



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Γεωχημεία

Ενότητα 2: Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια
της γης

Αριάδνη Αργυράκη

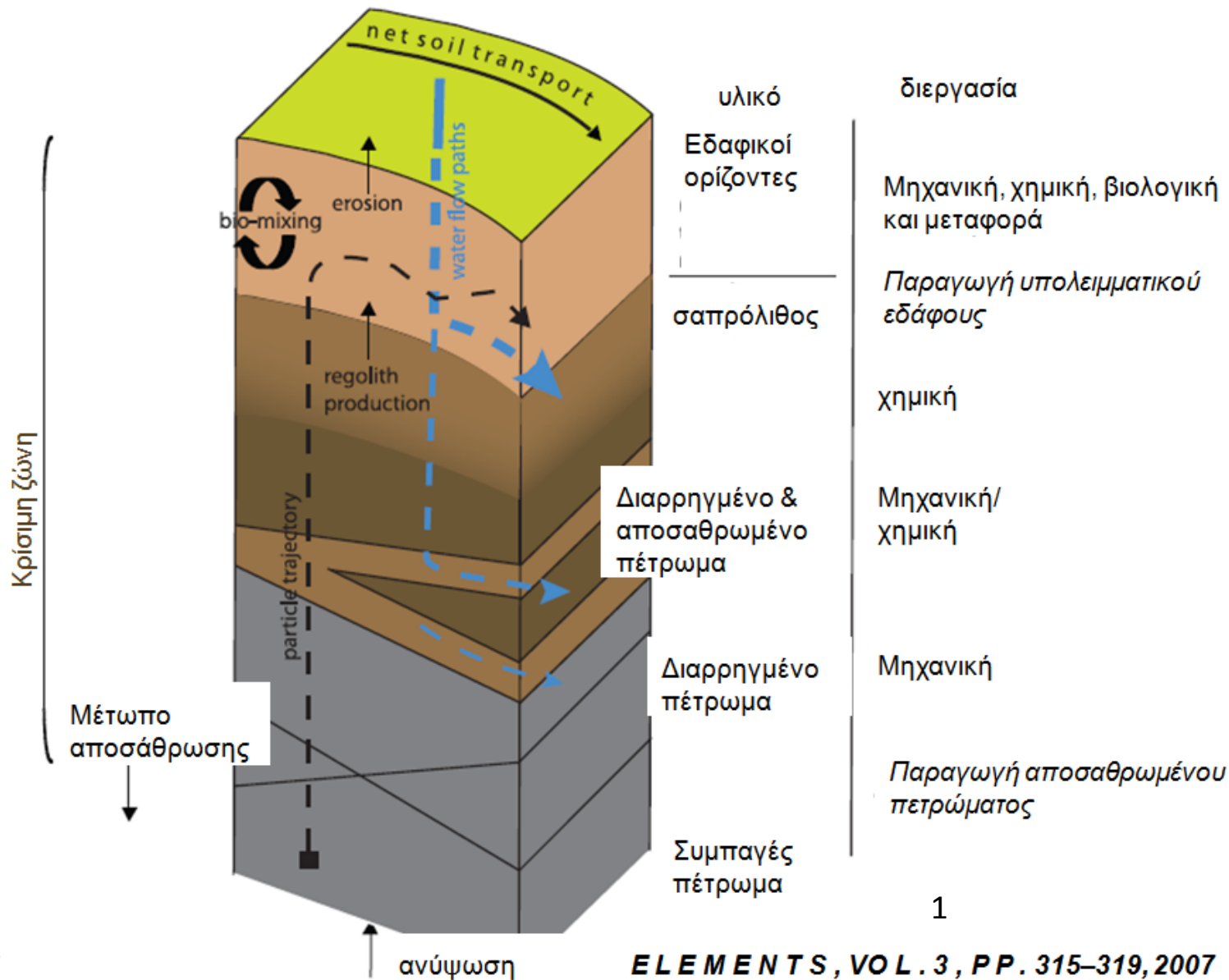
Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης

Σύνοψη ύλης

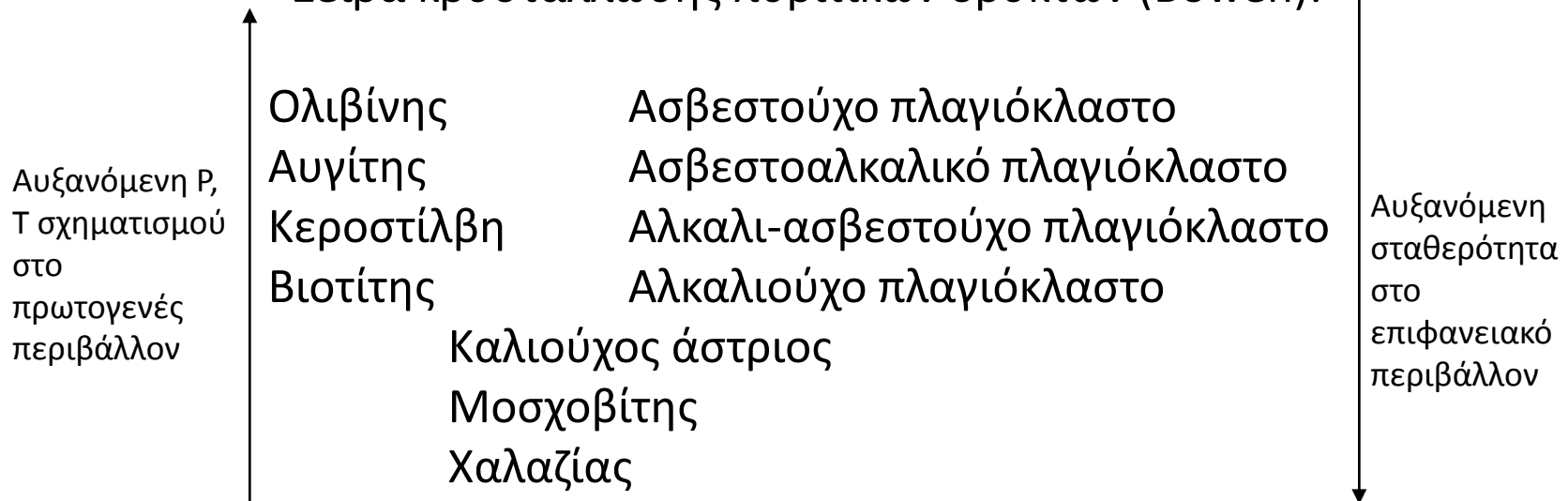
Η ΚΡΙΣΙΜΗ ΖΩΝΗ



ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗ

- Αποσάθρωση πρωτογενών ορυκτών: Ανθεκτικότητα αντιστρόφως ανάλογη της P και T σχηματισμού

- Σειρά κρυστάλλωσης πυριτικών ορυκτών (Bowen):



ΑΝΘΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗ (Goldich, 1938)

Αυξανόμενη
σταθερότητα στο
επιφανειακό
περιβάλλον
(ανθεκτικότητα
στην αποσάθρωση)

Αλίτης

Γύψος/ ανυδρίτης

Σιδηροπυρίτης

Ασβεστίτης

Δολομίτης

Ηφαιστειακό γυαλί

Σειρά πυριτικών

Μοντμοριλλονίτης

Καολινίτης

Αιματίτης/ γκαιτίτης/ γιψίτης



ΚΥΡΙΑΡΧΟΙ ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ

- **Νερό (H₂O)** με δράση ασθενούς οξέος ή βάσεως.
- **Διοξείδιο του άνθρακα (CO₂)**: Αντιδρά με το νερό και σχηματίζει ανθρακικό οξύ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$



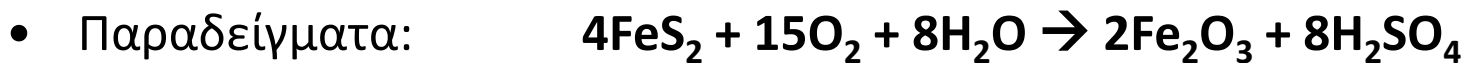
- **Οργανικά οξέα (π.χ. HCOOH)**: συμπλοκοποιούν πολλά από τα στοιχεία που απελευθερώνονται
- **Οξυγόνο (O₂)** με οξειδωτική δράση σε Fe²⁺ και S²⁻



ΚΥΡΙΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ (1)

1. Οξείδωση (απώλεια ηλεκτρονίων):

- Με δράση του ελεύθερου οξυγόνου σε ορυκτά που περιέχουν στοιχεία αναγωγικού σθένους, κυρίως Fe, S.
- Αργές αντιδράσεις στο επιφανειακό περιβάλλον.
- Διαλυτική δράση νερού.
- Μεταβολισμός ζώντων οργανισμών → οξείδωση οργανικού C με παραγωγή CO₂.



σιδηροπυρίτης

αιματίτης



φαυαλίτης

γκαιτίτης



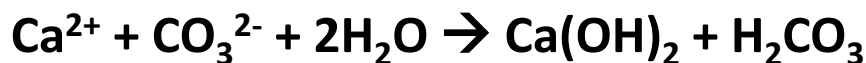
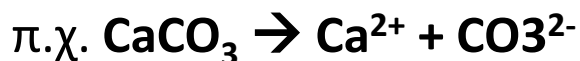
ΚΥΡΙΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ (2)

2. **Απλή διάλυση:** Τέλεια διάλυση υδατοδιαλυτών ορυκτών π.χ. αλίτης, γύψος, ανυδρίτης κατά την οποία τα ιόντα των στοιχείων που απαρτίζουν τα ορυκτά ελευθερώνονται στο διάλυμα



3. **Υδρόλυση:**

- Παρόμοια με διάλυση αλλά με πρόσθετη αντίδραση του νερού με τα ελευθερωμένα ιόντα
- Συνήθως παραγωγή ασθενούς οξέος και μετρίως ισχυρών αλκαλίων (αύξηση pH)



ΚΥΡΙΟΙ ΤΥΠΟΙ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ (3)

4. Όξινη υδρόλυση:

- Παρόμοια με απλή υδρόλυση αλλά με παρουσία οξέων.
 - στο επιφανειακό περιβάλλον κυρίως οργανικών από την αποσύνθεση της οργανικής ύλης.
 - Ισχυρότερα οξέα σε περιβάλλον υδροθερμικών διαλυμάτων.
- Για απλοποίηση των αντιδράσεων πηγή οξύτητας θεωρείται το ανθρακικό οξύ.
- Φυσική διεργασία εξουδετέρωσης του νερού αποσάθρωσης που συνήθως είναι όξινο λόγω ανθρωπογενών επιδράσεων.

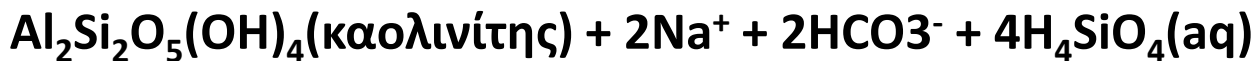
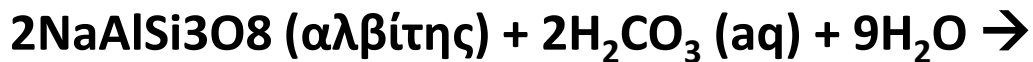


Τύποι όξινης υδρόλυσης

1) Σύμπτωτη υδρόλυση (congruent): χωρίς στερεό υπόλειμμα.



2) Ασύμπτωτη υδρόλυση (incongruent): με στερεό υπόλειμμα – νέο αργιλοπυριτικό ορυκτό (συνήθης υδρόλυση πυριτικών ορυκτών).



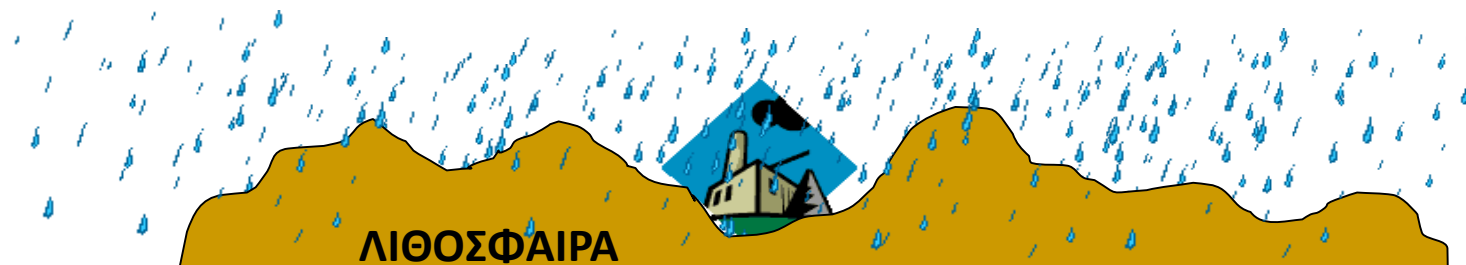
ΑΣΥΜΠΤΩΤΗ ΟΞΙΝΗ ΥΔΡΟΛΥΣΗ ΠΥΡΙΤΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

Ο κύριος μηχανισμός χημικής αποσάθρωσης των πρωτογενών πυριτικών ορυκτών είναι η **ασύμπτωτη όξινη υδρόλυση**.

Προϊόντα τέτοιων αντιδράσεων είναι τα δευτερογενή αργιλικά ορυκτά (στερεό υπόλειμμα) και διαλυμένα ιόντα.



ΔΙΕΡΓΑΣΙΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ



ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ



ΣΤΕΡΕΑ



Κύρια στοιχεία

Ιχνο-στοιχεία

Ca

As

Mg

Cd

K

Cr

Na

Cu

Cl

Hg

SO₄

Cu

HCO₃

Zn

Πρωτογενή ανθεκτικά
ορυκτά

Χαλαζίας (SiO₂)

Δευτερογενή ορυκτά

Οξείδια

Αργιλικά (ιλλίτης,
μοντμοριλονίτης,
καολινίτης, χλωρίτης)

προσρόφηση

ΠΡΟΪΟΝΤΑ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΠΟΣΑΘΡΩΣΗΣ

- **Ευδιάλυτα συστατικά:** - Απελευθερώνονται και απομακρύνονται σε μορφή ιόντων στο διάλυμα κατά την αποσύνθεση των πρωτογενών ορυκτών. Γενικά αντανακλούν τη σύσταση των μητρικών πετρωμάτων → εμπλουτισμός σε Ca, Mg παρουσία βασικών πετρωμάτων, K, Na παρουσία όξινων πετρωμάτων. Είναι δυνατό να καθιζάνουν ή να παραμένουν διαλυμένα ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες.
- **Αδιάλυτα δευτερογενή ορυκτά:** Προϊόντα οξείδωσης ή ασύμπτωτης υδρόλυσης, συνήθως λεπτόκοκκα (μέγεθος κόκκων < 2μm) περιλαμβάνουν αργιλικά ορυκτά, οξείδια Fe, Al, δευτερογενή μεταλλικά ορυκτά και goossan (σιδηρούν κάλυμμα).
- **Υπολειμματικά πρωτογενή ορυκτά:** Διαλύονται βραδέως, εμπλουτίζονται και αναμιγνύονται με τα νέα ορυκτά της αποσάθρωσης. Περιλαμβάνουν μέταλλα & μεταλλικά ορυκτά π.χ. χρυσός, λευκόχρυσος, κασσιτερίτης, χρωμίτης ή μη μεταλλικά π.χ. χαλαζίας, τουρμαλίνης, ζirkόνιο κλπ.



ΣΙΔΗΡΟΥΝ ΚΑΛΥΜΜΑ

- Ένυδρα οξείδια Fe.
- Προέρχονται από οξείδωση θειούχων (σιδηροπυρίτη, μαρκασίτη, μαγνητοπυρίτη, αρσеноπυρίτη) και ανθρακικών (σιδηρίτη, αγκερίτη) ορυκτών.
- Σταθερά σε επαφή με όξινα θειικά διαλύματα.
- Κύρια ορυκτά λειμονίτης, χαλαζίας, δευτερογενές SiO₂ + παραπληρωματικά ορυκτά ανάλογα με τη σύσταση του μητρικού πετρώματος.
- Περιβαλλοντική σημασία: Ικανότητα προσρόφησης μετάλλων → σημασία στην διασπορά ρύπων στο περιβάλλον.
- Σημασία στην έρευνα κοιτασμάτων → Οδηγός για τον εντοπισμό μεταλλοφορίας μικτών θειούχων.



Περιεχόμενο των στοιχείων σε εδάφη και στο φλοιό της γης

Element	Earth's crust (mean)	Soil (median)
O	47.4%	49%
Si	27.7%	33%
Al	8.2%	7.1%
Fe	4.1%	4%
Ca	4.1%	1.5%
Na	2.3%	0.5%
K	2.1%	1.4%
N	25 mg/kg	2000 mg/kg
C	480 mg/kg	2%
Mg	2.3%	0.5%
Mn	950 mg/kg	1000 mg/kg
S	260 mg/kg	700 mg/kg
P	1000 mg/kg	800 mg/kg
Ba	500 mg/kg	500 mg/kg
Sr	370 mg/kg	250 mg/kg
Ni	80 mg/kg	50 mg/kg
Cr	100 mg/kg	70 mg/kg
Cu	50 mg/kg	30 mg/kg
Zn	190 mg/kg	400 mg/kg

Major elements

Trace elements

- Σημαντικός εμπλουτισμός C και N σε σχέση με τις περιεκτικότητες στο γήινο φλοιό.
- Απεμπλουτισμός Ca, Na, K και Mg εξαιτίας της υψηλής διαλυτότητας που χαρακτηρίζει τα κύρια ορυκτολογικά συστατικά που περιέχουν τα στοιχεία αυτά.



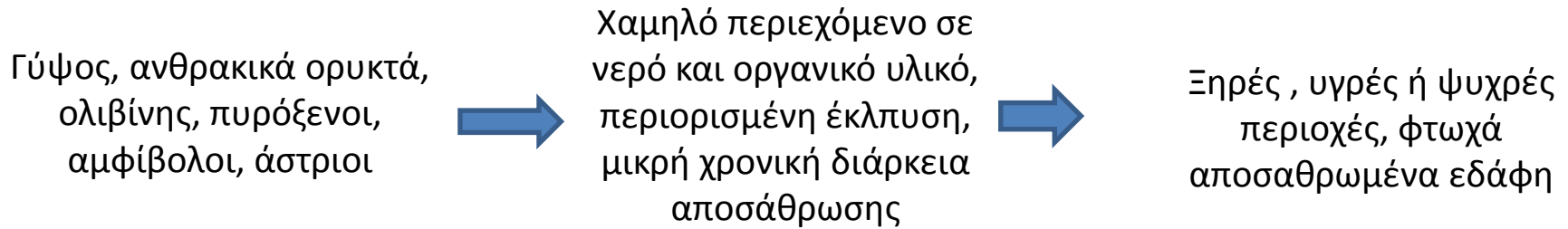
Κύρια ορυκτά που απαντούν σε εδάφη

A) Πρωτογενή ορυκτά (π.χ. χαλαζίας = SiO_2 , άστριοι, μαρμαρυγίες, αμφίβολοι, πυρόξενοι, ολιβίνης = $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$, επίδοτο)

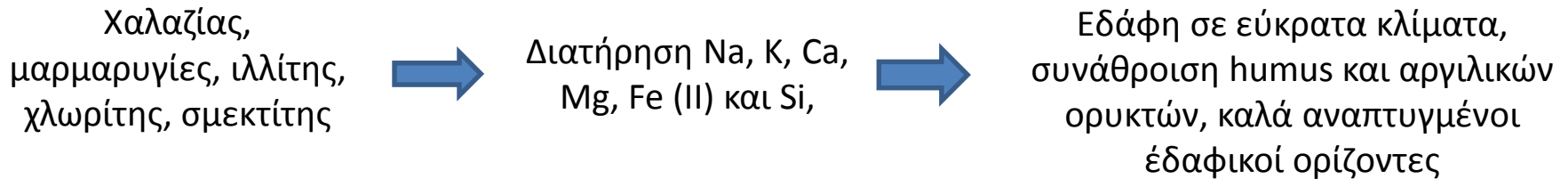
B) Δευτερογενή ορυκτά (αργιλικά ορυκτά, οξείδια σιδήρου και αργιλίου)

Σχέση των ορυκτών που περιέχονται στα εδάφη με την αποσάθρωση

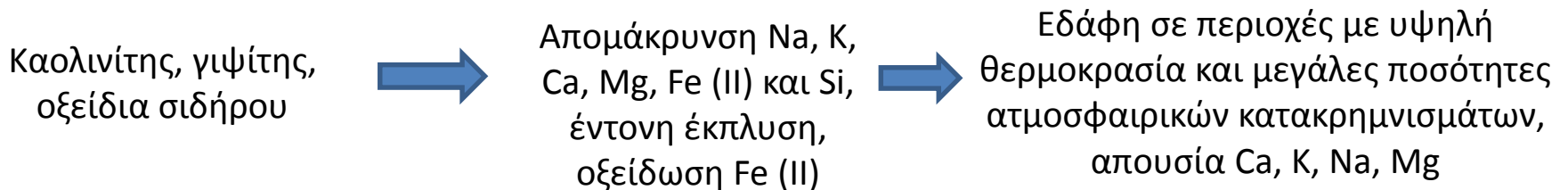
Πρώιμα στάδια αποσάθρωσης



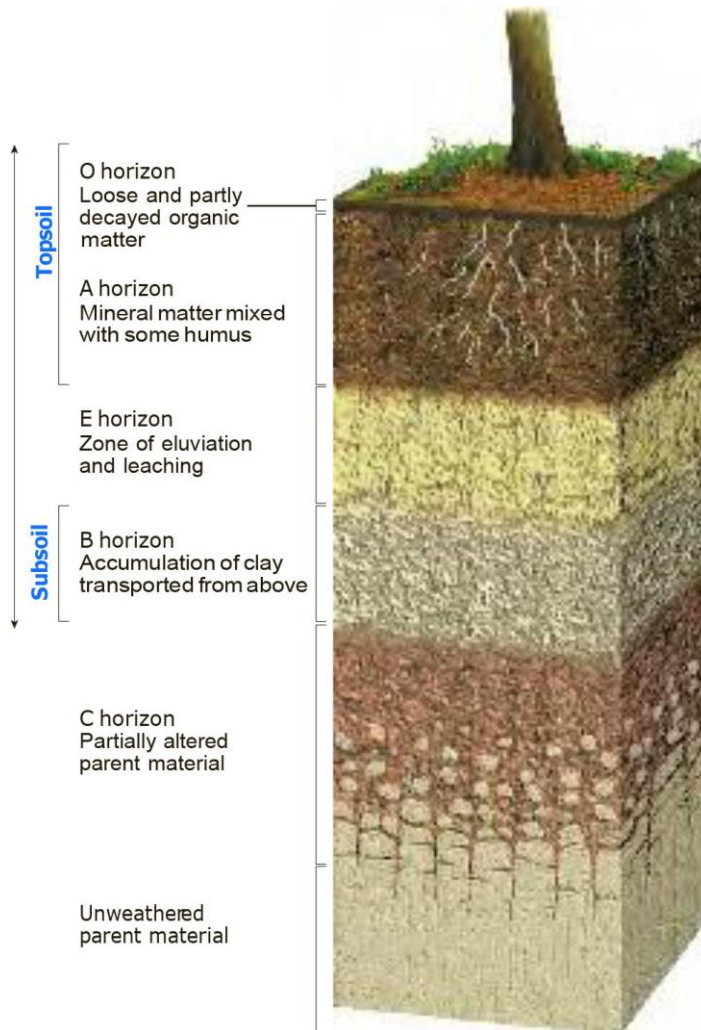
Ενδιάμεσα στάδια αποσάθρωσης



Προχωρημένα στάδια αποσάθρωσης



Ορίζοντες εδάφους



- **Ορίζοντας O:** αποτελείται κυρίως από οργανικό υλικό
- **Ορίζοντας A:** συνύπαρξη οργανικού υλικού και εδάφους αποτελούμενο από ορυκτολογικά συστατικά
- **Ορίζοντας E:** ζώνη απόπλυσης (απομάκρυνση πυριτικών ορυκτών και οξειδίων Fe και Al μέσω απόπλυσης =eluviation), απομάκρυνση στοιχείων (Ca, Mg, Na, K) 'εν διαλύσει' (έκπλυση=leaching)
- **Ορίζοντας B:** ζώνη εμπλουτισμού (συνάθροιση οξειδίων, αργιλικών, ανθρακικών και πυριτικών ορυκτών)
- **Ορίζοντας C:** μερικώς αποσαθρωμένο μητρικό υλικό
- **R:** Μητρικό πέτρωμα



Ποσοτικοποίηση βαθμού αποσάθρωσης με προφίλ βάθους κανονικοποιημένης συγκέντρωσης ως προς δυσκίνητα στοιχεία (π.χ. Ti)

$$\tau_{i,j} = \frac{C_{j,w}}{C_{j,p}} \frac{C_{i,p}}{C_{i,w}} - 1$$

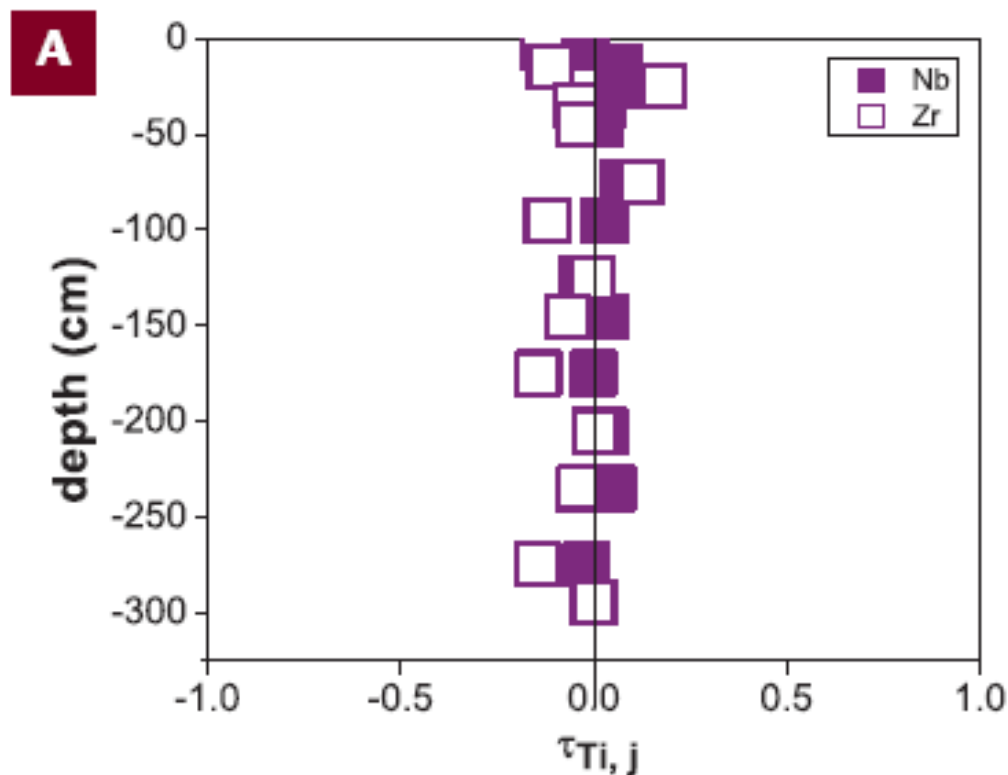
i= Δυσκίνητο στοιχείο

j= Ευκίνητο στοιχείο

w= Αποσαθρωμένος μανδύας

p= Μητρικό πέτρωμα

C = συγκέντρωση (mol/m³)



3

Brantley et al., 2007, Elements

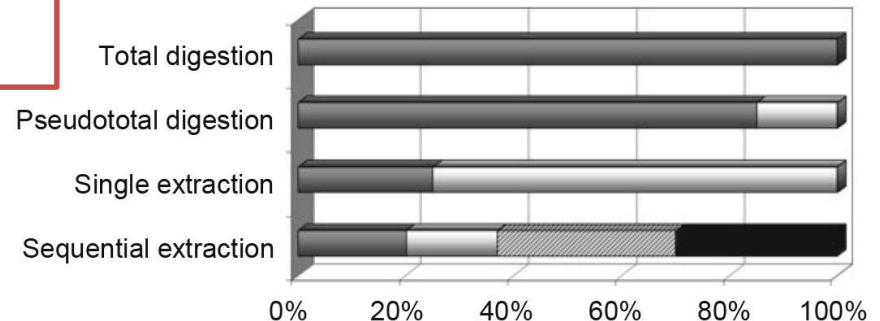


Μέθοδοι προσδιορισμού στοιχείων σε εδάφη

- Ολική διαλυτοποίηση – χρήση μείγματος 4 οξέων (HNO_3 - HClO_4 - **HF**- HCl)
- Μερική διαλυτοποίηση – χρήση ασθενών οξέων (πχ. HNO_3 - HCl - H_2O_2)
- Απλές εκχυλίσεις (χρήση ασθενών οξέων (πχ. CH_3COOH) ή οργανικών οξέων (EDTA))
- Διαδοχικές εκχυλίσεις (προσφέρουν περισσότερες πληροφορίες για τις γεωχημικές φάσεις που φιλοξενούν τα στοιχεία)

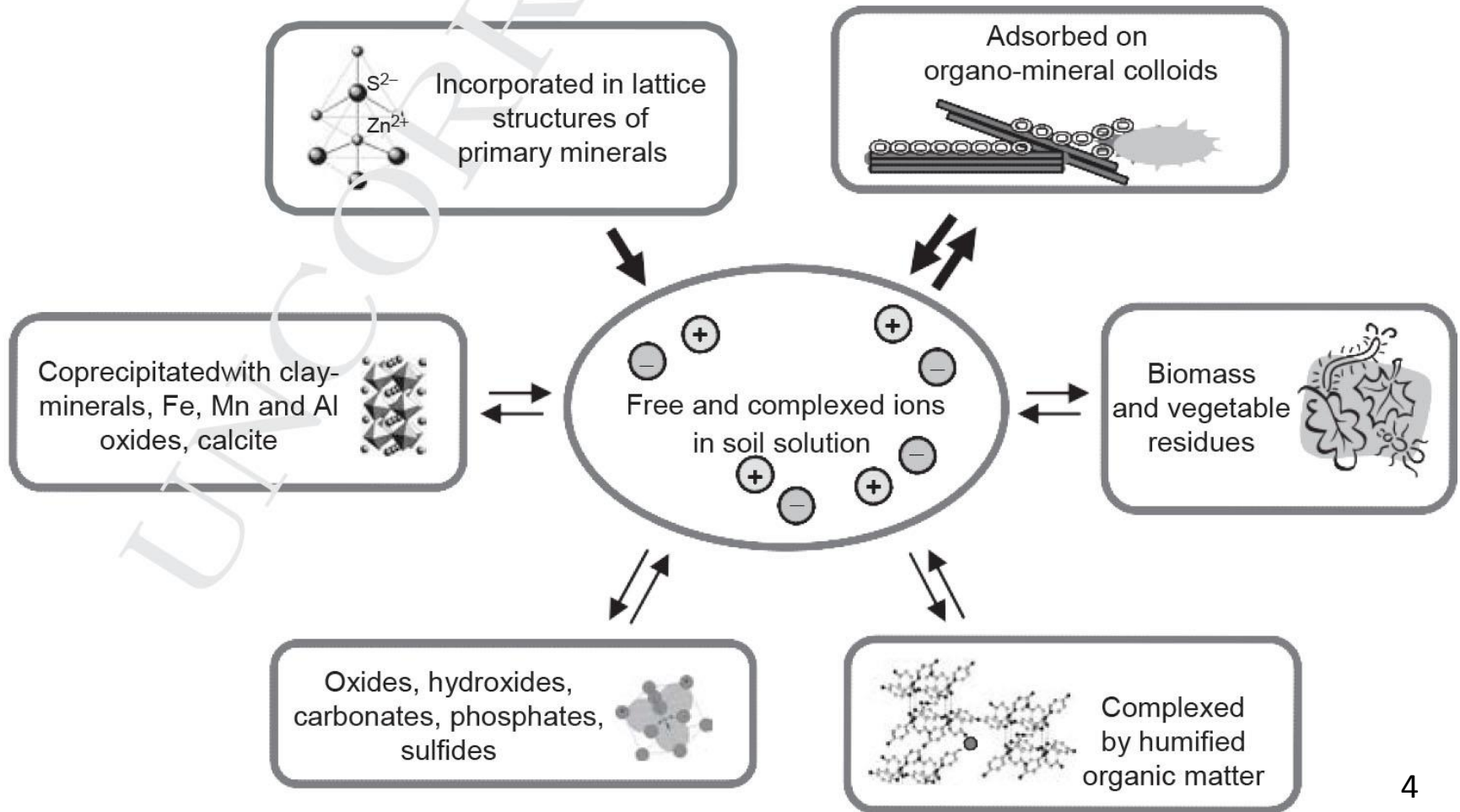
Η επιλογή της αναλυτικής μεθόδου εξαρτάται κυρίως από τους **στόχους της έρευνας και το είδος των πληροφοριών που αναμένεται να αντληθούν**. Άλλοι παράγοντες περιλαμβάνουν:

- κόστος αναλύσεων
- διαθέσιμος χρόνος
- διαθεσιμότητα χημικών αντιδραστηρίων
- τα χημικά στοιχεία που πρόκειται να αναλυθούν.



Διαφορετικά αντιδραστήρια διαλυτοποιούν διαφορετικά συστατικά του εδάφους





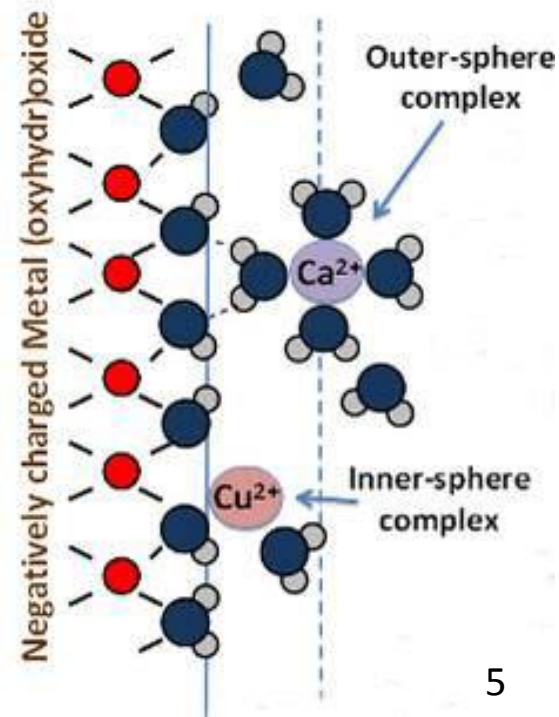
4

Μορφές εμφάνισης ιχνοστοιχείων σε εδάφη

3 κύριες μορφές: 1) ιόντα στο εδαφικό διάλυμα, 2) προσροφημένα σε στερεές φάσεις, 3) συμμετοχή στη δομή στερεών φάσεων



Προσρόφηση (adsorption) ορίζεται η απομάκρυνση ενός ιόντος στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου, χωρίς τη δημιουργία μιας τυπικής τρισδιάστατης μοριακής δομής, χαρακτηριστικής για ένα ορυκτό.



5

Η προσρόφηση των ιχνοστοιχείων λαμβάνει χώρα σε αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες στερεών σωματιδίων (κυρίως αργιλικά ορυκτά και οξείδια Fe, Mn και Al) μέσω δύο μηχανισμών:

- **σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας (outer-sphere complexes)** = δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια σωματιδίων με δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως (τα ιόντα διατηρούν το νερό ενυδάτωσης).
- **σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας (inner-sphere complexes)** = δέσμευση απευθείας των ιόντων στις λειτουργικές ομάδες, κυρίως -OH, -O, της επιφάνειας των στερεών σωματιδίων. Αυτά τα σύμπλοκα δε χαρακτηρίζονται από μόρια νερού μεταξύ του ιόντος και της επιφάνειας με αποτέλεσμα ο δεσμός να είναι ισχυρότερος.



Θερμοδυναμικά κριτήρια εξέλιξης αντιδράσεων στα υδατικά διαλύματα

- Ελεύθερη ενέργεια Gibbs (υπό σταθερή P, T)
 $\Delta G = \Delta H(\text{kJ/mol}) - T(\text{K}) \Delta S(\text{J/mol K})$
- $\Delta G \rightarrow$ τάση αντίδρασης να προχωρήσει (αυθόρμητα όταν $\Delta G < 0$)
- $\Delta G_r = \sum \Delta G_{\text{προϊόντων}} - \sum \Delta G_{\text{αντιδρώντων}}$
- Σε κατάσταση ισορροπίας και κανονικές συνθήκες:

$$\Delta G_r^0 = RT \ln K_{eq}$$

ή με μετατροπές

$$\log K_{eq} = -\Delta G_r^0 / 5.708$$

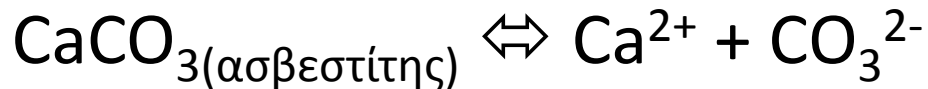
(θερμοδυναμικά δεδομένα σε KJ/mol)

SOS



Γινόμενο διαλυτότητας

Η σταθερά ισορροπίας για αντίδραση μεταξύ ενός στερεού (ορυκτού) και του κορεσμένου διαλύματός του (δηλαδή στο σημείου όπου το στερεό παύει να διαλύεται), π.χ.:

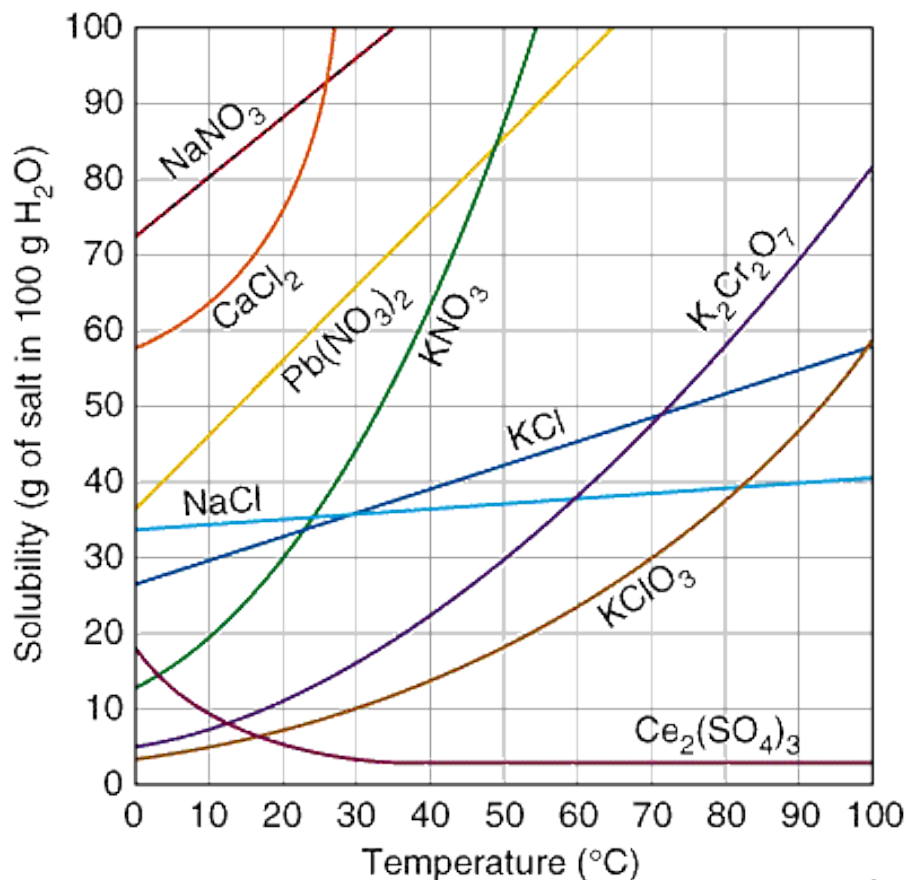


$$K_{sp} = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{CaCO}_3]} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$$

$$pK_{sp} = -\log K_{sp}$$



Διαλυτότητα αλάτων



Η ικανότητα μιας ουσίας να διασπείρεται εντός μιας άλλης ώστε να αποτελούν διάλυμα (ομογενές σύστημα)

Διαλυτότητα:

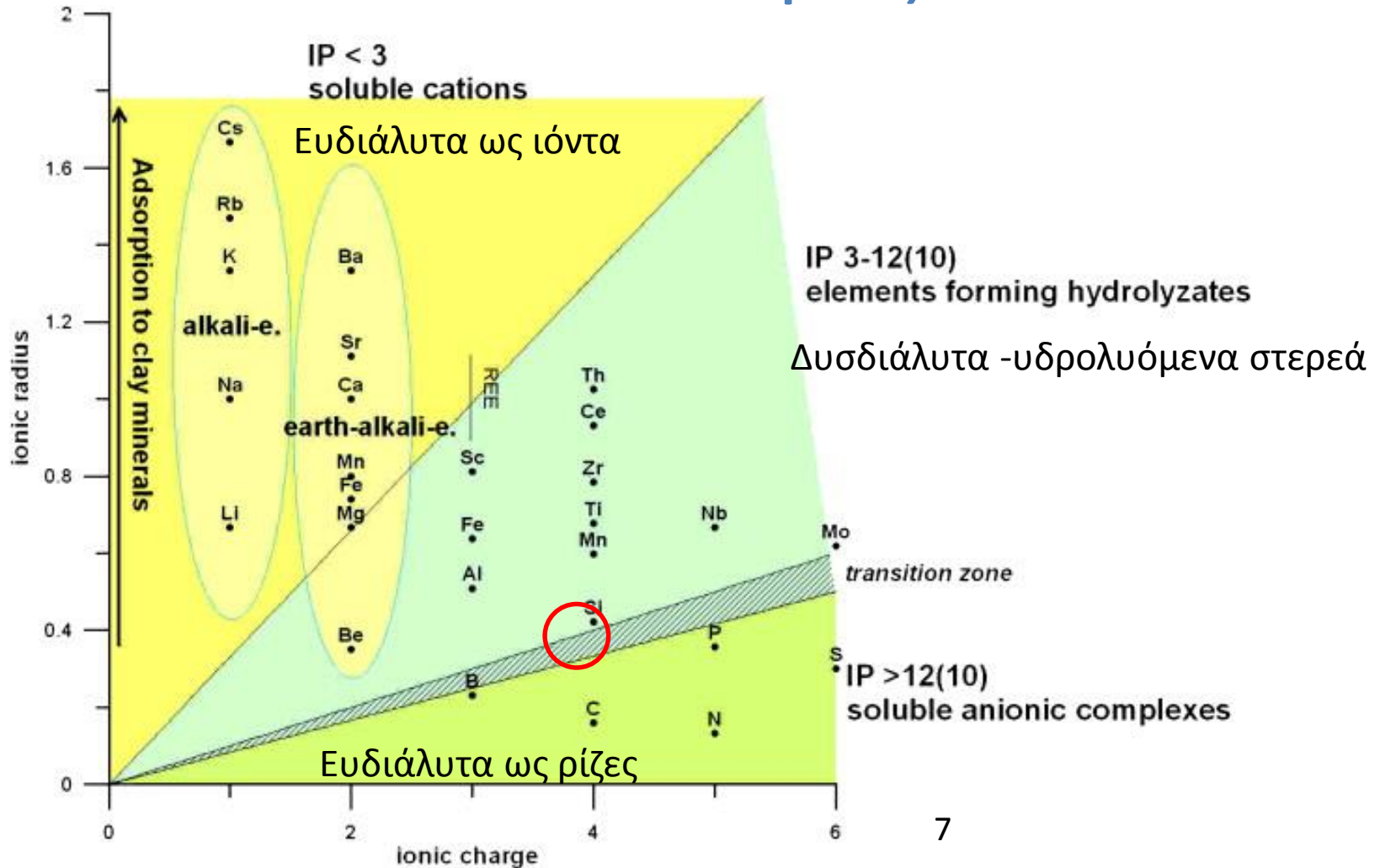
γραμμάρια ουσίας/ 100 g διαλύτη (σε ορισμένη θερμ/σία)

Ηλεκτροστατικές δυνάμεις → σχηματισμός εφυδατωμένων ιόντων στα υδατικά διαλύματα

6



Ιοντικό Δυναμικό (z/r) ως κριτήριο διαλυτότητας



ΙΟΝΤΙΚΗ ΙΣΧΥΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΙΚΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2$$

C_i (ή m_i) η συγκέντρωση του ιόντος i στο διάλυμα σε mol L⁻¹
 Z_i το φορτίο του ιόντος

! Λαμβάνει υπ' όψη την επίδραση του σθένους των ιόντων

- Γλυκό νερό 10⁻³ - 10⁻⁴ mol L⁻¹
- Θαλάσσιο νερό 0.7 mol L⁻¹



ΕΝΕΡΓΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ - ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

$$a_i = c_i \gamma_i$$

$C_i (m_i)$ η συγκέντρωση του ιόντος i στο διάλυμα σε mol L⁻¹
 γ_i ο συντελεστής ενεργότητας (τιμές μεταξύ 0 & 1)

! Απόκλιση διαλύματος από ιδανική συμπεριφορά λόγω:

- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων
- Σχηματισμός υδατικής “ασπίδας” γύρω από ιόντα (διπολικότητα μορίων νερού)



ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ, ΕΞΙΣΩΣΗ DEBYE-HÜCKEL

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\alpha_i \sqrt{I}}$$

A, B σταθερές εξαρτώμενες από P, T – για 1 atm, 25°C:

$A = 0.5094, B = 0.3289$

α_i η ακτίνα του ενυδατομένου ιόντος i

! Η εξίσωση ισχύει μόνο για αραιά υδατικά διαλύματα ($I=0-0.1 \text{ molL}^{-1}$)

Άλλα μοντέλα εφαρμόζονται για διαφορετικές τιμές ιοντικής ισχύος (Davies, Truesdell-Jones, Pitzer).



ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ ΕΞΙΣΩΣΗ Truesdell- Jones (για $I > 0.1 \text{ mol/L}$)

$$\log \gamma_i = \frac{-Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + B\alpha_i \sqrt{I}} + bI$$

Εκτεταμένη μορφή της εξίσωσης Debye-Huckel.

Βασισμένη σε πειραματικά δεδομένα → δείχνει την αύξηση του συντελεστή ενεργότητας με αύξηση της ιοντικής ισχύος.



ΔΕΙΚΤΗΣ ΚΟΡΕΣΜΟΥ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ (saturation index)

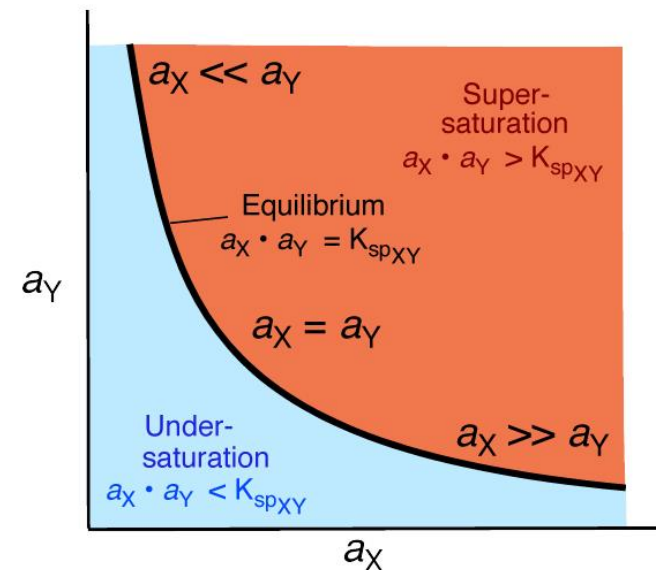
$$\Omega = \frac{IAP}{K_{sp}}$$

IAP το γινόμενο ενεργότητας των ιόντων (π.χ.: $\alpha Ca^{2+} \times \alpha CO_3^{2-}$)

$\Omega = 1 \rightarrow$ κατάσταση ισορροπίας

$\Omega < 1 \rightarrow$ Υποκορεσμένο διάλυμα

$\Omega > 1 \rightarrow$ Υπερκορεσμένο διάλυμα



8



Συντελεστής ενεργότητας και συγκέντρωση στα υδατικά διαλύματα

Αραιό διάλυμα

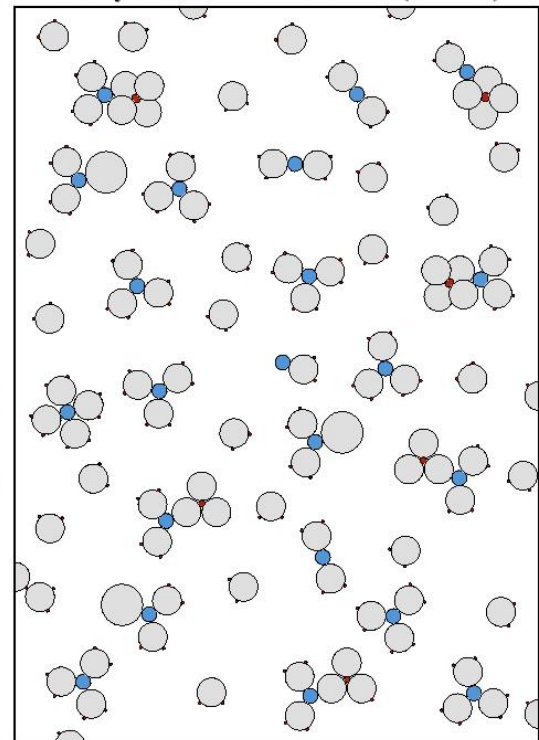
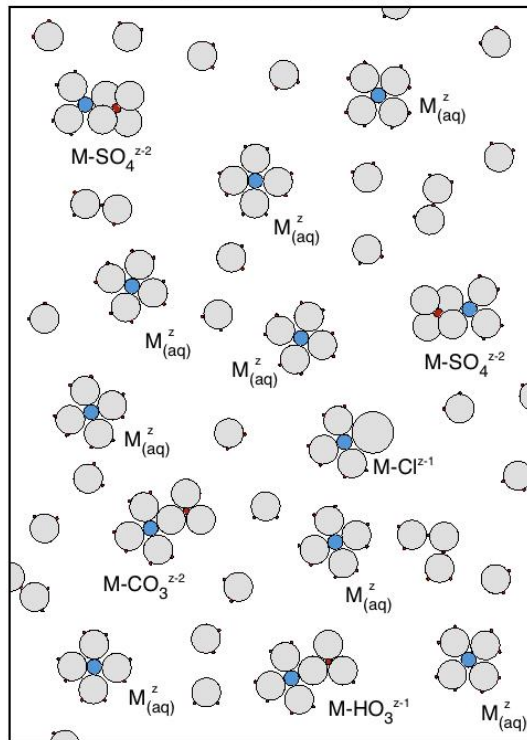
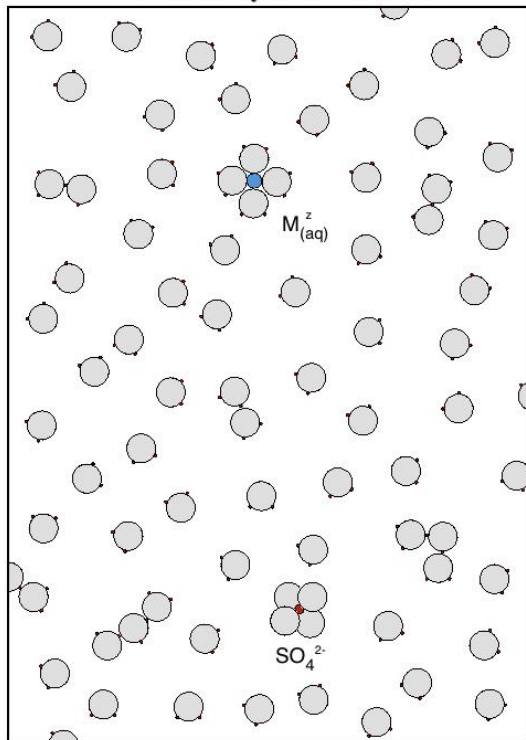
Πυκνό διάλυμα

Πολύ πυκνό διάλυμα (άλμη)

an infinitely dilute solution

a concentrated solution

a very concentrated solution (a brine)



$$a_i = m_i \quad \gamma_i = 1.0 \quad a_{H_2O} = 1.0$$

$$a_i < m_i \quad \gamma_i < 1.0 \quad a_{H_2O} > 0.99$$

$$a_i > m_i \quad \gamma_i > 1.0 \quad a_{H_2O} < 0.9$$

9



ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

- Μεταφορά ηλεκτρονίων μεταξύ χημικών ειδών με διαφορετικό σθένος (αριθμό οξείδωσης) π.χ. $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$
- Οξείδωση: Απώλεια ηλεκτρονίων
- Αναγωγή: Πρόσληψη ηλεκτρονίων
- $2\text{Fe}^{2+} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 2\text{e}^-$
(Ο σίδηρος οξειδώνεται)
- $\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$
(Το Mn ανάγεται)
- $2\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 2\text{H}^+ + \text{Mn}^{2+}$

οξειδοαναγωγή



Οξειδοαναγωγή και περιοδικός πίνακας

Railsback's *Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry*

A periodic table of redox behavior

	H																		He
He	Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Ne	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ar	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Xe	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U													

10



(+) σθένος

Σθένη > 0

Σθένη > 0
= 0

Σθένη > 0
< 0
= 0

Σθένη < 0
= 0

(-) σθένος

Δεν συμμετέχουν σε οξ/κές αντιδράσεις στη φύση

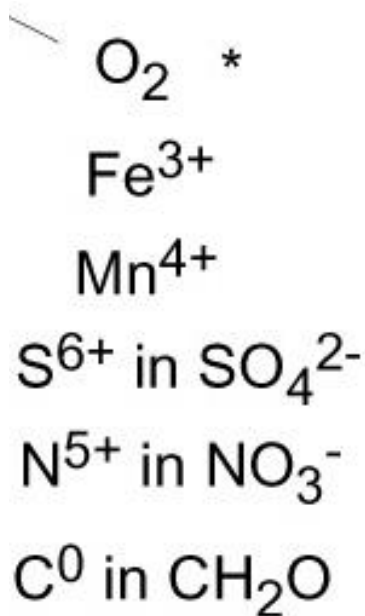
Συμμετέχουν σε οξ/κές αντιδράσεις στη φύση

Δεν συμμετέχουν σε οξ/κές αντιδράσεις στη φύση

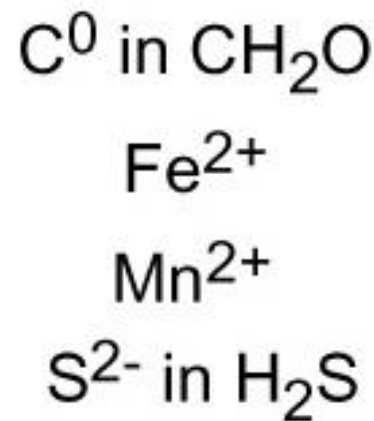


Οξειδωτικοί- αναγωγικοί παράγοντες

Οξειδωτικοί παράγοντες
Συλλέκτες ηλεκτρονίων
Προκαλούν οξείδωση και ανάγονται



Αναγωγικοί παράγοντες
Δωρητές ηλεκτρονίων
Προκαλούν αναγωγή και οξειδώνονται



ΕΞΙΣΟΡΡΟΠΗΣΗ ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΩΝ ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗΣ

1. Προσδιορισμός σθένους όλων των στοιχείων που λαμβάνουν μέρος στην αντίδραση.
2. Προσδιορισμός αριθμού ηλεκτρονίων που μετακινούνται κατά την αντίδραση → εξισορρόπηση φορτίου.
3. Εξισορρόπηση στοιχειομετρικών συντελεστών για κάθε στοιχείο εκτός O και H στα αντιδρώντα και τα προϊόντα.
4. Εξισορρόπηση O με προσθήκη H_2O .
5. Εξισορρόπηση H με προσθήκη H^+ .



Οξείδωση οργανικής ύλης – αερόβιος/ αναερόβιος μεταβολισμός

	Συλλέκτης e-	Αντίδραση οξείδωσης οργανικής ύλης	Relative yield of energy	Characteristic H ₂ concentration (nM) in solution
1	O ⁰ in O ₂	CH ₂ O + O ₂ --> CO ₂ + H ₂ O <small>Carbonic acid (H₂CO₃)</small>	100	0

2	N ⁵⁺ in NO ₃ ⁻	5CH ₂ O + 4NO ₃ ⁻ --> 4HCO ₃ ⁻ + 2N ₂ + CO ₂ + 3H ₂ O	93	<0.1
3	N ⁵⁺ in NO ₃ ⁻	2CH ₂ O + NO ₃ ⁻ + H ₂ O --> 2HCO ₃ ⁻ + NH ₄ ⁺		
4	Mn ⁴⁺ in MnO ₂	CH ₂ O + 3CO ₂ + H ₂ O + 2MnO ₂ --> 2Mn ²⁺ + 4HCO ₃ ⁻	87	<0.1
5	Fe ³⁺ in Fe(OH) ₃	CH ₂ O + 7CO ₂ + 4Fe(OH) ₃ --> 4Fe ²⁺ + 8HCO ₃ ⁻ + 3H ₂ O	84	0-0.5
6	S ⁶⁺ in SO ₄ ²⁻	2CH ₂ O + SO ₄ ²⁻ --> H ₂ S + 2HCO ₃ ⁻ <small>Fe²⁺ and S²⁻ for formation of pyrite</small>	6	1-2
7	C ⁰ in CH ₂ O	2CH ₂ O --> CH ₄ + CO ₂ (Methanogenesis)	3	5-10

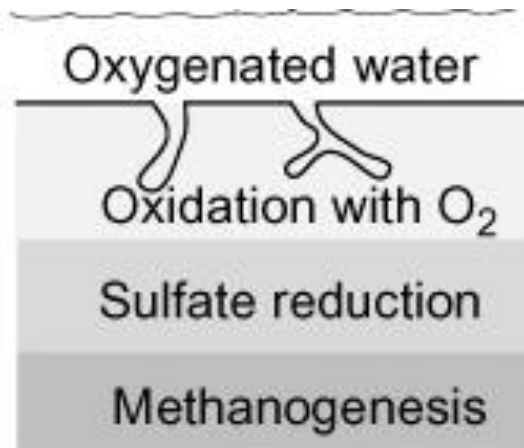
Αερόβιες συνθήκες
Αναερόβιες συνθήκες

Reactions
that produce
bicarbonate
(HCO₃⁻)

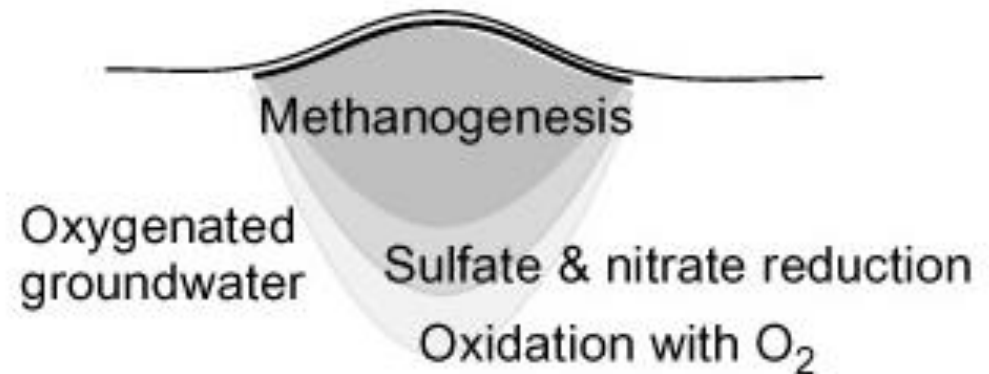


Εξέλιξη αντιδράσεων σε περιβάλλοντα πλούσια σε οργανικό υλικό και φτωχά σε οξυγόνο

Ιζήματα

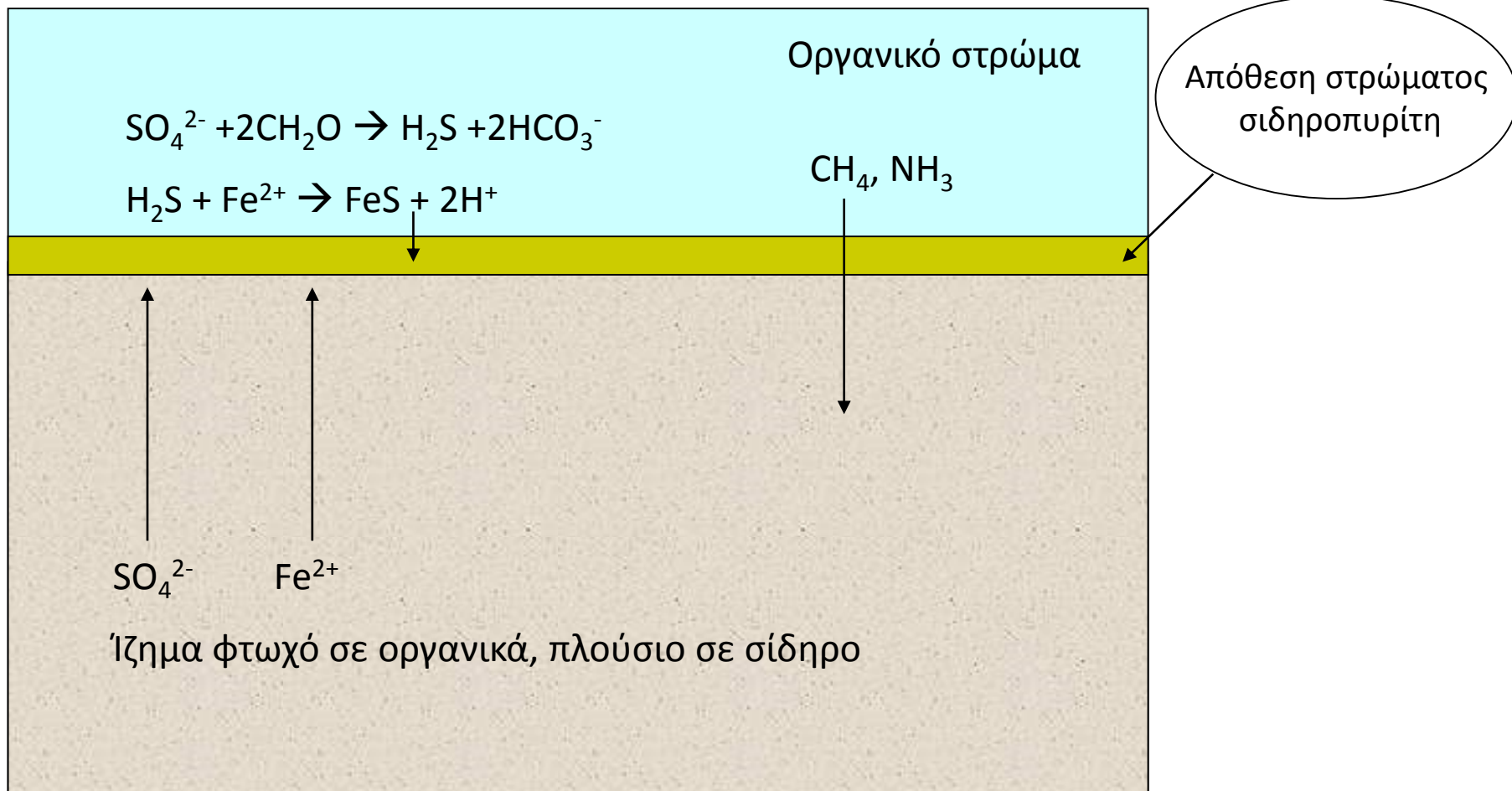


ΧΥΤΑ

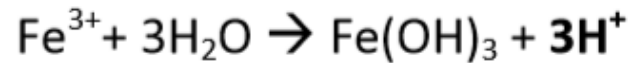
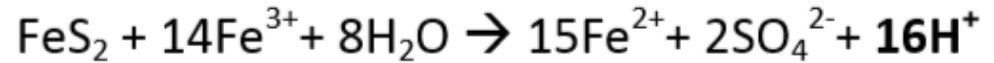
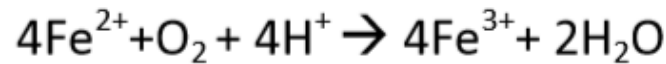
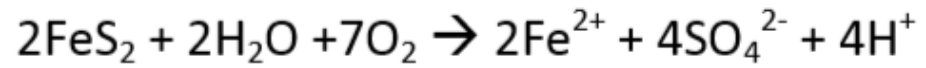
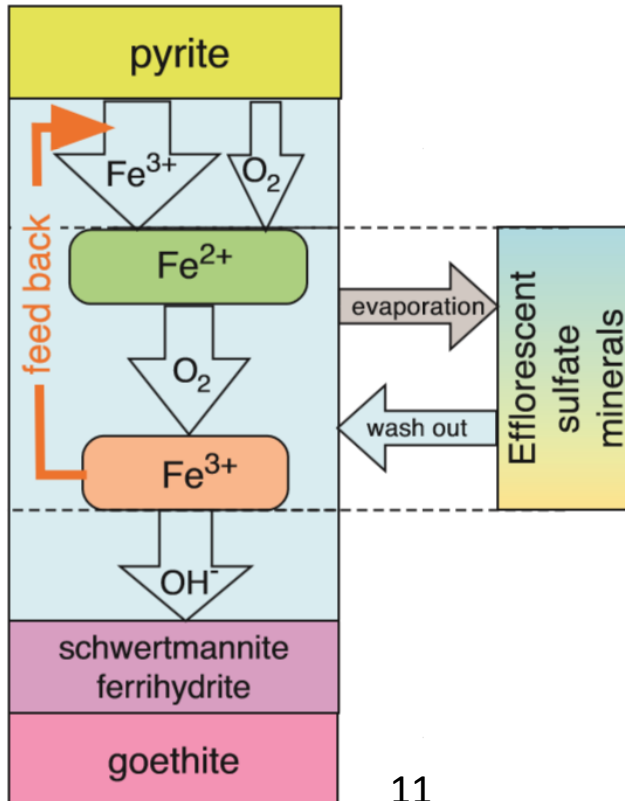


ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΣΤΡΩΜΑΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΠΥΡΙΤΗ ΜΕ ΔΙΑΧΥΣΗ ΚΑΤΑ ΤΗ ΔΙΑΓΕΝΕΣΗ ΠΑΡΑΚΤΙΩΝ ΙΖΗΜΑΤΩΝ

- Μοντέλο Berner

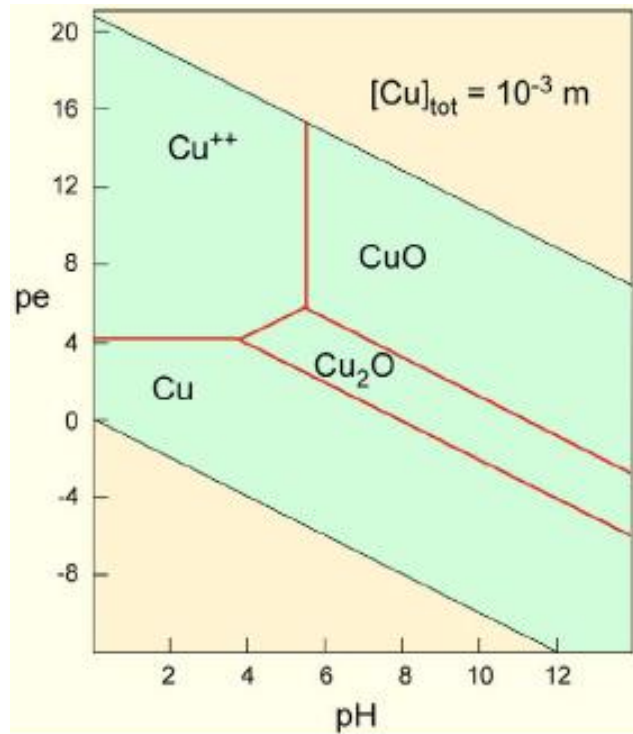


Σταδιακή οξείδωση σιδηροπυρίτη σε περιβάλλον όξινης απορροής



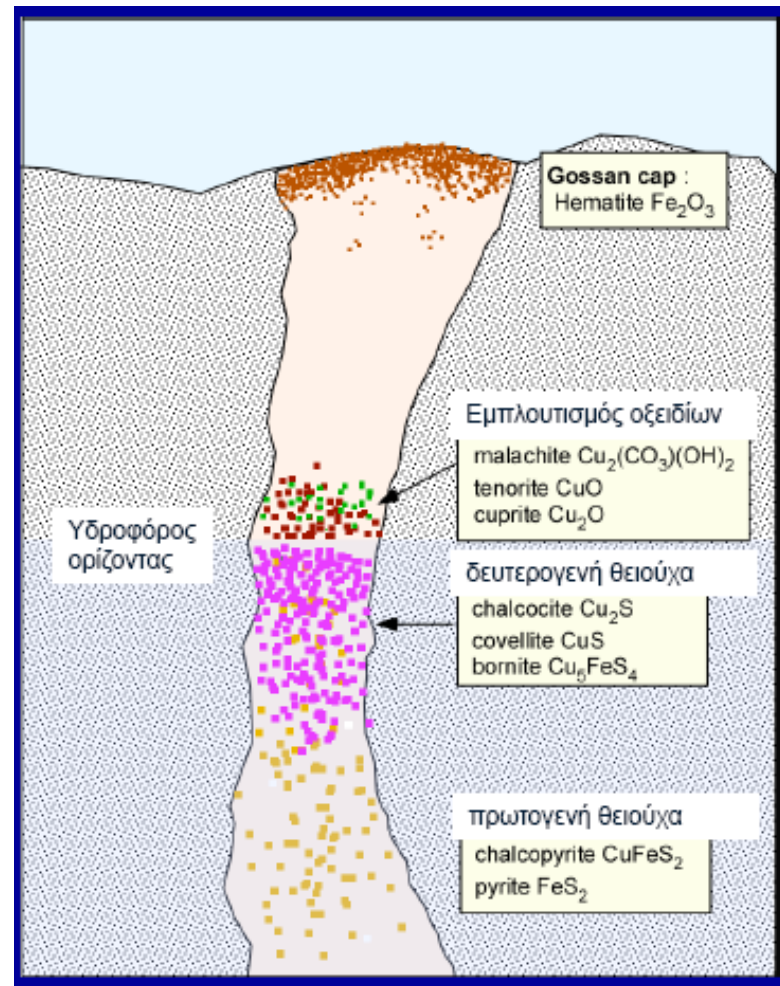
(Elements, April 2014)

Υπεργενετικός εμπλουτισμός Cu με δράση όξινων διαλυμάτων



12

Πηγή: DM Sherman, Uni. of Bristol



13



ΣΧΕΣΗ Eh- Kc – pH-διαγράμματα pH Eh

$$Eh = E_o + \frac{0.059}{n} \log K_c$$

Έστω η αντίδραση οξείδωσης του σιδήρου:



με $E_o = -0.083$ V:

$$Eh = E_o + \frac{0.059}{n} \log K_c \Leftrightarrow$$

$$Eh = -0.083 + \frac{0.059}{8} \log \frac{[Fe_3O_4][H^+]^8}{[Fe]^3[H_2O]^4} \Leftrightarrow$$

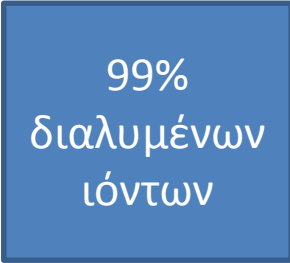
$$Eh = -0.083 - 0.0592pH$$



ΣΥΣΤΑΣΗ ΠΟΤΑΜΙΟΥ & ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ

- Σύσταση μέσου ποτάμιου και θαλάσσιου νερού (Bernier & Bernier, 1987; Broecker & Peng, 1982) σε mmol /l

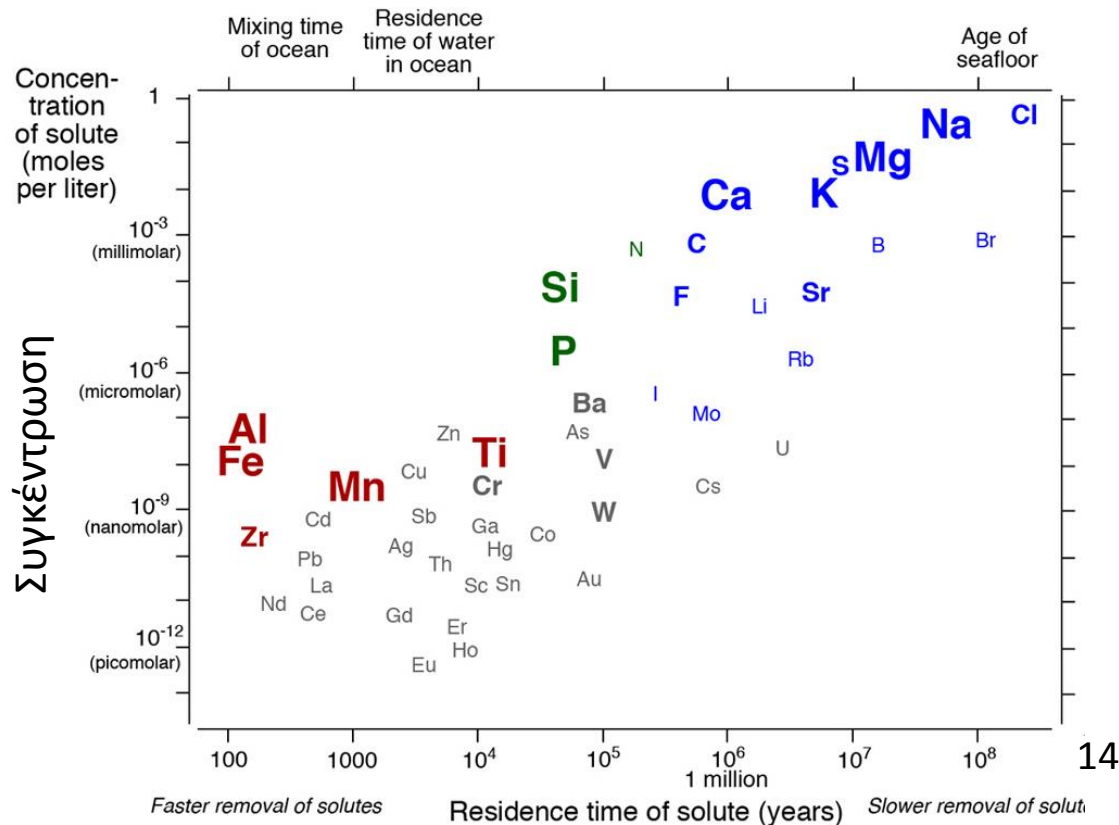
Ιόν	Ποτάμιο νερό	Θάλασσα
Na ⁺	0.23	470
Mg ²⁺	0.14	53
K ⁺	0.03	10
Ca ²⁺	0.33	10
HCO ₃ ⁻	0.85	2
SO ₄ ²⁻	0.09	28
Cl ⁻	0.16	550
Si	0.16	0.1



- Μεγαλύτερη περιεκτικότητα θαλάσσιου νερού σε διαλυμένα στερεά
- Διαφορές στις αναλογίες ιόντων π.χ. Ca αναλογικά πιο άφθονο στο ποτάμιο νερό
- Ομοιογένεια σύστασης ωκεανών παγκοσμίως (μεταβλητότητα +/- 10%)
- Αμετάβλητη σύσταση με το χρόνο → γεωχημικοί κύκλοι μακράς διάρκειας



Ρυθμός απομάκρυνσης ως παράγοντας ελέγχου συγκέντρωσης στοιχείων στο θαλασσινό νερό



Χρόνος παραμονής στοιχείων στο θαλ. νερό

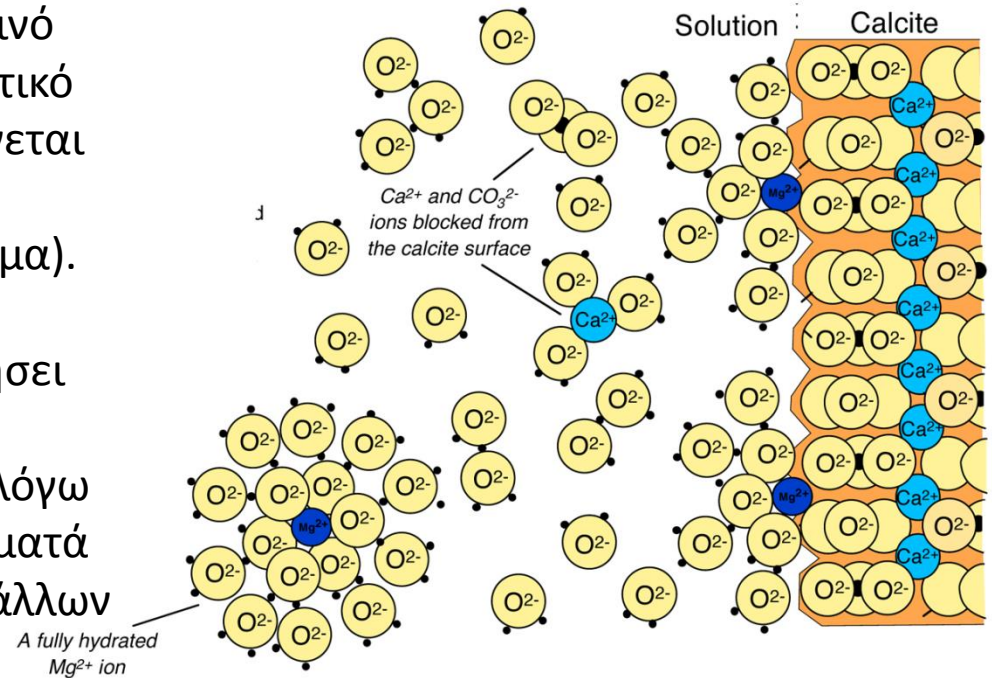
Τα λιγότερο άφθονα στοιχεία είναι αυτά που απομακρύνονται από το νερό εύκολα μέσω προσρόφησης σε αιωρούμενα στερεά και όχι τα λιγότερο άφθονα στη λιθόσφαιρα



Παρεμπόδιση καθίζησης μη βιογενούς CaCO_3 στο θαλάσσιο περιβάλλον παρουσία Mg

Το Mg είναι πιο άφθονο στο θαλασσινό νερό και έχει σχετικά υψηλότερο ιοντικό δυναμικό από το Ca οπότε ενυδατώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό (έλκει περισσότερα μόρια νερού στο διάλυμα).

Καθώς το Mg μπορεί να αντικαταστήσει το Ca κατά τη κρυστάλλωση του ασβεστίτη (όχι όμως του αραγονίτη λόγω διαφοράς μεγέθους κυψελίδας) σταματά τη διαδικασία ανάπτυξης των κρυστάλλων ασβεστίτη.



15

<http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/MgFeAdsorption05.jpg>



Πώς ρυθμίζεται το pH του θαλασσινού νερού (SOS)

- $\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$
- Ρύθμιση του θαλάσσιου pH από: CO_2 της ατμόσφαιρας, H_2CO_3 , CaCO_3 τα οποία αντιδρούν μεταξύ τους και ρυθμίζουν το pH.

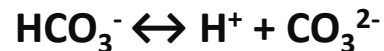


$$\text{pKp} = 1.47$$

Προσφορά H^+ και ελάττωση pH:

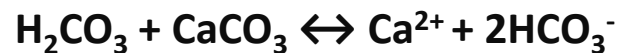


$$\text{pK1} = 6.4 \text{ (ασθενές οξύ)}$$



$$\text{pK2} = 10.3$$

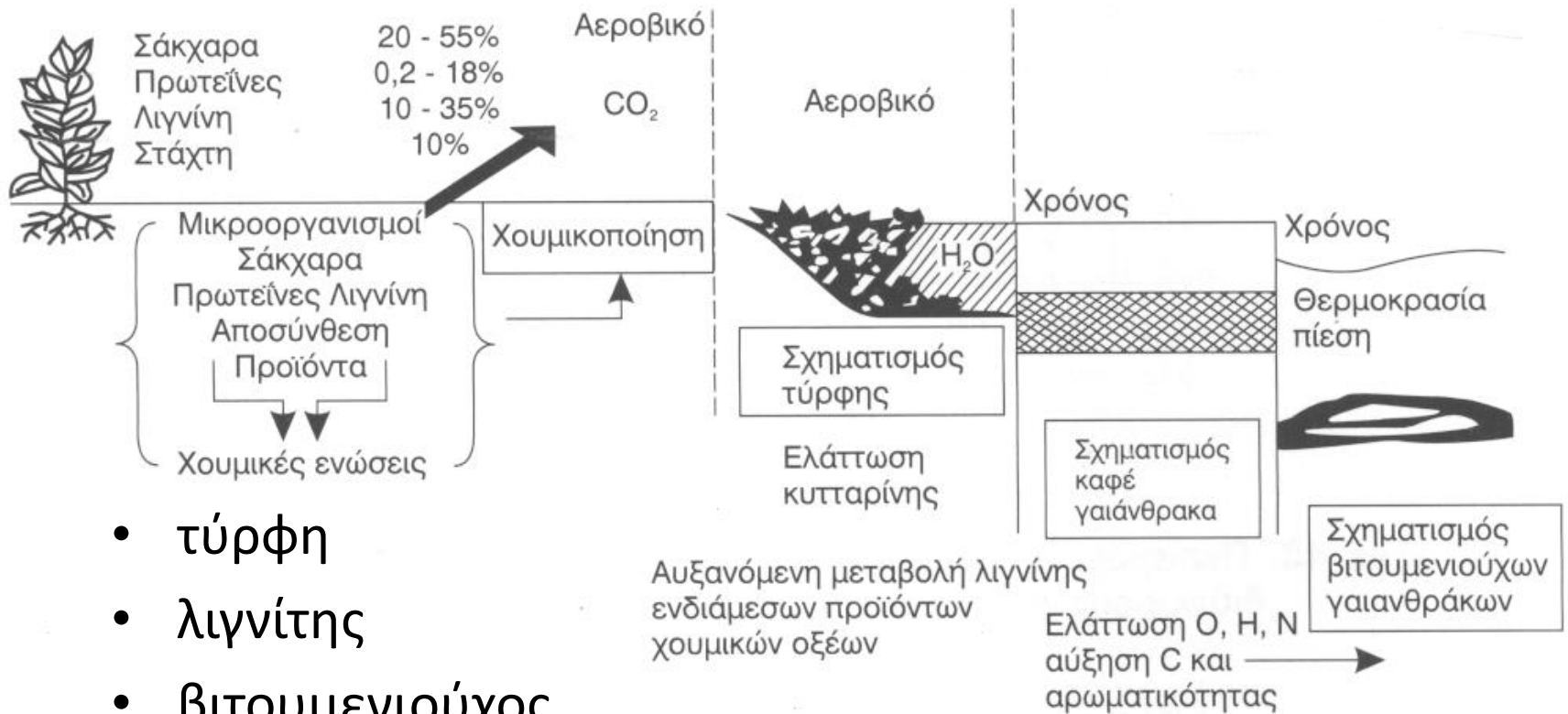
Κατανάλωση H^+ και αύξηση pH:



- Τελικό pH θαλάσσιου νερού 8.1 – 8.3
- Κυρίαρχο ιόν – φορέας C $\rightarrow \text{HCO}_3^-$



Τύποι λιθανθράκων – αύξηση περιεχομένου C



- τύρφη
- λιγνίτης
- βιτουμενιούχος λιθάνθρακας
- ανθρακίτης

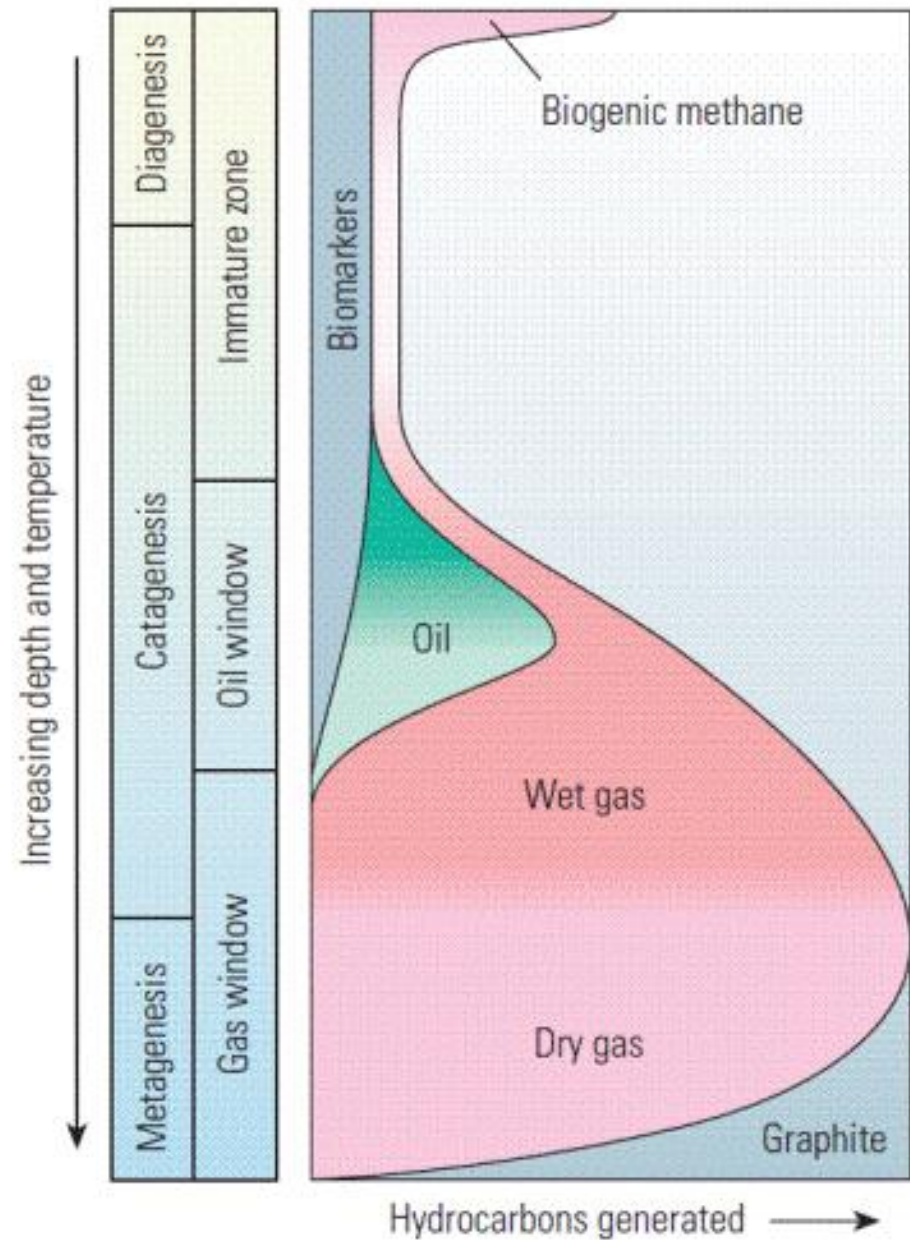
16

Πετρέλαιο

- Πλούσιο σε υδρογονάνθρακες ρευστό.
- Προέρχεται από το κηρογόνο με αύξηση T,P.
- Κηρογόνο = πολυμερές οργανικό υλικό που απαντά σε ιζηματογενή πετρώματα ως διάσπαρτα υπολείμματα φυτικού υλικού (macerals).



Βαθμός ωρίμανσης Υδρογονανθράκων- Πετρελαϊκό 'παράθυρο'



17



Global Distribution of Hydrothermal Vent Fields

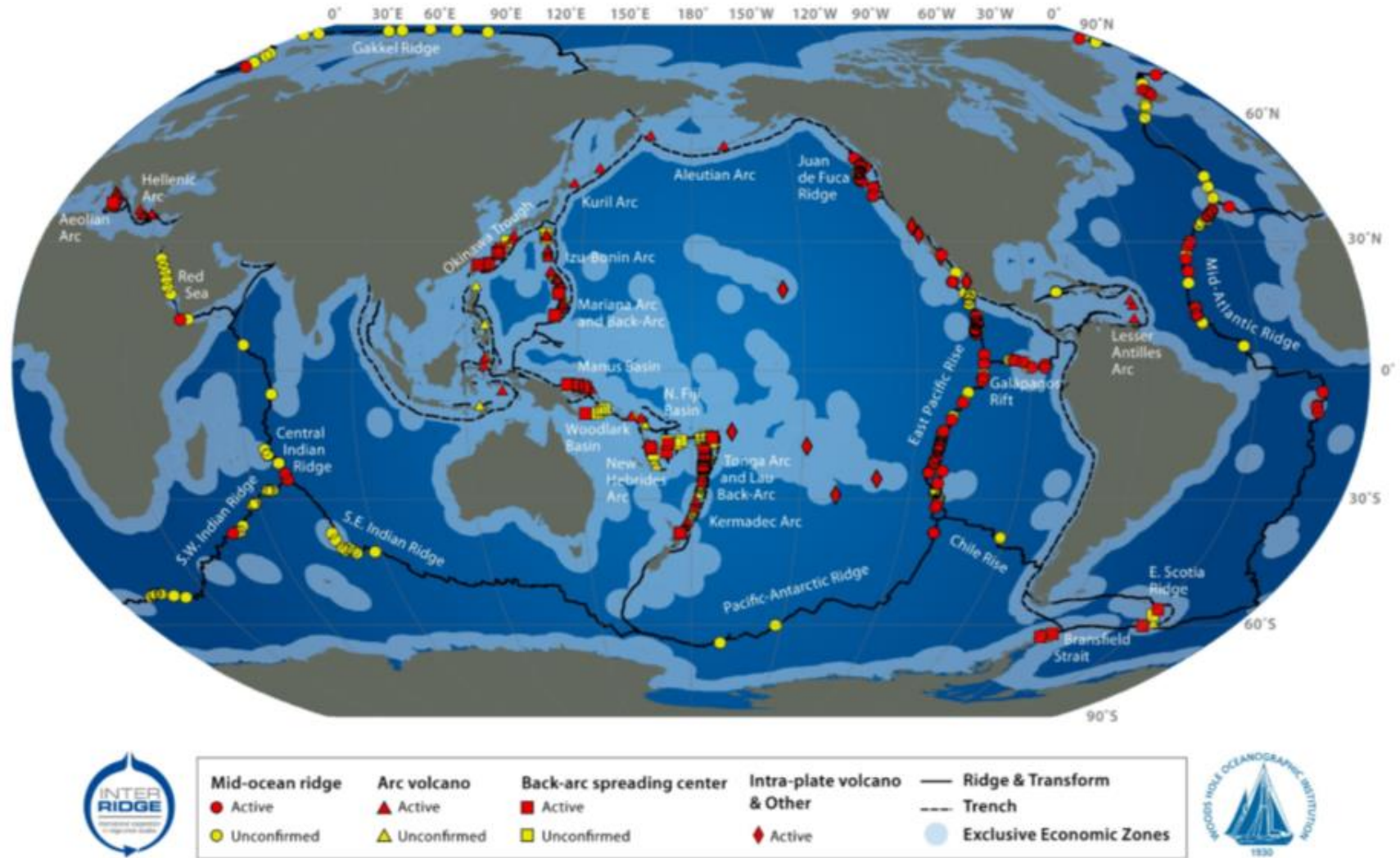
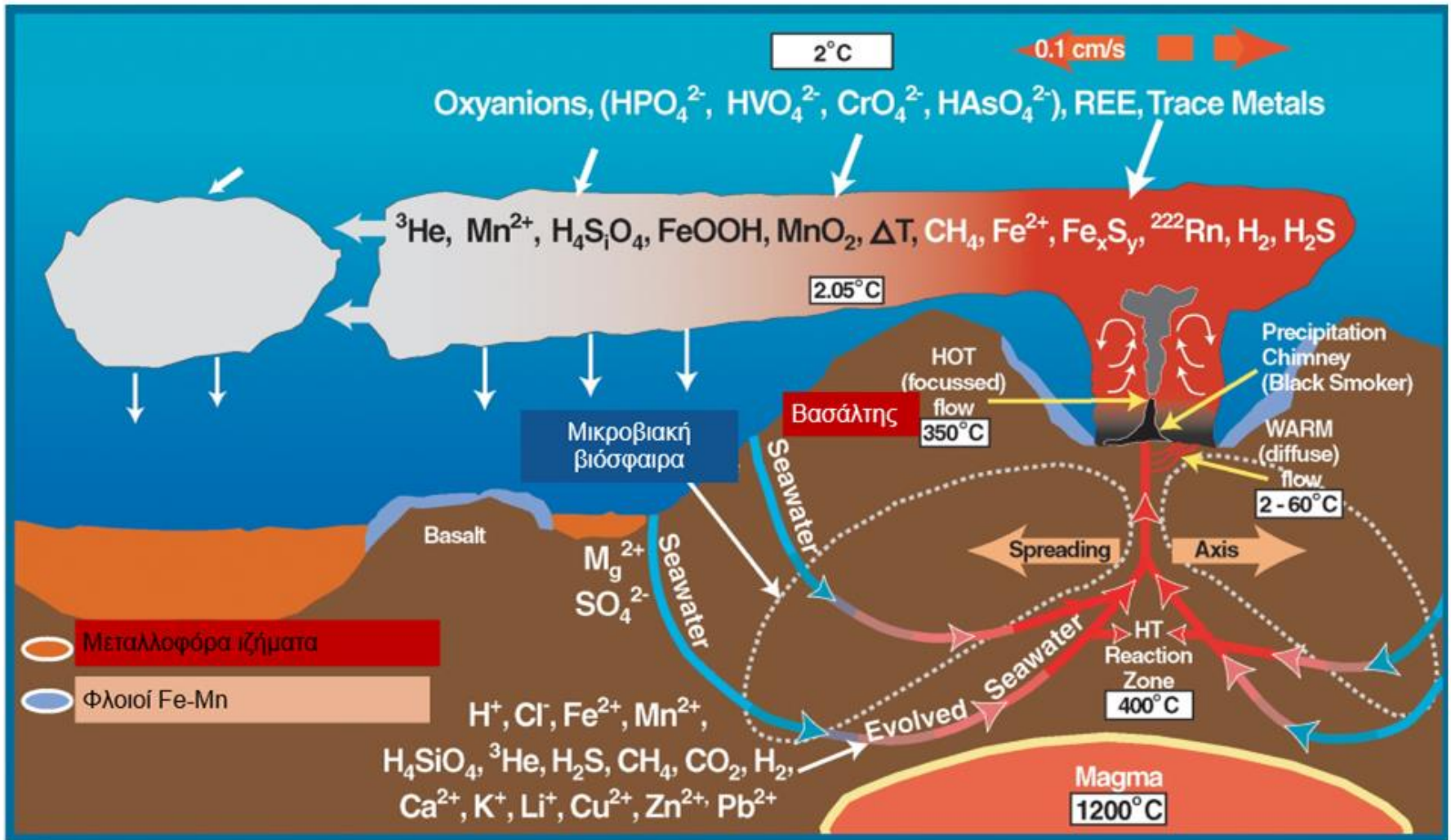


Fig. 1. Global hydrothermal vent sites discovered until today in various tectonic settings with their exclusive economic zones and major Mid Ocean Ridges and subduction trenches associated with volcanic arcs (InterRidge, 2010).



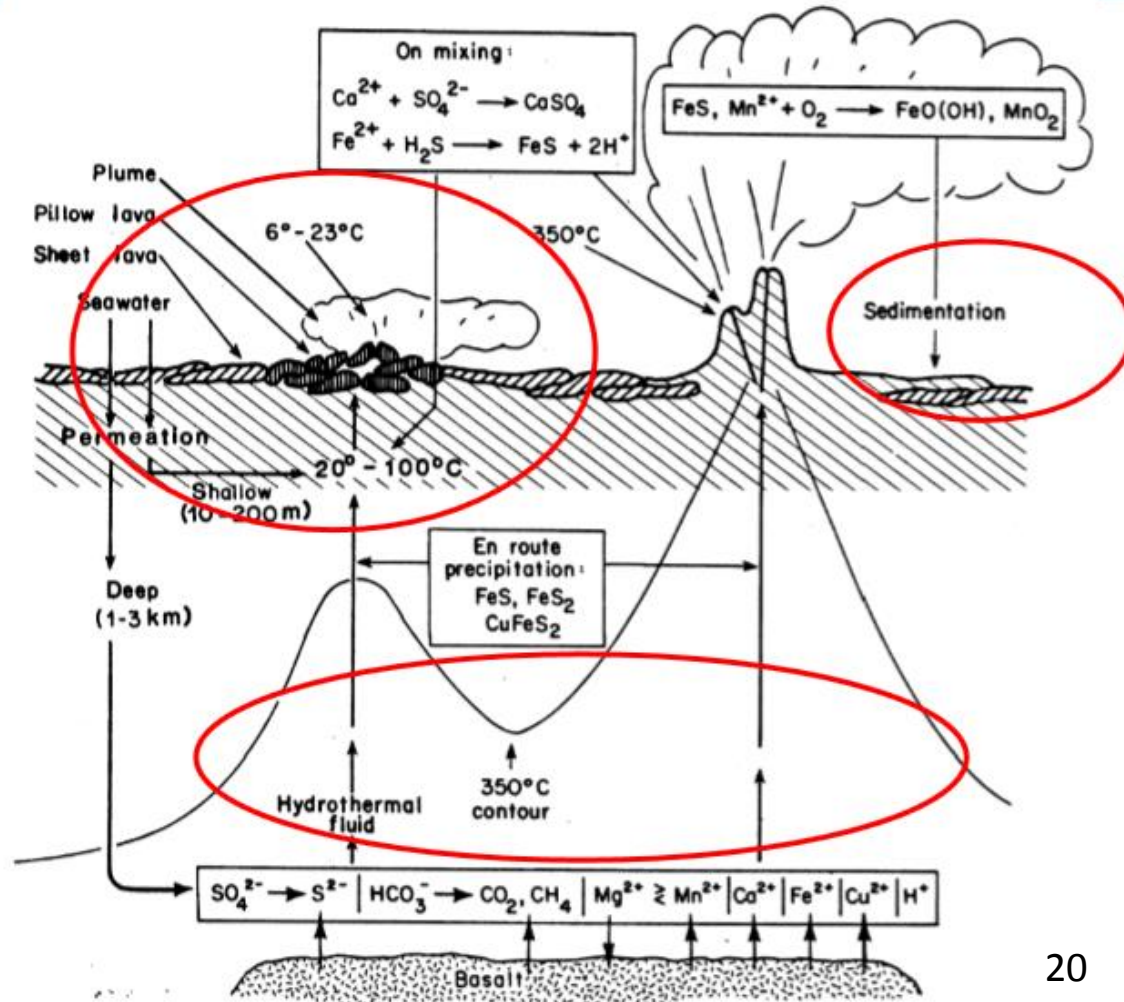
ΥΠΟΘΑΛΑΣΣΙΑ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΑ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕΣΩΚΕΑΝΙΑΣ ΡΑΧΗΣ



<http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/hirez/chemistry-hires.jpg>



ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ – ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΕΛΕΓΧΟΥ ΣΥΣΤΑΣΗΣ



20



ΜΕΤΑΒΟΛΗ ΣΥΣΤΑΣΗΣ ΘΑΛΑΣΣΙΟΥ ΝΕΡΟΥ ΣΕ ΕΝΕΡΓΕΣ ΥΔΡΟΘΕΡΜΙΚΕΣ ΠΕΡΙΟΧΕΣ (Berner & Berner, 1987)

Στοιχείο	Θαλάσσιο νερό (mmol/ l)	Galapagos (mmol/ l) 350°C	Δ (mmol/ l)
Mg ⁺²	53	0	-53
Ca ²⁺	10	35	25
K ⁺	10	19	9
SO ₄ ²⁻	28	0	-28
H ₄ SiO ₄	0.1	20	20



Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα

Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Αριάδνη Αργυράκη 2015. Αριάδνη Αργυράκη. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.



Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/4)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Κρίσιμη Ζώνη. Copyright ELEMENTS. Σύνδεσμος:
<http://elements.geoscienceworld.org/content/3/5/315/F2.small.gif>. Πηγή:
elements.geoscienceworld.org

Εικόνα 2: Ορίζοντες εδάφους. Copyright Pearson Prentice Hall, Inc. Σύνδεσμος:
<https://www.studyblue.com/notes/note/n/chapter-12-part-2-/deck/861365>. Πηγή:
www.studyblue.com

Εικόνα 3: Copyrighted. Πηγή: Brantley et al., 2007, Elements.

Εικόνα 4: Copyrighted.

Εικόνα 5: Copyrighted.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/4)

Εικόνα 6: Διαλυτότητα αλάτων. CC BY-SA ChemPRIME. Σύνδεσμος: <http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/File:Solubility.JPG>. Πηγή: wiki.chemprime.chemeddl.org

Εικόνα 7: Copyrighted.

Εικόνα 8: Copyrighted.

Εικόνα 9: Copyrighted.

Εικόνα 10: Οξειδοαναγωγή και περιοδικός πίνακας. Copyright L. Bruce Railsback, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia 30602-2501 U.S.A. Σύνδεσμος: <http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html>. Πηγή: www.gly.uga.edu

Εικόνα 11: Copyrighted. Πηγή: Elements, April 2014.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (3/4)

Εικόνα 12: Copyrighted. Πηγή: DM Sherman, University of Bristol.

Εικόνα 13: Copyrighted.

Εικόνα 14: Concentrations and residence times of solutes in seawater. Copyright L. Bruce Railsback, Department of Geology, University of Georgia, Athens, Georgia

30602-2501 U.S.A. Σύνδεσμος:

<http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/SFMGSWConcnandResidenceTime1.jpg>. Πηγή: www.gly.uga.edu

Εικόνα 15: Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/MgFeAdsorption05.jpg>. Πηγή: www.gly.uga.edu.

Εικόνα 16: Copyrighted.

Εικόνα 17: Copyrighted.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (4/4)

Εικόνα 18: Copyrighted. Πηγή: InterRidge, 2010.

Εικόνα 19: Copyrighted. Σύνδεσμος:

<http://oceanexplorer.noaa.gov/explorations/02fire/background/hirez/chemistry-hires.jpg>. Πηγή: oceanexplorer.noaa.gov.

Εικόνα 20: Copyrighted.

