

opouštěném ložisku Slavkovice na západní Moravě (Sejkora et al. v tisku). Publikována byla i předběžná zpráva o výskytech minerálů uranu v širším okolí Měděnce (Šrein et al. 1996).

#### Literatura

- Čejka, J. - Sejkora, J. (1995a): Seleničitany a telluričitany uranylů. – Bull. mineral. petr. Odd. Nář. Muz., 3, 124–128 (vyšlo v r. 1996).  
 – (1995b): Vanadát uranylů. – Bull. mineral. petr. Odd. Nář. Muz., 3, 129–135 (vyšlo v r. 1996).  
 Čejka, J. - Sejkora, J. - Deliens, M. (1996a): New data on studite,  $\text{UO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ , from Shinkolobwe, Shaba, Zaire. – Neu. Jb. Mineral., Mh., 3, 125–134.

Čejka, J. - Sejkora, J. - Mrázek, Z. - Urbanec, Z. - Jarchovský, T. (1996b): Jáchymovite,  $(\text{UO}_2)_8(\text{SO}_4)(\text{OH})_{14} \cdot 13 \text{H}_2\text{O}$ , a new uranyl mineral from Jáchymov, the Krušné hory Mts., Czech Republic and its comparison with uranopilit. – Neu. Jb. Mineral., Abh., 170, 2, 155–170.

Čejka, J. - Urbanec, Z. (1990): Secondary uranium minerals. – Rozpr. Čs. Akad. Věd, Ř. mat. přír. Věd, 100, 1, 1–93. Praha.

Sejkora, J. - Gabašová, A. (1995): Nesquchonit a widenmannit z Jáchymova v Krušných horách. – Bull. mineral. petr. Odd. Nář. Muz., 3, 241–243 (vyšlo v r. 1996).

Sejkora, J. - Mazuch, J. - Abert, F. - Šrein, V. - Novotná, M. (v tisku): Supergenní mineralizace uranového ložiska Slavkovice na západní Moravě. – Čas. Morav. Muz. Brno.

Šrein, V. - Bohdálek, P. - Sejkora, J. (1996): Stručný přehled výskytu minerálů uranu v širokém okolí Měděnce. – Zprav. Geol. pavilonu prof. F. Pošepného 6, 35–39. Ostrava.

<sup>1</sup>Přírodovědecké muzeum, Národní muzeum, Václavské nám. 68, 115 79, Praha I

<sup>2</sup>Mineralogicko-petrologické oddělení, Národní muzeum, Václavské nám. 68, 115 79, Praha I

<sup>3</sup>Český geologický ústav, Klárov 3/131, 118 21 Praha I

## Studium polymerace kyseliny křemičité gelovou filtrací

### Study of polymerization of silicic acid by gel filtration

JIŘÍ FAIMON

*Silicic acid, Supersaturation, Polymerization, Gel filtration*

Polymerace kyseliny křemičité bývá považována za klíčový proces při tvorbě půd, diagenezi, hydrotermálních pro-

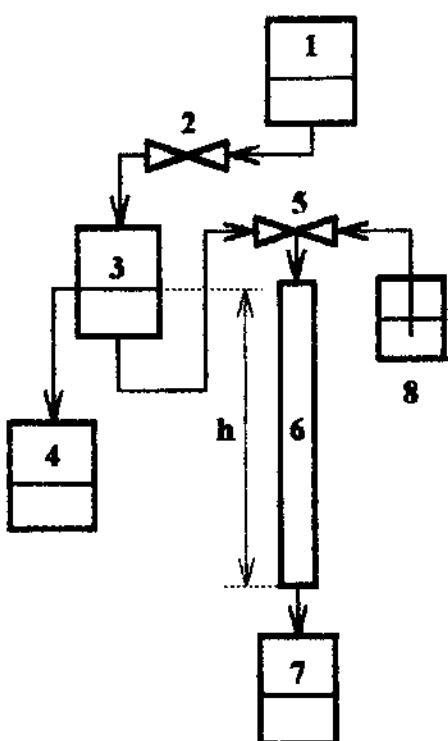
cesech nebo kondenzaci koloidů v hydrosféře. Polymerace byla v minulosti často studována různými autory (viz. např. Crerar et al. 1981, a citace tamtéž). Experimenty však byly prováděny vesměs za vysokého počátečního přesycení a neodpovídely na otázku, jaká je prahová koncentrace polymerace.

#### Experiment

Výchozí roztok monomerní kyseliny křemičité byl připraven vytavením 100 mg  $\text{SiO}_2$  s nadbytkem bezvodého  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  v Pt-kelímku. Vylouzením taveniny destilovanou vodou a doplněním do 1000 ml byl získán zásobní roztok Si. Po zředění (1:10) byl prolit přes katexovou kolonu v  $\text{H}^+$  cyklu (2–3 ml/min) za přeměny alkalického křemičitanu na  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . Rozpuštěný  $\text{CO}_2$  byl z roztoku odstraněn vakuovým odplyněním. Konečné pH roztoku činilo 6,85.

Roztok  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  byl převeden do ploché plastové misky (50 x 50 cm). Miska byla přikryta filtračním papírem a roztok ponechán volně odpáňovat při pokojové teplotě. Vždy po zmenšení objemu přibližně na polovinu byly z roztoku pipetovány alikvotní díly k určení celkové a polymerní koncentrace Si.

K dělení polymerů od monomeru byla aplikována gelová filtrace (dále jen GF). Tato metoda je speciální variantou gelové permeační chromatografie, podrobně viz např. Determann (1967), Yau et al. (1979) nebo Faimon a Ondráček (1993). GF využívá klasického kolonového uspořádání: roztok vzorku je nanesen na start kolony se stacionární fází (speciální póravý gel) a pak je vymýván (eluován) elučním činidlem (eluenty). Při průchodu kolonou



Obr. 1. Aparatura pro gelovou filtrace

1, 4 – pomocné zásobníky eluentu, 2 – dvoucestný ventil, 3 – hlavní zásobník eluentu, 5 – trojcestný ventil, 6 – kolona s gelovou náplní, 7 – zásobník eluátu, 8 – zásobník vzorku, h – rozdíl hladin, definující pracovní tlak

dochází k selektivnímu zadržování malých molekul v pôrech gelu. Molekuly s rozměrem větším, než je kritický, nemohou do pôr vnikat a procházejí bez zadržení. Na výstupu z kolony jsou odebírány jednotlivé frakce (eluát). Závislost rozměru molekul na elučních objemech se často interpretuje jako závislost molekulových hmotností (dále jen MW).

### Aparatura

Schéma aparatury pro GF je uvedeno na obr. 1. Jádrem aparatury je skleněná kolona o rozměrech  $50 \times 2,5$  cm, další části tvoří rezervoáry eluentu, eluátu a vzorku. Připojení rezervoárů je zajištěno pomocí ventilů a polyetylénových kapilár. Provozní tlak je určen hydrostatickým tlakem eluentu a je definován výškovým rozdílem  $h$  mezi hladinou hlavního rezervoáru eluentu a výtokem z kolony. Kolona byla naplněna dextranovým gelom Sephadex G-50-150 (Sigma Chemicac CO) s lineární oblastí dělení mezi MW 500–10 000 (měřeno na dextranech – podle údajů výrobce).

### Dělící charakteristika

Na obr. 2 je uveden příklad dělící charakteristiky použitého gelu a kolony. Nejprve z kolony odchází makromolekuly s  $MW > 10^4$  (eluční objem 15 až 25 ml), pak selektivně molekuly s MW v rozmezí  $10^4$ –500 a nakonec malé molekuly a iony (frakce >40 ml). Nesymetrie elučního píku  $V \sim 40$ –60 ml naznačuje silnější zadržování ionů, pravděpodobně sorpcí. Dělící bod (bod A na obr. 2), volený většinou na okraji lineární oblasti dělící charakteristiky, rozděluje eluát na dvě frakce:

(1) polymerní, obsahující makromolekuly, popř. koloidní částice;

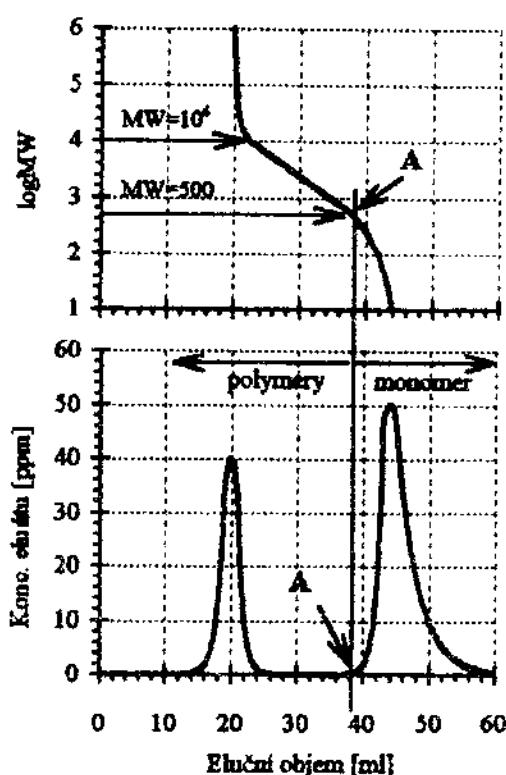
(2) monomerní, obsahující jednoduché iony a molekuly, popř. polymery s nízkou MW.

V GF není nutno používat detektor, který by kontinuálně zaznamenával koncentraci látek opouštějících kolonu. Stačí jen vizuálně určit dělící bod, např. kalibraci kolony barevnou nízkomolekulární a vysokomolekulární látkou. Nalezená hodnota je univerzální a platí pro všechna další dělení, bez ohledu na povahu dělených látek. To je velmi výhodné tam, kde jsou koncentrace polymerů extrémně nízké a kde žádný univerzální detektor není dostatečně citlivý k jejich registraci.

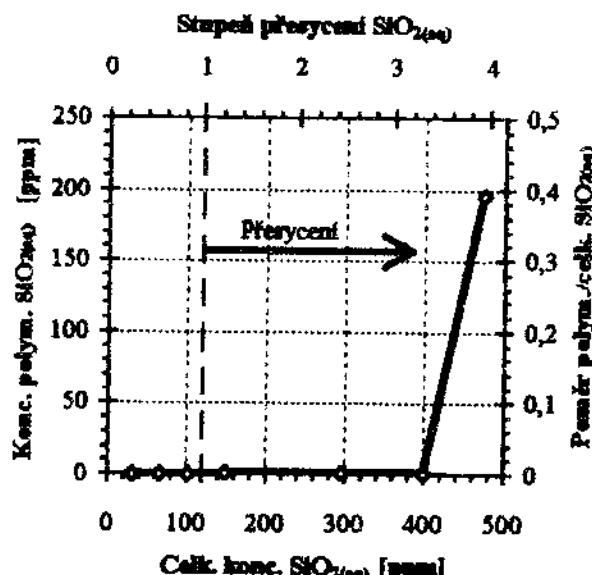
### Dělení

Dělící bod byl určen dělením 10 ml směsi 0,1% roztoku methylové červeně s MW = 291,28 a 0,5% roztoku Blue dextran (Fluka Chemie AG) s MW ~ 2 000 000. Ve frakci  $V_c = 16$  až 30 ml byl nalezen makromolekulární dextran a ve frakci  $V_c = 38$  až 60 ml nízkomolekulární methylová červeň. Na základě toho byl zvolen dělící bod při  $V = 38$  ml.

Z experimentálního roztoku byl pipetován 20 ml alikvot a filtrován přes membránové filtry ME 28-41ST (Shieicher & Schuel) s pory 1,2  $\mu\text{m}$ , aby byly odstraněny případné makroskopické částice. V jedné části filtrátu byl stanoven celkový Si metodou ICP (Unicam PU7000), z druhé části byla metodou GF separována polymerní



Obr. 2. Dělící charakteristika použitého gelu a kolony. A – dělící bod při  $V=38$  ml



Obr. 3. Polymerace kyseliny krémičité: závislost koncentrace Si-polymerů na celkovém obsahu  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ , resp. přesycení

frakce: 10 ml filtrátu byl naneseno na vstup kolony a eluováno destilovanou vodou rychlosť 50 ml/hod. Na výstupu z kolony byla odebírána nejprve „polymerní frakce“ – eluát mezi 14 až 38 ml. Tato frakce byla stanovován polymerní Si (ICP). Následně byla shromažďována „monomerní frakce“, tj. eluát mezi 38 až 60 ml. Tato frakce byla analyzována jen příležitostně pro kontrolu účinnosti kolony. Porovnáním součtu polymerních a monomerních obsahů  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  s celkovými obsahy v původním vzorku bylo zjištěno, že se účinnost pohybovala kolem 100 %.

## Polymerace kyseliny křemičité

Výsledky experimentu jsou shrnutý na obr. 3. Ukazuje se, že k polymeraci kyseliny křemičité je nutné alespoň 3,5 násobné přesycení vzhledem k amorfnímu  $\text{SiO}_2$ . To je sice podstatně nižší hodnota než se všeobecně očekávalo – např. Crerar et al. (1981) předpokládali minimálně 10 násobné přesycení – přesto však odpovídá poměrně vysoké koncentraci 7000  $\mu\text{mol/l}$ , tj. 420 ppm  $\text{SiO}_2(\text{aq})$ . Této koncentrace může být dosaženo v pórech sedimentů nebo při cyklickém odpařování roztoků, což dobře dokumentuje přítomnost křemičitých tmelů v sedimentárních horninách nebo gelů  $\text{SiO}_2$  v půdách a svrchních kůrach zvětrávání. Naproti tomu, tak vysokou koncentraci  $\text{SiO}_2(\text{aq})$  běžně nenalezneme v povrchových nebo podzemních vodách. Zde proto nemůžeme očekávat výskyt Si-polymerů, koloidů nebo gelů. Zcela odlišná situace nastává v přítomnosti Al. Pak i při relativně nízkých koncentracích  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  do-

chází k polymeraci málo rozpustných alumosilikátů a v konečné fázi ke vzniku jílových minerálů. Tento proces zůstává předmětem dalšího studia.

## Literatura

- Crerar, D. A. - Axtmann, E. V. - Axtmann, R. C. (1981): Growth and ripening of silica polymers in aqueous solutions. – Geochim. Cosmochim. Acta, 45, 1259–1266, Pergamon Press, Oxford.  
 Determann, H. (1972): Gelová chromatografie. – Academia, Praha.  
 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. Brno.  
 Yau, W. W. - Kirkland, J. J. - Bly, D. D. (1979): Modern size-exclusion liquid chromatography. – A Wiley-Interscience Publication, New York.

Katedra mineralogie, petrografie a geochemie, Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Kotlářská 2, 611 37 Brno

## Skupina Acritarcha ve spodním ordoviku pražské pánve

### Group Acritarcha in the Lower Ordovician of the Prague Basin

OLDŘICH FATKA

(12-33 Plzeň)

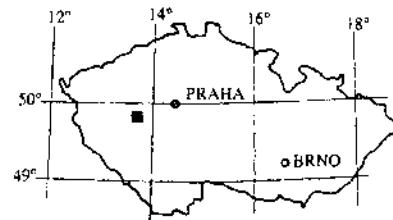
*Acritarcha, Lower Ordovician, Prague Basin, Barrandian area*

V rámci grantu GA ČR č. 205/94/0795 (Český ordovik jako stratigrafický standard pro mediterránní provincii) bylo v průběhu let 1995 a 1996 dokončeno a publikováno nebo předloženo do tisku celkem šest prací pojednávajících o různých aspektech zástupců skupiny *Acritarcha* Evitt 1963. Čtyři práce se zabývají analýzou stratigrafického výskytu, paleogeografického rozšíření a vnitrodruhové variability pěti morfologicky dobře odlišitelných (obr. 1 A–E) a hojně se vyskytujících spodnoordovických rodů.

Pro všechny známé zástupce rodu *Dicroidiacodium* Burmann 1968 (obr. 1 A) byla vypracována úplná synonymika, biometricky byly analyzovány téměř dve stovky nově studovaných jedinců z arenických a lanvirnských sedimentů Belgie, Čech, Číny, Maroka a Německa (obr. 1 F), a dále byly kriticky vyhodnoceny publikované údaje o stratigrafickém výskytu a paleogeografickém rozšíření všech dosud zjištěných nálezů rodu *Dicroidiacodium* (Servais et al. 1996).

Shodná analýza byla aplikována na zástupce rodů *Aureotesta* Vavrdová 1972 (obr. 1 B) a *Marrocanium* Cramer et al. 1974 (obr. 1 C) ve studii Brocke et al. (v tisku).

Detailní biometrické porovnání dvou populací druhu *Arbusculidium filamentosum* (Vavrdová 1965) Vavrdová 1972 ze spodnoordovických sedimentů Jangtze platformy (Čína) a pražské pánve (obr. 1 F), doplněné o synonymiku všech zástupců rodu *Arbusculidium* Deunff 1968 (obr. 1 D) a kritické vyhodnocení publikovaných údajů o stratigrafickém výskytu a paleogeografickém rozšíření všech dosud zjištěných výskytů rodu *Arbusculidium* je obsahem studie Fatka - Brocke (v tisku).



Variabilita rodu *Frankea* Burmann 1970 (obr. 1 E) a některých morfologicky podobných taxonů byla kriticky zhodnocena v práci Fatka et al. (1997).

Výsledky čtyř výše zmíněných studií lze shrnout takto:

- Biometrické analýzy několika populací z různých geografických oblastí (obr. 1 F) prokázaly vysoký stupeň morfologické variability u zástupců všech pěti studovaných rodů, z čehož vyplývá:
  - populace čítající omezený počet jedinců využívají spořelevné určení druhové příslušnosti a jsou zcela nevhodné pro stanovování nových druhů
  - stanovení nových taxonů zcela nezbytně vyžaduje studium a dokumentaci morfologické variability

- Analýzy údajů vyplývajících z úplných synonymických seznamů pro výše zmíněné taxony v celosvětovém měřítku prokázaly stratigrafický a paleogeografický potenciál akritarch.

Stratigrafie. FAD (first appearance datum) sedmi vybraných taxonů (rodů a druhů) akritarch umožňuje pro interval svrchní tremadok – svrchní arenig biostratigrafickou korelací srovnatelnou s graptolitovou zonací (Brocke et al. 1995).

Paleogeografie. Z paleobiogeografického hlediska umožňují akritarcha spodního a středního ordoviku spořelevné odlišení „chladnovodních společenstev peri-Gondwany“ od „teplovodnější průkryvů obsahujících společenstva