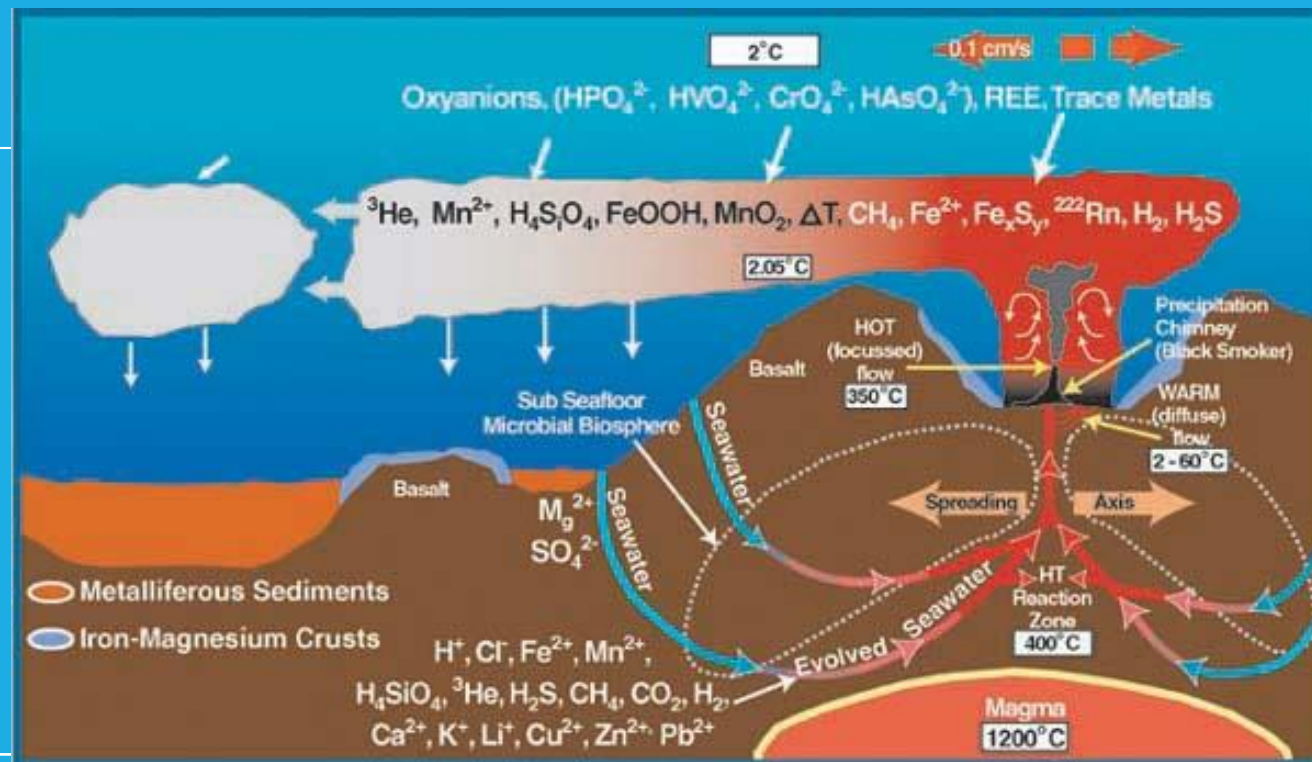


GEOKEMIJA VODENIH OTOPINA



Razmislite o slijedećim pitanjima i probajte ih odgovoriti nakon što pročete sav nastavni materijal

- • Što znate o fizičko-kemijskim svojstvima vode
- • Kako se opisuje sustav koji je u ravnoteži, s aspekta otapanja i precipitacije
- • Što je to koncentracija a što aktivitet
- • Kada će doći do otapanja i do precipitacije
- • Kakva može biti konstanta topivosti s obzirom na zasićenost
- • Što je to Produkt topivosti i zašto je taj koncept bitan u geologiji
- • Što opisuje Efekt zajedničkog iona
- • Gdje se u prirodi pojavljuje efekt zajedničkog iona
- • Usporedite kongruentno i inkongruentno trošenje

- većina geokemijskih reakcija odvija u vodenoj sredini tzv. *geokemija vodenih otopina* → predstavlja važan dio geokemije
- Eng. Aquatic geochemistry
- Kemijske reakcije opisujemo kemijskim jednadžbama u koje unosimo produkte i reaktante.
- Cilj je dati teoretski okvir kemijskog ponašanja bitnih rezervora na Zemlji, s naglaskom na hidrosferu i litosferu
- Voda glavni agens erozije i transporta materijala, bez obzira radi li se o kemijskom ili mehaničkom trošenju
- Oceani imaju bitnu ulogu (mnogostruku) – predstavljaju sedimentacijski bazen, ali i rezervoar mnogih, geološki bitnih spojeva te imaju ulogu i u modificiranju i/ili održavanju klime

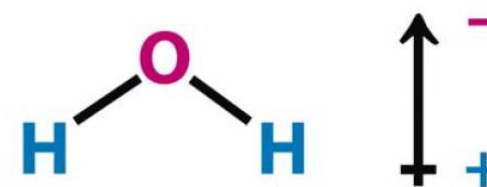
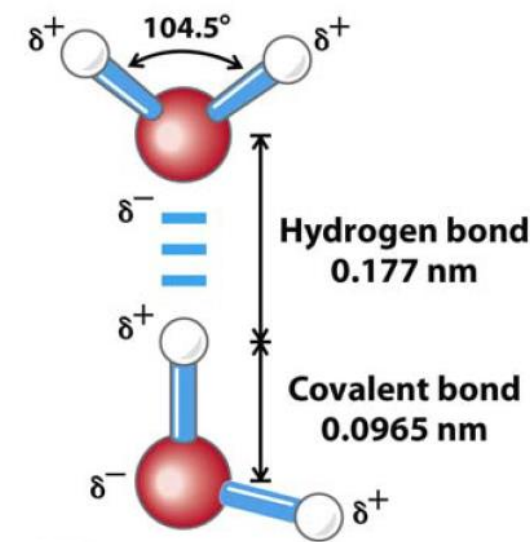
FIZIČKO-KEMIJSKA SVOJSTVA VODE

- Voda postoji u tri agregatna stanja: tekućem, krutom (led) i plinovitom (vodena para).
- Točka taljenja: $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pri normalnom atmosferskom tlaku, 1 atm).
- Točka vrelišta: $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pri 1 atm). Zbog vodikovih veza, voda ima relativno visoku točku vrelišta u usporedbi s drugim sličnim molekulama.
- Gustoća vode iznosi približno 1 g/cm^3 pri $4\text{ }^{\circ}\text{C}$. No, zanimljivo je da se pri hlađenju ispod $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ voda počinje širiti i postaje manje gusta, što je anomalija vode. Zbog toga led pluta na vodi jer je led manje gust (0.917 g/cm^3).
- Ima vrlo visoku površinsku napetost zbog vodikovih veza, što omogućava nekim insektima hodanje po vodi i stvaranje kapljica.
- ima izuzetno visok specifični toplinski kapacitet ($4.18\text{ J/g}^{\circ}\text{C}$), što znači da može apsorbirati veliku količinu topline bez značajnog povećanja temperature. Ovo svojstvo pomaže stabilizirati klimu na Zemlji.
- Toplina isparavanja je također visoka (približno 2260 J/g), što znači da je potrebno puno energije da se voda iz tekućeg stanja pretvori u plinovito. Ovaj proces je ključan za hlađenje tijela kroz znojenje i u klimatskim procesima.
-

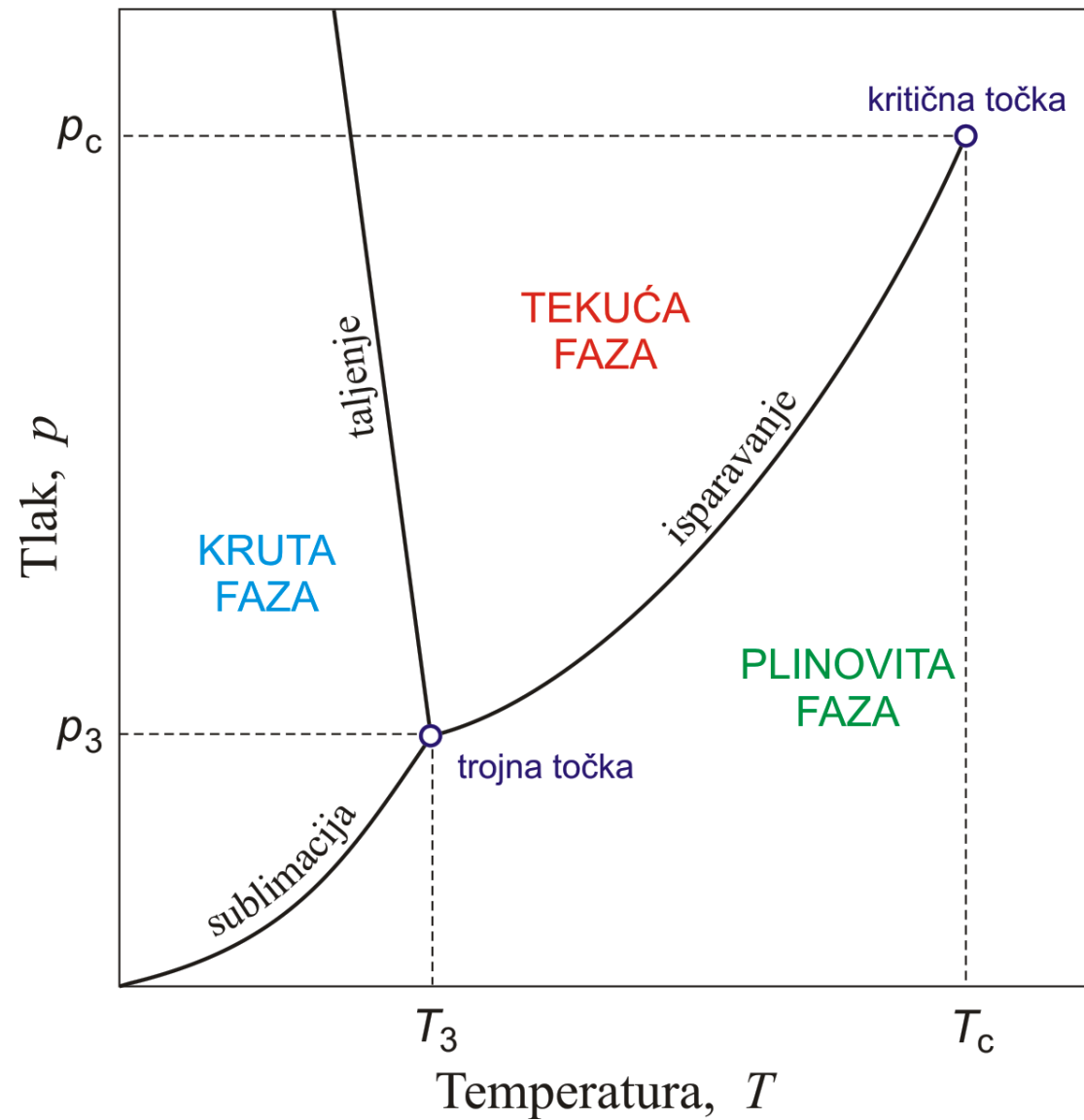
VODA → polarna molekula

Kisikov atom je djelomično negativno nabijen dok je vodikov djelomično pozitivno nabijen. Molekule vode se povezuju preko vodikovih veza -> suprotni naboji dviju molekula se spajaju.

Voda dobro otapa polarne tvari (hidrofilne) – s njima može tvoriti vodikove veze; dok se nepolarne tvari (hidrofobne) slabo otapaju (ne mogu tvoriti vodikove veze vodom).



Vodikove veze su slabije (i dulje) od kovalentnih veza-
E disocijacije VV je 23 kJ/mol; a KV (O-H veza) 470 kJ/mol.



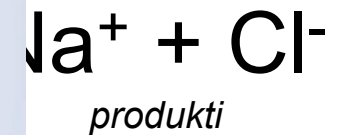
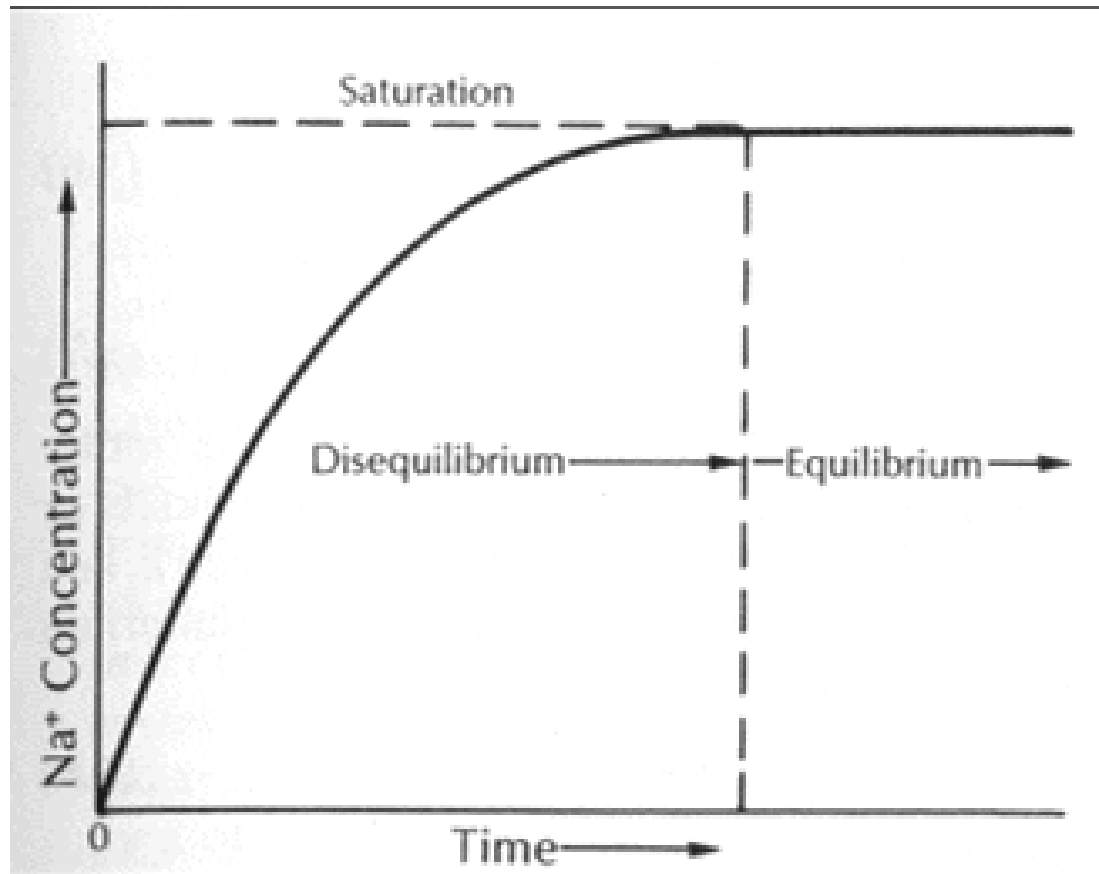
- Fazni dijagram

Kemijske reakcije i ravnoteža

- Kod razmatranja vodenih otopina bitno je otapalo (eng. Solvent) i otopljena tvar (eng. Solute)
- Može li u jednoj otopini biti više otopljenih tvari

DA, morska voda je dobar primjer

Razmotrimo što se događa kada u vodu dodajemo kuhinjsku sol

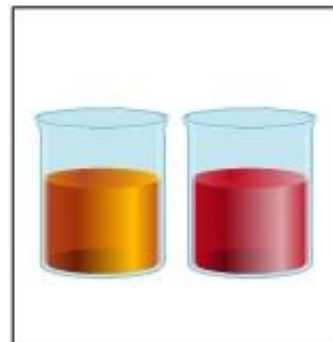


- Kako bi se postigla ravnoteža, ekvilibrijum, reaktanti se troše i nastaju produkti te se njihova količina mijenja s vremenom – može se proces dolaska u ravnotežu opisati kao „aktivni mod“ reakcije
- Nakon što je reakcija dosegla ravnotežno stanje postaje neaktivna → količine reaktanata i produkata po jedinici ili mase ili volumena vode su konstantne
- Ukoliko se promjene uvjeti (p, T ili aktivitet neke komponente) reakcija će nastojati postići novu ravnotežu (re-ekvilibracija).
- Le Chatelier (1888.) je opisao navedeno svojstvo kemijskih reakcija → po njemu nazivamo

Le Chatelierovim principom.

- Promijene li se vanjski uvjeti sustava, koji se nalazi u ravnoteži, tada se ravnoteža pomiče u smjeru ponovnog uspostavljanja prvobitnih uvjeta
- Kada se reakcija koja je u ekvilibriju poremeti dolazi do ponovnog uspostavljanja ravnoteže tako da sustav nastojati umanjiti tu promjenu
- Intenzivne veličine mogu promijeniti stanje ravnoteže → **Intenzivna svojstva** su ona koja **ne** ovise o veličini sustava (temperatura, gustoća, napetost površine i dr.)

koncentracija



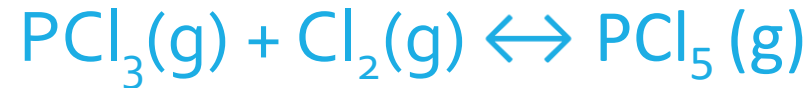
pritisak



temperatura



Razmotrimo situaciju:



Ako dodamo Cl_2

Doći će do reakcije s PCl_3 i nastati će PCl_5 – reakcija ide u desno

Ako uklonimo dio PCl_3

Doći će do razlaganja PCl_5 i nastati će PCl_3 Cl_2 – reakcija ide u lijevo

- Reakcija ide u desno ako je reakciji u ekvilibrijumu dodan reaktant ili ako je uklonjen produkt
- Reakcija ide u lijevo ako je reakciji u ekvilibrijumu uklonjen reaktant ili ako je dodan produkt

Za reakciju



brzina stvaranja produkata iznosi

$$v_1 = k_1[A][B]$$

brzina stvaranja reaktanata iznosi

$$v_2 = k_2[C][D]$$

gdje su $[A]$, $[B]$, $[C]$ i $[D]$ **molarne količine (množine)** komponenti A, B, C i D,
a k_1 i k_2 konstante proporcionalnosti.

Kada reakcija dosegne ravnotežu tada je brzina stvaranja produkata jednaka brzini stvaranja reaktanata:

$$v_1 = v_2 \quad \text{tj.} \quad k_1[A][B] = k_2[C][D]$$

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

K -
Konstanta
ravnoteže

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[C][D]}{[A][B]} = K$$

Reakcije općenito prikazujemo s $aA + bB \leftrightarrow cC + dD$

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

a, b, c, d – molarni koeficijenti
komponenti (eksponenti) A, B, C i
D u određenoj reakciji.

AKTIVITET

- U realnim otopinama koncentracije iona se treba zamijeniti ***aktivitetima***.
- Može se opisati i kao efektivna koncentracija
- Aktivitet je jednak umnošku koeficijenta aktiviteta (γ) i molarne koncentracije (c).

$$a = \gamma \times c$$

- Koeficijent aktiviteta, γ , je bezdimenzionalni broj i on korigira vrijednost molarne koncentracije zbog interakcije i interferencije drugih iona prisutnih u realnim otopinama. Njegova vrijednost je uglavnom manja od 1, što ukazuje da je aktivitet manji od stvarne i izmjerene koncentracije

Koeficijent aktiviteta (activity coefficient)

Koeficijent aktiviteta uspostavlja vezu između aktiviteta i koncentracije.

Ovisi o:

- Ionskoj jakosti otopine
- Veličini iona
- Naboju iona
- Ionskoj pokretljivosti

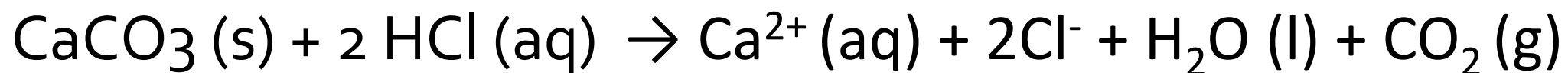
Ako sada razmotrimo izraz za konstantu ravnoteže (K) (Zakon mase)

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

- U zagradama [] aktiviteti
- Kod jako razrijeđenih otopina i kod vrijednosti $\gamma=1$ razlika između aktiviteta i koncentracije je zanemariva
- Pošto je aktivitet bezdimenzionalni broj $\rightarrow$ aktivitet ista mjerna jedinica kao i koncentracija

Mjerna jedinica konstante ravnoteže različita je za različite reakcije, a ovisi o stehiometrijskim koeficijentima reaktanata i produkata reakcije

- Reakcija koja nije u ravnoteži $\text{CaCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow$ zašto nije u ravnoteži?



Na ovoj reakciji se temelji kalcimetrija!

Kvantitativan sastav otopine može se izraziti:

- ❖ koncentracijom (množinska, masena i volumenska)
- ❖ udjelom (množinski, maseni i volumenski)
- ❖ omjerom (množinski, maseni i volumenski)
- ❖ molalitetom [mol/kg]

Što je molaritet?

Starinski naziv za množinsku koncentraciju –
 $c = n/V$ [mol/dm³] ili [M]

Različite fizičke veličine i odnosi za kvantitativno izražavanje sastava otopina i smjesa

Fizička veličina	Oznaka	Definicija	Jedinica	Opis
Koncentracija	c	$c_A = \frac{n_A}{V}$	mol m ⁻³ mol dm ⁻³	Množinska koncentracija ili samo koncentracija komponente A je omjer množine otopljene tvari A i volumena otopine.
Masena koncentracija	γ	$\gamma_A = \frac{m_A}{V}$	kg m ⁻³	<u>Masena</u> koncentracija komponente A je jednaka omjeru mase otopljene tvari A i volumena otopine.
Volumenska koncentracija	σ	$\sigma_A = \frac{V_A}{V}$	m ³ m ⁻³	Volumenska koncentracija komponente A je jednaka omjeru volumena otopljene tvari A i volumena otopine.

MOLARITET →



M

MOLALITET

(*b*) komponente A jednak je omjeru množine otopljene tvari A i mase otapala. Jedinica molaliteta je mol kg^{-1} .

Broj molova otopljene tvari u **1 kg otapala**,
mjeri količinu otopljene tvari po masi otapala.

- MOLARITET veličina koja je vezana na volumen

$$\frac{\text{mol}}{\text{dm}^3}$$

M

- MOLALITET se veže uz težinu (masu) otapala

$$\text{mol kg}^{-1}$$

Što koristiti molaritet ili molalitet? Zašto?

Molaritet ovisi o temperaturi (volumen vode se mijenja s temperaturom) → prednost molalitetu

Kod kemijskih reakcija između krutina (minerala) i otopina te uspostavljanja ekvilibrija između iona krutine i otopine primjenjuje se zakon masa koji podrazumijeva :

- Aktivitet iona i molekula izražavamo preko množine u odnosu na masu otapala (molalitet) ili volumen otopine (molaritet)
- Aktivitet čistih krutina i vode iznosi jedan (1)
- Koncentracija plinova izražava se u vidu **parcijalnog pritiska** (jednostavnije je izmjeriti pritisak nego odrediti broj atoma ili molekula plina u nekom volumenu)
- Ukoliko nije drugačije naznačeno, smatra se da se reakcija odvija pri standardnim uvjetima (**25°C, 1 atm**)

....ponavljanje....

ppm (part per million) = mg/kg, ug/g, ng/mg, pg/ug,
mg/L, ug/mL, ng/uL

ppb (part per billion) = ug/kg, ng/g, pg/mg, ug/L,
ng/mL, pg/uL

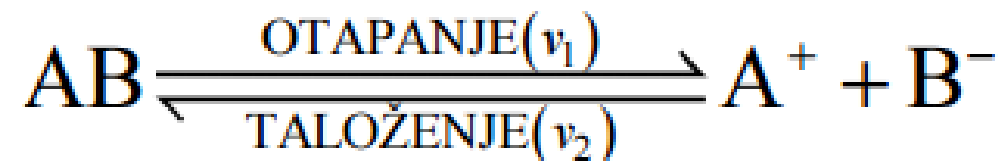
ppt (part per trillion) = ng/kg, pg/g, fg/mg, ng/L,
pg/mL, fg/uL

1 ppm = 1000 ppb 1 ppb = 0.001 ppm

Otapanje i taloženje (precipitacija)

Konstanta produkta topivosti

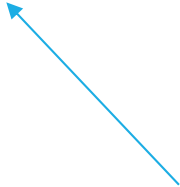
- Otapanje tvari AB se može opisati reakcijom



Ako je aktivitet čvrste faze $AB=1$, onda se izraz za konstantu ravnoteže reducira u izraz za produkt topivosti K_{sp} ili K_{PT}

$$K_{PT} = [A^+][B^-]$$

solubility product constant

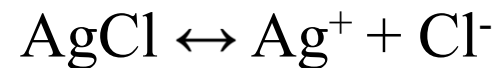


- Konstanta produkta topljivosti (K_{PT}) umnožak je ravnotežnih aktiviteta iona teško topljive soli (minerala) podignutih na potenciju svog stehiometrijskog faktora u ravnotežnoj jednadžbi.
- Što je vrijednost konstante produkta topljivosti manja, to je manja topljivost te soli (spoja/minerala...)

To je reakcija gdje se uspostavlja ravnoteža između čvrste faze i zasićene otopine.

Produkt topljivosti (K_{pt}) je umnožak ravnotežnih koncentracija slobodnih iona u zasićenoj otopini iznad teško topljivog taloga.

Što je brojčana vrijednost K_{pt} manja to je i topljivost niža odnosno niža je koncentracija iona u otopini iznad taloga.



$$K_{pt} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]$$

$K_{pT} = [A^+] [B^-]$ ZASIĆENA OTOPINA

$K_{pT} > [A^+] [B^-]$ OTAPANJE - NEZASIĆENA OTOPINA

$K_{pT} < [A^+] [B^-]$ TALOŽENJE - PREZASIĆENA OTOPINA

Umnožak aktivnosti iona - Ion activity product (IAP) - opisuje *stvarno stanje otopine* u određenom trenutku

Odnos	Stanje otopine	Što se događa?	Proces
$IAP < K_{sp}$	Nezasićena	Sol se otapa	otapanje
$IAP = K_{sp}$	Zasićena (ravnoteža)	nema promjene	ravnoteža
$IAP > K_{sp}$	Prezasićena	Ioni prelaze u čvrstu fazu	precipitacija

K_{sp} je "teoretski maksimum topljivosti", a IAP pokazuje "gdje se sustav trenutačno nalazi".

Njihov odnos otkriva **smjer geokemijske reakcije**.

TABLE 17.2 Selected Solubility Product Constants (K_{sp}) at 25 °C

Compound	Formula	K_{sp}	Compound	Formula	K_{sp}
Barium fluoride	BaF ₂	2.45×10^{-5}	Lead(II) chloride	PbCl ₂	1.17×10^{-5}
Barium sulfate	BaSO ₄	1.07×10^{-10}	Lead(II) bromide	PbBr ₂	4.67×10^{-6}
Calcium carbonate	CaCO ₃	4.96×10^{-9}	Lead(II) sulfate	PbSO ₄	1.82×10^{-8}
Calcium fluoride	CaF ₂	1.46×10^{-10}	Lead(II) sulfide*	PbS	9.04×10^{-29}
Calcium hydroxide	Ca(OH) ₂	4.68×10^{-6}	Magnesium carbonate	MgCO ₃	6.82×10^{-6}
Calcium sulfate	CaSO ₄	7.10×10^{-5}	Magnesium hydroxide	Mg(OH) ₂	2.06×10^{-13}
Copper(II) sulfide*	CuS	1.27×10^{-36}	Silver chloride	AgCl	1.77×10^{-10}
Iron(II) carbonate	FeCO ₃	3.07×10^{-11}	Silver chromate	Ag ₂ CrO ₄	1.12×10^{-12}
Iron(II) hydroxide	Fe(OH) ₂	4.87×10^{-17}	Silver bromide	AgBr	5.35×10^{-13}
Iron(II) sulfide*	FeS	3.72×10^{-19}	Silver iodide	AgI	8.51×10^{-17}

*Sulfide equilibrium is of the type: $MS(s) + H_2O(l) \rightleftharpoons M^{2+}(aq) + HS^-(aq) + OH^-(aq)$



- Realmonte Salt Mine
- Sicilija

Izvor: <http://www.geologypage.com/2016/05/the-realmonte-salt-mine-in-sicily.html>

Geološki kontekst Realmonte Salt Mine (Sicilija)

- Nalazi se kod Agrigenta (južna Sicilija).
- Dio je formacije Gessoso-Solfifera, koja pripada poznatom geološkom događaju: **Messinska kriza** (~5,96 – 5,33 milijuna godina).
- Tada je Sredozemno more gotovo presušilo jer se zatvorila veza s Atlantskim oceanom (Gibraltar), što je dovelo do ekstremne evaporacije.
- Dominira fizičko-kemijska precipitacija iz morske vode uslijed isparavanja.

Mehanizam:

1. Zatvoreni bazeni (bez dotoka svježe vode, visoka temperatura, suha klima).
2. Isparavanje uzrokuje povećanje koncentracije iona (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , Mg^{2+}).
3. Kad otopina postane prezasićena za određeni mineral, on precipitira.

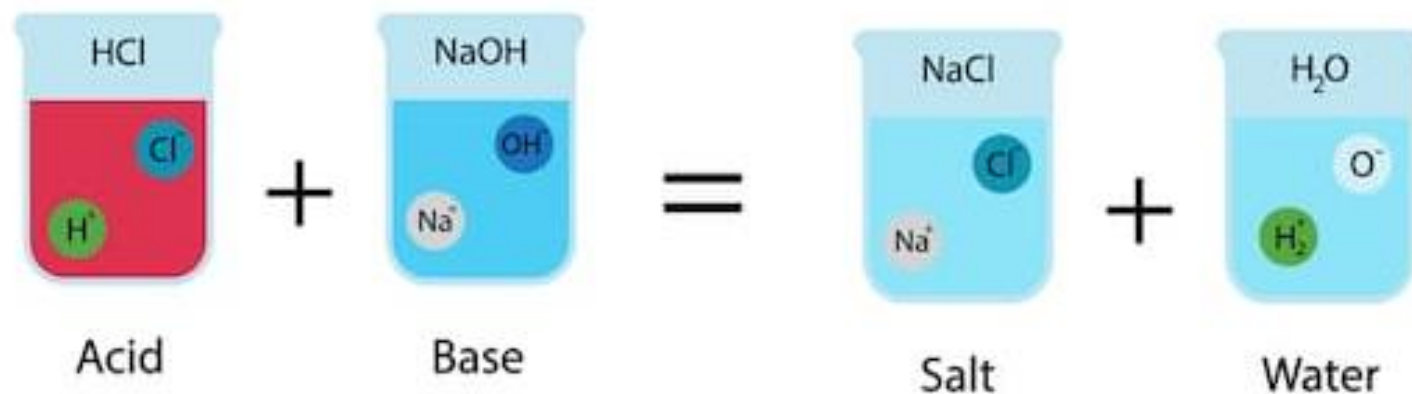
Faza	Mineral	Kemijska formula	Približan Ksp (25 °C)	Nastaje kad je isparilo...	Tip
1	Kalcit / Aragonit	CaCO_3	$\sim 3 \times 10^{-9}$	$\sim 50\%$ vode	karbonat
2	Gips / Anhidrit	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ / CaSO_4	$\sim 2 \times 10^{-5}$	$\sim 80\%$	sulfat
3	Halit	NaCl	$\sim 3.6 \times 10^0$	$\sim 90\%$	halid
4	Sylvinit / Sylvite	KCl	$\sim 1 \times 10^0$	$\sim 95\%$	halid (kalijev)
5	Karnalit, Epsomit	$\text{KMgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ / $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$10^{-1} - 10^0$	$>95\%$	bittern faza

U isparavanju morske vode koncentracija iona stalno raste, pa se minerali počinju taložiti **po redu rastuće topljivosti (Ksp)** — od najmanje topljivih prema najtopljivijima

Mineral	Ksp (manji → raniji)	Objašnjenje
CaCO ₃ (kalcit)	10 ⁻⁹ → vrlo mala topljivost	čim CO ₂ ispari i pH poraste, taloži se
CaSO ₄ (gips)	10 ⁻⁵ → umjereno topljiv	kad se Ca ²⁺ ne veže više s CO ₃ ²⁻ nego sa SO ₄ ²⁻
NaCl (halit)	~1	visoka topljivost → taloži se tek pri jakom isparavanju
KCl (sylvite)	~1.1	slična, ali ovisi o udjelu K ⁺
MgSO ₄ , MgCl ₂ (epsomit)	vrlo visoka topljivost	taloži se zadnje (bittern soli)

Soli i njihovi ioni

- Što nastaje reakcijom kiseline i baze?

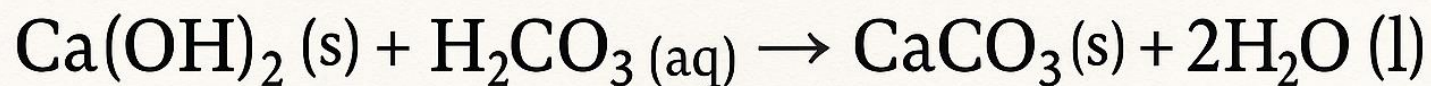
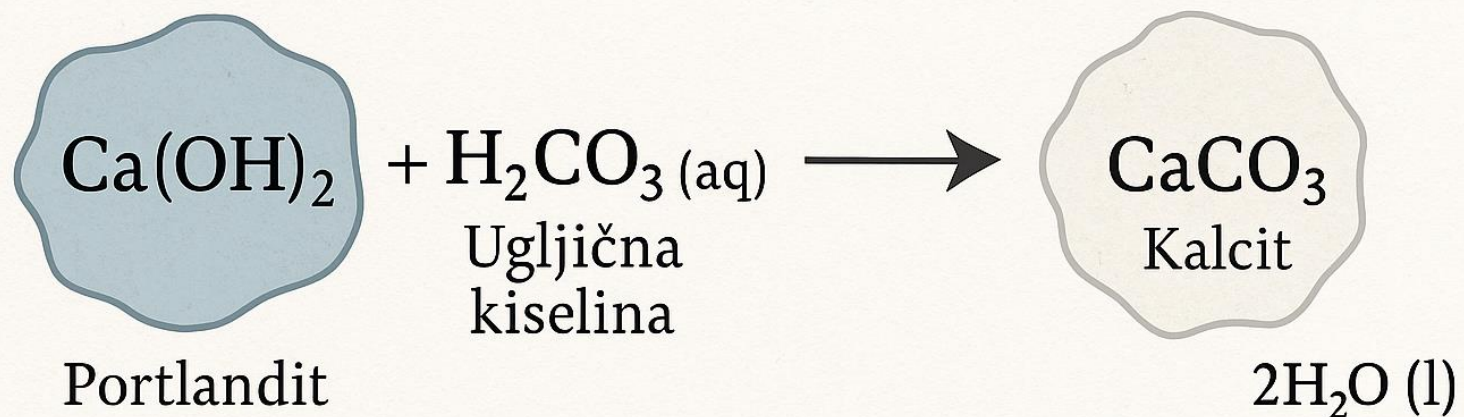


Zašto je to bitno u geokemiji?

Izvor:

<https://www.shutterstock.com/search/acid+base+reaction>

- Kada reagiraju kiselina i baza tada vodikov ion iz kiseline reagira s OH ionom iz baze te nastaje voda.
- Kation iz baze i anion iz kiseline tvore sol koja se može precipitirati ili može disocirati, ovisno o njenoj topljivosti.
- Soli se imenuju prema kiselini koja daje anion (kloridi, karbonati, sulfati, silikati, itd).

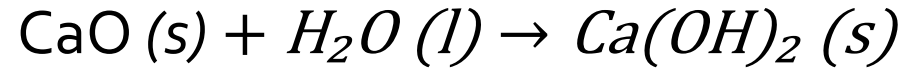


Portlandit (Ca(OH)_2) je mineral koji nije vrlo čest u prirodi, ali ima važnu ulogu u geokemijskim procesima jer predstavlja baznu (alkalnu) fazu kalcija i međufazu u reakcijama karbonatizacije i hidratacije.

Proces	Reakcija	Okoliš	Rezultat
Hidratacija vapna	$\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	kontaktne zone, vapneni materijali	kristali portlandita
Precipitacija iz alkalne otopine	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$	bazni izvori, serpentinitne zone	portlanditni slojevi
Sekundarna faza iz cementa	hidratacija silikata i aluminata	građevine, žbuke	portlandit, kasnije kalcit
Reakcija s CO_2	$\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	površina stijena, tlo, zrak	kalcit (karbonatizacija)

Hidratacija kalcijeva oksida (CaO)

Najčešći način nastanka portlandita u okolišu je reakcija vapna (CaO) s vodom:



- Kalcijev oksid može nastati pri termičkoj razgradnji karbonata (vapnenca, dolomita):



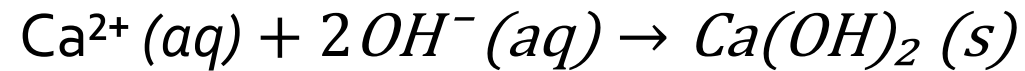
- Kad se takav CaO kasnije navlaži ili reagira s vlagom, nastaje portlandit (Ca(OH)₂).

Geološki i okolišni kontekst:

- u kontaktno-metamorfnim zonama karbonatnih stijena (u blizini magmatskih intruzija)
- u vulkanskom pepelu i cementnim materijalima izloženim atmosferi
- u betonu i vapnenim mortovima (umjetni, ali geokemijski analogni proces)

Hidratacija Ca^{2+} u jako alkalnim okolišima

U vodenim sustavima s visokim pH ($\text{pH} > 12$), gdje ima viška OH^- iona, može doći do precipitacije portlandita iz otopine:



Uvjeti:

- zasićenje Ca^{2+} (npr. iz otapanja Ca-silikata ili Ca-karbonata)
- snažno bazno okruženje (npr. lužnati otpad, cementni filtrati, serpentinitne zone)

Geološki primjeri:

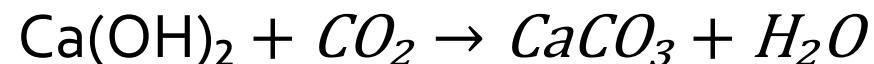
- hidrotermalni sistemi s magnezijem i kalcijem (u serpentinitima i ultrabazičnim stijenama)
- reakcije bazaltne stijene s morem → stvaranje alkalnih izvora i sekundarnih $\text{Ca}(\text{OH})_2$ faza

Sekundarni mineral u cementnim i vapnenim okolišima

Portlandit nastaje umjetno, ali se kasnije ponaša geokemijski prirodno:

- u betonskim konstrukcijama (produkt hidratacije cementa)
- u vapnenim žbukama pri sušenju i reakciji s CO_2

- kasnije se karbonatizira u kalцит (CaCO_3):



To je jedan od najvažnijih procesa u vezi kruženja CO_2 između čvrste i otopljene faze.

Rjeđi prirodni okoliši

Iako rijedak, portlandit se može naći:

- u fumarolama i hidrotermalnim naslagama (npr. kod Vezuva ili Tolbača u Rusiji)
- u visokoalkalnim jezerima (npr. u Africi, bogata Na_2CO_3 i Ca^{2+})
- u mineralnim asocijacijama s brucitom ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), ettringitom ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$), kalcitom i tobermoritom ($\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)



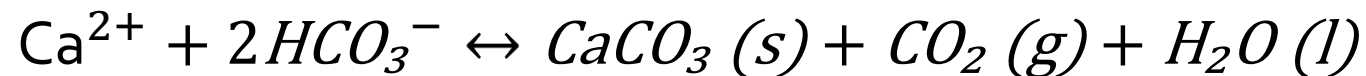
Pamukkale,
Turska

Izvor: <https://www.faena.com/aleph/articles/wondrous-crossings-pamukkale-natural-pools-embedded-in-a-mountain/>

.Geokemijski kontekst – što je Pamukkale?

Pamukkale (dosl. „Pamučni dvorac“) je travertinski terasasti sustav u jugozapadnoj Turskoj, nastao precipitacijom kalcijeva karbonata (CaCO_3) iz termalnih izvora bogatih Ca^{2+} i HCO_3^- ionima.

Osnovna reakcija:



→ kad se voda ohladi i izgubi CO_2 , dolazi do prezasićenja i precipitacije kalcita/aragonita → stvaranje bijelih naslaga travertina.



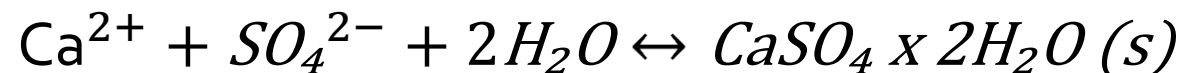
- Naica mine,
Chihuahua
- Meksiko
- Kristali selenita
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Izvor: <https://www.beautifulworld.com/north-america/mexico/cave-of-the-crystals/>

Lokacija i geološki okvir:

- Naica Mine se nalazi u Chihuahua, sjeverni Meksiko.
- Dio je Naica hidrotermalnog sustava, u okviru karbonatnih stijena i vapnenaca formacije Santa Eulalia.
- Ležište je polimetalno (Pb-Zn-Ag), ali je globalno poznato po gigantskim kristalima gipsa u tzv. Cueva de los Cristales (Špilja kristala).
- Dominantni mineral: **gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)** u kavernama ispunjenim hidrotermalnim fluidima

Reakcija precipitacije:



→ hlađenja hidrotermalne vode, miješanja s hladnijim podzemnim vodama, promjene pH i oksidacijskog potencijala (Eh).

Aspekt	Naica (Meksiko)	Realmonte (Sicilija)	Pamukkale (Turska)
Vrsta precipitacije	hidrotermalna	evaporitna	karbonatna
Glavni mineral	gips ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)	halit (NaCl), gips	kalcit/aragonit (CaCO_3)
Mehanizam	hlađenje fluida, hidracija anhidrita	isparavanje morske vode	degazacija CO_2 , pH rast
Okoliš	podzemni, zatvoreni sustav	plitki evaporitni bazen	površinski, termalni izvori
Ksp vrijednost	10^{-5} (niska topljivost)	↓ 10^{-5} – 10^0 (ovisno o soli)	10^{-9} (vrlo niska)

Većina minerala u prirodi mogu se smatrati solima u kemijskom smislu, osim oksida, hidroksida i samorodnih elemenata, koji nisu produkti neutralizacije kiseline i baze.

- Disocijacijom soli u vodi (otapanjem) nastaju anioni i kationi.
- Kada se postigne zasićenost otopine tada nastupa ravnoteža između soli i iona u otopini.
- Topljivost soli opisuje se **produktom topljivosti** (K_{PT}) koji je definiran umnoškom aktiviteta aniona i kationa podignute na eksponente odgovarajućih molarnih koeficijenata.
- Što je vrijednost konstante produkta topljivosti **manja**, to je **manja** topljivost te soli.
- Zakon masa!

Silikati

- Kemijski su soli ortosilicijeve kiseline (H_4SiO_4).
- Nastaju kada metalni kationi (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} , Al^{3+}) neutraliziraju anionske skupine $[\text{SiO}_4]^{4-}$.
- Osnovna građevna jedinica svih silikata je silikatni tetraedar $[\text{SiO}_4]^{4-}$, koji se može povezivati u lance, slojeve i mreže.



- Orosilicijska kiselina (H_4SiO_4) ponaša se kao slaba kiselina, slično ugljičnoj.
- Kad izgubi H^+ ione, ostaje anionska skupina $[\text{SiO}_4]^{4-} \rightarrow$ koja tvori soli s metalnim kationima.
- Silikati su soli ortosilicijeve kiseline, jer:
 - imaju anione izvedene iz SiO_4 tetraedra,
 - postoji anionski ostatak silicijeve kiseline (različiti oblici $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$, $[\text{SiO}_3]^{2-}$, $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ itd.),
 - i katione metala koji neutraliziraju naboj.

Iako su strukturno vrlo složeni, kemijski princip je isti kao kod svake druge soli:
kiselinski ostatak (SiO_4^{4-}) + metalni kation $\rightarrow$ sol (silikat)

...ponovimo...

Kod primjene zakona masa moramo voditi računa o slijedećem:

- 1) Aktivitet iona i molekula izražavamo preko množine u odnosu na masu otapala (molalitet) ili volumen otopine (molaritet)
- 2) Aktivitet čistih krutina i vode iznosi 1
- 3) Koncentracija plinova izražava se u vidu parcijalnog pritiska (jednostavnije je izmjeriti pritisak nego odrediti broj atoma ili molekula plina u nekom volumenu)
- 4) Ukoliko nije drugačije naznačeno, smatra se da se reakcija odvija pri standardnim uvjetima (25°C, 1 atm)

Table 4.1 Solubility products of various salts (tabulated as $pK (= -\log_{10} K)$ for 25 °C). Names of corresponding minerals are given in brackets

<i>Halides</i>			<i>Carbonates*</i>		
PbCl ₂	4.8	(i.e. $K = 10^{-4.8}$)	CaCO ₃	8.3	(calcite)
BaF ₂	5.8		BaCO ₃	8.3	
CuCl	6.7		FeCO ₃	10.7	
AgCl	9.7		MgCO ₃	6.5	
CaF ₂	10.4	(fluorite)			
<i>Sulfates</i>			<i>Sulfides</i>		
BaSO ₄	10.0	(barite)	PbS	27.5	(galena)
CaSO ₄	4.5	(anhydrite)	HgS	53.3	
PbSO ₄	7.8		ZnS	24.7	(sphalerite)
SrSO ₄	6.5				
			<i>Phosphate</i>		
			Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	60.4	(fluorapatite)

*Solubility dependent on pH and H₂CO₃ concentration.

- Izvor: Gill, 2015

OBRATI PAŽNJU NA pK

- Razmotrimo da li je otopina s koncentracijama iona saturirana za određeni mineral → iz tablice pročitati K_{sp}

$$[Ca^{2+}] = 5 \times 10^{-2}$$

$$[SO_4^{2-}] = 7 \times 10^{-3}$$

- Promotrimo hoće li iz tako zasićene otopine precipitirati anhidrit?



$$K_{SP} = [Ca^{2+}] \times [SO_4^{2-}] = 10^{-4,5}$$

Ali neće doći do precipitacije anhidrita već gipsa $CaSO_4 \times 2H_2O$ koji potom može preći u anhidrit.

Ovo je primjer ireverzibilne reakcije jer anhidrit će disocirati ali ne i precipitirati.

- Što se desilo s koncentracijom iona Ca^{2+} i SO_4^{2-} ?
- Što se dešava s omjerom iona? → dolazi do promjene kemijskog sastava otopine nakon precipitacije soli

Ca^{2+}	SO_4^{2-}	$[\text{Ca}^{2+}] / [\text{SO}_4^{2-}]$
5×10^{-2}	7×10^{-3}	7,1
$4,35 \times 10^{-2}$	$0,55 \times 10^{-3}$	79,2

Ako se precipitacija nastavi → $[\text{SO}_4^{2-}]$ približava se nuli pa će omjer težiti beskonačnosti

AKO je početni omjer > 1 precipitacija će dovesti do osiromašenja sulfatnog iona, i povećanja kalcijevog iona, u smislu omjera

AKO je početni omjer < 1 precipitacija će dovesti do osiromašenja kalcijevog iona, i povećanja sulfatnog iona, u smislu omjera

To pokazuje **koji ion kontrolira proces precipitacije** — i kako će se kemijski sastav vode mijenjati s vremenom.

Iz litre otopine će precipitirati 1,11 g gipsa a pri tome se značajno promijenio omjer iona $[\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}]$.

- Ako bi se nastavila precipitacija gipsa koncentracija SO_4^{2-} bi se približila nuli i takva situacija je prisutna kod evolucije otopina koje nastaju uslijed povećanja koncentracije kod evaporacije (brine, slanice) – tzv. GEOCHEMICAL DIVIDE.
- Ako je inicijalni omjer navedenih iona manji od jedan, precipitacijom će rasti SO_4^{2-} a smanjivat će se Ca^{2+} , dok se vrijednost ne približi nuli.

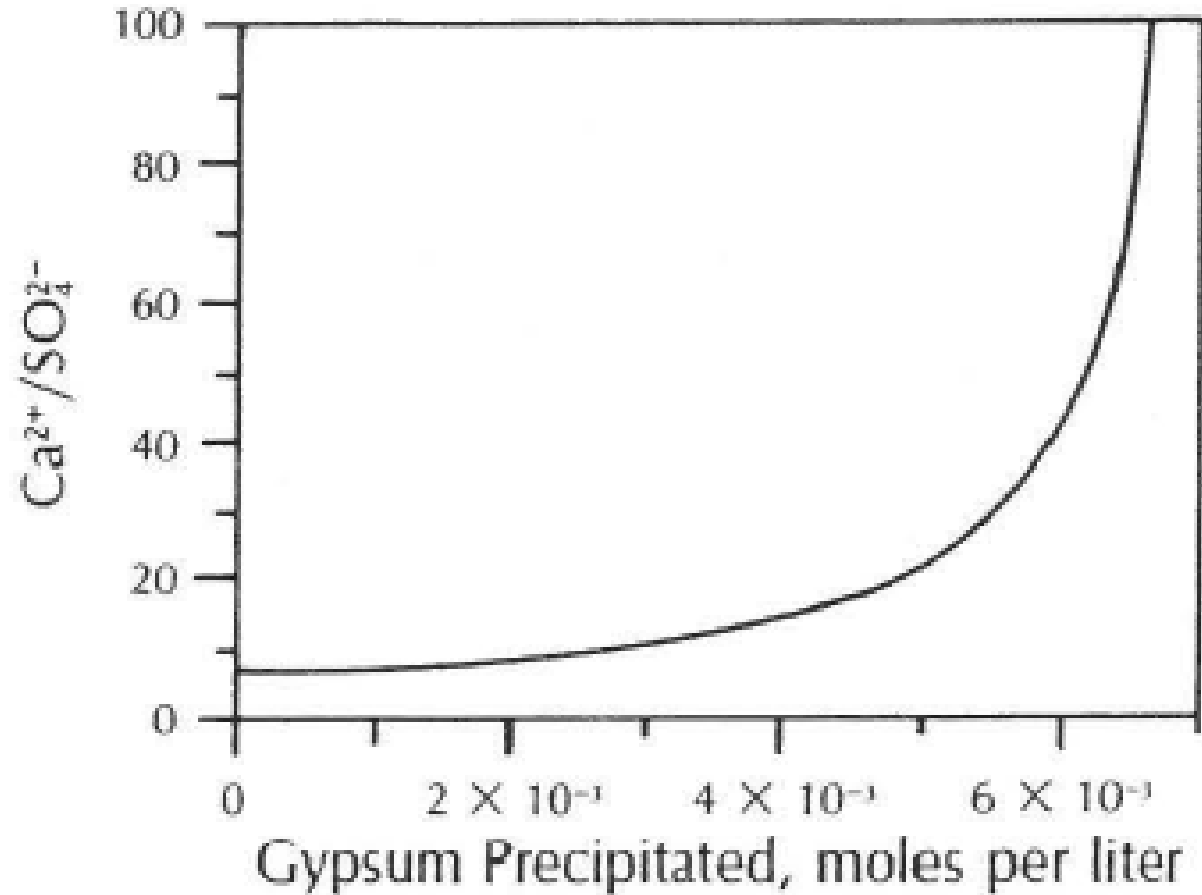
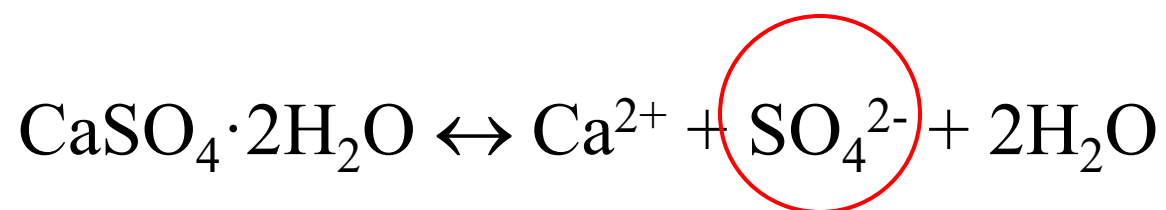


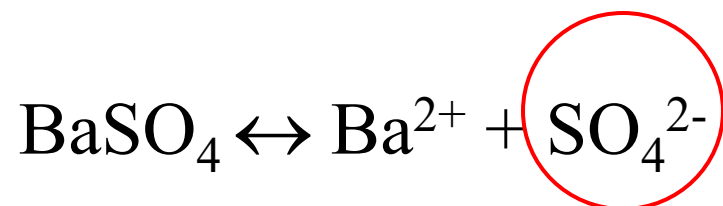
Figure 10.1 Changes in the molar $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio of a solution from which gypsum is precipitating based on equations 10.9 and 10.10. In this example, the solution contains more Ca^{2+} than SO_4^{2-} , and its $\text{Ca}^{2+}/\text{SO}_4^{2-}$ ratio therefore *increases* as equal amounts of Ca^{2+} and SO_4^{2-} are removed from it. As a result, the solution becomes enriched in Ca^{2+} and depleted in SO_4^{2-} . If the solution initially contains more SO_4^{2-} than Ca^{2+} , it becomes enriched in SO_4^{2-} and depleted in Ca^{2+} as a result of progressive gypsum precipitation. This phenomenon constitutes a *geochemical divide* that affects the chemical evolution of brines by progressive evaporative concentration.

Efekt zajedničkog iona

- Vode u prirodi mogu biti istovremeno zasićene na više različitih soli i može se utvrditi da su prirodne vode mješavina otopina u kojima su otopljene različite soli
- Primjer je otopina s otopljenim gipsom i baritom



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.6}$$



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10.0}$$

Što se bolje otapa barit ili gips?

Obje reakcije unose SO_4^{2-} u otopinu - "računa se u obje reakcije"

Utječe li otapanje jedne soli na otapanje druge soli??

...u saturiranoj otopini

$$[Ca^{2+}] = 10^{-4.6} / [SO_4^{2-}]$$

$$[Ba^{2+}] = 10^{-10.0} / [SO_4^{2-}]$$

$$[Ca^{2+}] / [Ba^{2+}] = 2,5 \times 10^5$$

- Balans mase: $[Ba^{2+}] + [Ca^{2+}] = [SO_4^{2-}]$
- Balans naboja: $2[Ba^{2+}] + 2[Ca^{2+}] + [H^+] = 2[SO_4^{2-}] + [OH^-]$

$$\left(10^{-4.6} / [SO_4^{2-}]\right) + \left(10^{-10.0} / [SO_4^{2-}]\right) = [SO_4^{2-}]$$

- Iz balansa masa

$$10^{-4.6} + 10^{-10.0} = [SO_4^{2-}]^2$$

$$[SO_4^{2-}] = (10^{-4.6} + 10^{-10.0})^{1/2} = 10^{-2.3} \text{ mol/L}$$

$$[Ca^{2+}] = 10^{-4.6} / 10^{-2.3} = 10^{-2.3} \text{ mol/L}$$

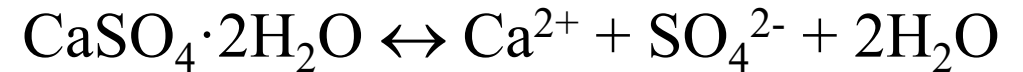
$$[Ba^{2+}] = 10^{-10.0} / 10^{-2.3} = 10^{-7.7} \text{ mol/L}$$

...a kolika je koncentracija $[\text{Ba}^{2+}]$ i $[\text{SO}_4^{2-}]$ kada nije prisutna druga sol?



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10.0}$$

$$\text{R: } s = 10^{-5}$$



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.6}$$

$$\text{R: } s = 5 \times 10^{-3} = 10^{-2.3}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] = 10^{-10.0}/10^{-2.3} = 10^{-7.7} \text{ mol/L}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 10^{-4.6}/10^{-2.3} = 10^{-2.3} \text{ mol/L}$$

Gips može dovesti do precipitacije barita kada saturirana otopina barita dođe u kontakt s gipsom

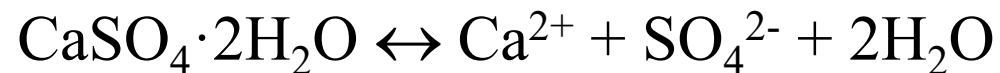
Može doći do zamjene → barit koje je manje topiv će zamijeniti topiviji gips

...a kolika je koncentracija $[\text{Ba}^{2+}]$ i $[\text{SO}_4^{2-}]$ kada nije prisutna druga sol?



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10.0}$$

$$\text{R: } s = 10^{-5}$$



$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.6}$$

$$\text{R: } s = 5 \times 10^{-3}$$

Zaključak:

Količina sulfata nastala otapanjem manje topljive soli (*barit*, $K_{\text{SP}}=10^{-10}$), *neznatna je u odnosu na količinu nastalu otapanjem topivije soli.*

Topivija sol (gips, $K_{\text{SP}}=10^{-4.6}$) sprječava otapanje manje topljive soli (efekt zajedničkog iona).

- Efekt zajedničkog iona utječe na otopinu tako što postane prezasićena s obzirom na ione i ionske komplekse manje topive soli!!
- Otopina postaje prezasićena ionima manje topive soli, što dovodi do precipitacije manje topive soli

Do kada će trajati precipitacija barita?

- U obzor uzmimo situaciju u kojoj se otapa gips, i to u otopini u kojoj je bilo nešto otopljenog barita. Zbog povećanje $[\text{SO}_4^{2-}]$ dolazi do precipitacije barita, ali istovremeno i do povećanja $[\text{Ca}^{2+}]$

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ca}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.6} \quad \rightarrow [\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-4.6} / [\text{Ca}^{2+}]$$

$$K_{\text{SP}} = [\text{Ba}^{2+}][\text{SO}_4^{2-}] = 10^{-10.0} \quad \rightarrow [\text{Ba}^{2+}] 10^{-4.6} / [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-10.0}$$

$$[\text{Ba}^{2+}] / [\text{Ca}^{2+}] = 10^{-5.4}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] / [\text{Ba}^{2+}] = 2,5 \times 10^5$$

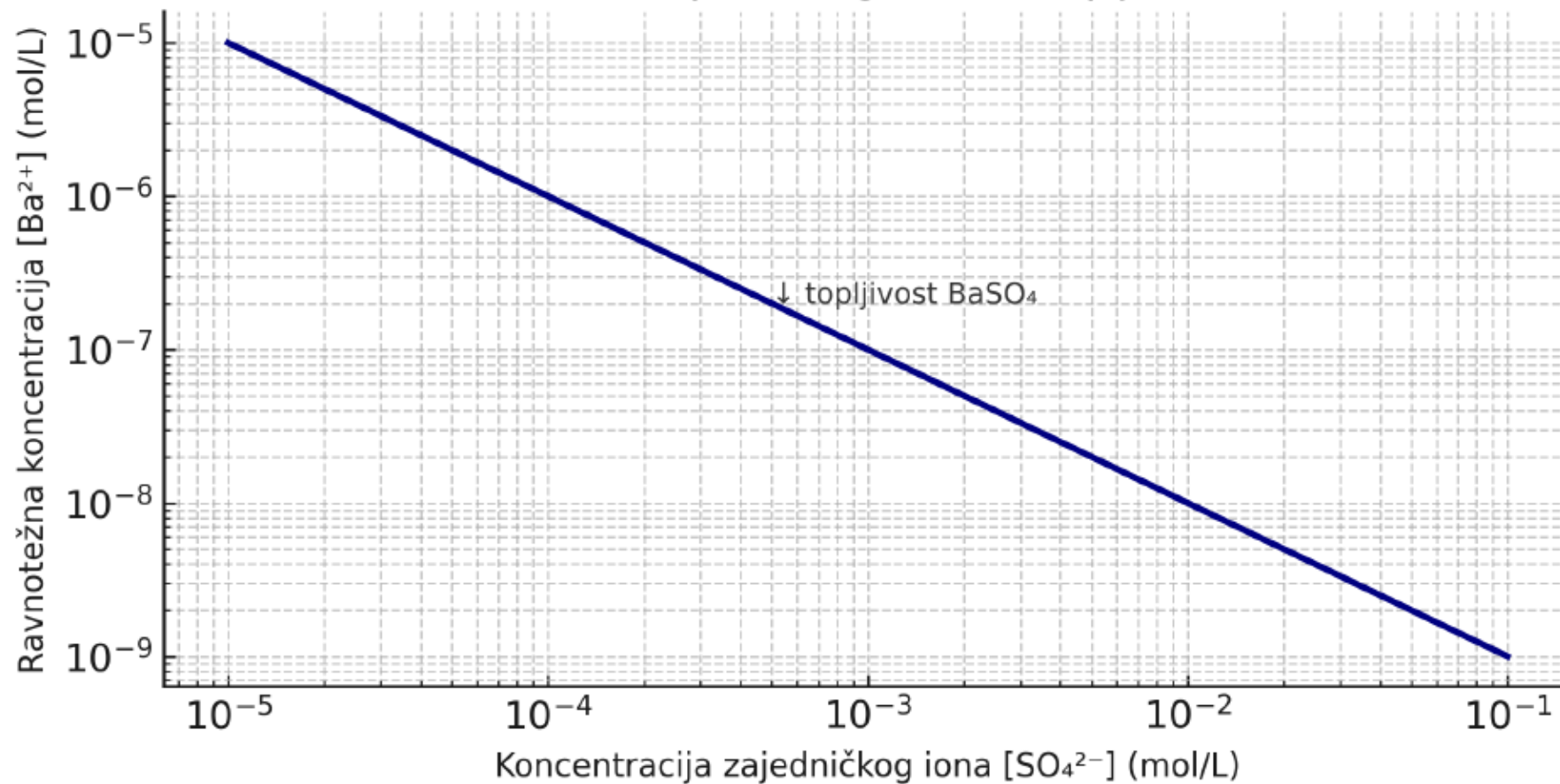
Otopine u prirodi mogu postati prezasićena prema određenom ionu na nekoliko načina:

- Unosom zajedničkog iona u sustav
- Promjenom pH
- Promjenom koncentracije iona uslijed evaporacije
- Zbog varijacija temperature – načelno se može utvrditi da topivost raste porastom temperature ali postoje mnogi izuzeci među koje spada i CaCO_3 gdje je zabilježen pad topivosti s porastom temperature

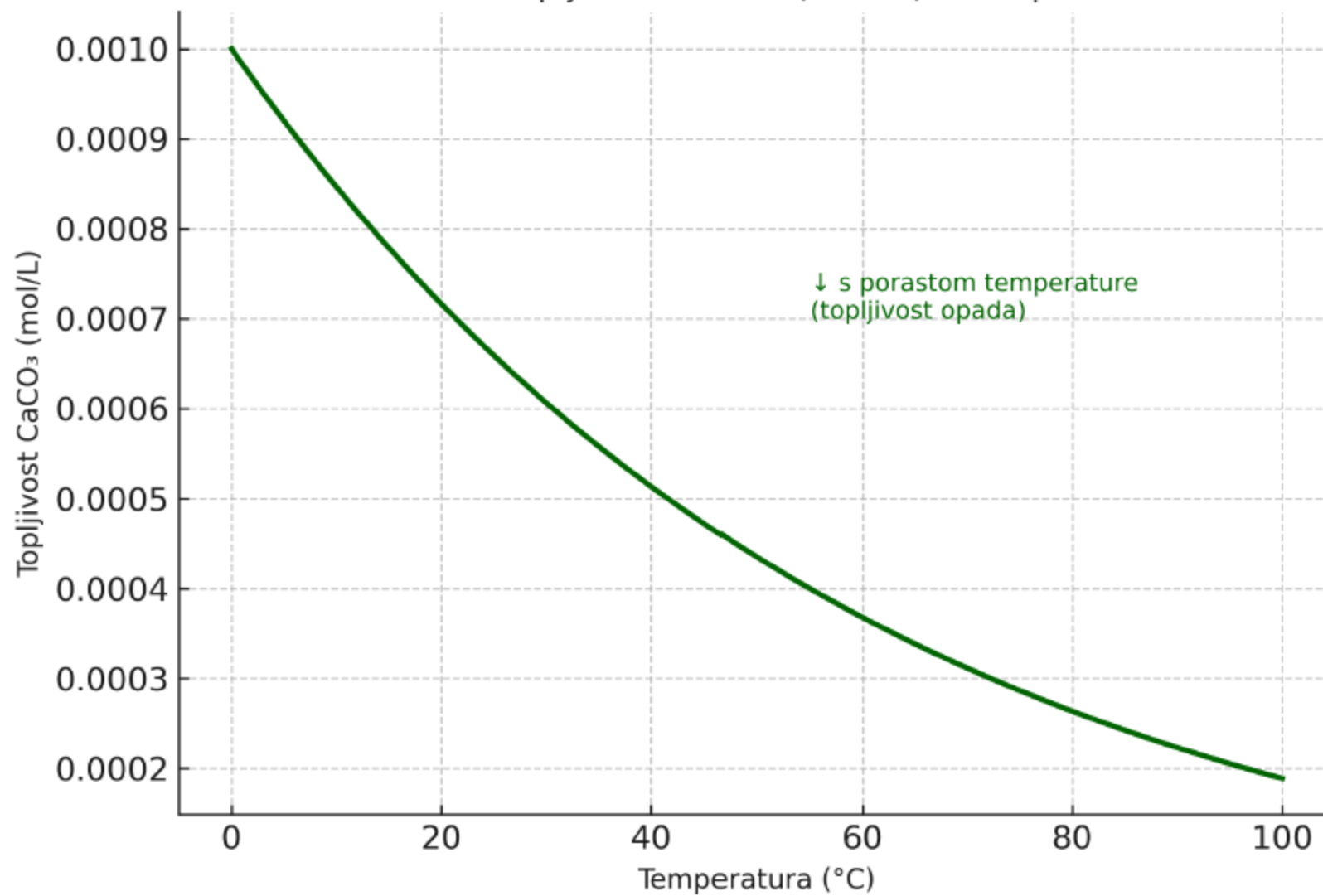
Dodavanje zajedničkog iona
→ ravnoteža se pomiče ulijevo

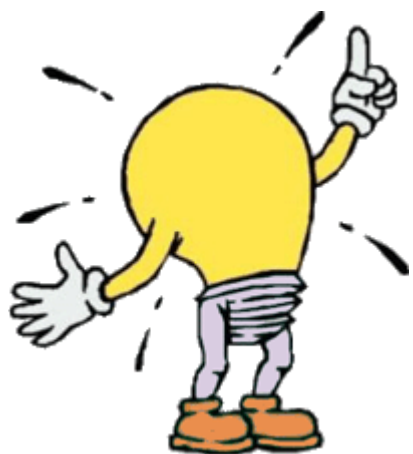
$$K_{sp} = [Ba^{2+}] \cdot [SO_4^{2-}]$$

Shema: Efekt zajedničkog iona na topljivost $BaSO_4$



Ovisnost topljivosti kalcita (CaCO_3) o temperaturi





INKONGRUENTNO OTAPANJE

- Dolazi do otapanja jednog minerala i simultane precipitacije drugog minerala.
- Primjer je istovremena zastupljenost kalcita i dolomita u stijenama kuda prolaze podzemne vode
- Potrebno je odrediti K_{sp} za dolomit i kalcit → reorganizirati izraz za dolomit

KEMIJSKO TROŠENJE

- Otapanje karbonata, kao minerala kalcita i aragonita ili kao stijene vapnenca je primjer kemijskog trošenja.
- Može biti:

KONGRUENTNO

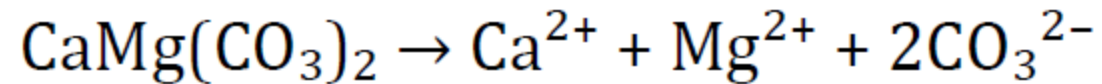
Dolazi do disocijacije, hidrolize ali ne nastaju novi spojevi (krutine)

INKONGRUENTNO

Reagiraju s vodom, tvoreći novu čvrstu fazu, i ione i molekule.
Primjer trošenje Al-silikata

INKONGRUENTNO OTAPANJE

- Potrebno je odrediti K_{sp} za dolomit i kalcit → reorganizirati izraz za dolomit
- Pretpostavka da je jednaka koncentracija Ca i Mg iona



$$K_{sp \text{ dol}} = (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}) (a_{\text{Mg}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})$$

$$K_{sp \text{ dol}} = (a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}})^2$$

$$(K_{sp \text{ dol}})^{1/2} = a_{\text{Ca}^{2+}} a_{\text{CO}_3^{2-}}$$

SOLUBILITY PRODUCTS FOR CALCITE AND DOLOMITE IN PURE WATER AT 1 BAR

Temp (°C)	pK_{cal}	pK_{dol}	$pK_{\text{dol}}^{\frac{1}{2}}$
0	8.340	16.56	8.280
5	8.345	16.63	8.315
10	8.355	16.71	8.355
15	8.370	16.79	8.395
20	8.385	16.89	8.445
25	8.400	17.00	8.500
30	8.510	17.90	8.950

- Pri 10°C ista je topivost, s obzirom na temperaturu!

Source: Freeze and Cherry (1979)

Razmislite o slijedećim pitanjima i probajte ih odgovoriti nakon što pročete sav nastavni materijal

- • Što znate o fizičko-kemijskim svojstvima vode
- • Kako se opisuje sustav koji je u ravnoteži, s aspekta otapanja i precipitacije
- • Što je to koncentracija a što aktivitet
- • Kada će doći do otapanja i do precipitacije
- • Kakva može biti konstanta topivosti s obzirom na zasićenost
- • Što je to Produkt topivosti i zašto je taj koncept bitan u geologiji
- • Što opisuje Efekt zajedničkog iona
- • Gdje se u prirodi pojavljuje efekt zajedničkog iona
- • Usporedite kongruentno i inkongruentno trošenje

Kraj