

XI 4.

550.4

# CÍLE A METODY GEOCHEMIE\*

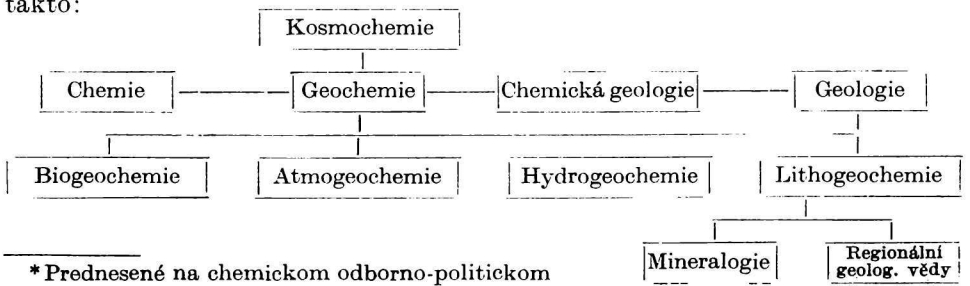
JAN KAŠPAR

*Katedra mineralogie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze*

Geochemie jako samostatná chemická věda vznikla teprve v tomto století, i když její počátky můžeme sledovat daleko nazpět. Obecně bychom mohli charakterisovat geochemii jako vědu, která se zabývá zákony rozmístění a migrace prvků na naší Zemi. Proto hlavním předmětem výzkumu jsou přirozené chemické sloučeniny, t. j. nerosty a horniny: v tomto případě má geochemie společný předmět výzkumu s mineralogií, petrografií a geologií.

Sledujeme-li geochemickou literaturu od vydání první základní knihy v roce 1908 Fr. Wigglesworthem Clarkem *The Data of Geochemistry* [3] do současné doby, vidíme, jak za necelých padesát let proběhla geochemie prudkým vývojem a jak cíle i metodika práce se značně rozšířily a změnily. F. W. Clarke pohlíží na geochemii jako na vědu, která se zabývá vším, co je chemického v geologii. Naproti tomu ostatní významní zakladatelé geochemie posuzují její úkoly jinak. Uvedme aspoň tři nejhlavnější: V. M. Goldschmidt [12,13] vidí hlavní úkoly geochemie ve vyhledávání zákonů, řídicích příbuznost a rozmístění prvků na Zemi. Zvláštní pozornost věnoval zejména krystalochemii a isomorfismu. A. J. Fersman [8] definuje geochemii takto: „Geochemie studuje historii prvků v kůře zemské a jejich chování za různých přírodních podmínek termodynamických a fyzikálně chemických.“ Konečně nejuniversalnější definici podává V. I. Vernadskij [38]: „Geochemie studuje prvky v kůře zemské a rovněž, pokud je možné, v jádru Země. Studuje jejich historii, jejich rozmístění v čase a prostoru.“ Při takto širokém pojmání geochemie je přirozené, že se Vernadskij neomezil jen na studium nerostů a hornin, ale sledoval i osudy prvků v živé hmotě a geochemii rozšířil o nové odvětví, biogeochemii.

I když v podrobnostech definice vedoucích geochemiků se různí, v hrubých rysech shodují se v tom, že geochemie spočívá na chemii; jak můžeme zvláště zdůraznit, metody jsou chemické nebo fyzikálně chemické. Při tom geochemik pracuje s přírodninami, o něž se s jiné stránky zajímají vědy geologické. Proto geochemie se nám jeví též jako věda, která je syntesou řady přírodních věd. Vztah k příbuzným vědám uvádí K. Rankama a Th. G. Sahara [29] takto:



\* Přednesené na chemickom odbornom-politickom školení, ktoré bolo 5.—10. júla 1954 v Banskej Štiavnici.

Geochemie je tedy přímo napojena na chemii a s geologií souvisí přes chemickou geologii a lithochemii. Přitom Rankama a Sahama definují chemickou geologii jako vědu, která studuje problémy se stanoviska geologie, takže používá na př. analytických dat toliko s hlediska a se závěry geologickými. Naproti tomu geochemie využívá geologická fakta toliko částečně, a to jedině k tomu, aby se vysvětlily zákony rozmístění prvků na Zemi.

Pojetí Rankamovo a Sahamovo spočívá hlavně na západní literatuře, a proto jeví se celkem jednoduchým. Ovšem se stanoviska všech dosavadních geochemických poznatků, v nichž podíl východní literatury je podstatný a převyšuje ostatní jak počtem tak i šířkou námětů, jeví se vztah geochemie k sousedním vědám jinak.

Ve svém referátě pokusím se o vystižení současného stavu, a to jak cílů, tak i metodiky práce. Jen tak vynikne důležitost geochemie pro teorii i praxi.

Na počátku hlavním cílem geochemie bylo kvantitativní vystižení složení kůry zemské, t. j. nejsvrchnější slupky o mocnosti 16 km (10 mil). Tato hranice byla volena konvenčně, poněvadž představuje část dostupnou geologickému výzkumu.

Tuto práci zahájil F. W. Clarke a jejím výsledkem bylo překvapující zjištění, že totiž kůra zemská je složena z 95% vyvřelin, 4% břidlic, 0,75% pískovců a 0,25% vápenců a svým průměrným chemickým složením je totožná se složením žuly. Váhová procentuální zastoupení ukázala, že téměř 99% (přesně 98,8%) kůry zemské je složeno toliko z devíti prvků. Všechny ostatní dohromady pak tvoří pouze jedno procento. Váhově jsou zastoupeny takto:

kyslík	49,5%	železo	4,7%	draslík	2,4%
křemík	25,7%	vápník	3,4%	hořčík	2,0%
hliník	7,5%	sodík	2,6%	vodík	1,0%

(čísla jsou uvedena podle V. I. Vernadského [44]).

Původní Clarkova data byla dále zpřesněna V. I. Vernadským, V. M. Goldschmidtem, A. J. Fersmanem, A. P. Vinogradovem a dalšími.

Tento první hlavní cíl geochemie zachoval se do současné doby. Jeho metodickým základem je analytická chemie. Na počátku byla to klasická analytika, ale postupem doby vypracovala se řada metod speciálních pro geochemii. Přitom vývoj jde dvojí cestou:

1. stanovení makroelementů, zejména v silikátových horninách, kde rozhoduje především rychlost metody, a to třeba i na úkor přesnosti;
2. stanovení mikroelementů, t. zv. stopových prvků, kde vedoucím momentem je citlivost stanovení.

V prvním případě byly vypracovány analytické postupy rozborů silikátů, počínaje M. Dittrichem [5] a pokračuje mnoha autory, jako W. F. Hille-

brandem [18, 18b], A. J. Ponomarevem [27] a nejnověji A. W. Grovesem [14, 14b].

Tyto klasické analytické metody jsou však příliš pomalé, zejména pro rychlé lithochemické zpracování větších horninových těles, a proto po válce byly navrženy některé úpravy postupů směřující ke zrychlení analys, na př. P. I. Vasiljevem [36, 37], nebo byly navrženy postupy od základu nové. Tak zejména H. Salmang [30] v Evropě a L. Shapiro a W. W. Brannock [32] v Americe vyzkoušeli rychlometody, kde stanovení se provádí pomocí fotokolorimetru a plamenného spektrometru. Tímto způsobem docílili rychlosti až 16 analys hornin za pět dnů. Samozřejmě, že přesnost stanovení neodpovídá klasickým metodám, je však dostatečně přesná pro lithochemické práce. K semikvantitativní silikátové analýze bylo použito též toliko spektrografu (F. Hagemann [16]).

Druhá cesta — stanovení stopových prvků — prováděná zejména v rudách, doznala velikého rozvoje využitím fyzikálních, resp. fyzikálně chemických metod, hlavně kvantitativní spektroskopie (na př. [35]), kolorimetrie a v neposlední řadě polarografie (na př. [17, 25]).

Polarografie, která vznikla u nás, zdaleka ještě nebyla využita pro účely geochemie, zatím co na př. v Sovětském svazu se běžně používá pro výzkum rud (viz na př. knihu S. J. Fajnberga [6]).

Statistická data, získaná analýsou hornin a minerálů, stala se základem dvou důležitých výchozích směrů geochemie:

1. lithochemie, resp. petrochemie a
2. geochemického systému prvků.

Prvý směr — lithochemie — studuje horniny, především vyvřelé horniny, a na podkladě chemického výzkumu vysvětluje jejich vznik a vývoj. Jako součást geochemie studuje chemismus hornin s nejširšího hlediska, a to nejen analytické chemie, ale i chemie fyzikální, krystalochemie ap. Užší část lithochemie, která sleduje toliko složení hornin s hlediska jejich klasifikace, tak jak to klasicky rozpracovali P. Niggli (na př. [26, 26b, 26c]), A. N. Zavarickij [49] nebo F. von Wolff [48], nazývá se petrochemií a je styčným bodem mezi geochemií a geologickými vědami.

Druhý směr — geochemický systém prvků — vyplynul na podkladě rozsáhlého analytického materiálu, který dokázal, že v rozšíření prvků jsou zákonitosti, jež nelze vysvětlit dosavadními zákony anorganické chemie. Je to proto, že vznik mnoha nerostů děje se v čase, za teploty a tlaku, které nelze napodobit v laboratoři.

Prvý geochemický systém prvků vypracoval V. I. Vernadskij, který rozdělil všechny prvky do šesti skupin:

1. vzácné plyny, jejichž hlavní charakteristikou je chemická netečnost, takže ve vývoji naší Země zůstaly od počátku nezměněny;

2. vzácné kovy, které se v přírodě vyskytují převážně ryzí, i když laboratorně bylo připraveno velmi mnoho jejich umělých sloučenin. V geologickém vývoji Země podlely jen nepatrným změnám;

3. t. zv. cyklické prvky, které v kůře zemské prodělávají trvalý koloběh (cyklus); vycházejíce od určité sloučeniny, po jisté době opět se do ní vracejí. Jejich charakteristickým znakem je účast na stavbě živé hmoty. Vernadskij napočítal těchto prvků 42. Patří sem na př. H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V atd. ([44], str. 26);

4. dispersní prvky — Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, In, J a Cs. Tyto prvky netvoří v kůře zemské přirozených nerostů, nebo jen velmi vzácně, a jejich charakteristickým rysem je rozptýlení;

5. prvky silně radioaktivní;

6. vzácné zeminy s charakteristickým rysem hromadného isomorfního zastupování.

Geochemický systém prvků je možno sledovat se dvou hledisek. Buď podle přirozených seskupení prvků, jak to sledoval V. I. Vernadskij, tedy hlavně s ohledem na využití v geochemických směrech, majících význam pro mineralogii a geologii. Nebo lze sledovat každý prvek zvlášť ve všech fázích jeho migrace, jak to uvádějí A. F. Fersman ([8], IV díl), K. Rankama a Th. G. Sahara [29] a K. Smulikowski [34]. Tento směr navazuje na anorganickou chemii.

Přirozené skupiny prvků, jak jsem je uvedl, lze dále dělit na menší podskupiny, jejichž podrobný výzkum ukázal značný praktický význam. Tak v oboru minerálních žil (pegmatitů, rudních žil ap.) bylo dokázáno, že v přírodě existují přirozené asociace prvků, jako na př.

Li — Be — B  
Fe — Ba — Pb  
P — Ca — TR  
S — těžké kovy  
S — Sr — bitumeny  
K — Rb — Cs — (Li)  
Zn — Cd — Ga — Ge — In  
Zn — Pb — Ag atd.

Takovýchto skupin bylo zjištěno 40 [15]. Jejich poznání je základem prospektorské geochemie, která obdobně jako petrochemie je styčným bodem mezi mineralogií, resp. geologií, a geochemií.

Prospektorská geochemie v mnoha případech nevyžaduje kvantitativních dat. Pro orientaci postačí toliko kvalita. Její provádění musí však býti snadné a rychlé a zařízení, potřebné k výzkumu, snadno přenosné. Za tím účelem se

vyvinula celá metodika prospektorského určování prvků na místě. Zejména je vyvinuta pro vyhledávání barevných kovů. V Americe využil L. C. Huff [20] s úspěchem dithizonu (difenyylthiokarbazonu) k semikvantitativnímu stanovení těžkých kovů rozpuštěných ve vodách, které vytvářejí okolo ložisek aureoly se zvýšeným obsahem kovů. Budoucnost terénního geochemického výzkumu vidí v kolorimetrii. Naproti tomu v Sovětském svazu byla vypracována P. M. Isakovem [21, 21b] osobitá metoda roztírání prášků. Její princip spočívá v tom, že se zkoumaný nerost nebo hornina roztírají za sucha s takovou reagentií, která reakcí v tuhém stavu provede její rozklad (někdy až po mírném zahřátí), a na ni se přidá další reagentie, která v roztíraném prášku vyvolá charakteristické zbarvení. Zkoušky jsou velmi rychlé, dostatečně citlivé a nevyžadují, mimo malou třecí misku, žádného laboratorního zařízení. Byly vypracovány pro 35 prvků a jejich směsi.

Z jiných speciálních metod upozorňují ještě na výzkumy S. A. Juška [22].

Stanovením rozšíření prvků v určité oblasti, ať kvantitativně či jen kvalitativně, zabývá se t. zv. geochemie regionální. Ta nám dovoluje sestavování geochemických map a profilů, které mimo teoretický význam mají i značný význam praktický, neboť lze podle nich řídit těžbu a úpravu dobývaných surovin.

Geochemický výzkum neomezuje se pouze na výzkum nerostů nebo hornin. Mimo to sleduje též vody — hydrosféru [42, 43, 46], plynný obal — atmosféru a konečně živou hmotu jako celek — biosféru. Každé z uvedených prostředí má osobité podmínky migrace prvků a prodělává osobitý vývoj. Proto někteří geochemici oddělují výzkum těchto úseků do samostatných směrů. Rozeznávají pak hydrogeochemii, atmogeochemii a biogeochemii.

Z nich biogeochemie, založená V. I. Vernadským [38 až 41], přinesla velmi mnoho poznatků nejen teoretických, ale i praktických. Biosféra je nadržena činností energií, kterou účinně přetváří povrch Země. Její činností uvolňuje se kyslík, který stále nahrazuje ztráty vyvolané oxidačními pochody na povrchu Země; dále touto činností byla vytvořena veliká ložiska uhlí, ropy, fosfátů, křemelin, železné rudy, vápenců atd. Cílem biogeochemie je studium vlivu organismů na přestavbu Země především s ohledem na vytváření ložisek surovin. Biogeochemie přirozeně úzce souvisí s biologickými vědami a její problematika je tak široká, že dosud nelze vytyčiti rozsah zkoumané látky.

Jak je tedy patrné, výzkum kůry zemské, který spočívá hlavně na analytické chemii, vede k několika geochemickým směrům. Pro všechny je společným znakem statistika. Proto hlavní pracovní metodou je analytická chemie — čím více analys, tím dokonalejší obraz se získá o studovaném předmětu. Proto také někde v cizině se vyučuje geochemie v analytických ústavech vysokých škol.

Stejných pracovních metod využívá i izolovaný geochemický směr kosmochemie. Předmětem jejího výzkumu jsou meteority, slunce a hvězdy. Cílem je určit kvantitativní složení těles nebeských [2, 4, 29] a výsledky případně aplikovat na studium Země. Kosmochemie podstatně přispěla k vytvoření domněnek o stavbě hlubokých vrstev a jádra Země a tak podpořila geofyzikální výzkumy. Vycházíme-li ze složení meteoritů s použitím geofyzikálních dat, hlavně hustoty a vodivosti zemětřesených vln, jeví se nám Země jako koule složená z několika soustředných obalů. Přehledná data o hlavních teoriích, Washingtonově, Goldschmidtově, případně Rittmannově, uvádí kniha K. Rankamy a Th. G. Sahamy [29].

Názor na začlenění kosmochemie se různí. Kosmochemii můžeme též považovat za vedoucí disciplínu a geochemii jen za její podřaděnou část.

Na rozdíl od geochemie, která se opírá o analytiku, podstatně jinou cestou jde geochemie, která se opírá hlavně o poznatky anorganické chemie, fyzikální chemie a fyziky. Tento směr geochemie, který bychom mohli nazvat teoretickou geochemií, aplikuje chemické zákony odvozené v laboratoři na přírodní pochody. V některých případech je to relativně jednoduché, na př. v případě tvoření solných ložisek, které klasicky zpracoval J. H. van't Hoff se svými spolupracovníky [19] nebo N. S. Kurnakov a jeho škola [1]. Obtížnější byly již výzkumy na př. oxydace sulfidických ložisek zpracované S. S. Smirnovem [33], žulové pegmatity zpracované A. J. Fersmanem [10] atd. Zde se výzkum opíral jen částečně o laboratorní pokusy nebo jejich analogii, poněvadž, jak již bylo uvedeno, mnoho přírodních pochodů je v laboratoři nenapodobitelných.

Cílem teoretické geochemie je vnést co nejvíce fyzikálně chemických dat k vysvětlení chemických pochodů v přírodě. Je to druhý velký cíl geochemie. Přirozeně, že tento směr postupuje v práci daleko pomaleji než směry analytické. Také výsledky nejsou hned všechny bezprostředně důležité, jako na př. u geochemie prospektorské. Další brzdou rychlého rozvoje teoretické geochemie je také to, že se jí věnuje jen málo chemiků. Konečně v posledních desetiletích lze pozorovat pokles zájmu chemiků o mineralogii, případně geologii, odkud geochemie čerpá výzkumný materiál.

Teoretická geochemie není dosud plně rozvinuta. Těžště práce posledních dvaceti let je zaměřeno hlavně k energetické bilanci geochemických pochodů. V roce 1936 po prvé poukázal A. J. Fersman [9] na význam energie krystalové mřížky. Vyšel ze vzorců určených pro binární sloučeniny M. Bornem a A. F. Kapustinským, které podstatně zjednodušil a rozšířil na všechny sloučeniny. Zavedl pojem energetických koeficientů  $EK$ , což je podíl energie, který vnáší iont při tvorbě krystalu — sloučeniny.

Úhrnná energie krystalové mřížky  $U$  rovná se pak součtu  $EK$  kationtu

a  $EK$  aniontu, který se násobí buď číslem 256,1, čímž obdržíme hodnoty vyjádřené v kilokaloriích, nebo číslem 11,1, čímž získáme výsledky v elektronvoltech pro jeden mol sloučeniny. Na příklad

$$U = 256,1 \cdot (a EK_k + b EK_a),$$

kde 256,1 je Kapustinského koeficient,

$a$  a  $b$  počet kationtů a aniontů v molekule,

$EK_k$  a  $EK_a$  energetické koeficienty kationtu a aniontu.

U složitějších sloučenin k uvedeným  $EK$ ům  $a$  a  $b$  přičítají se další  $c$ ,  $d$  atd.

Energetický koeficient  $EK$  buď vypočítáme nebo určíme pokusem. Význam Fersmanovy práce tkví v tom, že ukázal, že hodnoty  $EK$  lze snadno vypočítat

z jednoduché rovnice  $EK = \frac{w^2}{2r}$ , kde  $w$  je náboj iontu a  $r$  poloměr kationtu

nebo aniontu. Tato rovnice není přesná, je však velmi blízká hodnotám získaným experimentálně. Platí pro anionty a níže mocné kationty se středním  $r$ . Pro ostatní je nutno vzorec upravit na tvar

$$EK = \frac{w^3}{2r} \cdot 0,75 (r + 0,20).$$

Z uvedeného vyplývá, že  $EK$ y pro ionty o stejném náboji a stejném poloměru musí být stejné. Hodnota  $EK$ ů roste s nábojem iontu a s klesajícím poloměrem iontu. Poněvadž pak v přírodě nejsou nerosty jednoduchými sloučeninami, ale naopak v naprosté většině případů isomorfními směsmi, odpovídá vytváření jednoho a téhož nerostu na různých nalezištích různým energetickým poměrům. Této skutečnosti využil na př. F. Leutwein [24] při studiu krušnohorských wolframitů (Fe, Mn)  $WO_4$  a dokázal, že směrem teplotního spádu přibývá manganaté složky.

Takto geochemickým propracováním a vysvětlením mineralogických paragenesí můžeme v budoucnu dojít k tomu, že budeme moci předem předvídat místa vzniku hledaných nerostů, aniž bychom k tomu potřebovali předem sbírat empirická data, jak to činí geologie. Jinými slovy, teoretická geochemie směřuje k tomu, aby mohla předvídat výskyty i na povrch nevycházejících ložisek (t. zv. slepých ložisek), a tak spolu s geofysikou zpřesňovat nepřímé metody výzkumu.

Výzkum krystalové mřížky nerostů rozmnožil též naše poznatky o isomorfismu. Vlastní objev isomorfismu spadá do dvacátých let minulého století (E. Mitscherlich 1794—1863), avšak k jeho plnému vysvětlení došlo teprve v nedávné době.

Jak známo, isomorfismus je řízen těmito hlavními zásadami: v krystalové mřížce mohou se zastupovat jak kationty, tak i anionty. Hlavní podmínkou



je stejná stavba mřížky a blízké poloměry iontů vzájemně se zastupujících prvků. V podrobnostech může pak dojít k těmto případům (podle V. M. Goldschmidta):

1. součet nábojů je stejný a chemické složení podobné; na př.  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{SrSO}_4$ ,
2. součet nábojů je sice stejný, ale různě rozdělený; na př.  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,
3. součet nábojů je různý, avšak sloučeniny jsou analogické; na př.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ .

Uvedená pravidla týkají se běžného isomorfismu, kde zastupovaná složka může být nahražována jinou nejméně deseti procenty. Jinak je tomu u stopových prvků. Ty nebývají jen prostě isomorfně přimíšeny, ale často jejich vztah je složitější. Je třeba si uvědomit, že také jejich množství nebývá tak veliké, aby mohlo ohrozit strukturu mřížky. Stopové prvky dostávají se do krystalové mřížky:

1. prostým isomorfismem, na př. gallium za aluminium, germanium za křemík atd.;

2. zachycením, při čemž stopový prvek nahrazuje obecný prvek s nižším nábojem a energeticky posiluje mřížku. Příkladem mohou být skandium v hořečnatých nerostech nebo baryum a olovo v draselných nerostech;

3. pojmutím, při čemž stopový prvek má nižší náboj než obecný prvek. Je to opačný případ zachycení prvku. V tomto případě stopový prvek zeslabuje strukturní mřížku. Jako příklad můžeme uvést náhradu hořčíku lithiem ve slídách a fosforečnanech, náhradu kyslíku fluorem ve sfénu ap.

Z uvedených tří případů nejzajímavější je případ druhý — zachycení stopových prvků, neboť nastává při tvorbě nerostu všude tam, kde to strukturní poměry dovolují a kde stopový prvek, přítomný v matečném prostředí v nepatrných koncentracích, touto cestou se vylučuje.

Výzkumy o isomorfismu ukázaly, že nerost v naprosté většině případů představuje isomorfní směs dvou nebo i více komponent a jen naprosto výjimečně představuje čistou chemickou sloučeninu, jako křišťál, síra, některé vápence, diamant ap.

Nerost je tedy přírodní jednotka charakterisovaná určitou krystalickou fází, t. j. určitou atomovou stavbou. Geochemie dále ukázala, že existence určité struktury je úzce závislá na fyzikálních a chemických podmínkách. Některé struktury zůstávají nezměněné od největších tlaků a nejvyšších teplot k nejnižším tlakům a nejnižším teplotám. Jiné jsou naopak nestálé a rozpadají se. Při tvorbě nerostů můžeme zásadně rozeznávat trojí extrémní podmínky vzniku:

1. nerosty vznikající z magmatu, které souhrnně nazýváme nerosty juvenilní,



2. nerosty vznikající v prostředí metamorfosy sedimentů. to jsou nerosty freatické a

3. nerosty vznikající na povrchu Země v zóně větrání. nerosty vadosní.

V těchto třech genetických typech panují různé poměry isomorfismu. Na př. v magmatickém olivínu (Mg, Fe)  $\text{SiO}_4$  bývají vždy aspoň ve stopách přítomny podíly zinku, manganu, niklu, kobaltu a některých prvků jiných. Větráním tato isomorfní řada se porušuje a některé prvky se rozcházejí. Na př. nikl přechází do silikátu garnieritu, zatím co kobalt, který nevytváří takových silikátů, je zachycován jako kysličník v koloidních oxidech manganu, wadu (t. zv. asbolan) v důsledku jejich opačného náboje.

Výzkum *EK*ů a isomorfismus rozšířily geochemii a vnesly mnoho nových poznatků, které se zpětně odrážejí v anorganické chemii a technické mineralogii, speciálně v oboru syntézy monokrystalů.

Tvoření nerostů z 90% je spojeno s poklesem teploty ať již magmatu, plynů a par, nebo roztoků při přechodu do nových fázových systémů s menší volností a menší zásobou energie. Znamená to, že známe-li počáteční energii každého atomu nebo iontu, můžeme si v hrubých rysech představit, kdy který prvek a v jaké mřížce vypadne.

Při přeměně jednoho nerostu v druhý autometamorfosou nebo větráním nerozpadá se původní nerost hned na své konečné produkty. Na př. olivín (Mg, Fe)  $\text{SiO}_4$  nerozpadá se hned na opál, magnesit a limonit, avšak postupně vytváří se řada meziproductů, jako serpentín, mastek ap., které představují různé energetické úrovně stálejších sloučenin než výchozí olivín. Podobných příkladů mohli bychom uvést mnoho. Prakticky významná je otázka přeměny alumosilikátů. Zde meziproducty jsou jílové nerosty, jejichž odchýlné technologické vlastnosti jsou právě ve vztahu k postupné degradaci výchozí látky.

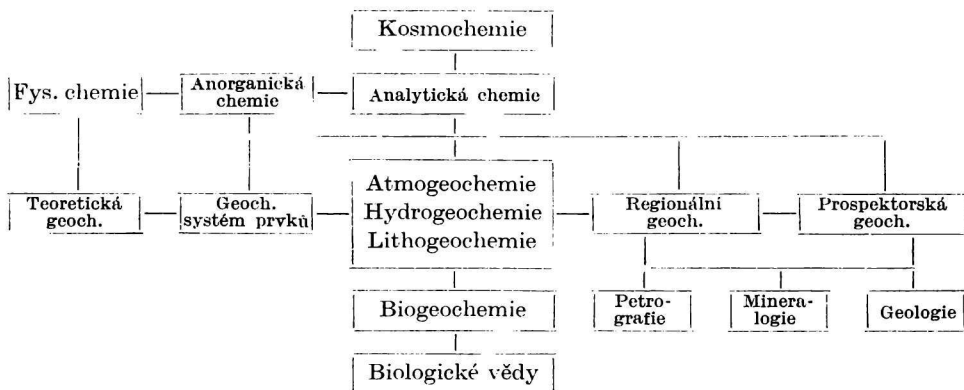
Geochemie těchto pochodů je teprve v počátcích. Podrobná analýsa provádí se na podkladě Hessových termochemických zákonů, z nichž zejména druhý zákon, který stanoví, že tepelné zabarvení dané reakce rovná se součtu zabarvení postupně prováděných reakcí, lze aplikovat na přeměnu nerostů. Přitom upozorňuje A. J. Fersman na to, že jako výsledek různých geochemických pochodů mohou vzniknouti stejné produkty. Z nich ovšem nelze usuzovat na chod reakcí. Každý případ je nutno analysovat zvlášť, neboť je pravděpodobné, že probíhal sice podle stejné energetické bilance, avšak podle různých mezistupňů.

Konečně k pochopení postupných přeměn nerostů na konečné produkty je třeba si uvědomit, že na počátku vznikají nerosty s velikou energií krystalové mřížky a nakonec s nejmenší, t. j. naposled vznikají nejméně exotermické sloučeniny.

Důslednou aplikací fyzikálně chemických zákonů v geochemii dojdeme

posléze k exaktnímu výkladu vzniku nerostů a hornin, neboť z kvalitativního a kvantitativního obrazu látkového složení, poskytovaného přírodou, budeme moci odvodit vnější podmínky, které vyvolaly jejich vznik. Zvládnutí tohoto úkolu má prvořadý praktický význam.

Ve svém referátě jsem načrtl stručně cíle a metody geochemie. Vztah jednotlivých směrů k příbuzným vědám jeví se mi takto:



Směry, které spočívají hlavně na analytické chemii a směřují k získání statistických dat, jsou lithochemie, resp. petrochemie, hydrochemie, atmogechemie a biogechemie. Jejich výzkumy nám poskytly kvantitativní obraz o složení kůry zemské. Speciálním rozvedeným případem studia lithochemie je geochemie regionální a prospektorská.

Na anorganické chemii a fyzikální chemii, v menší míře na analytické chemii a fyzice, spočívá geochemický systém prvků a teoretická geochemie. Cílem těchto směrů je aplikace chemických zákonů na přírodní pochody.

Svým referátem jsem chtěl ukázat, že geochemie je chemickou vědou, která má praktický význam, a že je žádoucí, aby se do této práce zapojilo více chemiků.

Přiložený seznam literatury je toliko informativní a uvádí jen hlavní díla, případně práce o některých speciálních otázkách.

#### LITERATURA

1. Bergman A. G., Lužnaja N. P., *Fiziko-chimičeskije osnovy izučeniija i ispolzovanija soljaných mestoroždenij chlorid-sulfatnogo typu*, Moskva 1951.
2. Buddhue J. D., *The Abundance of the Chemical Elements in Meteorites and Tektites*, Contributions of the Soc. for. Research on Meteorites (Northfield, Min.) 3, 262—265 (1942—1946).

3. Clarke F. W., *The Data of Geochemistry*, U. S. Geol. Survey Bull. 695 (4. vydání), Washington 1920.
4. Čirvinskij P. N., *Srednij chimiko-mineralogičeskij sostav meteoritov*, Mcteoritika AN SSSR 10, 67—73 (1952).
5. Dittrich M., *Anleitung zur Gesteinsanalyse*, Leipzig 1905.
6. Fajnberg S. J., *Analiz rud cvetnych metallov*, Moskva 1953.
7. Fersman A. J., *Geochemische Migration der Elemente I, II*, Halle (Saale) 1929—1930.
8. Fersman A. J., *Geochimija*, Leningrad 1933 (I), 1934 (II), 1937 (III), 1939 (IV).
9. Fersman A. J., *Radiusy i eki ionov*, Sbornik Akad. Vernadskomu I, Moskva 1936, 33—45.
10. Fersman A. J., *Pegmatity I* (3. vydání), Moskva 1940.
11. Fersman A. J., *Izbrannye trudy*, Moskva 1952 (I), 1953 (II).
12. Goldschmidt V. M. a spol. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo I—IX, Mat.-natur. Klasse 1923—1937.
13. Goldschmidt V. M., *Principles of Distribution of the Chemical Elements in Minerals and Rocks*, J. Chem. Soc. (London) 1937, 655.
14. Groves A. W., *Silicate Analysis*, London 1951.
- 14b. Groves A., *Analiz silikatov*, Moskva 1953.
15. Harstock L., Pierce A. P., *Geochemical and Mineralogical Method of Prospecting for Mineral Deposits* (translated from Russian), Geological Survey Cirkular 127, Washington 1952.
16. Hegemann F., *Neue Ergebnisse der quantitativen spektrochemischen Silikatanalyse*, Ber. dtsh. Keram. Ges. 29, 68—73 (1952).
17. Heyrovský J., *Polarographie*, Wien 1941.
18. Hillebrand W. F., *Analyse der Silikat- und Karbonatgesteine*, Leipzig 1910.
- 18b. Hillebrand W. F., Lundell G. E. F., *Applied Inorganic Analysis*, New York 1948.
19. van't Hoff J. H. a spol., *Untersuchungen über die Bildungsverhältnisse der ozeanischen Salzablagerungen*, Leipzig 1912.
20. Huff L. C., *A sensitive field test for heavy metals in water*, Economic Geology (New Haven, Con.) 43, 675—684 (1948).
- 20b. Pácal Z., *Geochemické vyhledávání ložisek*, Věstník Ústřed. ústavu geologického 29, 39—44 (1954).
21. Isakov P. M., *Kačestvennyj analiz rud i mineralov metodom rastiranija poroškov*, Moskva 1953.
- 21b. Vydra F., Soukupová M., *Kvalitativní analyza minerálů a rud prováděná roz-těrovou metodou*, Sovětská věda—chemie 4, 320—325 (1954).
22. Juško S. A., *Novyje metody mineralogičeskogo issledovanija okyslennych rud*, Moskva 1953.
23. Kašpar J., *Jak geochemie pomáhá zajišťovat surovinovou základnu chemického průmyslu*, Chemický průmysl 3, 8—12 (1953).
24. Leutwein F., *Die Wolframit-Gruppe*, Die Bergakademie Freiburger Forschungshefte 8, 8—19 (1952).
25. Majer V., *Polarografické rozborý*, Praha 1952.
26. Niggli P., *Die Magmentypen*, Schweizer. Mineralog.-Petrograph. Mitt. 16, 335—399 (1936).
- 26b. Niggli P., *Über Molekularnormen zur Gesteinsberechnung*, Schweizer. Mineralog.-Petrograph. Mitt. 16, 295—317 (1936).
- 26c. Burri C., Niggli P., *Die jungen Eruptivgesteine des mediterranen Orogens*, Vulkan-institut Im. Friedländer (Zürich) 1945.
27. Ponomarev A. J., *Metody chimičeskogo analiza mineralov i gornych porod*, Moskva 1951.
28. Popov M. A., *Poleviye metody chimičeskogo analiza*, Moskva 1953.
29. Rankama K., Sahama Th. G., *Geochemistry*, Chicago, 1950.
30. Salmang H., *Die Silikatanalyse in feinkeramischen Laboratorien*, Ber. dtsh. Keram. Ges. 29, 386—388 (1952).
31. Saukov A. A., *Geochimija* (2. vydání), Moskva 1951.
- 31b. Saukov A. A., *Geochemie*, Praha 1954.
32. Shapiro L., Brannock W. W., *Rapid analysis of silicates rocks*, Geological Survey Cirkular 165, Washington 1952.
33. Smirnov S. S., *Zona okyslenija sulfidnych mestoroždenij*, Moskva 1951.