

POTENCJAŁ REDOKSOWY W PRZYRODZIE

Stabilność pierwiastka w danym stanie utlenienia zależy od energii związania lub oderwania elektronów, którą określa bliżej potencjał redokсовy*. W danym układzie odwracalnym wyraża on tendencję elektronów do wędrówki, określając zarazem stopień utlenienia w układzie utleniająco-redukcyjnym. Potencjał redokсовy jest wartością względną odnoszoną do reakcji standartowej.



Potencjał utleniający (E_0) tej reakcji, przy aktywności reagujących substancji równej jedności przyjęto

* Stosowane bywają także zbliżone aczkolwiek nie jednoznaczne wskaźniki — potencjał utleniający i redukcyjno-utleniający.

UKD 550.42:553.872:113:550.84:553.43:551.738.3:553.008

umownie jako 0,00 wolta. Potencjał redokсовy mierzony względem normalnej elektrody wodorowej wyrażony jest równaniem Petersa i wynosi:

$$E_h = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a \cdot \text{utlen.}}{a \cdot \text{reduk.}}$$

gdzie $R = 8,3107$ woltikulombów, $T =$ temperatura w układzie bezwzględnym ($25^\circ\text{C} = 298^\circ\text{K}$) $F = 96\,500$ kulombów.

Potencjał redokсовy równa się normalnemu, gdy układ jest w 50% utleniony, a w 50% zredukowany. W układach złożonych (będących w stanie równowagi) potencjał redokсовy jest rezultatem współdziałania wszystkich obecnych reduktorów i utleniaczy. Wyrazem tego jest równanie:

$$Eh = E_{Fe^{3+} - Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} =$$

$$= E_{Mn^{4+} - Mn^{2+}} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Mn^{4+}}}{a_{Mn^{2+}}} =$$

$$= \frac{RT}{2F} \ln \frac{a^2 H}{pH_2} = \text{itd.}$$

Między potencjałem redokсовym (Eh) i wykładnikiem wodorowym (pH) istnieje ścisła zależność. Gdy wykładnik wodorowy wyraża stężenie jonów wodorowych (H⁺), czyli kwasowość lub alkaliczność układu, to potencjał redokсовy wyraża tendencję elektronów do wędrowki, czyli tendencję układu do utleniania, bądź redukcji. Potencjał redokсовy zależy od stężenia substancji reagujących. Jest to szczególnie ważne dla reakcji, w których następuje wydzielanie lub wiązanie wodoru, bądź też grupy hydroksylowej. W reakcjach tych zmiany wykładnika wodorowego powodują znaczne zmiany potencjału redokсового. Na ryc. 1 przedstawiono zależność potencjału redokсового od wykładnika wodorowego dla niektórych reakcji.

Uzupełniająco należy wyjaśnić, iż stosowane za Clariem (12) wyrażenie rH spotykane niekiedy w starszych pracach nie znajduje obecnie zupełnie zastosowania w geochemii. Wyrażenie to obejmuje zarówno Eh, jak i pH układu i zdefiniowane jest równaniem:

$$rH = \log \frac{1}{P}$$

gdzie (P) ciśnienie gazowego wodoru będącego w równowadze z układem. W układzie o prostoliniowej zależności Eh i pH wyrażenie rH wynosi odpowiednio:

$$rH = \frac{Eh + 0.06 pH}{0.03}$$

W skomplikowanych układach redokсовых spotykanych w przyrodzie nie stwierdza się dla poszczególnych równań prostoliniowej zależności Eh i pH, a zatem wyrażenie rH jest nieprzydatne, stosowanie jego zostało dawno zaniechane.

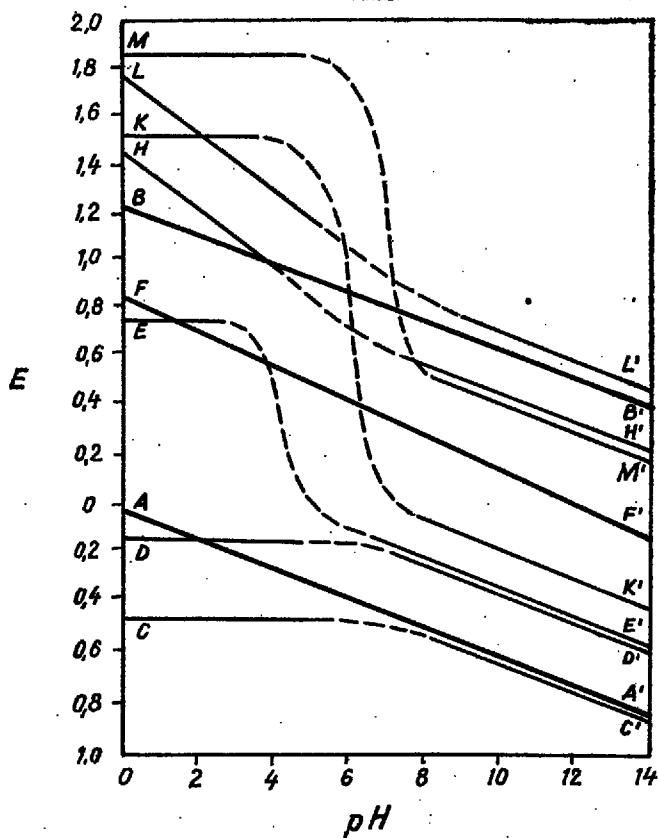
Pojemność redukcyjna lub utleniająca układu (obciążenie) jest funkcją ilości elektronów, mogących wziąć udział w reakcji. Wskaźnikiem pojemności redokсовой jest obciążenie, które funkcjonalnie wiąże się z potencjałem. Zależność wzajemna pojemności redokсовых może być porównana do zależności między np. ilością ciepła a temperaturą, pojemnością buforową lub kwasowością oznaczaną miareczkowaniem i wykładnikiem wodorowym.

POTENCJAŁ REDOKSOVY W PRZYRODZIE

W skorupie ziemskiej pierwiastki występują w różnym stanie utlenienia np. żelazo (2, 3), mangan (2, 3, 4), wanad (3, 4, 5), miedź (0, 1, 2), kobalt (2, 3), siarka (-2, 0, 6), azot (3, 0, 5). Warunki utleniająco-redukcyjne mają wielki wpływ na migrację, rozproszenie lub koncentrację pierwiastków. Ruchliwość pierwiastków występujących w przyrodzie w różnych stopniach utlenienia zależy przede wszystkim od tego w jakim stopniu utlenienia występuje pierwiastek w danym środowisku.

W warunkach utleniających koncentrują się pierwiastki Fe, Mn, Ti, Co, których jony wyższych stopni utlenienia są nietrwałe, ulegając hydrolizie w roztworach neutralnych. Inne pierwiastki wykazujące w stanie utlenienia większą ruchliwość gromadzą się w warunkach redukcyjnych. Należą do nich m.in. U, V i Mo.

Zakres potencjałów redokсовых spotykanych w przyrodzie określają reakcje, które mogą przebiegać samoczynnie (9). W środowisku wodnym mogą to być tylko takie reakcje, których potencjały redokсовe

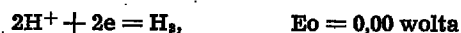
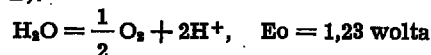


Ryc. 1. Zależność potencjału utleniającego od pH dla równań:

- | | |
|---|---|
| A. $H_2 = 2H^+ + 2e$ | A'. $H_2 + 2OH^- = 2H_2O + 2e$ |
| B. $2H_2O = O_2 + 4H^+ + 4e$ | B'. $4OH^- = O_2 + 2H_2O + 4e$ |
| C. $Fe = Fe^{2+} + 2e$ | C'. $Fe + 2OH^- = Fe(OH)_2 + 2e$ |
| D. $Pb = Pb^{2+} + 2e$ | D'. $Pb + 2OH^- = PbO + H_2O + 2e$ |
| E. $Fe^{3+} = Fe^{2+} + e$ | E'. $Fe(OH)_2 + OH^- = Fe(OH)_3 + e$ |
| F. $NH_4^+ + 3H_2O = NO_3^- + 10H^+ + 8e$ | F'. $NH_3 + 9OH^- = NO_3^- + 6H_2O + 8e$ |
| H. $Pb^{2+} + 2H_2O = PbO_2 + 4H^+ + 2e$ | H'. $PbO + 2OH^- = PbO_2 + H_2O + 2e$ |
| K. $Mn^{2+} = Mn^{3+} + e$ | K'. $Mn(OH)_2 + OH^- = Mn(OH)_3 + e$ |
| L. $Ni^{2+} + 2H_2O = NiO_2 + 4H^+ + 2e$ | L'. $Ni(OH)_2 + 2OH^- = NiO_2 + 2H_2O + 2e$ |
| M. $Co^{2+} = Co^{3+} + e$ | M'. $Co(OH)_2 + OH^- = Co(OH)_3 + e$ |

Fig. 1. Dependence of oxidizing potential upon pH for the following equations:

mieszczą się między potencjałami reakcji (ryc. 1 reakcje A i B):



Forma utleniona każdego ogniwa o potencjale wyższym od pierwszej reakcji teoretycznie biorąc rozkłada wodę z wydzielaniem tlenu. Forma zredukowana jakiegokolwiek ogniwa o potencjale niższym od drugiego równania rozkłada wodę wydzielając wodór. Wprowadzile zjawiska nadnapięcia mogą uzasadniać niewielkie odchylenia od tych granic, tym niemniej obserwacje procesów sedymentacji wykazują, że potencjały podanych reakcji kontrolują występujące w przyrodzie procesy utleniania i redukcji.

Potencjał redokсовy roztworów wodnych zależy w znacznym stopniu od wykładnika wodorowego pH. W wodach naturalnych pH jest zmienne, waha się ono w granicach od 0 (w bardzo kwaśnych wodach obszarów działalności wulkanicznej) do 10 i więcej

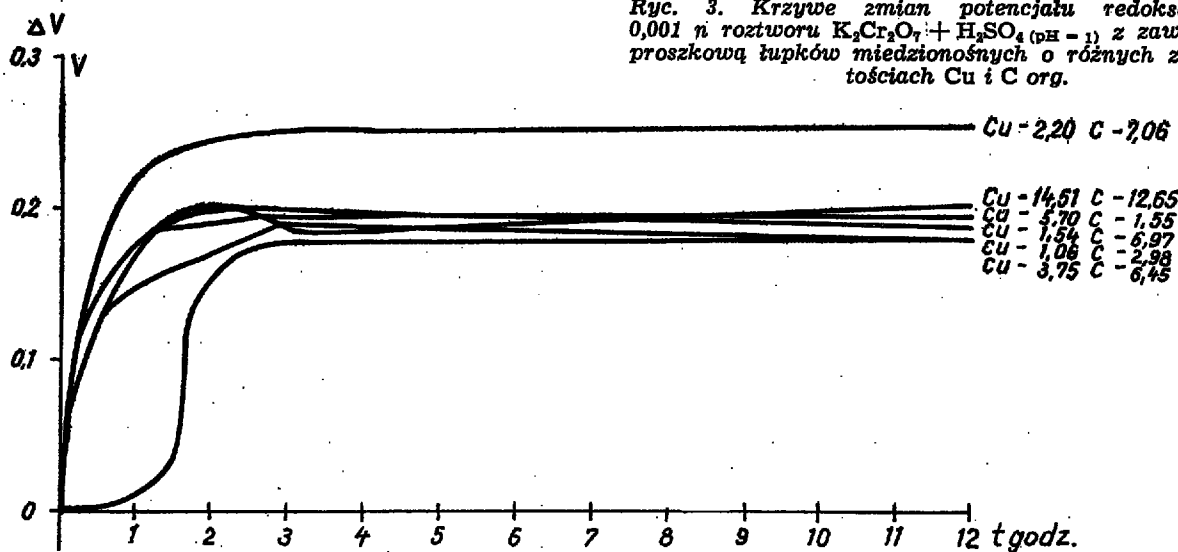


Fig. 3. Curves of redox potential changes of 0,001 n solution $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (pH = 1) with powder suspen-

sion of copper-bearing shales having various Cu and org. C contents

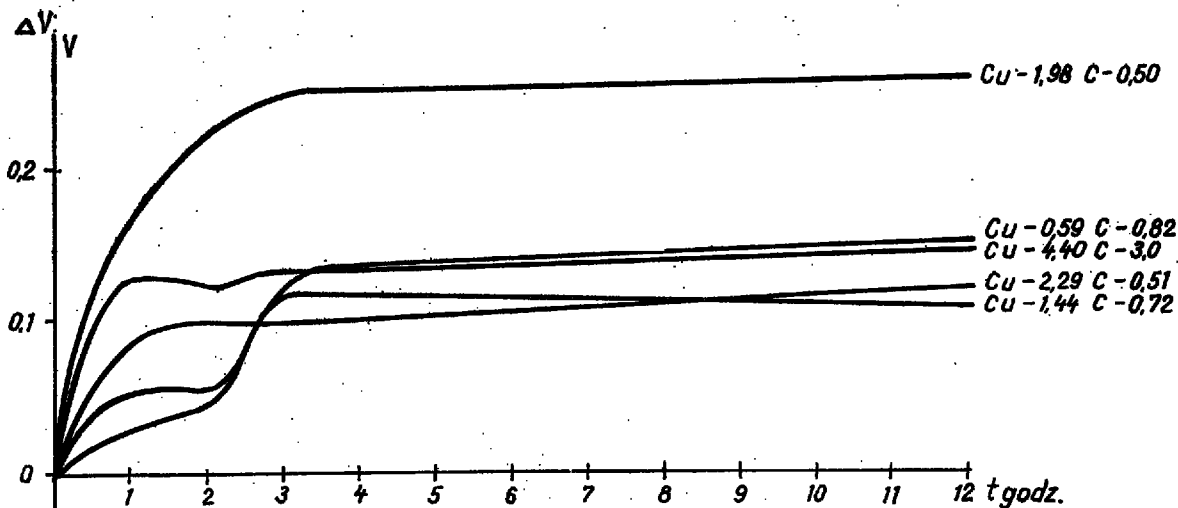


Fig. 4. Curves of redox potential changes of 0,001 n solution $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (pH = 1) with powder suspension of clayey limestones, containing changing contents of Cu and org. C.

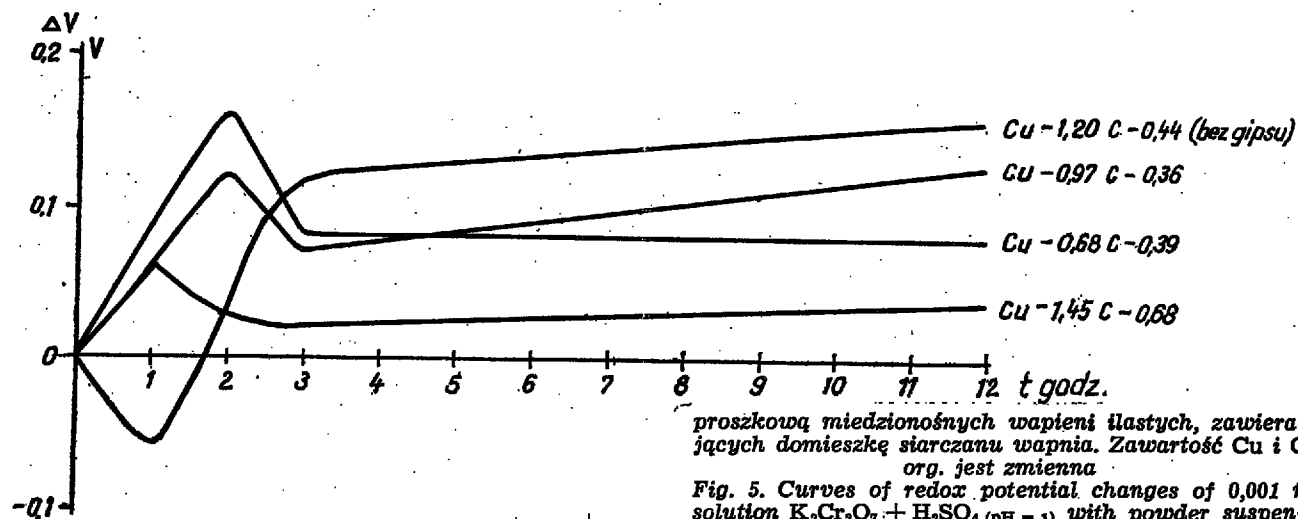
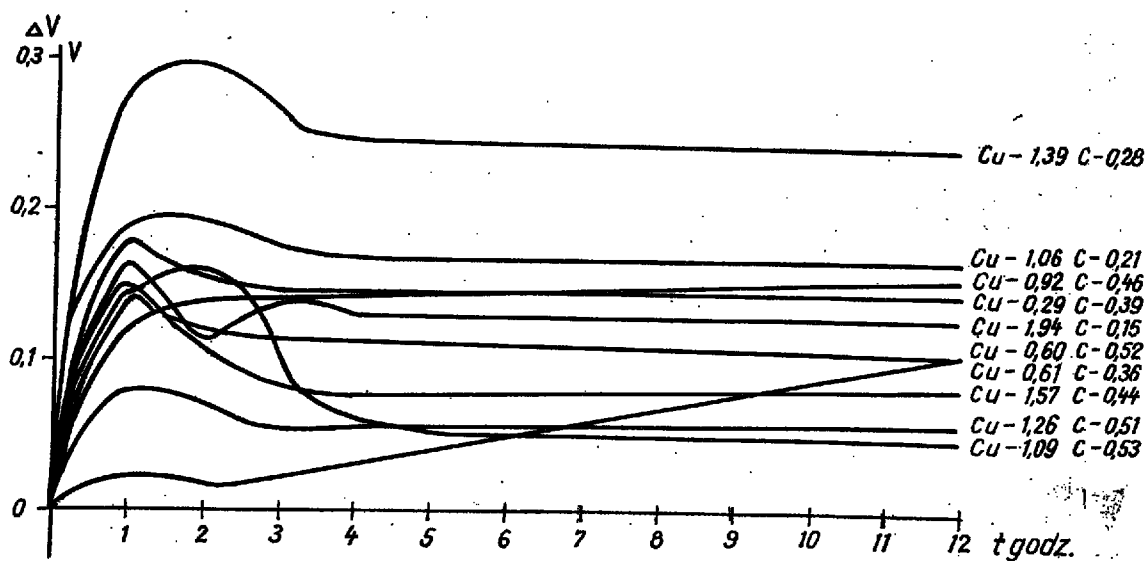


Fig. 5. Curves of redox potential changes of 0,001 n solution $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (pH = 1) with powder suspension of copper-bearing clayey limestones containing an admixture of calcium sulphate. Content of Cu and org. C is varying.



Ryc. 6. Krzywe zmian potencjału redoksoowego 0,001 n roztworu $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (pH = 1) z zawiesiną proszkową miedzionośnych piaskowców, zawierających zmienne ilości Cu i C org.

Fig. 6. Curves of redox potential changes of 0,001 n solution $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ (pH = 1) with powder suspension of copper-bearing sandstones containing changing amounts of Cu and org. C.

1. Kolorymetryczna metoda wskaźnikowa pomiaru potencjału redoksoowego wykorzystuje własność zmieniania zabarwienia w stanie utlenionym i zredukowanym niektórych wskaźników organicznych. Używane są one analogicznie jak wskaźniki kolorymetryczne służące do oznaczania pH roztworów. Liczne tego typu wskaźniki zestawiała w swej pracy C. E. Zo Bell (12).

2. Wskaźnikowa metoda oznaczania pojemności redukcyjnej polega na miareczkowaniu odpowiednim wskaźnikiem odmierzonej ilości materiału w odpowiedniej zawieszynie wodnej w zamkniętym układzie. Miarą pojemności redukcyjnej przy danym pH jest ilość wskaźnika odbarwionego przez próbkę. Koniec miareczkowania określany jest elektrometrycznie.

3. Chemiczno-elektrometryczne metody wyznaczają parametry nieco różne od właściwego potencjału redoksoowego, łączące w sobie potencjał redoksoowy, pojemność redukcyjną a nawet krzywe utlenienia i rozpuszczania. Określane są one jako własności utleniająco-redukcyjne skał. Sproszkowaną skałę badaną wprowadza się do rozpuszczalnika będącego silnym środkiem utleniającym, jednocześnie mierząc zmiany potencjału redoksoowego układu. Wyniki odnosi się względem pierwotnego potencjału rozpuszczalnika. Wyróżnia się dwa warianty metodyczne stosujące jako rozpuszczalniki słabe lub silne utleniacze.

Przykładem pierwszego wariantu może być zastosowany przez Sturgisa (10) rozcieńczony roztwór dwuchromianu potasu i siarczanu potasu. Drugi wariant został zastosowany przez autorów do pomiaru własności utleniająco-redukcyjnych cechsztyńskich rud miedzi. Dogodnym silnym utleniaczem zaproponowanym przez Bardossy i Broda (2) jest roztwór dwuchromianu potasu i kwasu siarkowego o pH = 1.

Zastrzeżenia stawiane metodom chemiczno-elektrometrycznym podkreślają, iż stosowanie słabych środków utleniających nie wywołuje utlenienia niektórych związków organicznych, a trudniej rozpuszczalne substancje nieorganiczne o własnościach redukcyjnych nie wchodzi w reakcję z utleniaczem. Wadą metody stosującej silne środki utleniające jest wywoływany przez nie pełny rozkład substancji organicznych i wchodzenie w reakcję z niektórymi składnikami badanej próbki. Przeobrażenia te wywołują nieodwracalne procesy w badanym materiale, zmieniając jego układy redoksoowe. Biorąc pod uwagę przedstawione zastrzeżenia stwierdzić jednak należy, iż me-

tody chemiczno-elektrometryczne dostarczają cennych informacji o własnościach utleniająco-redukcyjnych i stopniu utlenienia lub redukcji badanej skały.

WŁASNOŚCI UTLENIAJĄCO-REDUKCYJNE MIEDZIONOŚNYCH SKAŁ CECHSZTYŃNY

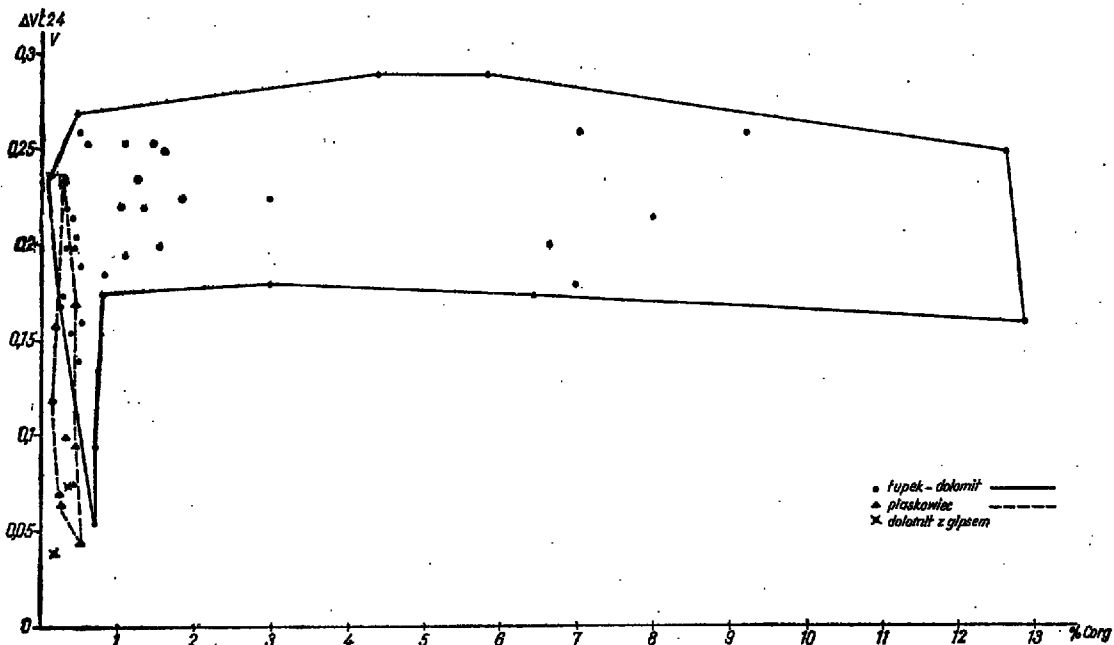
Procesy redukcyjne przebiegające w specyficznych warunkach sedimentacji w morzach typu euksynicznego prowadzą niekiedy do nagromadzenia znacznych ilości metali w osadach zwanych reduzatami (6, 7). Charakteryzują się one swoistą asocjacją pierwiastków. Najbardziej znanymi tego typu reduzatami są miedzionośne osady dolnego cechsztynu. Liczne próbki tego typu skał z obszaru monokliny wrocławskiej zbadano w celu ustalenia ich własności utleniająco-redukcyjnych.

Badania wykonano metodą chemiczno-elektrometryczną zaproponowaną przez Bardossy i Broda (2, 11). Badaną skałę analitycznie rozdrobnioną rozpuszczano za pomocą silnego środka utleniającego. Stosowano 0,001 n, 0,01 n i 0,1 n wodny roztwór $K_2Cr_2O_7$, dodając H_2SO_4 do pH = 1. Pomiaru Eh wykonano elektrometrycznie na pH-metrze typu Tychy-5A, po upływie 1, 2, 3 i 24 godz. Oznaczenia wykonał T. Miśtak.

Wyniki zestawiono w postaci krzywych zmian potencjału redoksoowego 0,001 n, 0,01 n i 0,1 n roztworu rozpuszczalnika po wprowadzeniu zawiesziny badanej skały, odnosząc wyniki do napięcia początkowego. Ponadto wykreślono krzywe zmian różnicy potencjałów między rozpuszczalnikami o różnych stężeniach. Krzywe zmian potencjału redoksoowego rozpuszczalnika mają przebieg charakterystyczny dla poszczególnych typów skał miedzionośnych, a także dla tych samych typów skał o różnym nasileniu mineralizacji.

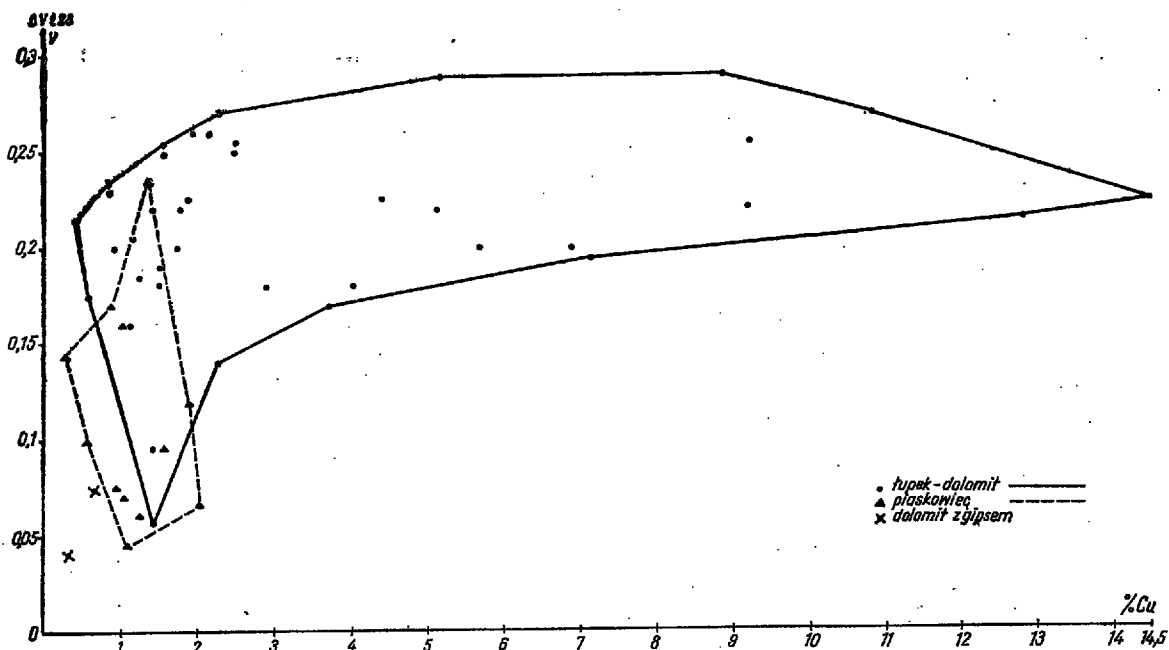
W stosowanej metodzie najbardziej interesujące są krzywe uzyskane dla 0,001 n roztworu rozpuszczalnika (3). Krzywe mają różne kształty w początkowym odcinku, potem równowaga ustala się na pewnym poziomie zaniżonym względem początkowego. Świadczy to o większej redukcyjności układu. Krzywe te względem napięcia początkowego dla 0,001 n roztworu przedstawiono na ryc. 3, 4, 5, 6. Zależność kształtu krzywych od typu skały miedzionośnej przedstawia się następująco.

Łupki miedzionośne wykazują największe obniżenie napięcia redoksoowego stosowanego rozpuszczalnika (nazywanego dalej odczynnikiem Bardossy), sięgające



Ryc. 7. Zależność ustalonego ($t = 24$ godz.) potencjału redokсового 0,001 n roztworu $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ($pH = 1$) z zawieszoną proszkową skałą miedzionośnych od zawartości C org. w skałe

Fig. 7. Dependence of established ($t = 24$ hours) redox potential of 0,001 n solution $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$ ($pH = 1$) with powder suspension of copper-bearing rocks upon contents of org. C in rock.



Ryc. 8. Zależność ustalonego ($t = 24$ godz.) potencjału redokсового 0,001 n roztworu $K_2Cr_2O_7$ ($pH = 1$) z zawieszoną proszkową skałą miedzionośnych, od zawartości miedzi w skałe

Fig. 8. Dependence of established ($t = 24$ hours) redox potential of 0,001 n solution $K_2Cr_2O_7$ ($pH = 1$) with powder suspension of copper-bearing rocks upon contents of copper in rock

do 0,3 V dla stanu ustalonego ($t = 24$ godz.). Obniżenie następuje szybko, często już w pierwszej godzinie pomiaru. W początkowym odcinku krzywa nie posiada chwilowych ekstremów wykazując charakter monotonnie wzrastający (ryc. 3).

Miedzionośne dolomity (wapienie) ilaste obniżają znacznie słabiej potencjał redokсовy odczynnika Bardossy, zwykle wyraźnie poniżej 0,2 V. W początkowym odcinku krzywej zaznacza się szybki wzrost do pewnego maksimum, po czym układ staje się ponownie przez pewien czas bardziej utleniający, z kolei następuje ustalone obniżenie potencjału, mniejsze jed-

nak niż w przypadku łupków. Początkowe obniżenie jest mniejsze od końcowego (ustalonego) (ryc. 4).

Krzywe dolomitów (wapieni) miedzionośnych zawierających domieszkę siarczanów wapnia posiadają charakterystyczne ekstremum ostro zaznaczające się w początkowym odcinku krzywej. Obniżenie to jest niekiedy większe od obniżenia ustalonego; nie przekracza jednak 0,2 V. Jego intensywność wydaje się być proporcjonalna do zawartości domieszki siarczanów wapnia w skałe (ryc. 5).

Piaskowce miedzionośne wykazują w początkowym odcinku krzywej okresowe łagodnie zaznaczone ekstre-

mum obniżenia napięcia redokсового odczynnika Bardossy, potem powoli ustala się stałe obniżenie potencjału na poziomie nieco wyższym (ryc. 6).

Od omówionych powyżej prawidłowości stwierdza się niejednokrotnie odstępstwa, związane z jednoczesnymi zmianami składu chemicznego skały. Spośród wielu czynników, mogących wywierać wpływ na przebieg omawianych krzywych, przebadano zależność od zawartości dwóch najważniejszych skorelowanych między sobą składników skał miedzionośnych, a mianowicie miedzi i węgla organicznego (5, 6, 7). (ryc. 7 i 8). Wstępnie postulować można następujące sformułowania.

Własności redukcyjne skały mierzonej metodą Bardossy zależne są przede wszystkim od zawartości w skale węgla organicznego i skorelowanej z nią miedzi. Skała zawierająca powyżej 0,75% C org. wykazuje redukcyjność określoną $\Delta V = 0,175 - 0,3$ V wg metody Bardossy. Maksymalną redukcyjność obserwuje się przy zawartości 4-5% C org. Odchylenia chwilowe nie przekraczają 0,35 V. Skały zawierające poniżej 0,75% C org. wykazują odchylenia potencjału mniejsze od 0,15 volta. Mniejsze obniżenie potencjału charakterystyczne jest dla skał najbardziej zasobnych w części organiczne. Przypuszczalnie jest ono wyrazem ogólniejszej prawidłowości stwierdzonej dla różnych reduktów (12), według której układy o dużej pojemności redukcyjnej wykazują niższy potencjał redokso- wy niż układy o mniejszej pojemności. Im osad jest silniej redukcyjny, tym mniejsza jest na ogół jego pojemność redukcyjna.

Zaznaczony liniami konturowymi obszar rozmieszczenia punktów zależności pomierzonego potencjału (różnicy ΔV) od zawartości C org. jest wyrazem działania części organicznych jako zapory geochemicznej warunkującej silną redukcyjność skały.

Wyróżnione na wykresie piaskowce miedzionośne wykazują wybitnie różną charakterystykę. Duże zmiany własności redukcyjnych występują przy niewielkich zmianach zawartości C org. Przemawiać to może za metalotycznym charakterem mineralizacji w piaskowcach. Należy jednak zaznaczyć, że w tym interwale zawartości części organicznych, których miarą jest podana zawartość węgla organicznego, podobne wahania własności redukcyjnych stwierdza się niekiedy także dla skał serii węglany-lupki miedzionośne.

Podobnie kształtuje się obraz zależności oznaczanego potencjału od zawartości miedzi w skale. Maksymalne własności redukcyjne ($\Delta V = 0,3$) wykazują skały zawierające 4-9% Cu. Znaczne ilości miedzi (powyżej

2% Cu) występują tylko w skałach wykazujących silne własności redukcyjne ($\Delta V > 0,15$ V). Same związki miedzi nie wywierają tu decydującego wpływu.

Z przedstawionych wstępnych wyników badań prowadzonych przez autorów wnosić można o wybitnym wpływie redukcyjności środowiska osadów cechsztyńskich na kształtowanie się i intensywność mineralizacji. Omówione dane są jednocześnie przykładem znaczenia potencjału redokсового dla znajomości złóż mineralnych pochodzenia osadowego.

LITERATURA

1. Bas Becking L. G. M., Kaplan I. R., Moore D. — Limits of the natural environment in terms of pH and oxidation-reduction potentials. Journ. of Geol. 1960, 68, No 3.
2. Bardossy D., Bod M. — Nowy metod izmierenij opriedielenija oksiditelno-wostanowitielnych swoistw osadocznych porod. Geochimija 1960, nr 3.
3. Drozdowska A. A. — Okisliitelno-wostanowitielnyj potencjal porod i jego primienienii w geologiczeskoj praktike. AN USSR, Kijów 1963.
4. Garrels R. M. — Mineral equilibria. New York 1960.
5. Harańczyk Cz. — Correlation between Organic Carbon, Copper and Silver Content in Zechstein Copper-bearing Shales from the Lubin-Sieroszwice Region (Lower Silesia). Bull. d. L'Acad. Polon. d. Sci. Serie des sci. geol. et geogr. 1961, vol. IX, no 4.
6. Harańczyk Cz. — Petrographic classification of the Zechstein Copper-bearing Rocks from Lower Silesia. Ibidem 1963, vol. XII, no 1.
7. Harańczyk Cz. — Investigations of Copper-bearing Zechstein Shales from the Wrocław Monocline (Lower Silesia). Ibidem.
8. Latimer W. M. — Oxidation potentials. New York 1952.
9. Mason B. — Principles of Geochemistry. New York 1964.
10. Sturgis M. B. — Changes in Oxidation Reduction Equilibrium in soils as related to the Physical Properties of the Soil and the Growth of Rice. Louisiana Agric. Exper. Stat. Bull. 1936, No 271.
11. Szczepkowska I., Langer W. — Metoda badania własności utleniająco-redukcyjnych rud miedzi. Techn. posz. 1965, nr 13.
12. Zo Bell C. E. — Studies of redox Potential of marine Sediments. Bull. of Americ. Ass. of Petrol. Geol. 1946, t. 30, nr 4.

SUMMARY

The authors discuss the significance of redox potential and of reduction volume in the nature, and give some measuring methods applied. On the basis of the researches made by means of Bardossy, Boda method, preliminary characteristics of oxidation-reduction properties of Zechstein copper-bearing rocks are presented, too.

РЕЗЮМЕ

Авторы описывают значение редокс-потенциала и восстановительной емкости в природе и приводят методы их определения. Дают предварительную характеристику окислительно-восстановительных свойств меденосных цехштейновых пород по данным проведенных исследований методом Бардоссы, Бода.