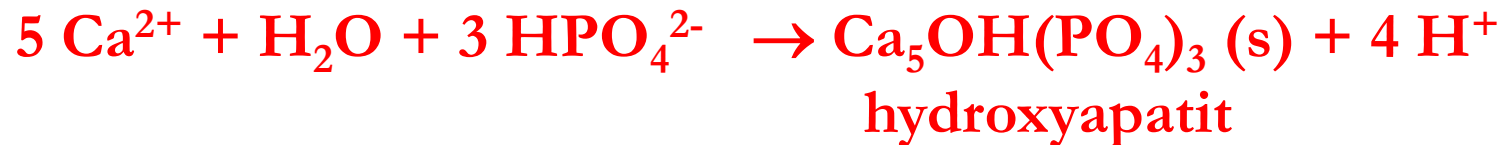
Významnější 1)

Sedimentace – proces samočištění vod

Sedimenty - zdroje druhotné kontaminace vod - nepříznivý vliv na kvalitu vod - remobilizační procesy vedoucí k eutrofizaci (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 CO_2 s vysokým obsahem Ca^{2+} - ztrátami 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 Fe_2O_3 při oxidaci Fe^{2+} na 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 FeS :



Sorpce na povrchu sedimentů

Rozhraní voda - sediment

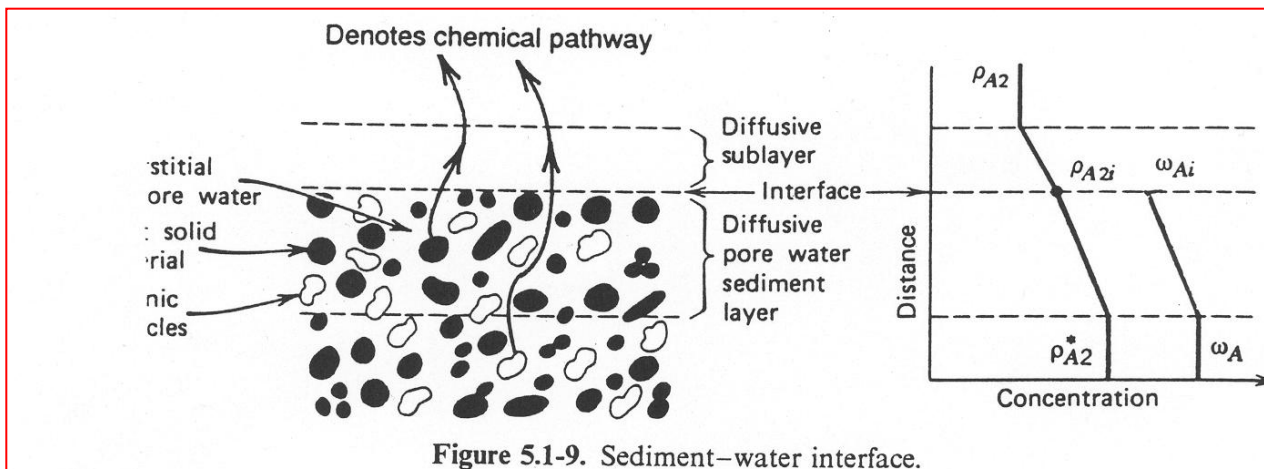


Figure 5.1-9. Sediment-water interface.

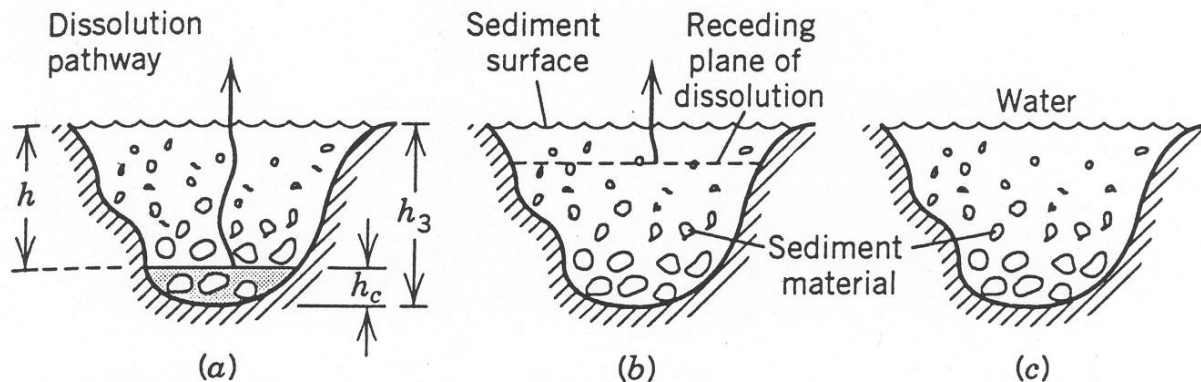


Figure 5.1-10. Dissolution of pure and sorbed chemical from within beds: (a) pure and sorbed; (b) sorbed; (c) clean.

Sorpce na povrchu sedimentů

Difuze v pórech tuhých matic

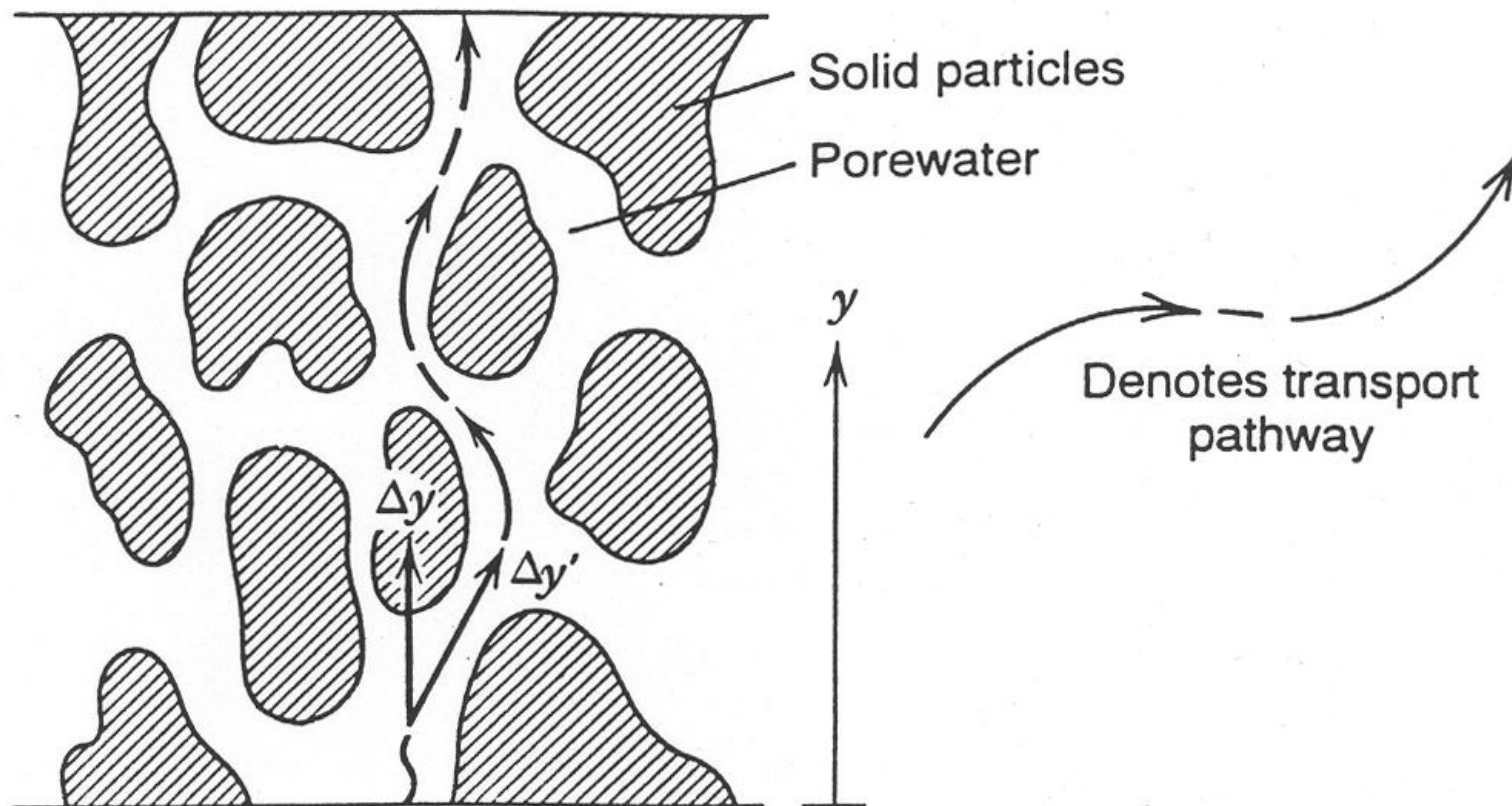


Figure 5.1-8. Pore diffusion in porous media.

Sorpce na povrchu sedimentů

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

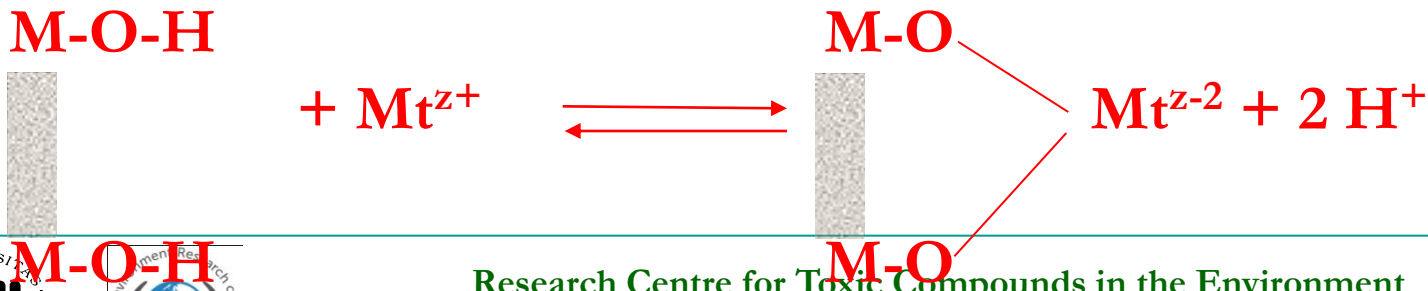
Množství povrchové E závisí na chemických silách mezi povrchovými atomy, ionty a molekulami, může být snižována redukcí povrchu danou agregací částic nebo sorpcí solutu.

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^- :



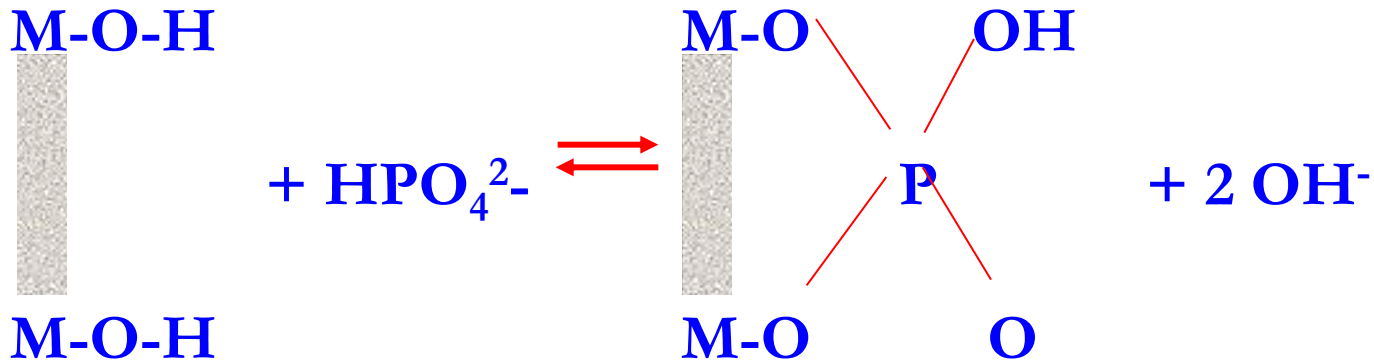
- ↪ přítomnost ligandu, disociace komplexu a sorpce kovového komplexu a ligandu může být vyjádřena:



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

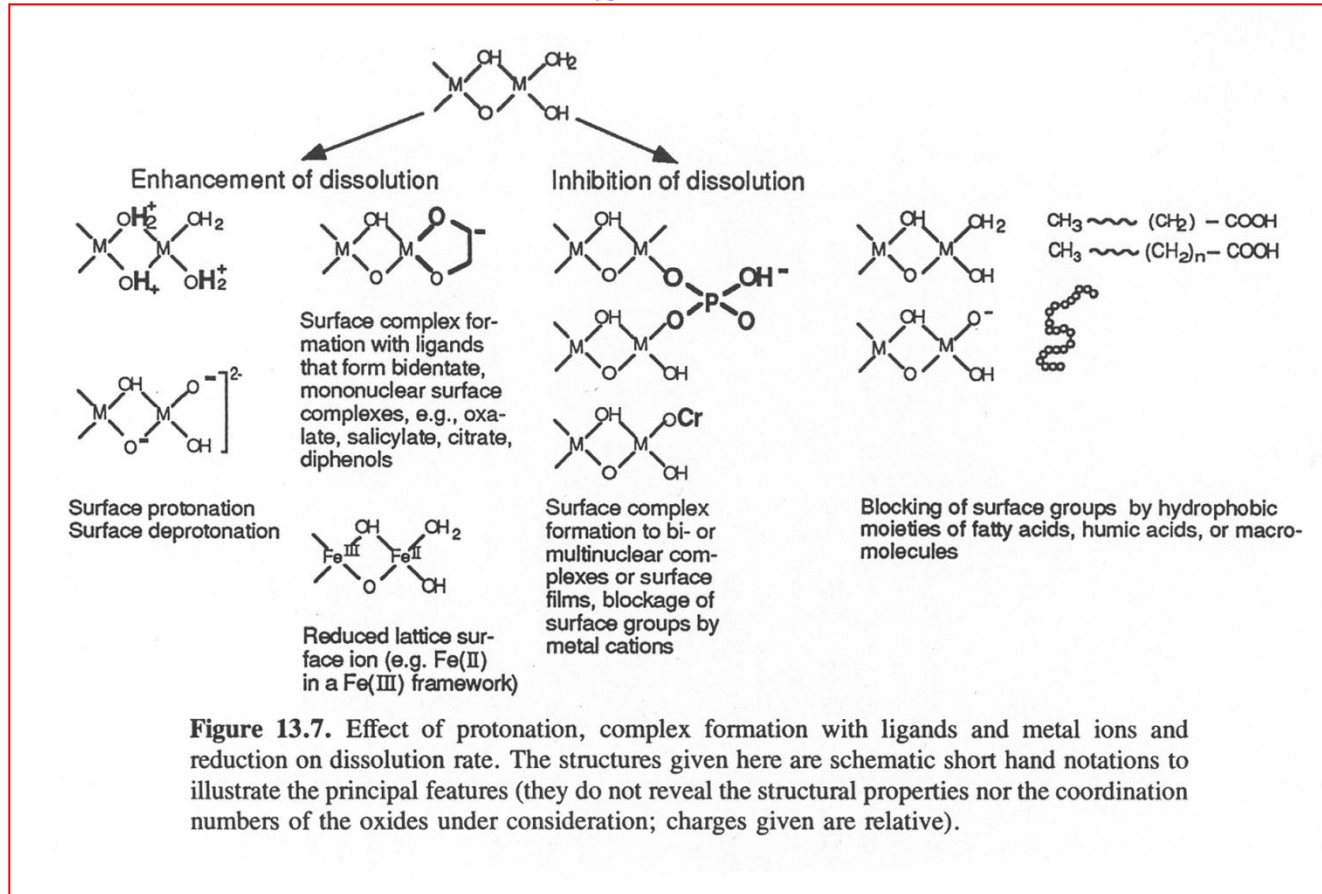


Figure 13.7. Effect of protonation, complex formation with ligands and metal ions and reduction on dissolution rate. The structures given here are schematic short hand notations to illustrate the principal features (they do not reveal the structural properties nor the coordination numbers of the oxides under consideration; charges given are relative).

Sorpce na povrchu sedimentů

Rozpouštění oxidů železa

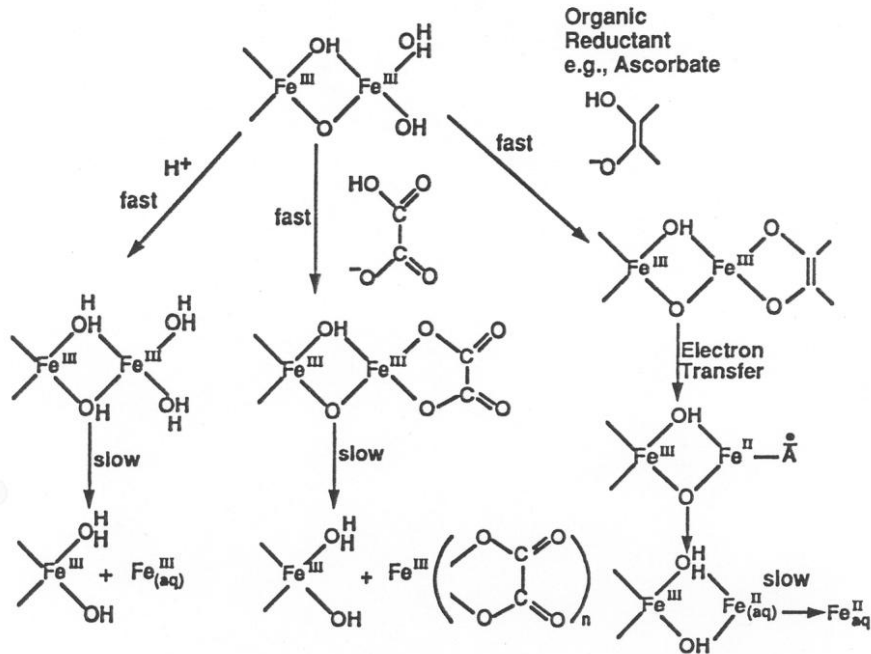
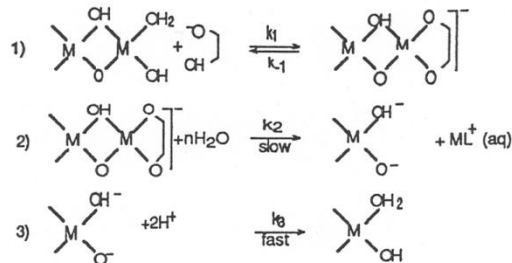
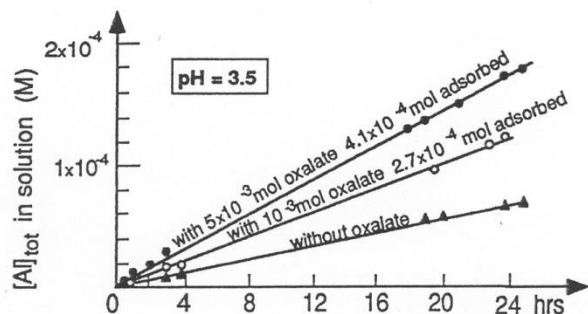


Figure 13.10. Schematic representation of the oxide dissolution processes [exemplified for Fe(III) (hydr)oxides] by acids (H⁺ ions), ligands (example oxalate), and reductants (example ascorbate). In each case a surface complex (proton complex, oxalato and ascorbato surface complex) is formed, which influences 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[•]. 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.

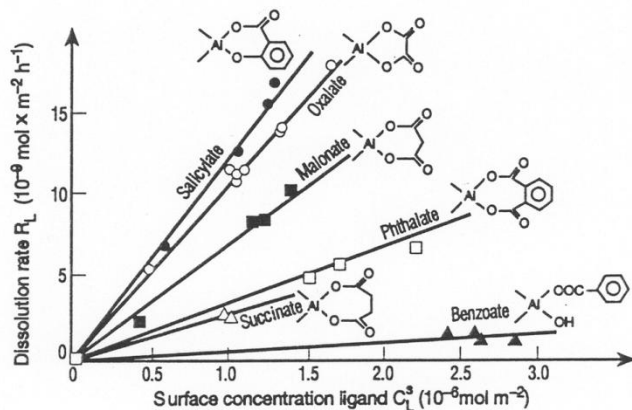
Desorpce z povrchu sedimentů



(a)



(b)



(c)

Figure 13.11. Ligand- and proton-promoted dissolution of Al_2O_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

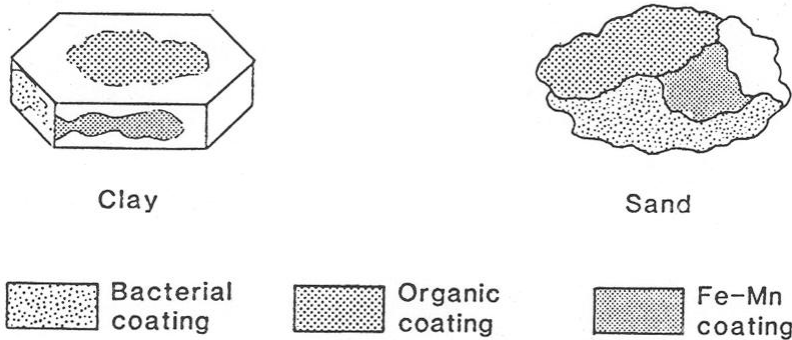


Figure 11.1 The organic coatings on suspended sediment from rivers and streams.

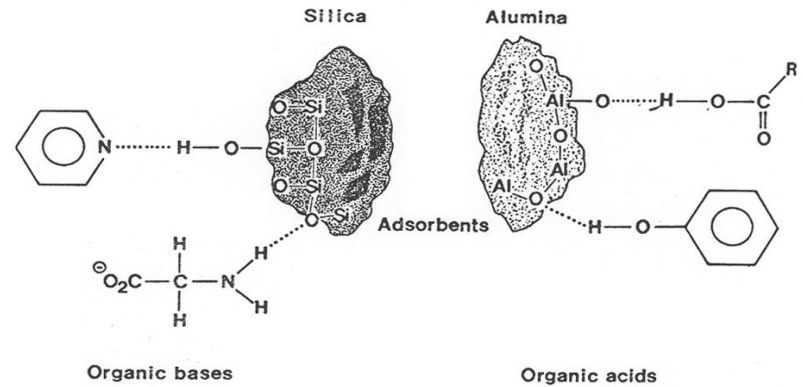


Figure 11.10. Two important types of hydrogen bonding involving natural organic matter and mineral surfaces in sediment.

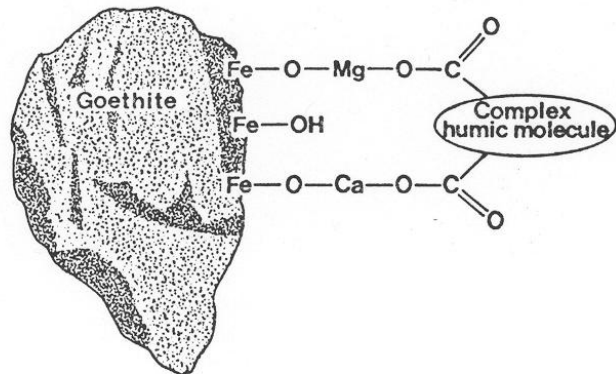


Figure 11.14 Proposed model of sorption of dissolved organic matter onto goethite (based on a concept in Tipping and Cooke, 1982, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 75-80).

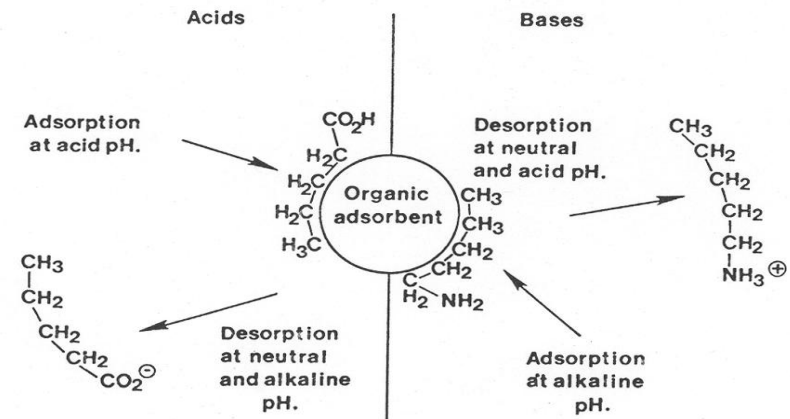
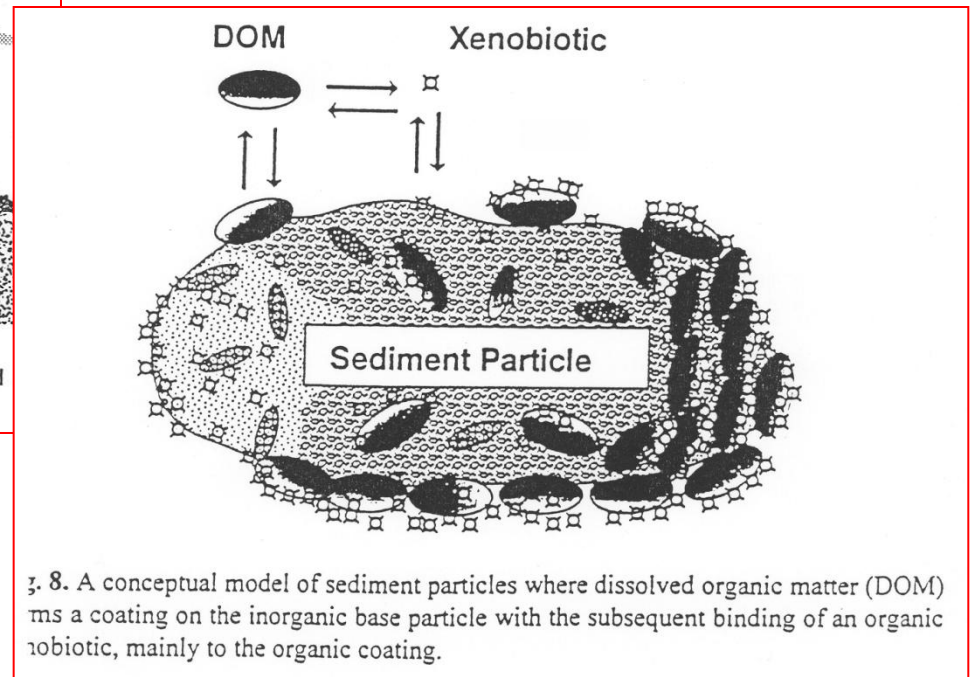
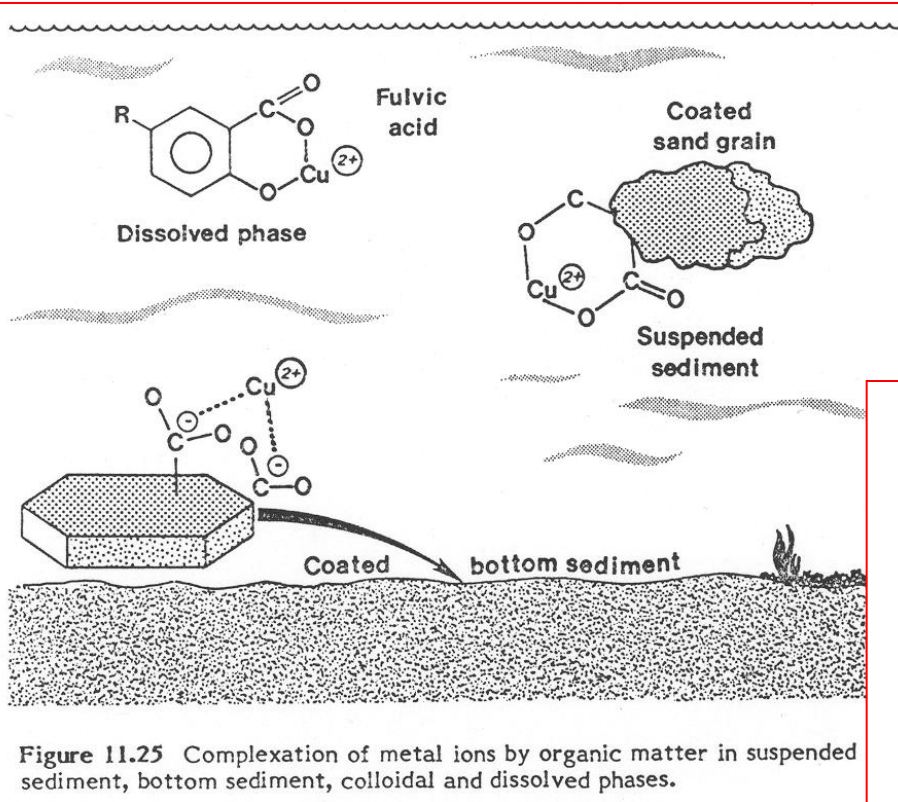


Figure 11.5 The effect of pH on the ionization and solubility of organic acids and bases.

Sorpce na částice dnových a suspendovaných sedimentů





INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

**Inovace tohoto předmětu je spolufinancována
Evropským sociálním fondem a státním rozpočtem
České republiky**