

Группа РГ-17
19 октября 2020 г.
Дисциплина ГИДРОГЕОХИМИЯ

Лекция

Кислотно-щелочные и окислительно-восстановительные состояния
подземных вод

Водородный показатель (рН) дает представление об общем щелочно-кислотном состоянии воды и, как и минерализация, является одной из ее важнейших интегральных характеристик. Несмотря на то что вода диссоциирует чрезвычайно слабо (из 55,56 моль, содержащихся в 1 дм³, диссоциирует всего лишь 10⁻⁷), значение этого явления для химии природных вод трудно переоценить. От щелочно-кислотного состояния воды зависят многие гидрохимические процессы: осаждение и растворение, миграционная способность, характер микрофлоры и др. Водородный показатель (рН) представляет собой десятичный логарифм концентрации (или активности) водородных ионов, взятых с обратным знаком:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+].$$

Поскольку константа диссоциации воды при температуре 22°C составляет:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16},$$

то произведение активностей продуктов диссоциации, так называемое ионное произведение воды $K_w = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 1,008 \cdot 10^{-14}$.

При равенстве концентраций ионов водорода и гидроксид-ионов реакция среды должна быть нейтральной. Для температуры $t=25^\circ\text{C}$ это возможно при концентрации $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 1,008 \cdot 10^{-14} \cdot 10^{-7}$ моль/дм³, для нейтральной среды $\text{pH} = 7,0$. При большей концентрации ионов водорода, т.е. при $\text{pH} < 7$ (например, 10⁻⁵, $\text{pH} = 5$), вода будет иметь кислую реакцию и соответственно при меньшей – щелочную.

Величины рН подземных вод изменяются в широком диапазоне: от менее 0 до 2–3,5 в ультракислых водах областей современного вулканизма, до

9–12,5 в некоторых водах, связанных с ультраосновными породами, в содовых и сероводородсодержащих рассолах. Обычные величины рН составляют: для грунтовых вод 6,4–7,5, для артезианских 7,3–8,5.

Для вод зоны гипергенеза Л.С. Шварцев выделяет четыре градации по щелочно-кислотным свойствам: сильнокислые рН < 3,0, кислые и слабокислые рН 3,0–6,5, нейтральные и слабощелочные рН 6,5–8,5, сильнощелочные рН > 8,5. В зависимости от температуры и степени минерализации границы градаций могут сдвигаться. У питьевой воды рН должно находиться в пределах 6,0–9,0. В полевых условиях величины рН определяются рН- и колориметрическими методами, в стационарных – с помощью потенциометров.

Окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) – Eh воды характеризует соотношение окисленных и восстановленных форм всех содержащихся в ней элементов переменной валентности и так же, как и две предыдущие, является важнейшей интегральной характеристикой состава воды. Из таких элементов для химического состава подземных вод наибольшее значение имеют: сера (-2, +2, +4, +6), железо (+2, +3), азот (-3, +3, +5), марганец (+2, +3, +4), фосфор (+3, +5) и др.

Поскольку экспериментальное определение абсолютных величин потенциалов систем конкретных элементов связано с определенными сложностями, количественная оценка ОВП в каждом конкретном случае проводится относительно нормального (стандартного) потенциала. Последний представляет собой разность между потенциалами данной и стандартной (водородной системы) реакций. Величины его приводятся в справочниках. Таким образом, ОВП всегда величина относительная.

Величины ОВП систем элементов, замеренные в стандартных условиях и превышающие значение нормального потенциала, считаются положительными, меньшие – отрицательными. Это не означает, что в системах с положительными значениями ОВП происходит только окисление, а с отрицательными – только восстановление. Каждая из них может оказаться

как окислительной, так и восстановительной в зависимости от того, по отношению к какой системе ее рассматривать.

Основными потенциалзадающими системами подземных вод являются системы кислорода, серы и в меньшей степени железа, азота, органических веществ. Система кислорода задает положительные значения E_h от 0 до 0,45–0,7 В при содержании кислорода $n \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Системой серы, участвующей в анаэробных биохимических процессах, чаще задаются отрицательные (до -0,4 В) значения ОВП. Наличие сероводорода является признаком восстановительной обстановки. Система железа выдвигается на первый план при отсутствии первых двух, обычно в богатых органикой гумусового типа грунтовых водах, питающихся болотными. Критериями бессероводородной восстановительной обстановки являются отсутствие кислорода и наличие двухвалентного железа (сизо-зеленая окраска породы на участке выхода источника), окислительной – свободный кислород (бурая окраска, обусловленная гидроксидами железа).

Значения ОВП подземных вод изменяются в широком диапазоне (от -0,5 до +0,7 В). Поверхностные и грунтовые воды характеризуются величинами E_h от +0,15 до +0,7 В, подземные воды глубоких частей артезианских бассейнов – от 0 до -0,5 В. Низкие величины наблюдаются в водах нефтяных месторождений, минимальные (от -0,6 до -0,7 В) – в сильнощелочных рассолах в гипсах, максимальные (до +0,86 В при $pH < 2$) обнаружены в рудничных водах при активной деятельности железобактерий [10]. На рис. 1.2 показано положение различных типов природных вод в координатах $pH - E_h$.

Величины ОВП обычно уменьшаются с глубиной, но в некоторых условиях (участки разгрузки подземных вод, болота) отрицательные величины ОВП наблюдаются и на дневной поверхности .

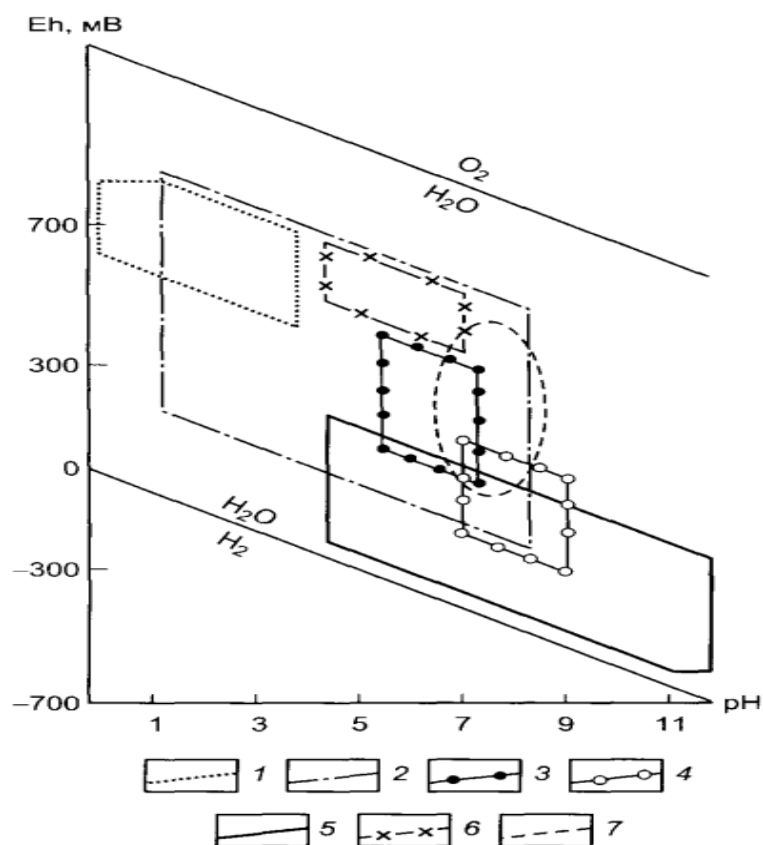


Рис. 1. Положение различных типов подземных вод.

Подземные воды: 1 – кислые термальные районов современного магматизма; 2 – грунтовые, в том числе воды зон окисления ($\text{pH} < 4$) и цементации ($\text{pH} > 6$) сульфидных месторождений; 3 – углекислые, 4 – азотные термальные); 5 – рассолы артезианских бассейнов платформ, краевых прогибов и межгорных впадин, в том числе связанные с галогенными формациями. Атмосферные воды: 6 – дождевые. Поверхностные воды: 7 – морские и океанические

Важнейшее значение и наибольшую информативность в гидрогеохимии имеет совместная интерпретация данных по щелочно-кислотным и окислительно-восстановительным свойствам подземных вод. Большое распространение получили так называемые Eh—pH диаграммы, позволяющие получить наглядную картину возможных равновесий и миграционных форм в системах элементов переменной валентности.

Контрольные вопросы: Дайте понятие о кислотно-щелочном показателе. Дайте общую характеристику окислительно-восстановительному потенциалу. Причины и пределы изменения показателя кислотно-щелочных свойств. Пределы изменений окислительно-восстановительного потенциала подземных вод. Главные критерии окислительной и восстановительной обстановок.