

Geochemie úvod

co

studuje distribuci látek (sloučenin, prvků, iontů ...) v kosmu (kosmochemie) na Zemi (geochemie ss), průběh reakcí, jejich pT podmínky, rychlosti dějů

proč

abychom je poznaly procesy, které je určují, našli ložiska, poznali znečištění, navrhli nápravu, určili jedná se o přírodní proces nebo vliv člověka

kde

v horninách, v minerálech, ve fázích, v půdě, podzemní vodě, vzduchu, aerosolu, popílku, biomase, člověku

jak

pomocí chemie (analytické, fyzikální, organické ...) fyziky (p, T), geologie (stáří, vznik hornin, magmatická činnost), mineralogie (vznik minerálů, podmínky).....

Geochemie úvod

Vznik disciplíny (poprvé se termín objevuje 1838) dříve průniky mineralogie, geologie, hornictví, metalurgie, prospekce, analytická chemie

3 školy

Norská – JH Vogt (1858-1931), VM Goldschmidt (1888-1947) ložiska, složení magmatu distribuce a klasifikace prvků (siderofilní, chalkofilní, litofilní, atmofilní) zdůrazňují důležitost vlastností prvků (poloměr, mocenství)

Americká – FW Clarke (1847-1931), HS Washington (1867-1934) NL Bowen (1887-1956)

rovnováhy v taveninách, vysokotlaké systémy, hydrotermální systémy, průměrné složení ZK

Ruská – VI Vernadskij (1863-1945) AE Fersman (1883-1945) důraz na migrace, cykly, biogenní prvky, radioaktivní procesy

Geochemie úvod

Rozdělení:

podle místa, které studuje

geochemie procesů endogenní, exogenní, kosmogeochemie (?astrobiologie)

podle látek

organická geochemie, biogeochemie (živiny), izotopová geochemie, hydrogeochemie, atmogeochemie, kosmogeochemie

podle problematiky

geochemie životního prostředí, experimentální geochemie, modelování, analytická problematika

Geochemie literatura

Bouška a kol. Geochemie, Academia, Praha 1980

Pačes Základy geochemie vod, Academia, Praha 1983

Marshall a Fairbridge Encyclopedia of Geochemistry Kluwer Academic Publishing
1999

Degens Perspectives on Biogeochemistry Springer 1989

Brownlow Geochemistry, Prentice Hall 1979

Geochemické látky, vlastnosti

Podstatou geochemických jevů jsou fyzikální, chemické a biochemické procesy, kterých se účastní geochemické látky

minerály – látky s definovaným složením a strukturou

mineraloidy a látky s nesnadno definovanou strukturou

přírodní roztoky

přírodní plyny

jejich základními vlastnostmi jsou:

struktura, skupenství, složení, izotopické složení

Struktura látky

Struktura

dominantním motivem vzniku sloučenin je výhodnost vzniku chemické vazby jejíž specifické vlastnosti (kovalence, elektrovalence, van der Waalsovy síly) určují vlastnosti prvků

struktura látky se odráží v iontovém (atomovém) poloměru, mocenství a elektronegativitě,

koordinační principy

valence, její směrové vlastnosti, velikost iontu nebo atomu určují charakter koodinačního polyedru

L. Pouling (1901-1994) Kolem centrálního atomu lze vytýčit koordinační polyedr, jehož tvar záleží na poměrech R_{kat}/R_{an}

Struktura, koordinační polyedry

koord. číslo	koordinace	polyedr	poměr R_{kat}/R_{an}	
2	není explc.	různé	do 0,155	
3	trojčetná planární	trojúhelník	0,155-0,225	BO ₃
4	tetraedrická	tetraedr	0,225-0,414	SiO ₂ , ZnS
6	oktaedrická	oktaedr	0,414-0,732	NaCl
8	kubická	krychle	víc jak 0,732	CsCl
12	nejtěsnější stěsnání stejných koulí	spojka krychle a oktaedru, nebo dvě trigonální dipyramidy s bázemi	1	kovy

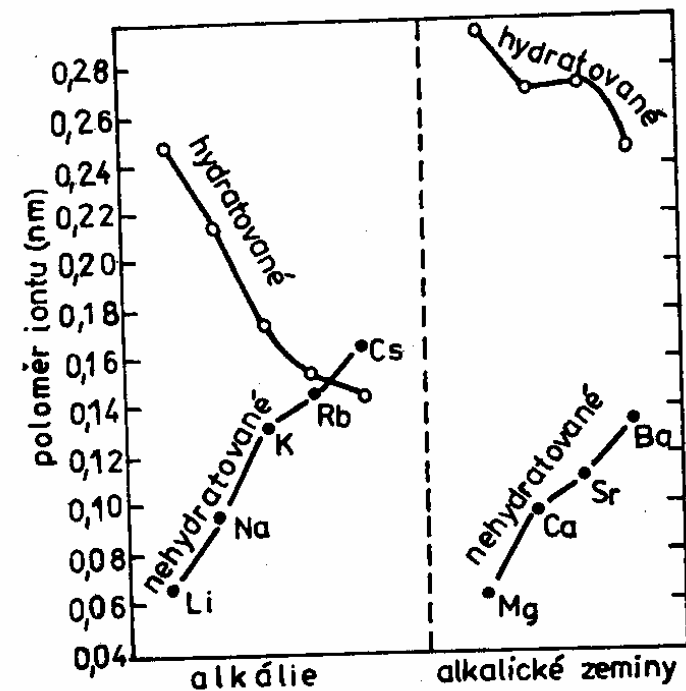
Koordinace, iontový poloměr

elektronegativita určuje charakter vazby (rozdíl větší než 1,8 vzniká iontová vazba)

Iontový poloměr ve skupině roste s rostoucím atomovým číslem (při stejném náboji)

výjimku některé vnitřně přechodné prvky např. prvky vzácných zemin (REE) s rostoucím atomovým číslem klesá iontový poloměr „lanthanidová kontrakce“

iontový poloměr a náboj určují nejenom typ koord. struktury, ale i vystupování prvků např. ve vodním prostředí



Iontový poloměr

Iontové poloměry (nm)

Rb+	0,142
K+	0,133
OH-	0,132
<u>F-</u>	<u>0,133</u>
Ca ²⁺	0,099
Na+	0,097
Fe ²⁺	0,074
Ti ²⁺	0,068
Mg ²⁺	0,066
<u>Fe³⁺</u>	<u>0,064</u>
Al ³⁺	0,064
Si ⁴⁺	0,038
C ⁴⁺	0,016

Geochemické aspekty velikosti iontového poloměru

V závislosti na množství látek na Zemi, koordinačních principech vzniklo cca 25 běžných fází ze kterých je tvořena Země (živce, křemen, slídy, olivin, pyroxeny, amfiboly, sulfidy, jílové minerály, karbonáty)

ostatní minerály jsou spíše „nečistoty“

Iontový poloměr v „běžných fázích“ je tvořen prvky s „vhodnými“ iontovými poloměry to jsou poloměry ne příliš velké a ne příliš malé

prvky s malým nebo velkým iontovým poloměrem se hůře účastní vzniku běžných horninotvorných minerálů a podílejí se na stavbě jiných jednotek, geosfér ...

Izomorfie

Vzájemné zastupování atomů, iontů a skupin v krystalových mřížkách minerálů

Podmínky:

podobná velikost (nebývá stejná)

elektronegativita

mocenství

z výše uvedených vyplývající stejná koordinace

Izomorfie

izovalentní Na^+ zastupuje K^+ , Fe^{2+} zastupuje Mg^{2+} , termodynamicky rovnovážné závislé na teplotě, geotermometrie

heterovalentní

Ca^{2+} zastupuje Na^+ , Al^{3+} zastupuje Si^{4+} , důsledek nutnost kompenzace náboje plagioklasy $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

vznik permanentního náboje ve strukturách např. jílových minerálů

Polymorfie

vznik modifikace podle pTx podmínek vzniku fáze

C diamant, grafit, fuleren, saze

TiO_2 rutil, anatas brukit

H_2O různé modifikace ledu, určování pT podmínek na planetách

Skupenství

plynné

kapalné

pevné

$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, $\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, anomálie Země oproti ostatním planetám

rozpuštěné látky

$\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$, $\text{BaSO}_4(\text{aq})$, $\text{CaCO}_3(\text{aq})$, $\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

disperzní soustavy – koloidy, aerosoly etc v závislosti na skupenství dispergens a disperzum

Složení

historie – hledání surovin, prospekce, snaha pochopit zákonitosti výskytu
Au, Cu, Sn, Hg,

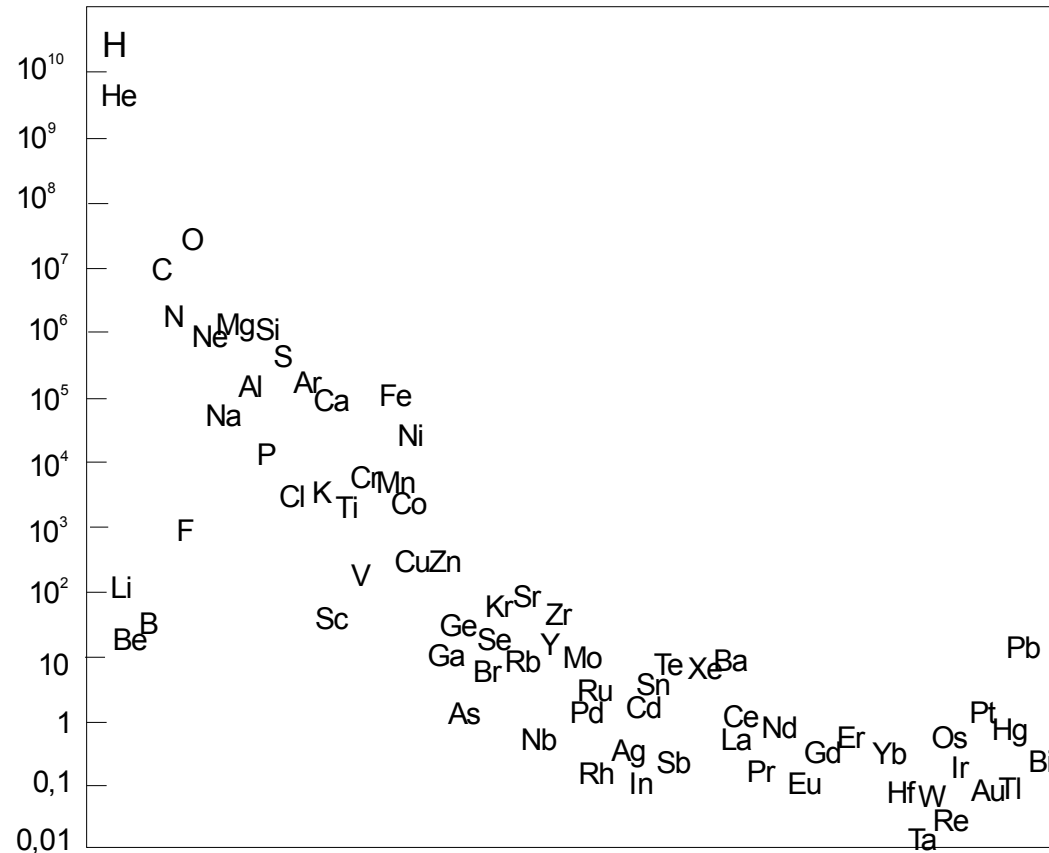
19. a 20. stol. intenzivní výzkum složení geologických materiálů,
Clark, Goldschmidt snaha stanovit průměrné koncentrace prvků v horninách „clark“
používá se pro břidlice, žuly, vápence

Goldschmidtova klasifikace

1. Siderofilní prvky – zemské jádro Fe, Co, Ni dále C, Mo, PGE, Au, Ta, Si, O ?
 2. Chalkofilní prvky – spodní plášť S, Cr, Zn, Ag, Cd, As, Fe, Mn, Cu, Se, Te, Sb, Ga, Mo, In, Hg, Bi
 3. Litofilní svrchní plášť, ZK - Si, Al, Na, K, Cr, Mg, Fe, Zr, Ca, Y, Ba, Th, U, REE, Sc atd
 4. Atmofilní prvky H, C, N, O vzácné plyny
 5. Biofilní H, C, O, N, P
- existují další klasifikace (např. podle výskytu v magmatech), odlišné, podobné

Kde se vzal materiál Země akrecí materiálu z kosmu
 Kde se vzal materiál v kosmu nukleogenezí při vzniku kosmu, existenci a zániku hvězd

množství
 prvku vzhledem)
 k Si = 10⁶



Cameron, 1973; Anders a Ebihara, 1982

Výskyt prvků v kosmu

1. Převažují H a He dohromady tvoří více jak 99 % hmoty
2. Výskyt prvků klesá exponenciálně se stoupající atomovou hmotností až do hmoty 100, existuje výrazný pík na hmotě 56 (Fe), výskyt prvků je relativně stály pro hmoty větší jak 100
3. Existuje nedostatek D, B, Be, Li vzhledem k atomové váze. tyto prvky dobře hoří v počátcích nukleogeneze.
4. Nuklidy se sudými atomovými čísly jsou hojnější než susední nuklidy s lichými atomovými čísly (Oddo-Harkinsonovo pravidlo)
5. Na křivce výskytu prvků jsou vrcholy na hmotách 80, 90, 130, 138, 196, 208.

Jak to všechno víme

- a) složení Země
- b) složení Měsíce
- c) planety,
- d) hvězdy a zejména Slunce pozorování spektrální
- e) meteority

Oddo-Harkinsonovo pravidlo, obsah REE v chondritu a břidlici

at. číslo	prvek	chondrit Henderson 1984	NASC Haskin et al. 1968
57	La	0,310	32
58	Ce	0,808	73
59	Pr	0,122	7,9
60	Nd	0,600	33
62	Sm	0,195	5,7
63	Eu	0,0735	1,24
64	Gd	0,259	5,2
65	Tb	0,0474	0,85
66	Dy	0,322	
67	Ho	0,0718	1,04
68	Er	0,210	3,4
69	Tm	0,0324	0,5
70	Yb	0,209	3,1
71	Lu	0,0322	0,48

Meteority

skupina	typ	mineralogické složení	pozorovaných pádů
chondrity obsahují chondry kulovité útvary tvořené sklem, zbytky minerálů ol, px	hyperstenické, bronzitické, amfoterity uhlíkaté, enstatické	fayalit, forsterit kamacit, křemičitan Fe a Mg, spinelidy, troilit, SiO ₂ , S, organické sloučeniny, uhličitany	84
achondrity bez chonder, brekciovitá struktura		forsterit, anaortit, tenit, pigeonit, troilit, diopsid,	8
kamenoželezné meteority		fayalit, kamacit, tenit,	2
železné meteority	oktaedrity hexaedrity Ni bohaté ataxity Ni-chudé ataxity	kamacit, tent, troilit, schreibersit (Fe, Ni) ₃ P	6

Izotopické složení

Izotopy stejné prvky lišící se počtem neutronů vznikají slučováním elementárních částic, rozpadem těžkých jader, dopadem elementárních částic na jádra, $\alpha\beta\gamma$ záření

Izotopy stabilní – vznikly při nukleosyntéze, nebo radiativním rozpadem nyní se již nepřeměňují

^{12}C ^{13}C ^{204}Pb vznikly při nukleosyntéze

^{206}Pb vzniklo jako konečný člen rozpadové řady ^{238}U

izotopů stabilních existuje cca 300

stabilní monoizotopy ^{197}Au , ^{27}Al , ^{75}As , ^{175}Lu , ^{45}Sc

Izotopy radiogenní – vznikají radioaktivními procesy a následně se dále rozpadají pomalu např. ^{232}Th T1/2 13 900 mil let

rychle ^{210}Po T1/2 22.26 let vzniká dnes v atmosféře rozpadem ^{222}Rn

kosmogenní radionuklidy

^{10}Be T1/2 = 1.5×10^6 let datování mořských sedimentů

^{14}C T1/2 = 5730 let datování biogenních organických objektů

^{32}Si T1/2 = 276 +/- 32 let datování biogenních Si forem, ledovce

Stabilita jednotlivých izotopů

v přírodě jsou hojnější izotopy jejichž hmotnostní čísla jsou dělitelná 4

^{16}O 99.76 %

^{18}O 0.20 %

^{17}O 0.04 %

Vyjadřování izotopového složení

i) jako poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(\text{chondrit}) = 0,699$

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}(\text{kon. kůra}) = 0,730$

ii) pomocí hodnoty $\delta^{18}\text{O} (\text{‰}) = [(\text{}^{18}\text{O}/\text{}^{16}\text{O}_{\text{vz}} - \text{}^{18}\text{O}/\text{}^{16}\text{O}_{\text{smow}}) / (\text{}^{18}\text{O}/\text{}^{16}\text{O}_{\text{smow}})] \times 1000$

smow referenční materiál pro izotopické složení D, ^{18}O – průměrná mořská voda

Geochemie – fyzikálně chemické základy geochemických procesů

geochemický systém část Země tvořená geochemickými složkami za dané teploty a tlaku

složky jsou chemická individua, která si zvolíme pro popis chování látek v systému

např. karbonátová rovnováha mezi

fázemi CO_2 , CaCO_3 , H_2O

prvky C, Ca, O, H,

mohou popsat složky CaO , CO_2 a H_2O

vzniknou formy (specie) CaCO_3 (s), H_2O (l), CO_2 (g), Ca^{2+} (aq), H_2CO_3 (aq), HCO_3^- (aq), CO_3^{2-} (aq), H^+ (aq), OH^- (aq), CaHCO_3^- (aq), CaCO_3 (aq)

geochemické systémy homogenní se skládají z jedné fáze (plyn, roztok, tavenina...)

systémy heterogenní obsahují více fází

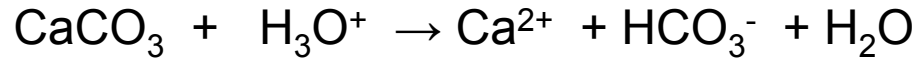
Stav systému

existují dva základní stavy geochemického systému

rovnovážné vs nerovnovážné

do kádinky s vodou nasypeme např. CaCO_3 (s)

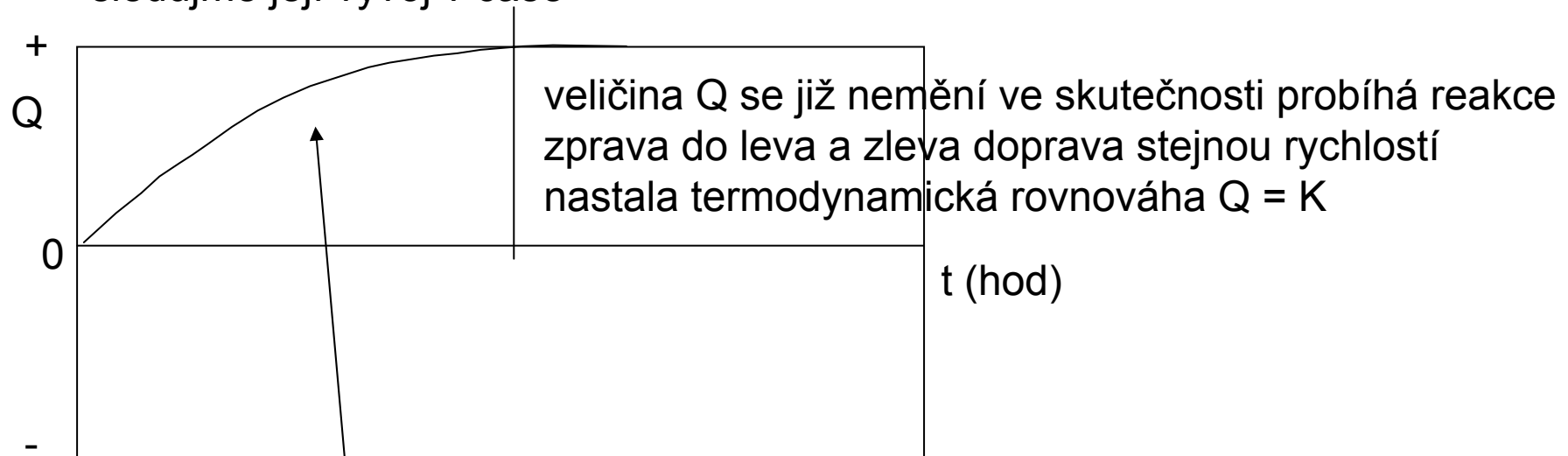
kalцит se rozpouští např. podle rovnice



definujeme veličinu $[a_{\text{Ca}^{2+}} * a_{\text{HCO}_3^-} * a_{\text{H}_2\text{O}}]$

$$Q = \frac{[a_{\text{Ca}^{2+}} * a_{\text{HCO}_3^-} * a_{\text{H}_2\text{O}}]}{[a_{\text{CaCO}_3} * a_{\text{H}_3\text{O}^+}]}$$

sledujeme její vývoj v čase



veličina Q postupně narůstá klesá v závislosti na čase proces je nerovnovážný (ireverzibilní) není možné jej popsat termodynamicky ale popisujeme jej z hlediska kinetického (rychlostního)

Aktivita

rychlost chemické reakce je přímo úměrná aktivitě
aktivita je skutečná koncentrace reagujících látek

$$a_i = m_i \cdot \gamma_i$$

$$\gamma_i = (0,1)$$

v silně zředěných roztocích $\gamma_i = 1$ $a_i = m_i$

(aktivitní koeficient je závislý na iontové síle roztoku, počítá se pomocí Debay-Huckelova vztahu)

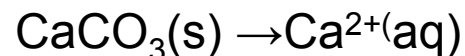
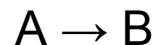
$$a_{\text{H}_2\text{O}} = 1$$

$a(s) = 1$ (aktivita pevné fáze v dostatečném nadbytku)

Které procesy jsou rovnovážné a můžeme je popisovat pomocí termodynamických veličin ?

např. ty které probíhají velice rychle případně ty jejichž složky se v daném systému mohou vyskytovat velmi dlouho
kádinku s CaCO_3 můžeme nechat stát měsíc ustanoví se rovnováha jestliže ji vylijeme již po pěti minutách začátku experimentu, budeme její procesy popisovat pomocí rychlostních veličin (při interakci voda a kalcit nenastala rovnováha) k

Nerovnovážné procesy tj. kinetika v geochemii



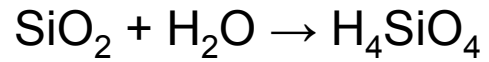
$r = k * m\text{Ca}^{2+}$ **k** rychlostní konstanta (s^{-1}), m je mol. koncentrace (mol/kg),
rychlost reakce mol/sec (častěji mol/ kg $\text{s} * \text{m}^2$)

Řád reakce a průběh reakční rychlosti



řád reakce je stechiometrický koeficient složek pomocí kterých vyjadřujeme reakční rychlost, reakce je 1. řádu vzhledem k C, 2 řádu vzhledem B, 3 řádu vzhledem k 2B +A

Reakce nultého řádu



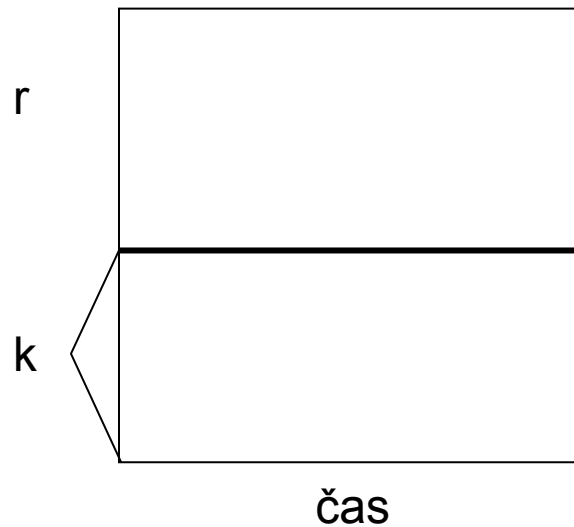
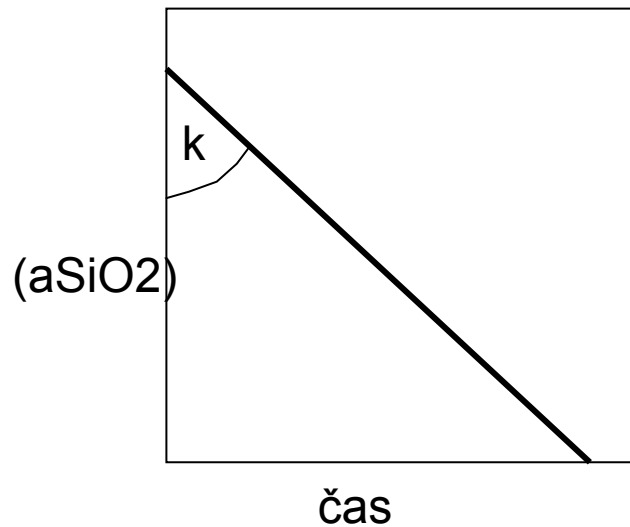
$r = k (a\text{SiO}_2) \cdot (a\text{H}_2\text{O})$ rozpouštědlo i pevná fáze mají aktivity

a pevné složky je 1

a vody je 1

reakce je nultého řádu vzhledem k SiO_2 a H_2O , reakční rychlost je pořád stejná

$r = k$,



Reakce prvního řádu srážení SiO₂

$$r = k a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$$

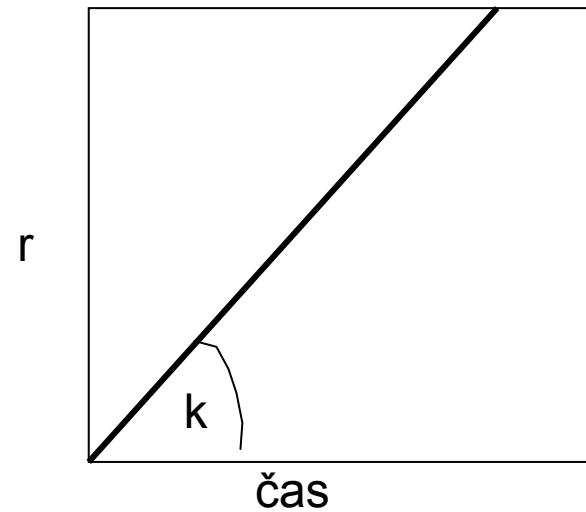
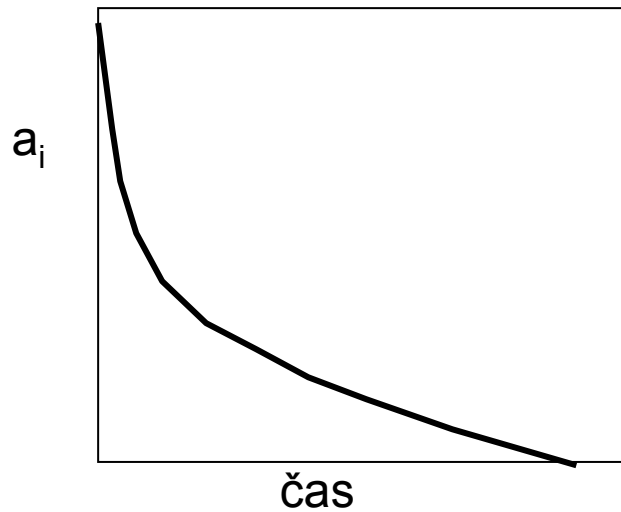
$a_{\text{H}_4\text{SiO}_4}$, exponent aktivity reagující látky je 1
reakce je prvního řádu

$$da/dt = -k a$$

$$a = a_0 * e^{-kt}$$

$$\ln a = \ln a_0 - kt$$

reakce prvního řádu jsou v přírodě velmi běžné, a mají důležité aplikace
např. v geochronologii



Geochronologie

jaderný rozpad je kinetika prvního řádu tj $\ln a = \ln a_0 * e^{-kt}$

a_0 je aktivita složky a v čase 0

a je aktivita složky v čase t , k je rychlostní (nyní rozpadová) konstanta

$t_{1/2} = \ln 2/k$

pro dlouhodobé nuklidy a jejich produkty (D) platí vztah

$$D = D_0 + N(e^{\lambda t} - 1)$$

principy geochronologie

-známe rozpadovou konstantu

-známe počáteční množství izotopu (nebo množství matečného izotopu)

-známe množství dceřinného izotopu

Např. Rb – Sr metoda

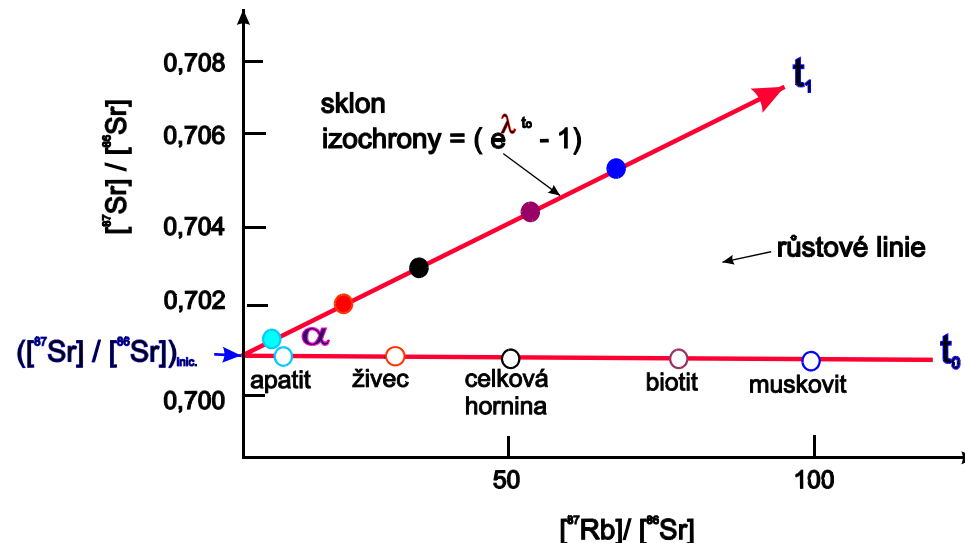
^{87}Rb se přeměňuje na ^{87}Sr

analýzou jednotlivých minerálů

a celé horniny dostaneme

izochronu, jejichž sklon

odpovídá stáří celku



HLAVNÍ METODY :

Mat.iz.	Rozpad	% prvku	t/2 mil. let	Dceř.iz	Aplikace
²³⁸ U	α, β.	99,3	4 510	²⁰⁶ Pb	starší než 20 mil let, uraninit, smolinec, <u>zirkon</u> , monazit
²³⁵ U	α, β	0,7	713	²⁰⁷ Pb	dtto
²³² Th	α, β	100	13 960	²⁰⁸ Pb	starší než 50 tis. let, minerály stejné
⁴⁰ K	záchyt elektronu	0,0119	1 300	⁴⁰ Ar	starší 100 tis. let, K- živce, slídy, amfiboly, glaukonit, celková hornina
⁸⁷ Rb	β	27,2	47 000	⁸⁷ Sr	starší 10 mil.let, živce, slídy, glaukonit, akcesorie, celková hornina
¹⁴⁷ Sm	α	14,97	1,06*10 ¹⁰ let	¹⁴³ Nd	granáty, amfiboly, pyroxeny, celková hornina
¹⁸⁷ Re	β-	62,602	4,23*10 ¹⁰ let	¹⁸⁷ Os	sulfidy, meteority, <u>molybdenit</u> , PGE
¹⁴ C	β-	<0,000 0001	5 730 let	¹⁴ N	1000 – 70 000 let organické zbytky, dřevo, popel, archeologie

Moderní geochronologické metody

^{10}Be , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{39}Ar , ^{210}Pb

stáří manganových konkrecí, stáří expozice SiO_2 kosmickému záření

^{10}Be , ^{26}Al vznikají interakcí kosmického záření s ^{28}Si a mohou být měřeny TA MS (tandem accelerator mass spectrometry)

používají se k určení délky expozice kosmickému záření

např. pro rychlosti in situ eroze po ústupu ledovce z horninového povrchu, nebo po sesuvu

Pomocí ^{210}Pb datujeme mladé objekty (rašeliny, sedimenty) cca 200 let staré

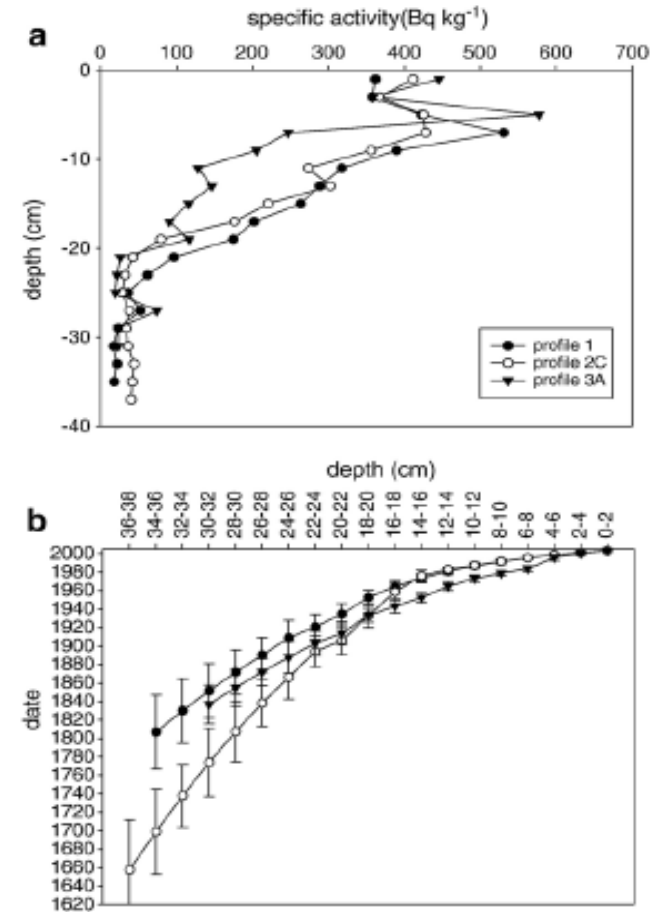
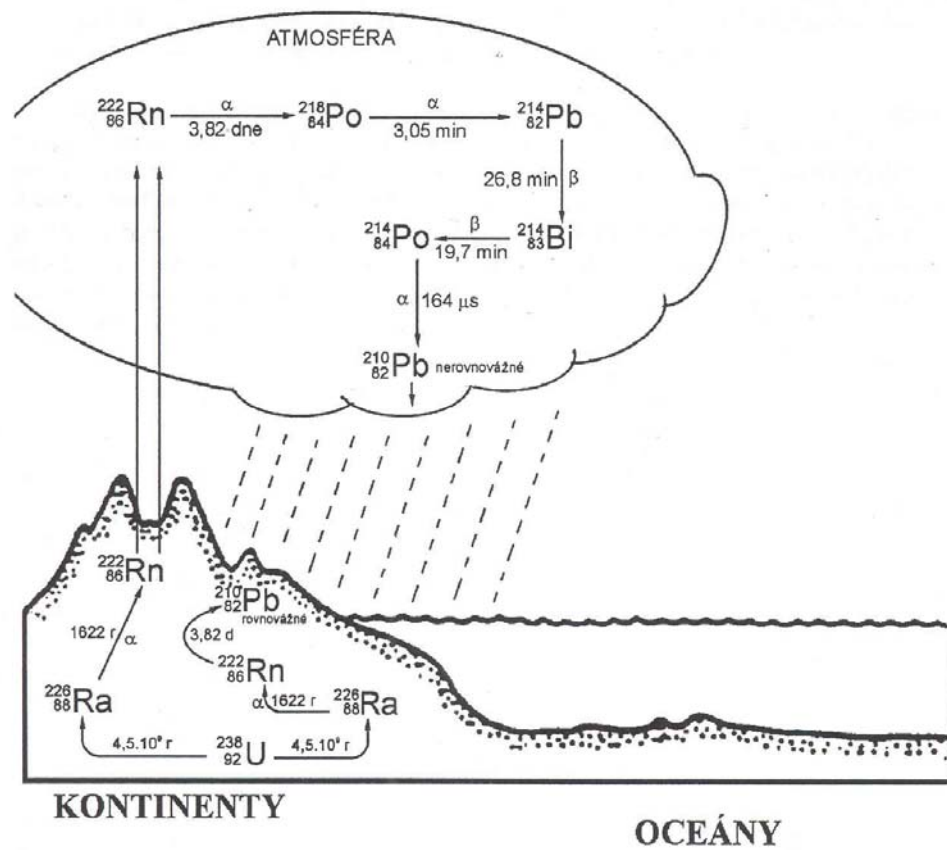


Fig. 2. (a) Profiles of the ^{210}Pb activity (Bq kg^{-1}) and (b) ages of the individual layers ($\pm\sigma$) in dependence on the depth.

Vliv teploty na reakční rychlost

závislost rychlostní konstanty na teplotě
vyjadřuje Arrheniova rovnice

$$k = A_f \cdot e^{- (E_a/RT)}$$

A_f je konstanta nezávislá na teplotě, E_a je aktivační energie

logaritmováním získáme

$$\ln k = \ln A_f - E_a/RT$$

derivováním vytvoříme rovnici

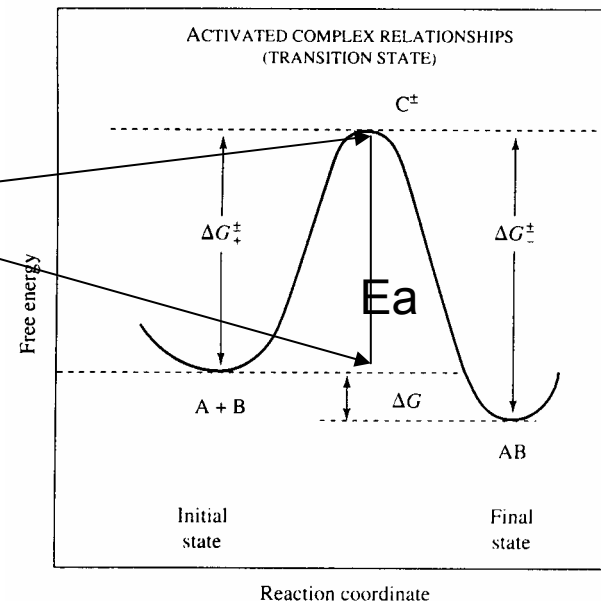
$$d \log k / dt = E_a / 2.303 RT^2$$

pro teploty T_1 a T_2 integrováním dostaneme

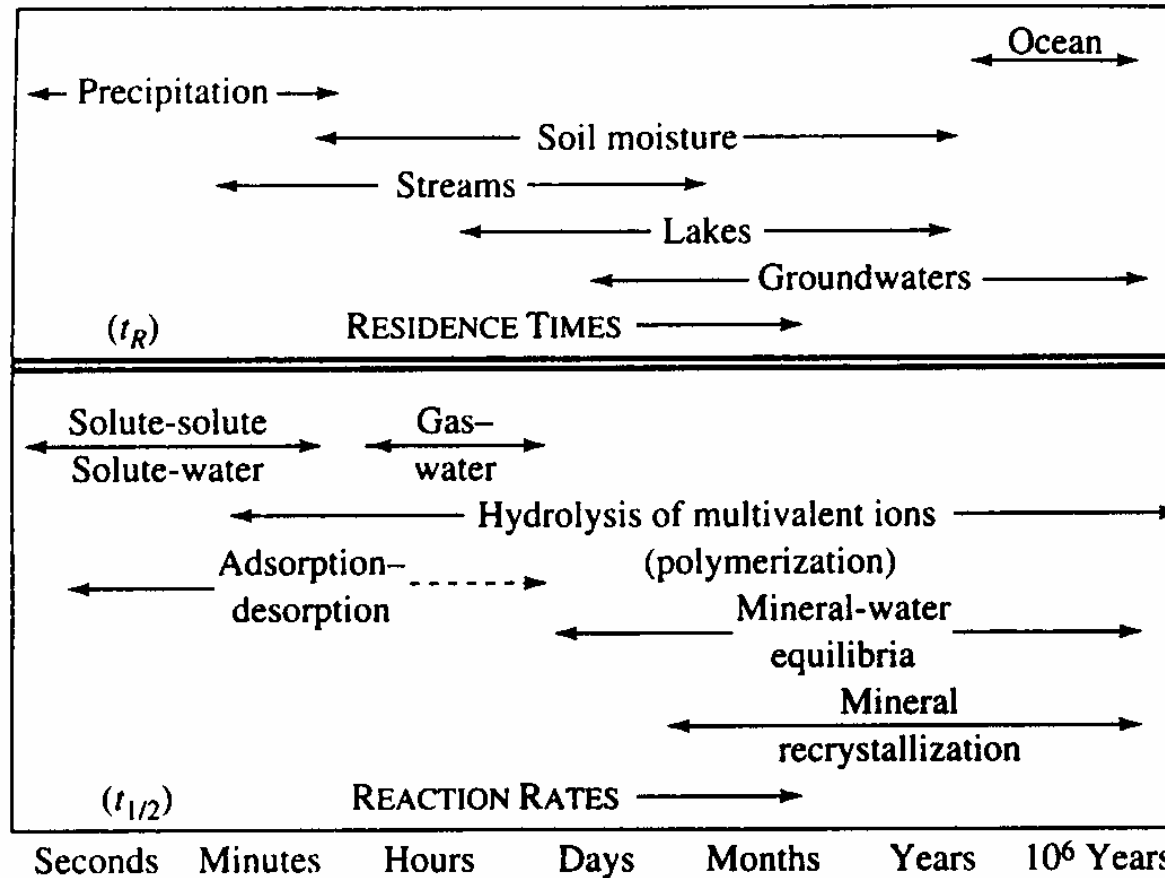
$$\log k_1 / k_2 = E_a / 2.303 (1/T_1 - 1/T_2)$$

Stanovení E_a provedeme daný experiment ve třech teplotách, určíme závislost k na T

E_a má typické rozpětí pro difúzi, iont. výměnu, biologické procesy, adsorpci



Rovnováha v geochemii



doba setrvání t_r (residence time s, hod, dny) = množství látky v rezervoáru/rychlost vstupu

mol/(mol/s) = s, kg/(kg/hod) = hod

jestliže $t_r \gg t_{1/2}$ je čas na ustanovení rovnováhy, obráceně naopak, soustavu popisujeme pomocí rychlostí

Rovnováhu popisují termodynamické veličiny

Termodynamika – část fyzikální chemie zabývající se transformcemi hmoty a energie, a průběhem chemických reakcí

I. Vnitřní energie U

$$U = Q - W$$

II. Entropie

$$dS = dQ_{\text{rev}}/T$$

III. $S_{T=0 \text{ id kryst}} \rightarrow 0 \text{ kJ/mol}$

Entalpie – energie látky (systému, reakce) za konstantního tlaku

$$H = U + pV$$

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V$$

jednotka kJ/mol

$$\Delta H = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{reakt}}$$

protože energetickou bilanci systému určuje i entropie stav energie vyjadřujeme pomocí **Gibbsovy energie**

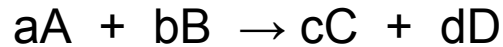
$$G = H - TS$$

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{prod}} - \Delta G_{\text{reakt}}$$

chemický potenciál $\mu_i = (\delta G_i / \delta n_i)_{T, p, n_j}$, kde n_i je látkové množství

Rovnovážná konstanta



Gibbsova energie reakce $\Delta G_R = \Delta G_{\text{prod}} - \Delta G_{\text{reakt}}$
pomocí chemických potenciálů

$$\Delta G_R = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$

vztah standardního chemického potenciálu μ_i^0 (potenciál za standardních podmínek

$$t = 25 \text{ }^\circ\text{C}, p = 1 \text{ atm}, a_i = 1)$$

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

$$\Delta G_R = c\mu_C + d\mu_D - a\mu_A - b\mu_B$$

$$= c\mu_C^0 + cRT \ln a_C + d\mu_D^0 + dRT \ln a_D - a\mu_A^0 - aRT \ln a_A - b\mu_B^0 - bRT \ln a_B =$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln (a_C^c * a_D^d) / (a_A^a * a_B^b)$$

$$= \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \text{aktivitní produkt}$$

Za rovnováhy

$$\Delta G_R = 0$$

$$0 = \Delta G^0 + RT \ln (a_C^c * a_D^d) / (a_A^a * a_B^b)$$

$\Delta G^0 = -RT \ln Q$ nyní je Q označováno jako rovnovážná konstanta K

$$\Delta G^0 = -RT \ln K$$

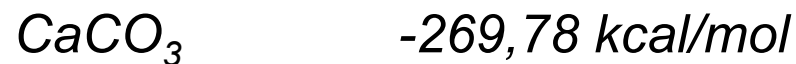
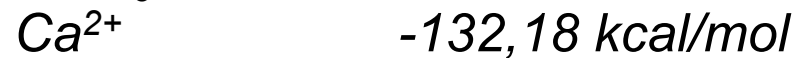
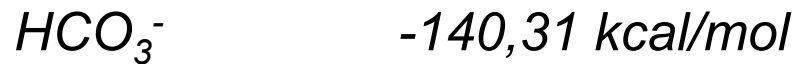
$$\Delta G^0 \text{ (kcal/mol)} = - 1,3642 \log K$$

$$\Delta G^0 \text{ (kJ/mol)} = - 5,708 \log K_{\text{eq}}$$

Příklad: Vypočítejte Gibbsovu energii reakce rozpouštění vápence v kyselém prostředí. Jaká je rovnovážná konstanta této reakce při 25°C?



tabelární hodnoty ΔG_i° :



Řešení:

$$\Delta G_r^\circ = -140,31 - 132,18 + 269,78 - 0 = -2,71 \text{ kcal/mol}$$

$$\Delta G_r^\circ = -RT \ln K$$

$$K = \exp(-\Delta G_r^\circ / RT) \quad R = 8,314 \text{ J /K mol}, R = 1,98717 \text{ cal/mol K}$$

$$\Delta G_r^\circ \text{ (kJ/mol)} = -5,708 \log K_{eq}$$

$$\Delta G_r^\circ \text{ (kcal/mol)} = -1,3642 \log K_{eq}$$

$$\log K = 1,9865$$

$$\underline{\underline{K = 10^{1,9865}}}$$

Závislost rovnovážné konstanty na teplotě

Van't Hoffova rovnice

$$\ln K_{T_2} - \ln K_{T_1} = \frac{\Delta H^\circ_R}{R} \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right]$$

Vztah mezi Q a K

Q je aktivní produkt, počítáme ho z aktuálních koncentrací (molárních nebo aktivit)

K je rovnovážná konstanta počítáme ji ze vztahu

$$K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$$

Q < K reakce probíhá zleva doprava

Q > K reakce probíhá zprava doleva

Stabilní izotopy

Celkový počet - proměnlivý (cca 300) **většinou** zachovávají **stálý poměr izotopového složení**

Některé prvky - mění následkem určitých procesů izotopové poměry \Rightarrow **lze měřit !** - v porovnání s atomovou vahou (např. síra rozdíl ± 0.0003)

Prvky s měřitelnými změnami - s největšími rozdíly v hmotnosti izotopů - většinou lehké prvky :

H, B, C, N, S, O, Si

Sledování změn v poměrech lehkých stabilních izotopů - důležité pro poznání geologických procesů.

ZMĚNY V POMĚRECH - FRAKCIONACE - tj. rozdělení mezi sloučeniny nebo fáze v nichž se daný prvek (izotopová směs) vyskytuje . **Frakcionace je dána rozdílnou chemickou reaktivitou a fyzikálními vlastnostmi izotopů.**

Rozdílnořt fyzikálních vlastnořt vody v závislořti na izotop. složení :

Veličina	$^1\text{H}_2^{16}\text{O}$	D_2^{16}O	$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$
hustota (20 °C, g/cm ³)	0,9979	1,10151	1,1106
bod tání °C	0,00	3,81	0,28
bod varu °C	100,00	101,42	100,14

FRAKCIONACE se projevuje změnou v poměrech stabilních izotopů v daném prostředí. **Stupeň rozdílnosti závisí na rozdílu hmot izotopů** (1H - D rozdílnější než ^{18}O - ^{16}O).

Proto se stupeň frakcionace zmenřuje se stoupajícím atomovým číslem.

Příčiny frakcionace stabilních izotopů

1. CHEMICKÉ

- **Rovnovážné izotopické výměnné reakce** - termodynamické parametry reakcí závisí na hmotnosti atomů, **vazby** vytvořené za účasti **těžších izotopů jsou pevnější**.
- **Kinetické pochody** při chemických reakcích **reagují rychleji molekuly s lehčími izotopy**

2. FYZIKÁLNÍ - teplota prostředí, vypařování, kondenzace, difúze

3. BIOLOGICKÉ -

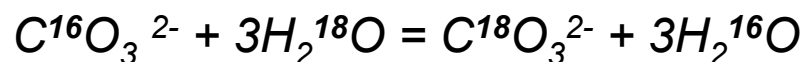
- vazby na různou organickou hmotu
- procesy rozpadu organické hmoty atd.

Rovnovážné izotopické výměnné reakce

Procesy s různým mechanismem

- ⇒ nejsou doprovázeny změnami koncentrace reagujících látek
- ⇒ dochází k redistribuci stabilních izotopů (izotopové výměně) mezi různé chemické sloučeniny

Např. :



$$K = \frac{C^{18}O_3^{2-} * (H_2^{16}O)^3}{C^{16}O_3^{2-} * (H_2^{18}O)^3}$$

při 25 °C $K = 1,03$ - těžší izotop ^{18}O se přednostně váže do uhličitanu s vyšší molekulovou hmotností

Častěji než rovnovážná konstanta K se využívá

KOEFICIENT FRAKCIONACE STABIL. IZOTOP. - α (Urey)

vyjadřující vztah dvou izotopů prvku ve sloučenině A dělený stejným vztahem ve sloučenině B

$$\alpha(\mathbf{A-B}) = \frac{R_A}{R_B}$$

Např. v karbonátové reakci :

$$\alpha(\mathbf{CO_3^{2-} - H_2O}) = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})\text{CO}_3^{2-}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})\text{H}_2\text{O}} = K * 1/3$$

Pro většinu izotopických výměn jsou α a K spojeny vztahem :

$$\alpha = K * 1/n$$

n - maximální počet atomů prvku (např. kyslíku) způsobilý k výměně.

Jednoduchá výměna $\alpha = K$

α **je funkcí teploty** např pro $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ v reakci karbonát - voda

KINETICKÉ IZOTOPICKÉ EFEKTY

Frakcionace je ovlivněna různými reakčními rychlostmi molekul obsahujícími lehké a těžké izotopy (hlavně jednosměrné reakce od výchozích látek k reakčním produktům) - hlavně **OXIDACE a REDUKCE**

LEHČÍ IZOTOPY SE HROMADÍ V REAKČNÍCH PRODUKTECH



k1 a k2 - rychlostní konstanty reakce

A - výchozí látka

B - reakční produkt

1 -lehčí izotop

2 - těžší izotop

Velikost kinetického efektu vyjádřena poměrem k_1/k_2

Příklad



$k_1/k_2 = 1,01 - 1,06$ závisí na rychlosti reakce

tento efekt se uplatňuje v případě bakteriální redukce síranů anaerobními bakteriemi *Desulfovibrio desulfuricans*

FYZIKÁLNĚ - CHEMICKÉ PROCESY

VYPAŘOVÁNÍ, KONDENZACE, DIFUZE, ADSORPCE, DESORPCE

Vypařování a kondenzace - hlavní roli rozdílly v tenzi par sloučenin s různými izotopy

Molekuly s **lehčími** izotopy se snáze vypařují

Molekuly s **těžšími** izotopy snáze **kondenzují**

Při vypařování - **plynná** složka obohacena **lehkými** izotopy
kapalná - **těžšími** izotopy

Např. **vypařování oceánu** :

⇒ vodní pára (atmosféra nad oceánem) obohacena ^1H a ^{16}O proti vodě oceánu

⇒ při kondenzaci - první kapky v mracích (kapalná fáze) obohacena o D a ^{18}O (proti atmosféře) První kapky izotopické složení blízké oceánu

**Průměrné izotopové složení
lehkých prvků :**

		%
Vodík	¹ H	99,984
	² H	0,016
Uhlík	¹² C	98,89
	¹³ C	1,11
Kyslík	¹⁶ O	99,76
	¹⁷ O	0,037
	¹⁸ O	0,1
Dusík	¹⁴ N	99,34
	¹⁵ N	0,366
Síra	³² S	95,02
	³³ S	0,75
	³⁴ S	4,21
	³⁵ S	0,02

Izotopické standardy :

¹ H	SMOW
² H (D)	(<u>S</u> tandard <u>M</u> ean <u>O</u> cean <u>W</u> ater)
¹⁶ O	SMOW, PDB,
¹⁸ O	NBS 1
¹² C	PDB
¹³ C	(karbonátový standard odvozený z rostra Belemnitella Americana)
¹⁴ N	NBS 14 (N ₂ plyn)
¹⁵ N	
³² S	Troilit (FeS)
³⁴ S	meteorit Canon Diabolo

IZOTOPY KYSLÍKU A VODÍKU

VODÍK

^1H - 99,98 %

^2H - 0,02 %

^3H - radioaktivní, poločas 12,5 roku

Rozdíl atomových hmotností H = 1, největší ze všech stabilních izotopů

Poměr $^2\text{H}/^1\text{H}$ - standard **SMOW**

KYSLÍK

^{16}O - 99,76%

^{17}O - 0,037%

^{18}O - 0,1995 %

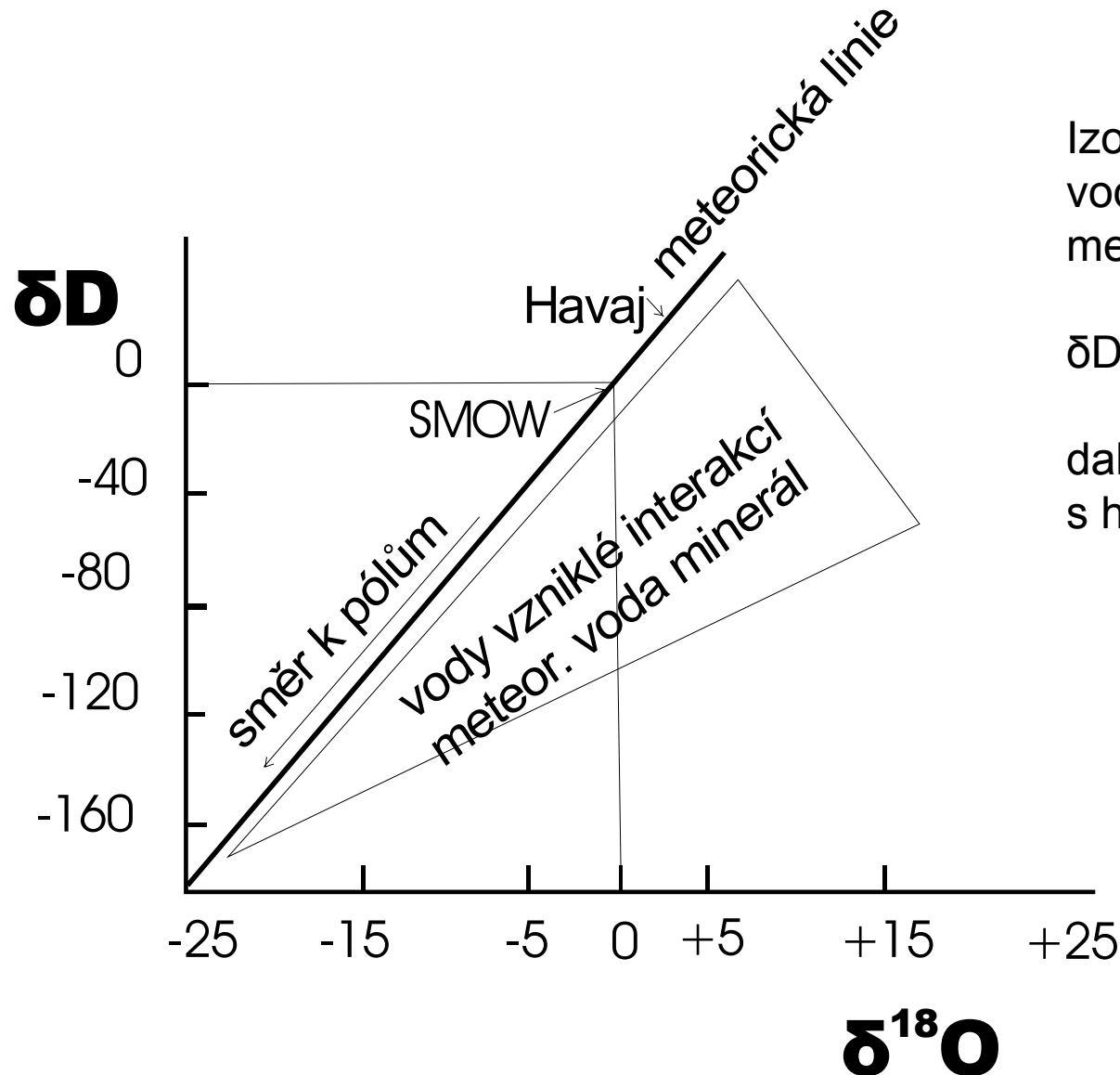
Poměr $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - standard **SMOW**

Prezentace - hodnoty $\delta ^2\text{H} \text{‰}$ nebo $\delta ^{18}\text{O} \text{‰}$ (SMOW)

Frakcionaci izotopů H a O v přírodě určuje zejména část hydrologického cyklu, během kterého dochází k vypařování vody z oceánu a srážení vody v oblačnosti. Při vypařování - **plynná** složka se obohacuje **lehkými** izotopy, při srážení **snaze kon** molekuly s **těžšími** izotopy. Vypařování je závislé na teplotě – teplota závisí na zem. a nad. výšce tuto závislost

odráží „meteorická linie“

tj. vypařování (jeho rovnovážná konstanta nebo α) je závislé na teplotě
kondenzace je nerovnovážná izotopické složení kondenzátu se mění během děje

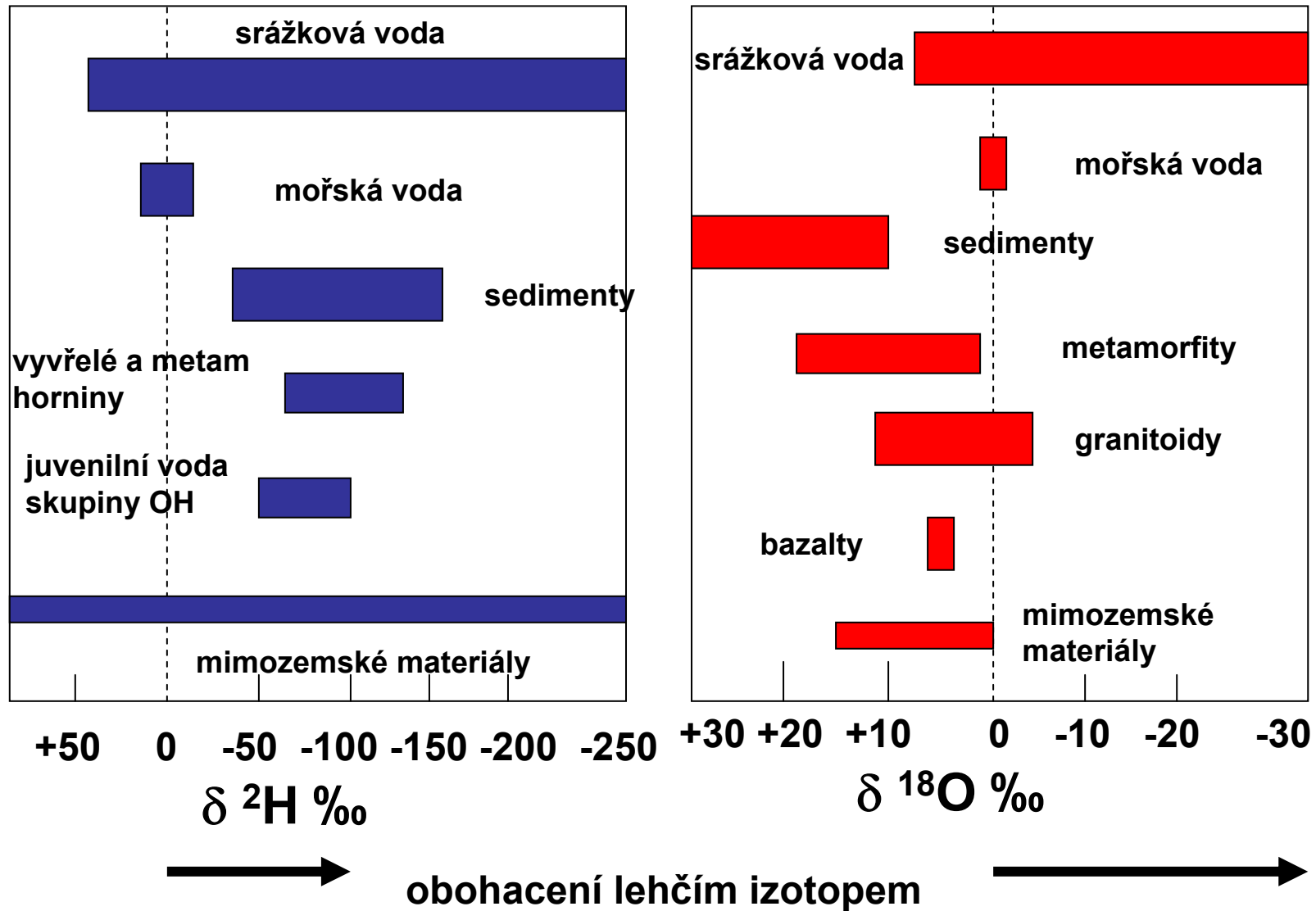


Izotopické složení meteorické vody koreluje velmi těsně s tzv. meteorickou linií (Craig, 1961)

$$\delta D = 8 * \delta^{18}O + 10\text{‰}$$

další interakce srážkové vody s horninami ovlivňuje iz

APLIKACE IZOTOPOVÉ GEOCHEMIE $\delta^{2}\text{H} \text{‰}$ a $\delta^{18}\text{O} \text{‰}$



Izotopy vodíku a kyslíku - aplikace:

DISTRIBUCE STABILNÍCH IZOTOPŮ V ATMOSFÉRICKÉ VODĚ

- ⇒ **sezónní variace**, korelace s teplotními změnami, srážkami vypařováním a kondenzací
- ⇒ **původ vody** : oceánská - různý stupeň izotopického ochuzení ve vzdálenosti od pobřeží. Změny se zeměpisnou šířkou a délkou
- ⇒ **modely izotopové frakcionace** během vypařování a kondenzace vody v atmosféře
- ⇒ **bouřkové vlivy** na izotopické složení $\delta 2\text{H}$ a $\delta 18\text{O}$, modelování geneze a vývoje mraků, studium krup a sněhu
- ⇒ **globální změny** izotopového složení atmosférické vody

Izotopová geochemie podzemní vody

Lze využít i tritium

- ⇒ **Kontaminace** - ovlivňuje izotopovou výměnu
- ⇒ Problémy **vodní výměny** (recent) mezi geologickými vrstvami, doplňování kolektorů (aridní oblasti)
- ⇒ **Identifikace zdrojové** oblasti a množství vody
- ⇒ **Charakteristika zvodní** (např. cenoman - turon), míšení zvodní

Vztahy mezi podzemní a povrchovou vodou

- ⇒ průsaky, vypařování, sezónní změny, vliv sněhové přikrývky,
- ⇒ **SKLÁDKY!!!**

Interakce voda - hornina

- ⇒ puklinové prostředí, **paleofluida**, **salinizace** vody,
- ⇒ **ukládání** do podzemních úložišť

Studium geotermálních systémů

⇒ **izotopové složení termálních vod**

⇒ **původ termálních vod – meteoritický, hlubinný, mořský ?**

⇒ **geotermometrie (H, O, C)**

⇒ **datování geotermálních systémů**

⇒ **původ mineralizací geotermálních vod (kontaminace)**

⇒ **Izotopická studia sněhu a ledu (studium na fázovém rozhraní kapalina - pevná fáze)**

⇒ **změny ve sněhové pokrývce v závislosti na
zeměpisné šířce a délce**

⇒ **sledování větrného a ledovcového driftu**

⇒ **izotopové změny při tání (odlišení vrstev ledovce či sněhové pokrývky**

⇒ **studium ledovců - historie, časové řady**

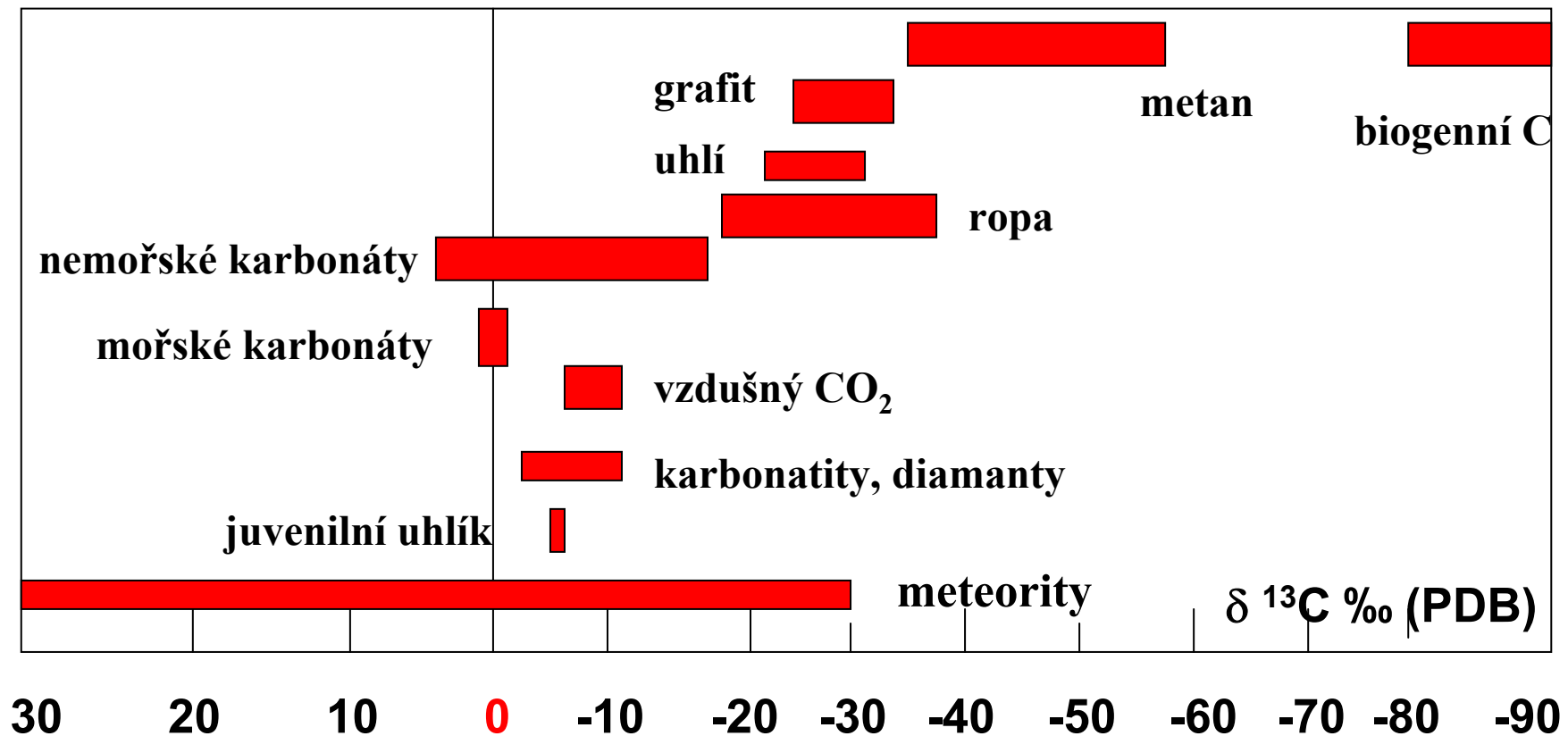
STABILNÍ IZOTOPY UHLÍKU

Uhlík \Rightarrow ^{12}C - 98,89 %

\Rightarrow ^{13}C - 1,11 %

\Rightarrow ^{14}C - radioaktivní

standard PDB (rostrum belemnita *BELEMNITELLA AMERICANA*)



APLIKACE IZOTOPICKÉHO SLOŽENÍ UHLÍKU

➔ **Nejdůležitější proces ovlivňující změny izotopového složení C uvolnění C z CO₂ v atmosféře a povrchové vodě a jeho fixace do organických molekul (FOTOSYNTÉZA)**

Při fotosyntéze ⇒ OBOHACENÍ LEHKÝM IZOTOPEM ¹²C proti zdroji
Geologické produkty ⇒ sedimenty, ropa, zemní plyn mají poměr ¹³C/¹²C ovlivněný fotosyntézou

➔ **Ke změnám izotop. Složení uhlíku dochází i při diagenezi, metamorfóze, bakteriální degradaci organické hmoty dekarboxylačních reakcích atd.**

Studuje se :

➔ **Izotopické složení rostlin - ovlivněno typem fotosyntézy - (zvláště u terestrických rostlin)**

Suchozemské $\delta^{13}\text{C} \approx -25 \text{ ‰}$

Mořské $\delta^{13}\text{C} \approx -10 \text{ až } -25 \text{ ‰}$

Srovnávací studie izotop. složení C v různých chemických komponentách rostlin a CO₂ (cukry, ligniny, lipidy, pectin atd.)

Frakcionace izotopů C během fotosyntézy v závislosti na environmentálních podmínkách

⇒ *charakter izotop. slož. CO₂ atmosféry a HCO₃⁻ hydrosféry ($\delta^{13}\text{C}$ oceánu $\sim +1$). Čím **více CO₂** rostliny asimilují, tím **větší frakcionace** ve srovnání se zdrojem - **více negativní $\delta^{13}\text{C}$***

Izotopové složení C v organických sedimentech

- ⇒ *humínové látky, kerogen atd. - po odumření organismů - nestabilní organické sloučeniny mechanický a chemický rozpad*
- ⇒ *oxidace na CO₂ a H₂O a tvorba nových organických látek, úniky do atmosféry*
- ⇒ *izotopové složení získané za života (fotosyntéza) zůstává z části zachované (recentní sedimenty a půdy)*
- ⇒ *změny ovlivněné diagenézí, metamorfozou, bakteriální degradací org. hmoty, různou stabilitou org. látek dekarboxylačními reakcemi*

Vše se studuje v půdách, rašeliništích, recentních mořských, jezerních a říčních sedimentech

Konsolidované sedimenty starších geologických epoch

- ⇒ *grafit, fosilní paliva, uhlí (prouhelňování od rašeliny po antracit),*
- ⇒ *ropa, plyn (kontrola těsnosti podzemních zásobníků)*
- ⇒ *bioplyny na skládkách*

Izotopické složení uhlíku v atmosférických sloučeninách, zdroj a cesta do atmosféry

koncentrace v atmosféře

CO_2	360 ppm (sezónní variace)
CH_4	1 -2 ppm
CO (většinou antropogenní)	0,1 - 1 ppm
CCl_4	150 ppt

dále : CCl_3F , freony, polyhalogenní deriváty metanu a etanu (FREON - 11) atd.

Vstup C do atmosféry ⇒ *vulkanická aktivita, metamorfóza sedimentů, z oceánů, biosféry ⇒ spalováním - antropogenní*

CO_2 ⇒ *většina atmosfér. $\delta^{13}\text{C} \sim 0$ až - 10 ‰*

vzniklý rozpadem mořských karbonátů $\delta^{13}\text{C} \sim +0,5$ ‰

hlubinné zdroje $\delta^{13}\text{C} \sim - 1$ ‰

antropogenní - různé izotopické složení (např. CO_2 z automobilových výfuků - zvýšené ^{12}C)

STABILNÍ IZOTOPY SÍRY

SÍRA ⇒ ^{32}S - 95,02%

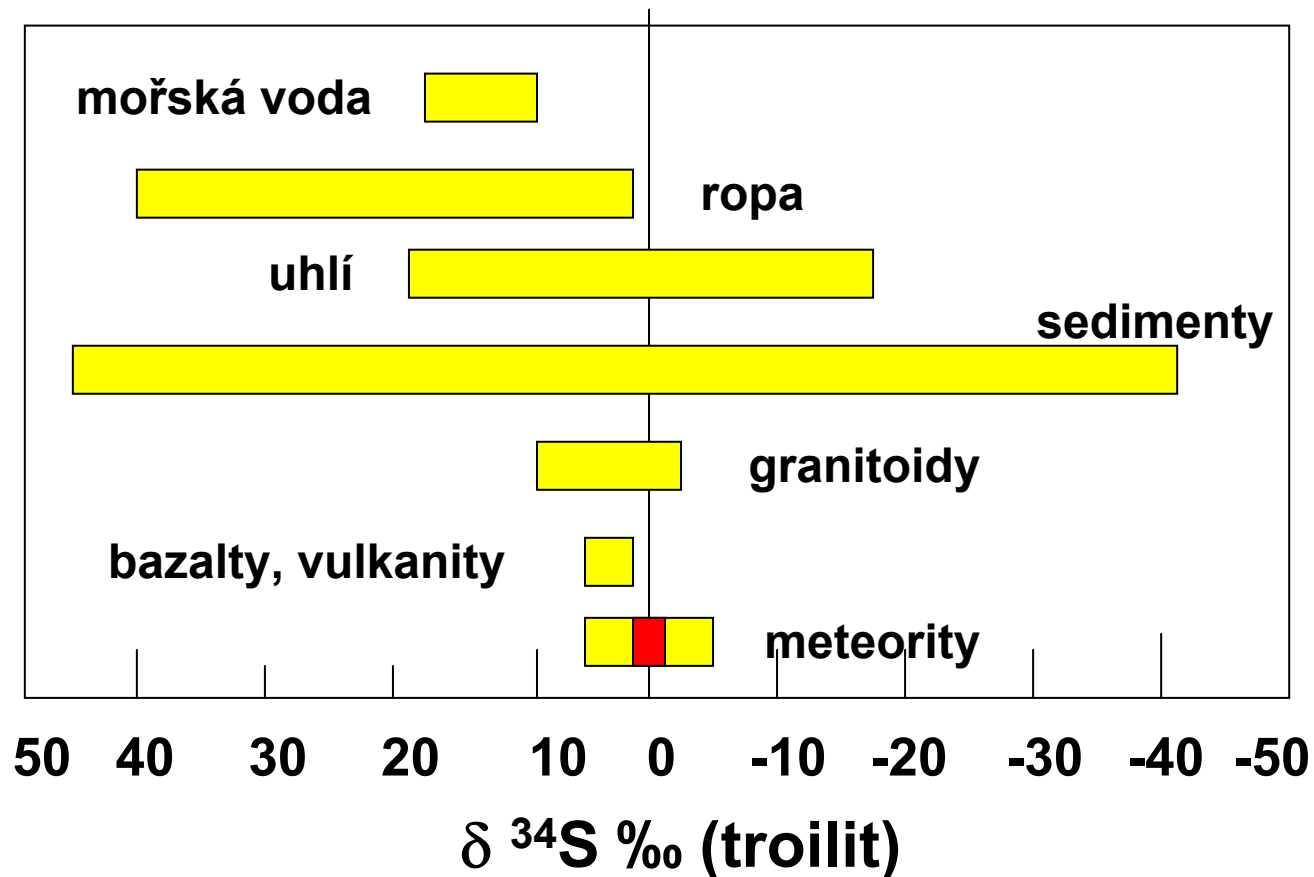
⇒ ^{33}S - 0,75%

⇒ ^{34}S - 4,21 %

⇒ ^{36}S - 0,02 %

POMĚR : $^{34}\text{S} / ^{32}\text{S}$

STANDARD : TROILIT (FeS) - Canion Diabolo



Nejvýznamnější příčina variace v izotopickém složení S je redukce způsobená anaerobní bakterií *Desulfovibrio desulfuricans* které žije v mořském i kontinentálním prostředí

metabolický produkt H_2S je silně obohacen o ^{32}S (frakcionaci způsobuje rozdíl v rychlostních konstantách pro ^{32}S a ^{34}S)

$^{32}S - O$ vazba je mnohem rychleji rozštěpena než vazba $^{34}S - O$
obohacení o ^{32}S při bakteriální redukci může být až o 50 ‰ (v laboratoři jde je 27 ‰)

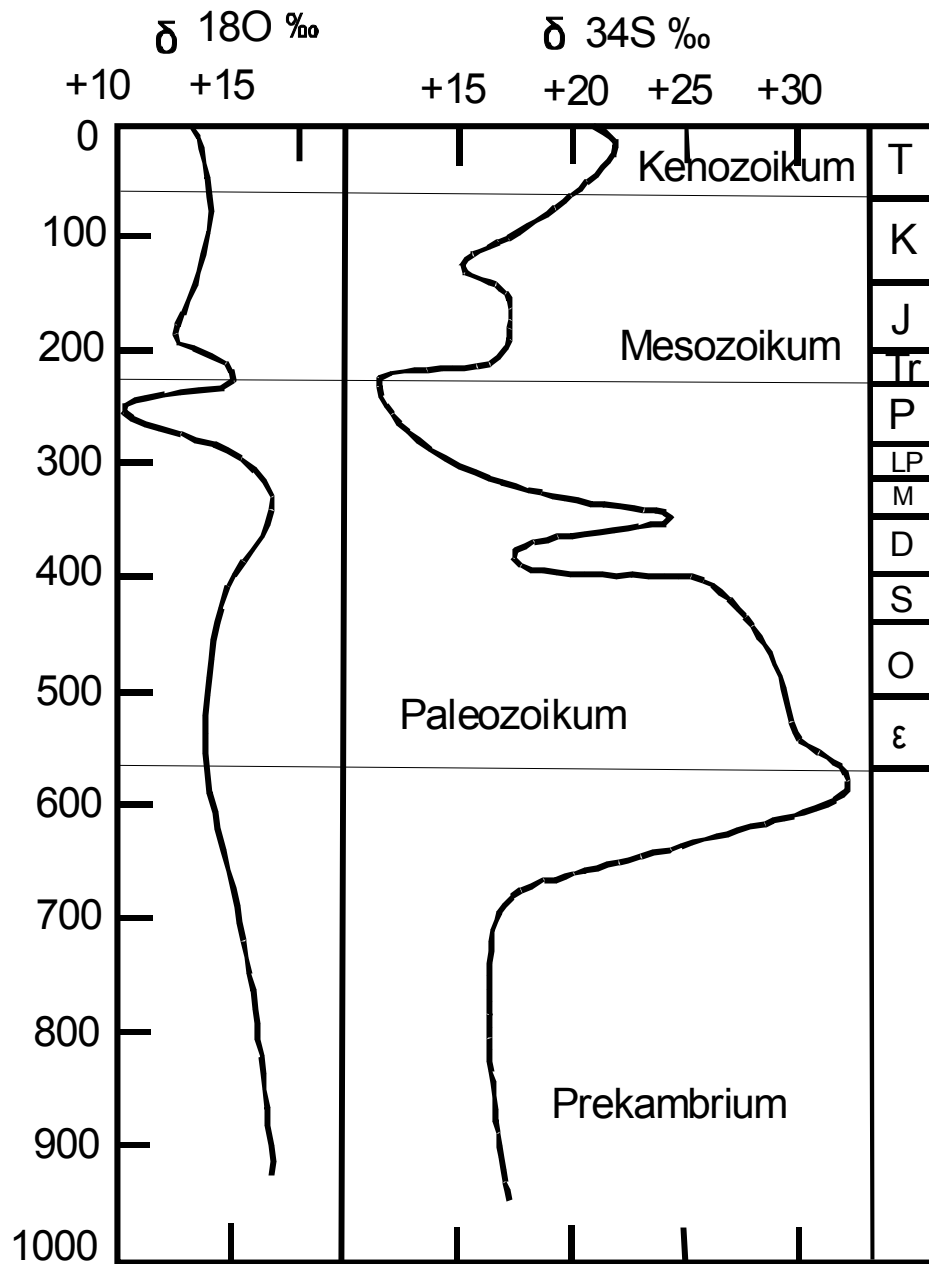
proces má celou řadu proměnných které určují stupeň frakcionace
teplota, rychlost, typ organických látek které jsou donorem elektronu, velikost rezervoáru

Fosilní paliva

ropa 0,1 – 10 % organických sloučenin síry

velký rozptyl $\delta^{34}S$ je způsobený změnou složení mořských síranů během Precambria a Phanerozoica

uhlí až 20 % celkové síry izotopicky lehká i těžká síra v závislosti na složení mořské vody, ze které vznikal izotopicky lehčí sirovodík, to bylo pravděpodobně v geologické minulosti značně rozdílné



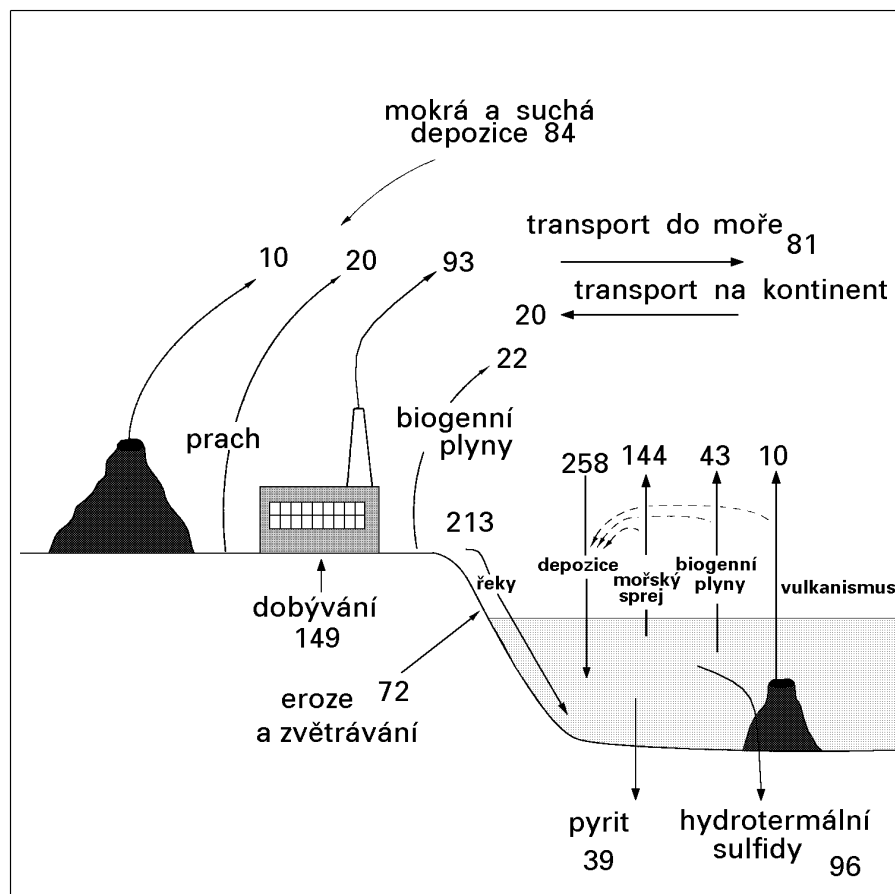
Variace $\delta^{34}\text{S}$ a $\delta^{18}\text{O}$ mořských síranů od perkambria do současnosti

průběh křivky není úplně vysvětlen pravděpodobně souvisí s vulkanismem, klimatem, zvětráváním, paleogeografií

tj. procesy které ovlivňují vstup a výstup síry z oceánu.

Složení vyvřelých hornin je stejné jako u meteoritů.

Izotopická složení síry sedimentů, ložisek síry odráží složení primárních zemských fluid bakteriální redukci síranů a geologické procesy, které zemská fluida a bakteriální metabolity míchají.



Globální cyklus síry. Jednotlivé toky jsou v 10^{12} g S/rok.
(Zdroj: Brimblecombe a Lein, 1989)

Izotopy olova

^{206}Pb produkt rozpadu ^{238}U

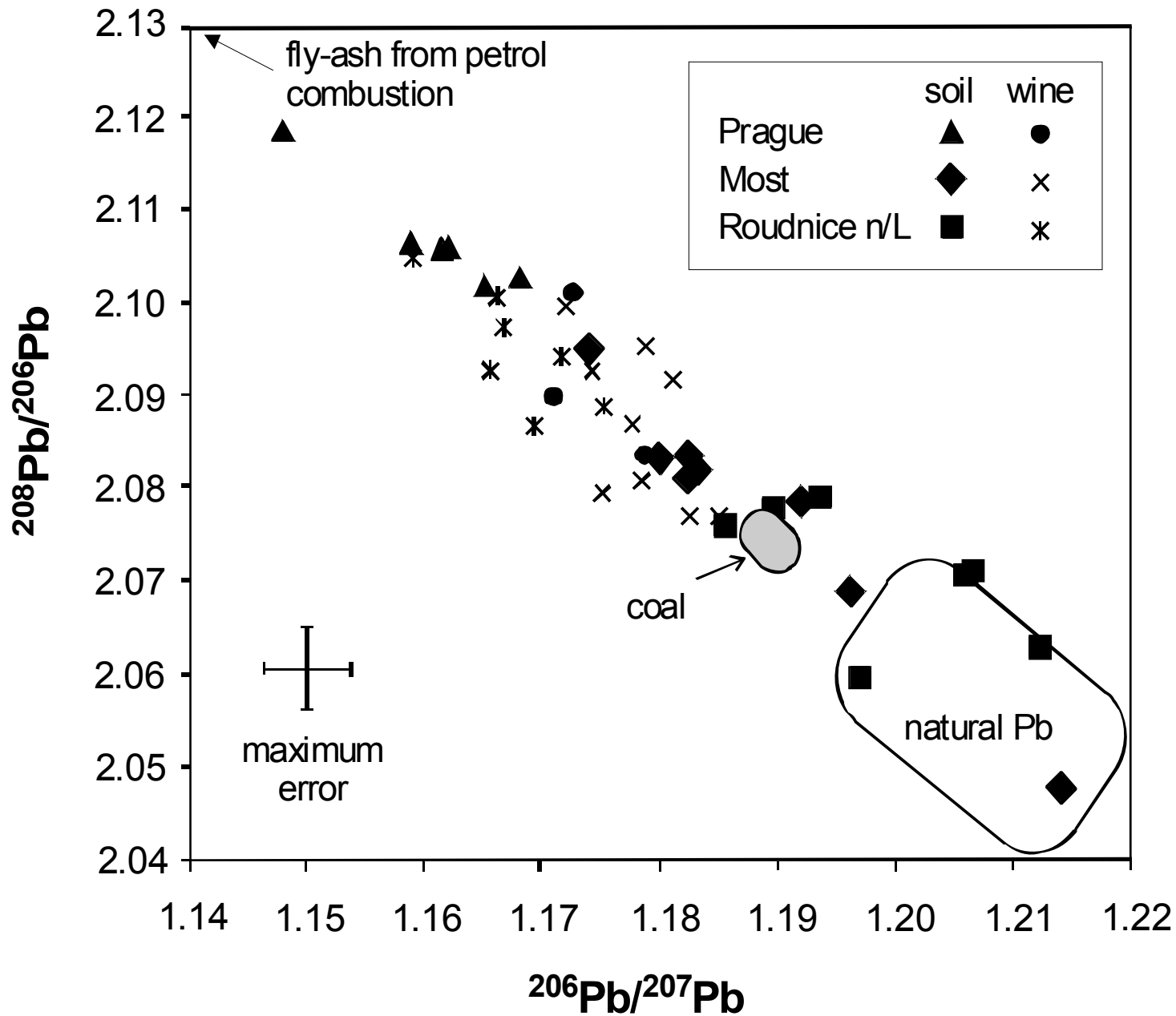
^{207}Pb produkt rozpadu ^{235}U

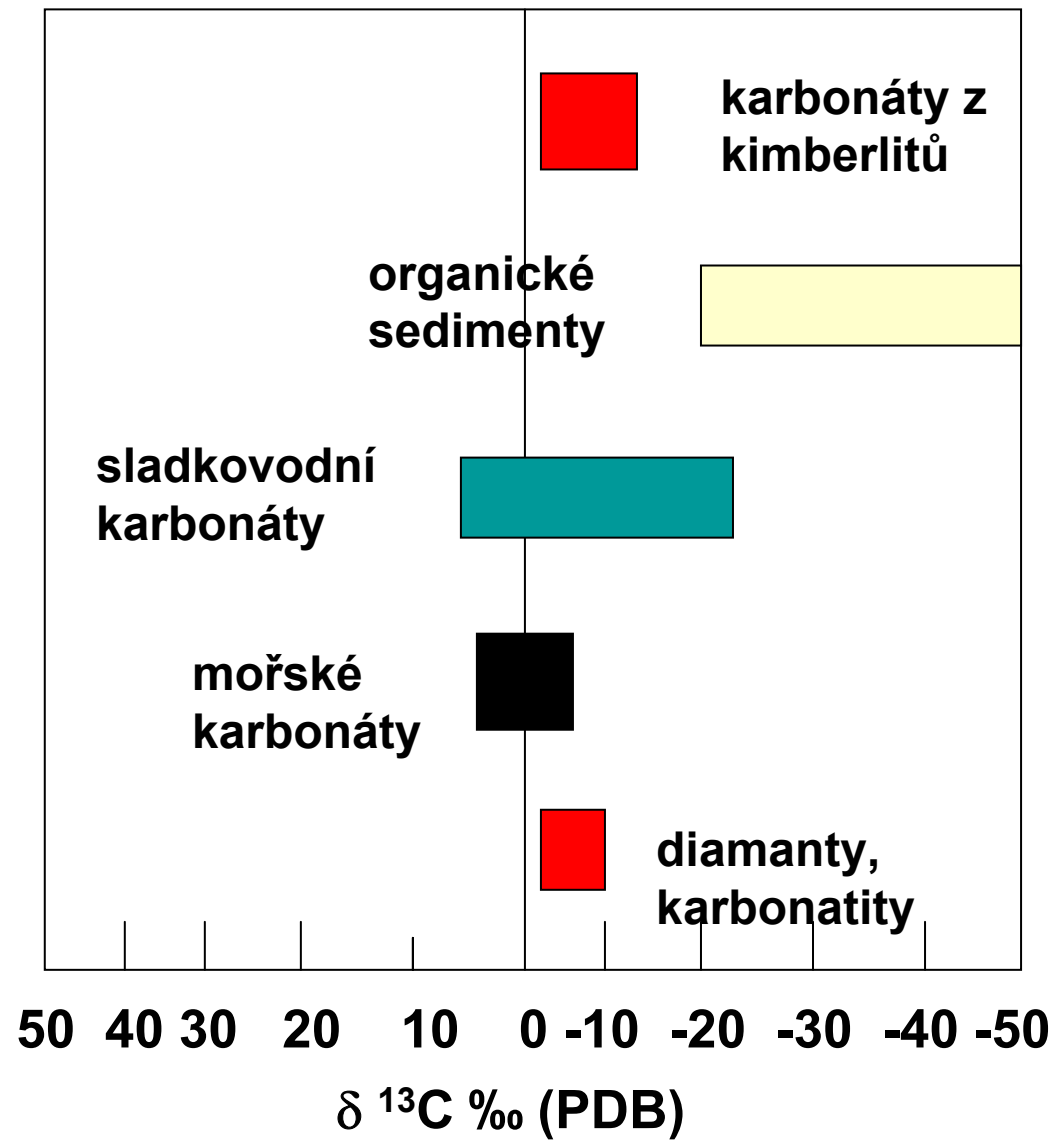
^{208}Pb produkt rozpadu ^{232}Th

^{204}Pb vzniká primárně nukleosyntézou

Izotopické složení olova se nijak významně nefrakcionuje během geochemických procesů, poměry $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ odrážejí složení svých zdrojů, které jsou typické pro

litogenní Pb	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,22
hydrotermální ložiska Pb ČR	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,16
uhlí	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,18-1,19
benzínová aditiva	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1.14
Broken Hill (benzíny z. Evropa)	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,04
Mississippi Valley	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,35-1.5
uhlí se zvýšenými obsahy U	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	1,5-8





Studium izotopického složení uhlíku pro zjištění magmatických zdrojů např. diamantů, nebo kimberlitových karbonátů.