

ale též početné hrubé klasty, příp. bloky prachovitojílovitých laminovaných břidlic. Pro intenzivní zvětrání nelze stanovit, zda nejde o paraslepence.

V jednom případě byla v poloze rytmů s. od Skoků zjištěna 1 m mocná vložka horniny, která je dnes rozpadlá v sytě hnědý jílovitý hrubozrnný laminovaný písek. Původně to byl tmavě zbarvený silně vápnitý pískovec. Celková mocnost moravického souvrství na západě reálně přesahuje 800 m, na východě 1200 m.

Tektonická stavba je poměrně jednoduchá. Vrstvy směřují převážně SSV-JJZ, jen s. od Staměřic mají vrstvy v kratším úseku směr S-J, kdežto až ke Skokům na JV již SV-JZ. Část mezi Velkým Újezdem a kapličkou u studánky s. od Staměřic má charakter jednoduché synklinály s úklony vrstev do 35°, vyjímcem při okrajích 45°. Střed synklinály leží j. od Velkého Újezdu a její osa se uklání kolem 15° k SSV.

Východní část je od západní oddělena poklesovou dislokací směru SV-JZ, na níž vyvěrá pramen u kapličky s. od Staměřic. Východní část můžeme rozdělit na západnější - širší část se synklinálním charakterem a východnější (s. od

Skoků), kde zárez dálnice protáhl provrásněné antiklinoriem s přilehlým synklinoriem překocené k JV. Rigidní drobové polohy nebyly detailně provrásněny. Zcela na JV okraji profilu jsou jak droby tak rytmity ukloněny ploše k SZ a nejsou detailně deformovány. Břidlice a rytmity v ose antiklinoria i synklinoria jsou provrásněny jednak do vícemetrových, k JV překocených, ostrých vrás porušených kliváří (310/76), hlavně však do otevřených nepřekocených vrás s mírným úklonem z. ramene k SZ a strmým úklonem k JV. Osy vrás se ukládají k JJZ. Jak k SZ tak k JV deformace rychle klesá.

Je zajímavé, že slepencové vložky v drobách se vyskytují pouze v okolí Staměřic, tedy ve v. části profilu. Generálně je tektonická stavba poměrně jednoduchá a směrem k JZ (na listu 1 : 50 000 Přerov) se ještě zjednoduší a je bez výrazné vergence. Severněji převládají překocené vrasy.

#### Literatura

Dvořák J. (1994): Variský flyšový vývoj v Nízkém Jeseníku na Moravě a ve Slezsku. - Práce Čes. geol. úst., 3, Praha.

*Český geologický ústav, Leitmerová 22, 658 69 Brno*

## Kinetika rozpouštění kalcitu

### Dissolution kinetics of calcite

JIŘÍ FAIMON - MARCELA FŇUKALOVÁ - PAVLÍNA BLATNÁ

*Calcite, Dissolution, Kinetics, Surface area*

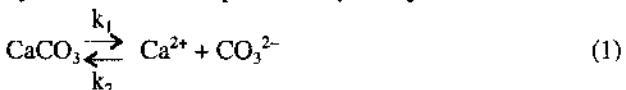
Rovnováhy a dynamika karbonátových systémů mají značný geologický význam. Ovlivňují zvětrávání hornin, podílí se na vzniku a diagenezi sedimentů, klíčové jsou při pufraci přírodních vod. Neméně důležité jsou pro pochopení procesů v krasových oblastech. V rámci této práce byla experimentálně studována interakce kalcitu a vody, především kinetika rozpouštění.

Jako experimentální materiál byly použity kalcitové krystaly z lokality Hrubá louka (Olomučany). Po separaci cizích fází se kalcit mlel v kulovém mlýnu a prosíval ve vodné suspenzi přes pět sít, s velikostí oka 71, 150, 200, 315 a 500 mikrometru. Na sítích bylo získáno pět různých zrnitostních frakcí kalcitu s rozmezí zrn 71–150/150–200/200–315/315–500 a > 500 mikrometru. Tyto frakce byly podrobeny mnohonásobnému promývání a loužení destilovanou vodou, aby došlo k rozpouštění porušené povrchové fáze a zestárnutí nového povrchu. Po vysušení při 110 °C bylo z každé frakce odváženo 150 g vzorku do plastových nádob a doplněno jedním litrem destilované vody. Rozpouštění probíhalo v otevřeném systému za přístupu atmosférického CO<sub>2</sub>. Roztoky byly 1x denně lehce promíchány. Podmínky experimentu zahruba odpovídaly kontaktu vás-

penců s povrchovými nebo mělkce pod povrchovými vodami s malou průtočnou rychlosťí.

V pravidelných časových intervalech, přímo z roztoku nad tuhou fází, se atomovou absorpcí spektrometrií (AAS1 Zeiss Jena,  $\lambda = 422,7$  nm, acetylén – vzduch) stanovoval Ca<sup>2+</sup>. Souběžně s tím se měřilo pH roztoků (Hanna instruments, typ HI 8314 s kombinovanou elektrodou Theta 90, typ HC143). Celková povrchová plocha frakcí byla spočítána teoreticky na základě geometrických úvah (Parks 1990) a činila 3,00/1,89/1,29/0,81/0,66 m<sup>2</sup>.

Interakci kalcitu a vody můžeme nejjednodušeji popsat – aniž bychom uvažovali postupnou hydrolyzu uhličitanových iontů – dvěma protichůdnými ději:



Pro jednotlivé hmotnostní toky  $j_1$  a  $j_2$  (rychlosti dílčích procesů) platí

$$j_1 = k_1 [\text{CaCO}_3] \quad (2)$$

$$-j_2 = k_2 [\text{CaCO}_3] [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}] \quad (3)$$

$$\text{Celkový tok } j = j_1 + j_2 \text{ je roven} \quad (4)$$

$$j = + \frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = + \frac{d[\text{CO}_3^{2-}]}{dt} = - \frac{d[\text{CaCO}_3]}{dt} = k_1 [\text{CaCO}_3] - k_2 [\text{CaCO}_3] [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$

„Aktivitu“ kalcitu můžeme vyjádřit jeho celkovou povrchovou plochou A. Pak můžeme psát

$$j = k_1 A - k_2 A [Ca^{2+}] [CO_3^{2-}] \quad (5)$$

Plocha A se během experimentu příliš nemění – první člen rovnice  $k_1 A$  zůstává konstantní. Jak přibývá v roztoku iontů  $[Ca^{2+}]$  a  $[CO_3^{2-}]$ , začíná se uplatňovat druhý člen rovnice (5). Tím se snižuje celková rychlosť procesu. V rovnováze se oba členy rovnají a výsledný tok je nulový.

V grafu na obr. 1 je vyneseno pH experimentálních roztoků proti času. Během prvního dne dochází k prudkému nárůstu pH až k hodnotám pH = 9. Po uplynutí dvou dnů pH opět klesá zpět až na hodnotu pH = 7,8. Postupně se blíží k předpokládané rovnovážné hodnotě pH = 8. Čas k dosažení této hodnoty je kolem 14 dní. Průběhy křivek jsou značně komplikované a odráží hydrolytické reakce uhličitanových iontů a atmosférického  $CO_2$ .

Na obr. 2 jsou uvedeny experimentálně nalezené koncentrace Ca v závislosti na čase. Počátek experimentu je poznamenán rychlým růstem koncentrace  $Ca^{2+}$  z rozpouštějícího se kalcitu. Tato rychlosť je ovlivněna zrnitostí vzorku: čím je frakce jemnější a celkový povrch větší, tím je rychlosť vyšší. Jak se systém blíží k rovnováze, celková rychlosť procesu klesá. Rovnováhy bylo dosaženo přibližně v čase 30 dní.

Kinetickou konstantu  $k_1$  pro rozpouštění kalcitu (uvolňání  $Ca^{2+}$  do roztoku) lze vypočítat na základě následující úvahy: Daleko od rovnováhy (na počátku rozpouštění) převažuje první člen v rovnici (5) a druhý člen lze zanedbat. Pak platí pro celkový tok (výslednou rychlosť procesu)

$$j = + \frac{d[Ca^{2+}]}{dt} \sim k_1 A \quad (6)$$

Přitom  $d[Ca^{2+}]/dt$  je směrnicí funkce  $[Ca^{2+}] = f(t)$ . Pokud bychom tedy znali analytické vyjádření funkce  $[Ca^{2+}] = f(t)$ , můžeme z první derivace v bodě  $t = 0$  určit směrnicu, která bude odpovídat rychlosťi rozpouštění. Funkci  $[Ca^{2+}] = f(t)$  lze nalézt proložením experimentálních bodů vhodnou teoretickou funkcí, viz. obr. 3. Pro approximaci byla zvolena exponenciální funkce

$$[Ca] = \frac{c_1}{c_2} (1 - e^{-c_2 t}) \quad (7)$$

Funkce je odvozena z kinetického modelu pro reverzibilní rozpouštění jednoduchých fází (viz. např. Faimon 1995). Parametry funkce  $c_1$  a  $c_2$  byly nalezeny metodou nejmenších čtverců (numericky, MS Excel - Solver). Proložení experimentálních bodů pro frakci 315–500 mm je uvedeno na obr. 3.

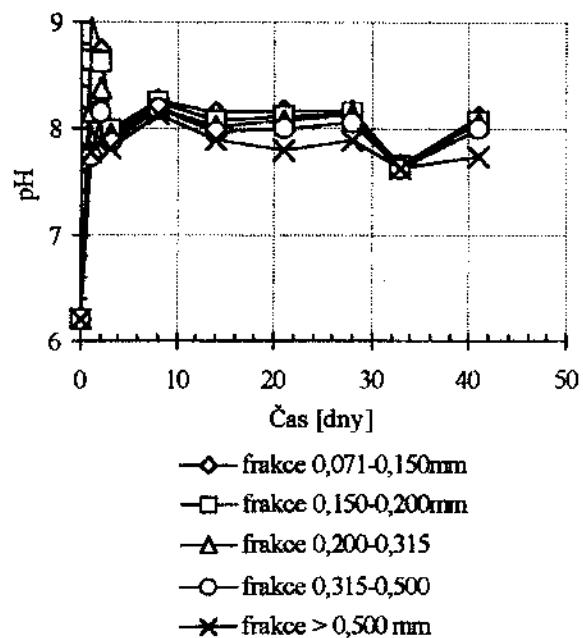
Derivací funkce (7) podle času dostaneme

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = -\frac{c_1}{c_2} \cdot e^{-c_2 t} \cdot (-c_2) \quad (8)$$

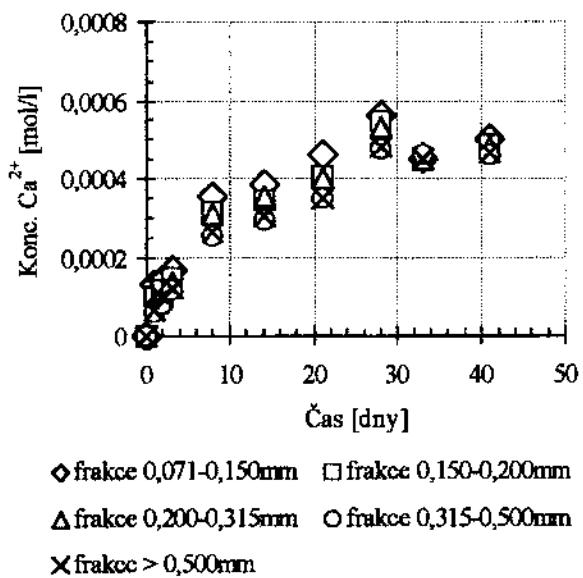
V bodě  $t = 0$  platí:

$$\frac{d[Ca^{2+}]}{dt} = c_1 \quad (9)$$

Z rovnic (9) a (6) dále vyplývá, že  $k_1 = c_1/A$ . Podle tohoto vztahu byly vypočteny příslušné rychlostní konstanty  $k_1$  (viz tab. 1).



Obr. 1. Vývoj pH v závislosti na čase

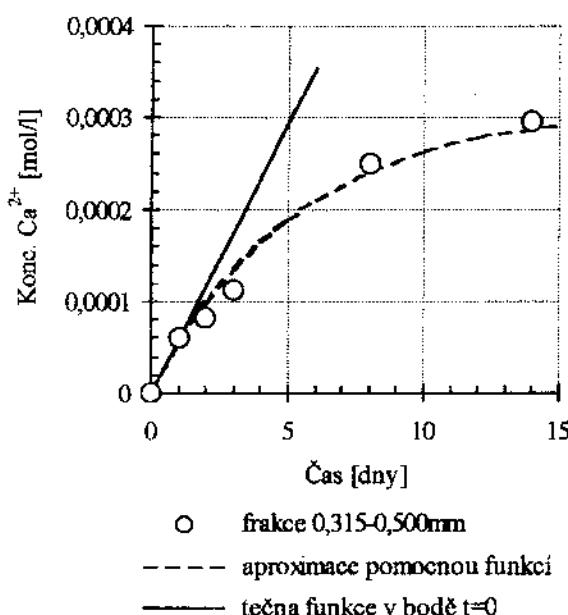


Obr. 2. Závislost koncentrace  $Ca^{2+}$  na čase

Tabulka 1. Výsledné toky Ca a kinetické konstanty  $k_1$  pro rozpouštění kalcitu

frakce	plocha A [μm²]	log A	$dCa/dt = k_1 \cdot A$ [mol.den⁻¹]	$k_1$ [mol.m⁻².den⁻¹]
71–150	3,00	0,477	$8,23 \cdot 10^{-5}$	$2,74 \cdot 10^{-5}$
150–200	1,89	0,278	$7,23 \cdot 10^{-5}$	$3,82 \cdot 10^{-5}$
200–315	1,29	0,110	$7,19 \cdot 10^{-5}$	$5,58 \cdot 10^{-5}$
315–500	0,81	-0,089	$5,89 \cdot 10^{-5}$	$7,24 \cdot 10^{-5}$
> 500	0,66	-0,178	$6,18 \cdot 10^{-5}$	$9,32 \cdot 10^{-5}$

Až dosud se předpokládalo, že závislost mezi rychlosťí povrchových reakcí (např. rozpouštění) a celkovou povrchovou plochou tuhé fáze je přibližně lineární. Jak ukazuje tab. 1, hodnota  $k_1$  překvapivě závisí na zrnitosti frakce. Na základě tohoto zjištění se hledala funkční závislost mezi rychlosťí rozpouštění a povrchovou plochou (obr. 4). Me-

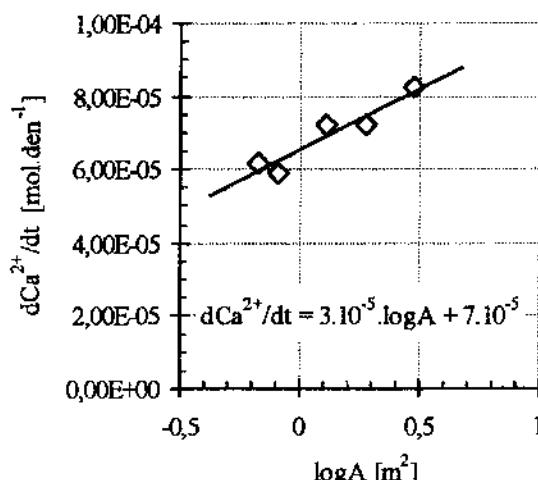


Obr. 3. Detail experimentální kinetiky (frakce 315–500 μm). Body jsou proloženy pomocnou funkcí  $[Ca] = c_1/c_2(1 - e^{-c_2t})$ . V bodě  $t = 0$  je vedena tečna, jejíž směrnice odpovídá toku  $k_1A$ .

todou nejmenších čtverců byla nalezena logaritmická závislost  $d[Ca]/dt = 3.10^{-5} \cdot \log A + 7.10^{-5}$

Nalezené hodnoty  $k_1$  (tab. 1) jsou vesměs nižší než ty, které určili např. Berner a Morse (1974) pro rozpouštění kalcitu v mořské vodě. Pro srovnání: hodnota  $k_1$ , určená těmito autory ( $pH \sim 7.4$ ) činí po přepočtu  $\sim 10.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{den}^{-1}$ . Nutno však dodat, že Berner a Morse tyto experimenty prováděli jinou metodikou za poněkud odlišných podmínek (konstantní pH, intenzivní míchání).

Z podmíny mikroskopické reverzibility (Lasaga 1981) lze odhadnout hodnotu kinetické konstanty  $k_2$  pro růst kalcitu. Jestliže rovnovážná konstanta procesu (1) je rovna  $K = 10^{-8,42}$  (např. Stumm - Morgan 1981) a  $k_1$  je v rozmezí  $2,74.10^{-5}$  až  $9,32.10^{-5} \text{ mol.m}^{-2}.\text{den}^{-1}$ , pak podle vztahu  $k_2 = k_1/K$  se musí hodnota  $k_2$  pohybovat v rozmezí  $7,2.10^3$  až  $2,45.10^4 \text{ mol}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{den}^{-1}$ .



Obr. 4. Závislost rychlosti rozpouštění kalcitu na celkové povrchové ploše

## Literatura

- Berner R. A. - Morse J. W. (1974): Dissolution kinetics of calcium carbonate in sea water. IV. Theory of calcite dissolution. – Amer. J. Sci., 274, 108–134.  
 Faimon J. (1995): Vznik koloidů při zvětrávání silikátů. – MS Disertační práce Masarykovy univerzity. Brno.  
 Lasaga A. C. (1981): Rate laws of chemical reactions. In: A. C. Lasaga - R. J. Kirkpatrick (eds.): Kinetics of geochemical processes. Review in mineralogy, 8, 1–68. Min. Soc. Am.  
 Parks G. A. (1990): Surface energy and adsorption at mineral-water interfaces: An Introduction. In: M. F. Hochella, Jr. - A. F. White (eds.): Mineral-water interface geochemistry. Review in Mineralogy, 23, 133–175, Min. Soc. Am.  
 Stumm W. - Morgan J. J. (1981): Aquatic chemistry. J. Wiley & Sons, New York.

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

## Kinetika růstu křemene z přesycených roztoků za normálních podmínek (25 °C a 1 atm)

### Kinetics of the quartz growth from supersaturated solutions under ambient conditions (25 °C and 1 atm)

JIŘÍ FAIMON - JAN KNÁPEK

Quartz, Growth, Kinetics, Model, Curves, Comparison

Vyvřelé horniny jsou nestabilní v podmínkách zemského povrchu a při interakci s vodou zvětrávají. Jejich komponenty (např. Al, Si) přitom přecházejí do roztoku. Typické je rozpouštění živců a slíd se stechiometrií  $Al : Si \sim 1 : 3$  v granitoidních horninách. Pokud dojde k přesycení roztoku

křemenu, tvoří se sekundární fáze jako kaolinít (stechiometrie  $Al : Si \sim 1 : 1$ ) nebo smektit (stechiometrie  $Al : Si \sim 1 : 2$ ). Z porovnání stechiometrií primárních a sekundárních fází vyplývá, že část křemičku by se měla hromadit v přírodních vodách. Koncentrace Si by pak mohla být kontrolována