

4. REDOKS PROCESI

Sadržaj:

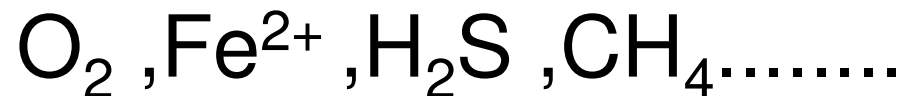
- 4.0.Uvod
- 4.1.Redoks par željezo vodik
- 4.2.Gipsova slobodna energija redoksa
- 4.3.Nernstov izraz
- 4.4.Vodikova elektroda
- 4.5.Značenje redoks mjerenja
- 4.6.Redoks reakcije i pe koncept
- 4.7.Redoks dijagrami
- 4.8.Stabilnost vode
- 4.9.Stabilnost otopljenih kemijskih vrsta i plinova

- 4.10. Dušikovi spojevi u vodi
- 4.11. Sabilnost minerala u vodenim otopinama
- 4.12. Značenje faznih granica u redoks dijagramima
- 4.13. Potrošnja kisika u vodonosnicima
- 4.14. Oksidacija pirita
- 4.15. Nitrati u podzemnoj vodi
- 4.16. Željezo u podzemnoj vodi
- 4.17. Redukcija sulfata
- 4.18. Metan u podzemnoj vodi

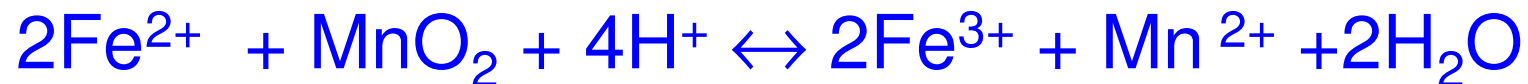
4.0. Uvod

Redoksi – procesi u kojima dolazi do promjene oksidacijskog broja

Redoks procesi u podzemnim vodama jako utječu na procese raspodjele otopljenih sastojaka kao što su :



Primjer:



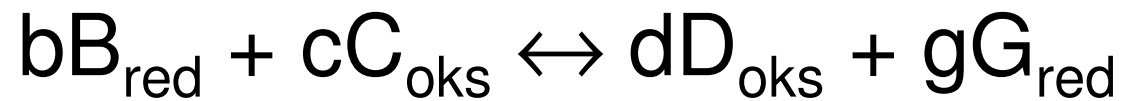
- U redoks paru željeza zbiva se oksidacija:



- u manganskom redoks paru zbiva se redukcija



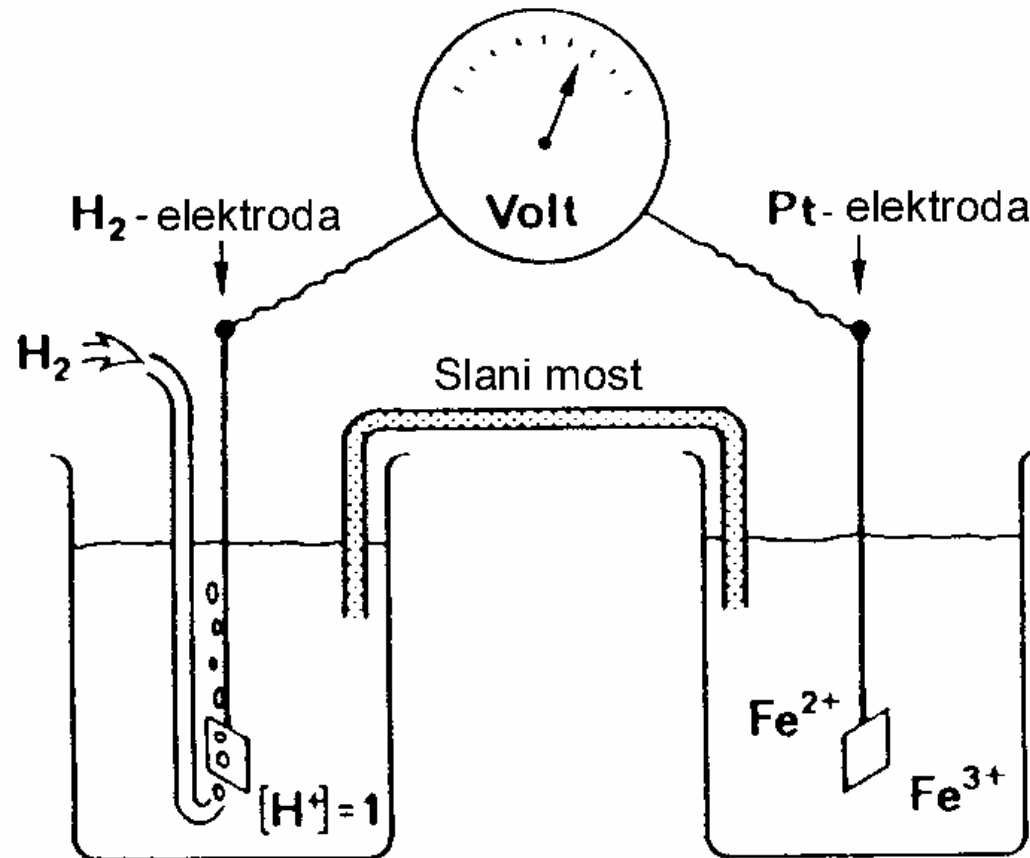
Opći izraz za redoks reakciju



Reakcije oksidacije i redukcije:



4.1. Redoks par željezo i vodik



4.2. Gipsova slobodna energija redoksa

$$\Delta G_r = \Delta G_r^0 + RT \ln \frac{[D_{ox}]^d [G_{red}]^g}{[B_{red}]^b [C_{ox}]^c}$$

- Termodinamički potencijal povezan je s električnim potencijalom

$$\Delta G = nFE$$

- F - Faradayeva konstanta (96,4 kJ/V mol ekv)
- E - potencijal (EMS) u voltima

4.3. Nernstov izraz

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D_{ox}]^d [G_{red}]^g}{[B_{red}]^b [C_{oks}]^c}$$

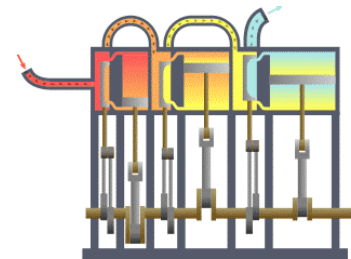
- E_0 - standardni potencijal (Volt) pri 25 °C i 1 bar
- R - opća plinska konstanta
- T - apsolutna temperatura

Walter Hermann Nernst



W. Nernst

- **W. H. Nernst**
- ([1864](#) – [1941](#))
- Kemičar
- 1920 dobio je Nobelovu nagradu za istraživanja u termokemiji



4.4. Vodikova elektroda

- Oksidacija vodika prikazuje se jednadžbom:



- Po definiciji (dogovorno) gornja reakcija ima pri 25 °C i tlaku vodika od 1 bar $E^0 = 0$.
- Elektroda na kojoj se zbiva ta reakcija dogovorno je nazvana **normalna vodikova elektroda**.

EMS – prema vodikovoj elektrodi

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D_{ox}]^d \cdot p_{H_2}}{[B_{red}]^b [H^+]^2}$$

U uvjetima jediničnog aktiviteta izraz je =

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \left(\ln \frac{1}{1} \right)$$

- U geološkoj literaturi E se označava kao Eh , pa izraz izgleda:

$$Eh = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[D_{ox}]^d}{[B_{red}]^b}$$

- Vrijednost normalnog potencijala E° pokazuje tendenciju davanja ili primanja elektrona u odnosu na vodikovu elektrodu

Normalni potencijali za reakcije na 25°C i 1 bar

Reakcija	E^0 / Volt
$\text{Cr}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$2 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{H}_2$	0,00
$\text{Cu}^{2+} + e^- \leftrightarrow \text{Cu}^+$	+0,16
$\text{SO}_4^{2-} + 8 \text{H}^+ + 8 e^- \leftrightarrow \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	+0,16
$\text{Cu}^+ + e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Fe}^{3+} + e^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ \leftrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23
$\text{MnO}_2 + 4 \text{H}^+ + 2 e^- \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{O}$	+1,23

Primjer



Za gornju jednađbu E^0 je:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 \cdot 2,303}{96,42} \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 0,77 + 0,059 \log \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$



Za gornju jednađbu E^0 je

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,23 + \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 \cdot 2,303}{2 \cdot 96,42} \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]} = 1,23 + 0,03 \log \frac{[\text{H}^+]^4}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Nernstova jednađba

$$E_{\text{Reakcije}}^0 = E_{\text{Reducensa}}^0 - E_{\text{Oksidansa}}^0$$

$$E^0 = 0,77 - 1,23 = -0,46 \text{ V}$$

-vrijednost negativnog potencijala ukazuje smjer spontane reakcije, u desno

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Fe^{3+}]^2 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2 [H^+]^4} = -0,46 + 0,03 \log \frac{[Fe^{3+}]^2 [Mn^{2+}]}{[Fe^{2+}]^2 [H^+]^4}$$

Primjer

- Uzorak vode, pri pH = 3,5 i 25 °C, koja je u ravnoteži sa sedimentima koji sadrže MnO₂, sadrži:
- $[Fe^{2+}] = 10^{-4,95} \text{ mol L}^{-1}$;
- $[Fe^{3+}] = 10^{-2,29} \text{ mol L}^{-1}$;
- Treba izračunati kolika je $[Mn^{2+}]$?

Rješenje:

$$Eh = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = 0,77 + \frac{8,314 \cdot 10^{-3} \cdot 298,15 \cdot 2,303}{96,42} \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right] = 0,77 + 0,059 \log \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$$

$$Eh = 0,77 + 0,059 \left(\log [Fe^{3+}] - \log [Fe^{2+}] \right)$$

$$Eh = 0,77 + 0,059 \left(-2,29 - (-4,95) \right) = 0,927$$

$$Eh = 1,23 + 0,03 \left(-4 pH - \log [Mn^{2+}] \right)$$

$$\log [Mn^{2+}] = \left(\frac{1}{0,03} \right) \cdot (1,23 - E_h - 0,12 pH)$$

- Ako se uvrste za dani pH i Eh vrijednosti izračunate iz odnosa Fe^{3+} / Fe^{2+} :

$$\log[Mn^{2+}] = 3,33(1,23 - 0,927 - 0,42) = -3,90$$

$$[Mn^{2+}] = 10^{-3,90}$$

- Za svaki niži odnos $[Fe^{3+}] / [Fe^{2+}]$ ili viši pH
- Koncentracija $[Mn^{2+}]$ će se smanjivati
- Kada se jednom izračuna Eh vrijednost iz jednog redoks para određena je raspodjela svih ostalih članova redoksa.

4.5. Značenje redoks mjerenja

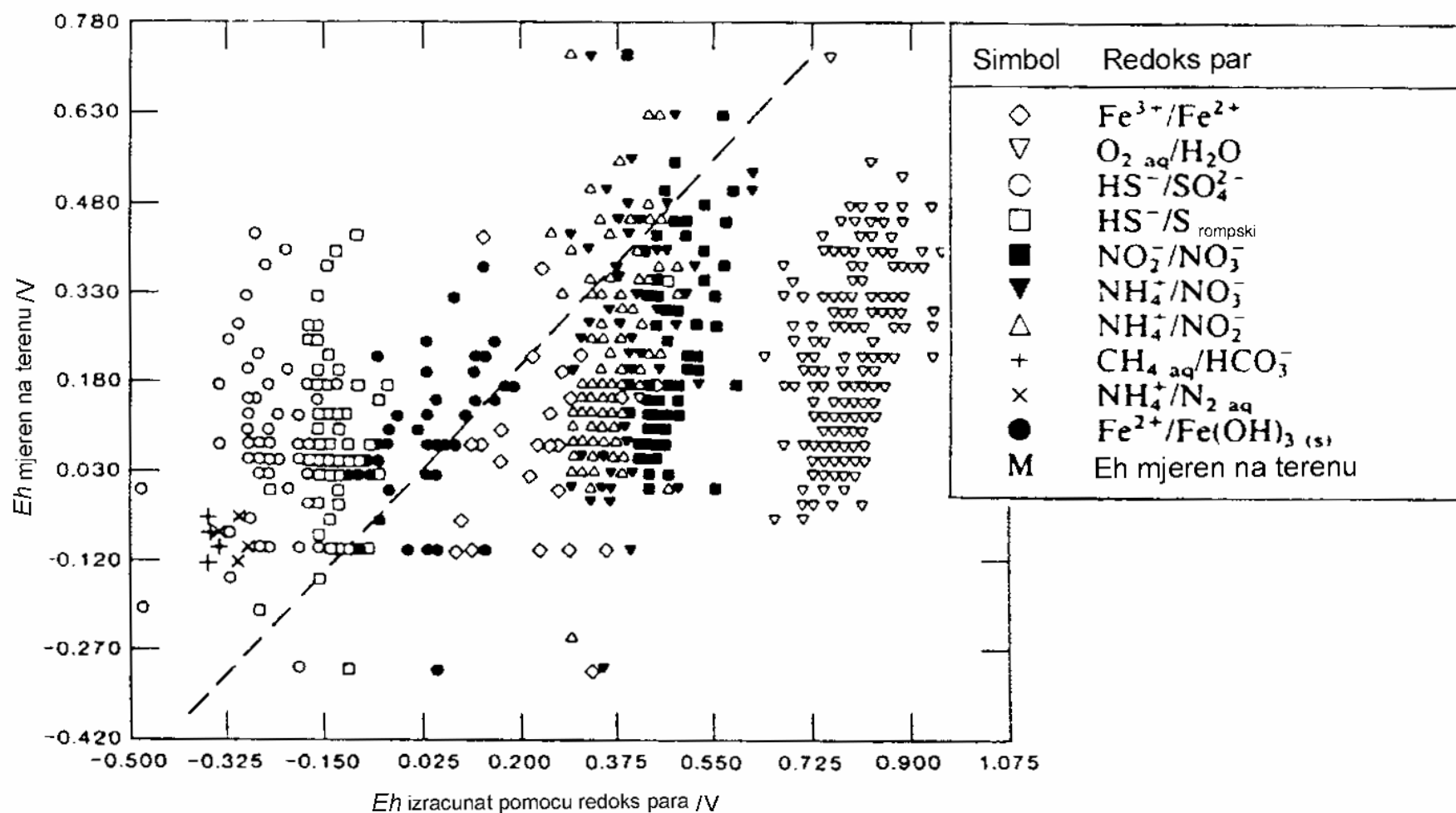
- *Eh* – teoretski određuje raspodjelu svih redoks ravnoteža u sustavu
- *Ph* – pokazuje raspodjelu svih kiselo baznih ravnoteža
- *Eh* - mjerenja se provode Pt elektrodom (inertna elektroda) prema normalnoj elektrodi poznatog potencijala
- Određuje se relativni potencijal prema normalnoj vodikovoj elektrodi

- Kod mjerenja Eh u prirodnim vodama se javljaju problemi
- Mjerenja se rade sa referentnom elektrodom poznatog potencijala (a ne sa vodikovom zbog nepraktičnosti), zato se radi korekcija:

$$Eh = E_{mjer} - E_{ref}$$

- Teško se postiže vjerodostojno kvantitativno mjerenje koje odgovara Nernstovoj jednadžbi (vidi se na dijagramu)

Usporedba mjerenih i izračunatih vrijednosti Eh (Linberg)



- $(\text{KCl}_{(\text{zas.})}, \text{Hg}_2\text{Cl}_{2(\text{s})} \parallel \text{Hg}_{(\text{l})})$ je $E_{\text{ref}} = 244,4 \text{ mV}$ ($25 \text{ }^\circ\text{C}$).
- Vode iz oksidirajućih sredina imaju općenito veću Eh vrijednost nego li one iz reducirajućih
- Mjerenja se mogu znatno razlikovati na primjer zbog neosjetljivosti Pt elektrode na koncentraciju O_2 slično je i za druge polureakcije

- Trovanje elektrode može biti zbog taloženja FeOOH na njenoj površini onda kada je uronjena u reducirajući uzorak sa Fe^{2+} ionima
- Mjerenja mogu biti otežana usljed nedostatka elektonegativnosti na Pt elektrodi za O_2
- Mjerenja u kiselim rudničkim vodama su nešto točnija zbog prisutnosti Fe^{2+} i Fe^{3+}

4.6.Redoks reakcije i pe koncept

- Za reakciju:



Zakon o djelovanju masa:

$$K = \frac{[\text{Fe}^{3+}][e^{-}]}{[\text{Fe}^{2+}]} = 10^{-13,5}$$

K – konstanta ravnoteže

Elektronski afinitet dan je u brojniku!

- Elektronski afinitet kao tendencija davanja ili primanja elektrona:

$$pe = - \log [e^-]$$

pa je logaritamski oblik jednačbe:

$$\log K = \log [Fe^{3+}] - pe - \log [Fe^{2+}] = -13,05$$

$$\log K = -4 pH - 2 pe - \log [Mn^{2+}] = -41,52$$

Primjer

- Uzorak vode sadrži $[Fe^{2+}] = 10^{-4,95}$ i
- $[Fe^{3+}] = 10^{-2,29}$ pri pH = 3,5 i 25 °C. Koja će biti koncentracija $[Mn^{2+}]$ ako je ta voda bila u ravnoteži sa sedimentima u kojima ima MnO_2 ?

Rješenje:

$$pe = -\log K + \log[Fe^{3+}] - \log[Fe^{2+}]$$

- Uvrstimo li vrijednosti dobije se:

$$pe = -(-13,05) + (-2,29) - (-4,49) = 15,71$$

$$\log[Mn^{2+}] = -\log K - 4pH - 2pe$$

$$\log[Mn^{2+}] = -(-41,52) - 4(3,5) - 2(15,71) = -3,90$$

- konstanta ravnoteže K :

$$\Delta G_r^0 = -RT \ln K$$

- $\Delta G_r^0 = -8,314 \times 10^{-3} \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1} 298 \text{ K}$
 $2,303 \log K$

$$\Delta G_r^0 = -5,701 \text{ kJ mol}^{-1} \log K$$

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_{Fe^{3+}}^0 + \Delta G_{e^-}^0 - \Delta G_{Fe^{2+}}^0 = -4,7 + 0 - (-78,9) = 74,2$$

- Prema definiciji je : $\Delta G_e^0 = 0,0 \text{ kJmol}^{-1}$

$$\log K = \frac{74,2}{-5,701} = -13,02$$

- Postoji neslaganje vrijednosti K , E_h je:

- $Eh = \frac{2,303RT}{F} pe$, na 25°C je:

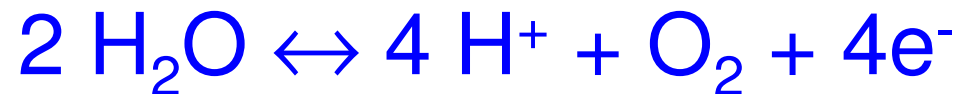
$$Eh = 0,059 \cdot pe$$

4.7.Redoks dijagrami

- Redoks uvjeti znatno utječu na stabilnost otopljenih mineralnih faza
- Ravnoteža mnogih redoks reakcija jako ovisi o pH
- U vodama u prirodi postoje različiti redoks sustavi
- Zbog bolje preglednosti tih različitih uvjeta koriste se dijagrami: [Garrels and Christ \(1965\)](#), [Stumm and Morgan\(1981\)](#) i [Drever \(1988\)](#).

4.8. Stabilitnost vode

- Voda sudjeluje u redoks reakcijama



O^{2-} iz vode se oksidira



H^+ iz vode se reducira

U prirodnim vodama stabilne su samo one kemijske vrste koje imaju redoks potencijal u području redoks potencijala stabilnosti vode



Za gornju kemijsku reakciju jednažba
kemijske ravnoteže je:

$$\log K = \frac{1}{2} \log p_{\text{O}_2} - 2pe - 2pH = -41,55$$

Za atmosfersku koncentraciju kiska

$$p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bara} \quad \text{dobije se } pe = 20,60 - pH$$

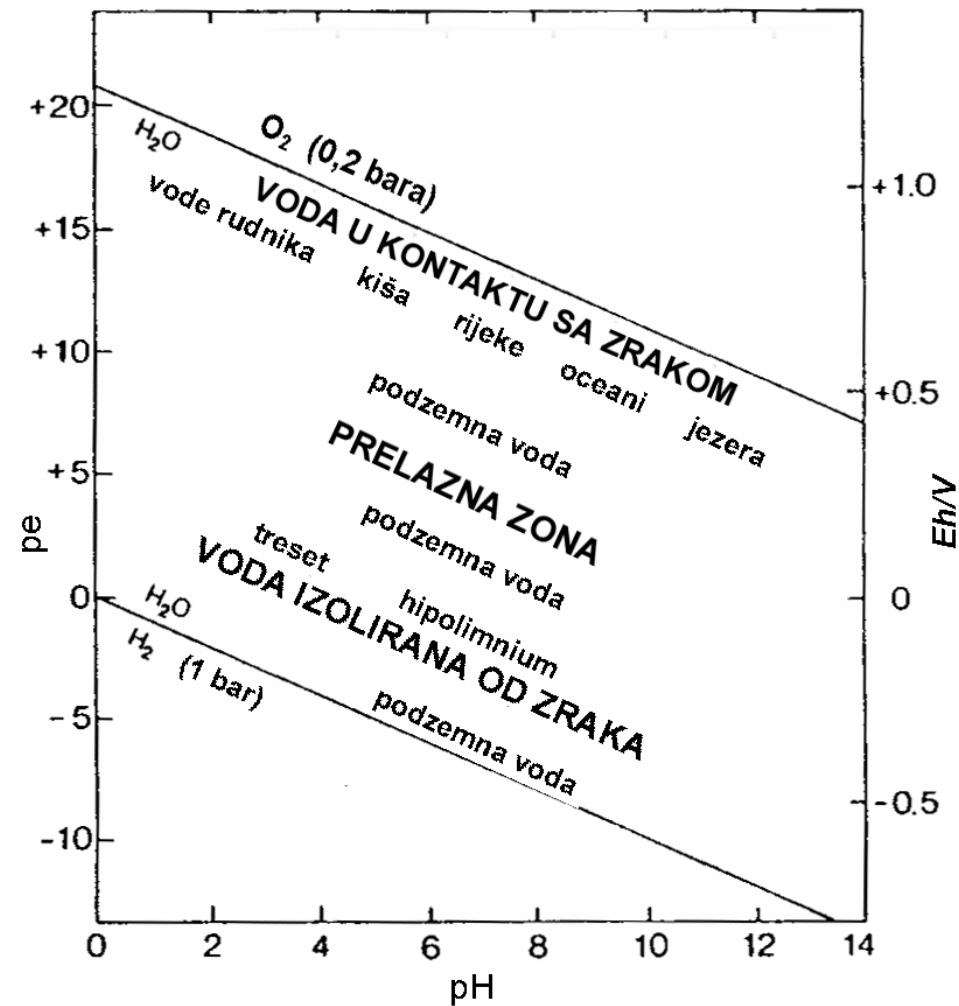
- Za reakciju $H_2 \leftrightarrow 2 H^+ + 2 e^-$

dobije se: $\log K = -pH - pe - \frac{1}{2} \log p_{H_2}$

Po definiciji $K=0$, a tlak u prirodnom okolišu iznad razine vode može biti 1 bar onda je:

$$pe = -pH$$

Dijagram ovisnosti Eh vode o pH (Appelo i Postma)



4.9. Stabilitnost otopljenih kemijskih vrsta i plinova

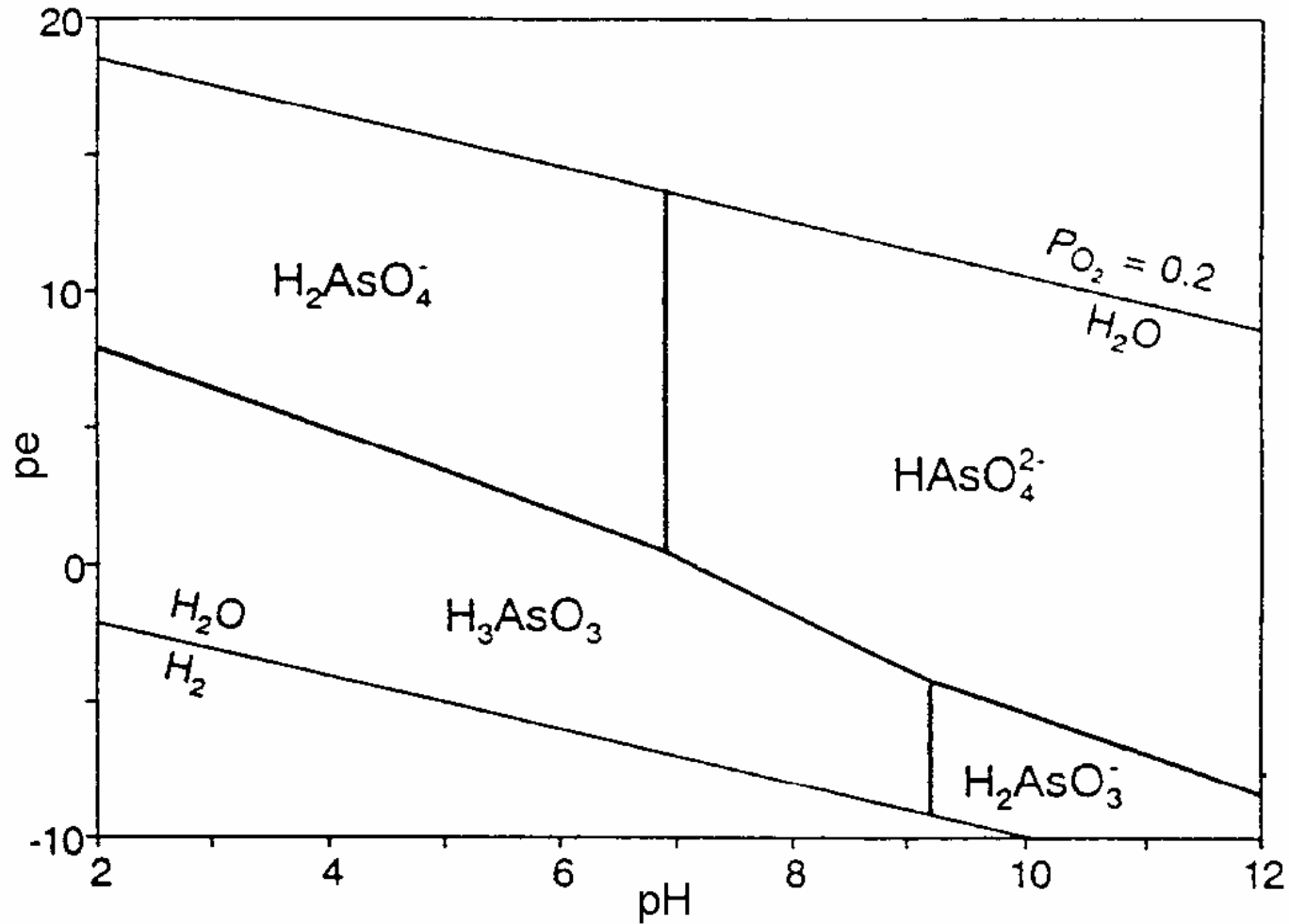
- Otapanjem pirita- FeS_2 ili arsenopirita- FeAsS u vode dospijeva arsen kao As^{+5} i As^{+3} .
- Ti ioni stvaraju višeprotonske kiseline koje oslobađaju protone, npr. H_3AsO_4 :



jednadžba djelovanja masa je:

$$\log [\text{HAsO}_4^{2-}] - \text{pH} - \log [\text{H}_2\text{AsO}_4] = -6,9$$

pe-pH dijagram stabilnosti otopljenih vrsta arsena (Appelo i Postma)



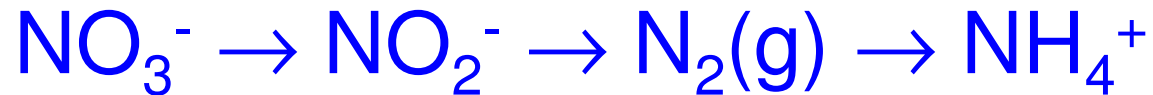
- Kod pH=6,9 aktiviteti H_2AsO_4^- i HAsO_4^{2-} su jednaki.
- Kod nižih pH vrijednosti prevladava H_2AsO_4^- , a kod viših HAsO_4^{2-}
- Polje stabilnosti obiju vrsta je kod pH=6,9
- Omjer koncentracija:

$$[\text{HAsO}_4^{2-}]/[\text{H}_2\text{AsO}_4^-] = 10^{-6,9}/[\text{H}^+]$$

Taj redoks par je u sredini redoks područja pa je indikator za talnu vodu.

4.10. Dušikovi spojevi u vodi

- Dušik se nalazi u spojevima s valencijama od +5 u NO_3^- do -3 u NH_4^+ :



Intermedijeri između NO_2^- i $\text{N}_2(\text{g})$, kao što su $\text{NO}(\text{g})$ i $\text{N}_2\text{O}(\text{g})$ pojavljuju se u vodonosnicima u malim količinama.

Bakterije su kao katalizatori kod većine pretvorbi dušika u prirodi.

- Denitrifikacija je redukcija nitrata u N_2 pomoću bakterija
- Denitrifikacija nije reverzibilna reakcija; ne postoje bakterije koje mogu oksidirati N_2 u NO_3^-
- Nitratna redukcija do NH_4^+ je u talnoj vodi također moguća
- Tijekom nitrifikacije bakterije oksidiraju amine iz organske materije u nitrite i nitrate
- Za *pe* – *pH* dijagrame prvo se definiraju granice između polja stabilnosti NO_3^- i N_2 i između N_2 i NH_4^+ .

- $N_2 + 6 H_2O \leftrightarrow 2 NO_3^- + 12 H^+ + 10 e^-$
logaritamski izraz je:

$$\log K = \log[NO_3^-] - 6pH - 5pe - \frac{1}{2} \log p_{N_2} = -105,2$$

- $2 NH_4^+ \leftrightarrow N_2 + 8 H^+ + 6 e^-$,
logaritamski izraz je:

$$\log K = \frac{1}{2} \log p_{N_2} - 4pH - 3pe - \log[NH_4^+] = -14,0$$

- Za crtanje jednadžbi kao pravaca na pe/pH dijagramu, treba za NO_3^- , N_2 , NH_4^+ uvrstiti neke konstantne vrijednosti
- Za aktivitet dušika je prihvatljiva vrijednost njegov parcijalni tlak u zraku; = 0,77 bar
- Aktivitet $[\text{NO}_3^-]$ i $[\text{NH}_4^-]$ su procijenjene prema uvjetima u prirodi. U zagađenim vodama je aktivitet NO_3^- od $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ i za NH_4^+ , iako su u talnoj vodi te vrijednosti općenito niže

- Jednadžbe pravaca (prikazani na dijagramu):

$$6 pH + 5 pe = 102,3$$

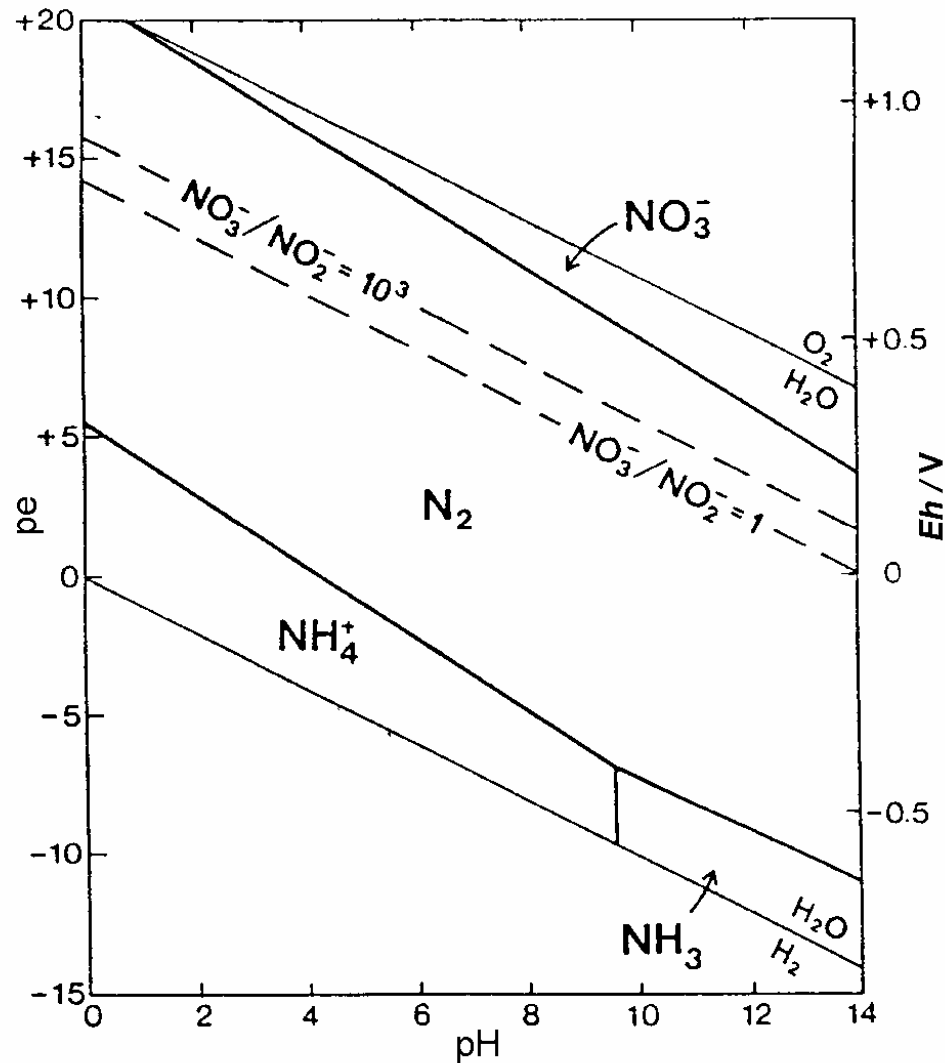
$$4 pH + 3 pe = 16,94$$

- Za procjenu stabilnosti NO_2^- , kao intermedijera, treba promotriti reakciju:



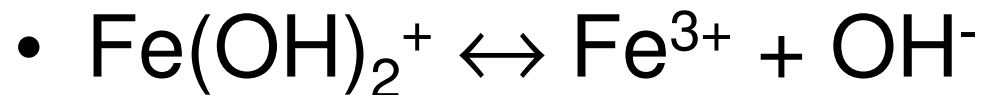
$$\log K = \log [\text{NO}_3^-] - 2 \text{pH} - 2 pe - \log [\text{NO}_2^-] = -28,3$$

pe-pH dijagram za dušikov sustav pri 24 °C



4.11. Stabilnost minerala u vodenim otopinama

- Redoks dijagrami s mineralima konstruiraju se na isti način kao i oni u kojima su predočene samo otopljene vrste

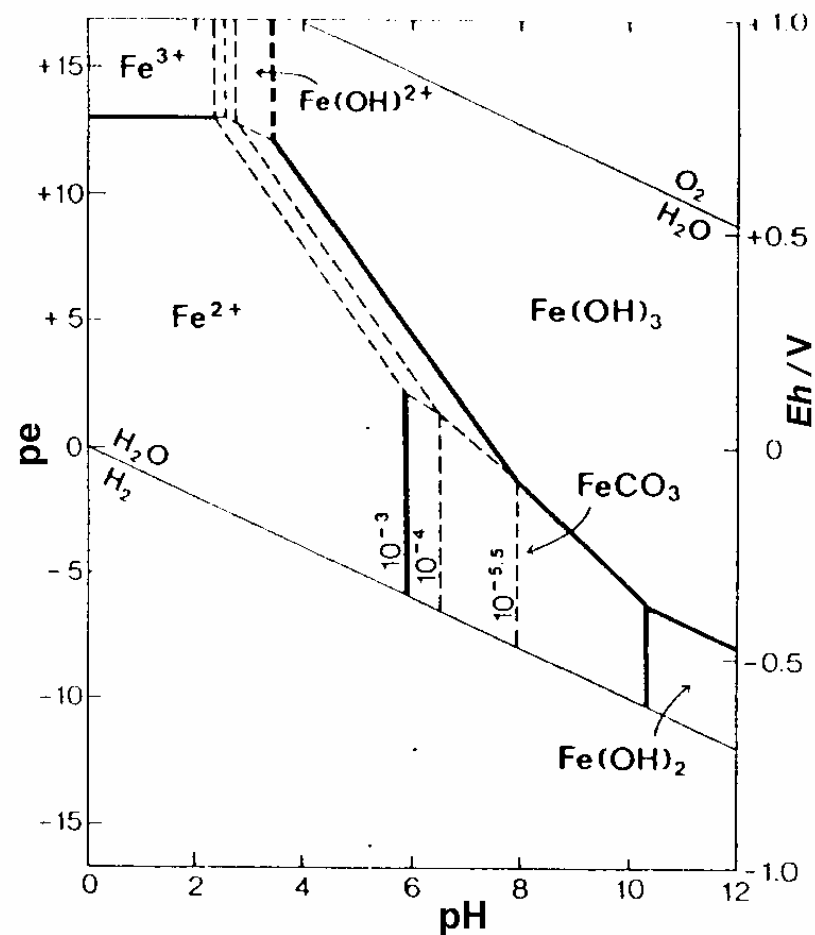


$$K = \frac{[Fe^{3+}][OH]^-}{[Fe(OH)^{2+}]} = 10^{-11,6}$$

- $\log [Fe^{3+}] - \log [Fe(OH)_2^+] + pH = 2,4$

Eh (pe)- pH dijagram sustava Fe-H₂O-CO₂ pri 25 °C i konc. otop. karbonatnih vrsti od 10^{-2,5} mol/L

(Appelo i Postma, 1994)



- Za jako oksidativne uvjete područje stabilnosti amornog $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daje ravnoteža



čiji produkt topljivosti:

$$K = [\text{Fe}^{3+}] [\text{OH}]^3 = 10^{-38,3}$$

u logaritamskom obliku:

$$\log [\text{Fe}^{3+}] + 3 \text{pH} = 3,7$$

- Koncentracija Fe^{3+} u prirodnim vodama je vrlo mala

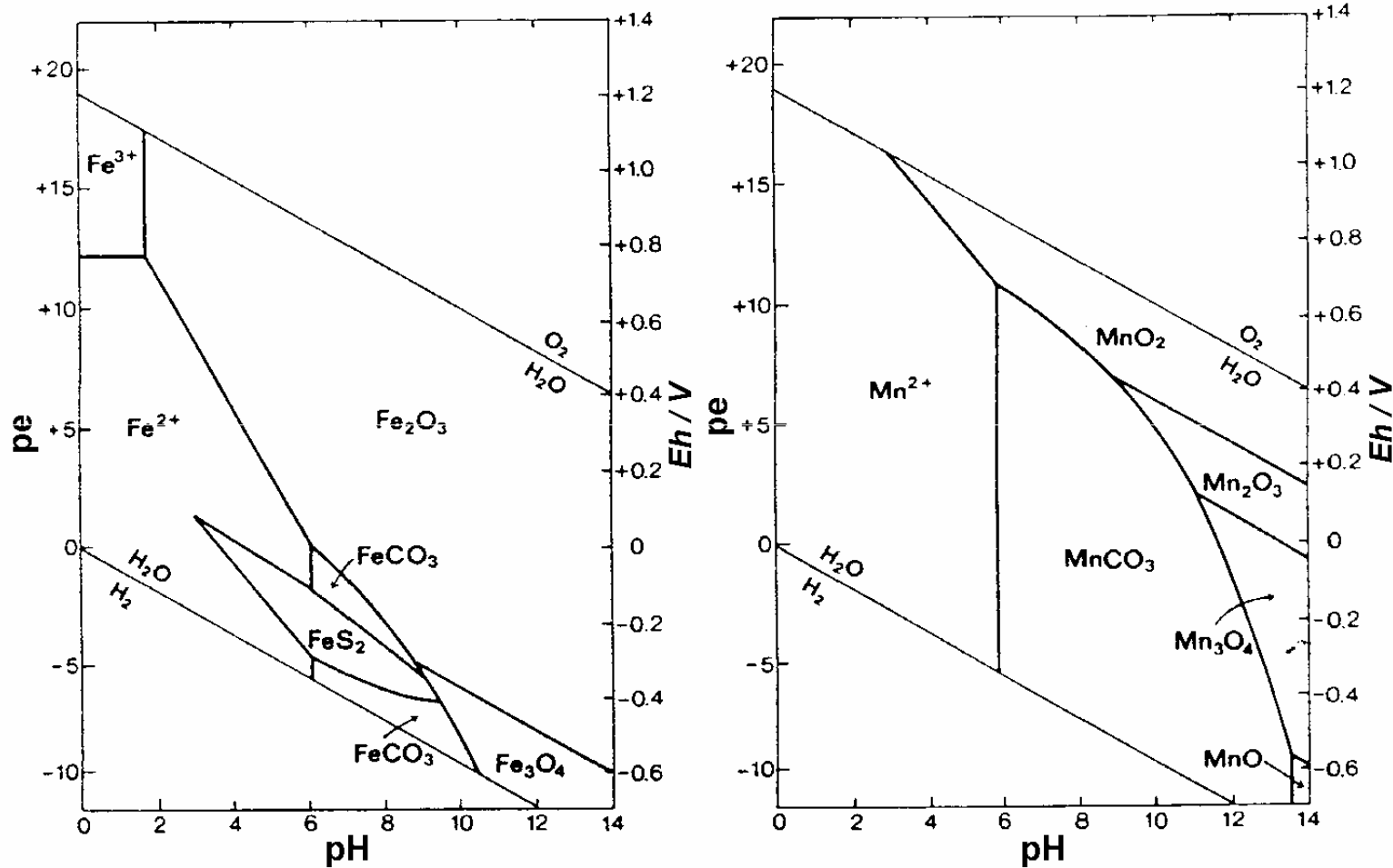
- Ukupna koncentracija feri iona u otopini je:
 $\Sigma Fe(III) = [Fe^{3+}] + [Fe(OH)_2^+]$
- uz zanemarivanje razlike između aktiviteta i molarne koncentracije

$$\Sigma Fe(III) = \frac{10^{-38,3}}{[OH^-]^3} (1 + 10^{11,6} [OH^-].)$$

- Efekt stvaranja akvakompleksa $Fe(OH)^{2+}$ uzrokuje povećanje topljivosti $Fe(OH)_3$.

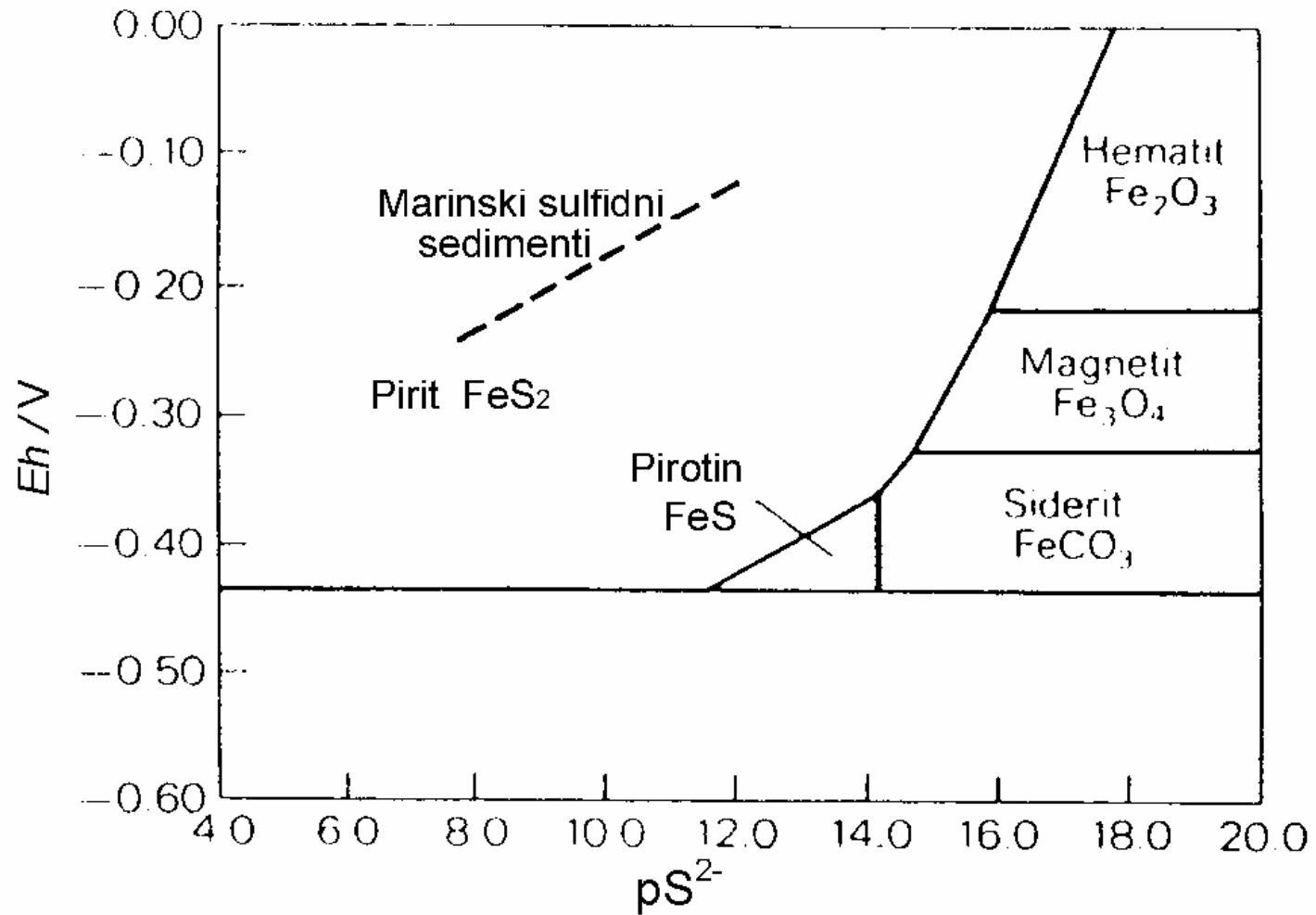
- Granicu između Fe^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ daje reakcija:
- $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+ + \text{e}^-$
- $\log K = -3 \text{ pH} - \text{pe} - \log [\text{Fe}^{2+}] = -16,8$
- često te vode sadže i željezove okside
- Granica između Fe^{2+} i $\text{Fe}(\text{OH})_3$ jako ovisi o pH
- Stabilnost Fe-oksida jako utječe na veličinu polja stabilnosti

Odnosi stabilnosti željeza i mangana na 25
°C sa $\Sigma S=10^{-6}$ i
UAU = 1 mol/L (Appelo i Postma, 1994)



- Stabilniji Fe-oksidi—hematit ima osjetno veće polje stabilnosti nego amorfni $\text{Fe}(\text{OH})_3$
- Magnetit zamjenjuje $\text{Fe}(\text{OH})_2$
- Unutar polja stabilnosti siderita pojavljuje polje stabilnosti pirita
- ovaj dijagram nacrtan je za nerealistično visok sadržaj otopljenih ukupih karbonatnih vrsta (UAU) od 1 mol/L, a sadržaj sumpora vrlo je nizak.
- Takve su vrijednosti uzete za zajedničko prikazivanje pirita i siderita u istom dijagramu, jer bi s realističnijom količinom otopljenih karbonata u uvjetima koji vladaju u podzemnoj vodi polje siderita potpuno nestalo
- Pirit je jako netopljiv, što znači da tako dugo dok je na raspolaganju otopljeni sulfidni ion (ili disulfidni ion), taložit će se Fe^{2+}
- Samo kada se sav otopljeni sulfidni ion potroši, može koncentracija Fe^{2+} porasti dovoljno za stabiliziranje siderita

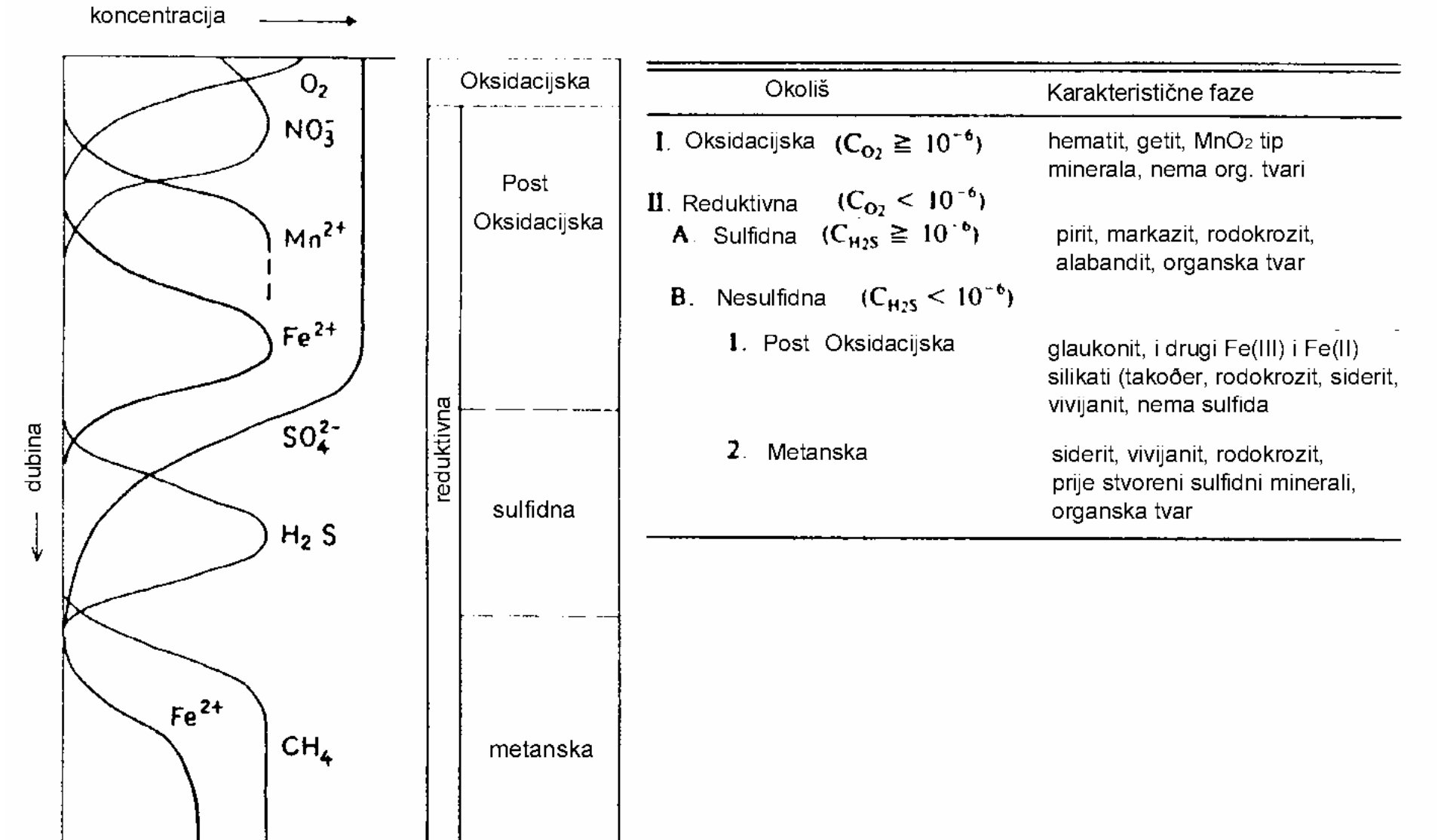
Eh-pS₂- dijagram; pH = 7,37; ; 25 °C
(Berner, 1971)



4.12. Značenje faznih granica u redoks dijagramima:

- Iz **pE/pH** dijagrama može se dobiti lako zaključke o stanju u sistemima bez računanja
- Redoks dijagrame treba gledati kao početnu orijentaciju stvarnog redoks sustava
- Fazne granice između otopljenih vrsta označavaju odnos aktiviteta
- Kod krutine i otopljenih vrsti pokazuju ravnotežu pri specifičnom aktivitetu otopine
- Ako se u otopini nalaze i druge otopljene komponente treba i njih uzeti u obzir

Shematski prikaz sastava podzemne vode – redoks zone (Appelo)



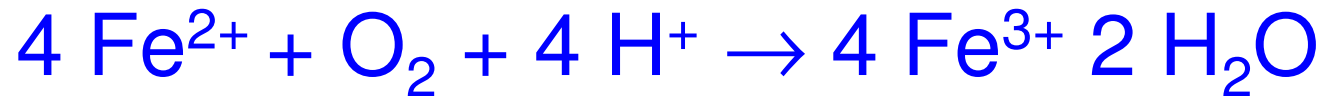
4.13. Potrošnja kisika u vodonosnicima

- O_2 je važan oksidans u vodonosnim sustavima
- Tlak kisika u atmosferi je = 0,2 bar
- količina kisika otopljenog u vodi :
 - pri 25 °C u litri vode uravnoteženoj sa zrakom je otopljeno 8,26 mg kisika (0,26 mmol/L)
 - pri 5 °C ta se količina povećava na 12,8 mg. Površinska voda je zasićena kisikom i takva zasićena ulazi u vodonosnik

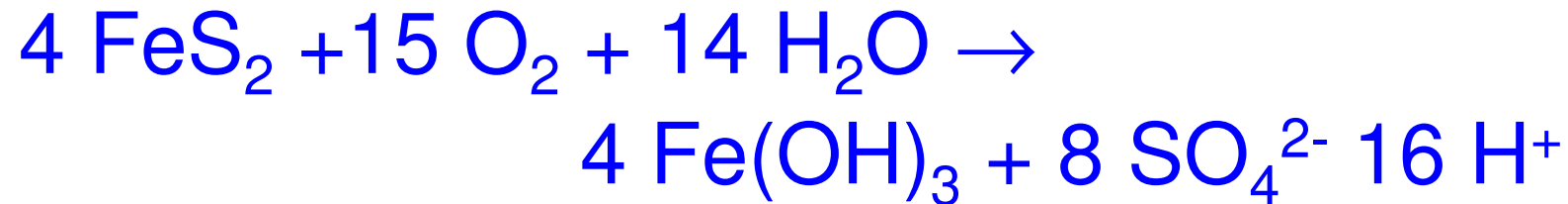
4.14. Oksidacija pirita

- Ima utjecaj na:
 - drenažu kiselih rudnika
 - stvaranje kiselih sulfatnih tala
 - može biti izvor sulfata u podzemnoj vodi
 - može biti izvor željeza u podzemnoj vodi
 - može biti izvor teških metala u podzemnoj vodi

- Kisik oksidira Fe^{2+} u Fe^{3+} koji (ovisno o pH može taložiti kao FeOOH)

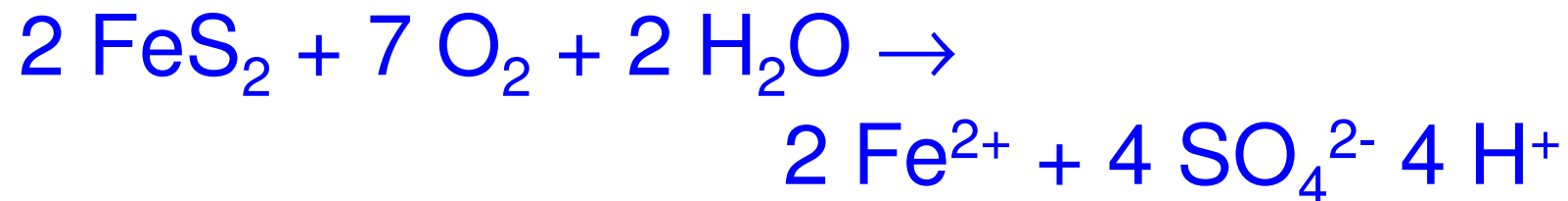


- Niži elektrodni potencijal oksidacije sulfida razlogom je oksidacije sulfida prije oksidacije željeza
- Kod oksidacije polisulfida oslobađa se više energije nego kod oksidacije dvovalentnog željeza u trovalentno



U prirodnim uvjetima oksidacija se zbiva u dva stupnja:

Prvo polisulfid prelazi u sulfate:



4.15. Nitrati u podzemnoj vodi

- Nitrati su u vodama sve češći zagađivači pa su zato velika prijetnja za pitke vode
- Dozvoljena koncentracija u pitkoj vodi je:

45 mg NO_3^- / L to odgovara

10 mg NO_3^- / L ili

0,7 mmola / L

Preporučljiva razina nitrata je 25 mg NO_3^- /L

Procesi nitratne redukcije

- Nitrat se primarno reducira do N₂ ukupnom reakcijom tipa:



Redukcija se zbiva preko intermedijera kao što su NO₂⁻, NO i N₂O.

Redukcija NO₃⁻ do N₂ pomoću sastojaka prisutnih u redukcijskim uvjetima podzemne vode kao što su Fe²⁺, H₂S i CH₄ termodinamički je moguća, iako su te reakcije često vrlo spore.

Opasnosti od visokih koncentracija nitrata

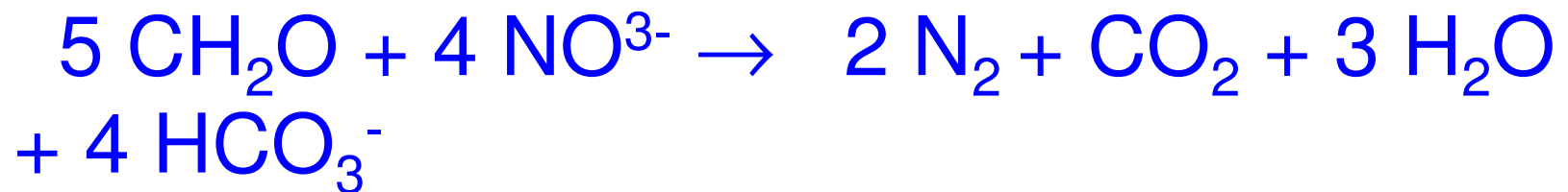
- U podzemne vode nitrati dospijevaju iz:
 - septičkih rezervoara,
 - poljoprivrednih parcela,
 - iz tla, oksidacijom organski vezanog dušika u tlu

Methaemoglobinea (kod djece) – bolest koja oslabljuje transport kisika u krvotok

Metabolički produkti razgradnje nitrata mogu oštetiti genetski materijal u stanicama → **karcinogena i mutagena svojstva**

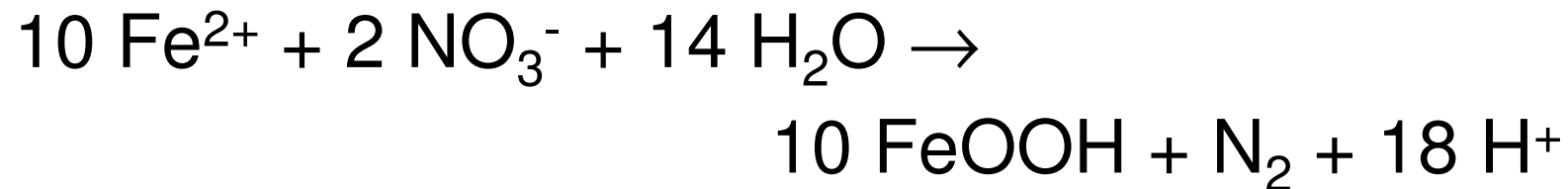
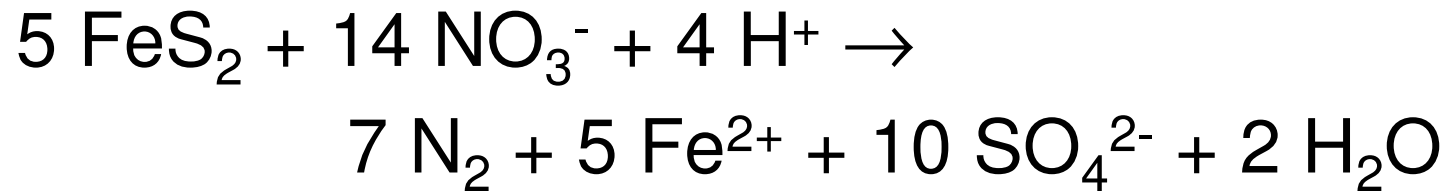
Redukcija nitrata organskom materijom

- redukcija nitrata oksidacijom organske tvari može biti vrlo važna i u vodonosnicima
- Proces kataliziraju bakterije a sveukupna reakcija može se napisati ovako:



Redukcija nitrata oksidacijom pirita

- Tim procesom oksidira se i disulfidni i Fe(II) ion te se može se opisati jednađbama:

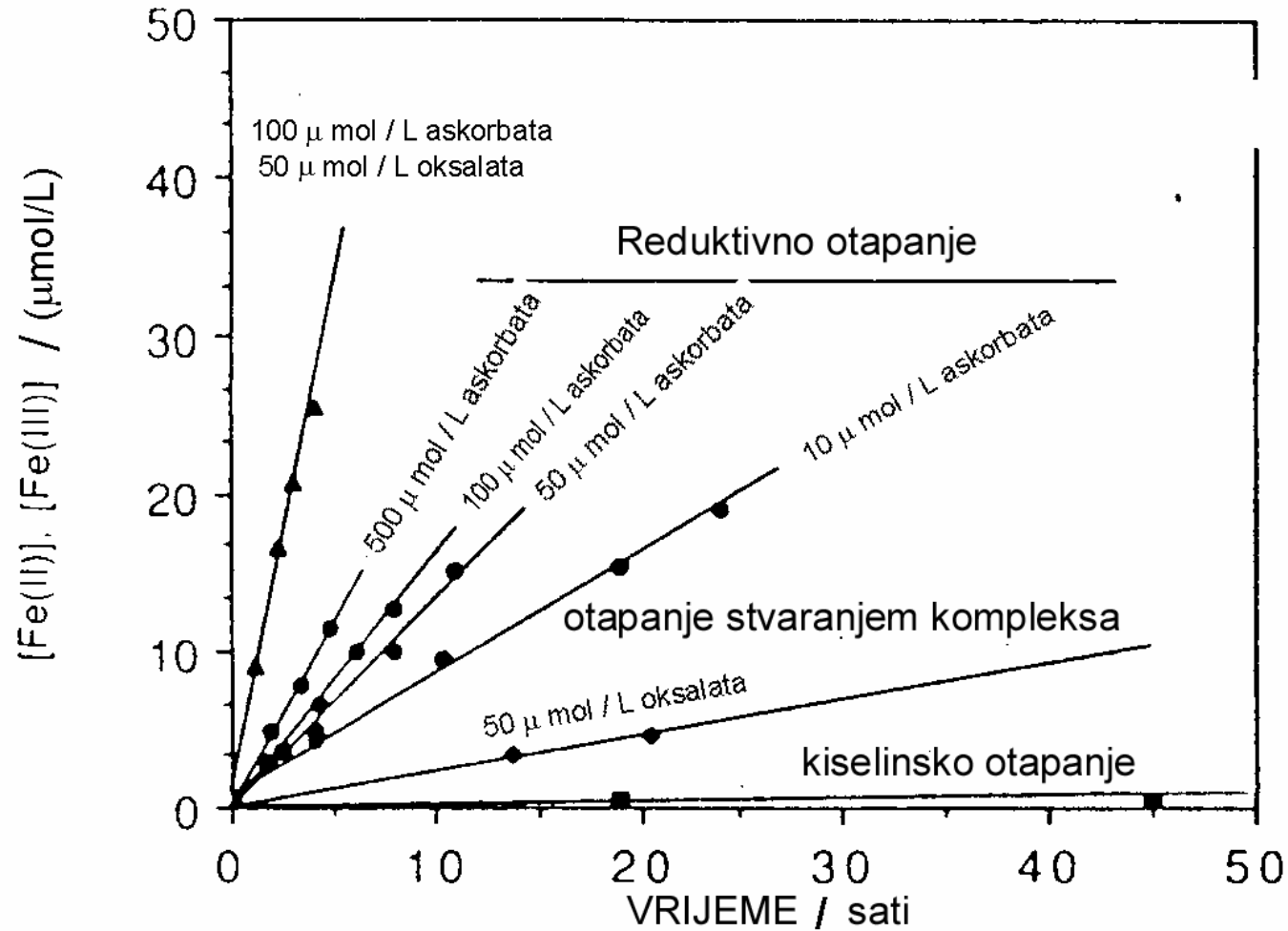


4.16. Željezo u podzemnoj vodi

- Željezo je sastojak podzemne vode
- U uobičajenom pH području podzemne vode (pH = 5 - 8) otopljeno željezo prisutno je kao Fe^{2+} , a Fe^{3+} stvara $\text{Fe}(\text{OH})_3$, koji je u tim uvjetima netopljiv.
- Tijekom proizvodnje pitke vode reduktivna podzemna voda s Fe^{2+} ionima prozračuje se i pri tome se u neutralnom mediju Fe^{2+} vrlo brzo oksidira, pri čemu se talože željezni hidroksidi

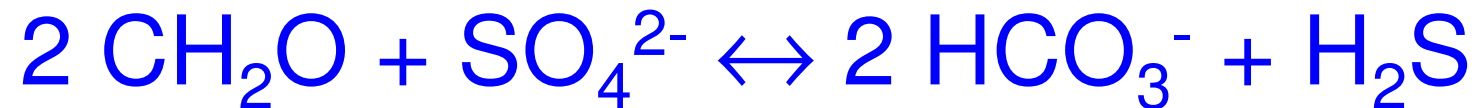
- Glavnina Fe^{2+} dolazi u podzemnu vodu otapanjem Fe(II) minerala i redukcijom Fe-hidroksida prisutnih u sedimentima.
- Važni minerali koji sadrže Fe(II) i obično se nalaze u vodonosnicima jesu magnetit, ilmenit, pirit, siderit, amfiboli, pirokseni, olivin, biotit, glaukonit i minerali glina kao npr. smektiti.

Dijagram ovisnosti brzine otapanja hematita o dobavi protona pri pH=3 (Bauwart, 1989)



4.17.Redukcija sulfata

- Sulfati se reduciraju organskom tvari uz pomoć bakterija iz roda *Desulfovibrio* Jorgensen (1982).
- Reakciju prikazuje jednačba:

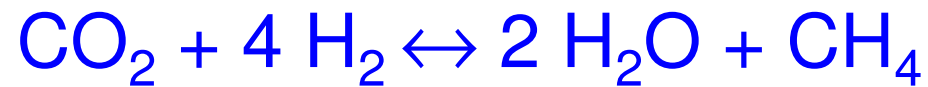


- Ovdje CH₂O (bruto formula celuloze) predstavlja pojednostavnjen oblik organske materije.

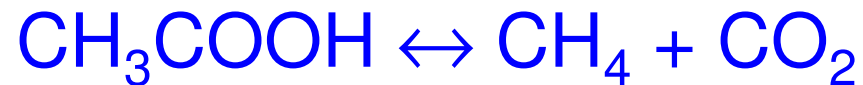
4.18. Metan u podzemnoj vodi

- Metan je sastojak reduktivne podzemne vode.
- On može isplinjavati iz podzemne vode i skupljati se u bušotinama i građevinama te time stvoriti opasnost od eksplozije.
- Podrijetlo metana može biti biogeno, stvoreno mikrobiološkom aktivnošću ili termokatalitičko.

- pretežni procesi stvaranja metana jesu redukcija CO₂:



- i fermentacija, npr. acetata:



- Kao što je predvidljivo iz teorijskih redoks razmatranja, podzemne vode koje sadrže metan obično imaju niske koncentracije sulfata.

Literatura:

- 1.Appelo, C.A., J., Postma D., (1994): Geochemistry, Groundwater and Pollution, A.A.Balkema, Rotterdam/brookfield.
- 2.Lindberg,R.D. andRunnells,d.d.,(1984): Ground water redox reactions: An analysis of equilibrium state applied to *Eh* measurements and geochemical modeling. *Scienc* 225.
- 3.Berner, R.A.,(1971)Principes of chemical sedimentology, McGraw-Hill, New York.
- 4.Appelo, C.A.J., (1985): cac, computer aided chemistry ,or the evaluation of groundwater quality with a geochemical computer model, *H₂O*, 26.
- 5.Banwart, S.,Davies,S and Stumm, K.,(1989): The role of oxalate in accelerating the reductive dissolution of hematite ($\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$) by ascorbate. *Colloids and Surfaces* 39.