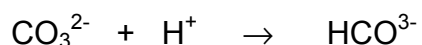


ROZPUSTNOST KALCITU A DOLOMITU

Přírodní vody na karbonátových terénech:

$$6.5 < \text{pH} < 8.9$$

HCO_3^- skutečně stabilnější než CO_3^{2-} , proto

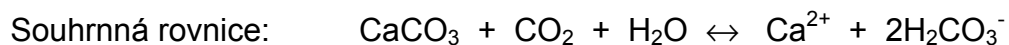


REAKCE PRO UHLIČITAN VÁPENATÝ:

Rovnice disociace:

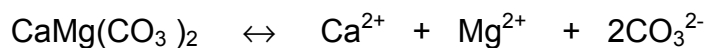


$$K_{c/a} \text{ (kalcitu, aragonitu)} = [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]$$



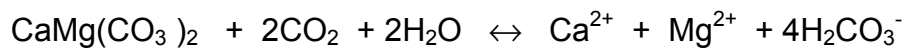
REAKCE PRO DOLOMIT:

Rovnice disociace:



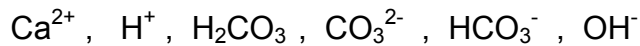
$$K_d = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2$$

Souhrnná rovnice:



ROZPUSTNOST UHLIČITANU VÁPENATÉHO

Roztok uhličitanu vápenatého tedy obsahuje:



Chemická rovnováha závisí na:

- parciálním tlaku CO_2
- pH
- teplotě

INDEX NASYCENOSTI:

$$Si_{c/a} = \frac{\log [\text{Ca}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]}{K_{c/a}}$$

Koncentrace CO_3^{2-} je těžko měřitelná, proto v praxi používáme snáze určitelné parametry.

$$Si_{c/a} = \frac{\log [\text{Ca}^{2+}] [\text{HCO}_3^-] K_2}{[\text{H}^+] [K_c]} \quad \left[K_2 = \frac{[\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} \right]$$

Index nasycenosti se v přírodních vodách mění s ročními obdobími.

PARCIÁLNÍ TLAK CO_2 :

$$P_{\text{CO}_2} = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{K_1 K_{\text{CO}_2}} \quad \left[K_1 = \frac{[\text{HCO}_3^-] [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \right]$$

ROZPOUŠTĚNÍ UHLIČITANU VÁPENATÉHO**ZÁKLADNÍ TERÉNNÍ MĚŘENÍ:**

- teplota
- pH
- elektrická vodivost
- koncentrace Ca^{2+}
- koncentrace Mg^{2+}

LABORATORNÍ MĚŘENÍ**URYCHLOVÁNÍ A ZPOMALOVÁNÍ PROCESU****Teplotní účinky:** Rozpustnost kalcitu v normální atmosféře ($P_{\text{CO}_2} = 0.03\%$):

T = 25 °C	55 mg · l ⁻¹
T = 0 °C	75 mg · l ⁻¹

Účinky zvýšeného tlaku: Do hloubky 260 m (tlak do 25 bar) zvýšený hydrostatický tlak viditelně nezvyšuje rozpustnost.Rozpustnost CO_2 zvyšují vzduchové bubliny ve vodě.

< 400 m hloubka	T = 25 °C	6 mg · l ⁻¹ na 100 m
> 400 m hloubka	T = 25 °C	0.3 - 1mg · l ⁻¹ na 100 m

*Účinky pohlceného vzduchu při záplavách.***Koroze směsi (Boegliho efekt).**

URYCHLOVÁNÍ A ZPOMALOVÁNÍ PROCESŮ

<u>Oxid uhličitý v půdách:</u> Normální porozita půd: > 40 % Otevřená průchodu vzduchu: 17 % - 31 %
Vydechování rostlin přes kořeny činí 40 % vdechovaného. Ještě více vydechují živočichové a heterotrofní rostliny. $0.10 \% < P_{CO_2} < 11.0\%$ (v půdách)
Zvýšená teplota zvětšuje bioaktivitu. $\log P_{CO_2} = -2 + 0.04T$ [T. ve °C] To znamená 5x více nežli ve volné atmosféře.

Oxid uhličitý ve štěrbinách a vadózních otvorech:

CO₂ je těžší nežli vzduch a proniká do podzemí. V jeskyních se rozkládají organické látky. Jeskynní vzduch je 2 – 20x obohacen o CO₂. V létě 2 – 4x více nežli v zimě. Jeskynní řeky rozpouštějí přebytečný CO₂ a zvětšují svou schopnost koroze.

Vznik sintrů:

OBECNÉ PODMÍNKY	otevřený systém	teplota 10 °C	vnější tlak 1 bar
	Koncentrace CO ₂ ve vodě, nasycené CaCO ₃ [mg l ⁻¹]		
	Ekvivalent CaCO ₃ v nasyceném roztoku (C _s) [mg l ⁻¹]		
	Parciální tlak CO ₂ [bar]	pH nasyceného roztoku	
Vzduch v půdách	0,20	7,12	273
Jeskynní vzduch	0,02	7,65	190

URYCHLOVÁNÍ A ZPOMALO VANÍ PROCESŮ

Přítomnost cizích kyselin anorganického původu:

$\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ <p>Uvolněný CO_2 spustí dodatečné rozpouštění CaCO_3.</p>
$2\text{Mn}^{2+} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$ <p>MnO_2 precipituje.</p>
$2\text{FeS}_2 + 7\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{SO}_4$ <p>Pyrit je hojný v jílových vložkách karbonátů nebo znamená ukončení cyklu</p>
$\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ca}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Každý mól pyritu uvolňuje dva molly H_2SO_4, s tím je pak k dispozici dodatečný CO_2 a rozpustnost se může zdvojit.</p>
a / $2\text{FeCO}_3 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$ $4\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{Fe}(\text{OH})_3 + 8\text{CO}_2$ b / $4\text{FeCO}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O} + 4\text{CO}_2$ <p>Reakce sideritu může procento volného CO_2 zečtyřnásobit nebo zdvojnásobit. Nízké pH ještě dále zvýší.</p>
$\text{C}_n\text{H}_m + \text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <p>Sousedství nafty a sulfátů je časté.</p>
$\text{H}_2\text{S} + 2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{SO}_4 \quad \text{nebo} \quad \text{H}_2\text{S} = \text{H}^+ + \text{HS}^-$

Reakce karbonát ↔ sulfát:

$\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$ <p>Vznik sádrovcových útvarů v jeskyních je velmi obvyklý. V sádrovcových jeskyních se silnou kondenzací (Podolje), voda obohacená o CO_2 zpětně reaguje a vzniká kalcitový sintr.</p>
--

URYCHLOVÁNÍ A ZPOMALOVÁNÍ PROCESŮ

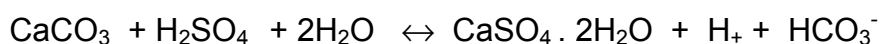
Míchání sladké a mořské vody:

Přítomnost cizích iontů (Na^+ , K^+ , Cl^-) v bikarbonátové vodě zmenšuje aktivitu Ca^{2+} , HCO_3^- atd. a zvyšuje rozpustnost kalcitu a dolomitu. Přítomnost $250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ NaCl zvyšuje rozpustnost kalcitu o $10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Rozpustnost kalcitu v přírodě vzroste do $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

Příklad Yucatan: CaCO_3 ve freatické vodě $250 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, ve styku s mořem do $370 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

Kyselý déšť:

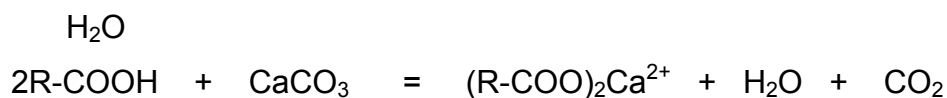
pH čisté dešťové vody je 5.6 - 6.4. V průmyslových oblastech obvykle < 5 , nejnižší známé minimum < 3.4 . Obohacené jsou H_2SO_4 a HNO_3 . Ve styku s karbonáty:



Kyselý déšť s $\text{pH} = 3$ rozpouští o 50% více holé karbonátové horniny nežli obyčejný déšť. Karbonáty jsou puffery.

Organické sloučeniny a kyseliny:

Hlavní zdroj CO_2 v půdách je biogenní oxidace organické látky. Organické sloučeniny reagují s karbonáty.



ROZPOUŠTĚNÍ KRASOVÝCH HORNIN

- Procesy jsou tolikrát intenzivnější, kolikrát více je roztok nerovnovážný.
- V klidné vodě se koncentrace vyrovnávají v důsledku molekulární difuze.
- V tekoucí nebo vlnící se vodě míchání skutečně urychluje vyrovnávání.
- Ve styku s horninou je hraniční vrstva ($1 \cdot 10^{-6}$ do $1 \cdot 10^{-3}$ m) prakticky nasyceného roztoku, kde funguje pouze molekulární difuze

Kinetické stupně rozpouštění / rovnováha bikarbonátů v **přírodních vodách**:

1. CO_2 se rozpouští ve vodě.
2. Rozpuštěný CO_2 hydratizuje a disociuje kvůli míchání.
3. Agresivní ionty H^+ , H_2CO_3^0 , $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ a jiné prolínají mezní linií kvůli molekulární difuzi.
4. Proběhne reakce: Ca_2 nebo CO_3 disociují z povrchu krystalu neboť H^+ vytrhuje CO_3 .
5. Roztok difunduje z hraniční úrovně.
6. "Zevní" roztok se vyrovnává: $\text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaHCO}_3^+$
7. CO_2 z přesyceného roztoku se uvolní do vzduchu.

POVRCHOVÉ PROCESY

Denudace je rozpouštění horniny po vrstvách a odnos částic.

Jednotka pro snižování nebo zvedání povrchu je **BUBNOFF**.

$$1 \text{ B} = 1 \text{ mm} \cdot \text{ka}^{-1} = 1 \text{ m} \cdot \text{Ma}^{-1}$$

Odpovídá denudaci $1 \text{ m}^3 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$

Toto jednotka není nutně potřebná.

Výsledek denudace je přímo úměrný specifickému odtoku (srážky – evapotranspirace [$\text{mm} \cdot \text{a}^{-1}$]).

Whiteho rovnice:
$$D_{\max} = \frac{100 K_c K_1 K_{c=2}^{1/3}}{\sigma^3 4 K_2} P_{CO_2}^{1/3} (P - E)$$

D_{\max} [mm ka^{-1}] nejvyšší možný stupeň denudace

ρ [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] hustota horniny

P [mm a^{-1}] roční procento srážek

E [mm a^{-1}] roční hodnota evapotranspirace

Světové maximum:	Nová Británie a Papua – Nová Guinea	270 - 760 $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$
Slovinsko	Slovinsko jako celek:	20 - 100 $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$
	Povodí Ljublanice	60 – 65 $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$
	Matiční (klasický kras)	20 – 30 $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$
Polsko	Sudety	20 - 33 $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$
	Západní Tatry	40 - 49 $\text{mm} \cdot \text{ka}^{-1}$

MĚŘENÍ CHEMICKÉ DENUDACE

Cíle:

1. Získat míru celkové míry denudace jako hodnoty denudačního přetvoření georeliéfu.
2. Srovnat míry chemické denudace v různých prostředích a při různých geomorfologických procesech.
3. Získat lepší náhled na vznik geomorfologických tvarů.
4. Porozumět samotným procesům.
5. Ohodnotit dynamiku vzniku půd v krasu.

Přístup:

1. Pozorování autigenních vod.
2. Pozorování alogenních vod.
3. Změna činností na povrchu horniny.

Metody:

1. Měření koncentrace roztoku a průtoku povrchových (jeskynních) vod. [Vyjadřujeme v $\text{m}^3 \cdot \text{km}^{-2} \cdot \text{a}^{-1}$ ($\Rightarrow \mu\text{m} \cdot \text{a}^{-1} = \text{mm} \cdot \text{ka}^{-1} = 1\text{B}$).]
2. Vydávání standardních tabulek v přírodním prostředí.
vystavování na vzduch ve volném prostoru
ukládání do drnů (trávníku) nebo na holou skálu,
zakopávání do země,
umístování do podzemních toků,
rozmístování do různých místních prostředí
MÍRY JSOU ZPRAVIDLA MENŠÍ NEŽLI V BODĚ 1.
3. Přímá měření s mikro-erodimetrem
POŠKOZUJE POVRCH HORNINY

HODNOTY CHEMICKÉ DENUDACE

VYPOČTENO Z MĚŘENÝCH HODNOT TVRDOSTI VODY (M. Pulina, 1999: Kras)

		[m ³ km ⁻² a ⁻¹]
Sommerset island	Kanada	2
Severní Aljaška	USA	24
Irkutské Plato	Rusko	1 - 5
Špicberky	Norsko	7 - 39
Svartisen	Norsko	32,5
Quebec	Kanada	120 - 160
Yorkshire	Velká Británie	40 - 50
Jura	Francie / Švýcarsko	90 - 100
Benátské alpské předhoří	Itálie	25 - 70
Julské Alpy	Slovinsko	80 - 136
Vysoký Kras	Slovinsko	51 - 67
Czenstochowské pohoří	Polsko	15 - 19
Pirin	Bulharsko	47
Krym	Ukrajina	25 - 70
Masiv Alek, Kavkaz	Rusko / Gruzie	151
Kuba		53 - 88
Puerto Rico a Jamajka		40 - 80

POKUS S TABULKAMI

(Gams, I. 1985 : Mezinárodní srovnávací měření povrchové koroze.)

ZTRÁTA HUSTOTY PODLE KLIMATICKÝCH PÁSU

	mg 10 ⁻³ cm ⁻² den ⁻¹	mm ka ⁻¹	
		ρ = 2.71	ρ = 2.42
Tropická humidní	5.77	78	87
Subtropická humidní - semihumidní	10.38	140	157
Subtropická aridní - semiaridní	6.45	87	97
Mírně teplá humidní	8.19	110	24
Mírně teplá horská	10.80	146	164
Mírně teplá semiaridní - semihumidní	1.85	25	28
Submediteránní	2.17	29	33