



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

# Περιεχόμενα ενότητας

1. Γεωχημικές διεργασίες ελέγχου χημισμού το νερού.
2. Προέλευση επιλεγμένων διαλυμένων ιόντων- χημικών ενώσεων.
3. Πόσιμο νερό και έλεγχος της ποιότητάς του.



# Γεωχημικές διεργασίες στην επιφάνεια της γης

ΥΔΡΟΓΕΩΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΝΕΡΟΥ

# Συγκεντρώσεις στοιχείων στη γήινη επιφάνεια

Στοιχείο	Επιφανειακά νερά (mg l <sup>-1</sup> )	Υπόγεια νερά (mg l <sup>-1</sup> )	Ηπειρωτικός φλοιός (g kg <sup>-1</sup> )
C	58	200	0.2
Ca	15	50	13.4
Cl	7.8	20	0.13
K	2.3	3	1.3
Mg	4.1	7	3.4
Na	6.3	30	5.2
S	3.7	30	0.26
Si	14	16	277
Al	0.05		80
Fe	0.04		35
pH	5-7	7.4	
TDS	120	350	



## ΠΑΡΑΓΟΝΤΕΣ ΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΣΤΗΝ ΠΟΙΟΤΗΤΑ ΦΥΣΙΚΩΝ ΝΕΡΩΝ- ΑΝΤΙΔΡΑΣΕΙΣ ΣΤΙΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΕΣ ΕΠΑΦΗΣ ΤΟΥ ΝΕΡΟΥ

- Αερίων – υγρών → διάλυση ατμοσφαιρικών αερίων ( $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$ ) εξαρτώνται από  $T$ , συγκέντρωση.
- ! Ρύθμιση pH υδάτων από διάλυση  $CO_2$
- Στερεών – υγρών → διαδικασίες απορρόφησης (absorption), προσρόφησης (adsorption), απελευθέρωσης.
- Αντιδράσεις χημικής αποσάθρωσης (σύμπτωτες, ασύμπτωτες, οξειδοαναγωγής).
- Σημασία ειδικής επιφάνειας στερεών, ιοντικής ακτίνας, βαθμού ενυδάτωσης, φορτίου ιόντος.



# 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



# ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΤΙΔΡΑΣΗΣ



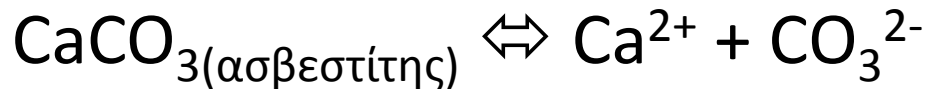
Στην κατάσταση ισορροπίας της αντίδρασης, η σταθερά Ισορροπίας  $K_c$  συνδέει τις ενεργότητες (συγκεντρώσεις) των ουσιών που μετέχουν στην αντίδραση.

$$K_c = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$



# 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.:



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

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





# ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ $K_{sp}$ ΜΕ ΒΑΣΗ ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ

$$\ln K_{sp} = \frac{-\Delta G_R^0}{RT} \Leftrightarrow \log K_{sp} = \frac{-\Delta G_R^0}{5.708}$$

! Ισχύει μόνο σε κανονικές συνθήκες και για θερμοδυναμικά δεδομένα εκφρασμένα ως  $\text{kJ mol}^{-1}$



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

$$\begin{aligned} \log K_{sp} &= \frac{-\Delta G_R^0}{5.708} = \\ &= \frac{-[(-552.8) + (-527.9) - (-1129.07)]}{5.708} = -8.47 \Leftrightarrow K_{sp} = 10^{-8.47} \end{aligned}$$



# Η ΕΝΝΟΙΑ ΤΟΥ pH



Στους 25°C

$$K_w = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

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

- $pH = pOH = 7 \rightarrow$  Ουδέτερο διάλυμα
- $pH < 7 \rightarrow$  Όξινο διάλυμα
- $pH > 7 \rightarrow$  Αλκαλικό διάλυμα
- $pH$  φυσικών νερών  $\rightarrow 4 - 10$  (ρυθμίζεται μέσω αντιδράσεων συστατικών της λιθόσφαιρας- υδρόσφαιρας- ατμόσφαιρας)



# Ελεύθερη ενέργεια σε θερ/σίες διαφορετικές από 25°C

Για μικρές αποκλίσεις θερμοκρασίας (10 °C - 40 °C) ->  
σταθερές  $\Delta H_R^0$  ,  $\Delta S_R^0$

Εξίσωση van't Hoff:

$$\ln K_t = \ln K_r + \Delta H_R^0 / R (1/T_r - 1/ T_t)$$

όπου  $K_t$  = σταθερά ισορροπίας σε θερμοκρασία t

$K_r$  = σταθερά ισορροπίας στους 25 °C

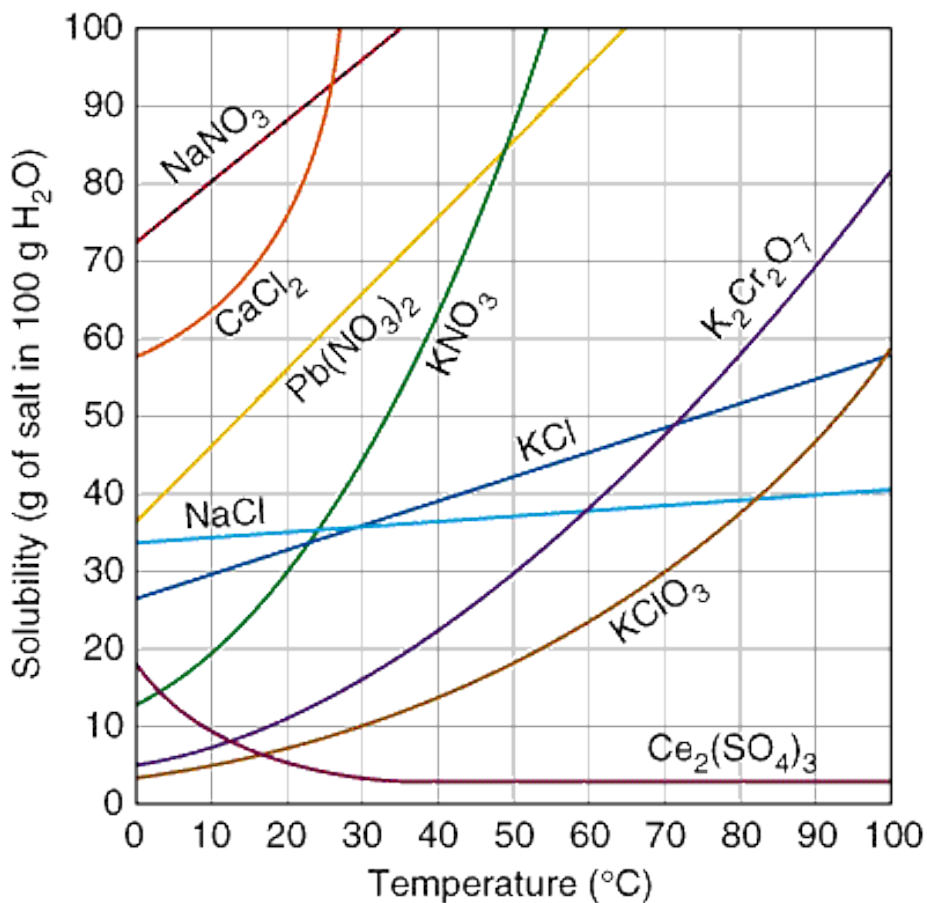
$T_t$  = θερμοκρασία t

$T_r$  = 298.15 K (25 °C)

$R = 8.314 \times 10^{-3} \text{ KJ / mol K}$



# Διαλυτότητα αλάτων



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

## Διαλυτότητα:

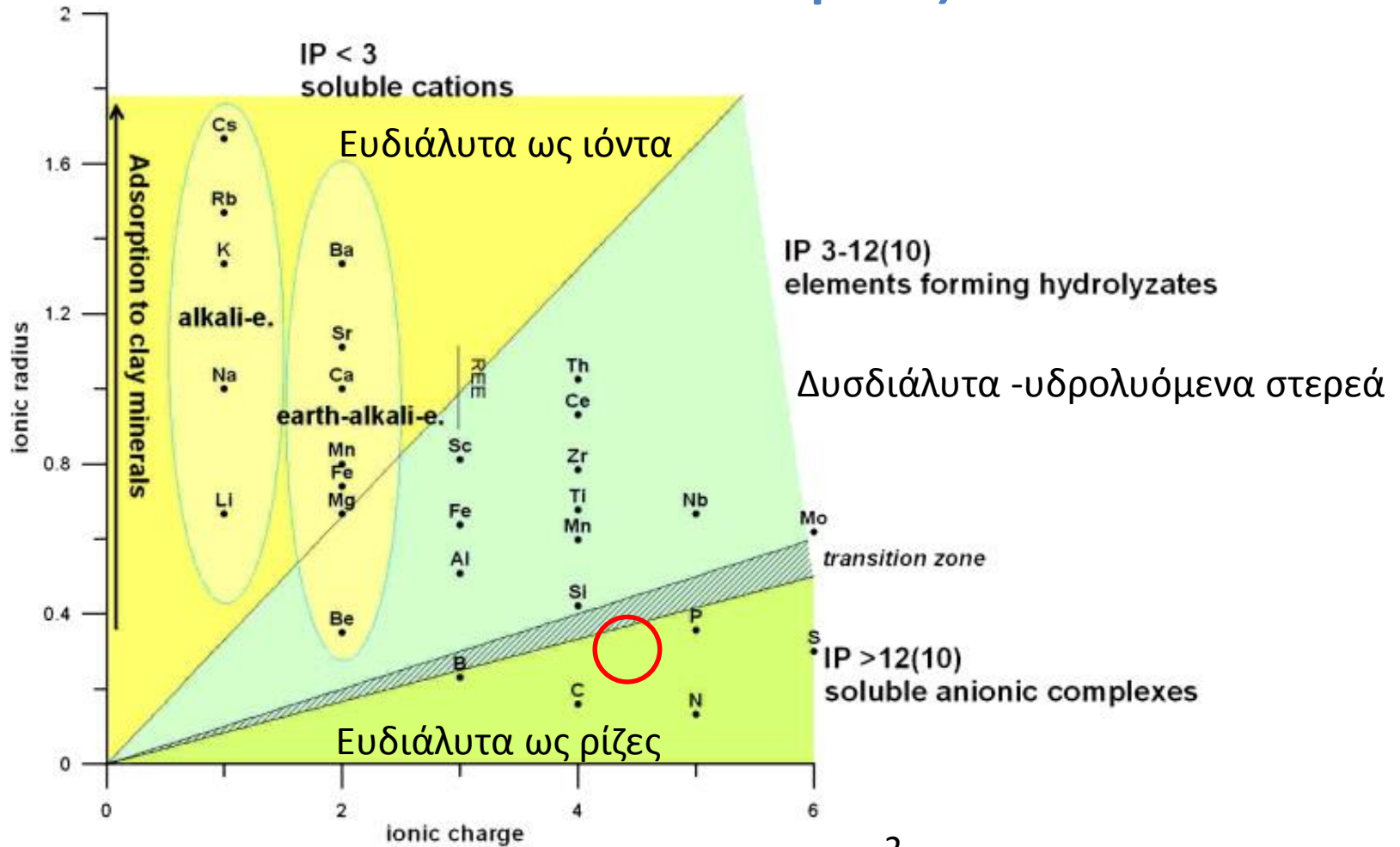
γραμμάρια ουσίας/ 100 g διαλύτη (σε ορισμένη θερμοκρασία)

Ηλεκτροστατικές δυνάμεις -> σχηματισμός εφυδατωμένων ιόντων στα υδατικά διαλύματα

1



# Ιοντικό Δυναμικό ( $z/r$ ) ως κριτήριο διαλυτότητας



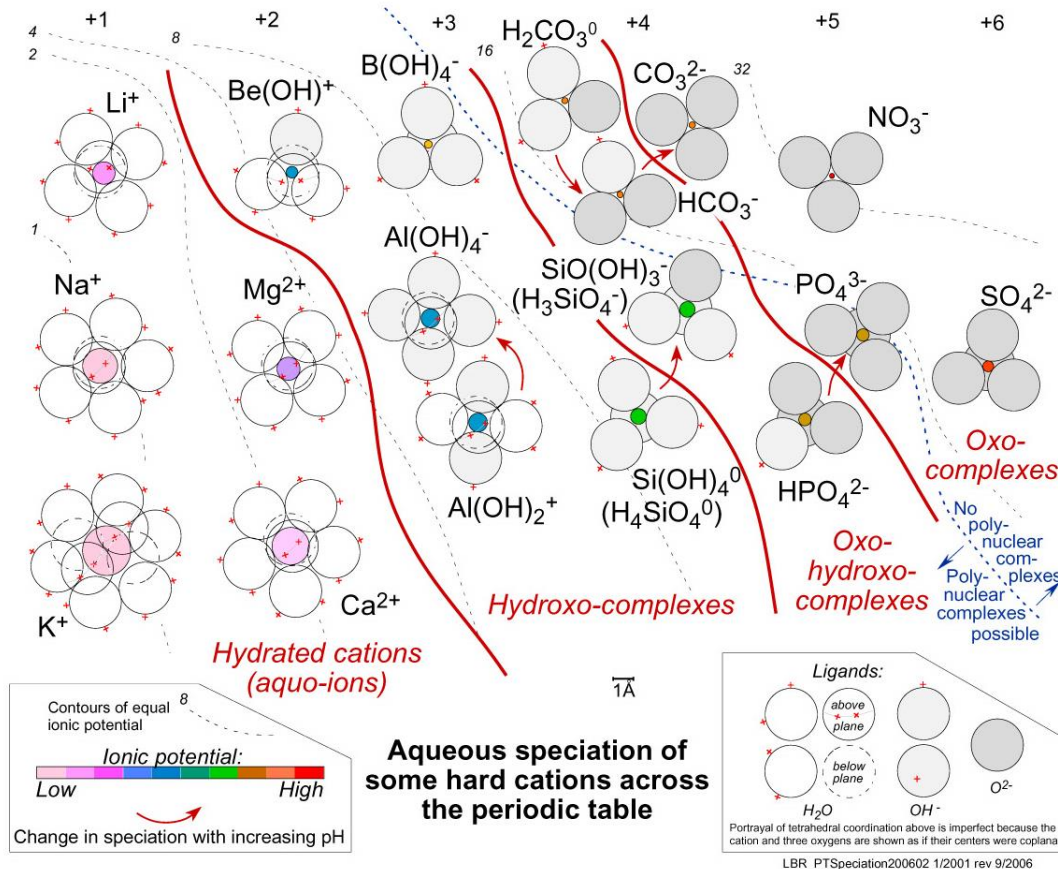
2



# Είδη διαλυμένων ιόντων σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα

(<http://www.gly.uga.edu/railsback/FundamentalsIndex.html>)

Railsback's Some Fundamentals of Mineralogy and Geochemistry



3

# 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  $\text{mol L}^{-1}$   
 $Z_i$  το φορτίο του ιόντος

! Λαμβάνει υπ' όψη την επίδραση του σθένους των ιόντων

- Γλυκό νερό  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$   $\text{mol L}^{-1}$
- Θαλάσσιο νερό  $0.7$   $\text{mol L}^{-1}$



# ΕΝΕΡΓΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ - ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗΣ ΕΝΕΡΓΟΤΗΤΑΣ

$$a_i = c_i \gamma_i$$

$C_i (m_i)$  η συγκέντρωση του ιόντος  $i$  στο διάλυμα σε mol L<sup>-1</sup>  
 $\gamma_i$  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)





# Συντελεστής ενεργότητας και συγκέντρωση στα υδατικά διαλύματα

Αραιό διάλυμα

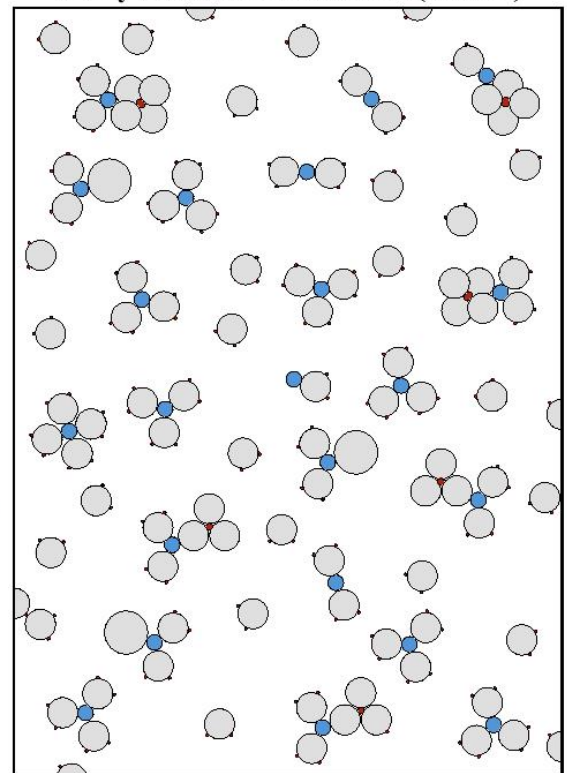
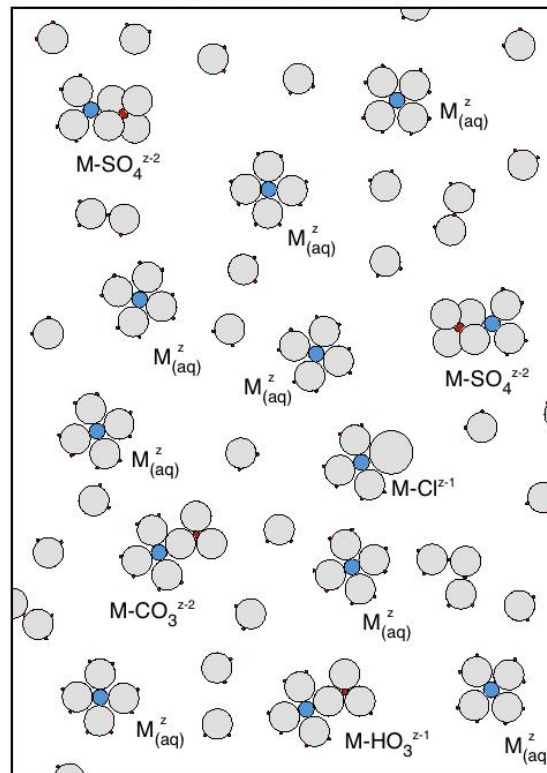
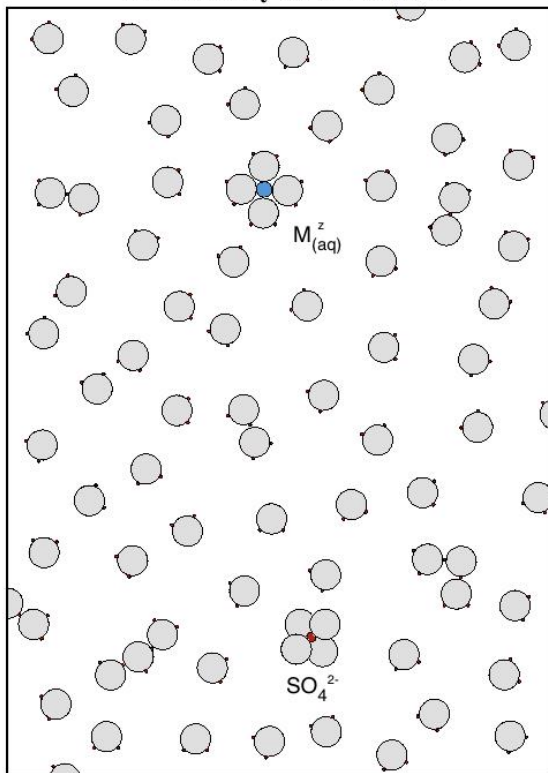
Πυκνό διάλυμα

Πολύ πυκνό διάλυμα (άλμη)

an infinitely dilute solution

a concentrated solution

a very concentrated solution (a brine)



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

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

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

4



# 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

$\alpha_i$  η ακτίνα του ενυδατομένου ιόντος i

! Η εξίσωση ισχύει μόνο για αραιά υδατικά διαλύματα  
(I = 0-0.1 mol L<sup>-1</sup>)

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)

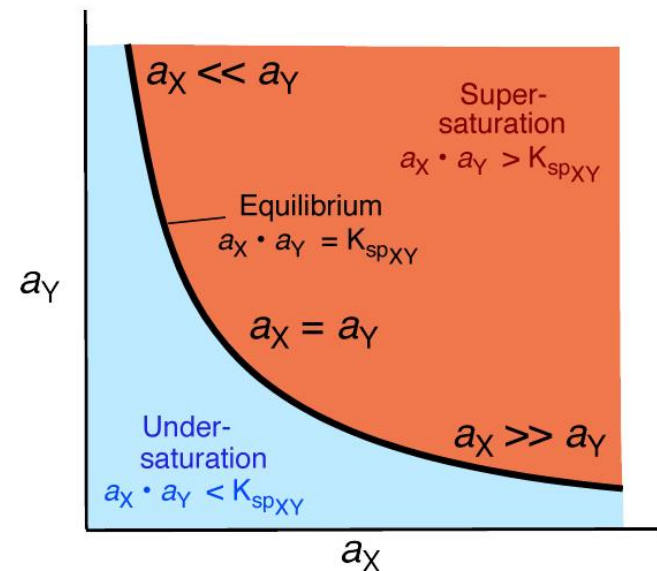
$$\Omega = \frac{IAP}{K_{sp}}$$

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

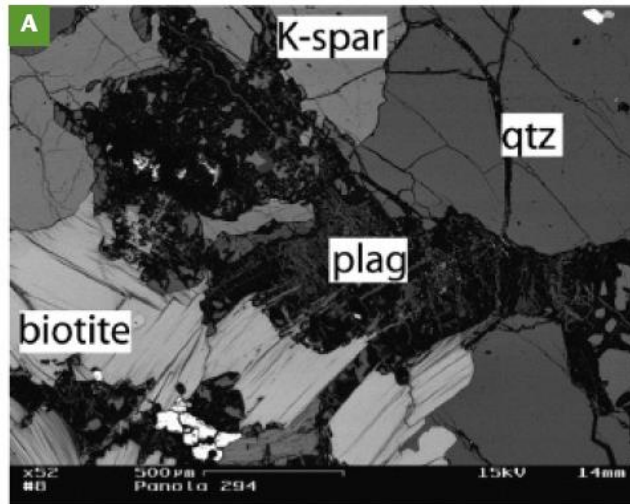
$\Omega = 1 \rightarrow$  κατάσταση ισορροπίας

$\Omega < 1 \rightarrow$  Υποκορεσμένο διάλυμα

$\Omega > 1 \rightarrow$  Υπερκορεσμένο διάλυμα



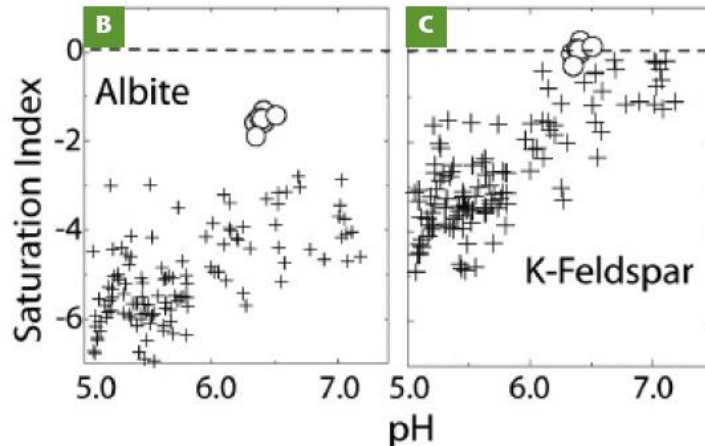
# Δείκτης κορεσμού υδατικού διαλύματος



Διαφορές στο βαθμό αποσάθρωσης ορυκτών σε γρανίτη (μικροφωτο. SEM)

και

αντίστοιχοι δείκτες κορεσμού του υπόγειου νερού στα ορυκτά αλβίτης και Κ-άστριος

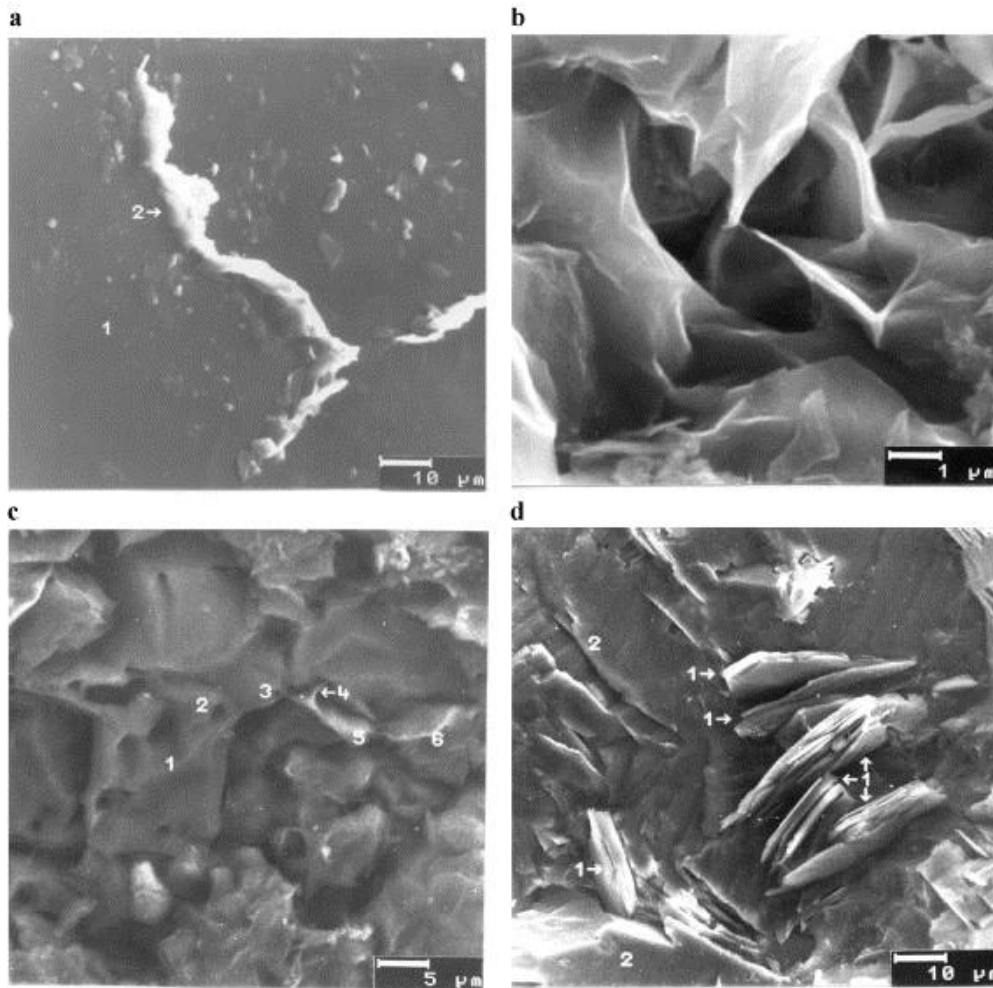


ELEMENTS, Vol. 3, pp. 315-319

6



# Ανάπτυξη σμεκτίτη επί αλβίτη



Παρατήρηση χημικών αντιδράσεων σε επιφάνειες ορυκτών με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

7

*ELEMENTS*, VOL. 3, PP. 315-319



# ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ- ΕΝΩΣΕΩΝ στο πόσιμο νερό

- Μαγνήσιο → σιδηρομαγνησιούχα πυριτικά, ανθρακικά, δευτερογενή πυριτικά. Μεγάλος χρόνος παραμονής στον ωκεανό  $Mg > Ca$  στο θαλάσσιο νερό.
- Ασβέστιο → κυρίως ανθρακικά (ασβεστίτης, δολομίτης) αλλά και πρωτογενή πυριτικά – δευτερογενή αργιλοπυριτικά.
- Νάτριο → αργιλικά, πλαγιόκλαστα (κυρίως), εβαπορίτες, αλλά και βιομηχανικά απόβλητα.
- Κάλιο → κυρίως άστριοι, αστιοειδή, εβαπορίτες, αργιλικά . Αντίσταση πρωτογενών πηγών στην αποσάθρωση → 1/10 -1/100 συγκεντρώσεων Na στο νερό.
- Στρόντιο → Παρόμοια χημ. συμπεριφορά με Ca. Θεικά ορυκτά σε εβαπορίτες.



# ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΙΟΝΤΩΝ- ΕΝΩΣΕΩΝ

- Χλώριο → Κυρίως εβαπορίτες, παγιδευμένο σε αργίλους, ένδειξη θαλάσσιας διείσδυσης.
- Άζωτο → Ρυπαντής γλυκού νερού (νιτρικά ιόντα, νιτρώδη, αμμωνία) βιολογικής προέλευσης.
- Θείο → Θεϊκά ανιόντα από οξείδωση σουλφιδίων, θεικών. Έλεγχος συγκέντρωσης μέσω μικροβιακής αναγωγής.
- Φωσφόρος → Φωσφορικά ιόντα από λιπάσματα, φυσική πηγή ο απατίτης.
- Φθόριο → Φθορίτης, απατίτης, μαρμαρυγίας, ανθρωπογενής πηγές. Χαμηλή διαλυτότητα. Συνέπιες στην υγεία.
- Ιώδιο, βρώμιο → Παρόμοια με Cl. Πιθανή ανθρωπογενής προέλευση.
- Πυρίτιο → Χαμηλή διαλυτότητα σε φυσικά νερά. Αύξηση, με αύξηση pH, T.





# ΕΛΕΓΧΟΣ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

- Δειγματοληψία- χημική ανάλυση.
- Έλεγχος ποιότητας ανάλυσης με εξισορρόπηση ιόντων.
- Γραφική απεικόνιση χημικών αναλύσεων π.χ. στήλες ανιόντων / κατιόντων, τριγωνικά διαγράμματα (Piper), διαγράμματα Stiff- Χρήση κυρίων στοιχείων του νερού.
- Στόχος η ομαδοποίηση των αποτελεσμάτων και η ταξινόμηση νερών ανά τύπο – υδροφορέα. Επίσης δυνατή η διερεύνηση ανάμιξης νερών υδροφορέων.



# ΓΕΩΧΗΜΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΟΙΟΤΗΤΑΣ ΝΕΡΟΥ

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΣ	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ
Σκληρότητα	Άθροισμα ιόντων που είναι δυνατό να καθιζάνουν από το νερό (Ca, Mg, Fe) σε meq/L ή mg CaCO <sub>3</sub> /L ή σε βαθμούς σκληρότητας.
Βαθμοί σκληρότητας	1 γερμανικός βαθμός = 17.8 mg Ca CO <sub>3</sub> /L 1 γαλλικός βαθμός = 10 mg Ca CO <sub>3</sub> /L
Παροδική σκληρότητα	Κλάσμα συγκέντρωσης Ca, Mg που εξισορροπείται από HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Μόνιμη σκληρότητα	Περίσσεια συγκέντρωσης Ca, Mg σε σχέση με HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
Χρώμα	Σύγκριση με διάλυμα Co, Pt
EC	Ειδική ηλεκτρική αγωγιμότητα (μS/cm). EC =100 x meq ιόντων/ L
pH	-log[H <sup>+</sup> ]
Eh/ pe	Δυναμικό οξειδοαναγωγής (Volt)/ pe= - log[e <sup>-</sup> ]= Eh/ 0.059
Αλκαλικότητα (Alk)	Ικανότητα εξουδετέρωσης οξέων – τιτλοδότηση με θειικό οξύ
TIC	Ολικός ανόργανος άνθρακας
TOC	Ολικός οργανικός άνθρακας
COD	Απαιτούμενο οξυγόνο για χημικές αντιδράσεις
BOD	Απαιτούμενο οξυγόνο για βιολογικές αντιδράσεις



# ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΠΑΡΑΚΟΛΟΥΘΗΣΗΣ

ΚΑΤΙΟΝΤΑ	Na, K, Ca, Mg, NH <sub>4</sub>
ΑΝΙΟΝΤΑ	Cl, CN, HCO <sub>3</sub> , F, SO <sub>4</sub> , NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ ΚΑΙ ΤΟΞΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	Fe, Cu, Zn, Pb, Cd, Al, Ni, Mn, As, Cr, Se, Ag, B, Ba, Be, Bi, Co, Si, Hg, Sb, Br, Li, Mo, Sr, Tl, Ti, V
ΆΛΛΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ	pH, Eh, T, SiO <sub>2</sub> , O, TDS, EC



# 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 (1/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες

Εικόνα 1: Διαλυτότητα αλάτων. CC BY-SA ChemPRIME. Σύνδεσμος:  
<http://wiki.chemprime.chemeddl.org/index.php/File:Solubility.JPG>. Πηγή:  
wiki.chemprime.chemeddl.org

Εικόνα 2: Copyrighted.

Εικόνα 3: Aqueous speciation of some hard cations across the periodic table.  
Copyright University of Georgia. Σύνδεσμος:  
<http://www.gly.uga.edu/railsback/Fundamentals/PTSpeciation200602LS.jpg>. Πηγή:  
www.gly.uga.edu



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

Εικόνα 4: Activity and activity coefficients V. Copyright University of Georgia.

Σύνδεσμος:

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

Εικόνα 5: Copyrighted.

Εικόνα 6: Copyrighted. Πηγή: ELEMENTS, Vol. 3, PP. 315-319.

Εικόνα 7: Copyrighted. Πηγή: ELEMENTS, Vol. 3, PP. 315-319.

