

INTERAKCE SÁDROVEC-VODA: ROZPOR V PRŮBĚHU KINETICKÝCH KŘIVEK

The interaction gypsum–water: discrepancy in the shape of kinetic curves

JIŘÍ FAIMON

Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, katedra mineralogie, petrografie a geochemie, 611 37 Brno, Kotlářská 2

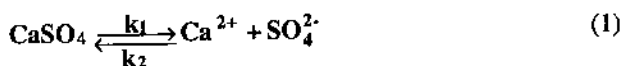
Key words: Gypsum, Dissolution, Growth, Kinetics, Model

Interakce jednosložkových minerálních fází s vodou bývá běžně interpretována na základě jednoduchého modelu $A = B$, kde A je tuhá fáze a B je rozpuštěná komponenta fáze A . Při aplikaci tohoto modelu na experimentální data občas narážíme na výrazný nesoulad mezi průběhy kinetických křivek pro rozpouštění a růst (FAIMON – KNÁPEK 1998, FAIMON 1999). K ověření tohoto jevu byly navrženy laboratorní experimenty v systému sádrovec-voda. Sádrovec byl zvolen z následujících důvodů: je to jednoduchá minerální fáze, snadno krystaluje z přesycených roztoků, kinetiku interakcí lze sledovat na základě změn koncentrace Ca^{2+} iontů v roztoku, přičemž aktuální koncentrace lze stanovit jednoduchou metodikou atd. Sádrovec má i značný geochemický význam: je to nejhojnější přírodní síran a spolu s kalcitem kontroluje koncentraci Ca^{2+} v přírodních vodách.

Vzorek sádrovice pocházel z lokality Kateřinky u Opavy. Po předběžné separaci byl podrcen a přesíván ve vodné suspenzi přes mosazná síta. Tak byla získána mezisítná frakce vzorku se zrn o průměru 315–500 μm . Specifická reakční plocha frakce byla odhadnuta na základě geometrických úvah a vypočtena podle vzorce $A = 6/\rho d$ (PARKS 1990), kde A je specifická plocha a ρ je hustota, d je hrana zrna. Za předpokladu, že hustota $\rho = 2,3$ [g/cm^3] a průměrná hrana zrna $d = 400$ μm , pak specifická plocha $A \sim 65$ [cm^2/g].

K rozpouštění byl použit plastový vsádkový reaktor o objemu 1 litr s dvojitým dnem, míchaný elektromagnetickým míchadlem. Na nižší dno reaktoru byl navážen vzorek sádrovice (9,51 g). Nad vzorek bylo umístěno vyšší dno, tvořené plastovou přepážkou s otvory. Na vyšší dno bylo vloženo plastové míchadlo. Oddělení vzorku a míchadla bylo nutné k eliminaci abrazních vlivů a zkreslení kinetiky rozpouštění. Experiment byl zahájen přelitím vzorku 500 ml slabě kyselého roztoku (pH ~ 5 , HCl). Slabě kyselé prostředí bylo zvoleno k eliminaci možného rušivého vlivu karbonátových rovnováh. V určitých časových intervalech byly z roztoku odebírány 2 ml alikvoty automatickou pipetou a v nich chelatometricky stanovován Ca^{2+} ($2 \cdot 10^{-3}$ mol/l KIII, KOH, fluorexon). Přesnost pipetování - měřeno intervalem spolehlivosti s 95% pravděpodobností – činila $V = 2,0054 \pm 0,0016$ ml.

Na experimentální systém byl aplikován běžný kinetický model:



kde k_1 a k_2 jsou kinetické konstanty.

Jestliže vyjádříme „aktivitu“, sádrovice jeho povrchovou plochou A a pokud předpokládáme, že koncentrace Ca^{2+} je rovna koncentraci SO_4^{2-} , pak model (1) lze popsat diferenciální rovnicí

$$\frac{d[m_{Ca^{2+}}]}{dt} = k_1 A - k_2 A [Ca^{2+}]^2, \quad (2)$$

kde $m_{Ca^{2+}}$ je množství Ca převedené z tuhé fáze do roztoku a $[Ca^{2+}]$ je koncentrace vápníku.

Pro stacionární stav $d[m_{Ca^{2+}}]/dt = 0$ platí

$$[Ca^{2+}]_{ss} = \sqrt{\frac{k_1}{k_2}}, \quad (3)$$

kde $[Ca^{2+}]_{ss}$ je koncentrace Ca při stacionárním stavu (rovnováže).

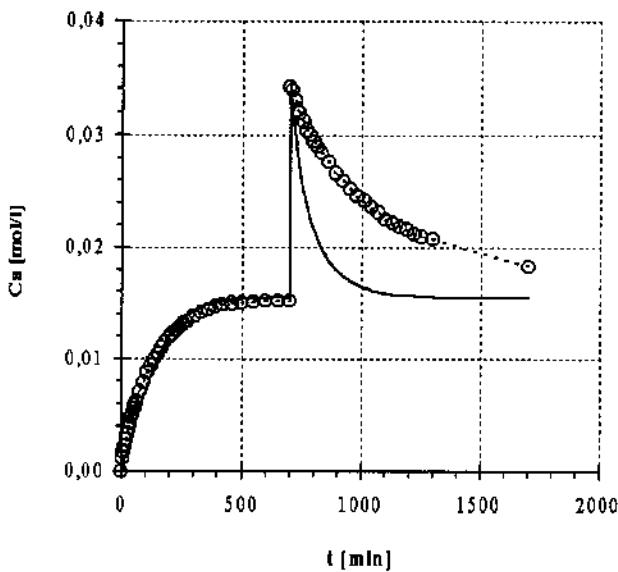
Integrace rychlostního zákona (2) – za předpokladu $m_{Ca^{2+}} = V[Ca^{2+}]$ (kde V je aktuální objem roztoku v litrech) – vede ke vztahu

$$[Ca^{2+}] = \frac{k_1 \left[e^{\frac{2\sqrt{k_1}\sqrt{k_2}At}{V}} - 1 \right] + \sqrt{k_1}\sqrt{k_2} [Ca_0^{2+}] e^{\frac{2\sqrt{k_1}\sqrt{k_2}At}{V}} + 1}{k_2 [Ca_0^{2+}] \left[e^{\frac{2\sqrt{k_1}\sqrt{k_2}At}{V}} - 1 \right] + \sqrt{k_1}\sqrt{k_2} e^{\frac{2\sqrt{k_1}\sqrt{k_2}At}{V}} + 1} \quad (4)$$

kde $[Ca_0^{2+}]$ je počáteční koncentrace Ca . Ostatní symboly mají standardní význam.

Typická experimentální kinetická křivka je na obr. 1. Během rozpouštění dochází k uvolňování Ca^{2+} do roztoku a zvyšování koncentrace. Hodnota směrnice křivky (celková rychlost procesu) se postupně snižuje, jak se systém blíží k rovnováze. Při koncentraci $[Ca^{2+}]_{eq} \sim 1,52 \cdot 10^{-2}$ mol/l, v čase $t = 700$ min. bylo do roztoku pipetováno další ekvivalentní množství iontů Ca^{2+} a SO_4^{2-} ($1,9 \cdot 10^{-2}$ mol/l), a tak dosaženo koncentrace $3,42 \cdot 10^{-2}$ mol/l u obou složek. To odpovídalo zhruba 5násobnému přesycení roztoku. Systém okamžitě reagoval růstem tuhé fáze a příslušným poklesem koncentrace Ca^{2+} . Na kinetické křivce není patrna žádná počáteční časová prodleva, typická pro heterogenní nukleaci.

Plná linie na obr.1 představuje teoretickou křivku, vy-



Obr. 1. Rozpouštění a růst sádrovce. Porovnání experimentální a teoretické kinetické křivky. Kroužky – experimentální body, plná linie – teoretická křivka vypočítaná z dat pro rozpouštění.

počtenou podle vztahu (4) a korigovanou na aktuální objem roztoku. Tvar křivky určují parametry k_1 a k_2 , jejichž

hodnoty byly nalezeny nelineární regresí experimentálních dat vztahem (4). Z dat pro rozpouštění dostaneme $k_1 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 2,5 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Jak je vidět na obr.1, teoretická křivka vypočtená na základě výše uvedených hodnot kinetických konstant není konzistentní s daty pro růst tuhé fáze: její průběh indikuje strmější pokles koncentrace, než ukazují experimentální body.

Pokud vypočítáme parametry k_1 a k_2 z křivky pro růst, pak dostaneme hodnoty $k_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ a $k_2 = 0,65 \text{ l}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Přestože rozdíly v jednotlivých hodnotách kinetických konstant nejsou příliš velké, mohou naznačovat neadekvátnost jednoduchého modelu (1) a odlišné mechanismy obou protisměrných procesů.

Literatura

- FAIMON, J. – KNÁPEK, J. (1998): Kinetika růstu křemene z přesycených roztoků za normálních podmínek (25 °C a 1 atm). – Zpr. geol. Výzk. v Roce 1997, 78–80. Praha.
- FAIMON, J. (1999): Interakce křemen – voda: interpretace tvaru kinetických křivek. – Geol. Výzk. na Moravě a ve Slezsku v Roce 1998, v tisku.
- PARKS, G. A. (1990): Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An introduction. In: Mineral-water interface geochemistry (M. F. Hochella Jr. & A. F. White eds.). – Review in Mineralogy, 23, 133–175, Min. Soc. Am.

EXPERIMENTÁLNÍ ZVĚTRÁVÁNÍ PERTHITICKÝCH ŽIVCŮ

The experimental weathering of perthitic feldspars

JÍŘÍ FAIMON - ZDENĚK LOSOS

Masarykova univerzita v Brně, Přírodovědecká fakulta, katedra mineralogie, petrografie a geochemie, 611 37 Brno, Kotlářská 2

Key words: Na- and K-feldspars, Molar K/Na ratio, Weathering rate

Živce jsou jedním z hlavních zdrojů Na, K a Ca v hydrosféře a sekundárních fázích. V minulosti bylo vyvinuto značné úsilí k pochopení mechanismu a kinetiky zvětrávání živců. Odolnost živců vůči zvětrávání obecně vystihuje Goldichova sekvence (GOLDICH, 1938). Podle tohoto schématu zvětrává nejprve bazický, pak intermediální a nakonec Na-plagioklas, zatímco K-živec zůstává relativně rezistentní. Posloupnost byla nalezena na základě studia recentních i fosilních pŮd a potvrzena dalšími autory, např. BERNEREM (1971).

Tento obecně známý trend, pokud jde o pár albit – K-živec, nebyl potvrzen při našich studiích. Zvětrávání živců bylo simulováno experimentálně v laboratoři ve vsádkových reaktorech s nezapufrovanými kyselými a neutrálními roztoky. Jako studijní materiál byl zvolen živec z pegmatitu lokality Věžná (pegmatitová žíla z hadcového lomu, BERNARD et al. 1981) s průměrným složením $\text{SiO}_2 \sim 66,40$ hmot. %, $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 18,31$ hmot. %, $\text{K}_2\text{O} \sim 11,36$ hmot. %, $\text{Na}_2\text{O} \sim 4,10$ hmot. %. Mineralogické a EDXR analýzy

ukázaly, že jde o perthitické srůsty s dobře odmíšenými K- a Na-fázemi o průměrném složení $\text{K}_{0,91}\text{Na}_{0,07}\text{Al}_{0,99}\text{Si}_{3,01}\text{O}_8$ a $\text{Na}_{0,93}\text{Ca}_{0,01}\text{K}_{0,01}\text{Al}_{1,00}\text{Si}_{3,01}\text{O}_8$. Silně protažené perthity albitu dosahují v závislosti na orientaci optického řezu délky mezi 0,2–3,1 mm a tloušťky do 0,1 mm. V počátečních etapách rozpouštění se molární poměry K/Na pohybovaly kolem 2,1 v neutrálním, resp. 2,3 v kyselém roztoku a výrazně tak převýšily výchozí poměr K/Na $\sim 1,83$ v tuhé fázi. Vyšší poměry K/Na v roztoku naznačují vyšší rychlost rozpouštění K-fáze oproti Na-fázi. V pokročilých fázích zvětrávání (až 500 dnů) se poměr K/Na postupně snižoval až na průměrných 1,73 a 1,61 v neutrálním, resp. kyselém roztoku. V těchto stadiích experimentu již byly v reaktorech dokázány sekundární fáze a snižující se poměr byl pravděpodobně výsledkem převažujícího toku K do sekundárních minerálů. Také absolutní rychlosti zvětrávání K- a Na-fází, odhadnuté ze směrnice kinetických křivek v rozmezí 8. až 73. dne experimentu, vykazují stejný trend: rychlostní konstanta