



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
Εθνικόν και Καποδιστριακόν
Πανεπιστήμιον Αθηνών

Υδρογεωχημεία- Αναλυτική γεωχημεία

Ενότητα 4: Γεωχημεία υπόγειων νερών
& ρύθμιση του pH

Αριάδνη Αργυράκη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

Περιεχόμενα

- Σύστημα υπόγειου νερού
- Αντιδράσεις υδρόλυσης πυριτικών ορυκτών
- Ρύθμιση pH



Σύστημα υπόγειου νερού- εξέλιξη σύστασης

1. Είσοδος - χημική σύσταση κατακρημνισμάτων
2. Ζώνη αερισμού – προσθήκη οργανικού υλικού και διάλυση αλάτων
3. Κορεσμένη ζώνη
 - απομόνωση από το ατμοσφαιρικό O και κατανάλωση του για την οξείδωση των οργανικών ενώσεων.
 - Αντιδράσεις νερού με ορυκτά → μεταβολές pH, συγκέντρωση ιόντων



Αντιδράσεις με πυριτικά ορυκτά (Garrels, 1967)

1. Σε υδροφόρους ψαμμιτών ή διαρρηγμένων πυριγενών
2. Αντιδράσεις όξινης υδρόλυσης – χρήση ανθρακικού οξέος κατά σύμβαση για απλοποίηση
3. Αύξηση ανθεκτικότητας ορυκτών αντίστροφα ανάλογη με τη T σχηματισμού τους
4. Προέλευση ιόντων K, Mg κυρίως από βιοτίτη και αμφίβολο
5. Προέλευση Na, Ca κυρίως από τα πλαγιόκλαστα (! Μετά από διόρθωση περιεκτικότητας λόγω σύστασης βρόχινου νερού και παραδοχή απουσίας γύψου και ασβεστίτη)
6. Διαπίστωση χημικής ισορροπίας μεταξύ υπόγειων νερών και καολινίτη-μοντμοριλλονίτη για τους περισσότερους υδροφόρους



Προέλευση κυρίων ιόντων στο υπόγειο νερό

Ιόν	Προέλευση
Na	Διάλυση NaCl, υδρόλυση πλαγιοκλάστου, βρόχινο νερό
K	Αποσάθρωση βιοτίτη, K-ούχου αστρίου
Mg	Αποσάθρωση αμφίβολου, πυρόξενου, βιοτίτη, δολομίτη, ολιβίνη
Ca	Ασβεστίτης, δολομίτης, πλαγιόκλαστο, βρόχινο νερό
HCO ₃	Ασβεστίτης, δολομίτης
SO ₄	Σιδηροπυρίτης, γύψος, βρόχινο νερό
Cl	Διάλυση NaCl, βρόχινο νερό
H ₄ SiO ₄	Αποσάθρωση πυριτικών

Πίνακας 1



Ορισμός pH (1/2)



$$K_w = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}$$

$$\Delta G_R = (0) + (-157.2) - (237.14) = 79.94$$

$$(\log K_w = -79.94/5.708 = -14)$$

$$pK_w = -\log K_w = -\log[H^+] - \log[OH^-] =$$
$$pH + pOH = 14$$



Ορισμός pH (2/2)

- $pH = pOH = 7$ → Ουδέτερο διάλυμα
- $pH < 7$ → Όξινο διάλυμα
- $pH > 7$ → Αλκαλικό διάλυμα
- pH φυσικών νερών → 4 – 10
- **Το pH των υδάτων της γης ρυθμίζεται μέσω αντιδράσεων συστατικών της λιθόσφαιρας-υδρόσφαιρας- ατμόσφαιρας**



ρΗ και Θερμοκρασία

Τ (° C)	-log K _{eq}	Τ (° C)	-logK _{eq}
0	14.938	30	13.836
5	14.727	35	13.685
10	14.528	40	13.542
15	14.340	45	13.405
20	14.163	50	13.275
24	14.000	55	13.152
25	13.995	60	13.034

Πίνακας 2



ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ – ΣΤΑΘΕΡΑ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ ΟΞΕΟΣ (1/2)

- $H_2CO_3 + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + H_3O^+$ ή
- $H_2CO_3 \rightarrow HCO_3^- + H^+$
- $HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + H^+$

$$K_a = \frac{[HCO_3^-][H_3O^+]}{[H_2CO_3][H_2O]} \quad \text{ή} \quad K_a = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]}$$

$$pK_a = -\log K_a$$



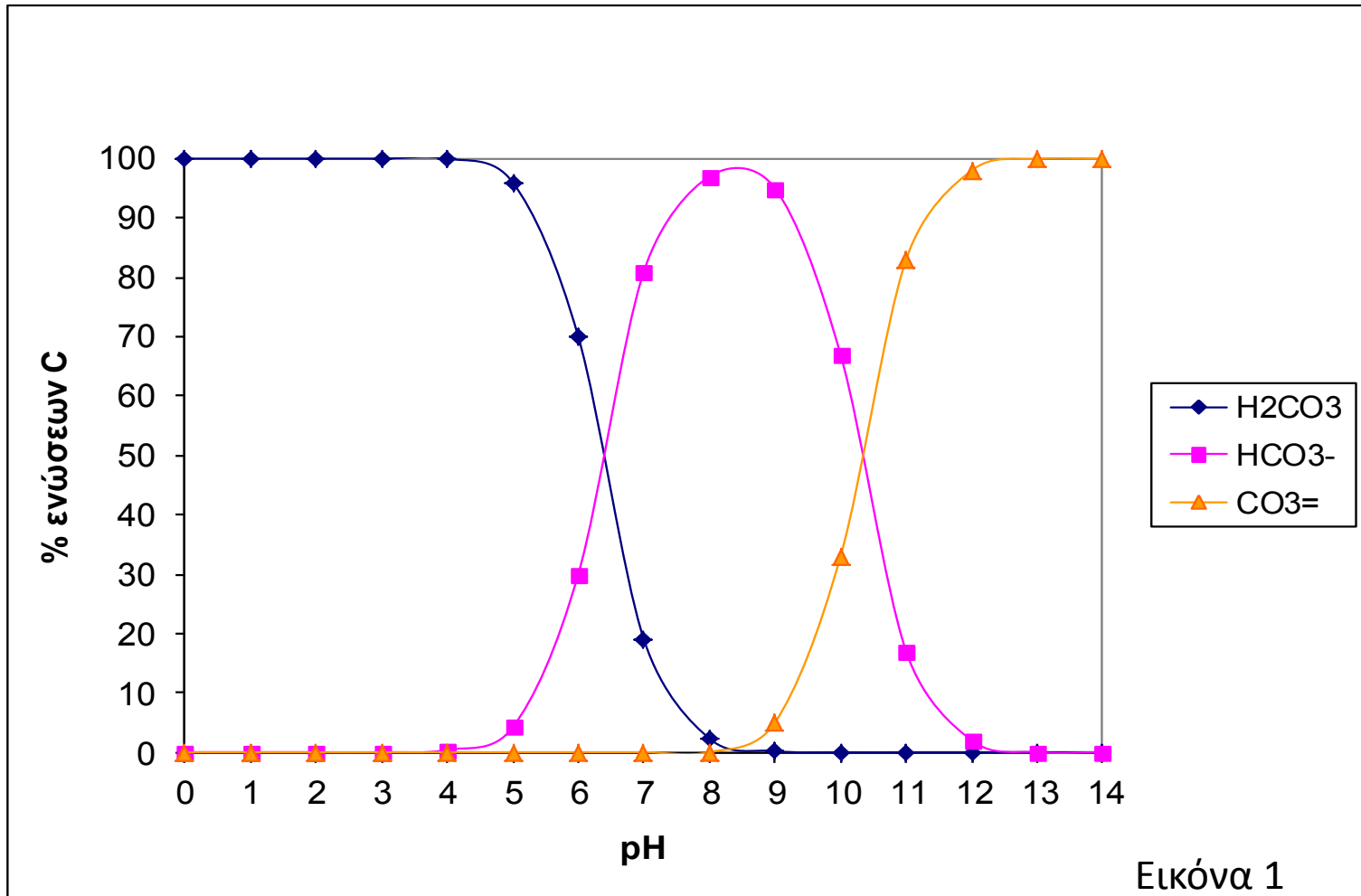
ΒΑΣΙΚΕΣ ΕΝΝΟΙΕΣ – ΣΤΑΘΕΡΑ ΔΙΑΣΤΑΣΗΣ ΟΞΕΟΣ (2/2)

ρΗ	H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ⁼
0	100	0	0
1	100	0	0
2	100	0	0
3	100	0	0
4	100	0.4	0
5	96	4.2	0
6	70	30	0
7	19	81	0
8	2.3	97	0
9	0.2	95	5
10	0	67	33
11	0	17	83
12	0	2	98
13	0	0	100
14	0	0	100

Πίνακας 3



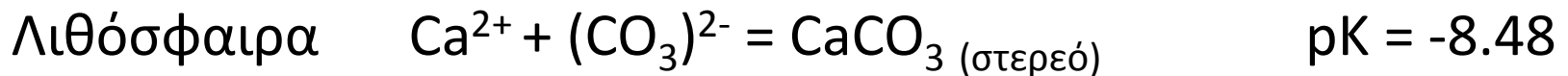
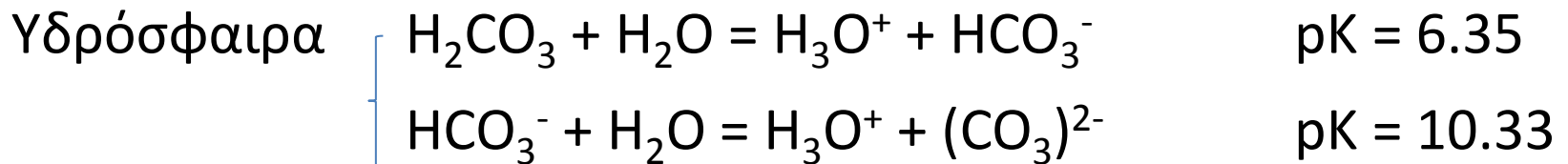
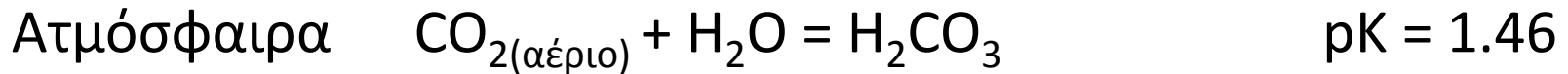
ΜΕΤΑΒΟΛΗ (%) ΕΙΔΟΥΣ ΕΝΩΣΗΣ C ΜΕ ΤΟ pH



Εικόνα 1



Ανθρακικό σύστημα ως ρυθμιστής του pH



! Ισχύουν για 25 °C, 1 atm



Υδρόσφαιρα

- Στα περισσότερα φυσικά νερά (pH = 6-10) επικρατεί το HCO₃⁻ που προέρχεται από την πρώτη διάσταση του H₂CO₃
- Το H₂CO₃ επικρατεί σε όξινα νερά (pH < 6.35)
- Η CO₃²⁻ επικρατεί σε αλκαλικά νερά (pH > 10.33)
- Παράδειγμα: Σε κανονικές συνθήκες, η σχετική ενεργότητα H₂CO₃ / HCO₃⁻ σε δείγμα νερού με pH = 4 υπολογίζεται:

$$K_{a1} = \frac{[HCO_3^-][H^+]}{[H_2CO_3]} \Rightarrow \frac{[H_2CO_3]}{[HCO_3^-]} = \frac{[H^+]}{K_{a1}} = \frac{10^{-4}}{10^{-6.36}} = 224$$

- Δηλαδή στο όξινο pH 4, η ποσότητα του H₂CO₃ είναι 224 φορές περισσότερη από αυτή του HCO₃⁻



Υδρόσφαιρα - Ατμόσφαιρα (1/2): Ανοιχτό σύστημα – σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO₂

- Η χημική ισορροπία μεταξύ ατμοσφαιρικού CO₂ και H₂CO₃ είναι:



- Δεχόμαστε ότι όλο το διαλυμένο CO₂ βρίσκεται με μορφή H₂CO₃
- Σύμφωνα με τον νόμο του Henry η ποσότητα του H₂CO₃ στο διάλυμα η οποία βρίσκεται σε ισορροπία με δεδομένης πίεσης CO₂ σε αέρια κατάσταση υπολογίζεται ως:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$$

Όπου K_{CO_2} η σταθερά του Henry (εξαρτάται από την T) και P_{CO_2} η μερική πίεση του CO₂ σε atm



Υδρόσφαιρα- Ατμόσφαιρα (2/2):

Ανοιχτό σύστημα – σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO_2

- Ισχύει επίσης η αρχή της ηλεκτρικής ουδετερότητας του διαλύματος, δηλ. η ποσότητα των θετικών ιόντων είναι ίση με αυτή των αρνητικών, οπότε:

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-} + 2m_{\text{CO}_3^{2-}} + m_{\text{OH}^-}$$

όπου m , η μοριακή συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα

- Από την παραπάνω σχέση ισχύει ότι αν το διάλυμα περιέχει HCO_3^- ή CO_3^{2-} τότε $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ δηλαδή το διάλυμα είναι όξινο
- Επειδή σε όξινο pH το κυρίαρχο είδος ιόντος είναι το HCO_3^- θα ισχύει:

$$m_{\text{H}^+} = m_{\text{HCO}_3^-}$$



Παράδειγμα: Το pH βρόχινου νερού σε ισορροπία με το ατμοσφαιρικό CO₂ υπολογίζεται ως εξής:

- Η μερική πίεση του CO₂ στην ατμόσφαιρα είναι 10^{-3.5} atm
- Η σταθερά του Henry στους 25 οC είναι 10^{-1.47}
- Ισχύει:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} = (10^{-1.47})(10^{-3.5}) = 10^{-4.97}$$

και

$$[\text{HCO}_3^-][\text{H}^+] = K_{a1} [\text{H}_2\text{CO}_3] = (10^{-6.35})(10^{-4.97}) = 10^{-11.32}$$

- Υποθέτοντας ότι $[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}^+]$,

$$[\text{H}^+]^2 = 10^{-11.32} \Rightarrow [\text{H}^+] = 10^{-5.66}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}^+] = -\log 10^{-5.66} = 5.66$$

- Δηλαδή το pH του βρόχινου νερού είναι όξινο. Ο όρος «όξινη βροχή» αφορά βρόχινο νερό με pH < 5.66



Σχέση pH - CO₂ - [HCO₃⁻] (1/2)

- Μεταβολές της συγκέντρωσης του CO₂ επιφέρουν μεταβολή του pH
- Από τις σχέσεις:

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2}$$

και

$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / [\text{H}_2\text{CO}_3]$$

- Ισχύει:

$$K_{a1} = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / K_{\text{CO}_2} P_{\text{CO}_2} \Rightarrow$$

$$P_{\text{CO}_2} = [\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+] / K_{a1} K_{\text{CO}_2} \Rightarrow$$

$$\log P_{\text{CO}_2} = -\text{pH} + \log ([\text{HCO}_3^-] / K_{a1} K_{\text{CO}_2})$$



Σχέση pH - CO₂ - [HCO₃⁻] (2/2)

Διεργασία	Χημ. Αντίδραση	pH
Αύξηση T	Μείωση διαλυτότητας CO ₂	Αύξηση
Ελάττωση T	Αύξηση διαλυτότητας CO ₂	Μείωση
Φωτοσύνθεση	$6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$	Αύξηση
Αναπνοή	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$	Μείωση
Αναερόβια αποσύνθεση	$2\text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$	Μείωση
Απονίτρωση	$5\text{CH}_2\text{O} + 4\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 5\text{CO}_2 + 2\text{N}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$	Αύξηση
Διάλυση ανθρακικών	$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$	Αύξηση
Καθίζηση ανθρακικών	$\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+$	Μείωση
Αποσάθρωση αργιλοπυριτικών	$2\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 2\text{CO}_2 + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH}) + 2\text{K}^+ + 2\text{HCO}_3^- + 4\text{H}_4\text{SiO}_4$	Αύξηση

Πίνακας 4



Υδρόσφαιρα- Λιθόσφαιρα

- Για να αποκτήσει ένα φυσικό νερό αλκαλικό pH απαιτείται η παρουσία κατιόντων εκτός του H^+ στο διάλυμα
- Σε ασθενώς αλκαλικά νερά το pH ρυθμίζεται μέσω αντιδράσεων του ανθρακικού οξέως και ανθρακικών ορυκτών (ασβεστίτης, αραγωνίτης) → αποτέλεσμα είναι η αύξηση της συγκέντρωσης Ca^{2+} στο διάλυμα
- Οι εξισώσεις που ισχύουν για την περιγραφή του συστήματος περιλαμβάνουν:

$$[H_2CO_3] = K_{CO_2} P_{CO_2}$$

$$K_{a1} = [HCO_3^-] [H^+] / [H_2CO_3]$$

$$K_{a2} = [CO_3^{2-}] [H^+] / [HCO_3^-]$$

$$K_{sp} = [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}]$$

$$m_{H^+} + 2m_{Ca^{2+}} = m_{HCO_3^-} + 2m_{CO_3^{2-}} + m_{OH^-}$$



ρK_a ΟΞΕΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΣΗΜΑΣΙΑΣ

ΟΞΥ	ΤΥΠΟΣ	ρK _{a1}	ρK _{a2}	ρK _{a3}
Υδροχλωρικό	HCl	-3		
★ Θειικό	H ₂ SO ₄	-3	1.99	
★ Νιτρικό	HNO ₃	0		
Οξαλικό	H ₂ C ₂ O ₄	1.2	4.2	
Φωσφορικό	H ₃ PO ₄	2.15	7.20	12.35
Υδροφθορικό	HF	3.18		
Μυρμηκικό	HCOOH	3.75		
★ Οξικό	CH ₃ COOH	4.76		
Ανθρακικό	H ₂ CO ₃	6.35	10.33	
Βορικό	H ₃ BO ₃	9.27	>14	
Πυριτικό	H ₄ SiO ₄	9.83	13.17	>14

Ισχυρό



Ασθενές

Πίνακας 5



Τέλος Ενότητας

Γεωχημεία υπόγειων νερών
& ρύθμιση του pH

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, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια. «Υδρογεωχημεία-Αναλυτική Γεωχημεία. Γεωχημεία υπόγειων νερών & ρύθμιση του pH». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2015. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση:
<http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL103/>



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 (1/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 1: Προέλευση κυρίων ιόντων στο υπόγειο νερό. Copyright Prentice Hall, New Jersey. Πηγή: The Global Environment: Water, Air and Geochemical Cycles. Edited by Berner E.K. & Berner R.A., 1996.

Πίνακας 2: pH και θερμοκρασία. Copyright CRC Press LLC 2005. Πηγή: CRC handbook of chemistry and physics. Edited by David R. Lide. Internet version 2005. Σύνδεσμος: <http://www.hbcprnetbase.com/>

Πίνακας 4: Σχέση pH - CO₂ - [HCO₃⁻]. Copyright Ευριδίκη Π. Κωσταράκη, Scientific Textbook Publishing 2010. Πηγή: Αρχές Περιβαλλοντικής Γεωχημείας. Μετάφραση από την αγγλική έκδοση: Principles of Environmental Geochemistry, by Nelson G. Eby, 2004 Brooks/Cole, Thomson Learning Inc.



Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

Πίνακες

Πίνακας 5: pK_a οξέων περιβαλλοντικής σημασίας. Copyright Prentice Hall, New Jersey. Πηγή: *The Geochemistry of Natural Waters*, 3ed, 1997. Edited by Drever J.I.

