

DYNAMIKA A MECHANISMUS INTERAKCE ALBIT-VODA ZA NORMÁLNÍCH PODMÍNEK

Dynamics and mechanism of feldspar-water interaction under ambient conditions

Miroslav Šulák, Jiří Faimon

Ústav geologických věd, PŘF MU, Kotlářská 2, 611 37 Brno; e-mail: mirasul@seznam.cz

Key words: feldspar, dissolution, flux, model, stoichiometry, weathering

Abstract

The aim of this work was to contribute to better understanding of feldspar weathering under surface conditions. Laboratory experiments were focused on dissolution stoichiometry and fluxes of single species into solution as a function of dissolution stages. The fluxes of Na and Al from feldspar exceeded that one of Si during the early stages. During the more advanced stages, the Na-fluxes was lower than the both Al- and Si-fluxes. Finally, the fluxes of individual species were nearly consistent with bulk feldspar stoichiometry. A conceptual dissolution model was proposed, based on three processes: (1) extremely fast hydrolysis of Na-O bonds, (2) fast hydrolysis of Al-O bonds, and (3) slow hydrolysis of Si-O bonds. All the processes run concurrently, but one of them can dominate during different dissolution stages, based on instantaneous activities of single species (number of accessible bonds) on mineral surface.

Úvod

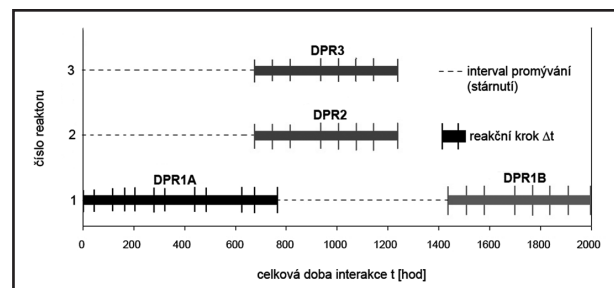
Zvětrávání živců je proces, který významně ovlivňuje geochemické cykly na zemském povrchu. Je hlavním zdrojem alkalických prvků v půdách a podzemní vodě. Neutralizuje kyselost dešťů, půd a podzemních vod (White 1995). Reguluje přirozený cyklus živin a tím úrodnost půd (White 1995). Kromě toho je primárním zdrojem chemogenních sedimentů, především jílových minerálů. Mechanismus interakce živce-voda je pravděpodobně složen z několika rozdílných, navzájem se doplňujících procesů. Rychlost interakce ovlivňuje řada vnějších faktorů, jako teplota (Nesbitt – Skinner 2001), pH (Chou – Wollast 1985), chemické složení roztoku (Muir – Nesbitt 1997), složení samotného minerálu (Casey et al. 1991) a afinita (Hellmann – Tisserand 2006). Zvětrávání živců je typické inkongruentním rozpouštěním, daným především srážením sekundárních minerálů. Nicméně i v případech, kdy je srážení potlačeno (např. v počátečních stádiích rozpouštění), je pozorován poměr složek uvolňovaných do roztoku odlišný od stechiometrie minerálu. Tento fakt je vysvětlován pomocí různých modelů založených na existenci přívodních alterovaných vrstev, relativně ochuzených kationy alkálií a hliníku vůči křemíku (Muir – Nesbitt 1997, Chou – Wollast 1985, Hellmann 1997). Cílem práce bylo ověřit na základě jednoduchých laboratorních experimentů stechiometrie a rychlosti rozpouštění a navrhnout koncepční model interakce.

Metodika

Pro studium byly použity vzorky albitu (var. cleavelandit), $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, pocházející z pegmatitu Otov II na Domažlicku. Byly připraveny dvě zrnitostní frakce (0,04–0,063 a 0,063–0,1 mm). Zrnitostní frakce byly po odstranění nečistot podrobeny opakovanému ultrazvukovému čištění, mnohonásobnému proplachování vodou s následným

sušením a vážením. Specifický povrch frakcí (0,067 resp. 0,042 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) byl vypočten z velikosti a tvaru jednotlivých zrn. Na základě studia metodou SEM (CAMECA SX100) byl tvar zrn aproximován hranolem a ze středních rozměrů zrna, hustoty minerálu a hmotnosti navážky byl vypočten specifický povrch.

Experimenty probíhaly v diskontinuálních průtokových reaktorech (DPR) (Faimon 1999) naplněných frakcemi živce v různých časových úsecích Δt od 40 do 144 hodin, dále jen reakční krok. Na počátku každého reakčního kroku byla koncentrace sledovaného prvku nulová. Po uplynutí zvoleného času interakce byl modifikovaný roztok vytlačen z reaktoru základním roztokem. Celkový objem roztoku v intergranulárních prostorech byl 22,4–23,9 ml. K analýze se odebíralo přibližně 65 % celkového objemu roztoku, aby bylo zabráněno zředění roztoku základním roztokem. Reaktor s původní náplní živcových zrn byl po vhodné dobu promýván (interakce živce-voda dále probíhala, avšak nebyla monitorována, jen zohledněna



Obr. 1: Schéma experimentálních běhů v jednotlivých kolonách s vyznačením jednotlivých experimentů.

Fig. 1: Discontinuous flow-through experimental series diagram for individual columns. Vertical marks delimitate the individual reaction intervals Δt . Dashed lines represent the interval of controlled column ageing.

v celkové době interakce) a pak následoval další reakční krok za monitorování produktů rozpouštění. Prezentovaná data představují výsledky čtyř sérií experimentů, probíhající ve třech samostatných kolonách (viz obr. 1).

Diskontinuální průtokový reaktor umožnil přímé stanovení toků jednotlivých složek do roztoku. Pro celkový tok i -té složky do roztoku platí:

$$\frac{dm_i}{dt} = k_i a_i \{A\} - k_i \{A\} \prod_i^r a_{ir} \quad (1)$$

kde m_i je látkové množství i -té složky uvolněné do roztoku v čase t , a_i je aktivita i -té složky na povrchu minerálu, $\{A\}$ je celková povrchová plocha minerálu, k_i a \bar{k}_i jsou rychlostní konstanty a $\prod_i^r a_{ir}$ je součin aktivit všech složek

v roztoku, které participují na zpětném toku na povrch minerálu. V podmínkách daleko od rovnováhy může být zanedbán zpětný tok $-k_i \{A\} \prod_i^r a_{ir}$. Po nahrazení diferenciálů diferencemi a látkového množství koncentrací, $m_i = c_i V$, lze počítat rychlostní konstantu k_i podle:

$$k_i = \frac{(c_i - c_{i0}) V}{\Delta t \{A\}}, \quad (2)$$

kde c_i je koncentrace i -té složky v roztoku, c_{i0} je koncentrace i -té složky v roztoku na počátku reakčního kroku (při všech experimentech bylo $c_{i0} = 0$), V je objem roztoku v reaktoru, a Δt je délka reakčního kroku (doba interakce). Rychlostní konstanta k_i představuje v principu hmotový tok i -té složky z minerálu do roztoku normalizovaný na jednotkovou plochu minerálu (v $\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Proto jsou v dalším textu konstanty k_i diskutovány názorněji jako toky j_i .

Všechny experimenty probíhaly při pokojové teplotě. Jako základní roztok byl zvolen $10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ roztok EDTA (kyselina etyléndiaminotetraoctová) o $\text{pH} \sim 3$. Úlohou EDTA bylo komplexovat Al-iony v roztoku a zabránit tak srážení sekundárních Al-fází. Po odebrání byly vzorky stabilizovány přidávkem 65% HNO_3 v poměru 1 : 150. Koncentrace Na byly stanoveny pomocí AAS (SOLAAR M 5), koncentrace Al a Si pomocí ICP-OES (Pye Unicam 7000). Rychlostní konstanta pro rozpouštění albitu k_{alb} byla vypočtena jako jedna třetina toku Si do roztoku ($j_{\text{Si}}/3$) na základě úvahy, že právě hydrolyza vazeb Si-O je spojena s celkovou destrukcí krystalové struktury při rozpouštění (Muir – Nesbitt 1997, Hellmann 1997).

Sady experimentů ve třech paralelních reaktorech představovaly odlišná stadia interakce (viz schéma experimentů na obr. 1). Experimenty DPR1A (0–764 hod., zrnitostní frakce 0,04–0,063 mm) probíhaly bez předchozího stárnutí vzorku, bezprostředně po jeho přípravě. Studium interakce v tomto reaktoru pokračovalo po etapě řízeného stárnutí (promývání reaktoru základním roztokem) jako DPR1B (1 434–2 000 hod.). Středně pokročilé stadium bylo studováno v nezávislých paralelních běžících DPR2, DPR3 (670–1 235 hod., zrnitostní frakce 0,063–0,1 mm).

Výsledky

Individuální toky Na do roztoku, j_{Na} , byly v počátečním stadiu interakce extrémně vysoké (kolem $1.10^{-10} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) a postupně klesaly až na $6.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Během středního stadia interakce hodnoty j_{Na} kolísaly v rozmezí $2-6.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. V pokročilém stadiu se pohybovaly v rozmezí $2-4.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$. Toky Al do roztoku, j_{Al} , se pohybovaly v rozmezí $3-8.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ s nejvyššími hodnotami ve středně pokročilém stadiu interakce. Toky křemíku do roztoku j_{Si} se pohybovaly od počátečního minima $j_{\text{Si}} \sim 6.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ k hodnotám kolem $2.10^{-11} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Poměr toků do roztoku, $j_{\text{Na}}/j_{\text{Si}}$ a $j_{\text{Al}}/j_{\text{Si}}$, vyjadřuje stechiometrii rozpouštění. V případě kongruentního rozpouštění by měl poměr toků respektovat stechiometrii minerálu s poměry $\text{Na/Si} \sim \text{Al/Si} \sim 1/3$. Vyšší hodnota poměru značí přednostní uvolňování Na, resp. Al, nižší hodnota značí deficitní tok Na, resp. Al. V počátečním stadiu toky Na výrazně převyšovaly toky Si ($j_{\text{Na}}/j_{\text{Si}} \sim 0,9-22,9$), což indikuje silně nekongruentní rozpouštění. Poměry $j_{\text{Na}}/j_{\text{Si}}$ během středního a mírně pokročilého stadia interakce klesaly až k hodnotám $\sim 0,18$ a naznačovaly deficitní toky sodíku. Počáteční poměr $j_{\text{Al}}/j_{\text{Si}} \sim 0,5$ (převažující tok Al) konvergoval postupně k hodnotám kolem 0,34 (kongruentní rozpouštění).

Celkové rychlosti rozpouštění albitu (k_{alb}) se v počátečním stadiu pohybovaly v rozmezí $2-9.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, přičemž s rostoucí celkovou dobou interakce měly klesající tendenci. V pokročilých stadiích interakce kolísaly v rozmezí $2,3-6,6.10^{-12} \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$.

Diskuze

Rychlosti rozpouštění albitu vykazují závislost na celkové době interakce: nejvyšší rychlosti $\log k_{\text{alb}} \sim -11,1$ zaznamenané během počátečních etap interakce s časem mírně klesají až na $\log k_{\text{alb}} \sim -11,6$. Podobné rychlosti, $\log k_{\text{alb}} = -11,9$ resp. $-11,3 \text{ mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, určili i Chou – Wollast (1984) a Holdren – Speyer (1987) z experimentálního rozpouštění za podobných podmínek. Z terénních studií vychází rychlosti rozpouštění albitu o několik řádů nižší. Např. Nugent et al. (1998) uvádí hodnoty $\log k_{\text{alb}} \sim -14$, White et al. (2001) dokonce $\log k_{\text{alb}} \sim -16,4$.

Toky j_{Na} na počátku interakce (DPR1A) výrazně převyšovaly toky Si normalizované na stechiometrii albitu a potvrdily tak přednostní uvolňování sodíku ze struktury živce. Dominantní toky sodíku do roztoku bývají interpretovány jako rychlá iontová výměna Na^+/H^+ (Oelkers 2001). Podle našeho názoru je neopodstatněné rozlišovat mezi mechanismy uvolňování sodíku a ostatních složek. Všechny složky v roztoku vnímáme jako produkty hydrolyzy Na-O, Al-O a Si-O vazeb. Na rozdíl od počátečního stadia interakce, ve středně pokročilém stadiu interakce (DPR2, DPR3) byly toky sodíku do roztoku deficitní v porovnání s toky křemíku a hliníku. Deficit toků Na v této etapě lze vysvětlit poklesem aktivity Na na povrchu živce (frakce atomů sodíku aktuálně dostupná hydrolyze se snížila rychlou hydrolyzou v počátečním stadiu interakce). Postupnou (1) hydrolyzou vazeb Al-O a Si-O, (2) transportem Al a Si do roztoku a (3) rozpuštěním příslušné strukturální vrstvy

dochází k posunutí interakce dále do struktury minerálu, čímž se zároveň zvyšuje aktivita Na (další atomy Na jsou dostupné pro hydrolyzu).

V nejpokročilejším stadiu interakce (experimentální běh DPR1B) směřovaly poměry toků Na:Al:Si ke stechiometrii minerálu 1:1:3 a specifické toky jednotlivých prvků do roztoku formálně odpovídaly kongruentnímu rozpouštění. Formálním vysvětlením tohoto stavu je zánik alterované vrstvy (např. Stillings – Brantley 1995). Výsledky naší studie však naznačují, že pravděpodobnější příčinou jsou stacionární stavy v proměnlivých aktivitách jednotlivých složek na povrchu minerálu.

Koncepční model interakce

Kolísající toky jednotlivých složek do roztoku a tím i rozdílné stechiometrie naznačují, že jsou na sobě vzájemně nezávislé. Jak plyne z rovnice (1) je individuální tok i -té složky z minerálu do roztoku dán rychlostní konstantou k_i (vyjadřuje pevnost vazby složka–kyslík ve struktuře a aktuální aktivitou složky na povrchu minerálu a_i (frakcí atomů složky dosažitelných pro hydrolyzu). Na základě rozdílného chování v různých stádiích experimentálního zvětrávání lze rozlišit (1) počáteční etapu rozpouštění se zrychlenou dynamikou, kde hraje značnou roli příprava vzorku a přítomnost čerstvých povrchů, (2) pokročilejší etapu rozpouštění s deficitním tokem alkalických prvků (v tomto případě sodíku) do roztoku a (3) pozdní stadium interakce, během něhož dochází k ustálení specifických toků na poměru odpovídajícím stechiometrii primárního minerálu.

Celkový mechanismus se skládá ze tří souběžných hydrolytických procesů: (i) extrémně rychlé hydrolyzy vazby Na-O, (ii) rychlé hydrolyzy vazeb Al-O a (iii) nejpomalejší hydrolyzy vazeb Si-O s následným uvolněním jednotlivých složek do roztoku. Tyto tři procesy probíhají současně, v různých stádiích interakce však jeden z nich dominuje, což se odráží v rozdílném poměru specifických toků prvků do roztoku. To, který proces dominuje, závisí na aktivitě jednotlivých složek na povrchu minerálu (frakce složek dosažitelných pro hydrolyzu). Intenzivní hydrolyza Na-O během počátečního stadia má za následek pokles aktivity a deficitní tok sodíku. V nejpokročilejším stadium interakce je dosaženo stacionárních stavů v aktivitách jednotlivých složek a toky se ustálí na poměrech zhruba odpovídajících stechiometrii $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$.

Závěr

Tato práce, založená na laboratorních experimentech, se soustředila na lepší pochopení mechanismu interakce albit–voda za normální teploty a tlaku. Experimenty byly prováděny v diskontinuálním průtokovém reaktoru, který simuluje podmínky nesaturované zóny a umožňuje opakované přímé měření toků jednotlivých složek do roztoku. Vysoký poměr povrchu minerálu k objemu reakčního roztoku $\{A\}/V$ umožňuje studium extrémně pomalých procesů, avšak na druhou stranu umožňuje rychlé dosažení přesycení roztoku a srážení sekundárních Al-fází. Proto byl jako základní reakční roztok použit roztok EDTA, který váže Al-složky do pevných komplexů a brání srážení Al-fází. Komplexující látky jsou běžně přítomny v půdních roztocích, což opravňuje i jejich užití v experimentálním studiu. Aplikování EDTA limitovalo studium na relativně nízkou hodnotou pH (v dalším studiu bude ověřována možnost využití i neutrálních kompletujících činidel, např. fluoridových ionů). Dynamika procesů byla sledována v závislosti na pokročilosti interakce.

Na základě výsledků studia byl navržen nový koncepční 3-D model interakce, kde dominantní roli hraje (1) stabilita jednotlivých chemických vazeb, resp. rychlost jejich hydrolyzy a (2) aktuální aktivita jednotlivých složek na povrchu minerálu. V souladu s experimentem je v počáteční etapě interakce dominantním mechanismem přednostní uvolnění Na díky vysoké rychlosti hydrolyzy vazeb Na-O a vysoké počáteční aktivitě Na na povrchu minerálu. Postupné vyčerpání sodíku vede k poklesu jeho aktivity. Aktivita Na se zvyšuje/udržuje v dalších stádiích interakce díky hydrolyze Al-O a Si-O vazeb a rozpouštění přívodové vrstvy minerálu za současného obnažení nových vazeb Na-O. V pozdní etapě interakce se aktivity jednotlivých složek dostávají do stacionárního stavu a výsledné toky složek do roztoku odpovídají stechiometrii primárního minerálu.

Poděkování

Autoři děkují Pavlu Kadlecovi z ÚGV PŘF MU za pomoc při analýze vzorků a recenzentovi Doc. RNDr. Martinu Mihaljevičovi, CSc. za cenné připomínky. Studie byla podporována výzkumným záměrem MSM0021622412.

Literatura

- Casey, W. H. – Westrich, H. R. – Holdren, G. R. (1991): Dissolution rates of plagioclase at pH = 2 and 3. – *Am. Mineral.*, 76, 211–217.
- Chou, L. – Wollast, R. (1984): Study of the weathering of albite at room temperature and pressure with a 260 M. J. Wilson fluidised bed reactor. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2205–2217.
- Chou, L. – Wollast, R. (1985): Steady-state kinetics and dissolution mechanisms of albite. – *Amer. J. Sci.*, 285, 963–993.
- Faimon, J. (1999): Studium interakce hornina-voda. Diskontinuální průtokový reaktor. – *Geol. Výzk. Mor. Slez. v 1999*, 136–137. Brno.
- Hellmann, R. (1997): The albite–water system: Part IV. Diffusion modelling of leached and hydrogen-enriched layers. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 1595–1611.
- Hellmann, R. – Tisserand, D. (2006): Dissolution kinetics as a function of the Gibbs free energy of reaction: An experimental study based on albite feldspar. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 70, 364–383.
- Holdren, Jr. G. R. – Speyer, P. M. (1987): Reaction rate – surface area relationships during the early stages of weathering: II. Data on eight additional feldspars. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2311–2318.
- Muir, I. J. – Nesbitt, H. W. (1997): Reactions of aqueous cations at the labradorite–water interface: coupled effect of surface processes and diffusion. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 265–274.
- Nesbitt, H. W. – Skinner, W. M. (2001): Early development of Al, Ca and Na compositional gradients in labradorite leached in pH 2 HCl solutions. — *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 715–727.
- Nugent, M. A. – Brantley, S. L. – Pantano, C. G. – Maurice, P. A. (1998): The influence of natural mineral coatings on feldspar weathering. – *Nature*, 395, 588–591.
- Oelkers, E. H. (2001): General kinetic description of multioxide silicate mineral and glass dissolution. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 3703–3719.
- Stillings, L. – Brantley, S. (1995): Feldspar dissolution at 25 °C and pH 3: Reaction stoichiometry and the effect of cations. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59, 1483–1496.
- White, A. F. (1995): Chemical weathering rates of silicate minerals in soils. – In: White, A. F. – Brantley, S. L. (ed.): *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*. – *Rev. Min.*, 31, 1–22, Mineral. Soc. Am., Washington, D. C.
- White, A. F. – Bullen, T. D. – Schulz, M. S. – Blum, A. E. – Huntington, T. G. – Peters, N. E. (2001): Differential rates of feldspar weathering in granitic regoliths. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 65, 847–869.