

považován za boreální prvek), např. *A. plenus*, k jihu do tethydní oblasti (Christensen 1988). Proto můžeme v sedimentech české křídly nacházet tohoto belemnita současně s tak typickými reprezentanty mediteranní facie jako jsou hermatypní koráli a rudisti.

Vzájemná výměna fauny mezi Tethydu a vyvíjejícím se Atlantským oceánem a jeho předpolím (subhercynskou oblastí) byla pravděpodobně umožněná průlivovým charakterem české křídové pánve (Ziegler 1982); její propojení s předpolím helvetika potvrzuje též společný výskyt korála *Larisolena bona* Eliášová, 1995 v sedimentech české svrchní křídly a na Pavlovských vrších (Eliášová 1995).

Existující rozpory v hodnocení stáří (cenoman?, turon?) některých lokalit ve vápencové facii sedimentů české křídové pánve (Svoboda et al. 1964, Malkovský et al. 1974) vznikly pravděpodobně rozdílnou metodou determinace: cenomanské stáří lokality se vztahuje k asociaci makrofauny (např. Frič 1869, 1911; Počta 1887 a další). Turonské stáří lokalit bylo stanoveno na základě foraminifer (viz Hercogová in Malkovský et al. 1985) a představuje stáří sedimentu, do kterého byla makrofauna redeponovaná stejným způsobem jako ostatní klasty.

Mělkovodní karbonátové facie s bohatou makrofaunou, které se vyvinuly na elevacích v oblasti siliciklastické sedimentace (jejíž negativní vliv byl pravděpodobně zmírněn určitou vzdáleností od pobřeží), představují, ve svrchnocenomanském období, specifičnost české křídové pánve.

Literatura

- Beauvais, L. (1981): *Madréporaires. Contribution to Projet 58 Mid-Cretaceous Events of IGCP.* – *Cretaceous Research*, 2, 271–274. London.
- Christensen, W. K. (1976): *Palaeobiogeography of Late Cretaceous belemnites of Europe.* – *Paläont. Z.*, 50., 113–129. Stuttgart.
- (1988): *Upper Cretaceous Belemnites of Europe: State of the Art. Cretaceous Resources Events and Rhythms.* – *Global sedimentary Geology Program, Digne*, 16.–22. Septembre 1988.
- Eliášová, H. (1995): *Scléractiniaire du Crétacé supérieur à Pavlovské vrchy en Moravie du Sud (zone de Waschberg, bassin Ždánice-sous-silésien des Carpates externes, République tchèque.* – *Věst. Čes. geol. Úst.*, 70, 3, 35–36. Praha.
- Malkovský M. et al. (1974): *Geologie české křídové pánve a jejího podloží.* – Academia. Praha.
- (1985): *Geologie severočeské hnědouhelné pánve a jejího okolí.* – Academia. Praha.
- Svoboda et al. (1964): *Regionální geologie ČSSR. I. Český masív. 2. Algonkium-kvartér.* – Academia. Praha.
- Ziegler, P. A. (1982): *Geological Atlas of Western and Central Europe.* – Shell Den Haag.

Mexická 5, 101 00 Praha 10

EXPERIMENTÁLNÍ ZVĚTRÁVÁNÍ ALUMOSILIKÁTŮ

EXPERIMENTAL WEATHERING OF ALUMINOSILICATES

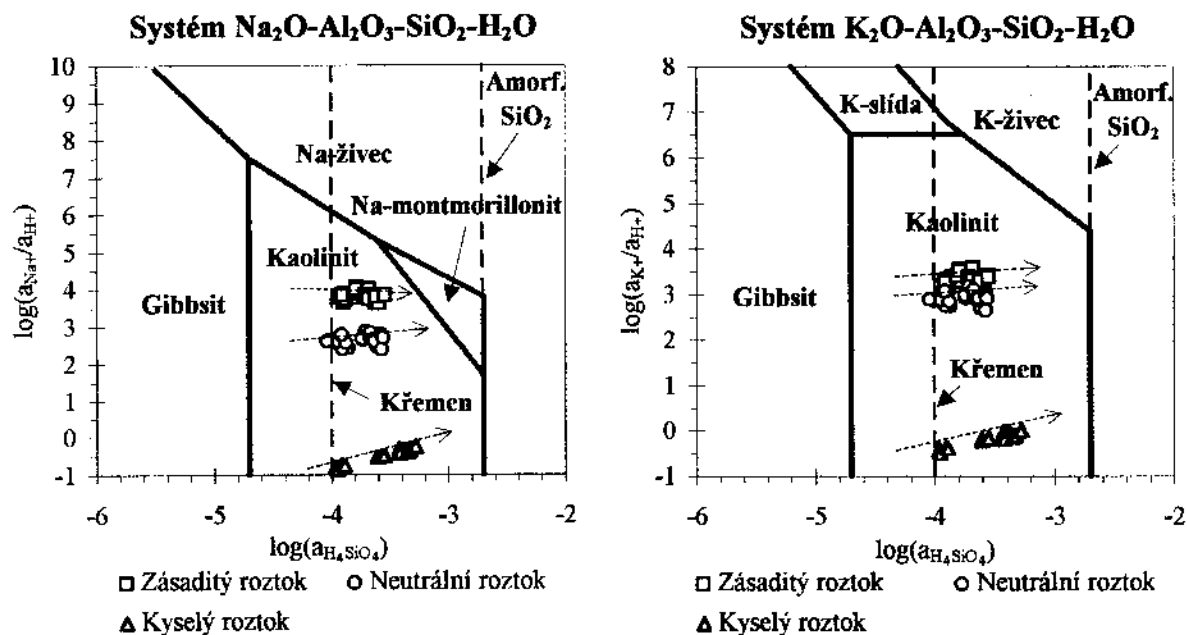
Jiří Faimon

Weathering, Aluminosilicates, pH, Eh, Al, Si, Models, Rate constants, Colloids

Zvětrávání aluminosilikátů bylo studováno v rámci vsádkových experimentů, při kterých se rozpouštěla zrna (0,7–0,9 μm) granodioritu (Brno - Královo Pole), alkalického živce (Věžná) a amfibolitu (Želešice) v nepufrovaných kyselých (H₂SO₄; pH~3), neutrálních (H₂O; pH~6) a zásaditých (NaOH; pH~10) roztocích. Průběh zvětrávání byl sledován po 500 dnů měřením koncentrací Na a K (plamenová fotometrie), Al a Si (ICP OES) a pH a Eh. Z roztoků byla separována koloidní fáze (gelová chromatografie – viz Faimon - Ondráček 1993, Faimon 1995) a analyzována (ICP OES, SEM EDX) s důrazem na prvky Al a Si.

Reakční cesty na *diagramech převládající stability* systémů Na₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O a K₂O-Al₂O₃-SiO₂-H₂O (obr. 1) znázorňují zvětrávání živce a ukazují vývoj systémů napříč stabilitním polem kaolinitu směrem k amorfnímu SiO₂. V systému s Na₂O v zásaditém a neutrálním prostředí směřují cesty k Na-montmorillonitu. Na počátku zvětrávání prochází reakční cesty stabilitním polem gibbsitu a naznačují tak možnost polymerace a precipitace gibbsitu v ranných fázích zvětrávání. Rovnováhy s primárními minerály nebylo dosaženo a jak ukazují reakční cesty, ani k ní systémy nesměřují.

Tyto závěry, učiněné na termodynamickém modelu zvětrávání živce, lze pravděpodobně zobecnit i na další dva systémy – zvětrávající amfibolit a granodiorit.



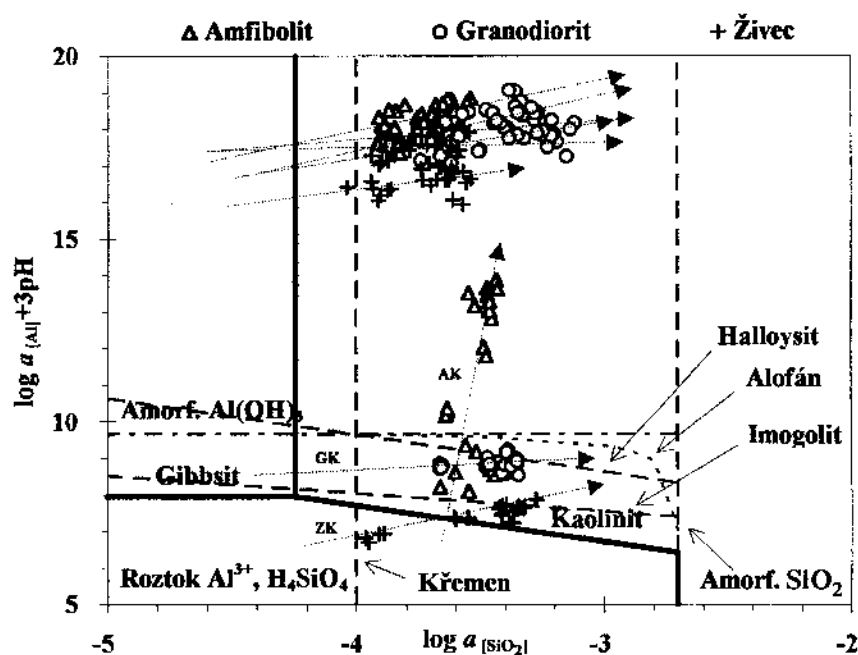
Obr.1. Diagramy převládající stability. Čárkované šipky znázorňují reakční cesty, které odpovídají průběhu zvětrávání žilce v kyselém, neutrálním a zásaditěm prostředí. Konstrukce diagramu – viz např. Stumm - Morgan 1981

Aktivitní diagram systému Al₂O₃-SiO₂-H₂O (obr. 2) rovněž předvídá precipitaci gibbsitu v ranném stadiu, a kaolinitu v pokročilém stadiu zvětrávání. Výjimku tvoří roztoky vzniklé zvětráváním žilce a amfibolitu v kyselém prostředí. Zde dochází k přímému srážení alumosilikátu.

Kinetický model, tvořený soustavou tří rezervoárů (primární minerál / roztok / sekundární minerál) s jednosměrnými toky hmot mezi nimi (Faimon 1995), umožnil odhad hodnot kinetických konstant pro uvolňování a precipitaci Al a Si. Pro Si jsou tyto konstanty pro všechny vzorky a prostředí řádově stejné: Pohybují se v rozmezí 1,8 až 8,8 [(μmol.m⁻².den⁻¹] pro uvolňování Si (to je konzistentní s hodnotou ~10⁻¹⁵ [mol.cm⁻².s⁻¹] – viz např. Helgeson et al. 1984), a 5.10⁻³ až 3,5.10⁻² [den⁻¹] pro precipitaci Si. Pro uvolňování Al jsou konstanty lehce závislé na pH a pohybují se v rozmezí 0,2 až 12,3 [(μmol.m⁻².den⁻¹). Rychlostní konstanty pro precipitaci Al závisí na koncentraci Si a na pH a jsou v rozmezí 6.10⁻³ až 0,5 [den⁻¹]. Poměry rychlostních konstant k_{Al}/k_{Si} pro uvolňování prvků z granodioritu v zásaditém a kyselém prostředí, z žilce v kyselém, a z amfibolitu v zásaditém prostředí převyšují stechiometrické poměry výchozích vzorků a ukazují na nekongruentní rozpouštění s vyšším tokem Al do roztoku, oproti Si.

Výsledné složení roztoků je výrazně ovlivněno precipitací Al-fáze v ranných stadiích, resp. precipitací Si-Al-fáze v pokročilých stadiích zvětrávání. Molární poměry Si/Al se v roztoku během zvětrávání mění (od ~0 do 1,2) a i po 500 dnech se odlišují od stechiometrie výchozích vzorků. Prahaové koncentrace Si, nutné k tomu, aby Si vstoupil do precipitačních pochodů s Al, se pohybují – v závislosti na různých hodnotách pH – od 40 do 130 μmol/l Si (Faimon 1995). To odpovídá řádově termodynamické hodnotě 57 μmol/l Si, při které je v rovnováze gibbsit a kaolinit. Celkové složení roztoků není výsledkem rovnováh rozpouštěných látek s primárními ani sekundárními minerály, ale je určeno výslednou kinetikou rozpouštěcích a precipitačních procesů. Všechny roztoky, kromě těch, které vznikly zvětráváním granodioritu a žilce v kyselém prostředí, vykazují silné přesycení hliníkem vzhledem ke gibbsitu (logSI=0,5 až 3,5). Zároveň jsou všechny roztoky (vyjma kyselého roztoku ve kterém zvětrával žilce v počátečních stadiích) přesyceny hliníkem a křemíkem vzhledem ke kaolinitu a křemíkem ke křemci. Původ přesycení byl interpretován jako důsledek kinetiky rozpouštěcích a precipitačních procesů a modelován soustavou látkových rezervoárů (Faimon 1995). Stupeň přesycení ke gibbsitu závisí na pH: Nejvyšší stupeň byl dosažen v roztocích vzniklých zvětráváním vzorků v neutrálním prostředí (logSI=3,5 pro granodiorit, logSI=3 pro žilce a logSI=2 pro amfibolit). Ve všech prostředích toto přesycení s časem mírně roste.

Koncentrace koloidních Al a Si v roztocích vzniklých zvětráváním se pohybovaly do 40 μmol/l Al a 80 μmol/l Si (granodiorit), do 20 μmol/l Al a 40 μmol/l Si (žilce) a do 5 μmol/l Al a 10 μmol/l Si (amfibolit). Nejvyšší obsahy koloidů byly nalezeny v zásaditých a neutrálních roztocích, ve kterých zvětrával granodiorit. Tyto roztoky vykazují nejvyšší přesycení hliníkem (logSI=3,5) vzhledem ke gibbsitu. Obsahy koloidů s časem klesají – pravděpodobně vlivem rostoucí iontové síly a stárnutí koloidní hmoty. V ranných fázích zvětrávání a ve shodě s rovnovážnými modely vykazovala koloidní fáze vysoký podíl Al, s časem docházelo k obohacování o Si. Molární poměry Al/Si



Obr. 2. Aktivní diagram systému $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ (konstrukce diagramu viz např. Bourrié et al. 1989). Čárkované šipky odpovídají reakčním cestám při zvětrávání. Reakční cesty v horní části diagramu odpovídají zvětrávání amfibolitu, živce a granodioritu v zásaditém a neutrálním prostředí. AK, GK a ZK označují amfibolit, granodiorit a živec v kyselém prostředí

koloidů směřují k hodnotě 0,5. To odpovídá stechiometrii $\text{Al} : \text{Si} = 1 : 2$ a formálně odpovídá jílovým minerálům smektitové skupiny. Koloidní fáze samotná nebyla uniformní, ale sestávala z velkých kulových koloidních částic s průměrem kolem $1 \mu\text{m}$, kde ve složení překvapuje vysoký obsah Ca (35 až 55 % CaO). Tyto částice doprovázela jemná frakce, se složením blízkým průměrné stechiometrii výchozího vzorku. Tato fáze navíc sporadicky obsahovala různé útvary se složením: čistá Al-fáze, CaCO_3 , popř. BaSO_4 . Kromě vysokých obsahů Ca, byly v koloidní fázi zkoncentrovány původně stopové prvky S, Cl, P, Ba a Zn. To dobře potvrzuje roli koloidů jako nosičů, resp. odklížečů polutantů. Koloidní fáze překvapivě obsahovala jen vyjimečně Fe. Složení sekundární fáze potvrdilo předvídaný trend, že v počátečním stadiu zvětrávání polymeruje a precipituje čistá Al-fáze, která se postupně obohacuje dalšími prvky. V dalším stadiu zvětrávání (po dosažení „prahové koncentrace Si^{4+} “) polymeruje a precipituje již přímo alumosilikát. Konečné složení sekundární fáze – pravděpodobně jako specifikum vsádkových experimentů bez odnosu vysoce pohyblivých kationů – se po 500 dnech blížilo složení výchozích vzorků.

pH směřovalo během zvětrávání ze všech výchozích stavů k pH~7. V zásaditých prostředích se pH snižovalo pufračním působením atmosferického CO_2 . V kyselém prostředí se pH zvyšovalo díky iontové výměně. Nejúčinněji bylo pH posouváno z kyselého do neutrální oblasti amfibolitem (z pH = 3,2 na pH=6,5), pak granodioritem (z pH = 3,2 na pH=4,6) a nejméně výrazně živcem (z pH = 3,2 na 3,9). V pokročilých stadiích zvětrávání je výsledné pH roztoků komplexním výsledkem rozpouštěcích, hydrolytických a precipitačních pochodů.

Eh se vyvíjelo bez ohledu na primární minerály recipročně k pH (od 280 do 400 mV v zásaditém, od 640 do 400 mV v neutrálním, a od 800 do 500 až 600 mV v kyselém prostředí). Probíhající redox-reakce odpovídaly výměně H^+ a e^- v poměru méně jak jeden proton na jeden elektron. Výsledná hodnota Eh je pravděpodobně určena smíšenými potenciály redox-párů kyslíku a železa a nebyla ovlivněna přítomností koloidních částic.

Literatura

- Bourrié, G. - Grimaldi, C. - Régeard, A. (1989): Monomeric versus mixed monomeric-polymeric models for aqueous aluminium species: Constraints from low-temperature natural waters in equilibrium with gibbsite under temperate and tropical climate. – *Chem. Geol.*, 76, 403–417.
- Faimon, J. (1995): Vznik koloidů při zvětrávání silikátů. – PhD thesis, Masaryk. Univ. Brno.
- Faimon, J. - Ondráček, Z. (1993): Gel filtration chromatography with HF detector - a useful tool for the study of natural colloids. – *Scripta Fac. Sci. Nat. Univ. Masaryk. Brun.*, 23, (Geology), 3–15.
- Helgeson, H. C. - Murphy, W. M. - Aagaard, P. (1984): Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous solutions. II. Rate constants, effective surface area, and the hydrolysis of feldspar. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48, 2405–2432
- Stumm, W. - Morgan, J. J. (1981): *Aquatic chemistry*. A Wiley – Interscience Publication