

Kemijsko trošenje

Trošenje (eng. weathering) – proces u kojem dolazi do raspadanja stijene (fizički i kemijski) na sitnije čestice → čestice tla i sedimenta i otopljene sastojke.

Kemijska komponenta trošenja se može opisati kao proces kojim stijena, prvotno nastala pri višim temperaturama (petrogeni minerali), dolazi u ravnotežu s vodom pri temperaturama koje prevladavaju na površini Zemlje

Jedan od pedogenetskih procesa je i raspadanje primarnih i geneza sekundarnih minerala

- Fizikalno (mehaničko)
- Kemijsko
- Biološko

Razlika između erozije i trošenja ?

KEMIJSKO TROŠENJE

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

Može biti:

KONGRUENTNO

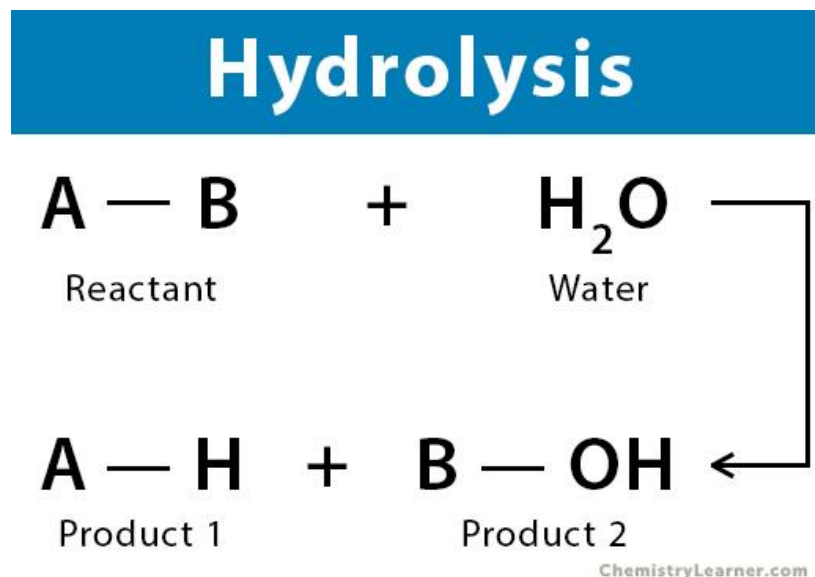
Dolazi do disocijacije, hidrolize ali ne nastaju novi spojevi (krutine)

INKONGRUENTNO

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

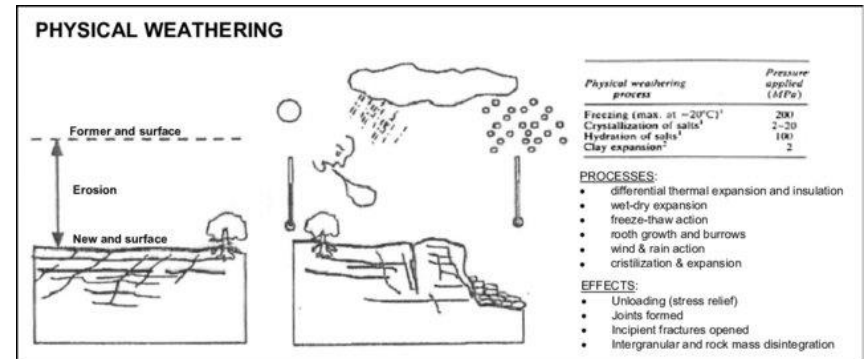
hidroliza (hidro- + -liza), je kemijska reakcija spoja s vodom pri čemu dolazi do raspada (cijepan molekula) kemijskih spojeva u reakciji s vodom, pri čemu dolazi i do raspada vode i kemijskog spoja.

Vodikov atom vode spaja se s jednim, a hidroksilna skupina s drugim produktom raspada



K.T. osim kongruentnih i inkongruentnih otopina minerala obuhvaća i interakciju vode s atmosferom i mineralima na površini, oksidativno-reduktivne reakcije i sl.

Ne događa se samo na površini već i u dubljim slojevima tla, ali i stijena gdje postoji kontakt voda-stijena-tlo



- trošenjem stijena elementi postaju dostupni u okolišu

- redistribucija elemenata ovisi o kemijskim svojstvima samog elementa kao i o svojstvima medija koji ga transportira

Faze:

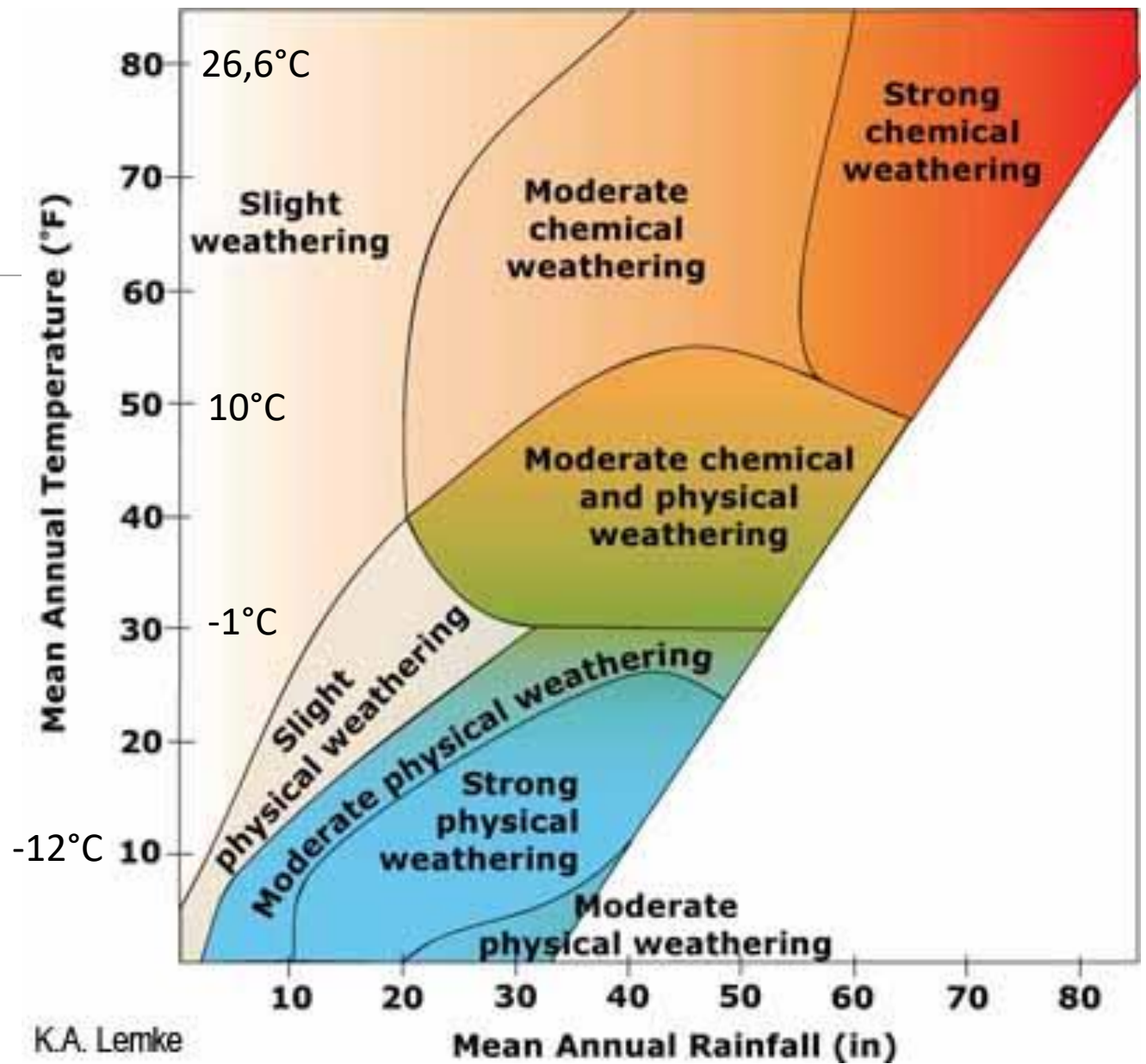
- čvrsta (imobilna)
- tekuća (mobilna)
- plinovita (mobilna)

- u prirodnim vodama mobilnost elementa ovisi prvenstveno njegovoj topljivosti
npr. Na i Cl – jako topljivi

 - Si – netopljiv

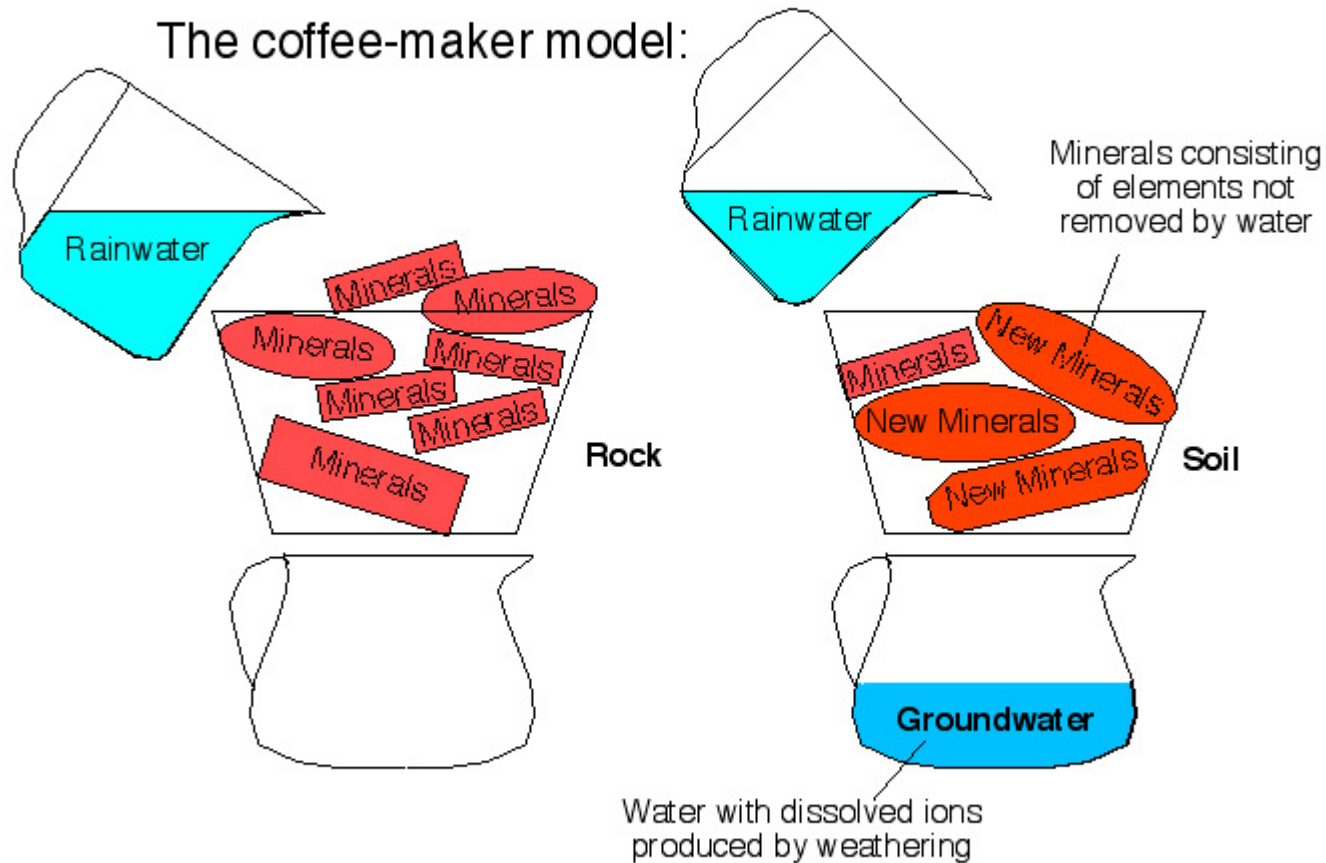
 - ostali elementi – između (topljivost ovisi o različitim parametrima)

- sastav vode, pH, Eh, formiranje kompleksa, adsorpcija na koloidne čestice



Chemical weathering -
Removal of chemical constituents from rock
Generation of new minerals

The coffee-maker model:



LBR 3/2002

Pod utjecajem vode, otopljenog kisika i organskih kiselina spontano dolazi do kemijskih promjena, ponekad uz nastanak sekundarnih, stabilnih minerala.

Mehanizmi kemijskog trošenja:

- Otapanje
- Hidroliza
- Hidratacija
- Redoks reakcije

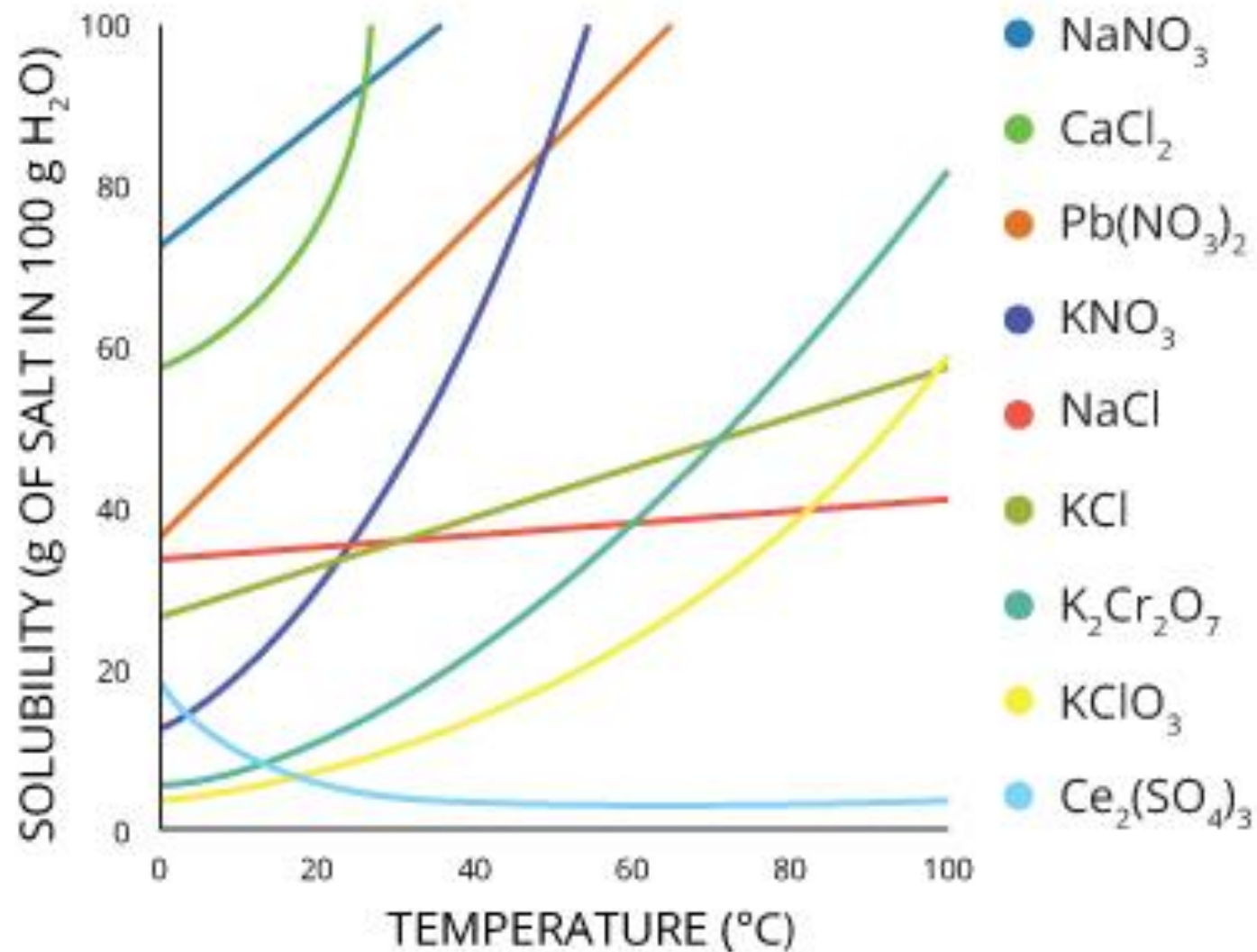
Otapanje

Nastaje pod utjecajem otapala /vode/

Nisu svi minerali jednako topivi u vodi (konstanta produkta topivosti)

- NaCl
- CaCO_3 i MgCO_3
- Silikati

- Što još utječe na povećanje topivosti minerala?
- TEMPERATURA, O_2 i CO_2

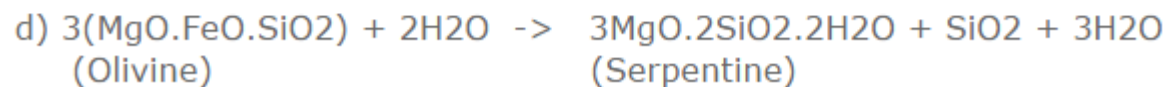
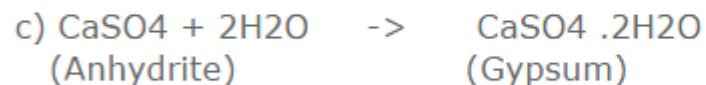
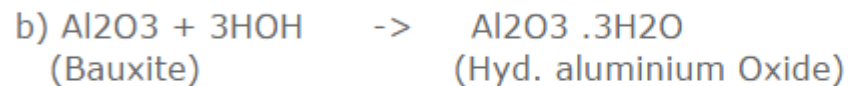
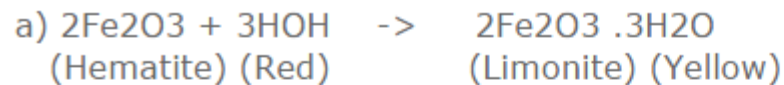


Hidratacija

Absorpcija vode

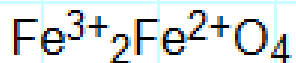
Dolazi do vezivanja vode (dipol) na negativno nabijene rubne katione kristalne rešetke – ioni prelaze u otopinu

Primjer anhidrita - kada primi vodu prelazi u gips



Redoks reakcija

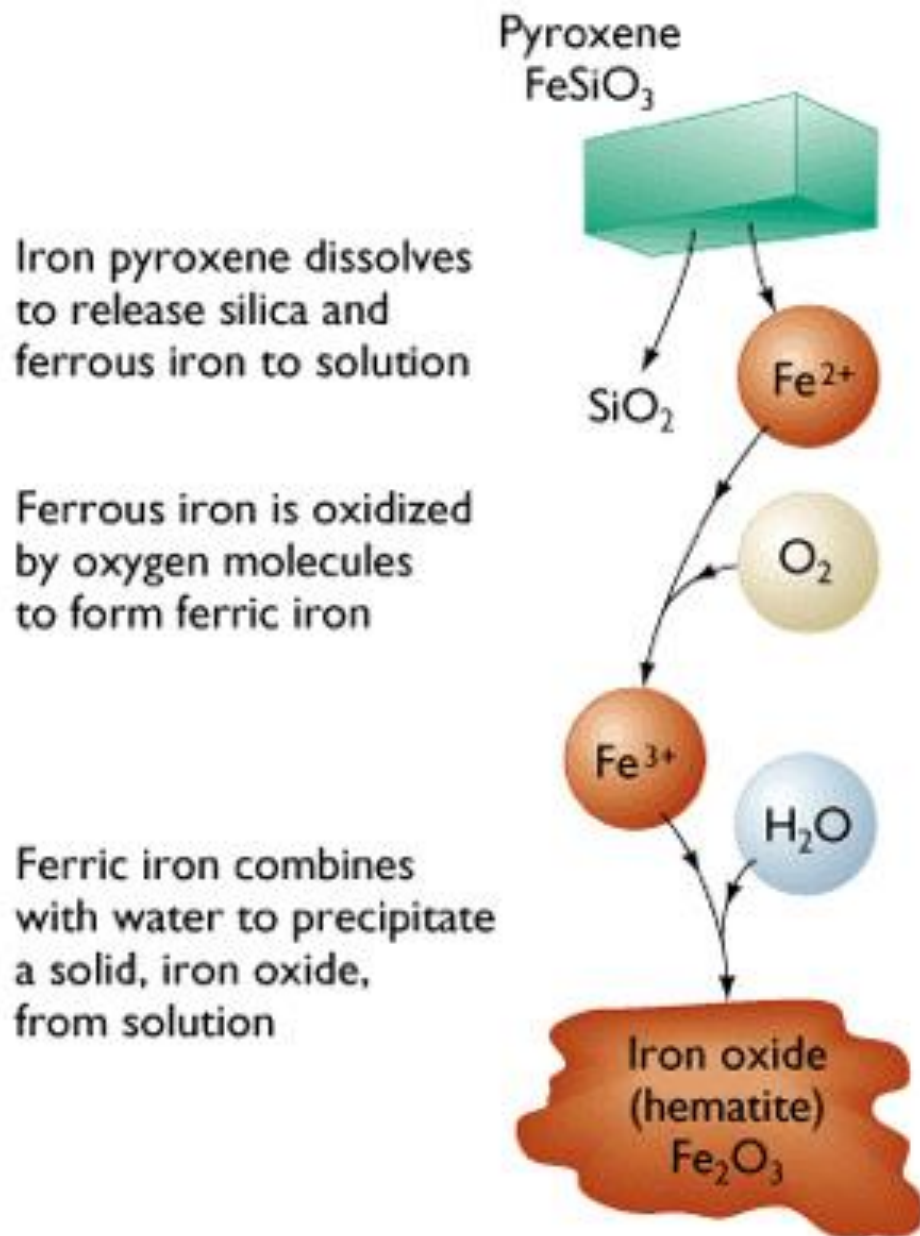
Oksidacija – gubitak elektrona – često se događa zajedno s hidratacijom (fero Fe^{2+} u feri Fe^{3+}).



Redukcija – primanje elektrona - često u močvarnim okolišima (povećana mobilnost Fe i Mn spojeva)

Kako bi od piroksena (ferosilita FeSiO_3) dobili hematit (Fe_2O_3)?

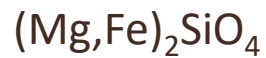
Koliko je valentno željezo u ferosilitu?



Bowenov niz – Goldichev niz

Temperatura

~1200°C



Olivine



X=Ca, Na, Mg, Fe²⁺

Y=Al, Fe³⁺, Cr, Mg, Fe²⁺, Mn

Pyroxene

Discontinuous series

Amphibole



X=Na, K

Y=Na, Ca, Fe²⁺, Li, Mn²⁺, Al, Mg

Z=Fe³⁺, Mn³⁺, Cr³⁺, Al, Ti

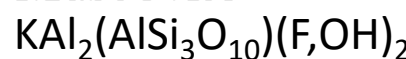
Biotite



K-Feldspar

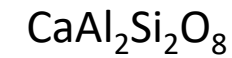


Muscovite



Quartz

Ca-rich Plagioclase

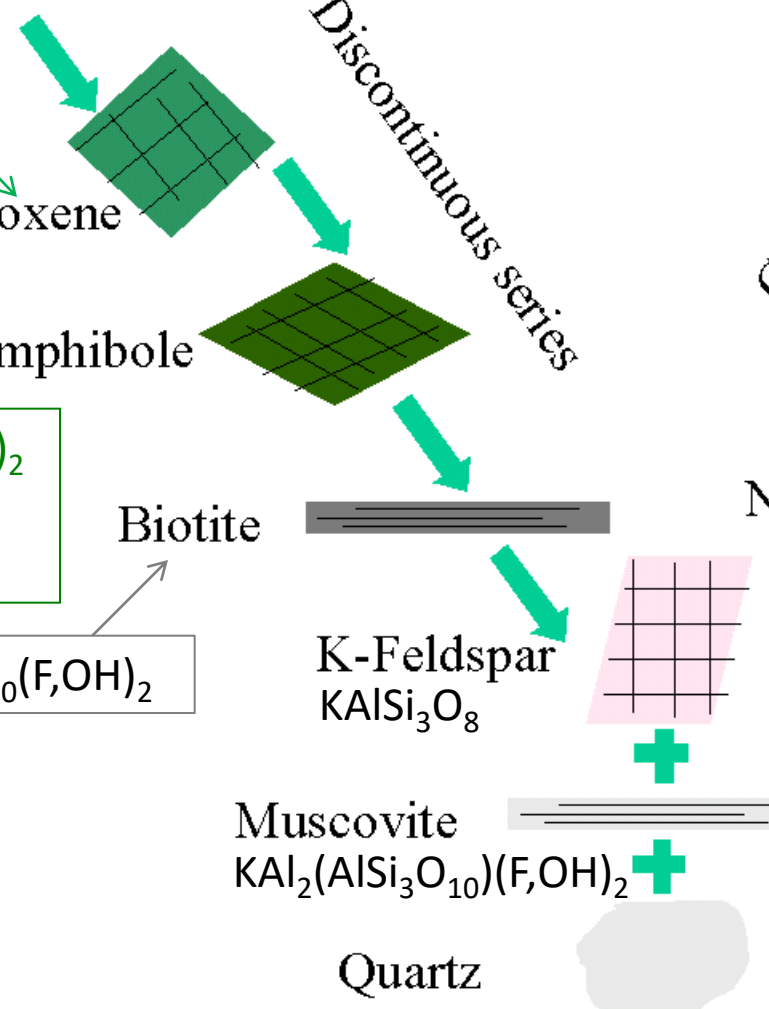


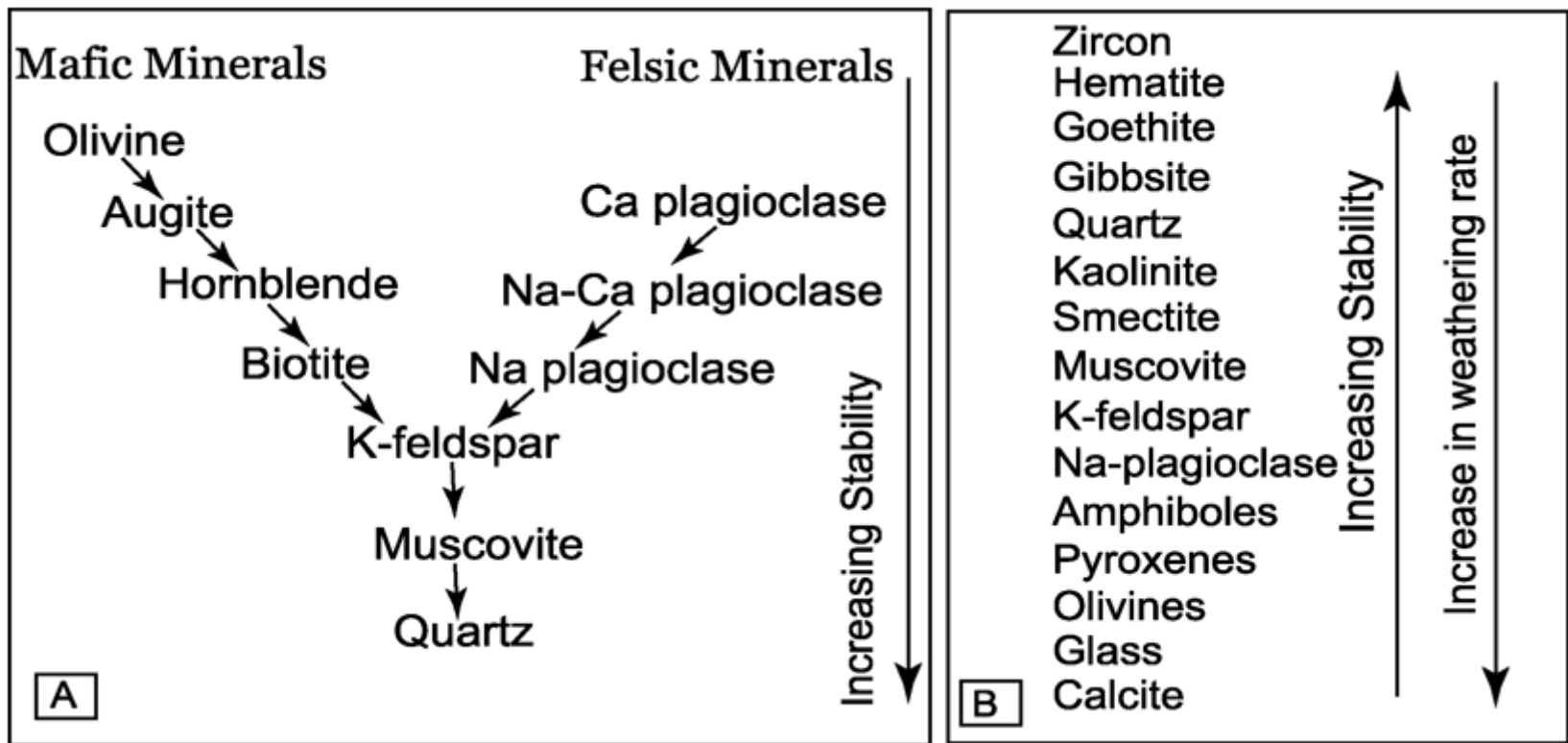
Continuous series

Na-rich Plagioclase



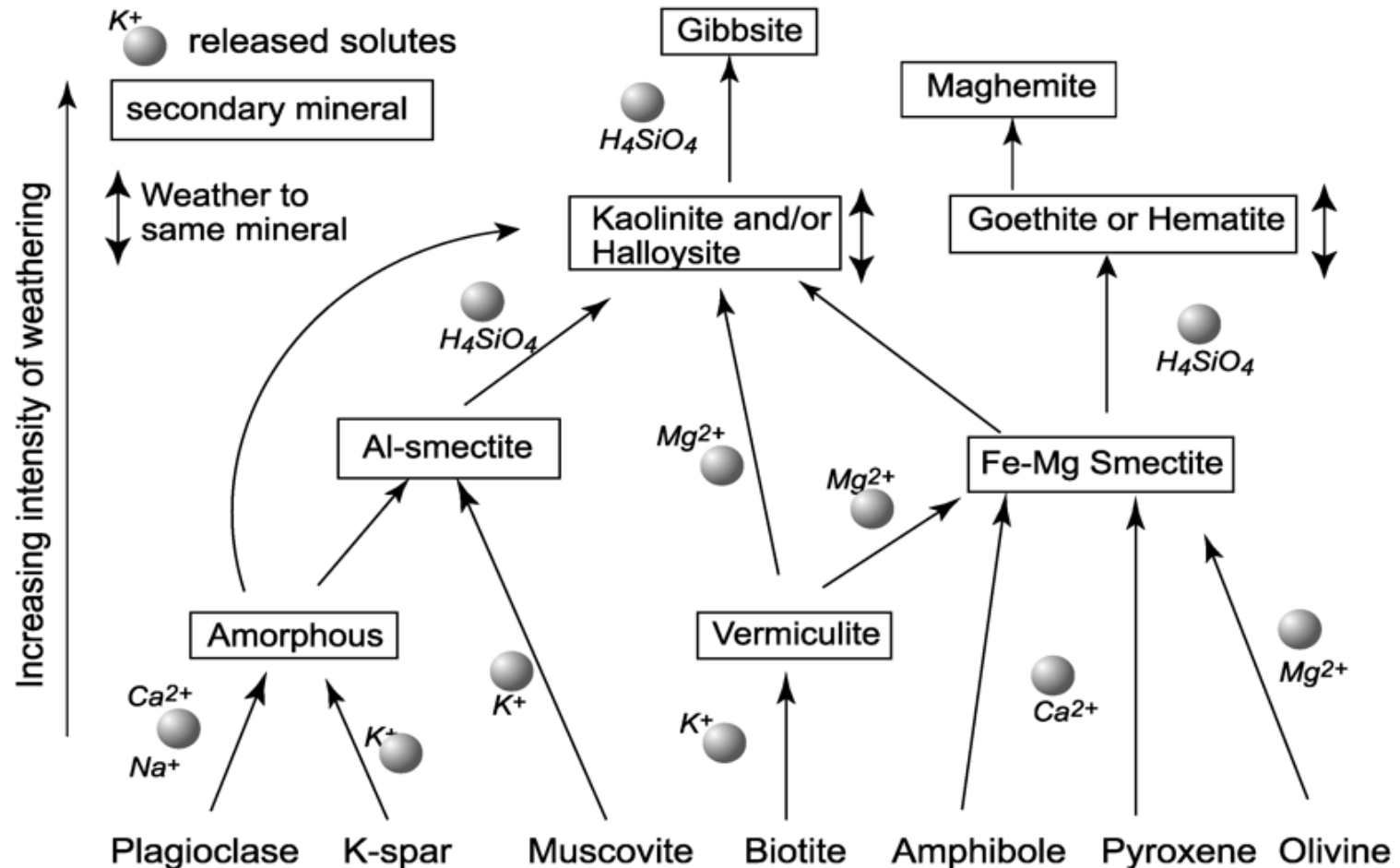
~600°C





Goldichev niz (slijed)

Silicate mineral weathering pathways



Type of mineral and grain size depends on micro-macro hydrology and geochemical conditions

Što sve utječe na trošenje?

- otpornost minerala na trošenje
 - Goldichev niz
 - općenito podložnost trošenju raste u smjeru
sulfidi → karbonati → silikati → oksidi
- veličina zrna i struktura stijene
 - veličina zrna – relativna specifična površina
 - Pukotine
- klima
 - količina padalina
 - temperatura

- reljef i drenaža terena
 - erozija
 - zadržavanje vode

Produkt trošenja

Rezidualni primarni minerali

Sekundarni minerali nastali za vrijeme trošenja

Otopljene (mobilne) vrste

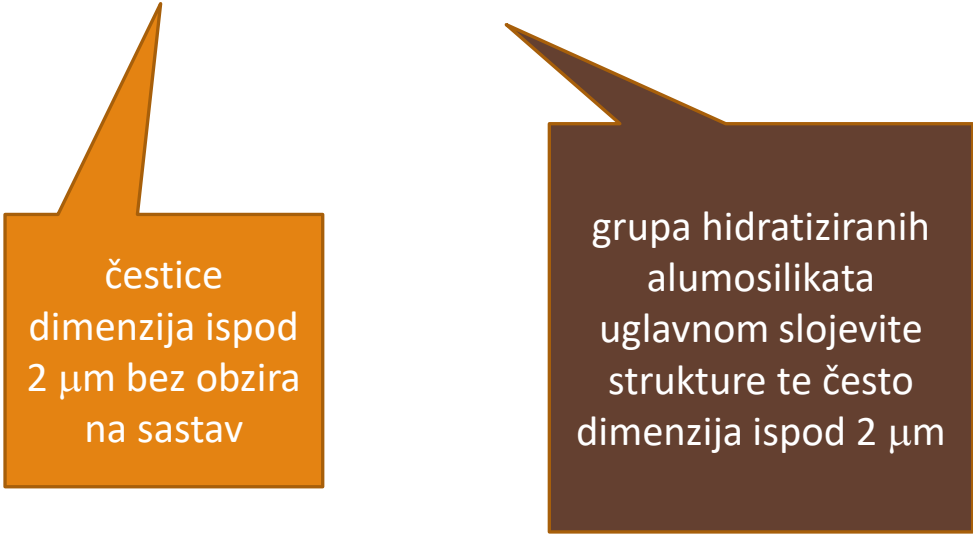
1. Rezidualni primarni minerali

- svi minerali su topljivi
- gips, halit, kalcit (lako topljivi) → nisu rezidualni minerali
- kvarc, cirkon, Ti-oksidi, spineli (teško topljivi – mala brzina otapanja) → rezidualni minerali
- barit – teško topljiv, ali podložan eroziji zbog male tvrdoće → nije rezidualni mineral

2. Sekundarni minerali nastali tijekom trošenja

- minerali nastali tijekom trošenja uglavnom su manji od 2 μm
- uglavnom nastaju **minerali glina** te **Fe-Al-Mn oksidi i hidroksidi**
- fazna analiza (XRD, elektronski mikroskop, infracrvena ili Raman spektroskopija)

-glina vs. minerali glina



čestice
dimenzija ispod
2 μm bez obzira
na sastav

grupa hidratiziranih
alumosilikata
uglavnom slojevite
strukture te često
dimenzija ispod 2 μm

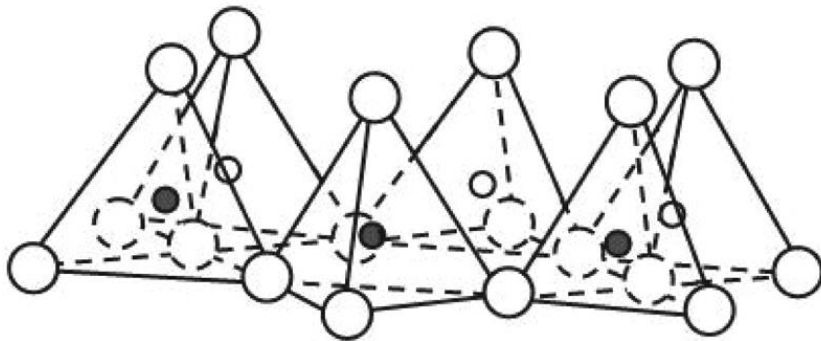
Minerali glina iz skupine filosilikata

- dvije vrste slojeva - razlika u sastavu i u koordinaciji

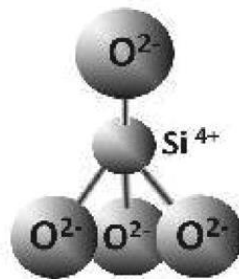
1) *TETRAEDRIJSKI (T) SLOJ - Si-tetraedri*

2) *OKTAEDRIJSKI (O) SLOJ - Al-oktaedri - gibbsitni sloj - dioktaedrijske gline*
- Mg-oktaedri - brucitni sloj - trioktaedrijske gline

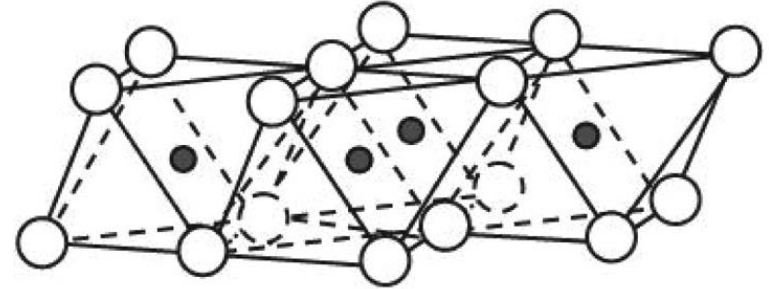
Tetraedrijski sloj



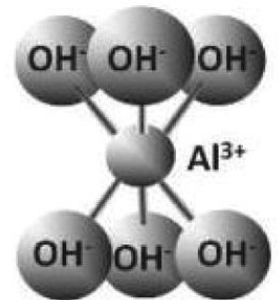
○ and () = oxygens
● and ○ = silicons



Oktaedrijski sloj



○ and () = hydroxyls
● = aluminiums



1. Dvoslojne gline (T-O)
2. Troslojne gline (T-O-T)
3. Gline s mješovitim tipovima slojeva

Dvoslojne gline (T-O)

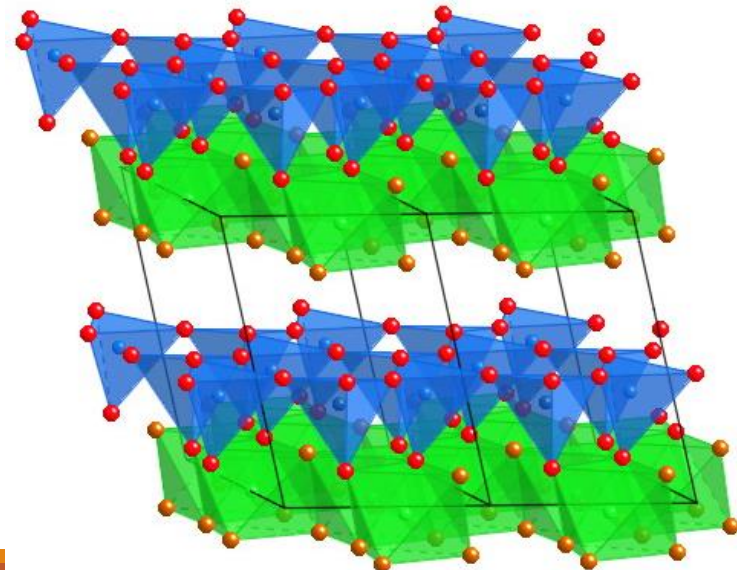
-T i O slojevi vežu se preko zajedničkog atoma kisika i OH-skupine
-broj OH skupina smanjuje se za jedan prilikom stvaranja veze

-npr. *kaolinit*

O-sloj:	Al + 3OH	} prilikom povezivanja T-O slojeva gubi se jedna OH-skupina
T-sloj:	Si + 2,5O	



Formula kaolinita: $\text{SiO}_{2,5}\text{Al}(\text{OH})_2 \quad / \times 2$
 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$



Struktura kaolinita

Troslojne gline (T-O-T)

- T i O slojevi vežu se preko zajedničkog atoma kisika i OH-skupine
- broj OH skupina smanjuje se za jedan prilikom stvaranja veze

-npr. ***pirofilit***

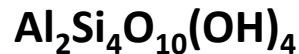
1 O-sloj: Al + 3OH

2 T-sloja: 2 (Si + 2,5 O)

} prilikom povezivanja T-O
slojeva gubi se OH-skupina



Formula pirofilita: $2(\text{SiO}_{2,5}) \text{Al}(\text{OH}) / \times 2$

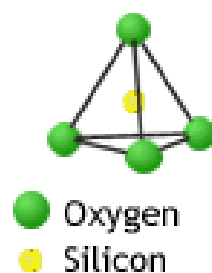


-minerali glina imaju širok raspon kemijskog sastava budući da su tetraedrijskom i oktaedrijskom sloju moguće zamjene (npr. **O:** $\text{Al}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Li}^+, \text{itd};$
T: $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$).

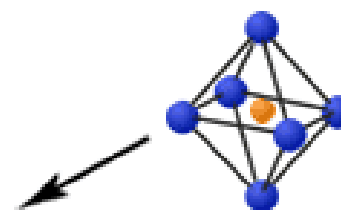
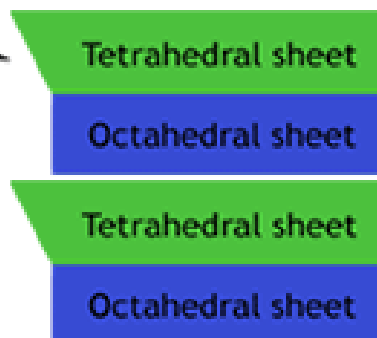
-rezultat je smanjenje poz. naboja tj. višak neg. naboja - adsorpcija kationa na vanjskoj površini tetraedrijskog sloja

-***dvoslojne gline*** - ograničena zamjena kationa u oktaedrijskim i tetraedrijskim koordinacijama

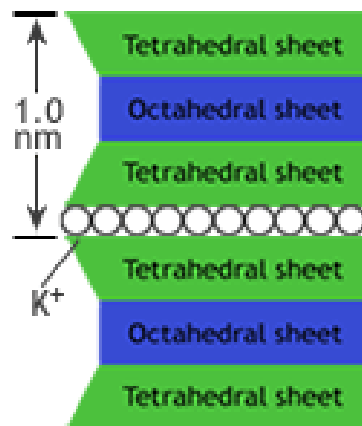
-***troslojne gline*** - širok raspon zamjena



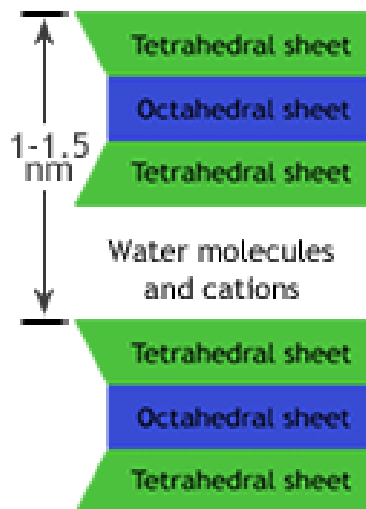
Kaolinite (1:1)
Nonexpansive



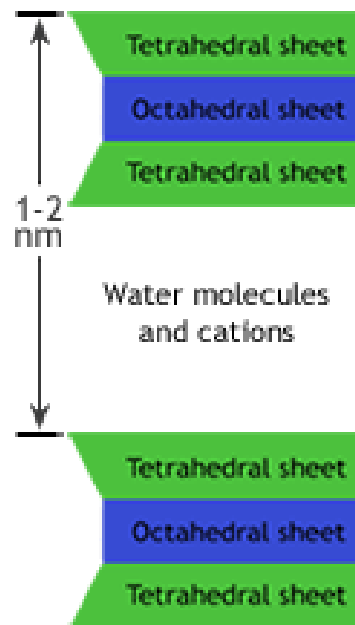
Illite (2:1)
Nonexpansive



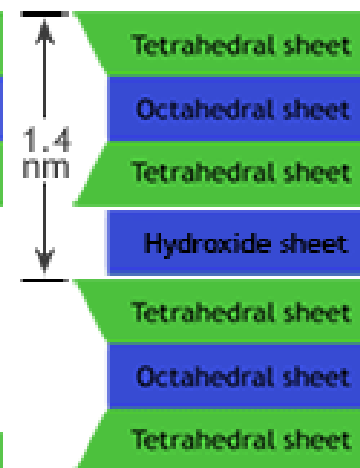
Vermiculite (2:1)
Moderately
Expansive



Smectite (2:1)
Highly
Expansive

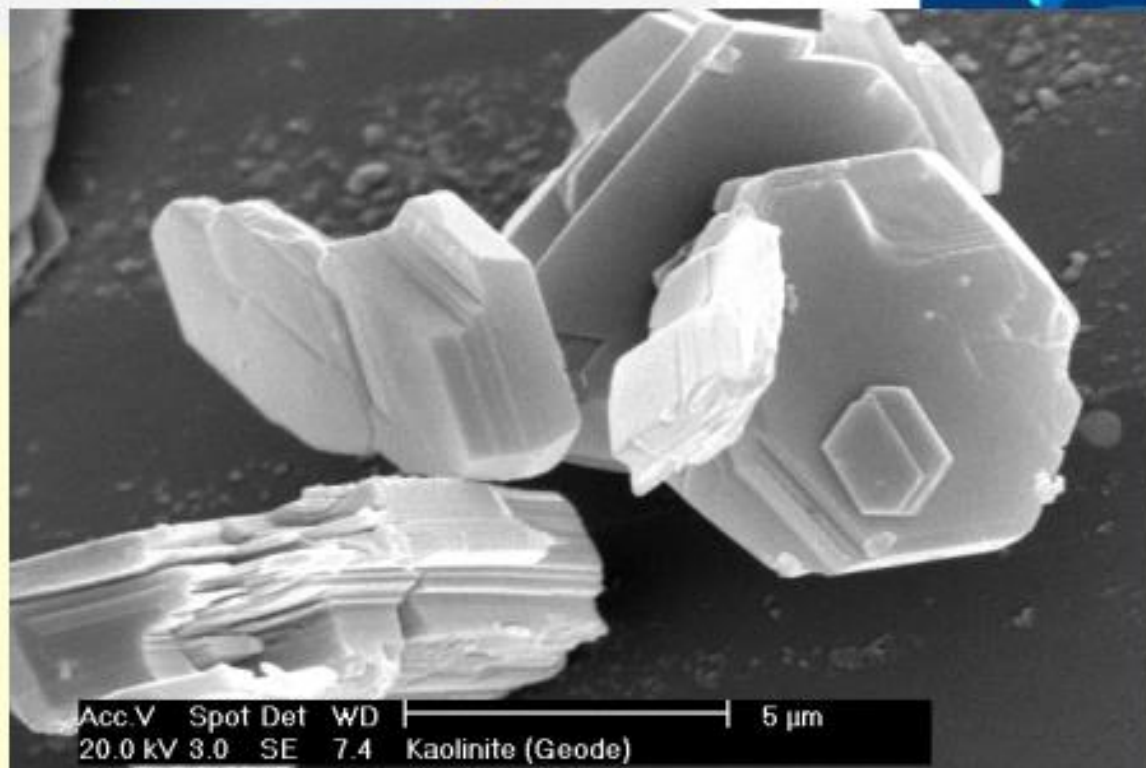
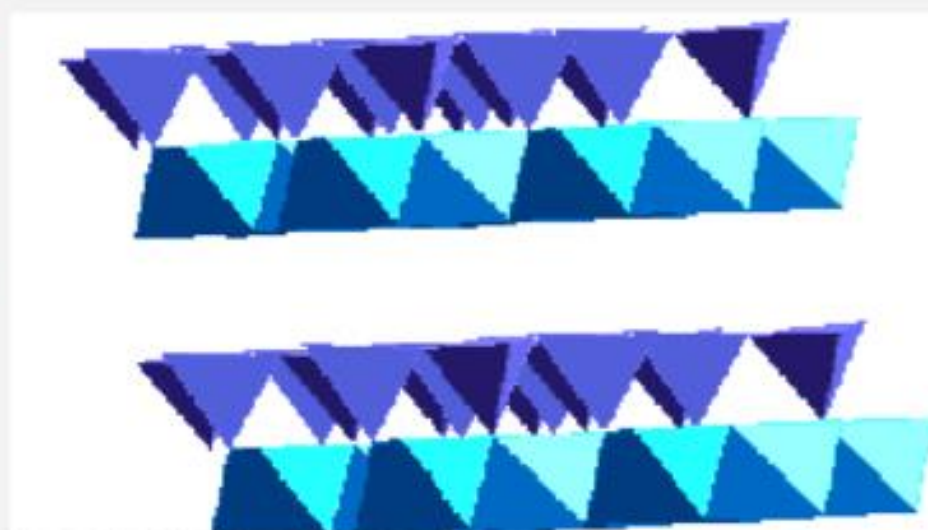
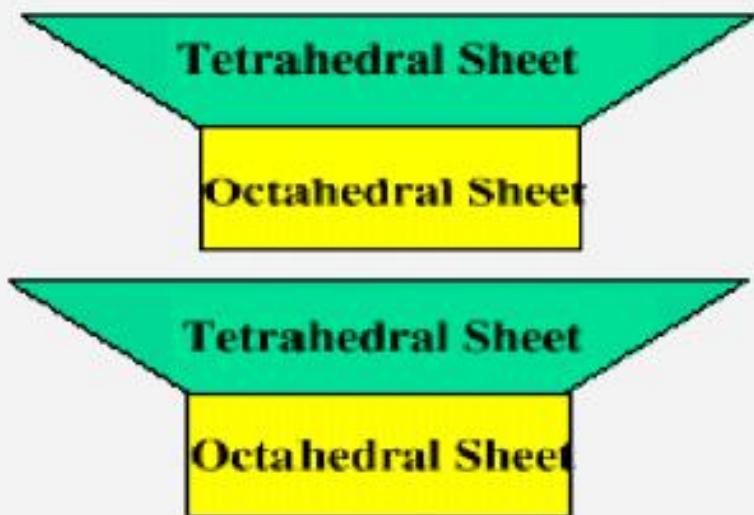


Chlorite (2:1)
Nonexpansive

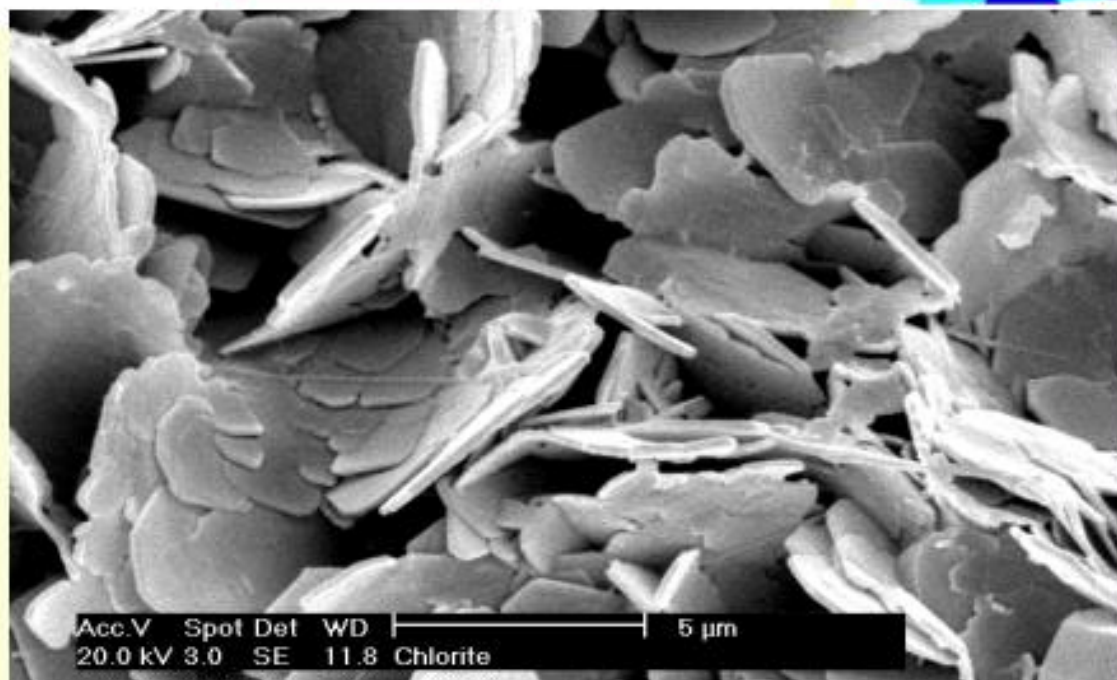
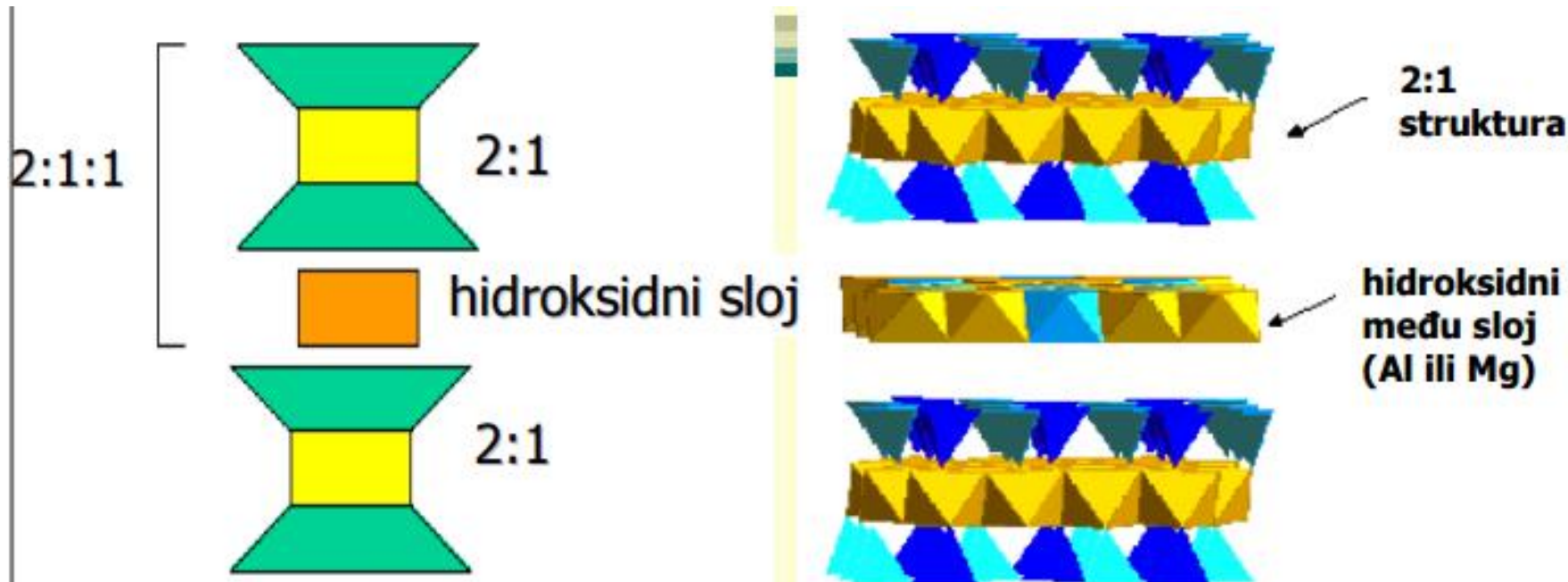


Structure of Clays

Created by Josh Lory for www.soilssurvey.org



**1:1 tip
(kaolinit)**



**2:1:1 tip gline
(Mg-klorit)**

Minerali glina kao indikator uvjeta trošenja

-kaolinit $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$

- nizak pH + voda (doprinosi izluživanju K, Na, Ca, Mg,...)
- humidna klima, rudničke vode, hidrotermalna aktivnost

-montmorilonit $((\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O})$

- neutralan do alkalni pH + nepotpuno izluživanje K, Na, Ca, Mg,...
- teren sa smanjenom drenažom, poplavljeni tereni, djelomična evaporacija, semi-aridna klima
- može predstavljati i međuprodukt trošenja feromagnezijskih minerala (ultrabazičnih stijena) u kaolinit

-ilit $((\text{K,H}_3\text{O})(\text{Al,Mg,Fe})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}[(\text{OH})_2,(\text{H}_2\text{O})])$

- dubokomorski sedimenti
- kopneni facijesi

-vermikulit $((\text{Mg, Al})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$

- Mg-vermikulit uglavnom je produkt trošenja bazičnih stijena
- Al-vermikulit uglavnom je produkt trošenja tinjaca i drugih alumosilikata u humidnoj klimi

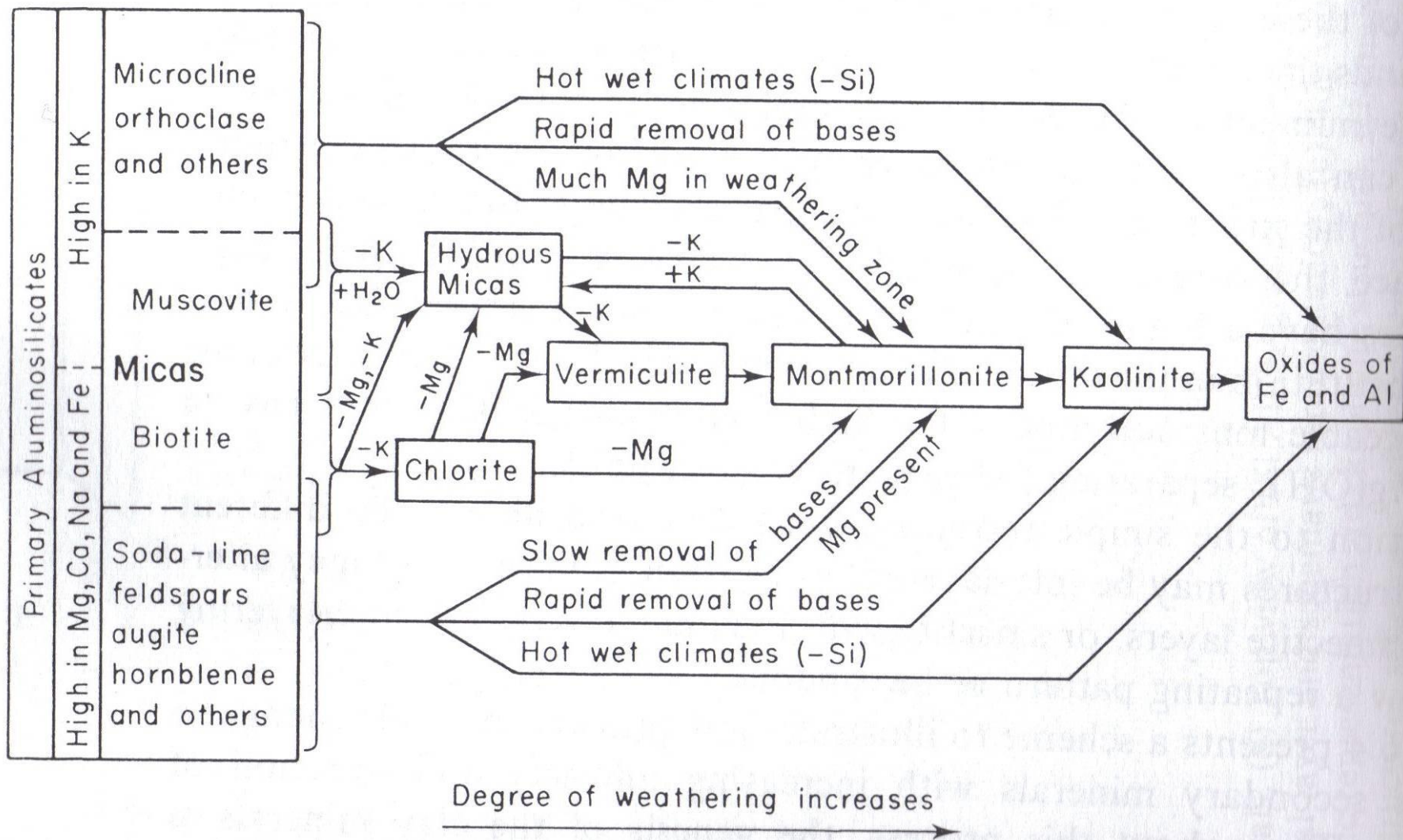


Fig. 6.4. Weathering products of primary minerals, and sequence of forming clays. (After Brady (1974). Reprinted with permission from "The Nature and Properties of Soils", 8th edn, © Macmillan Publishing Co., Inc., 1974.)

Otopljene mobilne vrste

Na granici faza odvijaju se različiti fizikalno-kemijski i sorpcijski procesi pri čemu nastaju površinski kompleksi (npr. izmjena metalnih iona iz okoliša s površinskim H^+ ionima).

Sorpcija (eko)toksičnih metala na površinu sorbensa proces je koji se sastoji od nekoliko stupnjeva.

- ❖ Prvi je stupanj prijenos sorbata (ekotoksičnih metala) međufaznom difuzijom do vanjske površine sorbensa.
- ❖ Drugi je stupanj uobičajeno znatno sporija difuzija sorbata u unutarnju poroznu strukturu sorbensa, koja se uglavnom odvija u mezoporama, mikroporama ili kapilarama, a samo se manja količina sorbata veže na vanjsku površinu sorbensa.
- ❖ Treći je stupanj povezivanje sorbata s unutarnjom ili vanjskom površinom sorbensa fizičkim ili kemijskim vezama.

(Lj. Marinić Pajc et al. 2012.)

Table 3. Range of affinities of metal ions to soil sorbents according to [20].

Soil adsorbent	
Montmorillonite	$\text{Ca}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Illite	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Kaoline	$\text{Pb}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Hydrous oxides of Fe	$\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$
Humic	$\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Pb}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$

Ekstrakcijska kemijska analiza u 3 koraka BCR → Tessier prethodnik (4 koraka) + rezidualni dio (zlatotopka)

Extraction step	Trace metal fraction	Composition of aquatic extract solution (concentration in mol l ⁻¹)
1	Free metal, carbonates, exchangeable	CH ₃ COOH (0.11)
2	Iron/ manganese oxyhydroxides	NH ₂ OH.HCl (0.1 at pH 2)
3	Organic matter and sulphides	H ₂ O ₂ (8.8), then CH ₃ COONH ₄ (1.0 at pH 2)

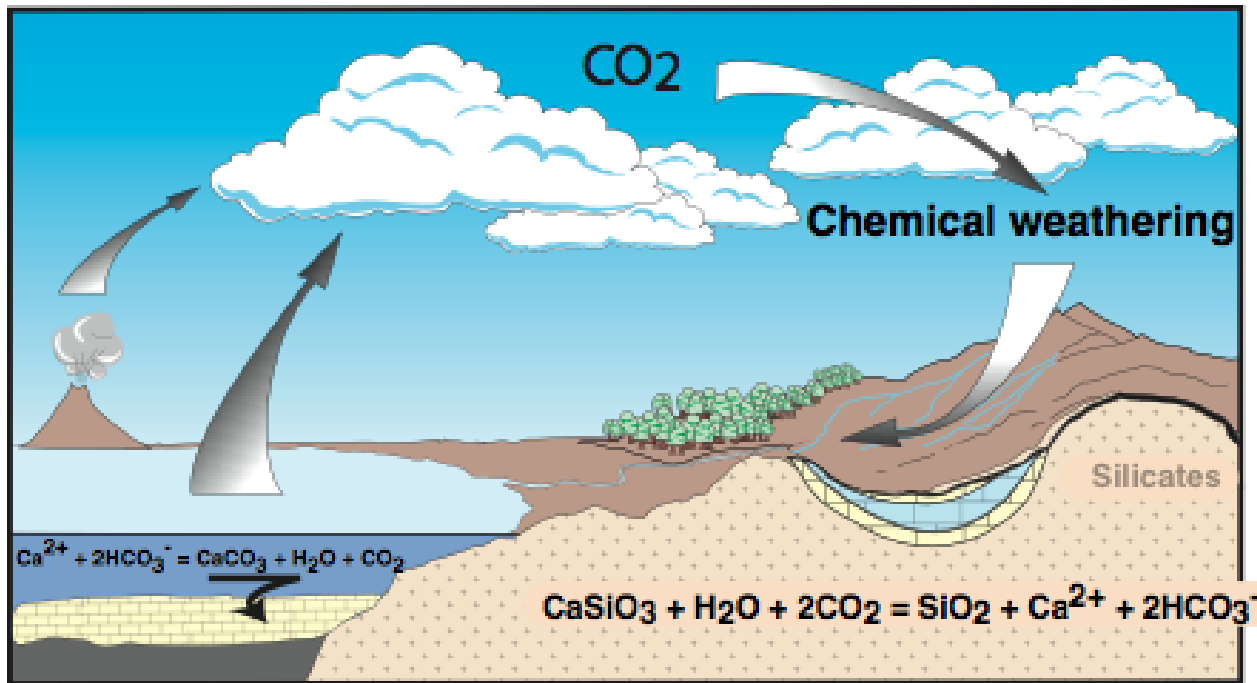
PRODUKT KEMIJSKOG TROŠENJA:

Novi minerali poput minerala glina, oksida i hidroksida

Ioni i molekule otopljeni u vodi

Zrna minerala koji su rezistentni (inertni, nereaktivni) poput kvarca, granata, cirkona, muskovita i elementarnog zlata

Prodotk trošenja uključuje nove minerale i rezistentne minerale i čine glavninu sedimenata koji se deponiraju u rezidualnim deponijima na mjestu trošenja ili se transportiraju (npr. u oceane)



Opći produkti kemijskog trošenja

Topivi sastojci: Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , H_4SiO_4 , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^-

Rezidualni primarni minerali: kvarc, cirkon, magnetit, ilmenit, rutil, granat, titanit, turmalin, monacit

Novi minerali: kaolinit, montmorilonit, ilit, klorit, hematit, goethit, gibbsit, böhmit, dijaspor, amorfna silika, piroluzit

Organske tvari – org. kiseline, humusne tvari, kerogen

originalni mineral	pod utjecajem CO_2 i H_2O	glavni kruti produkt	ostali produkti (uglavnom topivi)
feldspati	→	minerali glina	ioni (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) SiO_2
feromagnezijski minerali (uključujući biotit)	→	minerali glina	ioni (Na^+ , K^+ , Ca^{2+}) SiO_2 , Fe oksidi
muskovit	→	minerali glina	ioni (K^+), SiO_2
kvarc	→	kvarcna zrna (pijesak)	
kalcit	→		ioni (Ca^{2+} , HCO_3^-)

Primjeri kemijskog trošenja najčešćih petrogenih minerala.

PRIMJER TROŠENJA Al-SILIKATA

K-FELDSPAT → KAOLINIT

Kako bi se napisala reakcija prijelaza jednog minerala u drugi potrebno je utvrditi nekoliko pretpostavki

Reaktanti idu na lijevu a produkti na desnu stranu

Valentni brojevi se ne mijenjaju tijekom reakcije

U reakcijama koje uključuju Al-silikate, **Al** se očuva tj. ne prelazi u ionski oblik već prelazi u čvrstu fazu koja nastaje u reakciji

Višak **Si** tvori ortosilicijsku kiselinu, koja ne disocira, osim ako okoliš nije bazičan $\text{pH} > 9$

Alkalni i **zemnoalkalni** elementi prelaze u otopinu u obliku iona

H⁺ ioni koji sudjeluju u reakciji potječu iz okoliša

Nakon što se reakcija izjednači prema Al, Si i topivim kationima, izjednačava se **kisik** dodavanjem vode, ako je potrebno

Nakon toga se izjednačava vodik, dodavanjem **H⁺** iona

Napiši jednadžbu koja prikazuje reakciju i prijelaz K-feldspata u kaolinit



Prvo Al, onda K pa Si

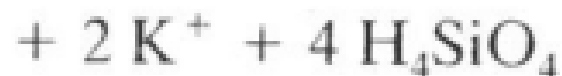
1
Prvo Al, onda K pa Si – onda kisik – onda vodik 3



K-feldspar kaolinite



1



2



3

Što kada u okolišu sustav nije zatvoren?

Ako jedan od produkata napušta sustav?

Predložite takav jedan scenarij.

Da li je za reakciju potrebna voda?

Što kada u okolišu sustav nije zatvoren?

Ako jedan od produkata napušta sustav?

Predložite takav jedan scenarij.

Da li je za reakciju potrebna voda?

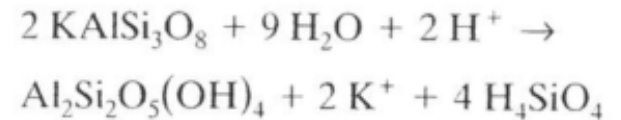
Ispiranje i kretanje vode zbog hidrauličkog gradijenta → odnošenje K^+ i H_4SiO_4

Prijelaz K-feldspata u kaolinit će se desiti kada je prisutno kretanje vode.

Za svaki proizvedeni mol kaolinita utroši se 9 molova vode → proces će se događati uz obilje vode koja je kisela jer su potrebni i H^+ ioni

Da navedena reakcija dostigne ekvilibrijum, ovisi o mnogim faktorima, među ostalim i o omjeru voda/stijena.

Ako je vode u izobilju, reakcija će vjerojatno teći dok se ne potroše reaktanti



$$\frac{[\text{H}_4\text{SiO}_4]^4 [\text{K}^+]^2}{[\text{H}^+]^2} = K \quad (10.79)$$

We “linearize” this equation by taking logarithms:

$$4 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] + 2 \log [\text{K}^+] - 2 \log [\text{H}^+] = \log K \quad (10.80)$$

In order to reduce the number of variables to two, we combine K^+ and H^+ as the $[\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ ratio:

$$4 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] + 2 \log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = \log K \quad (10.81)$$

We rewrite this equation as:

$$\log \frac{[\text{K}^+]}{[\text{H}^+]} = \frac{1}{2} \log K - 2 \log [\text{H}_4\text{SiO}_4] \quad (10.82)$$

which is the equation of a straight line in coordinates of $\log [\text{K}^+]/[\text{H}^+]$ and $\log [\text{H}_4\text{SiO}_4]$ having a

y

b

mx

$$y = mx + b$$