

IONTOVÁ VÝMĚNA V POČÁTEČNÍCH STÁDIÍCH INTERAKCE ŽIVEC-VODA

Ion-exchange during initial stages of feldspar – water interaction

Markéta Camfrlová, Karel Vybíhal, Jiří Faimon

Ústav geologických věd, PŘF MU, Kotlářská 267/2, 611 37 Brno; e-mail: marketa.camfrlova@gmail.com

Key words: feldspar dissolution; ion exchange; alkali metals/H⁺ ratio; dissolution; PHREEQC simulation

Abstract

The sample of perthitic alkali feldspar (62.5 wt. % of $KAlSi_3O_8$ and 37.5 wt. % of albite, $Na_{0,996}Ca_{0,004}Al_{1,004}Si_{2,996}O_8$) was dissolved in a special stirred batch reactor (polyethylene vessel of 5 liter volume situated horizontally and rotating at few rotations per hour). The reactor was opened to atmosphere ($\log P_{CO_2} \sim -3.5$) through the mouth at the vessel axis. During the experiment, pH was monitored by pH-meter with combined glass electrode. Solutions were analyzed for Si, Al (spectrophotometry), K, Na (flame AAS), and Ca (ICP-OES). The results showed a fast preferential leaching of alkaline cations with respect to both Al and Si during the early stages of experiment that was diminishing during more advanced stages of the experiment. The released cations exceeded the consumed H^+ ions by the range of two up to four magnitudes. The preponderance of cations over H^+ ions was especially apparent during few initial days, when the buffering by atmospheric CO_2 was insufficient. Simulation of the process by the PHREEQC code covering the CO_2 buffering indicated that system feldspar–water– $CO_{2(g)}$ was evolving near the equilibrium in open system during the period after 5th day of the experiment. The results suggested that the mechanism of feldspar dissolution during the initial stages of the process does not correspond to a simple ion exchange and that it is more complicated.

Úvod

Interakce živec-voda je významný geologický proces na povrchu planety. Chemické zvětrávání živců se podílí na modifikaci přírodních vod a na vzniku sedimentů a půd. Ovlivňuje globální cykly CO_2 díky spotřebě CO_2 z atmosféry (Appelo – Postma 2005). Existuje všeobecně přijímaný názor, že v počátečních stádiích rozpouštění živců dochází k iontové výměně kationtů alkálií (Na^+ , Ca^+ , K^+) na povrchu minerálu za H^+ ionty v roztoku. Při iontové výměně dochází k nahrazení kationtů alkálií vodíkovými ionty z roztoku, kdy jeden ekvivalent alkalického kovu je vyměněn za 1 mol vodíkových iontů (Chou – Wollast 1985). Důsledkem přednostního vyloučení kationtů alkálií z minerálu do roztoku a jejich nahrazením vodíkovými ionty je vznik alterované vrstvy na povrchu minerálu s odlišným chemickým složením (Hellmann et al. 1997) podle rovnice:



kde produkt s hvězdičkou je součástí připovrchové „vrstvy“ minerálu.

Cílem práce bylo přispět k lepšímu pochopení mechanismu procesů v systému živec-voda.

Materiál a metody

Vzorky živce pro experimenty byly odebrány z pegmatitu lokality Věžná. Byly očištěny od viditelných stop ostatních minerálů (slídy, křemen) a rozdrčeny v drtiči. Kovové zbytky z drčení byly odstraněny pomocí permanentního magnetu. Zrnitost vzorku byla vymezena přesíváním vzorku ve vodné suspenzi. Sítováním byla získána zrnitostní frakce 63–800 μm . Takto získaný vzorek živce

byl opakovaně proplachován deionizovanou vodou, sušen při pokojové teplotě a použit pro experimenty. Minerální složení bylo určeno chemickou analýzou (elektronová mikrosonda CAMECA SX 100) jako perthitický živec tvořený 62,5 hm. % draselného živce ($KAlSi_3O_8$) a 37,5 hm. % albitu ($Na_{0,996}Ca_{0,004}Al_{1,004}Si_{2,996}O_8$). Celkové poměry vybraných prvků ve vzorku jsou $(K+Na+Ca)/Al \sim 0,97$, $(K+Na+Ca)/Si \sim 0,33$ a $Al/Si \sim 0,34$. Rozměry odmišovaných fází (perthitů) se pohybovaly v rozmezí 1–70 μm . Na základě úvah o rozměru a tvaru zrn byla odhadnuta specifická povrchová plocha vzorku na 0,02 m^2/g (tzv. geometrická povrchová plocha). Povrchové plochy jednotlivých minerálů byly vypočteny z poměru molárních objemů draselného živce a albitu a váhového množství vzorku použitého pro experiment: celkový povrch albitu činil 2,91 m^2 a draselného živce 5,09 m^2 . Pro experimenty byl použit vsádkový míchaný reaktor. Reaktor představovala pomalu se otáčející polyetylenová nádoba o objemu 5 litrů, umístěná „naležato“ na dvou horizontálních válkách poháněných elektromotorem (několik otáček za hodinu). Atmosférický CO_2 se volně vyměňoval s roztokem otvorem v ose nádoby. V reaktoru bylo rozpouštěno 400 g vzorku živce v 1,5 litru deionizované vody. V časových intervalech 1–4 dny byly z reaktoru odebírány vzorky roztoku o objemu 15 ml. Vzorkování probíhalo celkově 14 dní. Získaný roztok byl odstředován při otáčkách 13 000 rpm po dobu 15 minut tak, aby byly odstraněny případné prachové částice (artefakt přípravy vzorků minerálů).

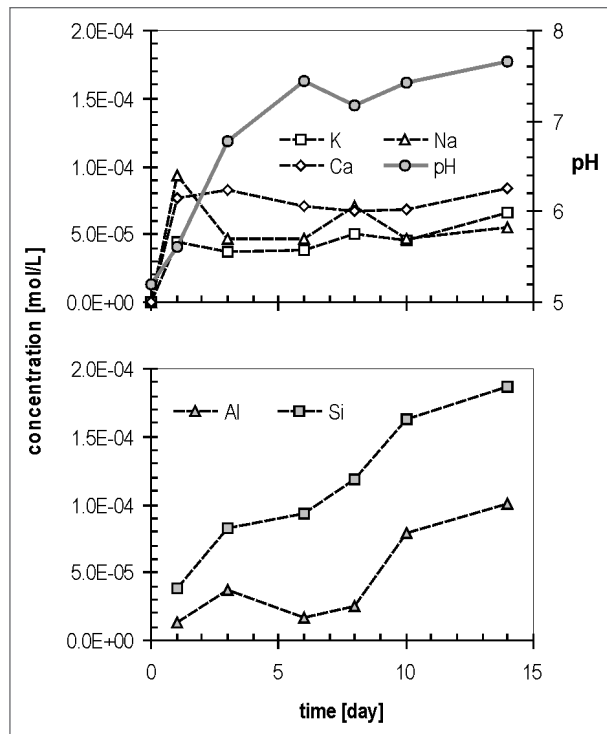
pH bylo měřeno přístrojem HANNA HI 8314 s kombinovanou skleněnou elektrodou Theta 90 (Crytur) přímo v reaktoru. Koncentrace Si a Al byly určeny spektrofotometricky (Si – metodou molybdenové modří,

Truesdale – Smith 1976, Al – metodou pyrokatecholové violeti, Dougan – Wilson 1974). Koncentrace K a Na byly stanoveny metodou AAS (plamenová verze, Solaar M5), koncentrace Ca metodou ICP-OES (Unicam PU 7000). Modelování bylo provedeno pomocí programu PHREEQC for Windows (Parkhurst – Appelo 1999).

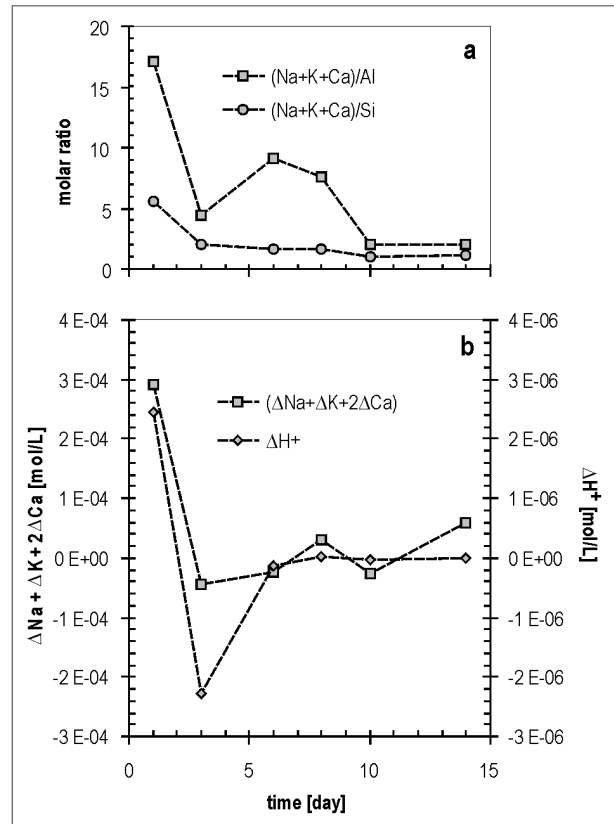
Výsledky a jejich diskuze

Vývoj pH, koncentrací *alkalických kovů a kovů alkalických zemin* (AK&KAZ), a koncentrací Si a Al v průběhu experimentu je na obrázku 1. Hodnota pH se v počáteční interakce postupně zvyšovala z počátečních 5,2 na konečných 7,65 (s lokálním poklesem na 7,18 v 8. dnu experimentu). V počátečních stádiích experimentu došlo k rychlému nárůstu koncentrací AK&KAZ na $(0,4-1,0) \cdot 10^{-4}$ mol/l. V dalších stádiích koncentrace AK&KAZ v podstatě stagnovaly s výkyvy do $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. U koncentrací Na lze po počátečním nárůstu vystopovat zřetelný pokles. Koncentrace Si během experimentu se více méně plynule zvyšovala až na $1,8 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Koncentrace Al sledovala podobný trend s přibližně polovičními koncentracemi, avšak s většími výkyvy – patrné jsou poklesy v 6. a 8. dnu experimentu.

Vývoj poměrů AK&KAZ ke hliníku a křemíku a vývoj změn ekvivalentů AK&KAZ a vodíkových iontů H⁺ během experimentu je demonstrován na obrázku 2. Jednak je zde vidět převaha AK&KAZ nad hliníkem a křemíkem v počátečních stádiích experimentu (obr. 2a) a jednak nepoměr mezi přírůstky ekvivalentů AK&KAZ a H⁺ iontů (obr. 2b). Molární poměr (Na+K+Ca)/Al se během experimentu snižoval od 17,1 do 2,1, poměr (Na+K+Ca)/Si



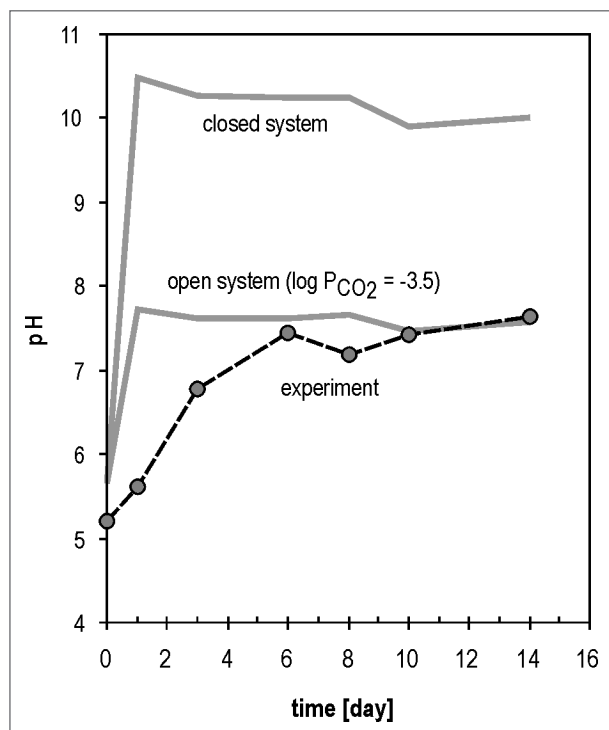
Obr. 1: Vývoj koncentrací (a) K, Na, Ca, pH a (b) Si, Al v roztoku při experimentálním rozpouštění živců.
Fig. 1: Evolution of aqueous concentrations of K, Na, Ca, pH (a) and Si, Al (b) at experimental feldspar dissolution.



Obr. 2: Vývoj stechiometrií sledovaných složek v roztoku během experimentu: (a) Vývoj poměrů alkálií ku Al resp. Si; (b) vývoj změn ekvivalentů alkálií a H⁺ iontů.
Fig. 2: Evolution of aqueous components' stoichiometry during the experiment: Evolution of alkali elements' molar ratios to Al and Si (a); evolution of the increments/decrements of the equivalents of alkali elements and H⁺ ions (b).

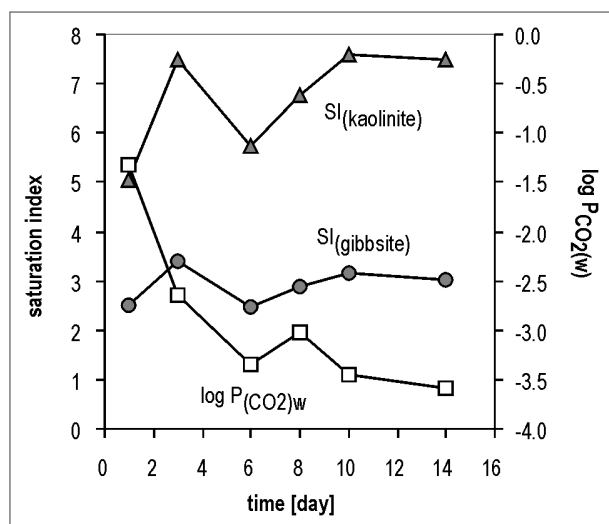
od 5,6 do 1,1. Při stechiometrickém rozpouštění by se tyto poměry měly blížit stechiometrii průměrného vzorku: 0,97 ($\{K+Na+Ca\}/Al$), 0,33 ($\{K+Na+Ca\}/Si$) a 0,34 (Al/Si). Molární poměr Al/Si (není na obrázku uveden) mírně rostl od 0,33 do 0,54 se značnými výkyvy během experimentu. Poměry v roztoku tak potvrzují přednostní uvolňování kationtů AK&KAZ před Al a Si ionty. Důsledkem je bezesporu vznik přírůstkové vrstvy s pozmeněným složením (vrstva je ochuzena o kationty). Existence této vrstvy byla prokázána jak při laboratorním zvětrávání (Hellmann et al. 1997), tak při přírodním zvětrávání (Zhu et al. 2006).

Z obrázku 2b je zřejmé, že spotřeba vodíkových iontů je významně nižší než uvolněné ekvivalenty AK&KAZ a neodpovídá tak předpokládanému poměru 1 : 1. Tento nesoulad je zmiňován i v dřívějších pracích (Casey et al. 1988; Hellmann et al. 1997). Modelování v programu PHREEQC ukazuje, že v otevřeném systému (v rovnováze s CO₂ s parciálním tlakem $P_{CO_2} \sim 10^{-3,5}$) by se pH experimentálního roztoku mělo rychle zvýšit na hodnotu pH ~ 7,2 s kolísáním v intervalu pH ~ 7,00–7,24. V uzavřeném systému (který lze uvažovat v samých počátečních interakce, kdy je vliv CO₂ zanedbatelný díky pomalé kinetice na rozhraní roztok-atmosféra) by pH roztoku mělo dosáhnout hodnot pH ~ 10,49 (obr. 3). Porovnání s reálnými daty ukazuje, že v počátečních stádiích rozpouštění je naměřená hodnota pH nižší, než hodnoty pH teoretické jak v otevře-



Obr. 3: Vývoj pH při interakci: porovnání experimentálních dat s modelovými hodnotami v uzavřeném a otevřeném systému ($\log P_{\text{CO}_2} = -3$).

Fig. 3: Evolution of pH during feldspar-water interaction: comparison of experimental values with the values modeled for closed and open system ($\log P_{\text{CO}_2} = -3$).

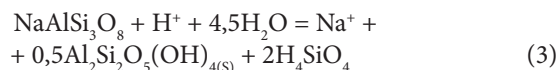
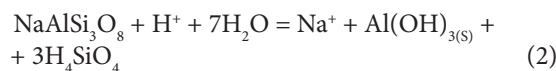


Obr. 4: Vývoj přesycení roztoku vybranými minerály a vývoj hypotetických parciálních tlaků CO_2 odpovídající aktivitě karbonátových složek v roztoku během experimentu. Modelováno v programu PHREEQC s experimentálně určeným složením (pH a koncentracemi vodných složek). Nábojová nerovnováha byla vyrovnána karbonátovými složkami.

Fig. 4. Evolution of solution saturation by selected minerals and evolution of the hypothetical CO_2 partial pressures corresponding to aqueous carbonates during experiment. It was modeled under using of the PHREEQC code for experimentally determined data (pH and aqueous component concentrations). The charge imbalance was corrected by aqueous carbonate species.

ném, tak uzavřeném systému. V dalších stádiích interakce (po 5. dnu experimentu) se pH experimentálních roztoků vyvíjí v blízkosti teoretických křivek odvozených pro otevřený systém. Za podmínky nábojové rovnováhy v roztoku by naměřená hodnota pH po prvním kroku interakce (1 den) odpovídala parciálnímu tlaku $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-1}$, který tak o dva a půl řádu převyšuje hodnotu v laboratorních podmínkách, $P_{\text{CO}_2} \approx 10^{-3.5}$ (obr. 4). To potvrzuje, že uvolněné množství alkalických iontů (ani celkové složení roztoku) neodpovídá změnám pH.

Výpočty v programu PHREEQC naznačují značné přesycení roztoku gibbsitem a kaolinitem už v počátečních stádiích interakce (obr. 4), takže nelze vyloučit srážení sekundárních minerálů (přestože není příliš pravděpodobné díky pomalé nukleární dynamice). Přímé prokázání srážení malého množství minerálů je technicky neproveditelné. Rekonstruovat tento proces ze složení roztoku je nemožné, vzhledem k předpokládanému nestechiometrickému rozpouštění primárních minerálů. Kromě toho, potenciální srážení sekundárních minerálů by nezměnilo bilanci spotřebovaných H^+ iontů a uvolněných kationtů, jak ukazují sumární rovnice pro hydrolyzu albitu v uzavřeném systému (2) a (3):



Výsledky studie tedy ukazují nesoulad mezi celkovým složením a pH experimentálního roztoku. Počáteční uvolnění AK&KAZ neodpovídá jednoduché iontové výměně a vyžaduje sofistikovanější model. Nestechiometrické rozpouštění indikuje nezávislou hydrolyzu jednotlivých vazeb na povrchu živce. Díky vyšší polarizaci vazeb Na–O, K–O, a Ca–O dochází k jejich rychlejší hydrolyze v porovnání s vazbami Al–O a zejména Si–O a k přednostnímu uvolnění kationtů alkálií. Kvantitativní popis pokročilejších stádií rozpouštění vyžaduje 3-D model, který by zohlednil nejen reakce na povrchu, ale i postup hydrolyzy s časem směrem do „hloubky“ primárního minerálu.

Závěr

Tato práce byla zaměřena na lepší pochopení mechanismu interakce živce-voda. V rámci laboratorních experimentů byly rozpouštěny vzorky perthitického živce v deionizované vodě v míchaném vsádkovém reaktoru otevřeném atmosféře za normální teploty a tlaku. Výsledky ukazují, že rozpouštění během počátečních stádií interakce není stechiometrické. Vysoké molární poměry $(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Al}$ a $(\text{Na}+\text{K}+\text{Ca})/\text{Si}$ dosažené v počátečních stádiích dokladují přednostní uvolňování kationtů alkálií do roztoku. Hodnoty pH v počátečních etapách interakce byly významně nižší, než by odpovídalo množství uvolněných kovů. Modelování ukázalo, že parciální tlaky CO_2 , které by odpovídaly/vysvětlovaly dané pH, převyšují o dva řády hodnoty obvyklé v laboratoři. Vývoj pH v mírně pokročilých stádiích experimentu kopíroval podle očeká-

vání reakční cestu v otevřeném systému. Nesoulad mezi uvolněnými kovy a spotřebovanými H⁺ ionty (1) indikuje že počáteční stadia interakce živec-voda neodpovídají jednoduché iontové výměně a (2) naznačuje mnohem složitější mechanismus.

Poděkování

Práce byla vypracována s institucionální podporou MU. Autoři děkují J. Zemanovi z ÚGV za podnětné připomínky.

Literatura

- Appelo, C. A. J. – Postma, D. (2005): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*, 2nd edition. – A. A. Balkema Publishers, Leiden.
- Casey, W. H. – Westrich, H. R. – Arnold, G. W. (1988): Surface chemistry of labradorite feldspar reacted with aqueous solutions at pH = 2, 3, and 12. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 52, 2795–2807.
- Chou, L. – Wollast, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. – *American Journal of Sciences* 285, 963–993.
- Dougan, W. K. – Wilson, A. L. (1974): Absorptiometric determination of Al in water – comparison of some chromogenic reagents. – *Analyst* 99, 413–430.
- Hellmann, R. – Dran, J. C. – Della Mea, G. (1997): Characterization of leached and hydrogenenriched layer formed at 300 °C using MeV ion beam techniques. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 61, 1575–1594.
- Parkhurst, D. L. – Appelo, C. A. J. (1999): *User's guide to PHREEQC (Version 2): A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations.* – U. S. Geological Survey. Water-Resources Investigations Report 99–4259, 1–312.
- Truesdale, V. W. – Smith, C. J. (1976): The automatic determination of silicate dissolved in nature fresh water by means of procedures involving the use of either α - or β -molybdosilicic acid. – *Analyst* 101, 19–31.
- Zhu, C. – Veblen, D. R. – Blum, A. E. – Chipera, S. J. (2006): Naturally weathered feldspar surfaces in the Navajo Sandstone aquifer, Black Mesa, Arizona: Electron microscopic characterization. – *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70, 4600–4616.