

**Геохимические процессы в
системе природная вода –
горная порода
(3)**

Продолжение

Окислительно-восстановительные процессы

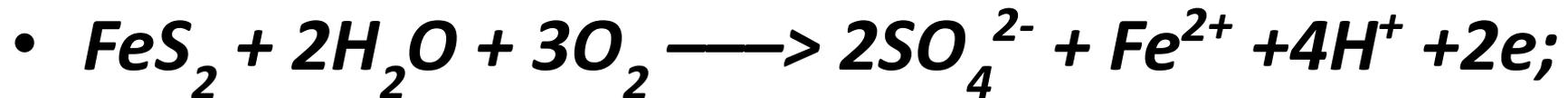
- Под **окислением** понимаем **процесс отдачи** (восстановитель окисляется), под **восстановлением – приема** (окислитель восстанавливается) **электронов**.
- Большое значение этих процессов объясняется огромным энергетическим эффектом окислительно-восстановительных реакций, коренным образом меняющим геохимическую обстановку в водах.

Примеры реакций

- **Фотосинтез:**



- **окисление сульфидов:**



- **окисление сероводорода:**



Примеры реакций

- **сульфатредукция:**



- **нитрификация – денитрификация:**



- **окисление-восстановление железа:**



ОКИСЛИТЕЛЬНО- ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

E_h

- Каждая природная вода характеризуется определенной величиной **ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПОТЕНЦИАЛА** E_h , который, как и рН, определяется с помощью потенциометра или колориметрически.
- E_h может быть определен и для условий окисления и восстановления определенного элемента или иона

E_0 – нормальный (стандартный) потенциал реакции

- В земной коре окисление и восстановление, как правило, протекают при значениях окислительно-восстановительного потенциала, отличных от E_0 . Нестандартные потенциалы E_h отвечают самым различным условиям давления, температуры, реакции (pH) и концентрации.
- Их можно рассчитать на основе термодинамических уравнений. Хотя E_h сильно отличаются от E_0 , их соотношения для разных элементов нередко выдерживаются.

Примеры использования стандартных потенциалов E_0 для геохимических построений

- Щелочные и щелочноземельные металлы (Na, K, Ca) обладают **низкими** стандартными и нестандартными потенциалами E_0 и E_h (значительно ниже водорода) и переходят в состояние положительно заряженного катиона. **Эти элементы являются сильными восстановителями, они разлагают воду, выделяя из нее водород.**
- В земной коре они легко вступают в химические соединения. **Неизвестны самородные Na, K, Ca** и т. д.
- Au и Pd, наоборот, с большим трудом отдают свои валентные электроны, их **потенциалы положительные**, они с трудом вступают в химические соединения и находятся **преимущественно в самородном состоянии.**

Остальные элементы занимают промежуточное

На величину E_h природных вод влияют свободный O_2 , H_2S , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{4+} , V^{3+} , V^{5+} , H^+ , органические соединения и другие «**потенциалзадающие компоненты**».

- В природных водах E_h колеблется от +0,7 до -0,5 В.
- Поверхностные и грунтовые воды, со свободным O_2 , чаще всего характеризуются более узким интервалом E_h - от +0,150 до +0,700 В.
- Трещинно-грунтовые воды изверженных пород даже на глубине 250—300 м имеют E_h более 0.
- Для подземных вод, связанных с нефтяными залежами, E_h значительно ниже 0 (местами до -0,5 В). В этих условиях развиваются процессы

Окислительная и восстановительная среды

- Для каждого элемента окислительная и восстановительная среда характеризуется различным Eh (имеют значение также концентрация элемента в водах, их температура, pH и т.д.).
- Например, при Eh, равном 0,7 В, сильноокислая среда восстановительна для трехвалентного железа ($\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$) и окислительна для Cu^{2+} , так как для восстановления Cu^{2+} в сильноокислой среде необходим более низкий Eh.

Смещение вод разного химического состава

- Большинство природных вод представляет собой сложные смеси по минерализации, составу, температуре, плотности и другим характеристикам. Еще А. Н. Огильви [1909] показал, что для таких смесей между содержанием отдельных компонентов C и общей минерализацией M существует линейная зависимость

- $C = aM + b$

- где a и b — постоянные параметры (a — угловой коэффициент, b — отрезок на оси ординат)

Процесс смешения природных вод представляет собой более сложное физико-химическое явление.

- Прямолинейная зависимость А. Н. Огильви, по-видимому, описывает довольно редкие случаи и может использоваться лишь как методический прием при анализе результатов смешения, показывая, насколько естественный процесс отклоняется от идеального.
- Объемы смешивающихся природных растворов (в 1 л или кг)
- $V = V_1 + V_2 = 1$

- Если c – концентрация г/л, то масса растворенного вещества
- $cV = c_1V_1 + c_2V_2$
- если $V_2 = 1 - V_1$, то
- $c = c_1V_1 + c_2(1 - V_1)$
- Далее получаем долю одного из растворов для идеальных условий смешения (без физико-химических процессов)
- $V_1 = (c - c_2)/(c_1 - c_2)$
- И возможность расчета концентрации для идеальных условий c_{teor}

- Сравнивая фактические (C_{fact}) и полученные по уравнениям смешения (C_{teor}) концентрации, судим о протекающих процессах, увеличивающих или уменьшающих содержание компонента в воде.

- $$K = C_{fact} / C_{teor}$$

- В общем случае смешение приводит к нарушению физико-химического равновесия между подземными водами и вмещающими породами.

- При этом наиболее вероятными процессами являются либо переход растворенных компонентов в твердую фазу, либо переход компонентов твердой фазы в раствор, либо обменные реакции.
- Выпадение из раствора тех или иных составляющих, по существу, является началом процесса минералообразования, который может исходить как в поверхностных бассейнах, так и в подземных водах.

- **Примеры задач, решаемых с использованием уравнений смешения**
- расчет глубинного стока;
- выявление процессов растворения;
- расчет процессов катионного обмена;
- расчет процессов сульфатредукции