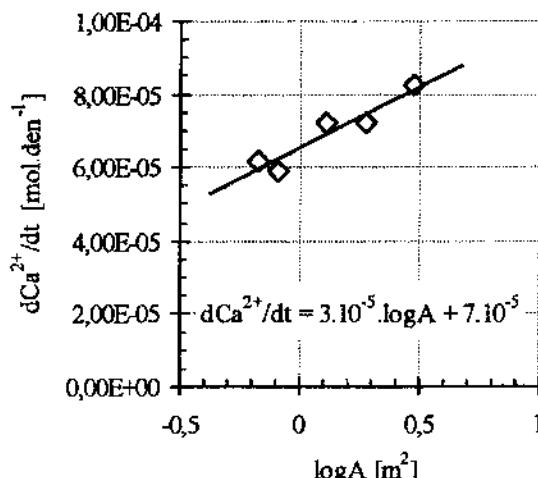


Obr. 3. Detail experimentální kinetiky (frakce 315–500 μm). Body jsou proloženy pomocnou funkcí $[Ca] = c_1/c_2 \cdot (1 - e^{-c_2 t})$. V bodě $t = 0$ je vedena tečna, jejíž směrnice odpovídá toku $k_1 A$.

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~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~1 : 3 v granitoidních horninách. Pokud dojde k přesycení roztoku

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

rovnováhou roztoku s amorfniemi gely SiO_2 . Běžné koncentrace Si ve vodách se však pohybují kolem 10–30 ppm a výskyty gelů SiO_2 jsou spíše spojeny s cyklickým odpařováním roztoků, např. v půdách. Aktuální otázkou je, zda může být Si z roztoku odčerpáván růstem křemene (rovnovážná koncentrace kolem 6 ppm), jakou rychlosť – resp. zda vůbec, při normální teplotě. Na tento problém existují rozdílné názory: od tvrzení, dokazujících růst křemene v relativně krátké době (Morey et al. 1962, Mackenzie - Gees 1971), až po víru některých geologů, že křemen za normální teploty neroste.

Rychlosť procesu lze charakterizovat kinetickými konstantami, jejichž hodnoty lze určit experimentálně z kinetických křivek. Bohužel, jak rozpouštění tak růst jsou výrazně ovlivněny „stavem“ povrchu. Rychlosť rozpouštění fází s „novým povrchem“ je o několik řádu vyšší, než fází s povrchem starým. Při přípravě (mlletí) vzorku vždy dochází k porušení struktury v povrchové vrstvě zrna. Tyto poruchy se souhrnně označují jako *povrchové defekty* (Eggleston et al. 1989). Předpokládá se, že právě tato porušená struktura je odpovědná za vyšší toky prvků do roztoku.

V rámci této práce byla experimentálně studována interakce křemene a vysoce přesyceného roztoku kyseliny křemičité. Pro experimenty byl zvolen přírodní křemen (pegmatit, lokalita Rožná). Chemické analýzy vzorku ($\text{SiO}_2 > 99,81\%$) ukazují na čistý křemen (analytik Kadlec, katedra MiPeGe PřFMU). RTG analýzy (Stoe Stady P, analytik Mgr. Vávra, katedra MiPeGe PřFMU) prokázaly výhradně přítomnost nízkotepelné modifikace α -křemene.

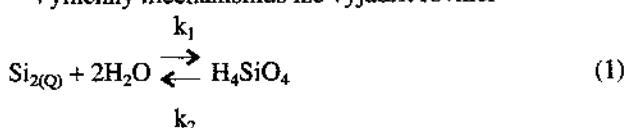
Po očištění a separaci od cizích fází byl křemen (~ 5 kg) podrcen, pomlet v kulovém mlýnu a přesíván ve vodné suspenzi přes mosazná síta s průměry ok 70 μm a 150 μm . Získaná mezisítná frakce se propírala destilovanou vodou a sušila při 110 °C. Kovové oděrky z mlýnu byly odseparovány pomocí permanentního magnetu.

Experiment byl prováděn paralelně ve dvou plastových nádobách o objemu 1,5 l. Do každé nádoby bylo naváženo 50 g experimentálního materiálu. Na základě údajů (BET) Bradyho a Walthera (1990) pro frakci křemene 74–149 μm , byl celkový povrch vzorku odhadnut na 5,5 m^2 . Křemen byl nejprve loužen v destilované vodě, aby se rozpustila porušená povrchová vrstva a povrch zestárnul. Po 30 dnech byl vzorek přelit 1 litrem roztoku kyseliny křemičité o koncentraci 89,5 ppm $\text{SiO}_{2(\text{aq})}$ a pH ~5,3 a vlastní experiment byl zahájen. Roztoky byly promíchávány jedenkrát denně.

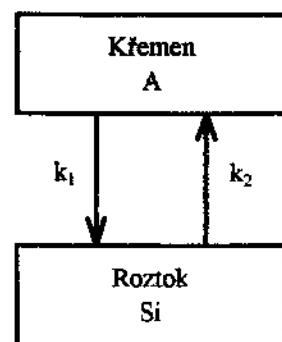
V určitých časových intervalech byly z reakční směsi pipetovány alikvotní díly (5 ml), ve kterých byl stanoven spektrofotometricky Si jako kyselina α -molybdáto-křemičitá ($\lambda = 400 \text{ nm}$, Spekol 211, Zeiss). Současně s tím se měřilo pH roztoku (pH-metr HI8314 Hanna instruments, kombinovaná skleněná elektroda HC143 Theta).

Pro modelování procesu byl navržen jednoduchý kinetický model: je složen ze dvou rezervoárů hmot, mezi kterými dochází k výměnným tokům Si (obr. 1).

Výměnný mechanismus lze vyjádřit rovnicí



Obr. 1. Kinetický model pro rozpouštění a růst křemene. A symbolizuje „aktivitu“ křemene (je úměrná celkové povrchové ploše křemene v m^2). Si odpovídá koncentraci kyseliny křemičité



Výsledný tok Si můžeme popsat diferenciální rovnicí:

$$+ \frac{dm_{\text{Si}}}{dt} = k_1 \cdot A - k_2 \cdot A \cdot [\text{Si}] \quad (2)$$

kde m_{Si} je látkové množství Si [mol], $[\text{Si}]$ je koncentrace H_4SiO_4 [mol/l], t je čas [dny], A povrch tuhé fáze [m^2], k_1 a k_2 jsou rychlostní konstanty pro rozpouštění, resp. růst.

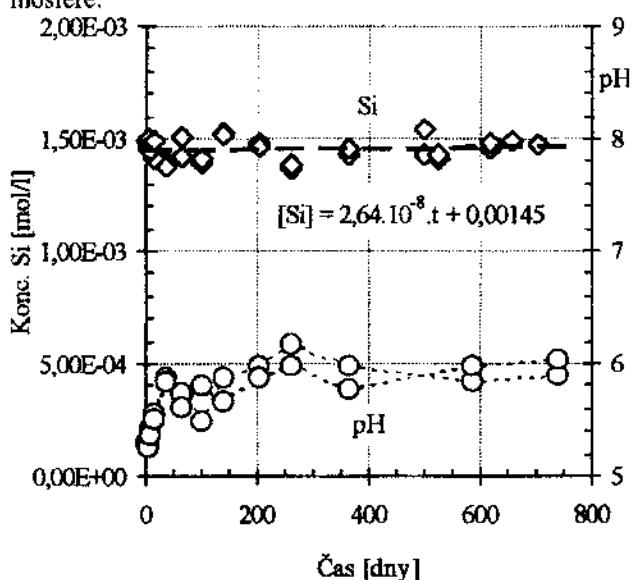
Daleko od rovnováhy (experimentální roztoky vykazovaly 10-násobné přesycení) lze první člen v rovnici (2) zanedbat. Jestliže vyjádříme $[\text{Si}]$ jako m_{Si}/V , pak pro celkový tok Si platí:

$$\frac{dm_{\text{Si}}}{dt} = -k_2 \cdot A \cdot \frac{m_{\text{Si}}}{V} \quad (3)$$

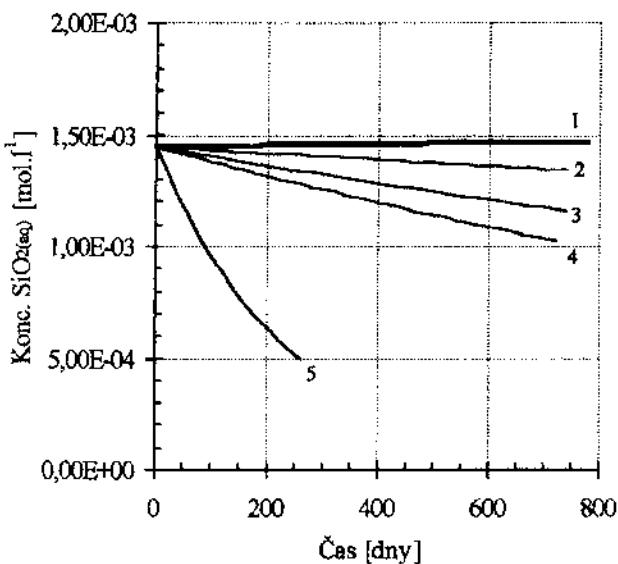
kde V je objem rezervoáru (roztoku). Po integraci za počátečních podmínek $t = 0$, $m_{\text{Si}} = m_{\text{Si}0}$ a úpravách dostaváme pro aktuální koncentraci Si v roztoku vztah

$$[\text{Si}] = [\text{Si}_0] e^{-k_2 \frac{A}{V} t} \quad (4)$$

Experimentálně nalezené hodnoty pH a $[\text{Si}]$ v závislosti na čase jsou uvedeny na obr. 2. Na počátku experimentu (prvních 40 dní) došlo k rychlému nárůstu pH, pak jsou hodnoty téměř konstantní. Nárůst je pravděpodobně způsoben počátečním ustavováním rovnováhy roztoku se vzdušným CO_2 . Dílčí výchylky, které jsou patrné v grafu, mohou být způsobeny kolísající koncentrací oxidu uhličitého v atmosféře.



Obr. 2. Experimentální kinetika růstu křemene



Obr. 3. Pokles koncentrace Si v roztoku při růstu křemene: porovnání teoretických průběhů s experimentem.
1 – experiment (tato práce); 2 – Rimstidt - Barnes (1980) (k_2 určena z rozpouštění při 18 °C); 3 – Rimstidt - Barnes (1980) (z rozpouštění při 25 °C); 4 – Beckwith - Reeve (1969) (z růstu při 25 °C); 5 – Brady - Walther (1990) (z rozpouštění při 25 °C)

Jak dokumentuje obr. 2, během 700 dnů experimentu **nebyl zaznamenán průkazný pokles koncentrace Si**, dokazující růst křemene. Experimentálními body byla proložena pomocná přímka, jejíž rovnice $[Si] = 2,64 \cdot 10^{-8} \cdot t + 0,00145$ byla nalezena metodou nejmenších čtverců. Kladná směrnice přímky $\beta = 2,64 \cdot 10^{-8}$ může naznačovat převažující slabý tok Si do roztoku. To lze i při tak velkém přesycení vysvětlit rozpouštěním zbylých defektů na povrchu křemene. Hodnota směrnice přímky je však tak malá, že může být způsobena i náhodnými chybami měření. Statistickou analýzou (viz. např. Eckschlager et al. 1980) byla nalezena směrodatná odchylka směrnice $s_\beta = 3,23 \cdot 10^{-8}$ a interval spolehlivosti (pro 95% pravděpodobnost) $\beta = 2,64 \cdot 10^{-8} \pm 6,59 \cdot 10^{-8}$. Jak je vidět, nulová hodnota směrnice leží uvnitř intervalu spolehlivosti, takže kladná hodnota

směrnice $2,64 \cdot 10^{-8}$ není statisticky významná a lze ji vysvětlit náhodnými chybami. Nejnižší možná hodnota β , která ještě leží na spodní hranici intervalu spolehlivosti je rovna $\beta = -3,95 \cdot 10^{-8}$.

Statistická analýza tedy připouští interpretaci průběhu kinetické křivky jako slabý pokles a definuje *maximálně možnou hodnotu* (vyplývající z těchto experimentů) kinetické konstanty $k_2 = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{den}^{-1}$. I tato „krajní“ hodnota je 5x nižší, než nejnižší hodnota určená Rimstidtem a Barnesem (1980) pro 24 °C ($k_2 = 5,49 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{den}^{-1}$). Všechny ostatní kinetické konstanty, nalezené v literatuře, jsou vyšší a předvídat rychlejší růst křemene.

Porovnání teoretických průběhů (vypočítaných z rovnice 4 za použití převzatých konstant) s experimentálnimi daty je uvedeno na obr. 3. Křivky 2, 3, 4, 5 předvídat nereálně vysoké rychlosti růstu a jasně se liší od našich výsledků. Vzhledem k tomu, že kinetické konstanty k_2 byly citovanými autory určeny vesměs nepřímo na základě rozpouštěcích experimentů (vypočteny z k_1 a rovnovážné konstanty K) je pravděpodobné, že jejich hodnoty jsou zkreslené rozpouštěním povrchových defektů.

Literatura

- Beckwith, R. S. - Reeve, R. (1969): Dissolution and deposition of monosilic acid in suspensions of ground quartz. – Geochim. Cosmochim. Acta, 33, 745–750.
 Brady, P. V. - Walther, J. V. (1990): Kinetics of quartz dissolution at low temperatures. – Chemical Geology, 82, 253–264.
 Eckschlager, K. - Horská, I. - Kodejš, Z. (1980): Vyhodnocování analytických výsledků a metod. SNTL, Praha.
 Eggleston, C. M. - Hochella, Jr. M. F. - Parks, G. A. (1989): Sample preparation and aging effects on the dissolution rate and surface composition of diopside. – Geochim. Cosmochim. Acta, 53, 797–804.
 Mackenzie, F. T. - Gees, R. (1971): Quartz: Synthesis at earth-Surface Conditions. – Science, 173, 533–535.
 Morey, G. W. - Fournier, R. O. - Rowe, J. J. (1962): Quartz growth. – Geochim. Cosmochim. Acta, 26, 1029–1032.
 Rimstidt, J. D. - Barnes, H. L. (1980): The kinetics of silica-water reactions. – Geochim. Cosmochim. Acta, 44, 1683–1699.

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

Výskyt některých „baltických“ graptolitů a společenstva mikrofossilií v oblasti peri-Gondwany

Occurrence of selected “Baltic” graptolites in peri-Gondwana and associated microfossils

OLDŘICH FÁTKA¹ - JAROSLAV KRAFT² - PETR KRAFT¹

(12-33 Plzeň)

Graptolites, Chitinozoans, Middle Ordovician, Prague Basin, Barrandian area

Střednoordovický druh graptolita *Gymnograptus linnarsoni* (Moberg, 1896), původně popsán z oblasti Baltiky (*Ogygiocaris* Shale, Švédsko), je v posledních 25 letech vzácně dokumentován i z oblastí nalezejících peri-Gondwanu, jmenovitě z Španělska (Llanvirnian, Hesperi-

an massif - Gutiérrez-Marco et al. 1984) a Turecka (Sobova Formation - Gutiérrez-Marco a Rábano 1987).

Jeden exemplář nepochybňně nalezející druhu *Gymnograptus linnarsoni* byl nalezen v černých břidlicích dobrotivského souvrství ve vrchu Čekov HJ 1 (hloubka 8,6 m).