

tologický ekvivalent byl nalezen v bradle v Inwaldu (bloky štramberských vápenců a dalších hornin včetně krystalinika v šedých slínech campanu).

Dosud získané výsledky ukazují, že bažský vývoj, i přes svou specifičnost, není izolovaný a že má ze sedimentologického hlediska své blízké ekvivalenty i v polské části Vnějších Karpat. Tato zjištění potvrzují též předpoklad, že bažská kordillera byla rozšířenějším paleogeografickým prvkem, než se dosud předpokládalo.

Literatura

- ELIÁŠ, M. (1970): Litologie a sedimentologie slezské jednotky v Moravskoslezských Beskydech. – Sbor. geol. Věd, Ř. G., 18, 7–96. Praha.
 MATĚJKA, A. - ROTH, Z. (1949): Předběžné poznámky ke geologii Moravskoslezských Beskyd. – Sbor. Stát. geol. Úst., 16, 293–328.
 MENČÍK, E. et al. (1983): Geologie Moravskoslezských Beskyd a Podbeskydské pahorkatiny. – Ústř. úst. geol. Praha, 304 s.
 POPRAVA, D. - RCZKOWSKI, W. et al. (1996): Przewodnik LXVII zjazdu Polskiego towarzystwa geologicznego „Beskidy Zachodnie - nowe spojrzenie na budowę geologiczną i surowce mineralne”. – Kraków, 215 s.

REAKČNÍ CESTA V OTEVŘENÉM SYSTÉMU KALCIT–CO₂–H₂O

The reaction path in the open system calcite–CO₂–H₂O

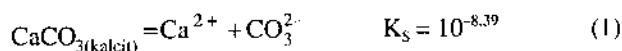
JIŘÍ FAIMON

Masarykova univerzita, PřF MU, Katedra mineralogie, petrografie a geochemie, Kotlářská 2, 611 37 Brno, e-mail: faimon@sci.muni.cz

Key words: Ca-concentration, Equilibrium, Model, pH, Saturation

Abstract: 26.6 g of calcite (grains of 1 to 1.26 mm in diameter) were dissolved in a stirred batch reactor and opened to ambient atmosphere ($t = 20.9 \pm 0.4$ °C). During the experiment, pH and Ca-concentrations were monitored in solution. The data were discussed in terms of an equilibrium model. At the early stages of the experiment (tens of minutes), the data sequence (reaction path) led to the line representing equilibrium in a closed system. As soon as the slow process $H_2CO_3^* = H_2O + CO_2$ had begun influencing the experimental system, the reaction path was gradually returning to the equilibrium in an open system. The total equilibrium was substantially approached at 55 hours.

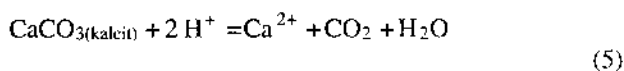
Experimentální výzkum systému kalcit–CO₂–voda má značný význam pro pochopení geochemických procesů v zóně zvětrávání, v krasových oblastech nebo při tvorbě a vývoji sedimentů. Studium vycházelo z následujícího experimentu: v míchaných vsádkových reaktorech otevřených atmosféře probíhalo rozpouštění kalcitu (frakce se zrny $d \sim 1-1,26$ mm, navážka $\sim 26,7$ g, teplota $t = 20,9 \pm 0,4$ °C). V roztocích bylo monitorováno pH (pH-metr Hanna Instruments HI 8314, kombinovaná elektroda Theta 90, typ HC143) a stanovována koncentrace Ca²⁺ (AAS1 Zeiss Jena, $\lambda_{Ca} = 393,4$ nm, plamen acetylén – vzduch). Průběh rozpouštění byl demonstrován na termodynamickém rovnovážném modelu. Dílčí procesy, uvažované v systému:



Rovnovážné konstanty pro $t = 20$ °C byly převzaty ze STUMM - MORGAN (1981).

Model 1 – otevřený systém

Celkový proces lze vyjádřit lineárními kombinacemi procesů (1) až (4):



$$K = \prod_i K_i = K_s K_1^{-1} K_3^{-1} K_H^{-1}$$

Pro rovnovážnou konstantu **K** procesu (5) platí

$$K = \frac{[Ca^{2+}]_{eq} P_{CO_2}}{[H^+]^2} \quad (6)$$

Po zlogaritmování dostáváme výraz

$$\log[Ca^{2+}]_{eq} = -2 pH - \log P_{CO_2} + \log K \quad (7)$$

který lze demonstrovat za předpokladu konstantního parciálního tlaku CO₂ ve dvourozměrném vektorovém prostoru s proměnnými $\log[Ca^{2+}]$ a pH . Pro $P_{CO_2} \sim 10^{-3}$ atm je tato závislost zobrazena na obr. 1 (tučná linie, označená *equilibrium 1*). Oblast pod linií odpovídá *nenasycenému roztoku*, oblast nad linií *přesycenému roztoku* vzhledem ke kalcitu.

Pro stupeň nasycení **SI** (saturation index) platí vztah

$$SI = \log \frac{Q}{K} \quad (8)$$

kde **Q** je reakční kvocient a **K** rovnovážná konstanta.

Po dosazení za **Q** platí

$$SI = \log \frac{[Ca^{2+}] P_{CO_2}}{[H^+]^2 K} \quad (9)$$

Po zlogaritmování a úpravách

$$SI = \log[Ca^{2+}] - (-2pH - \log pCO_2 + \log K) \quad (10)$$

a po dosazení výrazu (7) dostáváme pro SI

$$SI = \log[Ca^{2+}] - \log[Ca^{2+}]_{eq} \quad (11)$$

Svislá vzdálenost experimentálního bodu od rovnovážné linie tedy odpovídá přímo stupni nasycení SI.

Jak naznačuje reakční cesta v diagramu na obr. 1 (časový sled experimentálních bodů, odpovídajících složení), systém vykazuje značně komplikované chování: nevyvíjí se „nejkratší cestou“ k rovnováze, přetíná rovnovážnou linii a roztok se po relativně dlouhou dobu nachází v oblasti přesycení.

Na počátku experimentu – díky rozpouštění kalcitu a uvolňování ionů CO_3^{2-} do roztoku – se rychle zvyšovala alkalita. pH roztoku z původních ~ 5,8 velmi rychle (několik minut) přesáhlo hodnotu 8,6. Během cca 2 hod. dosáhl roztok pH ~ 9,2 a zdánlivé přesycení vzhledem ke kalcitu činilo SI ~ 1,759. Navzdory tomuto přesycení koncentrace Ca^{2+} dále rostla.

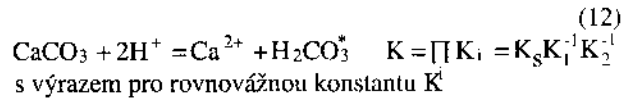
Použitý model nevysvětluje vývoj systému přes rovnovážnou linii. K další diskusi je nutno tento model kombinovat s rovnovážným modelem uzavřeného systému.

Model 2 – uzavřený systém

Vzhledem k pomalé reakci (4) se experimentální systém

chová v ranných stadiích vývoje jako systém uzavřený. Diskutujeme nyní model uzavřeného systému. Pro jednoduchost uvažujme počáteční rozpouštění ve zcela čisté vodě (bez karbonátových iontů). Tuto podmínku docela dobře splnila použitá čerstvě předestilovaná voda.

V uzavřeném systému přicházejí do úvahy pouze procesy (1) až (3). Lineárními kombinacemi těchto procesů dostáváme rovnici



$$K = \frac{[Ca^{2+}][H_2CO_3^*]}{[H^+]^2} \quad (13)$$

$[H_2CO_3^*]$ je nutno vyjádřit z koncentrační podmínky

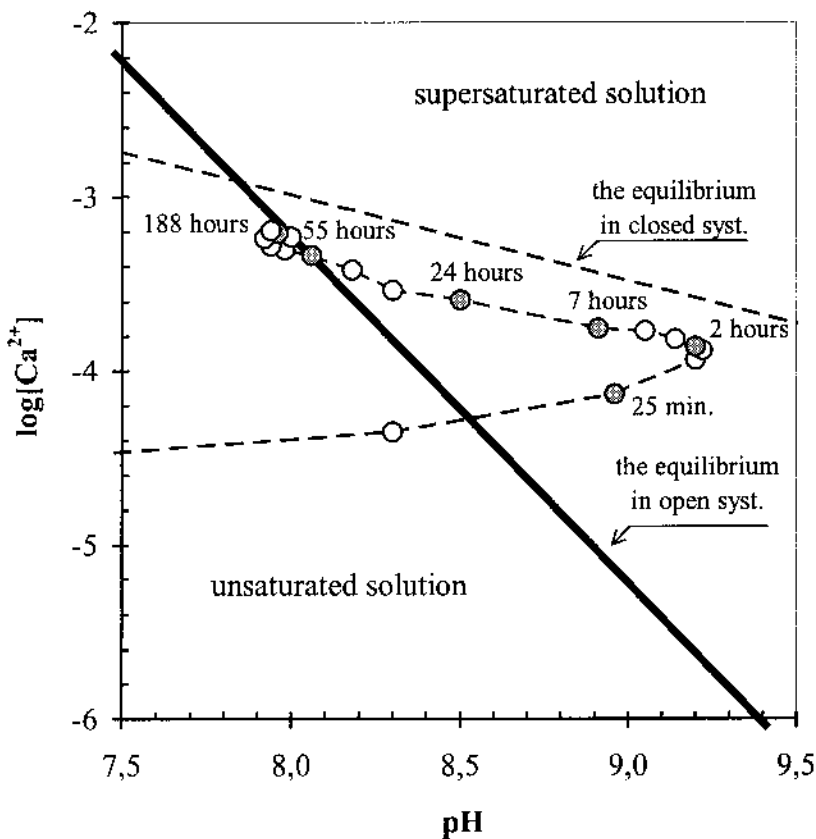
$$[Ca^{2+}] = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3^*] \quad (14)$$

Kombinací výrazů (2) a (3) dostáváme pro ionty $[CO_3^{2-}]$ a $[HCO_3^-]$ vztahy

$$[HCO_3^-] = \frac{K_1 [H_2CO_3^*]}{[H^+]} \quad (15)$$

$$[CO_3^{2-}] = \frac{K_1 K_2 [H_2CO_3^*]}{[H^+]^2} \quad (16)$$

Po dosazení (15) a (16) do koncentrační podmínky (14) a po úpravách dostáváme pro $[H_2CO_3^*]$



Obr. 1. Reakční cesta pro rozpouštění kalcitu (otevřený systém kalcit-CO₂-voda)
1. The reaction path for calcite dissolution (the open system calcite-CO₂-water)

$$[\text{H}_2\text{CO}_3^*] = \frac{[\text{Ca}^{2+}]}{1 + \frac{K_1}{[\text{H}^+]} + \frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}} \quad (17)$$

Po dosažení výrazu (17) do rovnice (13) a po úpravách dostáváme

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}]^2}{[\text{H}^+]^2 + K_1[\text{H}^+] + K_1 K_2} \quad (18)$$

Tato podmínka rovnováhy je v diagramu (obr. 1) vyjádřena přerušovanou linií.

Jak je vidět z kombinovaného modelu, v raném stadiu

interakce se studovaný systém chová jako uzavřený. Díky malé rychlosti procesu (4) se systém nejprve vyvíjí směrem k linii představující rovnováhu v uzavřeném systému. Tím se roztok dostává do *zdánlivého přesycení* vzhledem ke kalcitu. Jakmile se začne uplatňovat proces (4), reakční cesta se postupně vrací k linii znázorňující rovnováhu v otevřeném systému. K podstatnému přiblížení k celkové rovnováze (všechny dílčí procesy se blíží k rovnováze) došlo během 55 hodin.

Literatura

STUMM, W. – MORGAN, J. J. (1981): *Aquatic chemistry*. John Wiley & Sons, New York.

ANALÝZA AKRITARCHOVÝCH SPOLEČENSTEV NA HRANICI TREMADOK-ARENIG

Analyse of acritarch assemblages at the Tremadocian-Arenigian boundary

OLDŘICH FATKA¹ - RAINER BROCKE²

¹Ústav geologie a paleontologie, Přírodovědecká fakulta Univerzity Karlovy, Albertov 6, 128 43 Praha 2

²Research Institute Senckenberg, Palaeobotany, Senckenberganlage 25, D-60325 Frankfurt am Main, Německo

Key words: Acritarcha, Lower Ordovician, Stratigraphy, Palaeogeography

Abstract: The world-wide spatial distribution of selected upper "Tremadocian" and lower "Arenigian" acritarch taxa is analysed. The database consists of more or less comprehensive lists of taxa available from Gondwana, peri-Gondwana, South China, Baltica, North China, while spotty data come from Laurentia, and Australia. The data are plotted on the recent palaeogeographic map. The pattern of distribution of the acritarch taxa shows an obvious relation between composition of acritarch assemblages and their palaeolatitudinal position.

Five taxa are limited on the polar and subpolar areas, other six forms are typical for the subpolar and temperate areas, while there genera occur in the tropical areas only.

ÚVOD

V prvních měsících roku 2000 byla dokončena globální analýza akritarchových společenstev vyskytujících se v hraničním intervalu tremadok-arenig, která je součástí přípravných prací pro stanovení globálního stratotypu (GSSP) báze druhého stupně ordovického útvaru (BROCKE - FATKA v tisku). Celkově bylo do této analýzy zahrnuto téměř 50 lokalit nacházejících se na území 21 států, jejichž akritarchová společenstva jsou publikována ve více než 90 pracech; dále byl autory studován materiál z Čech a Číny.

STRATIGRAFIE HRANICE TREMADOK-ARENIG

Báze druhého stupně ordovického útvaru bude definována prvním výskytem (FAD) graptolita *Tetragraptus approximatus*, tedy v úrovni odpovídající v rámci konodontové stratigrafie svrchním polohám zóny *Paroistodus proteus* (bližze WEBBY 1998). Stratigrafická aplikace konodontů i graptolitů je ve spodním ordoviku výrazně ovlivněna paleogeograficky omezeným rozšířením jednotlivých taxonů náležících oběma skupinám. Lze konstatovat, že taxonomicky diverzifikovaná společenstva konodontů se obvykle vyskytují pouze v platformních karbonátových sedimentech vzniklých v mořích tropického až teplého mírného pásu. V klastických sedimentech chladnovodních oblastí Gondwany a peri-Gondwany tato skupina zcela chybí nebo se zde konodonti vyskytují zcela sporadicky. Z tohoto důvodu je přímá aplikace globální konodontové zonace v chladnovodních oblastech prakticky neproveditelná.

Podobně i graptolit *T. approximatus* se běžně vyskytuje v klastických sedimentech vzniklých v tropických až mírných pásích, ale podobně jako konodonti, i tento taxon zcela chybí nebo je velmi vzácný v klastických sedimentech Gondwany a peri-Gondwany (polární a chladný mírný pás) i v sedimentech mělkovodních karbonátových platform.

Spodnoordovické klastické sedimenty chladnovodních i mírných pásů jsou charakterizovány přítomností skupin shrnovaných pod označením OWM (= Organic Walled Microfossils), zejména skupin akritarcha a chitinozoa.

Chitinozoa. Nejstarší nálezy chitinozoí jsou známy z nejmłodšího tremadoku severní Afriky a pražské pánve