

Úvod do geochemie

Miloš René

*Ústav struktury a mechaniky zemin AV ČR, v.v.i.
Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého*

Praha 2016

Obsah

1. Úvod	3
2. Fyzikálně chemické základy geochemie	7
3. Kosmochemie	26
4. Vnitřní stavba Země	38
5. Geochemické procesy	49
6. Geochemie hydrosféry	69
7. Geochemie atmosféry	72
8. Organická geochemie	75
9. Geochemie životního prostředí	81
10. Geochemie radiogenních izotopů	90
11. Geochemie stabilních izotopů	102
12. Geochemická prospekce	111
13. Použitá a doporučená literatura	117

1. Úvod

Geochemie je ve srovnání s ostatními vědními obory zabývajícími se studiem Země a vesmíru relativně mladým oborem. Pojem geochemie použil poprvé švýcarský chemik Ch. F. Schönbein v roce 1838, jenž geochemii označil za vědu, která se bude v budoucnosti zabývat chemickou podstatou Země. Geochemii lze nejlépe charakterizovat jako obor využívající chemické nástroje k řešení geovědních problémů. Největší předností geochemie je využití *kvantitativních analytických dat při formování teorií o vzniku a vývoji Země*. Součástí tvorby těchto teorií jsou kvantitativní modely opírající se o experimentální termodynamická data a velké množství chemických analytických dat. Většina analytických dat minerálů a hornin byla získána díky rozvoji fyzikálně-chemických analytických metod v druhé polovině 20. století. Vývoj kosmologických teorií vzniku vesmíru a Země pozitivně ovlivnilo studium chemického složení meteoritů. *Studium radioaktivního rozpadu* umožnilo datovat tento vývoj a kvantifikovat geologickou časovou stupnici. Geochemie nám umožnila stanovit hloubku a teplotu magmatických krbů v zemské kůře a svrchním plášti. Díky geochemickým datům jsme schopni kvantifikovat teploty a tlaky metamorfních procesů. Geochemie nám rovněž umožnila poznat zákonitosti vzniku a vývoje atmosféry.

Geochemie nepřispívá pouze k rozvoji teoretických poznatků o vzniku a vývoji Země a vesmíru jako celku. Nelze pominout její přínos při vyhledávání akumulací neobnovitelných surovinových zdrojů označovaných jako ložiska nerostných surovin. Nezastupitelnou úlohu geochemie sehrává při stanovování *míry znečištění atmosféry a svrchních partií zemské kůry lidskou činností*.

Rozvoj geochemie v průběhu 19. a 20. století byl úzce spjatý jednak s vývojem analytické chemie, jednak s vývojem teoretické a experimentální fyzikální chemie. Jedná se o typicky hraniční obor, který představuje spojovací článek mezi chemií a geovědami. Díky teoriím o vzniku jednotlivých chemických prvků má tento obor silné vazby k astronomii, respektive k *astrofyzice*. Vývoj našich představ o složení jednotlivých geosfér (zemská kůra, zemský plášť, jádro) spojuje geochemii úzce s *geofyzikou*. Snaha o zdokonalení metod vyhledávání ložisek nerostných surovin vedla záhy po nalezení vhodných analytických postupů (emisní spektrální analýza, AAS aj.) ke vzniku *geochemických prospekčních metod*. Potřeba stanovení míry znečištění přírodního prostředí lidskou činností je v posledních třiceti letech provázena rozvojem *geochemie životního prostředí*. Relativně samostatným oborem je *hydrogeochemie*, zejména hydrogeochemický výzkum minerálních, případně stolních vod. Na druhé straně naprosto samostatným oborem je *chemie mořské vody*, zajímající především

přímořské státy. Klimatické změny, studované a diskutované v posledních dvaceti letech, spolu se sledováním antropogenního znečištění atmosféry, vedly ke vzniku samostatného oboru *chemie atmosféry*. Rozvoj analytické chemie (hmotová spektroskopie, neutronová aktivace, ICP MS, mikrosonda aj.) umožnil vznik *geochemie izotopů* a studium distribuce chemických prvků vyskytujících se v přírodě ve stopovém množství. V rámci geochemie izotopů se jako samostatný obor vyčlenila *izotopová geochronologie*. Významnou součástí *moderní pedologie* je výzkum distribuce anorganických a organických látek v jednotlivých půdních horizontech, který je často chápán jako součást geochemie životního prostředí. Vzhledem k tomu, že pedosféra je výrazně ovlivňována antropogenními vlivy, je někdy *pedosféra*, spolu se spodní částí atmosféry označovaná jako *technosféra* nebo *kritická zóna*.

Země jako celek, ostatní planety, hvězdy, komety a další vesmírné objekty jsou složeny z 92 chemických prvků. Prvky s vyšším atomovým číslem, tzv. *transuranové prvky* byly připraveny uměle a jejich případný výskyt v přírodě je s ohledem na jejich krátký poločas rozpadu sporný. Nicméně astrofyzikové předpokládají jejich možný výskyt v průběhu vzniku supernov. V pozemských podmínkách se prvky vyskytují ryzí nebo ve sloučeninách. Chemické prvky a sloučeniny se v přírodě vyskytují ve třech *skupenstvích*, tuhém, kapalném a plynném. Ionizovaný stav hmoty označovaný jako plasma se vyskytuje ve vesmíru, na zemi je docilován zatím jen experimentálně v laboratorním měřítku. S chemickými prvky a jejich sloučeninami se člověk seznamoval od období starověku (doba bronzová, železná). Postupně si člověk osvojil využívání prvků jako je uhlík, síra, železo, měď, zlato, stříbro, cín, arzén, antimon, rtuť a olovo. Většina ostatních chemických prvků byla však objevena až v průběhu 18. a 19. století, což souviselo především s rozvojem analytické chemie. Rozvoj organické chemie v průběhu 20. století vedl k přípravě celé řady látek, s jejichž rozšířením do přírody se dnes bohužel musí potýkat geochemie životního prostředí (DDT, chlorované uhlovodíky, PCB aj.).

Předpokladem vzniku geochemie byl vznik moderní anorganické chemie (Lavoisier, 1789). První soubory údajů o chemickém složení minerálů a hornin začal vytvářet švédský chemik J. J. Berzelius v první polovině 19. století. Významným přínosem jak pro rozvoj anorganické chemie, tak i geochemie byly práce M. V. Lomonosova. Podstatný rozvoj geochemie nastal po objevu *emisní spektrální analýzy* (H. R. Kirchhoff, R.W. Bunsen, 1859). Druhá polovina 19. století je spjatá s objevem *periodického zákona D. I. Mendělejevem* (1834-1906) a jeho periodickou tabulkou prvků (1869). V období mezi vydáním první moderní učebnice anorganické chemie (Lavoisier, 1789) a objevem periodické tabulky prvků (Mendělejev, 1869) se počet známých chemických prvků zvětšil z původních 23 prvků na 67

prvků. Mendělejev sám předpověděl existenci některých prvků, které byly objeveny až následně (B, Sc, Ga, Ge). Významným podnětem pro geochemii a geofyziku byl *objev radioaktivity* (H. Becquerel, 1896) na něž navázala M. Skłodowska-Curie objevem radia a polonia. Oba tyto objevy vedly ke vzniku jaderné fyziky a *jaderné chemie*.

Uvedený pokrok v rozvoji analytické a anorganické chemie vedl v období mezi oběma světovými válkami k vzniku geochemie jako samostatného vědního oboru. Pro toto období mají největší význam studie V. M. Goldschmidta v Göttingen (Německo), F. W. Clarka, H.S. Washingtona a N. L. Bowena v USA, V. I. Vernadského a A. E. Fersmana v Rusku. *Goldschmidt a jeho žáci* se zasloužili o výzkum distribuce B, Ge, prvků vzácných zemin aj. v zemské kůře a v meteoritech. Obecnou platnost má jeho rozdělení chemických prvků do čtyř skupin (*siderofilní, chalkofilní, litofilní a atmomofilní*) z roku 1923. Americká škola se zasloužila o stanovení prvních odhadů *průměrného složení zemské kůry* (F.W. Clarke) a o výzkum *termodynamiky silikátových systémů* (N. L. Bowen). Clarkova monografie *Data of Geochemistry* (1924) se stala na dlouhou dobu významnou encyklopedií geochemie přírodních prvků. Bowen založil tradici *experimentální petrologie* v *Geophysical Laboratory* of Carnegie Institution ve Washingtonu, která je dodnes předním experimentálním pracovištěm zkoumajícím mimo jiné PT podmínky vzniku magmatických a metamorfovaných hornin.

Zásluhy V. I. Vernadského spočívají v rozvoji *biogeochemie* a geochemie radioaktivních prvků. Jeho žák A. E. Fersman se zasloužil o geochemický a mineralogický výzkum pegmatitů, popularizaci geochemie a aplikace geochemie při vyhledávání ložisek nerostných surovin. Na studie obou badatelů navázal po 2. světové válce především *A. P. Vinogradov a jeho žáci (geochronologie, výzkum měsíčních hornin)*.

Velmi bouřlivý rozvoj po 2. světové válce zaznamenala jednak geochemická prospekce, jednak základní geochemický výzkum. *Geochemická prospekce* se stala nedílnou součástí metod vyhledávání a průzkumu ložisek nerostných surovin. Největší rozšíření se dostalo metodám litogeochimické prospekce (půdní litogeochemie neboli metalometrie a metoda řečištních sedimentů). Metoda řečištních sedimentů se následně uplatnila při výzkumu znečištění vodních toků a přilehlé krajiny vlivem činnosti člověka. Díky tomu jsou metody geochemické prospekce v současnosti výrazně více využívány při mapování zátěží životního prostředí než při vyhledávání ložisek nerostných surovin. Základní geochemický výzkum se soustředil na využití geochemie při řešení vzniku horninových komplexů (*regionální litogeochemie*) a na aplikaci geochemie pro jejich datování (*geochronologie*). Velké množství nových geochemických dat umožnilo postupně vznik dvou obsáhlých encyklopedií

(Wedepohl 1969, Turekian a Holland, 2003). V návaznosti na rozvoj výpočetní techniky jsou postupně vytvářeny rozsáhlé databáze geochemických dat jak na národní, tak mezinárodní úrovni, které jsou dnes přístupné i na *Internetu*. Významnou součástí základního geochemického výzkumu je rovněž výzkum složení měsíčních vzorků a horninových vzorků získaných v průběhu hlubinného vrtání v oblasti kontinentální a oceánické kůry (mezinárodní programy *ICDP – International Continental Drilling Program a IODP – Intergrated Ocean Drilling Program*). Součástí strukturní krystalografie je *krystalochemie*, která se zabývá vztahy mezi stavbou krystalové mřížky minerálů a chemickým složením minerálů. Krystalchemický výzkum je dnes významnou součástí přípravy nových materiálů (geopolymery, fotovoltaické články na bázi sulfosolí aj.). Krystalchemie je tudíž významnou součástí moderního materiálového inženýrství.

2. Fyzikálně chemické základy geochemie

Základem všech geochemických jevů jsou fyzikálně chemické procesy, které určují chování jednotlivých prvků a jejich sloučenin v přírodě. Tyto procesy mění fyzikálně chemický stav jak naší Země, tak okolního vesmíru. Způsobují jak pohyb jednotlivých chemických sloučenin, tak jejich přeměny. Změna fyzikálně chemického stavu přírodního prostředí je určována změnou teploty, tlaku a chemického složení jednotlivých prvků tohoto prostředí. Předpokladem poznání podstaty geochemických jevů je studium fyzikálně chemických vlastností prvků a jejich sloučenin v přístupných částech Země a jejím bezprostředním okolí (Měsíc, ostatní planety sluneční soustavy).

Geochemické látky

Země se skládá z přírodních materiálů, které vznikaly v průběhu jejího vývoje různými fyzikálně chemickými procesy. Tyto materiály, k nimž patří minerály, přírodní roztoky a přírodní plyny označujeme jako geochemické látky. Dnešní geochemie zkoumá i působení, distribuci prvků a sloučenin v přírodě, které vznikají lidskou činností (CO_2 , chlorované uhlovodíky, aj.). Geochemické látky jsou anorganického i organického původu a k jejich základním vlastnostem patří struktura, skupenství a chemické složení, včetně izotopického složení.

Struktura látek a chemická vazba

Většina látek tvořících hmotnou podstatu přírodního prostředí se skládá z atomů, které poutaných k sobě elektrostatickou energií, kterou označujeme jako chemická vazba. **Atomy** se skládají z tří základních stavebních jednotek – protonů, neutronů a elektronů. Protony a neutrony tvoří atomové jádro. Protony jsou pozitivně nabité částice, neutrony elektrický náboj postrádají. Elektrony jsou negativně nabité částice. Neutrálne nabité atomy mají shodný počet protonů a elektronů. Počet protonů je označovaný jako atomové číslo. Počet protonů a neutronů určuje atomovou hmotnost. Základem chemické vazby je energeticky výhodná existence dvou nebo více elektronů se záporným nábojem v silovém poli dvou nebo více atomových jader nabitych kladně. Vazební možnosti atomů jednotlivých prvků jsou určovány strukturou elektronového obalu v oblasti nejvíce vzdálené od jejich jádra (valenční sféra). Způsob existence elektronu je určován čtyřmi kvantovými čísly, přičemž elektrony ve vnějších elektronových sférách mají vyšší energii než elektrony umístěné ve vnitřních sférách. V závislosti na struktuře valenční sféry se vytvářejí jednotlivé typy chemické vazby a její

struktura rovněž rozhoduje o konfiguraci prostorových vazeb. Ochotu s jakou ten, který prvek poskytuje svůj vazebný elektron do vazby s dalším prvkem lze vypočítat z vazebních energií, ionizačních potenciálů a dalších parametrů chemické vazby a tato veličina se označuje jako **elektronegativita**. Elektronegativita vyjadřuje míru schopnosti atomu přijímat elektrony při vzniku chemické (iontové) vazby. Prvky s výrazně odlišnými hodnotami elektronegativity mohou jednak vytvářet pevnější vazby, jednak ponechávat na svých atomech částečný náboj a vytvářet tak ionty. Atom, který vykazuje velkou schopnost přijímat elektrony je považovaný za vysoce elektronegativní. Naopak atom, který elektrony snadno ztrácí, vykazuje nízkou hodnotu elektronegativity. Elektronegativita určitého prvku je závislá rovněž na pozici daného prvku v určité vazbě. Například uhlík vykazuje různou míru elektronegativity v závislosti na délce řetězců v organických látkách označovaných jako alkany. Hodnoty elektronegativity jsou bezrozměrné a umožňují nám posuzovat míru pevnosti iontové vazby. V závislosti na uspořádání valenční sféry se obvykle rozlišuje kovalentní, iontová a kovová vazba.

Iontová vazba mezi atomy nebo molekulami je výsledkem přenosu jednoho nebo většího počtu elektronů z jednoho atomu na jiný atom. Atom ztrácející elektron získává pozitivní náboj, kdežto atom elektron přijímající má následně náboj negativní. Iontové vazby jsou obvyklé mezi dvojicí kov – nekov, kdy kov má podobu atomu s pozitivním nábojem (cationu), kdežto nekov vystupuje v podobě atomu s negativním nábojem (anionu). V případě **kovalentní vazby** jsou vazební elektrony sdíleny oběma atomy. S takovouto vazbou se setkáváme u nekovů. Iontová a kovalentní vazba představuje dva protikladné typy chemické vazby. Vazby mezi atomy nejsou obvykle vyhraněně iontové nebo vyhraněně kovalentní. Příkladem takovéto vazby jsou polární vazby, označované také jako dipoly (např. O–H, C–O, H–F, C–Cl). V některých případech se vyskytuje vazba označovaná jako quadrupolová (např. CO). Zvláštním případem dipolové vazby jsou **vodíkové můstky**, které se vyskytují např. ve vodě (H–O). Pro rozlišení kovalentní a iontové vazby lze využít hodnoty elektronegativity. Atom, který elektron ochotně přijímá má vysokou hodnotu elektronegativity, kdežto atom, který elektron raději ztrácí, má hodnotu elektronegativity nízkou.

Zvláštním případem vazebních sil jsou **Van der Waalsovy síly**, které představují slabé, krátce působící síly mezi molekulami. Tyto síly mají velký význam v jílových minerálech a ve struktuře vody. Jejich působení se projevuje zejména v interakci mezi dipoly a quadrupoly a má převážně elektrostatickou povahu. Z přírody známe tři typy těchto sil –

síly způsobující interakci mezi stálými dipóly různých molekul, stálé dipóly, které mohou indukovat dipóly nepolárních molekul a Londonova disperze, jež způsobuje polarizaci molekul.

V pevných látkách s iontovou vazbou mají největší význam elektrostatické síly vyplývající z podstaty iontové vazby, kdežto kovalentní vazba a van der Waalsovy síly zde hrají podřadnou roli. Typickým příkladem iontové vazby je chlorid sodný (kamenná sůl). Pro pevné látky s iontovou vazbou je typický vyšší bod tání, často vyšší než 1 000 °C. Takovéto pevné látky jsou rovněž dobrým vodičem tepla a elektrického proudu. Rozpustnost látek s iontovou vazbou ve vodě je obvykle vysoká, řádově v desítkách až stovkách gramů na kilogram vody. Kovalentní vazba je typická pro některé velmi rozšířené minerály jako je křemen, alumosilikáty a jílové minerály. Rozpustnost látek s kovalentní vazbou ve vodě je výrazně nižší než v případě látek s iontovou vazbou.

Molekulová vazba spojená s existencí *van der Waalsových sil* nebo *vodíkových můstků* je typická pro organické látky, vyskytuje se však i ve struktuře jílových minerálů nebo ve struktuře ledu. Od výše uvedených vazeb se svým charakterem a vlastnostmi odlišuje *kovová vazba*, typická pro kovy, v níž převažují elektrostatické síly. Elektrony jednotlivých atomů jsou rovnoměrně rozmístěny v celé krystalové mřížce.

Velké množství přírodních pevných látek postrádá určité pravidelné uspořádání své struktury. Takovéto látky označujeme jako *amorfni*. Typickým příkladem amorfni látky je sklo nebo opál. Intermolekulární vazby v amorfních látkách zprostředkovávají van der Waalsovy síly nebo vodíkové můstky.

Krystalické mřížky přírodních látek nemají často z různých důvodů ideální podobu, odpovídající teoretickým předpokladům. Přírodní krystaly vykazují různé množství defektů krystalové mřížky. Typickými defekty přírodních krystalů jsou bodové defekty, jako jsou vakance, nebo drobné nečistoty způsobené přítomností cizorodých iontů. Lineární defekty se projevují dislokacemi krystalové mřížky nebo vznikem komplikovaných deformací mřížky.

Chemické vlastnosti látek jsou významně ovlivňovány *velikostí jednotlivých iontů*, která je obvykle vyjadřována hodnotou jejich *poloměru*. Pozitivně nabité atomy, *kationy* mají obvykle menší iontový poloměr než negativně nabité atomy, *aniony*. Iontový poloměr se současně zmenšuje se zvyšováním náboje daného iontu.

Geochemická klasifikace prvků

V návaznosti na periodický systém prvků navržený Mendělejevem byly v minulosti vytvářeny různé geochemické klasifikace prvků. Nejvíce rozšířená je *klasifikace Goldschmidtova* (1923), rozdělující prvky do čtyř skupin (siderofilní, chalkofilní, litofilní,

atmofilní). Aktuální úprava této klasifikace ještě vyčleňuje skupinu biofilních prvků. V geochemii magmatických hornin se dnes často používá rozdělení vybraných prvků na prvky kompatibilní, vstupující přednostně do mřížky prvních krystalujících minerálů a prvky nekompatibilní, které se akumulují ve zbytkové tavenině. Na základě velikosti iontového potenciálu jsou nekompatibilní prvky rozdělovány dále na prvky s vysokým (HFS – high field strength) a nízkým nábojem (LFS – low field strength). Prvky s nízkým nábojem (Cs, Rb, K, Ba, Sr) se označují často též jako velké litofilní prvky (LIL – large ion lithophile). K typickým HFS prvkům patří Th, U, Hf, Nb, Ta a prvky vzácných zemin (REE). Skupina prvků na přechodu mezi nekompatibilními a kompatibilními prvky se někdy označuje jako prvky tranzitní (Mn, Co, Zn, Cu, Ni).

Izotopy

Atomy, jejichž jádra mají stejný počet protonů, ale různý počet neutronů označujeme jako izotopy. V současné době známe asi 300 stabilních a více než 1 200 radioaktivních izotopů, z nichž pouze 50 izotopů vzniká v přírodních podmínkách. Radioaktivní izotopy nejsou schopny trvalé existence a radioaktivními procesy se mění na jiná atomová jádra. Obvykle rozlišujeme těžké radioaktivní izotopy vytvářející tři rozpadové řady (uran-radiovou, aktiniovou a thoriovou) a prvky, které mají jak stabilní izotopy, tak přirozené radioaktivní izotopy s velkým poločasem rozpadu (^{40}K , ^{87}Rb , ^{187}Re aj.). Rozpadem radioaktivních mateřských prvků vznikají dceřiné izotopy označované jako radiogenní izotopy (^{40}Ca , ^{40}Ar , ^{87}Sr , ^{187}Os). V přírodě mimoto existují lehké radioaktivní izotopy s krátkým poločasem rozpadu (^{14}C , ^{10}Be , ^{3}H), které vznikají účinkem kosmického záření i v současnosti. Významné množství umělých radioaktivních izotopů se dostalo do přírodního prostředí (typicky ^{137}Cs) v průběhu pozemních zkoušek jaderných zbraní a následkem havárií jaderných reaktorů (Černobyl, Fukušima).

Procesy radioaktivního rozpadu, spolu s dalšími fyzikálně chemickými procesy způsobují variabilitu izotopického složení jednotlivých prvků, které označujeme jako proces izotopické frakcionace. Konstantní rychlosti rozpadu přirozených radioaktivních prvků se využívá ke stanovení stáří minerálů a hornin, případně ke stanovení stáří procesů, které se na následné přeměně hornin a minerálů podílely (regionální metamorfóza, vznik rudních ložisek apod.). Toto studium reprezentuje dnes samostatný vědní obor – geochronologie. Při určování stáří se obvykle vychází z obsahu radioaktivních a stabilních izotopů rozpadových řad ($^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$), resp. z poměru radioaktivních a stabilních prvků (U/Pb). Studium frakcionace izotopů se využívá rovněž k řešení problémů původního zdroje dané

horniny nebo k poznání vývoje určitého geochemického systému. V tomto případě se často využívá studium frakcionace stabilních izotopů. Vzhledem k tomu, že izotopické variace způsobené frakcionací stabilních izotopů jsou velmi malé, je možné pouze srovnání těchto změn s určitým pracovním standardem. V tomto případě se měření vztahují k mezinárodním standardům se známým izotopickým složením a výsledné hodnoty se vyjadřují hodnotou δ (delta), která vychází ze vztahu $(R_{vz} - R_{st})/R_{st} \times 1000$. Hodnota R je příslušným izotopickým poměrem (D/H , $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$) a výsledná hodnota δ se vyjadřuje v jednotkách ‰ (promile).

Skupenství látek

Látky mohou v přírodě existovat ve třech skupenstvích – *plynném, kapalném a tuhém*. Zvláštním případem kapalného skupenství jsou *elektrolytické roztoky*. Elektrolytické roztoky jsou roztoky, v nichž rozpuštěné látky jsou disociovány na ionty, které mají elektrický náboj. Typickým příkladem přírodního elektrolytického roztoku je mořská voda, nicméně všechny přírodní vody představují elektrolyty. Některé látky, např. voda se v přírodě vyskytují ve všech třech skupenstvích, některé mohou existovat pouze v jednom skupenství. Někdy se ještě uvažuje o čtvrtém skupenství, kterým je plasma. V plasmatickém stavu se mohou látky vyskytovat při velmi vysokých teplotách nebo v elektrických výbojích.

Geochemický systém

Geochemickým systémem nazýváme tu část Země nebo okolního vesmíru, jejíž chemické vlastnosti a chování studujeme. Vše co se nachází mimo studovaný systém, je označováno jako okolí. Podle možnosti látkové výměny geochemického systému se svým okolím rozlišujeme uzavřené a otevřené geochemické systémy. V uzavřeném systému může docházet k energetické výměně s jeho okolím, vyloučená je však látková výměna. U otevřeného systému může doházet jak k energetické výměně, tak látkové výměně s jeho okolím. Pro podrobné studium vlastností a chování systému jsou nejhodnější uzavřené systémy a to i v případě, kdy je uzavřenosť systému limitována jen určitým časovým obdobím. Zvláštním případem geochemického systému jsou rezervoáry, které jsou natolik veliké, že případná energetická nebo látková výměna s jejich okolím nemá významný vliv na celkové chování daného systému. Příkladem takového rezervoáru může být oceán nebo atmosféra.

Geochemické systémy se skládají z jednotlivých *chemických složek*, což jsou nezávislá chemická individua (např. plagioklasy tvoří pevný roztok albitové a anortitové složky, přičemž na složení tohoto minerálu se podílí pět prvků Ca, Na, Al, Si, O). Základní stavebním

prvkem geochemického systému jsou elementární částice, představované jednotlivými atomy nebo molekulami. Chemické složky jsou definovány stálým chemickým složením. Pod chemickými složkami si můžeme představit ionty, molekuly plynů nebo kapalin, pevné fáze (např. albit). Zdánlivě jednoduché geochemické systémy mohou být tvořeny větším počtem chemických složek.

Příkladem takového systému může být systém $\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. V tomto systému se mohou vyskytovat následující složky, voda ve formě kapaliny nebo páry, pevné sloučeniny jako je vodnatý sádrovec nebo bezvodý anhydrit a řada jednotlivých iontů – Ca^{2+} , SO_4^{2-} , CaSO_4^0 , H^+ a OH^- .

Chemické složky vytvářejí *fáze systému*. Fáze je definována jako ta část systému, která je homogenní, fyzikálně odlišitelná a oddělená od ostatních fází hraničními plochami, na nichž se vlastnosti skokem mění. V případu, že se systém skládá z jedné fáze, označujeme takovýto systém za homogenní. Naopak systémy tvořené větším počtem fází jsou systémy heterogenní. Fáze mohou být reprezentovány čistými látkami nebo homogenními směsmi. Dokonalá rozpustnost plynů způsobuje, že plyny jsou reprezentovány jako jediná fáze. Rovněž směs dvou vzájemně dobře mísetelných kapalin představuje jedinou fazu. Geochemický systém obvykle popisujeme prostřednictvím jednotlivých fází. Z hlediska počtu fází nejčastěji rozlišujeme systémy složené z jedné, dvou, tří, případně více fází. Typickým jednofázovým systémem je homogenní směs většího počtu plynů nebo tavenina vzniklá roztavením většího počtu dobře mísetelných složek. Typickým dvojfázovým systémem je tavenina tvořená dvěma obtížně mísetelnými kapalinami (směs sulfidické a bazaltové taveniny v případě Cu-Ni ložisek). Nejznámějším trojfázovým systémem je systém led – voda – vodní pára.

Soubor vlastností systému, kterými je teplota, tlak a koncentrace jednotlivých látek určuje *stav systému*. Koncentrace jednotlivých látek v systému se obvykle vyjadřuje v molech. Mol je definován jako množství látky, který odpovídá počtu atomů v 12 gramech uhlíku C^{12} . Skutečný počet atomů uhlíku v tomto množství je vyjadřováno jako Avogadrova konstanta. Její dnešní hodnota zjištěná experimentálně má hodnotu $6,002045 \times 10^{23}$ jednotek mol^{-1} . Hmotnost jednoho molu určité látky vyjádřená v gramech je rovna součtu hmotnosti atomů obsažených v dané látce. Tudíž hmotnost jednoho molu nefelinu vyjádřeného vzorcem NaAlSiO_4 je $142,06 \text{ g mol}^{-1}$. Pro vyjádření množství látek v geochemickém systému se obvykle používají následující jednotky:

Molální jednotky vyjadřující počet molů dané látky na kilogram druhé látky. Druhá látka je označována jako rozpouštědlo, všechny ostatní látky se označují jako rozpouštěné

látky. Vyjadřování v molech se obvykle používá pro roztoky nebo jiné, dokonale mísitelné směsi. Molární jednotky vyjadřují počet molů dané látky na litr, nebo na dm^3 roztoku. U zředěných vodních roztoků při nízké teplotě a tlaku jsou hodnoty molálních a molárních jednotek prakticky totožné. Molární zlomek vyjadřuje počet molů sledované látky dělený celkovým počtem molů všech látek v dané fázi. Molální a molární jednotky jsou používány pro vodné roztoky, kdežto molární zlomky jsou používány u nevodních roztoků nebo u roztoků pevných látek.

Stav systému je definován pomocí proměnných systému nebo s využitím stavových funkcí. Změny stavových funkcí jsou zcela závislé na počátečním a konečném stavu systému. Změny stavu geochemického systému mohou být rovnovážné (vratné, reverzibilní) nebo nerovnovážné (nevratné, irreverzibilní).

Vlastnosti geochemických systémů lze rozdělit do tří skupin – *extenzivní, intenzivní a dynamické*. Extenzivní vlastnosti jsou aditivní, jejich hodnota je rovna součtu jednotlivých jejich částí (hmotnost, objem, tepelný obsah). Intenzivní vlastnosti jsou nezávislé na velikosti a hmotě systému, nejsou aditivní a vztahují se k jednotlivým bodům systému (teplota, tlak, koncentrace látek, elektrochemické potenciály). Intenzivními vlastnostmi jsou rovněž všechny specifické vlastnosti vzniklé podílem dvou extenzivních vlastností (specifická hmotnost, molární tepelný obsah). Dynamické vlastnosti jsou funkci času. Základní dynamickou vlastností je tok látek mezi jednotlivými částmi systému.

Termodynamika geochemických procesů

Termodynamika se zabývá studiem energetických efektů fyzikálně chemických procesů. Energetiku chemických procesů studuje chemická termodynamika. Termodynamika geochemických procesů, jako dosud nejpracovanější část geologické termodynamiky se zabývá aplikací zákonů chemické termodynamiky na geochemické systémy. Z hlediska termodynamiky je geochemický systém definován jako skupina látek vzájemně na sebe působících, která je oddělena od svého okolí. Stav systému charakterizují termodynamické veličiny (objem, teplota, tlak, koncentrace látek, energie aj.). Všechny změny systému, které vyvolávají změnu všech nebo jen některých termodynamických veličin, označujeme jako termodynamický proces. Termodynamické procesy mohou probíhat při konstantní teplotě (izotermické), konstantním tlaku (izobarické) nebo při konstantním objemu (izochorické). Procesy, při nichž termodynamický systém nepřijímá ani neodevzdává teplo, ale dochází k energetické výměně formou mechanické práce, se označují jako procesy adiabatické.

Termodynamické zákonitosti geochemických procesů lze však studovat jen u systémů, kde došlo k ustavení rovnováhy. Pochody, které vedou k ustavení rovnováhy, studuje kinetika. Vzhledem k tomu, že geochemické procesy vyskytující se v přírodě probíhají často velmi pomalu, je použití termodynamických zákonů při studiu těchto procesů značně omezené. Mimo rovnovážných systémů proto obvykle ještě uvažujeme nestabilní systémy nebo systémy metastabilní.

Dalším problémem, s nímž se setkáváme při studiu termodynamiky geochemických procesů, je uzavřenosť, resp. otevřenosť systému. V termodynamice jsou obvykle uvažovány čtyři typy systémů:

- a) *Izolované systémy* – systémy v nichž nedochází k výměně hmoty ani energie s okolním prostředím.
- b) *Adiabatické systémy* – systémy kde dochází k výměně energie formou práce, nedochází však k výměně tepla nebo hmoty.
- c) *Uzavřené systémy* – systémy v nichž může docházet k výměně energie nebo tepla s okolím, ale nedochází k látkové výměně.
- d) *Otevřené systémy* – systémy v nichž dochází k výměně jak energie, tak hmoty s okolím. Tento typ systémů se v geochemických procesech uplatňuje nejčastěji.

Zákonitosti výměny energie patří k **základním termodynamickým zákonům**. Jestliže se dostanou do kontaktu dvě, různě horká tělesa, dochází postupně k vyrovnávání teploty obou těles a následně k ustavení tepelné rovnováhy. Podmínky dosažení tepelné rovnováhy jsou obvykle označovány jako **nultý zákon termodynamiky**. Je-li geochemický systém A v tepelné rovnováze se systémem B a systém C je v teplém rovnováze se systémem C, pak jsou v energetické rovnováze rovněž systémy A a C. Následně **prvním zákonem termodynamiky** je zákon o zachování energie, který říká, že energie může nabývat různých forem, nemůže však dojít k jejímu totálnímu zničení nebo naopak k jejímu samovolnému vzniku. Neboli práce a teplo jsou rovnocennými formami přenosu energie, jejíž množství je ve vesmíru konstantní. Práce je definována jako součin síly (f) a dráhy (s):

$$dW = df \times ds$$

Z pokusů fyzika Joula v polovině 19. století vyplynulo, že množství získaného tepla (Q) odpovídá množství vykonané práce (W):

$$dW = dQ$$

Další experimenty vedly k definici významné stavové veličiny – vnitřní energie (U):

$$dU = dQ - dW$$

Každá látka nebo soustava látek obsahuje určité množství energie, které označujeme jako ***vnitřní energie***. Vnitřní energie je funkcí stavu soustavy a je určována především teplotou, tlakem a objemem. Absolutní hodnotu vnitřní energie určit nelze, v souladu se zákonem o zachování energie lze však měřením změn tepla a vykonané práce stanovit velikost změny vnitřní energie při přechodu termodynamického systému z jednoho stavu do jiného stavu.

Pro popis chemických reakcí, probíhajících za konstantního tlaku se používá hodnota ***entalpie***. Jestliže termodynamický systém za konstantního tlaku zvětšuje svůj objem, je změna entalpie větší než změna vnitřní energie, a to o příslušnou objemovou práci. Změny vnitřní energie nebo entalpie mají význam při rozlišování endotermického, resp. exotermického charakteru fyzikálně chemické reakce. V případě endotermické reakce se teplo spotřebovává, v případě exotermické reakce se teplo naopak uvolňuje. Standardní hodnoty entalpií jednotlivých reakcí jsou tabelovány pro teplotu 25 °C, tlak 0,1 MPa a jeden mol dané modifikace látky. Další termodynamická funkce, ***entropie*** se používá pro vyjádření degradace energie při různých fyzikálně chemických procesech. Entropie je současně mírou neuspořádání termodynamického systému. Čím má systém pravidelnější uspořádání, tím má nižší hodnotu entropie. Přechody mezi jednotlivými skupenstvími jsou provázeny náhlým vzrůstem entropie. Čím je teplota vyšší a stupeň uspořádání látek nižší, tím více vzrůstá entropie celého systému. Vztah entropie a tepelné výměny je definován ***druhým zákonem termodynamiky***, který lze vyjádřit několika způsoby. Entropii (S) lze definovat následujícím vztahem:

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

Změny entropie se v této rovnici počítají z hodnoty vratného tepla (Q_{rev}) a teploty (T). Jestliže se absolutní teplota ideálního krystalu při tlaku 0,1 MPa blíží k teplotě 0°K, blíží se jeho hodnota entropie nule. Tento vztah platí i pro reakční změny entropie. Tento vztah neboli ***třetí zákon termodynamiky*** umožňuje počítat hodnoty absolutní entropie jednotlivých fází z měření tepelné kapacity. Hodnoty absolutní entropie jsou tabelovány pro velké množství minerálních fází pro teploty 25 °C a tlak 0,1 MPa.

Dalšími významnými termodynamickými veličinami jsou ***Helmholtzova energie*** neboli ***volná energie*** a ***Gibbsova energie*** neboli volná entalpie. Obě energie umožňují charakterizovat pravděpodobnost určité chemické reakce a odchylku termodynamického systému od rovnovážných stavů. Volná energie (F) je stavová funkce definovaná následujícím vztahem vnitřní energie (U), teploty a entropie (S):

$$F = U - TS$$

Pro F platí, že za konstantní teploty a konstantního objemu je změna volné energie rovná nule.

Gibbsova energie neboli volná entalpie (G) je energie, která umožňuje průběh určitého chemického procesu. Volná entalpie je definována následující rovnicí:

$$G = H - TS,$$

kde hodnota H odpovídá entalpii. Pokud je rozdíl této energie mezi produkty reakce a výchozími látkami nulový, reakce se zastaví a systém dosáhne termodynamické rovnováhy. Podmínky dosažení takovéto rovnováhy považujeme za kritérium chemické rovnováhy. Při termodynamické rovnováze dosáhne aktivní produkt reakce určité hodnoty, kterou označujeme jako rovnovážnou konstantu reakce. Pro objasnění geochemických procesů se často zjišťuje vztah mezi rovnovážnou konstantou, teplotou, případně tlakem. K výpočtu sklonu reakčních křivek mezi dvěma minerálními fázemi v P-T prostoru se používá Clausius-Clapeyronova rovnice:

$$\tan \alpha = dp/dT = dS/dV$$

Je-li změna entropie (S) při reakci veliká, bude reakce výrazně závislá na teplotě, naopak při velké změně molárního objemu bude reakce závislá na tlaku. Tento vztah rovněž determinuje distribuci jednotlivých chemických složek mezi dvěma koexistujícími fázemi a využívá se pro určování teploty, případně tlaku geochemických procesů (granát-biotitový geotermometr, Al-amfibolový geobarometr).

Změny v distribuci stopových prvků mezi jednotlivými minerálními fázemi jsou často využívány při modelování frakční krystalizace v magmatických systémech, parciálního tavení a modelování míšení dvou nebo více magmat (mixing, mingling). Distribuční koeficienty lze určit na základě studia geochemických systémů minerálních dvojic. Velmi rozšířeným způsobem určování distribučních koeficientů je zjišťování koncentrace daného prvku ve vyrostlicích vulkanických hornin a koncentrace prvku ve zbytkové základní hmotě horniny. Pro modelování pomocí distribučních koeficientů se nejčastěji využívají změny v koncentracích Ba, Rb, Sr, prvků vzácných zemin, Ni a Cr.

Chemický potenciál látky je definován jako přírůstek energie v termodynamickém systému způsobený přírůstkem molárního množství látky. Pro systémy o určité teplotě, tlaku a chemickém složení je chemický potenciál definován změnou Gibbsovy energie. Z termodynamiky plynů, pevných látek a rozpuštěných látek plyne, že chemický potenciál je funkcí termodynamické koncentrace látek, která se obvykle označuje jako **aktivita** a pro plyny **fugacita**. Aktivita nebo fugacita představují zvláštní koncentrační veličiny, které mimo jiné

vyjadřují míru odchylky koncentrace látky vstupující do reakce od analyticky zjištěných koncentrací látek v roztocích nebo parciálních tlaků plynů v jejich směsích. V rovnovážném stavu je hodnota chemické potenciálu jakékoli látky shodná ve všech fázích, v nichž se tato látka vyskytuje. Hodnoty aktivity se odvozují z rozdílů energií mezi látkou v systému o známé teplotě a tlaku a toutéž látkou v jejím standardním stavu. Aktivita je bezrozměrnou veličinou a je vždy vztahována k hodnotám platným pro danou látku v jejím standardním stavu.

Podrobnější informace o chemické termodynamice, včetně všech nezbytných matematických rovnic a základních termodynamických dat lze najít v učebnicích fyzikální chemie (Brdička et al. 1972, Brdička a Dvořák 1977, Moore 1979). Existují ovšem i příručky určené pro studenty a pracovníky jednotlivých geovědních oborů (Wood a Fraser 1976, Fraser 1977, Greenwood 1977, Powell 1978, Bouška et al. 1980, Chatterjee 1991, Anderson a Crerar 1993, Fletcher 1993, Rieder a Povondra 1997, Nordstrom a Munoz 2006).

Fázové pravidlo

Uzavřený heterogenní systém se skládá z několika fází (f), které jsou tvořené chemickými složkami (s). Systém je vystaven určité teplotě, tlaku a je charakterizován aktivitami nebo chemickými potenciály zúčastněných složek. Teplota, tlak a chemické potenciály se v průběhu vývoje systému mění. Pokud je rychlosť chemických reakcí dostatečná, dochází v systému k ustavení chemické rovnováhy. V rovnovážném systému je počet koexistujících fází určován Gibsovým fázovým pravidlem:

$$f = s - v + 2,$$

kde v je počet vlastností systému, které se mohou nezávisle měnit, aniž by některá z fází systému zanikla nebo vznikla. Tento počet proměnných se nazývá stupeň volnosti systému. Pomocí fázového pravidla lze definovat invariantní systémy s nulovým stupněm volnosti, univariantní systémy, kde je možno nezávisle měnit jeden parametr, aniž by došlo ke změně počtu fází, který je rovný počtu složek plus jedna, divariantní systémy, kde počet fází je roven počtu složek a trivariantní systémy, kde je o jednu méně fází než složek. V tomto případě se může v systému měnit kromě teploty a tlaku nezávisle i jeden z chemických potenciálů, aniž by byla porušena chemická rovnováha. Vzhledem k tomu, že v geochemických systémech se obvykle uplatňuje divariantní systém, kdy počet fází je roven počtu složek, označuje se někdy tento případ jako **mineralogické fázové pravidlo**. Fázové pravidlo ovšem nelze použít v relativně častém případu, kdy se v geochemickém systému vyskytují metastabilní fáze.

Aplikaci fázového pravidla v geochemických systémech jsou věnovány zejména příručky Boušky et al. (1980), Chatterjee (1991), Riedera a Povondry (1997).

Fázové diagramy

Fázové diagramy slouží k zobrazení závislosti výskytu jednotlivých fází v rovnovážných heterogenních systémech na proměnných veličinách daného systému (nejčastěji závislosti na teplotě a tlaku). Způsob zobrazení dané závislosti se řídí poměrem závislých a nezávislých proměnných. V jednosložkovém systému vody můžeme podmínky rovnováhy všech tří fází vyjádřit plošným diagramem, protože systém má nejvýše dvě volnosti vyjadřitelné změnami na ose X, resp. Y. Výrazně komplikovanější jsou fázové diagramy vícesložkových systémů. Znázornění dvousložkového systému vyžaduje již použití trojrozměrného diagramu. Diagramy složitějších systémů se třemi a více proměnnými se obvykle zobrazují větším počtem plošných grafů sestavených vždy pro určitou teplotu, tlak a koncentraci zkoumaných látek. Pro tvorbu fázových diagramů v geovědních oborech existuje řada počítačových programů (Berman et al. 1987, Connolly a Kerrick 1987, Brown et al. 1988, Connolly 1990, Spear et al. 1991, Johnson et al. 1992, Martín 1996). Pro vlastní výpočty jsou k dispozici databáze termodynamických dat se zvláštním zaměřením na geovědní obory (Clark 1966, Helgeson et al. 1978, Robie et al. 1978, Berman 1988, Holland a Powell 1990, Saxena et al. 1993).

V jednosložkovém diagramu, kdy má systém dvě volnosti lze současně stanovit bod, v němž mohou být přítomné všechny tři fáze. Jedná se o tzv. trojný bod. V metamorfni petrologii je velmi významným jednosložkovým diagramem systém Al_2SiO_5 , kdy v trojném bodu mohou spolu koexistovat tři fáze této látky, minerály andalusit, kyanit a sillimanit. Na druhé straně právě na tomto diagramu lze dobře demonstrovat, jak je obtížné na základě experimentů nebo termodynamických výpočtů stanovit věrohodnou pozici tohoto bodu.

Fázové diagramy dvousložkových (binárních) systémů mohou být už výrazně složitější. V souladu s fázovým pravidlem může systém mít při existenci jedné fáze tři volnosti, resp. dvě volnosti v systémech s výskytem dvou fází. V magmatické petrologii se nejčastěji setkáváme s dvěma příklady takovýchto systémů. Diagram systému forsterit-fayalit slouží pro modelování bazických až ultrabazických magmat obsahujících olivín. Bod tání olivínu je určován poměrem forsteritové a fayalitové složky. S přibýváním fayalitové složky klesá plynule bod tání z 1890°C pro čistý forsterit po křivce označované jako *likvidus* až k 1205°C pro čistý fayalit. Teplota krystalizace taveniny je tudíž závislá na poměru forsteritové a fayalitové složky. Složení výsledného pevného roztoku je dáno při určité teplotě bodem na

křivce označované jako ***solidus***. V oblasti mezi likvidem a solidem dochází k parciální krystalizaci, kdy spolu koexistují tavenina a pevný roztok.

K složitějšímu vývoji dvousložkového systému dochází v podmínkách, kdy z taveniny vznikají při jejím chladnutí dvě nové fáze. V tomto případě se jedná o tak zvané ***eutektické systémy***. Eutektický bod reprezentuje bod, kdy směs dvou látek dosahuje nejnižšího bodu tání. Pod hodnotou teploty eutektického bodu se vyskytuje v pevném stavu jak příslušná minerální fáze, tak eutektická směs obou látek. Nad eutektickou teplotou je v pevném stavu vždy jen jedna minerální fáze a zbývající část systému je tvořena taveninou. Typickým eutektickým systémem je systém draselný živec – plagioklas, obvykle demonstrovaný na krystalizaci ortoklasu a albitu. V eutektických systémech se množství krystalujících fází nemění a tavení v těchto systémech proto označujeme jako ***kongruentní tavení***. V některých případech dochází v průběhu krystalizace ke vzniku dalších minerálních fází a proces takového tavení označujeme jako ***tavení inkongruentní***. Při tomto způsobu tavení je vykryštalizovaný minerál taveninou opět rozpouštěn a vzniká z něj nový minerál a tavenina. Bod na eutektické křivce, v němž dochází k novému rozpouštění, označujeme jako ***peritektikum***. Příkladem takového systému, s nímž se lze setkat při krystalizaci kyselých vulkanických hornin je systém leucit – SiO_2 .

V případě zobrazení třísložkových (ternárních) systémů může nastat případ, kdy je nutné graficky zobrazit vztahy až čtyř stupňů volnosti. Pro znázornění těchto systémů se mohou použít prostorové diagramy, které se však obvykle pro větší názornost zobrazují jako plošné diagramy promítnutím prostorových závislostí na základnu. Typickým příkladem ternárních diagramů jsou diagramy zobrazující krystalizaci granitových magmat. V tomto případě se obvykle používají diagramy zobrazující na místo skutečných minerálů jejich normativní ekvivalenty. Z konvenčních důvodů se k tomu nejčastěji používají normativní minerály vypočtené CIPW normou – křemen (Q), K-živec (Or), albit (Ab), anortit (An). V tomto případě dvě různé složky vytvářejí binární eutektické směsi a vybrané tři složky vytvářejí ternární eutektikum. Vzhledem k tomu, že v případě granitových geochemických systémů se jedná o značné zjednodušení přírodního systému (zanedbání obsahu slíd apod.), označují se tyto systémy obvykle jako haplogranitové systémy. Mimoto existují experimentální práce, jejichž cílem bylo zjištění vlivu dalších látek na pozici zejména eutektického bodu (vliv různých koncentrací vody, fluoru, lithia aj.), resp. průběh solidu granitové taveniny. Jiným příkladem ternárního systému, typického pro krystalizaci bazických magmat, je systém forsterit – enstatit – křemen. Jedná se o systém složený ze tří dílčích eutektických systémů.

Rozpustnost pevných látek

Velká většina přírodních pevných látek je více či méně rozpustná ve vodě. Pevná látka se rozpouští tak dlouho, až nastane mezi touto látkou a roztokem chemická rovnováha. Rozpuštěné, rovnovážné množství dané látky označujeme jako její rozpustnost. Rozpustnost jednotlivých pevných látek kolísá v širokých mezích. S využitím Guldberg-Waagova zákona o působení aktivních hmot lze vztah mezi pevnou látkou a roztokem vyjádřit součinem rozpustnosti. Hodnoty rozpustnosti a součinu rozpustnosti mají rozhodující význam při sledování chování látek v přírodních vodných roztocích (mořská voda, minerální a prosté vody, hydrotermální roztoky, hlubokomořské solanky). Roztoky v nichž jsou rozpouštěné látky disociovány na ionty vlastnící elektrický náboj, označujeme jako elektrolytické roztoky. Elektrolytické roztoky tvoří největší podíl přírodních vodních roztoků. Do vodních roztoků mohou vstupovat rovněž elektricky neutrální molekuly, například molekuly organických kyselin (kyselina octová). V průběhu rozpouštění látek ve vodě dochází z energetického hlediska k uvolňování nebo naopak spotřebě tepla.

Rozpustnost plynů

Geochemických procesů se mimo vodních roztoků často rovněž účastní plyny. Největší význam mají plyny jako jsou O_2 , CO_2 , H_2S a CH_4 . Rozpustnost plynů se řídí Henryho zákonem, který operuje jednak s fugacitou, jednak s Henryho konstantou rozpustnosti. V případě nízkých tlaků lze fugacitu nahradit parciálním tlakem. Pokud plyny v roztoku chemicky reagují, je pro vyjádření jejich rozpustnosti nezbytné znát rovněž rovnovážné konstanty jednotlivých chemických reakcí. Modelování rozpustnosti reaktivních plynů, např. CO_2 je nutné řešit výpočty fyzikálně chemických rovnováh (Garrels a Christ 1965, Pačes 1972, Bethke 1996, 2008, Zeman 2002).

Komplexotvorné rovnováhy

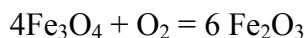
Rozpuštěné pevné látky a reaktivní plyny v roztoku disociují na jednoduché molekuly a ionty. Rozpuštěné látky se k sobě váží koordinovaně tím, že navzájem sdílejí jeden nebo více elektronů. Kolem centrálního iontu se shlukují ionty nebo molekuly, které mohou být donorem elektronů. Takovéto ionty nebo molekuly se označují jako ligandy. Typickými přírodními ligandy jsou OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} a větší množství organických aniontů (Zeman 2002). Koordinované skupiny centrálních iontů a ligandů se nazývají komplexními ionty a molekulami. Mezi jednoduchými a komplexními ionty se v roztoku relativně rychle ustaluje

chemická rovnováha. Rovnovážné koncentrace komplexních iontů zvyšují rozpustnost pevných látek a plynů.

Komplexotvorné rovnováhy umožňují intenzívní transport kovů v roztocích. K typickým přírodním komplexům patří roztoky s centrálním iontem šestivalentního uranu UO_2^{2+} a ligandy tvořenými CO_3^{2-} , PO_4^{3-} . Modelování komplexotvorných rovnováh je v geochemii využíváno především pro vysvětlení migrace mědi, zinku, uranu a vanadu při tvorbě exogenních ložisek těchto kovů nebo pro modelování procesů probíhajících v připovrchových zónách těchto ložisek. V připovrchových zónách dochází ke vzniku sekundárních minerálů obsahujících výše uvedené ligandy. Velký význam mají komplexotvorné rovnováhy rovněž v geochemii přírodních vod, případně vod znečištěných průmyslovou činností (odpadní, skládkové a důlní vody).

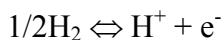
Oxidačně redukční rovnováhy

V termodynamických systémech, které se skládají z látek schopných oxidace nebo redukce probíhají fyzikálně chemické reakce, jejichž podstata se vysvětluje výměnou elektronů. Oxidace je proces, při němž dochází ke ztrátě elektronů v oxidující se látce. Naopak redukující látka při této reakci elektrony získává. K oxidačním reakcím dochází především mezi kyslíkem a chemickými látkami, které jsou s ním schopné reagovat. Příkladem jednoduché oxidační reakce může být přeměna magnetitu na hematit:



Jinými oxidačními látkami, vyskytujícími se v přírodě jsou ozon, kysličník uhličitý a nitráty. Naopak mezi redukční látky patří uhlík, kysličník uhelnatý, sirovodík a kysličník siřičitý. Vysvětlení podstaty oxidačně-redukčních reakcí bylo odvozeno z teorie galvanických článků. Tendenci oxidačně redukčních systémů, v nichž probíhá reverzibilní reakce, charakterizuje oxidačně redukční potenciál. Z termodynamického hlediska geochemický systém v průběhu oxidačně redukčních reakcí vykonává elektrickou práci, jejíž množství je určováno součinem náboje a elektrického potenciálu, kterým náboj prošel. Změna oxidačního stavu chemických látek je častou součástí různých geochemických procesů. Pokud je změna reverzibilní a dostatečně rychlá, ustaluje se mezi oxidovanými a redukovanými látkami chemická rovnováha. Rovnováhu lze definovat oxidačně redukčním potenciálem systému a poměrem aktivit oxidovaných a redukovaných látek. Normalizované vyjádření elektrochemických výpočtů se provádí s využitím konvenční nulové hladiny oxidačně redukčních potenciálů, jenž je určená potenciálem standardní vodíkové elektrody. Ve fyzikálně chemických učebnicích a studiích jsou oxidačně redukční potenciály obvykle vztažené k vodíkové

elektrodě a jsou tudiž označovány symbolem Eh (E_H) (Garrels a Christ 1965, Brookins 1988). Hodnota nulového potenciálu vodíkové elektrody je odvozena z následující reakce:



V novějších příručkách se lze často setkat s vyjádřením hodnoty oxidačně-redukční reakce pomocí negativního logaritmu aktivity elektronů v roztoku. Jedná se hypotetickou jednotku označovanou jako $p\epsilon$:

$$p\epsilon = -\log a_e$$

Relaci mezi hodnotami Eh a $p\epsilon$ lze pro teplotu 25 °C vyjádřit následující rovnicí:

$$p\epsilon = 16,9 \times Eh$$

Pro grafické vyjádření chování oxidačně-redukčních systémů ve vodných roztocích se nejčastěji používají Eh – pH, resp. $p\epsilon$ - pH diagramy (Garrels a Christ 1965, Brookins 1988, Bethke 1996, 2008). Tyto diagramy jsou v geochemii využívány především při modelování podmínek koexistence a stability sloučenin a minerálů železa, mědi, uranu, vanadu aj. Parametr pH vyjadřující aktivity vodíkových iontů je základním parametrem vodných roztoků. Podobně, jako parametr $p\epsilon$, parametr pH je definován jako záporný logaritmus, tentokrát však záporný logaritmus aktivity vodíkových iontů:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+}$$

Diagramy $p\epsilon$ -pH jsou svým způsobem podobné fázovým diagramům, odvozeným z fázového pravidla. Na rozdíl od fázových diagramů pole jednotlivých sloučenin (iontů) v daném systému nereprezentují pole stability těchto sloučenin, ale oblast v níž za daných $p\epsilon$ -pH podmínek uvedená sloučenina nebo iont (iontový komplex) v roztoku převládají. Roztok současně, ve smyslu fázového pravidla, reprezentuje jedinou fázi. Hranice jednotlivých polí reprezentují tudíž nikoliv fázová rozhraní, ale rozhraní, na němž aktivity sloučenin (iontů), převažujících v oblastech oddělených touto hranicí, jsou shodné. Lze tedy říci, že $p\epsilon$ -pH diagramy představují určitý typ aktivitních diagramů.

Ve výše teplotních magmatických systémech, v nichž jsou přítomné pevné roztoky (magmatické taveniny) se oxidačně redukční stav těchto systémů obvykle vyjadřuje rovnovážnými hodnotami fugacity kyslíku. V těchto případech je hodnota $p\epsilon$ nahrazena záporným logaritem fugacity kyslíku ($-\log fO_2$) a na místo pH je uvažována jako proměnná teplota. Nejčastěji jsou tyto diagramy používány pro odhad oxidačně-redukčních podmínek za nichž vznikaly oxidy železa a titanu, případně další minerály obou prvků (titaničit, fayalit apod.). Pro kalibraci těchto systémů jsou tradičně používány různé oxidicko-silikátové pufry (NNO – Ni-NiO, QIF – křemen-Fe-fayalit, IW – Fe-wüstit, WM- wüstit-magnetit, FMQ –

fayalit-magnetit-křemen a MH – magnetit a hematit). Příslušné reakce jsou používány nejen pro odhad fugacity (parciálního tlaku) kyslíku v magmatickém systému, ale též jako geotermometr (magnetit-hematitový termometr).

Aktivitní diagramy

Zvláštním druhem fázových diagramů jsou diagramy vyjadřující termodynamickou stabilitu jednotlivých fází a jejich rovnovážné složení v závislosti na aktivitě jednotlivých chemických složek. V případě oxidačně redukčních rovnováh je jednou z proměnných aktivita elektronů vyjadřovaná hodnotou Eh, resp. pε. V ostatních případech se vypočítávají aktivity jednotlivých iontů (např. Ca^{+2}) nebo ligandů (např. HCO_3^-). Výpočet aktivit iontů v roztocích vychází z molality (počtu molů rozpuštěné látky/kg rozpouštědla) a z Debye-Hückelova zákona. V geochemii se aktivitní diagramy používají především v hydrogeochemii a v geochemii hydrotermálních procesů (Pačes 1972, Bethke 1996, 2008).

Modelování rovnováh ve vodných roztocích

Vodné roztoky představují nejvýznamnější skupinu přírodních roztoků. Voda z termodynamického hlediska představuje kondenzovanou fázi molekul H_2O . Vlastnosti vody jsou určovány její polární strukturou. Mezi jednotlivými molekulami vody se uplatňují van der Waalsovy síly a významnou úlohu zastává rovněž existence vodíkových můstků mezi jednotlivými jejími molekulami.

Z výše uvedeného vyplývá, že ve vodných roztocích, jako v typickém příkladu přírodních elektrolytických roztoků dochází k vytváření celé řady termodynamických rovnováh (disociační, komplexotvorné, oxidačně-redukční). Pro modelování těchto rovnováh se nejčastěji používá jak komerční, tak volně dostupný (freeware, shareware) software. Komerční software je zastoupený především produktem americké společnosti Rockware (www.rockware.com) Geochemist's Workbench (Bethke 2002, 2008) a softwarem Lawrence Livermore National Laboratory (<https://ipo.llnl.gov/technology/software/>) EQ3/EQ6 (Wolery 1992). K volně šířeným programovým produktům patří především programy PHREEQC (Parkhurst et al. 1980, Parkhurst a Appelo 1999), WATEQ4F (Ball a Nordstrom 1991) a PHAST (Parkhurst et al. 2004) americké geologické služby, SOLVEQ a CHILLER (Reed 1982, 1997, 1998, Reed a Spycher 1984), EQMIN (Martín 1996), SUPCRT (Helgeson et al. 1978), resp. SUPCRT92 (Johnson et al. 1992) a GEOCHEM-PC (Parker et al. 1993).

Metastabilita geochemických systémů

V geochemických systémech se velmi často setkáváme s koexistujícími chemickými látkami, jejichž koexistence v daném systému není v chemické rovnováze. Takovouto koexistenci označujeme jako metastabilní stav. Metastabilita geochemických systémů je obvykle způsobena tím, že mnohé geochemické procesy probíhají velmi pomalu. S metastabilitou geochemických systémů se nejčastěji setkáváme v průběhu zvětrávání hornin, v sedimentárních a metamorfovaných horninách. V metastabilních systémech nelze použít fázové pravidlo, protože koexistence jednotlivých fází je určována kinetickými a nikoli termodynamickými zákonitostmi.

Koloidní systémy

V geochemických heterogenních systémech, tvořenými velmi malými částicemi (velikosti 10^{-5} až 10^{-8} metru) hrají velký význam procesy probíhající na rozhraní mezi těmito částicemi a jejich okolím. Takovéto systémy označujeme jako koloidní nebo semikoloidní a podle skupenství okolí takto malých částic rozlišujeme aerosoly (koloidní částice rozptýlené v atmosféře), lyosoly a suspenze (koloidy v přírodních roztocích), emulze (ropné uhlovodíky ve vodě) a gely (pevné látky s dispergovanou kapalinou). Koloidní systémy mají význam zejména při transportu látek ve vodním prostředí jak nízkoteplotním, tak výše teplotním (hydrotermální systémy). Gely svým velkým specifickým povrchem působí jako přírodní sorbenty. Příkladem takového geochemického systému mohou být manganové konkrece na dně světových oceánů, které sorbují ionty mědi, kobaltu a niklu.

Elektricky nabité koloidní částice přitahují z roztoku opačně nabité ionty a ve vzniklé elektrické dvojvrstvě dochází k chemické adsorpce. Tento typ adsorpce je v geochemických systémech významnější než adsorpce fyzikální, způsobená van der Waalsovými silami, a adsorpce polární, způsobená elektrostatickými silami. V průběhu chemické adsorpce je poutání iontů ke koloidní částici tak intenzívní, že dochází mezi nimi ke vzniku chemické vazby.

Kinetika fyzikálně chemických reakcí

Reagují-li dvě nebo více látek za vzniku jednoho nebo většího počtu produktů, je rychlosť reakce určována zaniklým počtem molů jednotlivých reagentů a vzniklým počtem molů nových látek za jednotku času v jednotce objemu. Poměr spotřebovaného a nově vzniklého molárního množství se řídí stechiometrickými zákony. Reakční rychlosť je určována počtem fází, koncentrací jednotlivých reagentů, koncentrací výsledných produktů, teplotou, tlakem, viskositou, iontovou silou roztoku a řadou dalších vlastností systému.

Reakční rychlosť je teda funkciou jednoho alebo väčšieho počtu výšie uvedených faktorov a tuto funkciu označujeme ako kinetický zákon reakcie. Kinetické zákony geochemických procesov sú svojou podstatou veľmi složité, protože sa jedná o heterogenné procesy, v nichž hraje významnú úlohu transport jednotlivých látiek. Obvykle sa rozlišuje homogenná a heterogenná kinetika. S homogennou kinetikou fyzikálne chemických reakcií sa setkávame najmä v pravých vodných roztocích a v magmatickej tavenine (Kirkpatrick 1981). V geochemických systémoch sa častejšie setkávame s heterogennou kinetikou fyzikálne chemických reakcií. Nejväčší pozornosť bola venovaná kinetike fyzikálne chemických reakcií v sedimentárnych horninách, najmä v súvisu s procesom adsorpce a desorpce (Helgeson 1971, Lerman 1975), pripadne kinetike v průběhu nízkoteplotných metamorfických procesov (Lasaga 1997).

3. Kosmochemie

Kosmochemie představuje jednak samostatnou oblast geochemických systémů a procesů, jednak přímou vazbu geochemie na astronomii, resp. astrofyziku. Naše dnešní znalosti kosmochemie velmi úzce souvisí s moderními teoriemi vzniku vesmíru a výzkumem složení našeho Měsíce, resp. ostatních částí blízkého vesmíru (planety naší sluneční soustavy, komety, meteority apod.). Aktuální názory na vznik a vývoj vesmíru lze najít zejména příručkách Vanýška (1980), Weinberga (1983), Barrowa (1996), Grygara (1997), Kulhánka a Rozehnala (2007).

Astrofyzika dělí hvězdy podle velikosti, podle jejich chemického složení určeného z jejich spekter, podle svítivosti (zářivého výkonu), jež souvisí s jejich velikostí a podle jejich hmotnosti, což naopak s velikostí hvězd nesouvisí. Dělení na jednotlivé spektrální třídy (W, O, B, A, F, G, K, M, L, T) je současně odrazem jejich teploty. V astrofyzice se nejčastěji používá dělení hvězd jednak podle spektrálních tříd, jednak podle jejich velikost ve vztahu k velikosti našeho Slunce (Herzsprungův-Russellův diagram, Bouška et al. 1980, Grygar 1997, Kulhánek a Rozehnal 2007). Hvězdy jsou na diagramu rozdělené do několika skupin. Většina hvězd leží v širokém pásu směřujícího z levého horního rohu diagramu doprava dolů. Tento pás se označuje jako hlavní posloupnost a v něm leží i naše Slunce. Hvězdy hlavní posloupnosti se nacházejí v raném stádiu svého vývoje, kdy v jejich jádru dochází ke slučování jader vodíku na helium. Hvězdy typu W jsou nejteplejší a hvězdy typu T nejchladnější. Typická teplota hvězd spektrální třídy W je 80 000 °K. Typy O a B mají teplotu 60 000 °K až 38 000 °K, hvězdy typu A asi 15 400 °K, F 9 000 °K, G 6 700 °K, K 5 400 °K, M 3 800 °K. Hvězdy typu L a T, označované jako chladní trpaslíci mají teplotu mezi 1 500–2 000 °K, případně nižší. Ve hvězdách typu O a B dominují čáry vodíku a ionizovaného helia, ve spektrech chladnějších hvězd typu A a F se objevují čáry ionizovaného vápníku a čáry kovů. Ve spektrech hvězd typu G a K nacházíme především čáry kovů, zejména železa, ve spektrech chladnějších hvězd převládají čáry jednoduchých molekul (voda, CO₂, CH₄). V oblasti hvězd typu K se nacházejí mimo oblast hlavní posloupnosti hvězdy označované jako červení veleobří a obří.

Astrofyzikální výzkumy, zejména výzkum spektrálního složení našeho Slunce a dalších hvězd nám umožnily získat představu o rozšíření jednotlivých prvků ve vesmíru. Ve složení hvězd zaujímá 75 % hmotnosti vodík, 1 až 5 procent připadá na těžší prvky a zbytek tvoří helium. Vodík společně s heliem tvoří více než 99 % hmoty všech atomů v naší sluneční soustavě. Množství ostatních prvků klesá exponenciálně se stoupající atomovou hmotností

(A) do A = 100, s výjimkou výrazného vrcholu při hmotnosti A = 56, odpovídající železu a zůstává relativně stálý pro prvky s A > 100. Na křivce četnosti jednotlivých prvků se projevuje relativní nedostatek Li, Be a B. V souladu s ***Oddo-Harkinsovým pravidlem*** jsou nuklidy se sudými atomovými čísly hojnější než nuklidy s lichým atomovým číslem. Další vrcholy na křivce distribuce prvků ve vesmíru jsou další vrcholy u A = 80, 90, 130, 138, 196 a 208.

Vznik chemických prvků – nukleogeneze

Teorie vzniku jednotlivých prvků úzce souvisí s teoriemi o vzniku vesmíru. Ze současného pohledu astronomů jsou za nejvíce pravděpodobné považovány teorie velkého třesku (Gamow 1952) a návazná teorie raného vesmíru (Weinberg 1972, 1983). S těmito modely úzce souvisí představy o vzniku jednotlivých prvků (Burbidge et al. 1957) a vývoji vesmíru v prvních třech minutách jeho vzniku (Weinberg 1983). Podle teorie raného vesmíru vzniká hvězdný systém podobný naší sluneční soustavě ze zárodečné mlhoviny, ve které se její jedna část zhroutila a v jejím jádru se zahřátím zažehla jaderná reakce. Přitom se vodík postupně mění v helium a hvězda vstupuje do vývoje hlavní posloupnosti. Po vyčerpání vodíku v jádře hvězdy se termonukleární reakce přenese do vnějšího obalu hvězdy obepínající vyhořelé jádro hvězdy. Na okamžik vzniká planetární mlhovina. Nakonec se postupně svrchní sféra rozplyne a zůstane odhalené hutné jádro bez zdrojů jaderné reakce. Bílý trpaslík postupně chladne a stává se z něj černý trpaslík. Takovýto vývoj hvězdy trvá zhruba 11 miliard let. Jestliže je hmotnost původní hvězdy výrazně vyšší než hmotnost našeho Slunce, bude doba vývoje hvězdy významně kratší (cca 25 milionů let). Vývoj hvězdy v tomto případě končí výbuchem supernovy, po níž zůstane neutronová hvězda a v extrémním případu černá díra. Bude-li hmotnost původní hvězdy o mnoho menší, než je hmotnost Slunce, bude její vývoj trvat 120 miliard let.

Na počátku vzniku vesmíru a současně nejdůležitějším zdrojem energie ve hvězdách je přeměna vodíku na helium. Tato přeměna se uskutečňuje pravděpodobně řetězovou reakcí typu proton-proton (p-p) a reakcí uhlík-dusík-kyslík (C-N-O) (Betheův cyklus). Na Slunci převládá proces proton-proton, u hvězd s větší hmotností než je naše Slunce proces C-N-O. Nuklidy Li, Be a B jsou podle Trurana (1973) výsledkem reakce protonů kosmického záření a částic α s hojnějšími těžšími nuklidami mezihvězdného prostoru. V průběhu následujícího vývoje hvězdy, při teplotách řádově vyšších než 10^8 °K je hlavním zdrojem energie přeměny helia za vzniku atomových jader uhlíku a kyslíku. Následné explozivní přeměna uhlíku a

kyslíku vede ke vzniku nuklidů mezi křemíkem a skupinou železa. Takovéto procesy pravděpodobně probíhají na obřích hvězdách v pokročilém stupni jejich vývoje. V období tvorby prvků skupiny železa se uplatňovaly procesy vyznačující se rovnovážným stavem mezi protony a neutrony (proces e). Jádra prvků těžších než železo vznikají především záhytem neutronů na jádrech prvků ze skupiny železa. V tomto stádiu vývoje hvězdy se uplatňují procesy typu s (pomalý záhyt neutronů) nebo typu p (radiační záhyt protonů). Procesem s vznikají prvky v intervalu atomových čísel 23-46 a mnoho izotopů v oblasti atomových čísel 63-209. Tímto způsobem velmi pravděpodobně v naší sluneční soustavě vznikla středně těžká jádra. Vznik těžších prvků, zejména U a Th je přičítán procesu r spojeným s rychlým neutronovým tokem, který je typický pro exploze supernov. Tímto procesem vznikají prvky s atomovými čísly 70-209, včetně transuranů. Reakce typu p vedoucí ke vzniku jader deficitních na neutrony jsou opět typické pro explozivní prostředí supernov. Procesem x, který zahrnuje bombardování jader uhlíku, dusíku a kyslíku kosmickými paprsky v mezihvězdném prostoru, vznikají atomy deuteria, lithia, beryllia a bóru. Důvodem proč v naší sluneční soustavě nenacházíme ve větší koncentraci prvky s atomovým číslem vyšším než 92, je její velké stáří a nestabilita jader transuranů. Prvky, které dnes nacházíme na Zemi, vznikly před pěti miliardami let. Izotopy s poločasem rozpadu menším než 10^8 let se prakticky zcela rozpadly (např. ^{238}U má poločas rozpadu 7×10^8 let). Předmětem rozsáhlých diskusí je v této souvislosti možnost přírodní existence plutonia, které je typickým prvkem vznikajícím v jaderných reaktorech.

Výše uvedený model vzniku jednotlivých chemických prvků poprvé formuloval Burbidge et al. (1957). S ohledem na větší počtu jaderných reakcí umožňujících vznik jednotlivých prvků se tento model obvykle označuje jako polygenetický model. Nukleogeneze lze v souladu s tímto modelem rozdělit do čtyř fází. ***Kosmologická nukleogeneze*** spojená s velkým třeskem je odpovědná za vznik vodíku, hélia a určitého množství lithia. V průběhu následující, ***hvězdné nukleogeneze*** vznikají lehčí prvky, včetně křemíku a část těžkých prvků. Zbývající prvky vznikají v průběhu vzniku supernov. Tento proces se označuje jako ***explozivní nukleogeneze***. V závěrečném stádiu vývoje vznikají v mezihvězdném prostoru lithium a bór a toto závěrečné stádium se označuje jako ***galaktická nukleogeneze***.

Sluneční soustava

Naše sluneční soustava je planetárním systémem okolo hvězdy zvané Slunce a je součástí galaxie označované jako Mléčná dráha. Tvoří jí Slunce, 8 planet a jejich družice, měsíce, trpasličí planety (Pluto, Ceres, Eris), planetky (asteroidy), komety a meteoroidy.

Slunce zaujímá 99 % hmotnosti celé soustavy. Planety se dle svého charakteru dělí na terestrické planety (Merkur, Venuše, Země a Mars), plynné obry (Jupiter a Saturn) a vnější ledové planety (Uran a Neptun). Všechny terestrické planety jsou tvořeny silikátovým pláštěm a železo-niklovým kovovým jádrem. Jejich atmosféra je ve srovnání se Sluncem silně ochuzená o vodík a helium. Složení plynných obrů, Jupiteru a Saturnu je značně podobné složení Slunce. Atmosféra Jupiteru je tvořena 81 hmot. % H a 18 hmot. % He, zbytek je tvořen CH_4 a NH_3 . Složení jejich vnitřních sfér není příliš známé. V případu Jupiteru se předpokládá jádro tvořené roztavenými nebo pevnými kovy a silikáty. Vnější obal je tvořen kapalným vodíkem s rozpuštěným v něm heliem. Ledové planety mají vnější plynnou slupku tvořenou H a He v poměru blízkém poměru H/He na Slunci s příměsí CH_4 . Jejich plášť je tvořený zkapalnělými parami H_2O , CH_4 , H_2S , NH_3 , H a He a jádro je rovněž kapalné, silikátově-kovové.

Z hlediska dnešního poznání se předpokládá, že sluneční soustava vznikla akrecí z rozsáhlého mračna drobných částeček kosmického prachu. Původní neforemné prachové mračno se vlastní přitažlivostí smršťovalo, zhušťovalo, a tudíž ohřívalo. Při smršťování docházelo k jeho rotaci podél pomyslné rotační osy. Jakmile se rychlosť rotace zvyšovala, začala působit odstředivá síla a nepravidelné mračno se postupně měnilo na pravidelný rotující disk. V centrální části disku vzniklo relativně záhy nejhmotnější těleso soustavy – zárodečné Slunce. Prachové částice v okolí Praslunce se většinou vypařily, ve větší vzdálenosti od Slunce se však kosmický prach udržel v tuhém stavu. Z prachových zrnek se vznikaly zárodky planet, označované jako *planetesimály*. Následně se planetesimály spojovaly a vytvořily postupně jednotlivé planety.

Vznik Země jako planety se obvykle spojuje s homogenní nebo heterogenní akrecí (Agnor et al. 1999). V současné době je dávána přednost teorii heterogenní akrece, při níž byla akrece prachových částeček spojená s jejich postupným přetavením v „protomagmatický oceán“ kombinovaná s opakováním impaktem jiných kosmických těles (O’Brien et al. 2006, Rubie et al. 2011). Teorie heterogenní akrece předpokládá, že zemské jádro vzniklo opakoványmi srážkami „protozemě“ s velkými železnými planetkami, jejichž velikost dosahovala až 10 hmot. % „protozemě“.

Mars

Pokud jde o složení planet sluneční soustavy mimo Zemi, nejvíce informací máme, díky umělým družicím, o složení Marsu. Atmosféra Marsu je velmi řídká. Tlak na jeho povrchu je mezi 600 až 1000 Pa. V atmosféře Marsu převládá CO_2 (95 %), N (2,7 %), Ar (1,6 %), kyslík

je zastoupený pouze 0,15 %. Podobně jako Země, má Mars kovové jádro, které tvoří 20–25 % celkové hmotnosti této planety (zemské jádro tvoří 32 % celkové hmotnosti). Dosavadní analýzy svrchní kůry Marsu ukazují na její výrazně vyšší obsah železa. Podle Halliday et al. (2001) obsahuje plášť Marsu 17,9 hmot. % FeO (zemský plášť obsahuje cca 8 hmot. % FeO). Poměr K/U v horninách kůry Marsu se odhaduje na 19 000, ve srovnání s hodnotou 12 000 pro zemskou kůru. Mocnost kůry Marsu je odhadována na 50 km (20–70 km) a je tvořena pravděpodobně především bazalty. Stáří meteoritů pocházejících z Marsu je cca 4,5 mld. let (Taylor a Mc Lennan 2009).

Poznatky o morfologii povrchu a složení svrchní kůry Marsu se výrazně rozšířily díky několika projektů americké kosmické agentury NASA, která na Mars začala vysílat kosmické sondy, které na jeho povrchu umístily vozítka vybavená větším množstvím analytických přístrojů (Sojourner, 1996; Spirit, Opportunity, 2004; Curiosity, 2011). Předchozí kosmické sondy, které úspěšně přistály na povrchu Marsu (Mariner 4, 1964; Mariner 9, 1971; Viking, 1975) pořídily celou řadu snímků povrchu Marsu a sonda Mariner 9 prokázala činnost vody v předchozí historii vývoje povrchu Marsu (Baker 2001).

Největší množství výsledků poskytuje stále aktivní vozítko Curiosity, dopravené na Mars stejnojmennou kosmickou sondou v roce 2011. Sonda s tímto vozítkem přistála na povrchu Marsu 6. srpna 2012 v kráteru Gale, respektive na planině mezi okrajem kráteru Gale a horou Mt. Sharp. Vozítko od té doby urazilo na povrchu Marsu dráhu v délce cca 10 km (konec roku 2015) a stále pokračuje ve výzkumu hornin na povrchu Marsu. Jeho nejvýznamnějším úkolem je studium vlivu vody na vývoj povrchu Marsu a prokázání existence organické hmoty. V roce 2012 bylo hlavním úkolem vozítka sledování vlivu vody na utváření povrchu Marsu a zjištění fosilní vodní sítě v prostoru přistání kosmické sondy (Grotzinger et al. 2012). V následujících letech se výzkum soustředil na pořízení dokonalejších snímků povrchu Marsu a analýzu hornin vyskytujících se v plánované trase pohybu vozítka. Pro tyto účely je vozítko Curiosity vybaveno několika kamerami a vysokým rozlišením (MAHLI, MARDI, Mastcam) a celou řadou analytických přístrojů:

ChemCam – kamera s vysokým rozlišením umožňující bodovou chemickou analýzu hornin,

APXS – RTG spektrometr používající jako zdroj záření alfa částice,

LIBS – laserový spektrometr,

DAN – neutronový spektrometr pro stanovení vody ve stopových koncentracích,

ChemMin – RTG difraktometr

SAM – plynový chromatograf-hmotový spektrometr,

RAD – senzor monitorující solární energii a kosmické záření,
REMS – meteorologická stanice.

Vozítko je vybaveno rovněž vrtákem umožňujícím provádět mělké vývrty do povrchu Marsu. V průběhu své dosavadní trasy v okolí kráteru Gale byly ve vývrtech nalezeny zvětralé bazaltické horniny obsahující ~ 30 obj. % Fe-Mg smektitů a magnetitu ve formě jezerních sedimentů. V průběhu diageneze vznikly v těchto sedimentech žilky síranů. Stáří kráteru Gale bylo stanoveno na 3,6–3,8 mld. let a stáří sedimentů v něm je 3,2–3,4 mld. let. Na úbočí hory Mt. Sharp byly nalezeny sedimenty obsahující hematit, hydratované jíly a sírany (Grotzinger et al. 2015). Zjištěné sedimentární horniny reprezentované prachovci nbo pískovci jsou často cementované Fe-oxidy, zejména hematitem. Detailním studiem těkavých složek byla v sedimentech zjištěna přítomnost H_2O , SO_2 , CO_2 , O_2 , H_2 NO, H_2S , HCl a stop uhlovodíků (Mahaffy et al. 2015). V sedimentech bylo zjištěno 1,5–3 hmot. % H_2O , která je podle izotopického složení recentní a do sedimentů se dostala reakcí povrchových vrstev s recentní atmosférou. Analýzou organického podílu sedimentů byla zjištěna přítomnost jednoduchých alkanů a chlorovaných uhlovodíků (chlorbenzenu). Většina vyvřelých hornin nalezených na Marsu jsou Fe-bohaté a Al-chudé tholeitické bazalty. Na severním okraji kráteru Gale byly vozítkem Curiosity zjištěny alkalické vyvřeliny obsahující zvýšené množství plagioklasu nebo K-živce.

Venuše

O Venuši máme výrazně méně informací než o Marsu. Veškeré dosavadní poznatky pocházejí z gamaspektrometrických měření a studia složení její atmosféry s pomocí kosmických sond. Hustota atmosféry Venuše je o dva rády vyšší než hustota atmosféry Země. V její atmosféře převládá CO_2 (96 %) a dusík (3 %), obsah vzácných plynů je zde výrazně vyšší než jejich obsah v zemské atmosféře. Skleníkový efekt planety způsobuje vysokou teplotu jejího povrchu (až 480 °C). Relativně vysoká hustota planety ($5,4 \text{ g/cm}^3$) nasvědčuje na přítomnost kovového nitra planety. Mocnost její kůry je odhadována na 30 km. Analýzy povrchu planety získané z ruských kosmických sond Venera a Vega dokládají přítomnost bazaltů obsahujících 45–49 hmot. % SiO_2 , 8–9 hmot. % FeO , 7–11 hmot. % CaO a 8–12 hmot. % MgO .

Geochemie Měsíce

Měsíc reprezentuje svým složením ranou historii vývoje planet. Jeho vznik je spojován s impaktem asteroidu velikosti dnešního Marsu na povrch primitivní Země, v jehož důsledku

se od Země oddělila část zemského pláště. Nově vzniklé těleso zůstalo v gravitačním poli primitivní Země a následnou kondenzací takto uvolněné hmoty vznikl Měsíc (Canup 2004). Z morfologického hlediska jsou na povrchu Měsíce rozlišována měsíční moře, měsíční pevniny a impaktové krátery. Měsíční moře jsou geologicky mladší než měsíční pevniny a představují velké krátery vyplněné čedičovými lávami. Díky projektu Apollo (Apollo 11 – 17) a projektu Luna (Luna 16, 20, 24) máme k dispozici rozsáhlé kolekce horninových vzorků z měsíčního povrchu. Dosud známé měsíční horniny může rozdělit na vyvřelé horniny, ***regolit*** a brekcie. Vyvřelé horniny jsou zastoupené čedičovými a anortozitovými lávami. Regolit, reprezentující měsíční půdu, je tvořený úlomky hornin, minerálů, vulkanického skla a meteoritů, jejichž přítomnost souvisí s impakty (dopady meteoritů). Dosavadní výzkumy prokázaly odlišnou mocnost složení regolitu měsíčních pevnin a moří. Průměrná mocnost regolitu na měsíčních pevninách je cca 10 m, kdežto v oblasti měsíčních moří se jeho mocnost pohybuje v rozmezí 4–5 m. S ohledem na jeho stáří je odhadována rychlosť přírůstku regolitu na 1,5 mm/milion let. Brekcie, které rovněž vznikly impaktními procesy, se skládají z úlomků krystalických hornin, minerálů, vulkanického skla a starších brekcií. Nejrozšířenějšími minerály všech typů měsíčních hornin jsou plagioklasy, pyroxeny, olivín, ilmenit a spinelidy. Ve všech horninách je zastoupené malé množství elementárního železa nebo slitiny železa a niklu. Nepřítomnost fází obsahujících vodu a trojmocné železo spolu s přítomností ryzího železa nasvědčuje, že zatím známé měsíční horniny krystalovaly za výrazně nižšího parciálního tlaku kyslíku a vody než jejich pozemské ekvivalenty. ***Vulkanická skla*** nalezená zejména v průběhu kosmických expedic Apollo 15 a 17 mají velmi specifické chemické složení. Skla jsou světle zelená nebo oranžová a vznikla utuhnutím velmi horké magmatické taveniny ($> 1450^{\circ}\text{C}$). Chemické složení skel odpovídá ultramafitům s vysokým obsahem FeO + MgO (> 35 hmot. %). Pozoruhodné je rovněž rozpětí obsahu TiO₂ (0,2-16,5 hmot. % TiO₂). Pro zelená skla je typický nízký obsah titanu, naopak oranžová skla vykazují vysoký obsah TiO₂. Pro všechna skla je typická přítomnost negativní europiové anomálie.

Chemické složení ***čedičů měsíčních moří*** vykazuje ve srovnání s chemickým složením jejich pozemských ekvivalentů celou řadu významných odchylek. V měsíčních čedičích byl zjištěný vyšší poměr Že/Mg, výrazně vyšší obsah titanu (2,3–10,8 hmot. % TiO₂) nižší obsah SiO₂ (37–45 hmot. %), velmi nízký obsah alkalií (0,04–0,36 hmot. % K₂O) a relativně vysoký obsah prvků vzácných zemin. Lze tedy předpokládat, že čedičové horniny měsíčních moří reprezentují ultramafické magma pocházející z měsíčního vrchního pláště, z hloubky cca 400 km (Delano 2009). Absolutní stáří vzorků čedičů z měsíčních moří se sice vyznačuje relativně úzkým časovým rozpětím (3,1-4,2 mld. let) na druhé straně stanovení stáří

měsíčních meteoritů (2,9 mld. let) dokládají relativně dlouhé období měsíční vulkanické aktivity. Vznik vlastních měsíčních moří velkými impakty je datován v rozmezí 4,2-3,8 mld. let.

Horniny měsíčních pevnin pokrývají 80 % měsíčního povrchu a reprezentují nejranější historii Měsíce (3,9-4,6 mld. let). Horniny měsíčních pevnin lze rozdělit na Fe-anortozity (tvořené takřka jen plagioklasem (An_{95-97}), cca 95–97 obj. %), horniny Mg-suity a horniny alkalické suity (Taylor 2009). Zvláštním typem měsíčních bazaltů jsou ***bazalty typu KREEP*** nalezené poprvé v průběhu expedice Apollo 12. ***Fe-anortozity*** jsou nejrozšířenější horninou měsíčních pevnin (cca 80 %) a reprezentují pravděpodobně měsíční kůru. Měsíční kůra tvoří cca 8,7 % celkového objemu Měsíce. Na základě geofyzikálních studií je mocnost měsíční kůry dnes odhadována v rozpětí 40 až 45 km (Wieczorek 2009). Pro anortozity je ve srovnání s čediči měsíčních moří charakteristický nižší obsah SiO_2 , vysoké obsahy CaO , Al_2O_3 , nízké poměry $Mg/(Mg + Fe)$ a $Na/(Na + Ca)$. Horniny anortozitové suity vykazují rovněž nižší obsahy nekompatibilních prvků, zejména Th a La. Na základě petrografického studia lze horniny anortozitové suity rozdělit na Fe-anortozity, Na-anortozity (An_{92-95}), mafické Fe-horniny a mafické Mg-horniny (>75 obj. % plagioklasu, $An > 95$), které se od sebe odlišují rozdílným množstvím plagioklasu a jeho bazicitou (Jolliff et al. 2006).

Čedičové horniny typu KREEP mají bazické chemické složení podobné tholeiitům bohatých Al (13-16 hmot. % Al_2O_3) nebo alkalickým čedičům a je pro ně charakteristický zejména vysoký obsah K, REE, P, Zr, Th, U a zvýšený obsah Rb. Vykazují rovněž výraznou negativní europiovou anomálii. Obsahují cca 50 obj. % plagioklasu, pyroxeny (augit, pigeonit) a menší množství akcesorických minerálů (K-živce, fosfáty, ilmenit, zirkon aj.). Svojí strukturou a zčásti i složením jsou podobné terestrickým čedičům. Horniny typu KREEP vznikly pravděpodobně frakcionací hornin měsíčního pláště a podle některých autorů reprezentují zdrojové magma hornin Mg- a alkalické suity (Shearer a Papike 2005). Tyto horniny byly poprvé nalezeny v průběhu expedice Apollo 12 v oblasti později označené jako Procellarum KREEP terán (PKT). V průběhu dalšího studia měsíčních hornin se zjistilo, že komponenta KREEP je přítomná v řadě dalších horninových suit, včetně Mg-suity, alkalické suity a některých čedičů měsíčních moří. Tato komponenta byla Warrenem a Wassonem (1979) označena jako „urKREEP“.

Horniny Mg-suity jsou tvořené kumuláty plagioklasu (obvykle 50-65 obj. %) a olivínem (troktolity) nebo ortopyroxeny (nority). Menší množství vzorků obsahuje augit nebo pigeonit (gabronority) a v suitě jsou zastoupené rovněž dunity. Ve vzorcích získaných během expedic programu Apollo jsou horniny Mg-suity zastoupené cca 10 %. Ve srovnání

s anortozitovou suitou jsou horniny Mg-suity obohacené o KREEP komponentu a vykazují vyšší hodnotu poměru Mg/(Mg + Fe). Horniny alkalické suity jsou zastoupené čediči KREEP, alkalickými anortozity, alkalickými gabronority, křemennými monzodiority a felsitickými horninami, někdy srovnávanými s terestrickými granite. Od terestrických granitů se však odlišují svojí velmi jemnozrnnou strukturou. Pro horniny alkalické suity je typický vyšší poměr Na/Ca a vyšší obsahy La, resp. Th.

Pevninská kúra Měsíce je na základě dnešních poznatků rozdělována na tři základní terrány:

- a) Feldspathic Highlands Terrane (FHT) tvořený převážně anortozity (FHT-A), případně horninami bohatými na FeO a chudšími na obsah Al_2O_3 (FHT-O).
- b) Procellarum KREEP Terrane (PKT) obsahující především mladší diferenciáty obohacené nekompatibilními prvky (K, REE, P).
- c) South Pole-Aitken Terrane (SPAT) obsahující především mafické horniny.

Meteority

Meteority nabízejí významné informace o vzniku jednotlivých planet a Sluneční soustavy jako celku. Meteority jsou tradičně rozdělovány do skupin podle minerálního, chemického složení a podle textury. Základní dělení meteoritů rozlišuje kamenné a železné meteority. Mimoto existuje přechodná skupina kamenozelených meteoritů. Kamenné meteority se rozdělují podle své textury na **achondrity** a **chondrity**. Jiná klasifikace meteoritů dělí meteority na primitivní a diferenciované. Chondrity patří k primitivním meteoritům, kdežto achondrity, kamenozelené meteority a meteoritická železa tvoří skupinu diferenciovaných meteoritů. Chondrity reprezentují procesy panující v původní solární mlhovině. Diferenciované meteority podle svých fyzikálních a chemických vlastností reprezentují počáteční magmatickou diferenciaci planet, zejména však asteroidů, jejichž rozpadem převážně vznikly. Meteority se podle registrace dopadu na zemský povrch rozdělují na pády a nalezy. Nálezy představují případy, kdy se meteorit našel až po dlouhé době od jeho dopadu. Jejich složení je obvykle poznamenáno následným větráním na místě dopadu. Zvláštním případem těchto meteoritů jsou meteority cíleně vyhledávané v Antarktidě. Tyto meteority byly jen ve velmi omezené míře ovlivněny terestrickými pochody. Podobně cíleně jsou vyhledávány meteority v pouštních oblastech Afriky a Austrálie. Databáze bulletinu meteoritů obsahuje údaje o cca 40 000 meteoritech (www.lpi.usra.edu/meteor/metbull.php).

Pády naopak reprezentují meteority, jejichž dopadovou dráhu pozorovali astronomové a vypočítali místo dopadu. Tato skupina je pochopitelně velmi vzácná (příbramský meteorit).

Na základě statistického šetření mezi nimi výrazně převládají chondrity a nejméně početnou skupinu tvoří kamenoželezné meteority.

Meteoritická železa jsou tvořená Fe-Ni slitinami s podřízeným množstvím sulfidů, převážně Fe-Ni složení (troilit). Fe-Ni slitiny jsou podle teploty vzniku a obsahu niklu rozdělovány na kamacit a tenit. Meteoritická železa tvořená pouze kamacitem se označují jako hexaedrity. V případě, že obsah niklu je vyšší než 6 hmot. % je mimo kamacitu přítomen též tenit a takováto meteoritická železa se označují jako oktaedrity. Ataxity jsou železné meteority bohaté niklem (více než 14 hmot. %), obsahující jemnozrnné srůsty kamacitu a tenitu. Novější, detailnější rozdělení meteoritických želez na čtyři hlavní skupiny a více podskupin je založené na jejich obsahu Ge a Ga (Wasson 1985).

Kamenoželezné meteority se rozdělují na pallasity a mezosiderity. Pallasity jsou tvořené Fe-Ni slitinou a nodulemi olivínu. Mezosiderity obsahují kov a silikáty. Mimoto jsou ještě vyčleňovány diogenity, které obsahují silikátovou brekcií tvořenou pyroxenem a plagioklasem.

Chondrity se skládají z několika různých komponent, chonder, Ca-Al inkluze, améboidních agregátů olivínu, jemnozrnné směsi různých minerálů a amorfní základní hmoty. Chondry představují sférické útvary, které mohou tvořit až 80 % hmoty chondritů. Průměrný obsah chonder je cca 40 %. Chondrity se podle svého složení dále dělí na uhlíkaté, pravé a enstatitové chondrity. Nejhojnější jsou pravé chondrity. Jsou tvořené olivinem, ortopyroxenem a menším množstvím železo-niklové slitiny. Pravé chondrity, které tvoří cca 85 % všech meteoritů, jsou rozdělovány do tří skupin – H (s vysokým obsahem železa, bronzitu), L (nízký obsah železa, hypersten) a chondrity LL, jejichž obsah železa je podobný jako u skupiny L, ale obsahují pouze 1-3 % kovového podílu. V enstatitových chondritech je téměř veškeré železo přítomno v kovové formě. Enstatitové chondrity se dělí na skupinu EH (vysoký obsah železa) a EL (nízký obsah železa). Enstatitové chondrity obsahují mimo enstatitu, kovového železa a sulfidů různé exotické minerály (fosfidy, karbidy a oxynitridy Si), které indikují jejich vznik za výrazně redukčních podmínek. Uhlíkaté chondrity se od ostatních chondritů odlišují svým obsahem organických látek, mezi nimiž převládají aminokyseliny. Obsahují rovněž vodík, zejména v podobě hydratovaných silikátů, dusík a jejich obsah křemíku je ve srovnání s ostatními skupinami chondritů nižší. Jsou rozdělovány do osmi podskupin, z nichž každá podskupina je pojmenována podle nejtypičtějšího reprezentanta tohoto typu chondritů (např. CI – Ivuna). Mimo výše uvedených skupin chondritů jsou někdy ještě vyčleňované další samostatné skupiny, které jsou však reprezentované velmi limitovaným počtem nálezů (např. chondrity R). Lze se však setkat

s dalšími, odlišnými klasifikacemi chondritů, jako je např. petrologická klasifikace van Schmuse a Wooda (1967), dělící chondry na šest petrologických typů.

Vlastní chondry jsou obvykle 0,5–1 mm (výjimečně 5–10 mm) veliké, většinou oválné útvary, obsahující v málo alterovaných chondritech směs krystalů a skla. Jejich struktura je obvykle porfyrická s vyrostlicemi olivínu a pyroxenu ve sklovité základní hmotě. Chondry bez porfyrické struktury obsahují kryptokrystalickou hmotu nebo krystalky pyroxenu a olivínu svědčící o rychlé krystalizaci. Převládajícími minerály chonder jsou mimo olivínu enstatit a hypersten s podřízeným množstvím troilitu, kamacitu, diopsidu, spinelu, chromitu a živců. Chondry jsou často lemovány jemnozrnným obalem, bohatým na těkavé látky.

Ca-Al inkluze (CAI) představují klasty submilimetrové až centimetrové velikosti obsahující spinel, melilit, perovskit, anortit a pyroxen. Někdy je přítomný forsteritický olivín, Ni-Fe slitiny a řada dalších akcesorických minerálů. Inkluze mají často variabilní složení, nejhojnější jsou spinel-pyroxenové inkluze. Amébovitě agregát olivínu jsou tvořeny alotriomorfními zrny forsteritického olivínu s příměsí Fe-Ni slitiny, spinelu, diopsidu a vzácného melilitu. Jsou obvykle velmi jemnozrnné a jejich velikost je obvykle shodná s velikostí chonder. Základní hmota (matrix) chondritů je tmavá, velmi jemnozrnná (typicky s velikostí zrn cca 1 μm), ryzím železem a těkavými látky obohacená hmota. Primárními komponentami základní hmoty je pyroxen, olivín a amorfni hmota, mohou být však přítomné další minerály (magnetit, ryzí železo aj.). Ve většině na těkavé látky bohatých chondritech jsou olivín a pyroxeny přeměněné na serpentinit a chlorit.

Achondrity tvoří velmi variabilní skupinu meteoritů s velkým kolísáním poměru Fe/Mg a Ca/Mg (acapulcoity, angrity, aubrity, brachinity, diogenity, eucrity, howardity, lodranity, ureility, winonaity). Někdy jsou achondrity rozdělovány do větších skupin, jako jsou primitivní achondrity, bazaltické achondrity a SNC meteoryty. Skupina SNC meteoritů je unikátní svým nízkým stářím (0,15–1,5 mld. let) a chemickým složením, které je blízké složení regolitu Marsu. Z tohoto důvodu se předpokládá, že tyto meteoryty pocházejí z Marsu. Rovněž je známá menší skupina meteoritů, které pocházejí z Měsíce.

Achondrity jsou někdy rozdělovány na následující třídy – howardity-eurity-diogenity (HED), angrity, ureility a aubrity. Eurity jsou tvořené metamorfovanými bazalty a gabry, diogenity obsahují ortopyroxeny a howardity reprezentují eurit-diogenitové brekcie. Aubrity jsou tvořené brekciemi a obsahují úlomky enstatitu. Ureility obsahují olivin, pyroxen a grafit. Angrity jsou bazaltické horniny obsahující zejména Al-Ti-diopsid.

Díky možnostem přesného datování meteoritů s využitím U-Pb metody bylo zjištěno, že nejstarší meteoritickou hmotou jsou CAI-inkluze, jejichž stáří je 4,6 miliardy let. Jen o málo

mladší je základní hmota chondritů a achondritů. CAI-inkluze představují nejstarší minerální agregát v naší sluneční soustavě, a proto je konvenčně jejich stáří přijímáno jako stáří naší sluneční soustavy jako celku.

4. Vnitřní stavba Země

Znalosti o vnitřní stavbě Země pocházejí jednak z analýzy zemětřesení, jednak z astrofyzikálních modelů vnitřní stavby planet. Z těchto analýz byl odvozen dnešní model zemského nitra, které se skládá ze tří základních geosfér (jádro, pláště, kůra). Rozhraní jednotlivých geosfér, jejich objem a hustota byly stanoveny na základě změny rychlostí seismických vln procházejících napříč Zemí. Díky tomu lze odhadnout mocnost jednotlivých geosfér. V souladu s tímto modelem je průměr zemského jádra odhadován na 3 471 km, mocnost pláště na 2 883 km a mocnost zemské kůry na 6-35 km. Vztah mezi rychlostí seismických vln a hustotou hornin poprvé popsali Williamson a Adams (1923). Aktuální seismické modely vnitřní stavby Země jsou založené na jednorozměrných modelech šíření seismických S- a P-vln (Dziewonski a Anderson 1981, Shearer a Earle 2004, Cammarano et al. 2005).

Zemské jádro

Naše znalosti o složení zemského jádra jsou relativně malé. Na základě změřených seismických rychlostí se předpokládá, že se jádro skládá z Fe-Ni slitiny. Předpokládá se, že obsah niklu v jádře je podobný jeho obsahu ve většině železných meteoritů, tj. 5-10 hmot. % Ni. Obsah na úrovni 6 hmot. % Ni postačuje k tomu, aby bylo možno vysvětlit ochuzení zemského pláště o nikl. Předpokládaná specifická hmotnost jádra (11 g/cm^3) vyžaduje, aby jádro obsahovalo asi 10 % lehčích prvků. O jaké prvky se jedná, je předmětem rozsáhlých diskusí, nejčastěji se předpokládá přítomnost kyslíku, křemíku a síry. Přítomnost síry lze zdůvodnit jejím deficitem v pláště a kůře a přítomností sulfidů v železných meteoritech (troilit). Podle Ahrense a Jeanloze (1987) je obsah síry na úrovni 11 hmot. % je v souladu se zjištěnými seismickými vlastnostmi zemského jádra. Na druhé straně se Allègre et al. (1995) na základě korelací mezi K/Ca a S/Ca v meteoritech domnívá, že obsah síry v jádru je na úrovni 2 hmot. %. Rubie et al. (2011) předpokládají, že zemské jádro obsahuje 5 wt.% Ni, 8 wt.% Si, 2 wt.% S a 0,5 wt.% O. Zemské jádro je obvykle rozdělováno na vnitřní pevné jádro a vnější kapalné jádro. Vnitřní jádro tvoří 1,7 % celkové hmotnosti Země a jeho svrchní hranice leží v hloubce 5120 km. Vnější jádro, jehož svrchní hranice leží v hloubce 2890 km, je velmi pravděpodobně kapalné nebo přinejmenším plastické. Základním důkazem pro existenci kapalného vnějšího jádra je jeho neprůchodnost pro s-vlny. Konvenční proudění, které v něm probíhá, je zodpovědné za magnetické pole Země. Vnější jádro se podílí na celkové hmotnosti Země 30,8 %. Představa o přítomnosti kyslíku, zejména ve vnějším jádru

je založena na experimentech, provedených v podmírkách velkých tlaků, kdy je FeO mísitelné s kapalným železem. Eutektická tavenina Fe-FeO obsahuje při tlaku 16 GPa asi 10 hmot. % FeO (Ringwood a Hibberson 1990). Allègre et al. (1995) odhaduje, že vnější jádro obsahuje asi 4 hmot. % kyslíku. Autoři této studie rovněž předpokládají, že ve vnějším jádru je přítomen uhlík, křemík, fosfor, hořčík a vodík. Předpokládaný obsah křemíku je 7 hmot. %. Jestliže jádro obsahuje síru, je možno předpokládat, že tam budou přítomné chalkofilní prvky jako je olovo. Současně lze předpokládat, že na složení jádra se podílejí další siderofilní prvky, zejména platinové kovy. Současné představy o složení jak vnitřního, tak vnějšího jádra jsou založené jednak na seismickém modelu PREM (Dziewonski a Anderson 1981), jednak na experimentálních studiích chování slitin a vybraných sloučenin železa (FeO, wüstit, FeS troilit, FeSi) v podmírkách vysokých tlaků (Fei et al. 1997, Fiquet et al. 2008).

Velká pozornost je věnována strukturnímu uspořádání Fe-Ni slitin ve vnitřním jádře. Obecně se předpokládá hexagonální nejtěsnější uspořádání atomů železa v těchto slitinách. Na druhé straně teoretické výpočty, spolu s novými výsledky experimentálních studií, indikují přítomnost kubických struktur těchto slitin (Figuet et al. 2008).

Na rozhraní zemského jádra a pláště je na základě změn v rychlosti šíření seismických vln vymezována **přechodná vrstva D**, ležící v hloubkovém intervalu 2600-2900 km. Její mocnost je tudíž cca 300 km. Složení přechodní vrstvy je předmětem diskusí. Změna seismických rychlostí v této přechodní zóně je vyvolána buď reakcí mezi silikáty spodního pláště a Fe-Ni slitinami vnějšího jádra nebo zdrojem této heterogenity je přítomnost subdukované oceánické litosféry, která by mohla tvořit bázi spodního pláště (Knittle a Jeanloz 1991, Mao et al. 2006). Posun v názorech na složení přechodní vrstvy D přinesla experimentální studie Murakamiho et al. (2004), která vedla k objevu nové vysokotlaké modifikace $MgSiO_3$ označované jako post-perovskit. Na druhé straně předmětem dalších diskusí jsou velmi pravděpodobné reakce post-perovskitu jednak s čedičovými horninami oceánické kůry (MORB), jednak s Fe-Ni slitinami svrchního jádra (Hirose a Lay 2008).

Zemský plášť

O složení zemského pláště už máme podstatně více informací, jednak ze složení meteoritů, jednak z analýz plášťových hornin, které se v průběhu vývoje Země dostaly až do oblasti svrchní kůry. Mimoto teploty a tlaky, které v plášti předpokládáme, lze modelovat v laboratoři a lze tudíž určit stabilitu a pravděpodobné asociace jednotlivých minerálních fází. Většina geochemiků předpokládá, že základním stavebním kamenem pláště jsou ultrabazické horniny, jmenovitě peridotit. Na základě změn v rychlostech šíření seismických vln se

předpokládá, že zemský plášť je stratifikovaný a lze jej rozdělit na spodní plášť, přechodní zónu a svrchní plášť. Spodní plášť se podle změn rychlostí seizmických vln rozkládá v hloubce 650 – 2 890 km. Jeho podíl na celkové hmotnosti Země je 49,2 %. Změny rychlostí seizmických vln jsou jedinou přímou informací o možném složení spodního pláště. Na základě předpokladu podobného složení svrchního a spodního pláště, lze předpokládat, že hlavními komponentami spodního pláště jsou SiO_2 , MgO a FeO , spolu s menším obsahem CaO , TiO_2 a Al_2O_3 . Na základě provedených experimentů se předpokládá, že základními minerálními komponentami spodního pláště jsou perovskit (MgSiO_3) (80 %) a magnesiowüstit, resp. ferroperiklas ($(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$) (Ringwood 1991). Určitá nejistota ve výše uvažovaném složení panuje, pokud jde o poměr obou základních složek. Seizmickým pozorováním odpovídá lépe představa o čistě perovskitovém spodním plášti.

Mezi spodním a svrchním pláštěm se předpokládá na základě významných změn rychlostí seismických vln existence přechodní zóny, která se má vyskytovat v hloubce 410-660 km. Přechodní zóna, jejíž podíl na celkové hmotě Země je 7,5 %, se podobně jako svrchní plášť skládá pravděpodobně z olivínu a pyroxenu. Olivín, resp. jeho Mg-bohatá složka (forsterit) se zde nevyskytuje v běžné alfa modifikaci, ale v modifikacích beta (wadsleyit) a gama (ringwoodit), které jsou stabilní v tlakových podmínkách, panujících v této oblasti (Akaogi et al. 1989, Katsura a Ito 1989). Nejvýznamnější je modifikace gama, se spinelovou strukturou, nazvaná na počest australského petrologa T. Ringwooda, ringwoodit. Tato minerální fáze je známá z meteoritů, které prodělaly šokovou metamorfózu. S přibývající hloubkou přechází Ca a Mg do CaSiO_3 fáze s perovskitovou strukturou a do MgSiO_3 fáze se strukturou ilmenitu (akimotoit) Předmětem řady diskusí je otázka, zda rozhraní přechodní zóny a spodního pláště je provázeno změnami jak v minerálním, tak i chemickém složení. Ortopyroxeny a klinopyroxeny, které jsou typickými minerály svrchněplášťových ultrabazických hornin, se v podmínkách vyšších tlaků mění na granát (pyrop), který je v oblasti přechodní zóny přeměněný na hliník neobsahující granát (majorit). Náhrada hliníku hořčíkem, železem a křemíkem v mřížce granátu je způsobena vysokým tlakem panujícím v oblasti přechodní zóny (17-20 GPa) (Frost 2008).

Výrazně více diskutovaným problémem je minerální a chemické složení svrchního pláště, který se na celkové hmotnosti Země podílí 10,3 %. O jeho složení máme už přímé informace z xenolitů svrchně plášťových hornin, které se dostaly do zemské kůry (peridotity, eklogity). Svrchní plášť je současně zdrojem čedičových magmat, a tudíž jeho složení musí být v souladu se známými podmínkami diferenciace bazických magmat. Navíc složení svrchního pláště by mělo být blízké složení chondritů. Většině těchto podmínek odpovídá

složení lherzolitu, horniny složené z pyroxenu a olivínu. Někdy se pro horninu tvořící základní hmotu svrchního pláště používá termínu ***pyrolit*** (pyroxenicko-olivinická hornina, obsahující 55–60 % olivinu), kterou použil v rámci svých experimentálních studií Ringwood (1975, 1991). Většina studií věnovaných minerálnímu složení svrchního pláště předpokládá množství olivínu v rozmezí 49–62 % (Frost 2008). Na druhé straně existují hypotézy o eklogitovém charakteru svrchního pláště. Tyto představy se opírají zejména o změny seismických rychlostí v přechodní zóně mezi svrchním a spodním pláštěm (Birch 1952, Bass a Anderson 1984, Anderson 2007). Představa o čistě eklogitovém charakteru svrchního pláště není v úplném souladu s informacemi o seizmické anizotropii určitých částí svrchního pláště. Z tohoto důvodu se Anderson (1989) domnívá, že by se mohlo jednat o hypotetický ***olivinický eklogit*** (piclogit), což by měl být vysokotlaký ekvivalent pikritu. Pláštové xenolithy, vyskytující se v zemské kůře mají složení odlišné od složení chondritů. Chondrity jsou ve srovnání se svrchním pláštěm obohaceny o siderofilní prvky (Fe, Ni), současně mají vyšší obsah alkálií a vyšší obsah křemíku. Většina rozdílů mezi složením chondritů a složením svrchního pláště je připisována jednak vývoji Sluneční soustavy, jednak frakcionaci v rámci jednotlivých geosfér v období jejich raného vývoje (Hart a Zindler 1986, Ringwood 1991). Na předchozí experimenty Ringwooda (1991) aktuálně navázaly nové výzkumy založené na zkoumání elastických vlastností minerálů (Bass et al. 2008) a vysokotlakých experimentech v synchrotronu (Bass a Parise 2008).

Diferenciace svrchního pláště a vznik oceánické kůry

Geochemická variabilita bazických hornin, zejména oceánských bazaltů nám poskytuje řadu důkazů o heterogenním složení svrchního pláště. Největší objem tvoří bazalty středooceánských hřbetů (**MORB**), jejichž objem se ročně zvyšuje o 18 km^3 . Bazalty středooceánských hřbetů tudíž představují nejrozšířenější produkt recentního vulkanismu (cca 90 % celkového objemu recentních vulkánů). Výzkum izotopického a chemického složení oceánských bazaltů se v současnosti soustřeďuje na diskusi rozdílů mezi složením bazaltů středooceánských hřbetů (**MORB**) a bazaltů oceánských ostrovů (**OIB**). Oba typy čedičových hornin jsou podstatnou součástí oceánické kůry. Největší rozdíly byly zjištěny při studiu izotopických poměrů Sr, Os, Nd, Hf, Pb, obsahů prvků vzácných zemin (REE) a dalších inkompatibilních prvků. Obecně platí, že MORB vykazují nižší izotopické poměry u Sr a vyšší izotopické poměry u Nd a Hf než skupina OIB. Čedičové horniny typu MORB jsou ochuzené o prvky lehkých vzácných zemin (LREE), jejichž obsah nevýznamně převyšuje jejich obsah v chondritech. Naproti tomu ve skupině OIB jsou LREE výrazně obohacené.

Část těchto rozdílů lze připsat procesům frakcionace čedičové taveniny. Současně se ve skupině bazaltů středooceánských hřbetů vyskytují regionální rozdíly, které jsou připisované rozdílům ve složení svrchního pláště. Obvykle se rozlišuje skupina E-MORB (obohacená o inkompatibilní prvky), skupina P-MORB (plášťové chocholy) a N-MORB (normální). Někteří autoři mimoto vymezují skupinu T-MORB, která svým složením představuje přechodnou skupinu hornin mezi N-MORB a E-MORB. Většina badatelů předpokládá, že MORB jsou odvozeny ze složení astenosféry, tj. nejsvrchnější části svrchního pláště, přímo podsedající zemskou kůru, resp. z ochuzeného svrchního pláště (**DMM**). U bazaltů oceánských ostrovů (OIB) se předpokládá jejich vznik diferenciací plášťových chocholů, za jejichž zdrojovou oblast se pokládá rozhraní pláště-jádro. Existují ovšem i alternativní modely, kdy např. Anderson (1989) předpokládá vznik OIB frakcionací nejsvrchnější části svrchního pláště, která má v jeho modelu složení lherzolitu. Podrobnější studium izotopického složení (Sr, Nd, Pb) čedičů oceánských ostrovů (**OIB**) umožnilo tyto bazalty rozdělit na tři velké skupiny – **HIMU, EM I, EM II** (White 1985, Zindler a Hart 1986). Pro čediče skupiny **HIMU** jsou typické vysoké hodnoty poměru $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$. Termín **EM** je odvozen z označení pro obohacený plášť. Weawer (1991) později zjistil, že mezi výše uvedenými skupinami OIB existují rovněž rozdíly v obsahu stopových prvků. Některé rozdíly heterogenity svrchního pláště lze vysvětlit s pomocí modelu primitivního pláště, nikoliv však rozdíly v izotopickém složení olova nebo rozdíly v distribuci stopových prvků. Rozdíly v distribuci stopových prvků se Hofmann a White (1982) snaží vysvětlit pomocí recyklace oceánické kůry. Hart et al. (1992) pomocí trojrozměrné projekce Sr, Nd a Pb izotopických dat dospěl k závěru, že v mnoha případech dochází k mixingu magmatu plášťových chocholů s komponentou, kterou pojmenovali **FOZO** (fokální zóna), jenž má vlastní charakteristické izotopické složení. Komponenta FOZO v souladu s tímto modelem odpovídá složení spodního pláště. Další důkazy o heterogenní povaze svrchního pláště pocházejí ze studia kontinentálních čedičů, zejména z rozsáhlých plošných výlevů platóbazaltů (Indie, Sibiř, Jižní Afrika, Brazílie). Vznik těchto velkoplošných výlevů je na základě studia isotopických poměrů Nd a Os spojován s existencí plášťových chocholů.

Geochemicky odlišnou skupinu tvoří čediče kontinentální zemské kůry. Jejich odlišné obsahy isotopů Nd a Sr, spolu s odlišnostmi ve složení inkompabilních prvků ve srovnání s oceánickými čediči podporuje představy o existenci metasomatózy pláště. Pojem metasomatóza pláště se obvykle používá pro interakce mezi taveninami plášťových hornin a hornin zemské kůry, jakož i pro reakce mezi pevnými horninami a vodnými roztoky.

Geochemickými doklady takovýchto reakcí jsou mimo jiné nízké hodnoty poměru Re/Os a rozdíly v izotopickém složení Os a Re kontinentálních čedičů a plášťových hornin.

Specifickou skupinu hornin, jejichž zdroj je možné rovněž hledat ve svrchním plášti, jsou alkalické magmatity, obsahující díky přebytku alkálií, zejména draslíku, nejen alkalické živce, ale i zástupce živců (foidy, zejména leucit), alkalické pyroxeny a amfiboly aj. K této skupině hornin patří především lamproity, lamprofyry a kimberlity. Alkalické vyvřeliny jsou někdy doprovázené magmatickými horninami obsahující primární magmatické karbonáty, označované jako karbonatity. **Lamproity** jsou vulkanické bazické horniny s vyšším obsahem hořčíku a vysokým poměrem K_2O/Al_2O_3 . Současně je pro ně typické extrémní obohacení nekompatibilními prvky (Zr, REE). Obecně se předpokládá, že lamproity vznikly parciálním tavením svrchního pláště. Obvykle obsahují forsteritický olivín, Fe-leucit, Ti-flogopit, alkalické amfiboly (richterit), diopsid a Fe-sanidin. Z geochemického hlediska je pro ně typický vysoký poměr K_2O/Na_2O (vyšší než 3), vyšší obsah TiO_2 (1-7 hmot. %), vysoký obsah Ba (2000-5000 ppm), Sr (> 1000 ppm) a Zr (> 500 ppm). Australské a kanadské lamproity obsahují ekonomicky zajímavé obsahy diamantů. Díky exotickému minerálnímu a chemickému složení je pro lamproity používáno velké množství lokálních označení (wyomingit, orendit, cedricit, manilit, fortunit, cancalit aj.) (Mitchell a Bergman 1991).

Lamprofyry představují skupinu žilných vyvřelých hornin, pro něž je typická porfyrická struktura, výrazně alkalický charakter s převahou draslíku nad hliníkem a rovněž vyšší obsahy Sr, Ba, Ti a Zr. Jejich klasifikace je založená na jednak na poměru obsahu K-živce a plagioklasu, jednak na obsahu jednotlivých tmavých silikátů (biotitu, pyroxenu, amfibolu). Na rozdíl od lamproitů se zde vyskytují i alkalicko-vápenaté členy (mineta, kersantit, vogesit, spessartit). Výrazně alkalické variety jsou známé zejména z kontinentálních riftů (camptonit, monchiquit).

Kimberlity představují skupinu ultramafických hornin, pro něž je typický výskyt v trubkovitých pních (pipes), prorážejících archaické štíty (jižní Afrika, sibiřský štít). Jsou tvořené obvykle jemnozrnou základní hmotou obsahující forsteritický olivín, Mg-ilmenit, chromdiopsid, flogopit, a spinel (chromit). Časté jsou vyrostlice olivínu a granátu (pyropu). S ohledem na rozdílný obsah flogopitu a fluid (CO_2 , H_2O) jsou kimberlity rozdělovány do dvou skupin (kimberlity I, II). Pro první skupinu kimberlitů je typický vyšší obsah CO_2 a významná přítomnost vyrostlic olivínu a pyropu. Druhá skupina kimberlitů, označovaná rovněž jako orangeity, se odlišuje od první skupiny přítomností vyrostlic Fe-flogopitu, Sr-apatitu, Sr-perovskitu a fosfátů REE (monazit). Kimberlity II mají výraznou afinitu k lamproitům. Novější klasifikace kimberlitů jsou založené na rozdílech v izotopickém

složení Nd, Sr a Pb (Mitchell 1995). Jejich plášťový původ je mimo významného obsahu olivínu, pyropového granátu a přítomnosti diamantů doložen rovněž hojným výskytem xenolitů eklogitů a granátických peridotitů.

Zemská kúra

Zemská kúra je nejméně objemnou geosférou, tvořící pouze asi 0,5 % hmotnosti Země. Její složení je v důsledku komplikovaných vztahů magmatických, metamorfních a exogenních procesů velmi variabilní. Na rozdíl od předchozích geosfér je značná část zemské kúry dobře přístupná pro přímá pozorování. Z hlediska složení lze rozlišit dva rozdílné typy zemské kúry – oceánickou a kontinentální kúru. **Oceánická kúra** je výsledkem magmatické činnosti v oblasti středooceánských hřbetů a oceánských ostrovů a umožňuje nám studovat vývoj plášťového magmatismu. Oceánická kúra, respektive její část, mimoto v minulosti představovala zdroj horninových komplexů kontinentální kúry.

Pro oceánickou kúru je typická její malá tloušťka (6-7 km ve srovnání s mocností kontinentální kúry 30-35 km), vysoký obsah Mg a Fe a nižší obsah křemíku. Významné je její nízké stáří, cca 60–100 milionů let u kontinentální kúry. Složení oceánické kúry je relativně jednotvárné. Seismické studie, spolu s výsledky programu oceánského vrtného průzkumu (IODP) prokázaly, že oceánická kúra má vrstevnou stavbu. Její svrchní vrstva, která chybí v oblasti středooceánských hřbetů, je tvořena pelagickými sedimenty. Další vrstva je tvořena plošnými lávovými výlevy a polohami polštářových láv. Následuje poloha žilných hornin (komplex paralelních žil) a konečně poloha gab. Gabra jsou tvořena jednak komplexem na místě utuhlých čedičových magmat (isotropní gabra), jednak komplexem vrstevních gab. Na základě podrobných studií se předpokládá, že čediče středooceánských hřbetů prošly v průběhu svého vzniku magmatickou frakcionací původního plášťového magmatu. Nejvýznamnějším důkazem tohoto předpokladu je složení olivínu, resp. hodnota molárního poměru $Mg/(Mg+Fe_{tot.}) \times 100$, která se označuje jako Mg-číslo (Mg#). Plášťový olivín obsahuje obvykle 90-92 mol. % forsteritové komponenty a tavenina, která je v rovnováze s takovým olivínem má hodnotu Mg# cca 72. Pro průměrné složení čedičů MORB je typická hodnota Mg# = 59, pouze primitivní MORB mají Mg# = 70. Podrobné studie závislosti MORB na rozšířování oceánského dna prokázaly, že čediče v rychle se roztahujících středooceánských riftech jsou více frakcionované, než čediče vznikající v riftech s malou mírou jejich roztahování. Na základě studia různých výskytů MORB (Klein a Langmuir 1987) a rozdílů v jejich chemickém složení se zjistilo, že uplatnění procesů parciálního tavení čedičů středooceánských hřbetů lze stanovit z distribuce

Na_2O , kdežto obsah Fe je funkcí tlaku panujícího v průběhu tohoto parciálního tavení. Z těchto pozorování byl odvozen stupeň parciálního tavení (8-20 %) a tlak v průběhu tohoto procesu (0,5-1,6 GPa) u studovaných MORB. Bazalty oceánský ostrovů (OIB) jsou ve zvláště typickém vývoji odkryté na Havajském souostroví. Bazalty typu HIMU lze studovat na Azorských ostrovech, bazalty typu EM1 se vyskytují na ostrově Tristan de Cuha a bazalty typu EM2 jsou známé z ostrova Samoa. Dobře dostupným místem pro studium bazaltů středooceánských hřbetů je Island.

S horninami oceánské kůry se setkáváme rovněž na kontinentech v oblastech tzv. ofiolitových komplexů. Termín ***ofiolit*** byl poprvé použit pro komplex ultrabazických, bazických a sedimentárních hornin vyskytujících se v Alpách a majících výraznou signaturu oceánské kůry (Brogniart 1813). Později Steinmann (1906) tímto termínem označil sekvenci tří typů hornin (bazické vulkanity – buližníky, radiolarity – karbonáty). Na základě usnesení americké Penrose konference (Penrose Conference Participants 1972) a díky monografii Colemana (1977) je pod pojmem ***ofiolitový komplex*** chápán soubor bazických a ultrabazických hornin s charakteristickými texturami a minerálním složením. K nejlépe prozkoumaným a následnými geologickými procesy nejméně modifikovaným výskytům ofiolitů patří masivy Trodos na Kypru a Semail v Ománu. Na základě podrobného výzkumu těchto komplexů jsou rozdělovány ofiolity na dvě velké skupiny podle místa výskytu – tethydní a kordillerské. Typickými zástupci tethydních ofiolitů jsou výše zmíněné masivy Troodos (Moores a Vine 1971) a Semail (Kelemen et al. 1997), typickým zástupcem ofiolitů amerických Kordiller jsou severo-kalifornské masivy Coast Range, Smartville a Klamath Mountains. Úplný ofiolitový komplex se od podloží do nadloží skládá z ultramafitů (Iherzolity, harzburgity, dunity), gabro-peridotitového komplexu kumulátových hornin, roje paralelních žil a svrchního souvrství polštářových láv.

Vývoj ***kontinentální kůry*** je výrazně komplikovanější. Její vznik a vývoj je dnes nejčastěji spojován s modelem tektoniky litosférických desek a tudíž s projevy subdukce a magmatismem ostrovních a kontinentálních oblouků. Nejlepším příkladem takového procesu je oblast And v jižní Americe. Na druhé straně dobrým příkladem vnitrooceánské subdukční zóny jsou pacifické Mariany a rozhraní oceánské a kontinentální kůry lze nejlépe studovat v oblasti starších ostrovních oblouků (Japonsko, část Indonésie, Aleuty). Subdukční zóny jsou místy, kde byla kontinentální a oceánská kůra ponořována do oblasti svrchního pláště. Subdukční zóny jsou tudíž nejvýznamnějšími místy látkové výměny mezi kůrou a pláštěm. Magmatické horniny vznikající v prostředí ostrovních oblouků a přiléhajících kontinentálních okrajů mají převážně složení andezitů. Z hlediska obsahu horninotvorných

prvků, rozdíly mezi vulkanity oceánských oblouků (**IAB**) a ostatními vulkanickými horninami nejsou příliš významné. Ve srovnání s MORB jsou vulkanity oceánských oblouků obohacené křemíkem, křemíkem ochuzené horniny (alkalicko-vápenaté čediče) jsou zde vzácnější. Takovéto horniny můžeme označit jako **tholeiity**. Tholeiity se od alkalicko-vápenatých čedičů liší zejména vyším poměrem Fe/Mg. Jako třetí skupina vulkanitů bývá někdy uváděna skupina hornin bohatých hliníkem. Na druhé straně veškeré vulkanity ostrovních oblouků mají obvykle o něco vyšší obsahy Al než MORB nebo OIB. Vulkanity ostrovních oblouků vykazují ve srovnání s MORB a OIB někdy nižší koncentrace Ti v důsledku rané krystalizace Fe-Ti oxidů. Totéž platí i pro rozdíly v obsahu Fe. Krystalizace Fe-Ti oxidů je kontrolovaná rovněž fugacitou kyslíku. Vulkanity ostrovních oblouků vykazují vyšší fugacitu kyslíku, protože mají vyšší obsah vody. Tyto vulkanity jsou ve srovnání s MORB a některými výskyty OIB rovněž bohatší na další těkavé látky, včetně CO₂. Větší rozdíly mezi výše uvedenými typy vulkanitů vykazují obsahy řady stopových prvků, zejména alkálií a alkalických zemin (Rb, Cs, Sr, Ba). Vulkanity ostrovních oblouků ve srovnání s oceánskými čediči vykazují rovněž výrazně vyšší poměr Ba/La. Pro vulkanity ostrovních oblouků jsou významné nízké obsahy prvků skupiny HFS (high field strength), zejména Nb a Ta.

Modely vzniku vulkanitů ostrovních oblouků předpokládají, že tyto vulkanity jsou výsledkem procesů frakční krystalizace magmatu v korových nebo subkorových magmatických krbech. Představují proto spíše parciální taveniny peridotitů než taveniny subdukovaných čedičů nebo sedimentů. Z distribuce stopových prvků a izotopických studií (Nd, Sm, Pb, Be, He) vyplývá, že zdroje těchto vulkanitů obsahují jen velmi malý podíl sedimentárního materiálu (nejvíce první procenta) Výjimku z tohoto pravidla mohou představovat hořčíkem bohaté andezity, označované někdy jako adakity (ostrov Adak v Aleutách), které mohly vzniknout tavením subdukované oceánické kůry.

Mocnost kontinentální kůry je v průměru 30–50 km, nejvyšší mocnosti dosahuje kontinentální kůra v oblasti Himalájí (cca 70 km). Díky tomu, že horniny zemské kůry jsou, zejména v oblasti svrchní kůry dobře přístupné pro geochemické výzkumy, byla v minulosti velká pozornost věnovaná stanovení průměrného složení zemské kůry. Nejvíce pozornosti bylo věnováno, počínaje výzkumy Clarka (1924) a Goldschmidta (1933), stanovení průměrného složení svrchní kontinentální kůry. Stanovení tohoto průměrného složení je prováděno obvykle dvěma rozdílnými způsoby. V prvním případě je nejdříve stanoveno průměrné zastoupení jednotlivých typů hornin a obsahy sledovaných komponent v těchto horninových typech (Taylor a McLennan 1985, 2009, Wedepohl 1991, 1995). Druhý postup vychází ze systematického výzkumu distribuce jednotlivých prvků ve velkých regionálních

jednotkách, např. z oblasti Kanadského štítu (Shaw 1967, Fahrig a Eade 1968, Eade a Fahrig 1971, 1973, Shaw et al. 1986), oblasti N. Mexika (Condie a Brookins 1980), sz. Skotska (Bowes 1972), oblasti východní Číny (Gao et al. 1998), případně z více kontinentů (Condie 1993). Z obou přístupů vyplývá, že průměrné složení svrchní kontinentální kůry je velmi blízké průměrnému složení granitoidů, resp. andezitů. Podle Taylora a McLennana (1985) tvoří granity a granodiority 77 obj. % svrchní kontinentální kůry.

Někdy se používá pro vyjádření distribuce některých prvků ve svrchní kontinentální kůře obraz, který poskytuje distribuce těchto prvků v sedimentech, zejména v jílových břidlicích. Tento postup se často volí při sledování distribuce prvků vzácných zemin, jejichž distribuce vztažená k obsahu v chondritech, je v sedimentech velmi podobná distribuci v matečných magmatických horninách. Pro tyto účely byly sestaveny soubory průměrných obsahů REE v severoamerických jílových břidlicích (**NASC**), australských postarchaických břidlicích (**PAAS**), v evropských paleozoických jílových břidlicích (**ES**) (Taylor a McLennan 1985, 2009) a čínských postarchaických jílových břidlicích (**ECPAS**) (Gao et al. 1998).

Jestliže přímých informací o složení svrchní kontinentální kůry máme relativně hodně, přímé informace o látkovém složení spodní kůry nejsou pro nás dostupné. Odhadu pravděpodobného látkového složení spodní kůry získáváme především na základě změn rychlostí seismických P vln. Z výzkumu šíření těchto vln je patrné, že kontinentální kůru lze rozdělit na tři segmenty s odlišnou rychlosťí P-vln, tj. na svrchní, střední a spodní kůru (Rudnick a Fountain 1995). Vlastní látkové složení je odhadováno na základě experimentů, zkoumajících rychlosť šíření P-vln v přírodních materiálech. Na základě těchto výzkumů a vyhodnocení rozsáhlých souborů změrených rychlosťí šíření seismických vln bylo stanoveno, že složení spodní kůry odpovídá tholeiitovým čedičům, případně granulitům, kdežto složení střední kůry nejlépe charakterizují Seismické vlastnosti andezitů nebo plagioklasových amfibolitů (Rudnick a Fountain 1995, Wedepohl 1995). Chemické a minerální složení spodní kůry je rovněž často odvozováno ze složení spodněkorových xenolitů, které jsou nacházeny ve středněkorových, případně svrchněkorových geologických řezech (Rudnick a Taylor 1987, Condie a Selverstone 1999, Villaseca et al. 1999, Rudnick a Presper 1990, Liu et al. 2001). Chemické složení střední kůry je obvykle odvozováno od složení hluboce metamorfovaných komplexů nebo z hlubších erozních řezů archaických a proterozoických jednotek (jihoafrický, kanadský, baltický štít) (Hart et al. 1990, Shaw et al. 1994).

Na základě výše uvedených výpočtů složení svrchní kontinentální kůry a odhadů složení střední a spodní kůry byly provedeny výpočty souhrnného průměrného složení kontinentální kůry. Weaver a Tarney (1984) použili pro vyjádření složení střední a spodní

kůry chemické složení amfibolitů a granulitů ze sz. Skotska, které reprezentují klasické výchozy spodních pater kontinentální kůry. Podobný postup volili rovněž Shaw et al. (1986) a Wedepohl (1985), kteří však rozdělují kontinentální kůru pouze na dva segmenty, svrchní a spodní kontinentální kůru. Odlišný postup výpočtu průměrného složení kontinentální kůry vypracovali Taylor a McLennan (1985), kteří pro tento výpočet použili modifikovaný andesitový model Taylora (1967). Tento model vychází z předpokladu, že průměrné složení celé kontinentální kůry nejlépe reprezentují andezity ostrovních oblouků. Úprava původního andesitového modelu spočívala v zahrnutí odlišného složení nejstarší kontinentální kůry archaického stáří. V návaznosti na monografie Taylora, McLennana (1985) a Wedepohla (1995) lze novější souhrn informací o geochemickém vývoji kontinentální kůry najít ve studii Rudnicka, Gaa (2003) a Taylora, McLennana (2009).

Kontinentální kůra je někdy rovněž rozdělována podle svého stáří (Taylor a McLennan 2009) na:

- 1) hadeanskou kůru (3,8–4,4 mld. let)
- 2) archaickou (3,8–2,5 mld. let)
- 3) postarchaickou (mladší než 2,5 mld. let)

V monografii Taylora a McLennana (2009) lze najít hodnoty průměrného chemického složení těchto tří segmentů kontinentální kůry.

Detailní studium archaických kratonů přineslo zjištění, že granitoidní horniny vyvinuté v těchto kratonech se svým minerálním a chemickým složením výrazně odlišují od postarchaických granitoidů (Barker Arth 1976, Jahn et al. 1981). Archaické granitoidy vytvářejí svébytnou tonalit-trondhjemit-granodioritovou (TTG) suitu, která je výrazně obohacená Na_2O . Pro tuto suitu je rovněž charakterický vysoký poměr LREE/HREE a absence negativní europiové anomálie (Moyen a Martin 2012).

5. Geochemické procesy

Z předcházející kapitoly vyplývá, že na složení zemské kůry se v průběhu jejího vývoje uplatňovaly různou mírou základní geochemické procesy – ***magmatické, metamorfní a exogenní (zvětrávání, sedimentace)*** procesy (Bouška et al. 1980, Hovorka a Suk 1988, Gregerová et al. 1995). Procesy magmatické a metamorfní jsou spolu s hydrotermálními procesy shrnovány do pojmu ***endogenní procesy***. ***Hydrotermální procesy*** představují procesy, na nichž se kromě teploty a tlaku významně uplatňují reakce vodních roztoků, případně reakce dalších fluid (CO₂, F, Cl). Do jisté míry zvláštní postavení hydrotermálních procesů souvisí jednak s jejich významným podílem na tvorbě ložisek nerostných surovin, jednak s jejich vlivem na magmatické a ostatní metamorfní procesy (fluidní krystalizace, hydratace).

Magmatické procesy

Magmatické procesy se významně uplatňují nejen na vzniku a vývoji zemské kůry, ale též na vývoji zemského pláště. Základním typem magmatických procesů je jednak vznik a vývoj magmatické taveniny, jednak následná krystalizace pevných fází z této taveniny. Mezi magmatickými taveninami mají největší význam ***taveniny silikátové***. Studium silikátových tavenin má význam jednak pro poznání magmatických procesů probíhajících v pláště a zemské kůře, jednak pro celou řadu průmyslových aplikací (sklářství, keramika). Rychlým tuhnutím silikátových tavenin vzniká sklo, které představuje metastabilní, amorfni fázi. Fyzikální a chemické vlastnosti silikátových tavenin jsou závislé na jejich struktuře, na úrovni atomů jednotlivých prvků, resp. molekul. Tyto taveniny jsou tvořené síti tetraedrů SiO₄, jejichž uspořádání je určován složením taveniny. Složení taveniny tudíž ovlivňuje ***polymerizaci taveniny***. Polymerizace taveniny určuje viskozitu, difusní vlastnosti, termochemické vlastnosti a vazbu ostatních kationů a anionů v silikátové tavenině.

Silikátové taveniny představují pravidelné uspořádání atomů, které je podobné jejich uspořádání v pevných silikátových fázích. Nejhojnějším kationem je křemík, který tvoří v podmínkách nízkého tlaku tetraedry nebo polyedry v podmínkách vyššího tlaku (Stolper a Ahrens 1987). Podobně jako tomu je v pevných fázích, i v tavenině mohou být alumosilikátové tetraedry navzájem spojené, přičemž v tavenině je toto propojení nepřerušované. Vlastnosti jednotlivých prvků ve struktuře silikátové taveniny jsou závislé na velikosti jejich náboje a iontového poloměru.

Kationy představují stavební kameny struktury silikátové taveniny – **sít'otvořiče (network formers)**. Jedná se o kationy s menším iontovým poloměrem (0,3-0,5 Å), vyšším nábojem (+3 až +5), které jsou v tavenině v tetraedrické koordinaci (v oblasti nízkého tlaku). K nejhojnějším síťotvořičům patří $\text{Si}^{4+} \gg \text{Al}^{3+} \gg \text{Fe}^{3+}, \text{P}^{5+}$. Pozice třívalentních kationů je v tetraedrické koordinaci stabilizovaná kationy jako jsou Na^+ , K^+ nebo Ca^{2+} . Alkálie a alkalické zeminy reprezentují **sít'ové stabilizátory (network stabilizers)**. Středy tetraedrů jsou obsazena Si^{4+} nebo Al^{3+} (Fe^{3+}), přičemž Na^+ nebo K^+ zaujímají pozici mezi tetraedry. Zbývající kationy, které mají větší iontové poloměry (0,6 Å) a nízký náboj (+1 až +3) jsou označovány **sít'ové modifikátory (network modifiers)**. Tyto kationy ukončují silikátovou síť a jsou obklopeny 6 až 12 atomy kyslíku.

Anionty jsou v jednoduchých silikátových taveninách zastupovány pouze kyslíkem. Kyslík zastává ve struktuře silikátové taveniny tři různé úlohy. **Vazební kyslík (bridging oxygen)** spojuje dva silikátové nebo alumosilikátové tetraedry – Si – O – Si. Takováto vazba je typická pro SiO_2 bohaté taveniny, kde propojuje v tavenině silikátové tetraedry do homogenní struktury. Tato vlastnost je označovaná jako **polymerizace taveniny**. **Nevazební kyslík (non-bridging oxygen)** tvoří vrchol tetraedru je propojený se síťovým modifikátorem, např. Si-O-Na. V tavenině Na_4SiO_4 všechny čtyři atomy kyslíku, tvořící silikátový tetraedr jsou propojeny s atomy sodíku a každý tetraedr je díky tomu izolován od sousedního tetraedru. V tomto případě nastala úplná **depolymerizace taveniny**. V taveninách chudých křemíkem a v bazických struskách se vyskytují atomy **volného kyslíku**. Ty jsou sdíleny síťovými modifikátory a netvoří proto vrcholy silikátového tetraedru. Stupeň polymerizace taveniny ovlivňuje řadu chemických a fyzikálních vlastností taveniny, např. rozpustnost a vazbu fluid nebo viskositu taveniny. Pokud jde o přírodní magmatické taveniny, sodík, draslík a vápník jsou v těchto taveninách síťovými stabilizátory, kdežto Mg a Fe^{2+} mají úlohu síťových modifikátorů (Mysen a Richet 2005). Prvky, které se v taveninách vyskytují ve více mocenstvích jako je B, Ti nebo P mají v alkalických systémech úlohu síťotvořičů, v ostatních systémech mohou mít úlohu síťových modifikátorů (Mysen 1997).

V silikátových taveninách se často vyskytují fluida jako je H_2O , CO_2 , F, Cl, S, B aj. V některých případech, např. v případě vody nebo fluóru je jejich obsah vyšší než 5 hmot. %, často však je pod 1 hmot. % (CO_2 , Cl, S). Rozpustnost fluid v tavenině je určována dvěma obecnými pravidly. Rozpustnost fluid jednak stoupá se stupněm depolymerizace taveniny, jednak stoupá s mírou schopnosti cizích atomů nahrazovat kyslík v alumosilikátových tetraedrech. Se stoupajícím iontovým poloměrem halogenidů (F, Cl, Br, I) jejich rozpustnost v tavenině naopak klesá. Rozpustnost vody stoupá významně se zvyšováním tlaku (Holtz a

Johannes 1994, Holtz et al. 2001). Podobně se chová v tavenině i CO₂ (Eggler a Rosenhauer 1978). Rozpustnost fluóru v silikátových taveninách ovlivňuje zejména vznik a vývoj topazových granitů a jejich výlevných ekvivalentů (Webster 1990).

Krystalizace magmatické taveniny je provázena její diferenciací a frakcionací, případně asimilací (anatexí) okolního horninového prostředí. Vlastní krystalizace se řídí fyzikálně chemickými zákonitostmi, zejména fázovým pravidlem. Součástí magmatického procesu je rovněž extruze nebo intruze magmatu v plášti nebo v kůře a frakcionace taveniny v místě jejího tuhnutí. V jednotlivých fázích těchto dílčích procesů může docházet ke změně složení magmatu, přerozdělení jednotlivých složek a to jak v podmínkách termodynamické rovnováhy mezi taveninou a neroztaveným reziduem, tak v nerovnovážných podmínkách. Tavení může být **kongruentní** nebo **inkongruentní** proces. V prvém případu je daná složka roztavena přímo, při inkongruentním tavení vzniká z původního minerálu nový minerál a tavenina. Tavení může vést k úplnému roztavení výchozí horniny nebo jen k částečnému (parciálnímu) roztavení. V procesu **parciálního tavení** leží teplota tavení mezi hranicí solidu a likvidu daného systému a do taveniny přecházejí především snáze tavitelné komponenty. Typickým příkladem parciálního tavení je vznik granitů postupným tavením drob, kdy jsou přednostně roztaveny živce a křemen, kdežto biotit se stává podstatnou součástí restitu.

Modelování magmatických procesů

Stávající znalosti o fyzikálně chemických zákonitostech krystalizace magmatických tavenin jsou odvozeny z experimentů, s jejichž pomocí jsou zjištovány jednak podmínky krystalizace, jednak podmínky stability jednotlivých minerálních fází. Základ moderních experimentálních výzkumů krystalizace magmatických hornin položil Bowen (1928). S jeho jménem je rovněž spojeno základní schéma postupné frakcionace magmatu od bazických po kyselá magmata (**Bowenovo schéma**). Při studiu magmatických systémů jsou používány dva rozdílné přístupy. Metodika používaná v Geophysical Laboratory ve Washingtonu, vychází z použití čistých chemikálií a syntézy chemicky dobře definovaných pevných fází (Bowen 1928, Schairer a Bowen 1935, Bowen a Tuttle 1949, Tuttle a Bowen 1958). Shodná metodika je používaná při výzkumu silikátových systémů ve sklářství a keramice. Z důvodu lepšího přiblížení přírodním systémům jsou na druhé straně pro experimenty magmatické krystalizace používána skla vytvořená roztavením a prudkým ochlazením přírodních magmatických hornin (Green a Ringwood 1967, Johannes 1980, Johannes a Holtz 1996). V některých případech jsou k přírodním taveninám, získaným výše popsaným způsobem, přidávány dobře definované pevné fáze, zejména při studiu rozpustnosti fluid a kovů v přírodních silikátových

taveninách (Manning 1981, Keppler a Wyllie 1991, Linnen et al. 1996, Linnen a Keppler 1997, Linnen a Cuney 2005). Z hlediska přítomnosti fluid, zejména vody jsou rozlišovány suché a mokré systémy. K typickým suchým systémům patří magmatické systémy modelující složení svrchního pláště nebo oceánické kůry (Yoder a Tilley 1962, O’Hara 1965, Green a Ringwood 1967, Ringwood 1991). Granitové magmatické systémy představují typické zástupce mokrých systémů. Základem poznání mokrých systémů je studium rozpustnosti vody v granitovém magmatu v závislosti na tlaku, resp. v závislosti na rozpustnosti vodu poskytujících minerálů v ideální granitové (haplogranitové) tavenině (Luth 1969, Burnham 1975, Johannes 1984, Johannes a Holtz 1996). Přítomnost vody v tavenině vede ke snižování teploty solidu a likvidu a současně dochází k zvětšování intervalu mezi těmito dvěma rozhraními. Součástí nových krystalických fází jsou minerály obsahující vodu, nejčastěji v podobě OH skupin (slídy, amfiboly). V případu, kdy se magmatického procesu účastní další fluida, zejména fluór, chlór a bór, vznikají minerály s obsahem těchto fluid (topaz, apatit, turmalin aj.).

Krystalizace magmatu se řídí několika obecnými pravidly. Nejdříve krystalují minerální fáze s nejvyšší teplotou tavení, které se však v procesu parciálního tavení stávají základní fází rezidua. Zbytkové taveniny bývají výrazně obohaceny o inkompatibilní prvky. V průběhu nerovnovážné krystalizace provázené vznikem zonálních krystalů se obvykle v okrajových zónách Fe-Mg minerálů hromadí železo, u plagioklasů dochází k obohacení okrajových zón albitovou komponentou. Fluida se v průběhu frakční krystalizace hromadí často až v jejím závěrečném stádiu, kdy dochází ke krystalizaci na fluida bohatých minerálů (topaz, turmalin, slídy). Goldschmidt (1933) se pokusil o formulaci tří základních pravidel pro diadochní záměnu prvků v průběhu krystalizace pevných fází:

- Jestliže dva prvky mají podobný iontový poloměr a podobnou valenci, mohou vytvářet pevné roztoky (např. minerály Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+}).
- Jestliže se zastupují dva prvky shodné valence a podobného iontového poloměru, v dříve krystalující fázi se akumuluje prvek s menším iontovým poloměrem (Mg^{2+} versus Fe^{2+} v olivínu).
- Jestliže dva prvky podobného iontového poloměru mají různou hodnotu náboje, je dříve krystalující fáze obohacena o prvek s vyšším nábojem (Ca^{2+} versus Na^{1+} v plagioklasu).

Pro grafické vyjádření stability jednotlivých minerálních fází, krystalujících z čedičových, intermediárních a granitových tavenin se používají fázové diagramy odvozené buď ze skutečného fázového složení, nebo fázového složení získaného přepočtem původních

minerálních složek na normativní minerály. Nejpoužívanějším systémem přepočtu chemického složení horniny nebo laboratorně zkoumané taveniny je norma CIPW (Cross et al. 1903). Mimo tohoto normativního přepočtu se používá, zejména v případě granitoidních hornin, často přepočet na mesonormu, která mimo minerálů suchých tavenin počítá rovněž s přítomností minerálů obsahujících vodu (biotit, amfibol). V tomto případě se nejčastěji používá výpočet mesonormy v úpravě Mielkeho a Winklera (1979).

Pro ultrabazické a bazické magmatity se používají fázové diagramy postihující krystalizaci olivínu, nefelinu, plagioklasu, hyperstenu, diopsidu a křemene, případně diagramy uvažující pouze základní komponenty (CMAS – CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂). Systém CMAS zahrnuje složení 70-85 % všech čedičů a více než 90 % plášťových peridotitů. Projekce CMAS (O'Hara 1968) nabízí vynikající systém pro diskusi procesů probíhajících ve svrchním plášti a oceánické kůře. Obsah základních komponent systému je počítán následujícím způsobem:

$$C = (\text{mol. kvocienty CaO} - 3,33 \text{ P}_2\text{O}_5 + 2\text{Na}_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{O}) \times 56,08$$

$$M = (\text{mol. kvocienty FeO} + \text{MnO} + \text{NiO} + \text{MgO} - \text{TiO}_2) \times 40,31$$

$$A = (\text{mol. kvocienty Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} + \text{TiO}_2) \times 101,96$$

$$S = (\text{mol. kvocienty SiO}_2 - 2\text{Na}_2\text{O} - 2\text{K}_2\text{O}) \times 60,09$$

Zjednodušený postup ignorující obsah Ti, Cr a Ni byl publikován Adamem (1988). Vzhledem k tomu, že se jedná o čtyřsložkový systém, vyžadující prostorovou projekci, využívají se obvykle ternární diagramy v rovině CS-MS-A pro olivín, v rovině M₂S-A₂S₃-C₂S₃ pro enstatit a v rovině C₃A-M-S nebo CA-M-S pro diopsid. Příslušné vzorce pro výpočty těchto parametrů lze najít v práci Coxe et al. (1979).

Klasifikace magmatických hornin

Normativní přepočet podle CIPW normy představuje základní přístup k převodu chemických analýz magmatických hornin na minerální složení (Cross et al. 1903). Dnes existuje celá řada software pro její výpočet a mimoto je tento přepočet součástí jak komerčního petrologického software (MinPet, IgPet), tak freeware (GCDKit, Janoušek et al. 2006a, 2016). Projekce založené na výpočtu normativních minerálů podle CIPW normy jsou používány jednak pro klasifikaci magmatických hornin (O'Connor 1965, Thompson 1984, Barker 1979), jednak pro diskusi krystalizace jednotlivých minerálních fází (Tuttle a Bowen 1958, Yoder a Tilley 1962, Presnall et al. 1979, Walker et al. 1979). Pro systémy ultrabazických a bazických hornin je nejčastěji používán tetraedr Ol-Pl-Di-Q, případně

tetraedr Ne-Di-Ol-Hy-Q Yodera a Tilley (1962). Pro tholeiitické bazalty později Cox et al. (1979) navrhl tetraedr Ol-Cpx-Pl-Q, rovněž vycházející z CIPW normy. Pro andezitické horniny byl Grovem et al. (1982, 1983) navržený systém vycházející z výše popsaného systému CMAS.

V diskusi vzniku granitových hornin se nejvíce ujaly ternární diagramy Q-Ab-Or, resp. Or-Ab-An (Tuttle a Bowen 1958, Johannes a Holtz 1996). Do těchto diagramů se následně promítají výsledky experimentů, v nichž další složkou jsou fluida (H_2O , F, B aj.). Na mesonormě Mielkeho a Winklera (1979) je založená klasifikace granitoidů Streckeisena a Le Maitre (1979), která však příliš velkého rozšíření nedosáhla. Ucelený přehled matematických postupů používaných v předchozích projekcích lze najít v knize Rollinsona (1993), některé postupy i v učebním textu Gregerové (1989).

Mimo postupů založených na normativním přepočtu CIPW jsou pro klasifikaci magmatických hornin, resp. pro diskusi jejich diferenciace využívány další diagramy. Většina těchto diagramů se opírá o obsahy SiO_2 a dalších horninotvorných komponent (alkálie, železo, hořčík aj.). Pro klasifikaci vulkanitů se používá diagram TAS ($SiO_2-Na_2O+K_2O$, Cox et al. 1979, Le Maitre et al. 1989). Tento diagram má verzi použitelnou pro klasifikaci intruzivních hornin (Wilson 1989). Na distribuci hlavních horninotvorných komponent jsou rovněž, zejména francouzskými petrology používané diagramy R1–R2 (de la Roche et al. 1980). Harkerovy diagramy, využívající diskriminaci SiO_2 vči ostatním oxidům (Harker 1909) jsou používány pro grafické vyjádření diferenčních trendů magmatických hornin. Frakcionaci bazických hornin dobře vystihuje AFM diagram, promítající obsahy alkálií, železa a hořčíku a rozdělující bazické horniny na alkalicko-vápenatou a tholeiitovou suite (Irvine a Baragar 1971). Na podobném principu je založený kationový diagram Jensea (1976), který místo alkálií uvažuje obsah hliníku. Jeho klasifikace, jak alkalicko-vápenatých, tak tholeiitových hornin je detailnější než rozdělení Irvine a Baragara (1971). Pro klasifikaci granitoidů se velmi často používá dělení vycházející z původní Shandovy klasifikace (Shand 1943) rozdělující granitoidy na metaluminické, peraluminické a peralkalické. Klasifikace využívá mol. hodnot obsahu Al_2O_3 , CaO , Na_2O a K_2O k výpočtu koeficientů A/CNK (zvaného též ASI, aluminium saturation index). Pro grafické znázornění jednotlivých skupin granitoidů se obvykle používá diagram Maniara a Piccoliho (1989). O výpočet hodnoty A/CNK se rovněž opírá často používaná genetická klasifikace granitů na S a I granity, rozlišující původní sedimentární nebo magmatický zdroj granitové taveniny (Chappell a White 1974). Na obsahu SiO_2 a poměru $FeO_{tot}/(FeO_{tot} + MgO)$, resp. poměru SiO_2 a $Na_2O + K_2O - CaO$ je založena klasifikace granitů podle Frosta et al. (2001, 2008).

Všechny výše uvedené metody studia magmatických hornin a jejich klasifikace jsou založené na obsahu hlavních horninotvorných komponent. S rozvojem moderních analytických metod, umožňujících studovat distribuci stopových prvků, nabývají na stále větším významu studie magmatických procesů klasifikace magmatitů založené na obsahu těchto prvků. Diskriminační diagramy Ti–Zr–Y, Zr–Nb–Y, Hf–Th–Ta, resp. Zr/Y–Zr se používají pro rozlišení různých geotektonických skupin bazaltů (Meschede 1986, Pearce a Cann 1973, Wood 1980). Pro rozlišení jednotlivých geotektonických skupin granitoidů se nejčastěji používají diagramy Nb–Y, Ta–Yb, Rb–(Y + Nb), Rb–(Yb + Ta) a Rb–Hf–Ta (Pearce et al. 1984, Harris et al. 1986).

Matematické modelování magmatických procesů

Pro modelování magmatických procesů se mimo experimentálních modelů používají rovněž matematické modely založené na distribučních koeficientech. ***Distribuční koeficienty*** nám umožňují kvantifikovat jednak distribuci stopových prvků v minerálech a horninách, jednak procesy krystalizace a frakcionace magmatu. Distribuční koeficient určitého prvku mezi dvěma minerálními fázemi nebo v případě magmatických procesů častěji mezi krystalickou fází a taveninou poskytuje informace jak o vývoji magmatického procesu, tak o teplotě poslední dosažené termodynamické rovnováhy procesu krystalizace. V magmatických procesech zahrnujících dávkové tavení (bath melting), frakční krystalizaci, parciální tavení (partial melting), magmatické míchání (magmatic mixing) nebo magmatické míšení (magmatic mingling) je při konstantním tlaku a teplotě distribuce daného prvku mezi krystalickou fází a taveninou konstantní. Tato skutečnost nám umožňuje určit stupeň krystalizace nebo vývoj jednotlivých procesů vedoucích ke vzniku magmatické taveniny (dávkové nebo parciální tavení). Hodnota distribučního koeficientu (K_d) je v tomto případu poměrem koncentrace příslušné složky v minerálu a v tavenině (McIntire 1963). Shodné koeficienty lze definovat pro dvojice minerál-fluidní fáze nebo minerál-minerál. Hodnoty K_d větší než 1 vykazují stopové prvky, které se přednostně hromadí v pevné fázi, takovéto prvky se označují jako prvky kompatibilní. V případě hodnot nižších než 1 zůstává daný stopový prvek v tavenině, označuje se tudíž jako prvek inkompatibilní.

Při studiu magmatických procesů potřebujeme často zjistit hodnotu distribučního koeficientu pro daný prvek v celé hornině, tj. pro souhrn minerálních fází. V tomto případu je souhrnný distribuční koeficient (D) definovaný jako součet součinů dílčích distribučních koeficientů pro chemický prvek (i) a množství dané minerální fáze:

$$D_i = x_1 K_{d1} + x_2 K_{d2} + x_3 K_{d3} \dots$$

V případě horniny obsahující 50 % olivínu, 30 % ortopyroxenu a 20 % klinopyroxenu má rovnice souhrnného distribučního koeficientu pro prvek (i) následující podobu:

$$D_i = 0,5Kd_i^{ol} + 0,3Kd_i^{opx} + 0,2Kd_i^{cpx}$$

Distribuční koeficienty lze stanovit z analýzy vyrostlic minerálů ve vulkanitech a sklovité základní hmoty vzniklé rychlým zchladnutím původní taveniny. Alternativní metodou stanovení distribučních koeficientů jsou cílené laboratorní experimenty umožňující vytvořit krystaly minerálů uzavírané ve sklovité základní hmotě. Dnes existuje celá řada publikací s tabelovanými distribučními koeficienty pro hlavní minerální fáze kyselých, bazických a ultrabazických magmatitů a nejdůležitější, zejména inkompatibilní prvky, případně prvky s kompatibilním i inkompatibilním chováním (typicky Rb, Sr). Dobrý přehled distribučních koeficientů nabízí příručka Rollinsona (1993), zejména však databáze přístupná na internetu (<http://earthref.org/GEM/>).

Dnes existuje celá řada studií využívající distribuční koeficienty k charakteristice magmatických procesů konkrétních horninových komplexů nebo geochemických modelů vzniku těchto komplexů. Vzhledem k tomu, že existuje velké množství experimentálních studií vztahu distribučních koeficientů ke změnám teploty, tlaku, složení, oxidačně-redukční aktivity a aktivity fluid, je nutné ke konstrukci konkrétních modelů přistupovat jednak se znalostí výsledků těchto studií, jednak s určitou dávkou opatrnosti. Tato opatrnost platí mimo jiné i pro používání konkrétních hodnot distribučních koeficientů publikovaných pro shodné prvky a minerály různými autory.

Nejdůležitějším faktorem, kontrolujícím hodnotu distribučního koeficientu minerál/tavenina je složení taveniny. Watson (1976), Ryerson a Hess (1978) zjistili, že prvky, které jsou obsažené v nemísitelné kyselé a bazické tavenině preferují pouze jednu z těchto tavenin. Z tohoto důvodu je při výběru vhodných distribučních koeficientů vždy nutné vybírat jejich hodnoty podle horninového typu (granity, gabra apod.). Řada experimentálních výzkumů prokázala významný vliv teploty na hodnotu distribučních koeficientů. Například Dunn (1987) prokázal snižování hodnoty distribučních koeficientů Lu a Hf mezi klinopyroxenem a taveninou se vzrůstající teplotou. Někdy je obtížné, zejména v případě funkční závislosti teploty likvidu na složení taveniny, rozlišit vliv teploty a složení. Někteří autoři (např. Leeman a Lindstrom 1978) pro takovýto případ používají termín komplexní distribuční koeficient. Vliv tlaku na hodnotu distribučních koeficientů byl studován zejména Greenem a Pearsonem (1983, 1986). Vliv fugacity kyslíku na hodnoty distribučních koeficientů je nejlépe popsáný pro rozdílné chování dvojmocného a trojmocného europia v systému plagioklas/čedičová tavenina (Drake a Weill 1975).

Chování stopových prvků v jednotlivých typech magmatických procesů je dnes relativně dobře popsáno prostřednictvím matematických vztahů, které využívají jednak hodnoty distribučních koeficientů, jednak podíl utuhlé taveniny nebo podíl taveniny vzniklé parciálním tavením. V těchto rovnicích jsou používány pro jednotlivé členy rovnice následující symboly:

C_L koncentrace prvku v tavenině

C_0 koncentrace prvku v původní neroztažené hornině v případě parciálního tavení, v případu frakční krystalizace je to koncentrace prvku v původní tavenině

C_R koncentrace prvku v pevné fázi vzniklé v průběhu frakční krystalizace

C_S koncentrace prvku v restitu po oddělení taveniny

C_A koncentrace prvku v okolní hornině asimilované v průběhu procesu AFC (spojení anatexe a frakční krystalizace)

D_{RS} souhrnný distribuční koeficient pro restit

D_0 souhrnný distribuční koeficient pro původní pevnou fázi

D souhrnný distribuční koeficient frakcionované hmoty v průběhu krystalizační diferenciace

F množství taveniny vzniklé v průběhu parciálního tavení, v případu frakční krystalizace množství zbývající taveniny (vyjadřuje stupeň krystalizace)

f množství taveniny, které je součástí zóny tuhnutí v průběhu krystalizace in situ a jež je následně vrácena do magmatického krbu

f^l funkce hodnoty F , podíl taveniny, která se účastní procesu AFC

M_L celkové množství taveniny, která se podílí na krystalizaci in situ

M_0 Celkové množství taveniny v magmatickém krbu při krystalizaci in situ

r Podíl asimilace (anatexe) ke frakční krystalizaci v procesu AFC

Dávkové tavení je proces, v němž vzniklá tavenina kontinuálně reaguje s pevným reziduem a snaží se s ním být stále v rovnováze až do okamžiku oddělení této taveniny. Existence tohoto procesu se předpokládá zejména pro magmatické procesy probíhající ve spodní kůře a svrchním plášti. Vztah koncentrace stopového prvku v tavenině k jeho koncentraci ve zdrojové pevné hornině je vyjádřen následující rovnicí:

$$C_L/C_0 = 1/(D_{RS} + F(1-D_{RS}))$$

a koncentrace stopového prvku v neroztaženém restitu ve vztahu k původnímu zdroji lze vyjádřit rovnicí:

$$C_S/C_0 = D_{RS}/(D_{RS} + F(1-D_{RS}))$$

Při frakčním tavením dochází k bezprostřednímu oddělení taveniny od pevného rezidua. Z tohoto důvodu je zde zjišťována koncentrace prvků v oddělené tavenině a následně v neroztaveném restitu:

$$C_L/C_0 = 1/D_0(1-F)^{(1/D_0-1)}$$

$$C_S/C_0 = (1-F)^{(1/D_0-1)}$$

V tavenině vzniklé dávkovým nebo frakčním tavením obvykle dochází s poklesem teploty k následné krystalizaci taveniny. Obvykle se setkáváme s třemi procesy krystalizace – rovnovážnou krystalizací, frakční krystalizací a krystalizací *in situ*. V procesu rovnovážné krystalizace dochází v průběhu krystalizace k ustavení rovnováhy mezi všemi pevnými fázemi a taveninou. V žádném případě se nejedná o příliš častý případ krystalizace přírodních tavenin. S tímto typem krystalizace se setkáváme obvykle v lokálním měřítku při vzniku chemicky homogenních krystalů z bazických tavenin. Distribuce stopových prvků v průběhu rovnovážné krystalizace je zrcadlovým obrazem jejich distribuce v průběhu dávkového tavení. Průběh tohoto procesu lze popsat následující rovnicí:

$$C_L/C_0 = 1/(D + F(1 - D))$$

V průběhu krystalizace taveniny dochází častěji k případu, kdy jsou vykryštalované minerály odděleny od taveniny a distribuce stopových prvků v krystalech a tavenině není v rovnováze. Tento typ krystalizace se označuje jako frakční krystalizace nebo krystalizace ve smyslu Rayleighova zákona. Tento model krystalizace minerálů z taveniny je nejčastěji uvažovaným modelem popisujícím průběh magmatických procesů. Složení taveniny v průběhu frakční krystalizace lze popsat následující rovnicí:

$$C_L/C_0 = F^{(D-1)}$$

Stupeň obohacení stopových prvků v nově vzniklých minerálech ve srovnání s jejich koncentrací ve výchozí tavenině je kontrolován následující rovnicí:

$$C_R/C_0 = DF^{(D-1)}$$

Celkový obsah stopových prvků ve všech vykryštalovaných minerálech ve srovnání s jejich obsahem v původní tavenině je kontrolován touto rovnicí:

$$C_R/C_0 = (1 - F)^{(D-1)}$$

Chování inkompatibilních prvků je ve frakční krystalizaci podobné jako v případu rovnovážné krystalizace, kdežto v případě kompatibilních prvků dochází k snižování jejich obsahu výrazně rychleji, než je tomu u rovnovážné krystalizace. Ve skutečnosti krystalizace v přírodních podmínkách probíhá podle zákonitostí, které neodpovídají zcela výše uvedeným krajním podmínkám, rovnovážné a frakční krystalizaci.

Novější představy o průběhu krystalizace minerálů z magmatu předpokládají existenci zón přednostní solidifikace taveniny v magmatických krbech, které se pohybují napříč magmatickým krbem do úplné přeměny taveniny v pevnou horninu. Tento proces se označuje jako krystalizace *v in situ* a lze ji podle Langmuira (1989) popsat následující rovnicí:

$$C_L/C_0 = (M_L/M_0)^{(f(D-1)/(D(1-f)+f))}$$

Extrémní hodnota $f = 1,0$ odpovídá frakcionaci podle Rayleighova zákona. V případě nízkých hodnot f obohacení o inkompatibilní prvky a ochuzení o kompatibilní prvky není v průběhu *in situ* krystalizace tak extrémní, jako tomu je v případě frakční krystalizace.

Zvláštním případem frakční krystalizace je komplexní proces zahrnující vlastní frakční krystalizaci doplněnou asimilací okolních hornin. S asimilací okolních hornin, označovanou často jako parciální anatexi ve svém modelu magmatického procesu uvažoval již Bowen (1928). Jeho myšlenky detailně rozpracovali DePaolo (1981) a Powell (1984). Tento proces je obvykle označován zkratkou AFC (assimilation and fractionation crystallization). AFC proces lze popsat následující rovnicí:

$$C_L/C_0 = f^l + r/(r - 1 + D) \times C_A/C_0 \times (1-f^l)$$

Hodnota faktoru je určená touto rovnicí:

$$f^l = F^{-(r-1+D)/(r-1)}$$

Jestliže je poměr asimilace k frakční krystalizaci nízký ($r = 0,2$), chování inkompabilních prvků je podobné jako v případě frakční krystalizace. Ochuzení o kompatibilní prvky je výrazně nižší, zejména když jejich koncentrace v anatektické tavenině je vyšší než jejich obsah v originálním magmatickém krbu. V případu, když je podíl anatektické taveniny vysoký ($r = 0,8$), dochází ke koncentraci inkompabilních prvků a k výraznému ochuzení o prvky kompatibilní. Detailní postupy modelování magmatických procesů s využitím matematických modelů lze najít zejména v monografii Janouška et al. (2016).

Všechny předchozí modely tavení a krystalizace podle Langmuira et al. (1977) představují statické procesy, s nimiž se v přírodě prakticky nesetkáváme. V souladu s touto studií tavení a krystalizace v určitém místě a okamžiku přestavuje množinu jednotlivých procesů. Svoji představu demonstrovali na chování prvků vzácných zemin v průběhu vzniku oceánické kůry v prostoru středooceánského hřbetu v Atlantiku. V současné literatuře věnované magmatickým procesům se nejčastěji setkáváme s použitím modelování magmatických procesů podle Rayleighova zákona nebo podle AFC modelu. Vlastní modelování vychází obvykle ze změn v distribuci prvků skupiny LIL (Sr, Rb, Ba) a prvků vzácných zemin (REE).

Původní model frakcionace magmatu byl spojený s Bowenovým schématem, podle něhož krystalují nejprve bazické taveniny a jejich postupnou frakcionací vznikají granitová magmata. Tato myšlenka záhy narazila na problém nadbytku granitových hornin v kontinentální kůře nad gabrovými horninami (Winkler 1962). Problém nadbytku granitů nad bazickými vyvřelinami v kontinentální kůře se snažili řešit petrologové dvěma rozdílnými přístupy. Transformisté vycházeli z představy, že granite vznikají ze sedimentárních a metamorfovaných hornin metamorfími reakcemi v pevném stavu, případně za příspěvku fluid (Eskola 1939, Raguen 1946, Jung 1958, Mehnert 1959). U nás měla tato teorie, označovaná někdy jako granitizace, velkou zastánkyni v Palivcové (1965) a dnes stále ještě má ve Waldhausrové a Ledvinkové (2004).

Experimentální práce von Plattena (1965) a Winklera (1967), později Johannese (1985), Patino Douce (1999) a dalších (Johannes a Holtz 1996), spolu s terénními výzkumy, vedly však ke zjištění, že základním procesem vedoucím ke vzniku granitové taveniny a přechodných hornin označovaných jako migmatity, je parciální tavení (anatexe) metamorfitů, provázená obvykle frakční krystalizací. Spojení procesu parciálního tavení a frakční krystalizace se obvykle označuje jako proces AFC. Zdrojem vody snižující teplotu tavení jsou především slídy (muskovit a biotit), jejichž koncentrace v původním metasedimentu významně ovlivňuje jak teplotu likvidu parciální taveniny, tak její množství (Johanes a Holtz 1996, Patino Douce 1999). Teplotu likvidu granitové taveniny významně snižuje přítomnost dalších fluid, zejména fluoru (Manning 1981) a bóru (Pichavant a Manning 1984).

Významnou informaci o složení původní taveniny, z níž krystalovaly především kyselé horniny (granitoidy a pegmatity) podává studium taveninových inkluze. Taveninové inkluze představují mikroskopické až submikroskopické zbytky původní taveniny včetně obsahu fluid v této tavenině. Aktuální informace o této metodě lze najít v příručce Webstera (2006). Metoda taveninových inkluze byla v oblasti Českého masívu využita především při studiu cínonosných granitů saxothuringika (Thomas a Klemm 1997, Webster et al. 2004).

Metamorfí procesy

Metamorfí procesy jsou spojené s minerálními a často i chemickými změnami probíhajícími obvykle za vyšších teplot a tlaků (Winkler 1967, Bucher a Frey 1994, Konopásek et al. 1998, Fettes a Desmons 2007). Na rozdíl od magmatických procesů zde až na výjimky nedochází ke vzniku taveniny a základní metamorfí reakce probíhají v pevném stavu. Metamorfí procesy zahrnují obvykle následující čtyři typy reakcí:

- a) Reakce v pevném stavu

- b) Dehydratace
- c) Dekarbonizace
- d) Oxidačně-redukční reakce

K metamorfním reakcím lze rovněž přičlenit působení hydrotermálních roztoků a následnou krystalizaci látek v nich rozpuštěných. **Hydrotermální procesy** představují typické hraniční procesy odehrávající se na rozhraní kůry a hydrosféry. Jejich činnost je spojována se vznikem hydrotermálních ložisek nerostných surovin. Z tohoto důvodu je obvykle výklad těchto procesů zahrnován do učebnic ložiskové geologie a pouze okrajově do učebnic geochemie nebo petrologie. V petrologických učebnicích (Winkler 1967, Bucher a Frey 1994) se nejčastěji setkáváme s hydrotermálními procesy spojenými s aktivitou recentních geotermálních zdrojů (Island, Nový Zéland, Kalifornie, Japonsko). Geochemie mineralizovaných vod je v případě termálních minerálních vod (Karlovy Vary) součástí hydrogeochemie, geochemie hydrotermálních vod na oceánickém dně (černí kuřáci, black smokers) je součástí ložiskové geologie, geochemie oceánické kůry nebo geochemie oceánů.

Z hlediska látkové výměny se obvykle rozlišuje **izochemická** a **alochemická** metamorfóza. Při izochemické metamorfóze se mění pouze fázové složení bez významnějších změn chemismu, kdežto alochemická metamorfóza je provázena výraznou změnou chemismu. Typickou alochemickou metamorfózou je metasomatóza, resp. hydrotermální metamorfóza. Reakce v pevném stavu jsou izochemické fázové transformace. Typickým příkladem takovýchto transformací jsou transformace Al_2SiO_5 (andalusit, kyanit, sillimanit). Vzhledem k tomu, že metamorfóza probíhá v pevném stavu, jsou uvedené fázové změny považovány za dobrý indikátor teplotně-tlakových podmínek metamorfózy. Metamorfní reakce v pevném stavu nejsou ovlivňovány fluidy (H_2O , CO_2). Metamorfní reakce v pevném stavu se graficky vyjadřují pomocí standardních fázových diagramů a množina fázových diagramů se v metamorfní petrologie označuje jako petrogenetická mřížka (Suk 1979, Konopásek et al. 1998). K zobrazování jednotlivých minerálních asociací se používají AFM, ACF a AKF diagramy, které vycházejí z AKFM nebo ACFM tetraedru (Konopásek et al. 1998).

Dehydratace je velmi rozšířenou metamorfní přeměnou, spočívající v uvolňování chemicky vázané vody ze struktury minerálů. K typickým příkladům takovéto přeměny náleží přeměna jílových minerálů nebo slíd na minerály bezvodé (silimanit, pyroxen, živce). **Dekarbonizace** je typická pro přeměnu karbonátových sedimentů, při niž dochází k uvolňování CO_2 . Tento metamorfní proces je ovlivňován nejen teplotou a tlakem, ale též množstvím látek schopných vázat zbývající složky, nejčastěji Ca, Mg, Fe a Mn.

Dekarbonizace je často provázena metasomatázou. Metasomatóza představuje výrazně alochemickou metamorfózu, během níž se mění nejen složení jednotlivých fází, ale i obsah jednotlivých složek, případně objem horniny, spolu se zvýšením její pórovitosti. **Hydrotermální metamorfóza** probíhající za přítomnosti nadbytku vody, případně dalších fluid (CO₂, fluór, bór aj.), je často provázena jednak velkými látkovými přeměnami, jednak velkými změnami objemu. Jestliže jsou vodné roztoky dostatečně agresivní (např. alkalické roztoky), dochází nejen k rozkladu dobře rozpustných minerálů (karbonáty, fosfáty aj.), ale i k rozpouštění velmi stabilních silikátů a oxidů (zirkon, rutil apod.).

Velmi často jsou dehydratace a dekarbonizace spojeny v jediný proces, v němž se uplatňují obě fluida. Hojná přítomnost akcesorických sulfidů v metamorfovaných horninách je způsobena aktivitou sulfidické síry. Dominantními sloučeninami, které se podílejí na tomto metamorfním procesu, jsou H₂S nebo SO₂. Často je vznik sulfidů provázen oxidačně-redukčními procesy. Metamorfní procesy probíhající za účasti fluidu představují obvykle komplexní procesy, vedoucí ke vzniku vodnatých silikátů s příměsí fluóru a chlóru, karbonátů, sulfidů a oxidů. Uhlík v těchto procesech není reprezentován pouze CO₂, ale též CH₄ nebo čistým uhlíkem v podobě grafitu.

Oxidačně-redukční metamorfní reakce jsou spojené s přeměnou sloučenin prvků, které mohou existovat v přírodě v různém oxidačním stavu (mocenství). Mezi typické prvky, které se podílejí na oxidačně redukčních metamorfních reakcích, patří zejména železo, případně mangan a některé další prvky. V současné době často diskutovaným problémem je chování některých prvků vzácných zemin, které mohou vystupovat jak v dvojmocné, tak trojmocné oxidační formě (cér, europium). Metamorfní procesy spojené s aktivitou fluidu a oxidačně-redukčními reakcemi se graficky zobrazují pomocí diagramů zobrazujících aktivity, respektive fugacity jednotlivých kapalných nebo plynných fluid. Vzhledem k tomu, že hydrotermální metamorfóza (hydrotermální alterace hornin) je provázena významnou změnou nejen látkového složení, ale i objemových změn, jsou pro výpočet těchto změn voleny specifické postupy umožňující zohlednění obou změn. Základem těchto postupů je výpočet tzv. **isocony** (Gresens 1967, Grant 1986) a to buď původním klasickým způsobem nebo jeho modifikací (Leitch a Day 1990, Leich a Lentz 1994). K výpočtu isocony podle některého z obou postupů lze použít několik freeware programů (Leitch a Day 1990, Sturm 2003, Coelho 2006). Uvedené postupy lze použít pro charakteristiku změn jak v obsahu horninotvorných prvků, tak v obsahu stopových prvků.

Modelování metamorfních procesů v minulosti probíhalo zejména v laboratorních podmínkách, jejichž výsledkem bylo stanovení stability minerálů umožňujících určení

teploty, tlaku, případně parciálního tlaku CO₂ a kyslíku (indexové minerály). Podobně jako v případě modelování magmatických procesů, existují dvě školy, americká pracující s čistými, laboratorně připravenými sloučeninami (Geophysical Laboratory, Washington, ale také univerzita Bochum, Schreyer 1965) a evropská využívající pro modelování přírodní minerály (Univerzita Göttingen, Winkler 1967).

Nástup osobních počítačů a existence rozsáhlých databází termodynamických dat (Berman 1988, Holland a Powell 1990) vedl k nahradě experimentů matematickým výpočtem fázových diagramů z tabelovaných termodynamických dat. V současné době je pro tyto účely k dispozici větší počet, převážně freewarového, software (GEØ-CALC Berman et al. 1987, THERMO Perkins et al. 1987, PERPLEX Bucher-Nurminen 1990). Pokročilejší matematické metody stanovení termobarometrických rovnováh umožňují modelovat nejen reakce v pevném stavu, ale veškeré typy metamorfních procesů (THERMOCALC Powell a Holland 1988, TWEEQU Berman 1991). Dnes nejčastěji používaný software pro termodynamické modelování (THERMOCALC, PERPLEX) umožňuje jednak výpočet PT podmínek pro určitou minerální paragenezi, jednak konstrukci petrogenetických mřížek a pseudosekcí. Petrogenetické mřížky reprezentují klasické PT diagramy, kdežto pseudosekce reprezentují PT diagramy, které jsou konstruovány pro známé chemické složení systému (horniny).

Pro odhad PT podmínek vzniku stabilních minerálních asociací v metamorfovaných horninách se používá soubor metod označovaných jako **termobarometrie**. Mimo termobarometrie založené na termodynamickém modelování, která využívá zejména konstrukci pseudosekcí, tj. polí stability minerálních asociací, jsou stále využívány metody konvenční termobarometrie založené na frakcionaci některých prvků (např. Fe-Mg) mezi dvěma minerály, změnách chemismu většího počtu minerálních fází se změnou podmínek nebo na nemísivosti vybraných minerálních fází. K odhadu PT-podmínek lze použít rovněž existenci polymorfních fází (např. andalusit-sillimanit-kyanit, kalcit-aragonit, křemen-coesit, grafit-diamant), případně dehydratační a oxidační reakce. Detailní charakteristiku jednotlivých termobarometrů lze najít zejména v publikacích Essene (1982, 1989) a Bohlen, Lindsley (1987). Geobarometrii granulitů jsou věnovány publikace Bohlena et al. (1983) a Newtona (1983). Termobarometrii eklogitů jsou věnovány studie Newtona (1986), Carswella a halleye (1989).

Termobarometrie založená na výměnných reakcích (exchange-reactions), resp. na frakcionaci Fe-Mg mezi dvěma minerály je využívána u dvojic granát-klinopyroxen, granát-biotit, olivín-spinel, olivín-ortopyroxen, ilmenit-ortopyroxen, ilmenit-klinopyroxen, ilmenit-olivin, ortopyroxen-klinopyroxen, ortopyroxen-biotit, granát-olivin, granát-ortopyroxen,

granát-cordierit, cordierit-spinel, granát-phengit, granát-amfibol a granát-chlorit. Metody založené na změnách většího počtu minerálních fází (net-transfer reactions) využívají termobarometry granát-rutil-Al₂SiO₅-ilmenit-křemen, klinopyroxen-plagioklas-křemen, granát-ortopyroxen, wollastonit-plagioklas-granát-křemen, granát-spinel-sillimanit-křemen, granát-plagioklas-ortopyroxen-křemen, granát-plagioklas-klinopyroxen-křemen, granát-Al₂SiO₅-křemen-plagioklas, granát-amfibol-plagioklas-křemen, granát-muskovit-plagioklas-biotit, titanit-kyanit-plagioklas-rutil a granát-ortopyroxen-klinopyroxen-plagioklas-křemen. Příkladem termobarometrů založených na nemísivosti minerálních fází mohou být systémy ortopyroxen-klinopyroxen, plagioklas-K-živec, kalcit-dolomit a muskovit-paragonit.

Pro matematické modelování hydrotermální metamorfózy se obvykle používají programy výpočtu geochemických rovnováh ve vodních roztocích (Reed 1982, 1997, 1998, Reed a Spycher 1984, Bethke 1996, 2008). Tyto výpočetní postupy dnes zatlačují takřka zcela do pozadí experimentální metody modelování. Mimo těchto výpočtů jsou pro určení teplotně-tlakových podmínek používány rovněž distribuční koeficienty, zejména distribuční koeficienty hořčíku a železa (granát-biotit, granát-klinopyroxen, granát-amfibol, olivín-spinel aj.).

Vliv a složení fluid, které jsou aktivní v průběhu metamorfních procesů, je posuzován především na základě studia plynokapalných uzavřenin v minerálech, zejména v křemeni, topazu, fluoritu, méně často v karbonátech a dalších minerálech. Studium plynokapalných uzavřenin má největší význam při studiu hydrotermální metamorfózy, kdy lze s využitím moderních analytických metod (např. Ramanova spektroskopie) poměrně přesně určit i chemické složení původních vodních roztoků, z nichž dané minerály krystalovaly (Roedder 1984, Heinrich 2007 a, b, Liebscher a Heinrich 2007). V Českém masivu je tato metoda využívána především pro studium procesů vzniku polymetalické (Ďurišová 1990, Žák a Dobeš 1991, Slobodník et al. 1995), uranové (Kříbek a Hájek 2005) a fluoritové (Dolníček 2005) mineralizace.

Zvětrávací procesy

Zvětrávací procesy zahrnují chemické reakce, které jsou součástí interakce zemské kůry s atmosférou a hydrosférou. Voda je rozhodující činitel jak mechanického, tak chemického zvětrávání přičemž v průběhu chemického zvětrávaní působí dvojím způsobem, hydratačně a hydrolyticky. V **hydratačních reakcích** se voda uplatňuje jako molekula s dipólovým momentem, v **hydrolytických reakcích** působí v disociovaném stavu ve formě iontů H₂O⁺ a OH⁻. Rozpouštěcí schopnost vody v přírodě se zvyšuje především se stoupajícím obsahem

CO_2 . Aktivita jednotlivých iontů v přírodních roztocích se nejčastěji znázorňuje pomocí pH-Eh diagramů, případně diagramů zobrazujících aktivity jednotlivých rozpuštěných látok (Garrels a Christ 1965, Garrels a Mackenzie 1971, Brookins 1988). Jestliže voda obsahující disociovanou kyselinu uhličitou působí na karbonátové horniny, uvolňují se snadno prvky alkalických zemin, zejména vápník, které vytvářejí v přírodních roztocích silně disociované zásady. Slabě kyselé prostředí se tak mění na prostředí silně alkalické. Hydrolýza živců vede následně k vzniku jílových minerálů. Hodnota pH přírodních roztoků je významně ovlivněna výše uvedenými disociovanými kyselinami a zásadami, případně jejich rozpuštěnými solemi. Koncentrace vodíkových iontů má podstatný vliv na oxidačně-redukční potenciál vodních roztoků. V běžných přírodních roztocích s hodnotou pH 4-9 klesá redukčně-oxidační potenciál vyjadřovaný hodnotou Eh s rostoucí hodnotou pH. Proto oxidace Fe^{+2} na Fe^{+3} probíhá snáze v alkalickém prostředí. Jestliže je v přírodních roztocích přítomný atmosférický kyslík, směřuje redukčně-oxidační potenciál ke kladným hodnotám, přítomnost organických látok jej naopak posouvá do oblasti záporných hodnot. Reakce mezi mořskou vodou a oceánickou kůrou jsou označovány jako **halmyrolýza**. Ta se uplatňuje především v oblasti aktivního podmořského vulkanismu nebo v oblastech s aktivními zdroji hydrotermálních, často proplyněných vod (black smokers, černí kuřáci).

Intenzita zvětrávacích procesů je silně ovlivněna klimatem, kdy k velmi intenzivnímu chemickému větrání dochází v oblastech deštných pralesů. Naopak nejmenší rozsah chemického zvětrávání je charakteristický jednak pro aridní oblasti, jednak pro semiarktické (tundry) a arktické oblasti. V těchto oblastech se uplatňuje především mechanické zvětrávání. Zvýšený odnos křemíku během zvětrávání je podmíněný stoupající rozpustností SiO_2 s rostoucí alkalitou roztoku. V oblasti s hodnotami pH 6–9,5 dochází k výraznému odnosu sodíku, vápníku a hořčíku a zbývající reziduum se relativně obohacuje železem, hliníkem a titanem. Pohyblivost železa je v alkalických a oxidačních podmírkách výrazně omezená a sloučeniny železa jsou naopak rozpustné v redukčním nebo silně kyslému prostředí. V běžných přírodních roztocích je omezená rovněž rozpustnost Al_2O_3 , což umožňuje vznik jílových minerálů.

Povrchové vody vždy obsahují rozpustěné ionty a molekuly, dispergované koloidy a mikroorganismy. Část molekul vody je disociovaná na ionty H_2O^+ a OH^- . Někdy dochází ke spojování jednoduchých iontů, vznikají polymery, později koloidní částice. Pravé roztoky povrchových vod obsahují převážně ionty Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} a molekuly H_4SiO_4 . V menším množství se v pravém roztoku vyskytují K^+ , NH_4^+ , Fe^{2+} , F^- a další rozpustěné látky. Koloidní částice jsou nejčastěji tvořené hydratovanými oxidy a

hydroxidy železa, mangantu, hliníku, křemíku, organickými, případně organokovovými látkami. V interakci vodných roztoků s okolím se často uplatňuje adsorpce a membránová filtrace. V kulturní krajině, modifikované více nebo méně člověkem, obsahují povrchové vody celou řadu dalších látek, včetně syntetických látek, v přírodě se nevyskytujících (např. chlorované uhlovodíky, kyanidy apod.) (Šráček et al. 2002, Šráček a Zeman 2004). Povrchové vody obsahují rovněž rozpuštěné plyny, jejichž maximální koncentrace je závislá na jejich parciálním tlaku a teplotě. Adsorpce se v přírodních vodách uplatňuje tam, kde se vyskytují minerály a amorfni látky s velkým specifickým povrchem. K přírodním sorbentům patří zejména amorfni alumosilikáty, jílové minerály, oxidy a hydroxidy železa a mangantu a organické látky. Mezi sorbenty a přírodními roztoky dochází často k iontové výměně, kdy jeden typ iontů je nahrazován jiným typem.

Sedimentární procesy

Prostřednictvím sedimentárních procesů dochází k transportu a ukládání produktů zvětrávání. Tato část sedimentárních procesů vede ke vzniku klastických sedimentárních hornin. Významná skupina sedimentů vzniká ukládáním chemicky vysrážených látek z pravých a koloidních roztoků. Ke vzniku sedimentů dochází rovněž ukládáním organického materiálu, případně ukládáním schránek živočichů. Poslední skupina sedimentů vzniká transportem a ukládáním vulkanického materiálu. Převážná část sedimentů se tvořila a stále tvoří v oceánech, intrakontinentálních vodních pánevích a v okolí vodních toků. Transport zvětralin nebo vulkanických materiálů může ovšem zprostředkovat také vítr, v případě kontinentálních zvětralin rovněž transportní schopnost kontinentálních ledovců, v horách způsobuje lokální transport pouhá zemská gravitace.

Většina hmoty korových sedimentů, cca 98 %, je tvořena jílovými sedimenty, pískovci a karbonáty. Všechny ostatní sedimenty, mezi nimiž převládají silicity, tvoří pouze 2 % objemu. V oceánu se ročně ukládá asi $1,8 \times 10^{10}$ tun hmoty pocházející z pevninské kůry, množství hmoty dopravené do oceánu v roztocích činí asi $3,9 \times 10^9$ tun. Produkce organického uhlíku fytoplanktonem činí ročně $35\text{--}70 \times 10^{10}$ tun, SiO_2 $80\text{--}161 \times 10^{10}$ tun, fosforu $1,5\text{--}3 \times 10^9$ tun a železa $3,9\text{--}7,7 \times 10^9$ tun. Roční akumulace karbonátů organického původu na mořském dně $1,4 \times 10^9$ tun a 452×10^6 tun organického SiO_2 je blízká ročnímu přenosu materiálu v roztoku z pevninské kůry (Bouška et al. 1980).

Látkové složení klastických sedimentů je určováno složením zdrojových hornin. V psefitických sedimentech převládají horninové úlomky a křemen, psamity obsahují

zejména křemen společně s živci, slídami, chlority a dalšími, převážně jen akcesorickými minerály. Pro pelity je charakteristická převaha jílových minerálů nad jemnými zrny křemene, slíd a živců. Informace o chemickém složení psefitů jsou vzácné, většina jejich geochemických analýz se orientuje na případné složení valounového materiálu, zejména v případě materiálu exotického složení (ledovcové sedimenty kontinentálních ledovců apod.). Informace o chemickém složení psamitů jsou výrazně hojnější (Garrels a Mackenzie 1971, Pettijohn et al. 1972). Hodnoty obsahu SiO_2 a poměru $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ jsou používány pro analýzu zdrojových oblastí psamitických sedimentů (Roser a Korsch 1986). Křemenné pískovce jsou charakteristické vysokým poměrem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a nízkými obsahy alkálií, CaO , MgO a FeO_t . V drobách, obsahujících ve srovnání s pískovci četné horninové úlomky se poměr $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ významně snižuje a roste rovněž obsah alkálií, MgO a FeO_t . Pro droby je rovněž charakteristická převaha Na_2O nad K_2O . K analýze původního sedimentárního prostředí pískovců a drob se rovněž používá studium distribuce stopových prvků (REE, Th, Zr, Ti, Sc) (Bhatia 1985, Bhatia a Crook 1986, Floyd et al. 1991). V Českém masívu bylo zkoumáno chemické složení drob především v Barrandienu (Cháb a Pelc 1973, Jakeš et al. 1979, Drost et al. 2004). Pro arkózy je naopak významný obrácený poměr alkálií (Pettijohn et al. 1972). Z hlediska chemického složení klastických sedimentů je k dispozici největší množství dat o pelitických sedimentech, zejména o jílových břidlicích. Chemické složení jílových sedimentů je závislé na fázovém složení jílových minerálů a obsahu dalších příměsí (křemen, slídy, živce, karbonáty, oxidy a hydroxidy Fe, Al a akcesorické minerály). Jejich chemické složení je kontrolováno zejména poměry $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ a $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ (Wimmenauer 1984), které odráží mimo jiné stupeň zvětrání zdrojových hornin. Pro vyjádření stupně zvětrání se někdy používají různé indexy. Index CIA (Chemical Index of Alteration) navržený Nesbittem a Youngem (1982) používá pro vyjádření stupně zvětrání poměr $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}+\text{CaO})$. Jiný index CIW (Chemical Index of Weathering) doporučený Harnoisem (1988) vychází z poměru $\text{Al}_2\text{O}_3/(\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO})$. Významným indikátorem geotektonické pozice sedimentární pánve a zdroje pelitických sedimentů jsou stopové prvky, zejména prvky skupiny HFS (Taylor a McLennan 1981, Wronkiewitz a Condie 1987).

Bauxity, ferrolity a manganolity představují sedimentární horniny, jejichž zdrojem byly zvětraliny subtropického pásma, kdy během zvětrávání došlo k odnosu křemíku, alkálií a akumulaci hliníku, železa a mangana. Ze stopových prvků je pro tyto horniny typická akumulace tranzitních kovů (Mn, V, Ni, Co, Cr). Fosfority jsou převážně složené z apatitu. Silicity představují chemogenní sedimenty významně obohacené SiO_2 . Karbonátové sedimenty, které tvoří nejvýznamnější skupinu chemogenických sedimentů, jsou tvořené

převážně karbonáty vápníku, případně hořčíku a železa s variabilní příměsí manganu. Ze stopových prvků se v nich vyskytuje zejména stroncium, které je považováno za možný paleostratigrafický indikátor sedimentace. Pro solné sedimenty (evapority) je charakteristická dominantní přítomnost alkalických chloridů a síranů, často se zvýšenými obsahy vápníku (sádrovcové sedimenty), případně hořčíku. Stopové prvky bývají zastoupené Br, Cs a Rb. Specifické akumulace chemogenních sedimentů představuje ryzí síra, provázená výskytem sádrovce a anhydritu.

Specifickou skupinu sedimentů tvoří organogenní sedimenty s převažující organickou hmotou na bázi uhlíku, označované obvykle jako kaustobiolity. Kaustobiolity se podle své povahy rozdělují na pevné, kapalné a plynné. Jejich chemické složení je předmětem zkoumání organické geochemie. Základním klasifikačním kritériem je jejich obsah uhlíku, vodíku a dusíku, případně dalších příměsí (síra, arzén, helium apod.).

Na sedimentární procesy bezprostředně navazují procesy diagenetické, které vedou k postupnému zpevňování klastických sedimentů nebo k mechanickým a chemickým změnám chemogenních sedimentů (Kukal 1986). **Diageneze** se obvykle rozděluje podle stáří na ranou a pozdní, podle změn na mechanickou a chemickou. V průběhu mechanické diageneze dochází k uspořádávání klastů do těsnější sestavy, jejich případné deformaci, lámání zrn křehkých minerálů a všeobecnému rozpouštění pod tlakem. Součástí chemické diageneze je všeobecné rozpouštění zrn a novotvořeného tmelu, tmelení novotvořenými (autigenními) minerály, metasomatické zatlačování, decentrace. Přechodné stádium mezi diagenezí a metamorfními procesy se obvykle označuje jako **anchimetamorfóza** (Winkler 1967, Kukal 1986).

6. Geochemie hydrosféry

Hydrosféra je část zemského tělesa, která je tvořená vodou, vodní párou a ledem. Voda na zemském povrchu bývá rozdělována na šest základních skupin - mořská voda, póravá voda v oceánských sedimentech, kontinentální povrchová voda, kontinentální podzemní voda, voda v atmosféře a voda ve formě ledu. Většina vody, (97 obj. %), je koncentrována ve světovém oceánu. Jiná klasifikace rozděluje hydrosféru na vody ***juvenilní***, vzniklé při frakcionaci zemského pláště a vody ***recirkulované***. Recirkulované vody jsou rozdělované na vody magmatické, metamorfní, fosilní vody sedimentů a vody meteorické. Magmatické vody vznikaly v průběhu anatexe, metamorfní vody jsou produktem metamorfí dehydratace, fosilní vody vznikají v průběhu diageneze a meteorické vody představují vody, jejichž složení se utvářelo interakcí atmosféry a pedosféry s podzemními vodami. Základními fyzikálně chemickými vlastnostmi vod jsou teplota, tlak, pH a Eh. Teplota vod je důležitým parametrem geotermálních systémů. Hodnota pH v přírodních vodách kolísá obvykle mezi 4–8, hodnota oxidačně-redukčního potenciálu (Eh) mezi –200 a +450 mV.

Chemické složení povrchových vod je určováno reakcemi mezi srážkovými vodami, půdou a horninami. Ve srážkových vodách převládají ionty Na^+ a Cl^- , kdežto v povrchových vodách převládají ionty Ca^{2+} a HCO_3^- . Složení meteorických podpovrchových vod kolísá v poměrně velkých mezích, určovaných horninovým prostředím, biologickým pokryvem, intenzitou zvětrávání a hloubkou cirkulace. Na základě těchto faktorů lze povrchové vody rozdělit na čtyři základní typy – ***vody silikátových terránů*** s omezeným transportem, vody silikátových terránů s omezenou rychlostí zvětrávání, vody ***karbonátových a evaporitových terránů*** (Berner a Berner 1996). Vody silikátových terránů s omezeným transportem jsou obohacené SiO_2 , Al, Fe a organickými látkami a je pro ně typické nízké pH. V těchto vodách mimoto převládají alkálie nad bikarbonátovými ionty. Pro vody ze silikátových terránů s omezeným zvětráváním jsou typické vysoké hodnoty rozpuštěných pevných látek (TDS), které se pohybují v rozmezí 50–500 mg/l. Vody z karbonátových terránů vykazují nízký poměr $\text{Na}^+ / (\text{Na}^+ + \text{Ca}^{2+})$ a vysoké obsahy Ca, Mg a HCO_3^- . Do této kategorie spadá většina velkých světových řek (Nil, Amazonka, Niger, Mississippi). Vody z evaporitových terránů pocházejí z území bohatých na podpovrchové nebo povrchové výskyty evaporitů. Pro tyto vody je typická vysoká koncentrací solí s obsahem TDS 400–700 mg/l. Zvláštním případem kontinentálních vod jsou solanky, vznikající hydrolyzou a oxidací hornin srážkovou vodou a následným vypařováním vod evaporitových terránů v bezodtokých jezerech. Takovéto

solanky bývají následně zdrojem různých solí, včetně solí vzácných alkalických kovů (lithium, Chile, Argentina).

Nejvýznamnější součást hydrosféry představuje *oceán*. Množství rozpuštěných látek v mořské vodě se nejčastěji vyjadřuje její salinitou, což je množství rozpuštěných anorganických látek vyjádřené v gramech na jeden kilogram vody s korekcemi obsahu Br, J na obsah Cl a korekcemi obsahu karbonátů na obsah CO₂. Standardní mořská voda vykazuje salinitu 35 000 ppt neboli 35 ‰, přičemž salinita v otevřeném oceánu kolísá v relativně úzkých mezích (33–38 ‰). V povrchové vrstvě oceánů, sahající do hloubky 100–200 m nejsou změny příliš výrazné. K výraznějším změnám salinity dochází v hloubkách 200–1000 m, oblast výraznějších změn salinity se označuje jako haloklina. Převažujícími ionty mořské vody jsou Na⁺, Cl⁻, následované SO₄²⁺, Mg⁺², Ca²⁺ a HCO₃⁻. Změny složení mořské vody v hlubších oblastech světového oceánu jsou ovlivňovány jednak výskytem hydrologicky izolovaných oblastí, jednak přínosem látek ze solanek hlubinného původu (podzemní vulkány, podmořské geotermální vody).

Obsah plynů v mořské vodě je kontrolován především jejich výměnou s atmosférou. Největší koncentrací dosahuje kyslík, dusík, argon a kysličník uhličitý. Kyslík se koncentruje v povrchové zóně, kde je dostatek světla pro rozvoj fotosyntézy (fotická zóna). Nejvyšší koncentrace kyslíku se vyskytuje ve vyšších zeměpisných šírkách s výskytem chladných vod. Nejmenší koncentrace rozpuštěného kyslíku byly nalezeny ve středních zeměpisných šírkách, v hloubkách 500–1000 m. Anoxické podmínky panují v hlubších úsecích moří s omezenou komunikací se světovým oceánem (typicky Černé moře). V oblasti Černého moře panují anoxické podmínky již v hloubkách nad 100 m. Podobně jako u kyslíku, jsou koncentrace a rozpustnost CO₂ ve světovém oceánu kontrolovány biologickou aktivitou a teplotou. Jeho vertikální zonálnost v oceánu je kontrolována především biologickou aktivitou. V povrchových vrstvách oceánu se CO₂ mění na organickou hmotu prostřednictvím fotosyntézy. Většina takto vzniklé organické hmoty je ve svrchní vrstvě proměněna na minerály, 5 % této hmoty se však dostává do hlubších vrstev. Některé planktonické organismy, zejména foraminifery a řasy vytvářejí z části volného CO₂ vápnité schránky, které se po úmrtí organismů dostávají do hlubších vrstev oceánu. Vzhledem k tomu, že s hloubkou rozpustnost karbonátů stoupá, dochází v hlubších oblastech oceánu k dalšímu zvýšení obsahu CO₂. Větší část karbonátových schránek se však dostává na oceánské dno, kde tudíž vznikají spíše karbonátové sedimenty než sedimenty organické. Transport CO₂ v podobě organické hmoty nebo biogenních karbonátů do hlubších částí oceánů se označuje jako biologická pumpa.

Hodnota pH mořské vody je cca $8 \pm 0,3$. Takovéto malé kolísání hodnoty pH ve srovnání s kontinentálními vodami je způsobeno především biologickou aktivitou ve svrchní vrstvě oceánu. Hodnota pH klesá s hloubkou, přičemž nejvyšší pokles její hodnoty je zhruba do hloubky 1 000 m pod vodní hladinou. Minimální hodnota pH se vyskytuje v oblasti nejnižší hodnoty rozpuštěného kyslíku. Jeho hodnotu ovlivňuje rovněž srážení a rozpouštění karbonátů. Mimo salinity, pH a úrovně rozpuštěných plynů je složení mořské vody ovlivněno rovněž její alkalinitou. Hodnota alkalinity se mění s hloubkou, přičemž do hloubky se její hodnota zvyšuje.

Významným zdrojem kovových prvků v oceánu jsou podmořské zdroje horkých mineralizovaných vod. Většina těchto mineralizovaných vod má teplotu v rozmezí 300–380 °C. Z hlediska jejich zbarvení a charakteru mineralizace jsou rozlišováni „černí a bílí kuřáci“ (black, white smokers). V černě zbarvených hydrotermách převažují sulfidy, oxidy a hydroxidy železa, kdežto v bíle zbarvených hydrotermách je přítomný především anhydrit. Bíle zbarvené hydrotermy jsou obvykle výrazně chladnější (200–300 °C).

Oceánské dno je pokryto různými sedimenty, mezi nimiž převládají **červené jíly**. Jílové částice pocházejí z kontinentální kůry a do oceánu byly přineseny větrem a řekami. Mimo oxidů železa, které jim daly jejich červenou barvu, obsahují červené jíly zvýšené koncentrace tranzitních kovů. Jiné, na kysličníky mangantu bohaté sedimenty oceánského dna představují manganové konkrece a manganové kůry. Jejich hmota je tvořena δMnO_2 (birnessitem), todorokitem a amorfními hydroxidy železa. **Manganové konkrece a kůry** mimoto obsahují zvýšené obsahy Ni, Cu a Co. Jestliže konkrece a kůry vznikají vysrážením z mořské vody, označují se jako hydrogenní, pokud vznikají z pórové vody oceánských sedimentů, jsou označovány jako diagenetické. Většina konkrecí vznikla oběma procesy. Růst manganových konkrecí je velmi pomalý, v průměru 3–5 mm/milión let. Růst diageneticky vzniklých konkrecí je rychlejší a dosahuje až 200 mm/milión let. Hydrogenní konkrece obsahují zvýšené obsahy Fe a Co, diagenetické konkrece obsahují zvýšené obsahy Cu, Ni a Zn. Mimo těchto dvou typů manganových konkrecí vznikají tyto konkrece rovněž vlivem hydrotermálních roztoků. Pro tyto konkrece je typický vyšší obsah železa a velký rozsah poměru Mn/Fe.

7. Geochemie atmosféry

Atmosféra představuje plynný obal Země, který je v dynamické rovnováze se svým okolím. Všechny složky atmosféry jsou s okolním prostředím vyměňovány větší či menší rychlostí. Stálými složkami atmosféry, tvořící 99,96 % suchého vzduchu jsou dusík, kyslík a vzácné plyny s výjimkou helia. Fyzikální a chemické vlastnosti atmosféry se významně mění s výškou nad zemským povrchem. Nejnižší oblastí nad povrchem země je troposféra, sahající do výšky cca 10 km. Nad troposférou se rozkládá stratosféra, sahající do výšky 50 km. Nad stratosférou leží ještě mezosféra a termosféra, která přechází do kosmického prostoru (exosféry). Jako ionosféra je označována oblast atmosféry se zvýšenou koncentrací ionizovaných plynů. Žádný z výše uvedených plynů není v atmosféře trvale. Všechny plyny byly do ní před delší nebo kratší dobou zavedeny nebo v ní vznikly. Mezi nejvýznamnější zdroje jednotlivých složek atmosféry patří odplyňování zemského pláště a kůry, odpařování a odtrhávání částic z pevných povrchů a hydrosféry, dýchání a jiné biochemické aktivity, atmosférické chemické reakce a injekce z kosmického prostoru. Obecně se předpokládá, že atmosféra jako celek je v dynamicky rovnovážném stavu. Naprostá většina reakcí probíhajících v atmosféře jsou fotochemické reakce. Další významné reakce zahrnují fotodisociaci vodní páry v mezosféře, oxidaci metanu a dalších uhlovodíků ve stratosféře.

Původní atmosféra Země vznikla současně se vznikem celé planety a byla pravděpodobně velmi řídká. Skládala se převážně z vodíku a lehkých vzácných plynů. Tato atmosféra unikla prakticky zcela do kosmického prostoru. Dnešní druhotná atmosféra vznikla následnou diferenciací planety, degazací kůry, pláště a snad i zemského jádra. Po primárním období (před 5–4 miliardami let) nastal v období před 4–3 miliardami let ohřev atmosféry spolu s vytvořením prvotního oceánu. Následující období vývoje atmosféry a hydrosféry, provázené tvorbou kyslíku lze rozdělit do tří až pěti vývojových období (Berkner a Marshall 1964, Holland 2006). V průběhu prvního stádia (3,85–2,45 miliardy let) dochází v důsledku fotodisociace vodních par ke vzniku kyslíkových oáz v povrchové vrstvě oceánu. V dalším stádiu (2,45–1,85 miliardy let) se množství kyslíku v mořské vodě a v atmosféře výrazně zvyšuje jednak v důsledku začínajícího procesu fotosyntézy (Brocks et al. 1999), jednak redukcí CO₂ zvýšenou aktivitou vulkanických plynů (Kasting et al. 1993, Holland 2002). V tomto období dosáhla úroveň kyslíku v atmosféře cca 0,02–0,04 atmosféry. Povrchové vrstvy oceánu měly již oxidační charakter, hlubší partie oceánu měly však stále anoxický charakter. Období v rozmezí 2,3–2,0 miliardy let je někdy označované jako velká oxidační událost (great oxidation event, Holland 2002, Goldblatt et al. 2006, Kasting 2006). Třetí

stádium vývoje atmosféry (1,85–0,85) je spojené s postupným zvyšováním obsahu kyslíku jak v povrchové, tak v hlubší vrstvě světového oceánu. Následující čtvrté stádium (0,85–0,54 miliardy let) je provázené významným intenzivním neoproterozoickým zaledněním spojeným se zvýšením barometrického tlaku a zvýšením obsahu CO₂ a N₂ v atmosféře. Hlubší partie oceánu mají stále anoxicický charakter. V pátém stádiu (0,54 miliardy let – recent) se postupně stávají hlavními složkami atmosféry kyslík a dusík. Dusík vznikal převážně oxidací atmosférického NH₃. V průběhu paleozoika se jeho koncentrace díky rozvoji života zvýšila na 1 % dnešní úrovně. V průběhu vstupu živých organismů, zejména rostlin na pevninu koncentrace kyslíku překročila 10 % dnešní úrovně. Nejvyšší úrovně 0,3 atm dosáhla koncentrace kyslíku v průběhu permokarbonu a následně klesala na dnešní úroveň. Geochemický vývoj atmosféry se postupně stabilizoval, k dalším změnám jejího složení dochází až v důsledku průmyslové revoluce v posledních dvou stoletích. Na druhé straně existují periodické změny ve složení a teplotě troposféry, které jsou vyvolávány změnami v dráze Země a změnami ve sluneční činnosti. Všechny tyto změny jsou obvykle shrnovány pod pojmem **Milankovičovy cykly** (Milankovič 1930, Cílek 1995). Jedná se o periodické změny klimatu, které v průběhu kvartéru zapříčinily rovněž střídání ledových a meziledových dob (glaciálů a interglaciálů). Změny jsou vyvolávány s různou periodicitou precesí zemské osy, změnami náklonu zemské osy vůči oběžné ose a excentricitou oběžné dráhy Země. V období zvýšené teploty se v atmosféře zvyšuje koncentrace CO₂, který se uvolňuje především z korálových útesů a z jeho dalších akumulací v oceánu. Změny v obsahu atmosférického CO₂ v průběhu střídání ledových a meziledových dob jsou zaznamenány v antarktickém ledovci (Petit et al. 1999, Veizer 2005).

V současnosti je vliv člověka na složení atmosféry diskutován zejména z hlediska klimatických změn a změn koncentrací tzv. **skleníkových plynů** (vodní pára, CO₂, metan, kysličník dusný, ozón, NH₃, chlorované uhlovodíky a SF₆), zejména změn koncentrace CO₂. Podle údajů mezinárodního panelu pro klimatické změny (IPCC) vzrostla průměrná teplota povrchu Země od roku 1901 o 0,74 °C. Teplota vrchovin severoamerické a sibiřské tundry se v letech 1980-2005 zvýšila dokonce o 3 °C. Koncentrace CO₂ v troposféře vzrostla od roku 1750 z původní úrovně 280 ppm na 383 ppm v roce 2007. V uplynulém období se rovněž významně měnilo absolutní množství uvolňovaného CO₂ lidskou činností. Jestliže v roce 1860 bylo celkové množství CO₂ produkovaného spalováním fosilních paliv 342 milionů tun/rok, v roce 2005 to již bylo 27,3 miliard tun/rok. Koncentrace metanu v troposféře se od roku 1750 zvýšila dokonce o 148 % a aktuální roční produkce metanu v důsledku lidské činnosti je cca 500 milionů tun. Globální oteplování atmosféry a oceánů je v současné době

předmětem rozsáhlé, často značně kontroverzní diskuse (Mann 1998, McIntyre a McKittrick 2005, Klaus 2007, Mann et al. 2009). Aktuální data o vývoji atmosférických teplot lze získat z klimatologických serverů (www.cru.nea.ac.uk, <http://data.giss.nasa.gov>, www.chmu.cz).

Významnou součástí atmosféry je rovněž atmosférický aerosol, který je tvořený dispergovanými pevnými nebo kapalnými částicemi. Velikost těchto častic se pohybuje od shluku několika molekul až po částice o poloměru cca 20 μm . Větší částice se označují jako prach, které se při standardních meteorologických podmínkách vyskytují jen v blízkosti svého zdroje. Atmosférické částice se do ovzduší dostávají jednak celou řadou přírodních procesů, jednak lidskou činností. Na pevnině vznikají obvykle aerosolové částice zachycením mikroskopických častic zvětralých hornin, vulkanickou činností, případně lesními požáry. Činností živých organismů vznikají bioaerosoly, obsahující pylová zrna, spóry nižších organismů a jednobuněčné organismy. Aerosolové částice jsou z atmosféry odstraňovány vodními srážkami, gravitační sedimentací nebo adsorpcí. Přírodní koncentrace aerosolů v pevninských oblastech jsou odhadovány v množství 3–6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

8. Organická geochemie

Organická geochemie se zabývá identifikací organických látek v kontinentální kůře, hydrosféře a atmosféře a analýzou jejich původu (Kříbek 1981, Mihaljevič a Moldan 2000). Z hlediska vzájemné interakce organických látek s jejich okolím lze rozlišit organické látky, jejichž vznik souvisí se vznikem okolní hmoty, organické látky, které se vytvořily v důsledku pozdější činnosti a organické látky, jež byly do horninového prostředí přineseny z jiného prostředí. Organické látky lze rovněž rozdělovat podle způsobu vzniku na biogenní a abiogenní. Z hlediska jejich možného přenosu v geologických formacích jsou rozlišovány organické látky ve vodných roztocích rozpustné a nerozpustné.

Nejjednodušší formou organických látek, vyskytujících se v přírodních podmínkách, jsou **uhlovodíky**, které se rozdělují na alifatické a aromatické uhlovodíky. **Alifatické** uhlovodíky jsou tvořeny jednoduchými uhlík-vodíkovými řetězci, základní strukturní jednotkou **aromatických uhlovodíků** je benzenové jádro. Typickým zástupcem alifatických uhlovodíků je metan (CH_4). Další typy organických látek jsou tvořené připojením dalších atomů nebo stavebních prvků k základní uhlovodíkové struktuře. Připojením OH skupiny k alifatickým uhlovodíkům vznikají **alkoholy**, k aromatickým uhlovodíkům **fenoly**. Z geochemického hlediska jsou významnou skupinou karboxylové kyseliny, vzniklé připojením karboxylové skupiny COOH. Do této skupiny organických kyselin patří kyselina octová, šťavelová a mravenčí. Patří sem rovněž mastné kyseliny, které tvoří základní komponentu lipidů. Spojením karboxylových kyselin s alkoholy vznikají **estery**. Jinou, geochemicky významnou, skupinou organických látek jsou **aminokyseliny**, vzniklé připojením aminové skupiny NH_2 . Aminokyseliny jsou základním stavebním kamenem proteinů.

Organické látky významným způsobem ovlivňují pH přírodních vod. Jejich kyselost je ovlivňována zejména charakterem připojené skupiny k základnímu uhlovodíkovému řetězci. Karboxylové skupiny mají tendenci významně snižovat hodnoty pH, fenoly vedou ke středně kyselým roztokům. Alkoholy, estery, ketony a aldehydy se chovají neutrálne, dusík v aminech a amidech váže volné vodíkové ionty a tudíž zvyšuje bazicitu přírodních roztoků. Toto chování je rovněž v přímé závislosti k rozpustnosti organických látek ve vodných roztocích. Silně bazické nebo silně kyselé sloučeniny jsou více rozpustné než sloučeniny s neutrálním chováním. Tudíž karboxylové kyseliny jsou ve vodě velmi dobře rozpustné, aminy jsou o něco méně rozpustné a estery vykazují nejnižší rozpustnost.

Přírodní organické látky

Z hlediska zastoupení jednotlivých organických látek v přírodních podmínkách mají největší význam uhlohydráty, proteiny, lipidy, nukleotidy a nukleové kyseliny. **Uhlohydráty**, které vznikají jako přímý produkt fotosyntézy, tvoří z biologického hlediska nejvýznamnější skupinu organických látek. Uhlohydráty představují uhlovodíky, kde jsou atomy vodíku nahrazené hydroxylovou skupinou. Mezi nejjednodušší uhlohydráty patří cukry glukóza a fruktóza, které patří do skupiny monosacharidů. Molekuly obsahující deset nebo více monosacharidových řetězců se označují jako polysacharidy. Biologicky nejdůležitějšími polysacharidy jsou celulosa a škrob. Do této skupiny patří rovněž chitin, kde na rozdíl od celulosy je hydroxylová skupina nahrazena skupinou amidů. Ve vodě rozpustné škroby se skládají z relativně krátkých řetězců, nerozpustné škroby obsahují naproti tomu delší řetězce. Sacharidy se vyskytují běžně v sedimentárních horninách a jejich výskyt byl zjištěn i v prekambrických horninách. Rostlinné fosilie obsahují zejména glukózu a galaktózu, které vznikly pravděpodobně z celulosy a škrobu. Dominantním polysacharidem kontinentální flóry od terciéru je celulosa, k významným mořským polysacharidům náleží hemicelulosa a algináty (Degens 1965). Chitin, který pochází z mikroorganismů, nižších rostlin, členovců a měkkýšů byl nalezený rovněž ve spodně kambrických sedimentech.

Základním stavebním kamenem proteinů jsou aminokyseliny. Existuje cca dvacet obecně rozšířených aminokyselin, které jsou charakteristické přítomností jak amino skupiny (NH_2), tak přítomností hydroxylové skupiny (-COOH). Nejjednodušší aminokyselinou je glicin a alanin. Aminokyseliny se v přírodních roztocích projevují kyslým, neutrálním i bazickým chováním. Studium obsahu jednotlivých druhů aminokyselin v přírodních sedimentech lze použít k určení salinity (Degens a Bajor 1962, Bouška et al. 1979), případně k datování (Bada a Schroeder 1975). **Proteiny** vznikají kondenzací většího množství aminokyselinových jednotek do polymeru označovaného jako peptid. Nejjednodušší protein obsahuje 40 takovýchto jednotek, nejsložitější proteiny obsahují více než 8 000 těchto jednotek. Dvacet základních stavebních bloků dává možnost neomezeného počtu kombinací. Proteiny jako kolagen a keratin jsou významnou stavební součástí těla vyšších živočichů. Příbuznými látkami proteinů jsou nukleové kyseliny. **Nukleové kyseliny** DNA (deoxyribonukleová kyselina) a RNA (ribonukleová kyselina) jsou nositeli genetického kódu a kontrolují syntézu proteinů v buňce.

Lipidy představují chemicky značně různorodé látky, jejichž společnou vlastností je nerozpustnost ve vodě a rozpustnost v organických rozpouštědlech (chloroform, toluen, aceton a éter). Patří k nim mastné kyseliny, alkoholy, estery (vosky), estery glycerinu

(glyceridy) a glykolů (steroidy) a řada dalších, komplikovanějších sloučenin (fosfolipidy, lipoproteiny a glykolipidy). Hlavní složkou lipidů jsou alifatické monokarboxylové kyseliny vyskytující se v tzv. homologických řadách, kde se jednotlivé členy (homology) od sebe odlišují o jednu CH_2 skupinu. Typický rozsah těchto řad se pohybuje od C_{12} po C_{36} . Nesaturované kyseliny, jako je kyselina olejová, převládají v rostlinách, kdežto saturované kyseliny, jako kyselina stearová, převládají v těle živočichů. Kutin, jež tvoří ochranný obal řady rostlin, představuje polymerizovanou hydroxyl mastnou kyselinu. Další skupinu lipidů tvoří **terpenoidy**, jejichž základní stavební jednotkou je pětiuhlíkatý isopren. Isopren dokážou organismy spojovat s rozličnými funkčními skupinami za vzniku většího počtu alifatických a cyklických sloučenin. Terpenoidy tvoří feromony, hormony, antibiotika a jsou rovněž součástí živočišných olejů. Nocyklické terpenoidy, často označované jako acyklické isoprenoidy jsou významnou součástí přírodní organické hmoty. V různých geologických materiálech se často setkáváme s isoprenoidy fytanem a pristanem, které představují pozůstatky diterpenového alkoholu fytolu, který je součástí chlorofylu. Isoprenoidy jsou produkovaný především rostlinami, méně často živočichy. Isoprenoidní tetraterpenická barviva, karotenoidy jsou součástí zelených rostlin, někdy i živočišných tuků a mají úzký vztah k fotosyntéze. S ohledem na malou chemickou stálost se vyskytují zejména v mladších sedimentárních horninách. Isoprenoidy jsou často používány k rekonstrukci vzniku ropných ložisek a označují se proto jako biomarkery. Jiným biologickým markerem jsou porfyriny. **Porfyriny** představují heterocyklické sloučeniny, které v kruhovém uhlíkovém řetězci obsahují ještě jiné atomy než uhlík, zejména dusík, síru a kyslík. Většina heterocyklických sloučenin se vyskytuje zejména v ropě a uhlí.

Významnou skupinu přírodních organických látek představují **huminové látky**, které představují komplexní směs látek převážně aromatického charakteru. Tvoří hlavní organickou součást půdního humusu. Huminové látky vytvářejí přírodní iontoměniče a obstarávají pravděpodobně i transport kovových iontů v půdách a v povrchových vodách. V uhlí se vyskytují především v málo prouhelněných typech. Huminové látky jsou organické látky s vysokou molekulovou hmotností, které vznikly degradací komplexních biogenních molekul a spojením těchto produktů s jednoduchými organickými molekulami. Jejich přesná struktura není známá a je obvykle velmi variabilní. Huminové látky tvoří podstatnou část organických látek rozpustěných v přírodních vodách. Huminové látky rozpustěné v přírodních vodách se dělí na fulvo kyseliny a huminové kyseliny. Obsah huminových látek v říční vodě je 0,5–4,0 mg C/l, v podzemních vodách 0,03–0,10 mg C/l a jejich obsah v mořské vodě je 0,06–0,60

mg C/l. Přítomnost huminových kyselin v sedimentech je obvykle dokladem rostlinného původu organické hmoty, spíše kontinentálního než mořského původu.

Denaturovanou formou huminových kyselin je ***kerogen***, tvořící více než 95 % veškeré organické hmoty v sedimentárních horninách. Z hlediska analytického je kerogen definovaný jako organická látka nerozpustná ve vodě, louhu, kyselinách bez oxidačního účinku a organických rozpouštědlech jako je benzen, methanol, toluen a methylenchlorid. Pyrolýzou jej lze rozložit na uhlovodíky, které jsou obvyklé v přírodních ropách. Kerogen bohatý na alifatické uhlovodíky, jenž vznikl ze sladkovodních a mořských řas, představuje významný potenciál pro vznik ropy a označuje se jako sapropelový kerogen. Kerogen odvozený z vyšších rostlin, bohatý na aromatické uhlovodíky se někdy označuje jako huminový kerogen a je z hlediska výskytu ropy méně nadějný. Obsah vodíku v kerogenu je obvykle 5–18 at. %, obsah kyslíku 0,25–3 at. %. Kerogen obvykle obsahuje rovněž 1–3 at. % dusíku a 0,25–1,5 at. % S. Ze stopových prvků se v kerogenu nejčastěji setkáváme s V a Ni.

Mikroskopický výzkum kerogenu, který je základem uhelné petrologie (Stach et al. 1975, www.iccop.org), rozlišuje identifikovatelné rostlinné zbytky, amorfní materiál a živočišné zbytky. Identifikovatelné rostlinné zbytky se označují jako macerály. ***Macerály*** jsou rozdělovány na jednotlivé skupiny - inertinit, vitrinit, huminit a liptinit (ICCP 1963-1993), které jsou detailně členěny na celou řadu podskupin (ICCP 1998, 2001, Sýkorová 2005). Existuje rovněž chemická klasifikace kerogenu založená na poměru H/C a O/C (at. %). Na základě těchto dvou poměrů se kerogen rozděluje do tří skupin (I-III) (Whelan a Thompson-Rizer 1993).

Jako ***bitumen*** jsou označovány organické látky, které jsou rozpustné v sirouhlíku. Pyrobitumeny jsou látky, které nejsou primárně rozpustné v sirouhlíku, ale mění se na rozpustné sloučeniny následkem pyrolýzy. Bitumeny obsahují obvykle asfalteny, pryskyřice a ropné uhlovodíky. Jednotlivé uhlovodíkové frakce obsahují jak alifatické, tak aromatické uhlovodíky. Přítomné alifatické uhlovodíky lze rozdělit na parafiny a nafteny. Zajímavou formou organických látek jsou přírodní fosilní pryskyřice (jantar, valchovit), které jsou tvořené téměř výhradně isoprenoidy.

Geochemie uhlí

Hořlavé organogenní sedimenty jsou označovány jako kaustobiolity. Kaustobiolity se obvykle rozdělují na dvě velké skupiny – skupinu uhlí, obsahující rašelinu, hnědé uhlí, černé uhlí, antracit, plyny uvolňované z uhlí a skupinu přírodních uhlovodíků zahrnující zemní plyn, ropu, asfalt a zemní vosky. Vznik kaustobiolitů uhelné řady souvisí s rozšířením

suchozemských rostlin, k němuž došlo především v karbonu. Z hlediska obsahu organických látek jsou rozlišována sapropelová a humitová uhlí. Výrazně hojnější humitová uhlí jsou bohatá na aromatické látky a vznikala ze zbytků vyšších rostlin. Vzácnější sapropelová uhlí vznikla z organických látek bohatých na lipidy, jako jsou řasy nebo spóry. Primární skupinou macerálů v humitových uhlích je vitrinit, v případě sapropelových uhlí je to exinit. Vznik uhlí lze rozdělit na dvě stádia, rašelinní a prouhelňování. Prouhelňování lze následně rozdělit na ***biochemické a geochemické stádium***. Rašelinní a biochemické stádium prouhelňování odpovídají diagenetickému stádiu vzniku ostatních sedimentů, geochemické stádium prouhelňování lze korelovat s katagenezí ostatních sedimentů. V průběhu rašelinní dochází s přispěním bakterií a hub k depolymerizaci původní organické hmoty. Na rozkladu organické hmoty se podílejí anaerobní organismy, následované anaerobními bakteriemi v redukčních podmínkách. Přeměna organické hmoty je provázena vznikem plynů (CO_2 , NH_3 , N_2 , CH_4) a kondenzací vznikají huminové látky, lignin, tannin, případně lipidy. V průběhu biochemické fáze prouhelňování se snižuje poměr O/C a dochází i k mírnému poklesu poměru H/C. Finálním produktem biochemické fáze prouhelňování je ***hnědé uhlí***, které obsahuje 50–60 % C a 5–7 % H. V hnědém uhlí se vyskytuje rovněž menší množství bitumenu, který vznikl rozkladem lipidů.

V průběhu geochemické fáze prouhelňování dochází k dalšímu poklesu poměru O/C a velmi malému poklesu poměru H/C. Výsledný produkt se označuje jako ***černé*** (bituminózní) ***uhlí***. Jeho obsah uhlíku je nad 75 % a obsah vody klesá pod 10 %. Jeho uhlík je tvořen z více než 70 % aromatickými látkami. V průběhu dalšího prouhelňování se zvyšuje obsah aromatických látek, dochází k uvolňování metanu a rychlému poklesu poměru H/C. Vzniká antracit, jehož hodnota poměru H/C je nižší než 0,5. Obsah uhlíku v antracitu je nad 90 % a obsah aromatických látek v jeho uhlíku je rovněž vyšší než 90 %.

V průběhu rašelinní a prouhelňování dochází rovněž ke zvyšování obsahu některých stopových prvků, zejména Ge, As, Mo a U. Pro některá uhlí je rovněž významná vyšší koncentrace sulfidů, případně síry vázané na organickou hmotu. Významné množství Ge je známo z některých typů uhlí sokolovské a plzeňské pánve. Část těchto prvků vytváří zejména s huminovými a fulvo kyselinami komplexní metalorganické sloučeniny (cheláty). Významným procesem umožňujícím akumulaci stopových prvků v uhlí je chemická sorpce z prosakujících vod. Díky sorpci dochází v některých typech uhlí k akumulaci prvků jako je Be, Ag, Ga apod. Významné akumulace Be byly zjištěny ve spodní části uhlonosného souvrství sokolovské pánve. Jednotlivé typy uhelné hmoty bývají rozdělovány na hemityp,

ortotyp a metatyp (Dopita et al. 1985), které se vzájemně liší obsahem uhlíku. Geochemii uhlí je věnována zejména monografie Boušky (1977).

Geochemie ropy

Průmyslová ložiska ropy a zemního plynu vznikla přeměnou disperzně rozptýlených organických látek. Výchozí organickou hmotou ropných uhlovodíků je pravděpodobně biogenní hmota smíšeného živočišně-rostlinného původu. Přeměna rozptýlené organické hmoty na ropu probíhá pod vlivem působení fyzikálně-chemických a biochemických faktorů. Na počátečních procesech vzniku ropy se podílejí baktérie, kdy se původní kerogen rozkládá na řadu jednodušších uhlovodíků. Následnými termokatalytickými reakcemi při teplotě 100–150 °C vzniká komplexní směs převážně kapalných uhlovodíků, doprovázených vznikem menšího množství bitumenů, asfaltenů a pryskyřic. Kapalné uhlovodíky tvořící ropu obsahují zejména alkany, cykloalkany, aromatické a polyaromatické uhlovodíky. Příznivé podmínky pro vznik ropy jsou kontrolovány poměrem H/C (< 1) a poměrem O/C (< 0,1). Termokatalytické reakce dosahují obvykle maxima v hloubkách 2–3 km. Při dalším zvyšování teploty na 150–180 °C, odpovídající hloubce 3–4 km, dochází ke vzniku metanu, resp. plynného kondenzátu s převahou metanu. Při vyšších teplotách se plynné uhlovodíky štěpí na čistý metan a grafit, což v přírodě probíhá obvykle v hloubkách 6–7 km. Příznivé podmínky pro vznik ropných uhlovodíků jsou tudíž dány jednak akumulací dispergované organické hmoty, jednak geotermickým stupněm, resp. rychlostí klesání původní sedimentární pánve. Pro vznik ropných akumulací jsou zvláště příznivé rychle klesající sedimentační pánve s relativně vyším geotermickým stupněm (25–50 °C/km). Diskusí podmínek vhodných pro vznik ropných uhlovodíků se zabývá zejména monografie Tissota a Welteho (1984). Ropa obsahuje v průměru 57 % alifatických uhlovodíků, s mírnou převahou acyklických uhlovodíků nad uhlovodíky cyklickými, 29 % aromatických uhlovodíků a 14 % pryskyřic a asfaltenů. Z hlediska elementárního složení ropa obsahuje 82–87 % C, 12–15 % H, 0,1–5 % S a O a 0,1–1,5 % N. Destilací ropy v ropných rafinériích lze z ropy průměrného složení získat 27 % benzinu, 13 % kerosinu, 12 % motorové nafty, 10 % těžkých topných olejů a 20 % mazacích olejů. Na základě poměru mezi lehkými a těžkými uhlovodíky jsou ropy z průmyslového hlediska rozdělovány na ***těžké a lehké ropy***.

9. Geochemie životního prostředí

Geochemie životního prostředí se zabývá studiem nejsvrchnější části zemské kůry, označované jako pedosféra, hydrosféry a troposféry především z hlediska výskytu a šíření lidskému zdraví škodlivých látek (Garrels et al. 1975, Šráček et al. 2002, Šráček a Zeman 2004). Zvláštní pozornost je věnována studiu starých zátěží životního prostředí a zneškodňování odpadů z hlediska dopadů na přírodní prostředí. Význam je rovněž přikládán studiu prachových částic a aerosolů v troposféře a koncentraci tzv. skleníkových plynů v důsledku lidské činnosti (Moldan 1995, Suk 1996, Förstner a Grathwohl 2003).

Kritická zóna

Soubor procesů ovlivňujících vývoj rostlin a živočichů v pedosféře, hydrosféře a troposféře se někdy označuje jako tzv. kritická zóna (Brantley et al. 2007). Měřítko potenciálního znečištění jednotlivých geosfér v oblasti kritické zóny se vyjadřuje indexem potenciálního znečištění, což je poměr mezi roční světovou spotřebou příslušného prvku a jeho průměrným obsahem v dané geosféře. Z tohoto hlediska se za nejnebezpečnější považují měď, zinek, olovo, kadmi um a rtuť, u nichž se hodnota indexu potenciálního znečištění pro pedosféru pohybuje v rozmezí 10–35 (Förstner a Müller 1973). Rozsáhlý datový materiál o rozšíření Pb, Cu, Zn, Ni a Cd v pedosféře, hydrosféře a atmosféře lze najít v publikacích Nriagu (1990) nebo Nriagu a Pacyny (1988). Ze studie Ngriagu (1990) vyplývá:

- a) Těžba nerostných surovin vede k výraznějšímu uvolňování výše uvedených kovů do pedosféry nežli zvětrávací procesy (u Cd až čtyřnásobnému).
- b) Následné průmyslové zpracování vytěžených surovin se podílí u Cr, Pb, Cu a Zn na dalším znečištění pedosféry a hydrosféry pouze 15–20 % zátěže vzniklé těžbou primární suroviny. U kadmia a rtuti je naopak index zatížení okolních geosfér vysoký, protože významně poklesla těžba a spotřeba surovin obou prvků, znečištění však zůstalo.
- c) Hutnické zpracování kovonosných surovin je spojeno s významnějším zatížením atmosféry než hydrosféry, kdežto standardní průmyslové zpracování surovin se podílí především na znečištění hydrosféry.
- d) Nejvýznamnější znečištění zpracování kovonosných surovin je zajišťováno v pedosféře. Největší znečištění pedosféry olovem pochází z průmyslové činnosti (292 000 tun/rok), z atmosférického spadu (232 000 tun/rok) a ze spalování uhlí (144 000 tun/rok). Na znečištění pedosféry kadmiem se dnes podílí především spalování uhlí (7 tun/rok), atmosférický spad (5

tun/rok) a komunální odpad (4 tuny/rok). Množství Pb a Cd v ovzduší velkých měst je stonásobně vyšší než jejich množství v ovzduší ve volné krajině. Problém kontaminace pedosféry byl podrobněji sledován u kadmia, kde bylo zjištěno, že v německých půdách se průměrná koncentrace Cd zvýšila z 0,16 mg/kg v sušině v 30-tých letech 20. století na 0,32 mg/kg v roce 1970. Současně bylo konstatováno jeho snazší uvolňování do potravního řetězce zvyšováním kyselosti půd. Bylo zjištěno, že při pH = 7 lze tolerovat obsah 2,5 mg/kg Cd v sušině, při pH = 6 klesá tolerovatelný obsah na 0,5 mg/kg Cd v sušině (Barkowski et al. 1991).

V současné době je soustředěna pozornost na omezení používání rtuti, která patří rovněž k významným toxicím těžkým kovům. Podle odhadů řídící rady Programu OSN pro životní prostředí (UNEP) se každoročně dostává do atmosféry cca 6 000 tun rtuti, z toho 2 000 tun spalováním uhlí v tepelných elektrárnách. Dalším významným zdrojem znečištění atmosféry rtuti je technologie výroby chlóru amalgamovou elektrolýzou a amalgamace zlatých rud. Roční světová spotřeba rtuti je odhadována ve výši 3 000 tun. Evropská unie zakázala vývoz rtuti od roku 2011, v USA má podobný zákaz nabýt platnosti v roce 2013. Na výroční konferenci UNEP v březnu 2009 byla přijata rezoluce o přípravě mezinárodní dohody omezující používání rtuti, která by měla být připravena do roku 2013.

Znečištění svrchní kontinentální kůry se nejčastěji zjišťuje sledováním změn koncentrací škodlivých látek v recentních a subrecentních sedimentech. Poprvé byly tyto metody použity pro studium distribuce umělých radionuklidů v řečištních sedimentech řek Columbia a Clinch v USA v souvislosti s posouzením znečištění pocházejícího z období 2. světové války v průběhu výroby plutonia pro atomovou bombu (Sayre et al. 1963). Na konci 60-tých let minulého století byl zahájen rozsáhlý výzkum znečištění vod a sedimentů Rýna těžkými kovy (De Groot 1966, Hellmann 1970). Následně byla sledována distribuce rtuti v jezerních sedimentech kanadských a švédských jezer (Thomas 1972, Hakanson 1973).

Současně s výzkumem distribuce těžkých kovů v řečištních, případně jezerních sedimentech byl zahájen výzkum distribuce toxicích organických látek, především chlorovaných uhlovodíků. První takový výzkum v jezerních sedimentech severní Ameriky provedl Frank et al. (1977). Velká pozornost je věnována úletům vznikajících při spalování uhlí, případně těžkých topných olejů. Množství těchto úletů v atmosféře se zvyšovalo pozvolna od druhé poloviny 19. století, výrazný nárůst nastal po roce 1940. Současně s těžkými kovy jsou do ovzduší uvolňovány polycyklické aromatické uhlovodíky (PAK). Velké nebezpečí pro životní prostředí představují zejména chlorované uhlovodíky (polychlorované bifenyly, PCB) a pesticidy (DDT). Významnou zátěž životního prostředí

představují rovněž meziprodukty vznikající při výrobě umělých hmot, především při výrobě PVC.

Významný podnět pro sledování úrovně umělých radionuklidů v pedosféře představovala havárie jaderného reaktoru v Černobylu. Zatížení pedosféry těmito radionuklidy, zejména ^{90}Sr a ^{137}Cs vznikalo již v průběhu zkoušek jaderných zbraní v atmosféře, především v letech 1952-1963, než došlo k zákazu zkoušek v atmosféře (Santschi et al. 1988).

Šíření těžkých kovů a dalších toxických látek je podporováno větším množstvím různých faktorů. Mobilita těžkých kovů je podporována nízkou hodnotou pH důlních vod (Kopřiva 2002, Šlesárová 2004, Šráček a Zeman 2004), resp. kyselých srážek, vyšší koncentrací rozpuštěných solí ve vodách, přítomností komplexotvorných sloučenin, umožňujících vznik rozpustných metalorganických chelátů a změnami oxidačně-redukčních podmínek. Šíření organických toxických látek je podporováno přítomností rozpustných organických látek.

Zneškodňování starých zátěží životního prostředí

V souvislosti s možným vznikem provozních havárií v zařízeních těžebního a zpracovatelského průmyslu jsou v dnešních legislativních normách taxativně vyjmenována zařízení, která podléhají zvýšené kontrole a současně jsou sestavovány seznamy zvláště nebezpečných látek, jejichž uvolnění do životního prostředí podléhá okamžité ohlašovací povinnosti a přijetí nezbytných opatření při zneškodňování havarijných zátěží. V zemích EU je od roku 2007 platná norma REACH, která upravuje veškeré nakládání s toxickými chemikáliemi. Podle americké legislativní normy o starých zátěží životního prostředí (Superfund Amendments and Reauthorization Act, SARA) je minimální množství nebezpečné látky, vyžadující sledování vymezeno 0,5–1 kg příslušné látky. Většina programů zneškodňování starých zátěží životního prostředí v průmyslově vyspělých zemích se věnuje především vyhledávání, oceňování a třídění starých zátěží z hlediska ohrožení zdraví lidské populace a škodlivých vlivů na její zdroje potravy. Se sanací starých zátěží a stanovením kontaminace pedosféry souvisí zjištění meze koncentrace škodlivých látek, která již vyžaduje sanaci.

Limity znečištění horninového prostředí.

Maximální přípustné koncentrace škodlivých látek jsou stanovovány především pro těžké kovy (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn), některé zvláště toxické prvky nebo sloučeniny (As,

kyanidy) a vybrané organické látky (ropné uhlovodíky, PCB, AOX). Výzkumné studie, které se soustředily zejména na ochranu zemědělského půdního fondu, vedly k sestavení legislativních norem, obsahujících maximální přípustné limity těchto látek. Maximální přípustné obsahy uvedených látek v zemědělsky využívaných půdách lze odvodit především z tzv. Holandského seznamu, který byl poprvé vydán v roce 1983 holandským úřadem pro hospodaření s půdním fondem. Seznam byl novelizovaný v roce 1988 a představuje nejúplnější seznam limitů kontaminace jednotlivých chemických látek anorganického a organického charakteru v zemědělsky využívaných půdách. V seznamu jsou rozlišeny hodnoty normální (A), mírně zvýšené (B) a asanaci vyžadující (C) hodnoty (v mg/kg sušiny):

	A	B	C
As	29	30	50
Cd	0.5	5	20
Cr	100	250	800
Cu	36	100	500
Hg	0.3	2	10
Ni	35	100	500
Pb	85	150	600
Zn	140	500	3000
CN°(celk.)	5	50	500
Polycykl. Uhlovodíky	1	20	200
PCB <0,01		1	10
Pesticidy	< 0,01	2	20
Ropné látky		50	1000 2000

Mimo sledování kontaminace pedosféry znečištěním pocházejícím z těžebního a zpracovateelskému průmyslu je velká pozornost věnována kontrolovanému znečištění zemědělských půd prostřednictvím syntetických hnojiv, pesticidů a kalů pocházejících z čistíren odpadních vod. Aktuálně je toto sledování rozšířeno na kontrolu toxických látek dostávajících se do zemědělské půdy prostřednictvím kompostovaných biologických odpadů. Pokud jde o čistírenské kaly, první evropské doporučení bylo vydáno radou EHS již v roce 1986 (vztaženo na pH 6-7, maximální povolené obsahy, mg/kg sušiny):

Cd	1-3
Cu	50-140
Ni	30-75
Pb	50-300

Zn 150-300

Hg 1-1,5

Současná česká legislativa připouští pro používání čistírenských kalů bez následné úpravy v zemědělství následující maximální povolené obsahy toxicích kovů (mg/kg sušiny):

Cd 5

Cu 500

Pb 200

Zn 2500

Hg 4

Při stanovení limitů kontaminace se objevují rovněž právně technické problémy, spojené s právním výkladem limitů. Z právního hlediska je zřejmé, že koncentrace ležící pod nejvyšší přípustnou (mezní nebo kritickou) hodnotou jsou tolerovatelné a nevyžadují žádné sledování. Z výzkumů sledování koncentrací vybraných prvků v závislosti na času však vyplývá, že dochází jak k postupnému, tak skokovému nárůstu podílu jednotlivých škodlivých látek v půdě. U řady prvků a sloučenin nejsme dosud schopni odhadnout vliv trvalého působení malých koncentrací, které jsou jako koncentrace mezní považované ještě za únosné. Zatím nejrozsáhlejší výzkum vlivu malých zátěží se uskutečnil u vybraných radioaktivních látek (^{90}Sr a ^{137}Cs) a ani v tomto případu nebylo při interpretaci výsledků dosaženo jednoznačného stanoviska.

Pro posouzení kontaminace půd v České republice byl v roce 1992 v souvislosti s privatizací průmyslových závodů vydán metodický pokyn tehdejšího ministerstva pro správu národního majetku a jeho privatizaci ČR a ministerstva životního prostředí ČR, kterým se upravoval postup vyhodnocování závazků podniku z hlediska ochrany životního prostředí při zpracování privatizačních projektů. Součástí tohoto pokynu byly normativy pro půdy, půdní vzduch a podzemní vody. Podobně jako v holandském seznamu, byly normativy rozdělené do tří skupin - A - hodnoty pozadí nebo požadované meze citlivosti použité analytické metody, B – hodnoty, při jejichž překročení je potřebné provést průzkum, C - hodnoty, které vyžadují zahájení sanačních prací. Hodnoty kategorií A, B, C se téměř shodovaly s výše uvedenými hodnotami holandského seznamu.

Zkušenosti, které byly získány při oceňování starých zátěží v prostředí velkých městských aglomerací v zahraničí, dokládají, že pro hodnocení rizika těchto zátěží je nutné použít měkkých limitů (Hamburg). Následně byly vypracovány různé metodické návody k hodnocení kontaminace půd, především půd zemědělských nebo půd na území městských aglomerací (parky, dětská hřiště, stavební pozemky). Takovéto systémy hodnocení, včetně

limitů koncentrací vybraných toxických prvků a sloučenin byly vypracovány především ve Velké Británii, Holandsku, Švýcarsku, Rakousku, jednotlivých spolkových zemích SRN a v USA.

V návaznosti na rozsáhlé projekty sledování distribuce prvků v řečištních sedimentech, které se původně uskutečnily s ohledem na ocenění surovinového potenciálu daného území (např. projekt NURE v USA), jsou vytvářeny národní geochemické atlasy (Velká Británie, Rakousko, Česká republika). Tvorba takovýchto národních atlasů byla rovněž předmětem mezinárodního projektu IGCP-259 Mezinárodní unie geologických věd (IUGS).

Zneškodňování odpadů

Zneškodňování odpadů je jedním ze stěžejních problémů moderní společnosti. V předindustriální společnosti bylo množství odpadů relativně malé. Množství komunálního odpadu, které lze odhadnout u městského obyvatelstva na přelomu 19. a 20. století ve výši 100–200 kg/obyvatel/rok nevyvolávalo větší tlak na společnost a odpadové hospodářství bylo na okraji společenského zájmu. Rovněž rozvíjející se průmyslová výroba ovlivňovala svými odpady regionálně omezené oblasti (Porúří, Ostravsko, Horní Slezsko). Prudce se zhoršující životní prostředí v 60-tých letech minulého století bylo vymezeno jako jeden z rozhodujících omezujících faktorů rozvoje lidské společnosti (Meadows et al. 1972). Významný nárůst množství, zejména komunálních odpadů, vedl jak většinu západoevropských států, tak orgány Evropského společenství (ES) k zavádění legislativních norem jednak omezujících zvyšování objemu odpadů, jednak upravujících jejich zneškodňování bez negativních důsledků na přírodní prostředí. První předpisy ES o zneškodňování odpadů byly vydány v letech 1975–1979. V těchto právních normách je zdůrazňovaný princip původce odpadů, který musí převzít veškeré náklady na sběr, přepravu, zpracování, skladování a konečné ukládání odpadů. Pro další vývoj odpadového hospodářství ES a následně dnešní Evropské unie mělo zásadní význam usnesení Rady ES o odpadové politice z roku 1990. Společná odpadová politika společenství musí vést k recyklaci odpadů, redukci jejich objemu a ke společnému výzkumu a zavádění bezodpadových technologií. Odstraňování a ukládání dále již nevyužitelných odpadů nesmí poškozovat přírodní prostředí. Z hlediska dnešního přístupu ke zneškodňování odpadů bylo významné doporučení spalování odpadů jako vhodné technologie ke snižování objemu odpadů.

Postupně byly vytvořeny katalogy odpadů, oddělující nebezpečné odpady od ostatních druhů odpadů. Současně byly zaváděny normativy a technologie umožňující snižování celkového objemu odpadů jejich tříděním a následnou recyklací některých odpadů (kovový

šrot, papír, plasty, biologické odpady, kompozitní obalové materiály, elektrošrot, baterie). Zbytkový odpad je buď ukládán na zabezpečené skládky, nebo spalován. Skládkování je v řadě států EU omezováno ve prospěch spalování (Německo, Francie, Rakousko aj.), programy odpadového hospodářství MŽP ČR donedávna upřednostňovaly skládkování zbytkového odpadu před jeho spalováním. V současné době se i v České republice zvyšuje postupně objem odpadů, které jsou zneškodňovány jejich spalováním. Výstavba skládek, jejich provoz a následná rekultivace je legislativně upravena tak, aby byl minimalizován vliv skládky na okolní přírodní prostředí. Minimalizace tohoto vlivu spočívá ve výstavbě ochranných bariér blokujících migraci nebezpečných látek do okolního přírodního prostředí, v kontrolovaném odvádění, resp. energetickém využívání skladkových plynů a kontrolovaném odvodu skladkových vod. Vyhledávání a oceňování vhodných materiálů pro výstavbu ochranných bariér a sledování, resp. čištění skladkových vod má úzkou vazbu na geochemii životního prostředí. V případě materiálů vybíraných pro budování geochemických bariér je sledována především jejich sorpční kapacita a voleny materiály s příznivými sorpčními vlastnostmi (montmorilonitové jíly, zeolity apod.). V případě zneškodňování zbytkových odpadů vznikajících spalováním komunálního odpadu je sledováno jejich minerální složení a kontrolována jejich stabilita, resp. uvolňování toxických prvků do okolí (Garrels et al. 1975, Förstner a Grathwohl 2003).

Velká pozornost je věnována odpadům vznikajícím při průmyslovém spalování uhlí (popílky) a jiným průmyslovým odpadům (zbytkové loužence po úpravě rud, úpravárenské písky apod.). Zvláštní oblastí nakládání s odpady je zneškodňování radioaktivních odpadů, zejména vyhořelých palivových článků. Široce je diskutována možnost ukládání vyhořelých palivových článků do geologických formací (Herrmann 1983, Brookins 1984, Krauskopf 1988). V současné době existují v řadě států (USA, Kanada, Švýcarsko, Švédsko, SRN) podzemní laboratoře sledující mimo jiné možnosti migrace radioaktivních látek v horninovém prostředí (granitoidy, pyroklastika, jílové sedimenty, solné pně). V České republice tyto aktivity koordinuje Správa úložišť radioaktivních odpadů (SÚRAO).

Ochrana atmosféry

V současné době je věnována velká pozornost znečišťování atmosféry plynnými, aerosolovými a prachovými exhalacemi souvisejícími s lidskou činností, v návaznosti na zajištění energetických potřeb lidstva. Z hlediska geochemie životního prostředí je zvláště významné sledování koncentrací tzv. skleníkových plynů (zejména CO₂, CH₄, NH₃) a snižování hodnot pH atmosférických srážek (kyselé deště). Jak již bylo uvedeno výše, od

počátku průmyslové revoluce v 19. století významně stoupá koncentrace CO₂ v atmosféře. Tento nárůst je často uváděn do přímé závislosti s klimatickými změnami, především se zvyšováním teploty na zemském povrchu (*globální oteplování*). Přímá závislost mezi klimatickými změnami a vzrůstem obsahu CO₂ v atmosféře je předmětem rozsáhlých diskusí, vedených často se silným politickým podtextem. Z iniciativy Valného shromáždění OSN byl v roce 1988 vytvořen mezivládní panel o klimatických změnách se sídlem ve Švýcarsku (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC, www.ipcc.ch) a v roce 1992 byla do Ria de Janeiro svolána celosvětová konference OSN o životním prostředí a rozvoji (UNCED). Na této konferenci byla přijata rámcová úmluva o změně klimatu (Moldan 2003). Na třetí konferenci členských států IPCC v Kyotu v prosinci 1997 bylo přijato usnesení, jímž se průmyslové státy zavázaly ke snížení emisí skleníkových plynů v letech 2008-2012 o 5-8 % (EU včetně ČR o 8 %, USA o 7 %, Kanada, Maďarsko a Polsko o 6 %). Toto usnesení vstoupilo v platnost po následné ratifikaci členskými státy IPCC v únoru 2005. Na vrcholném politickém zasedání EU bylo v březnu 2007 přijato usnesení o snížení úrovně skleníkových plynů v členských státech EU do roku 2020 ve srovnání s rokem 1990 o 20 %. Současně byl zpřísněn obchod s povoleními na vypouštění těchto emisi do ovzduší. Na 13. konferenci členských států IPCC na ostrově Bali v prosinci 2007 byl přijat nový plán, který by měl vést k celosvětovému sjednocení norem ochrany ovzduší. Nová norma měla být přijata na 15. konferenci členských států IPCC konané koncem roku 2009 v Kodani. V průběhu jednání konference se jednak vyostřily rozpory mezi hlavními producenty emisí (USA, Čína), jednak se ukázalo, že řada dat používaných panelem IPCC není zcela věrohodná nebo jsou nevěrohodným způsobem interpretovaná (změny teploty atmosféry v průběhu posledních dvou tisíc let, změny rozsahu ledovců v Himalájích apod.). Snížení emisí skleníkových plynů má být provázeno přechodem na obnovitelné energetické zdroje, především vodní, sluneční energii a vítr. V roce 2006 dosahoval celosvětový podíl obnovitelných zdrojů 18 %. V EU je současný podíl obnovitelných energií cca 6 %, ale do roku 2020 má vzrůst na 20 %. Zvyšující se podíl obnovitelných energií v EU je aktuálně předmětem politických diskusí poukazujících zejména na nevhodnost výrazného růstu produkce elektřiny z větrných a fotovoltaických elektráren. Alternativou k využívání obnovitelných energetických zdrojů je ukládání CO₂ do geologických formací. V současné době je tato technologie (CCS – Carbon Capture and Storage) ověřována na různých pilotních projektech (ukládání do solných formací, jílových sedimentů aj.).

Snižování pH v atmosférických srážkách provázené absorpcí okyselujících plynných složek a spadem kyselých aerosolových částic způsobuje významné škody v lesních,

především smrkových porostech. Hlavní příčinou tohoto okyselování jsou antropogenní emise oxidů síry a dusíku do ovzduší, kdy v evropském ovzduší je asi 90 % veškeré síry antropogenního původu. Nadměrnou kyselou atmosférickou depozicí je postižena zejména oblast střední, severní a západní Evropy a severovýchodu Severní Ameriky. Díky instalaci odsířovacích jednotek na velkých energetických zdrojích bylo dosaženo snížení emisí síry, což se projevuje i v pomalu klesající koncentraci síranových iontů ve srážkových vodách (Moldan 1995).

10. Geochemie radiogenních izotopů

Geochemie radiogenních izotopů významně ovlivnila vývoj geologických věd ve 20. století. Její základy jsou spojené s objevem radioaktivity na sklonku 19. století H. Becquerelem a rozvojem atomové fyziky v první polovině 20. století. Až do konce 2. světové války bylo studium radiogenních izotopů téměř výlučnou záležitostí jaderné fyziky. První aplikace geochemie radiogenních izotopů jsou spojeny se jmény A. Niera a H. Ureye z chicagské univerzity, kteří položili základ moderní izotopové geochronologie. Podstatou geochronologie je využití radioaktivního rozpadu prvků pro kalibraci chronostratigrafické stupnice. Na rozdíl od relativního biostratigrafického postupu, izotopová geochronologie umožňuje přiřazení konkrétních časových údajů (standardně v milionech let). Díky pokroku, který geochronologie zaznamenala od objevení štěpení prvků, známe i celkové stáří Země, které je dnes odhadováno na 4,6 miliardy let. Rozlišovací schopnost datování založeného na radioaktivním rozpadu prvků je dáno rychlosťí rozpadu a použitelnost těchto dat je ovlivněna vlastnostmi mateřského a dceřiného prvku a vlastnostmi minerálních fází, v nichž jsou tyto prvky chemicky vázané. Pro radioaktivní izotopy, na rozdíl od izotopů stabilních, je typické samovolné štěpení jejich atomů. K rozpadu radioaktivních izotopů dochází zejména emisí hmotných částic nebo spontánním štěpením.

Nuklidы s vyšší hmotností, než má vizmut dosahují stabilního stavu emisí částic α , které obsahují dva protony a dva neutrony. K dosažení energetického minima při rozpadu těžkých radionuklidů, U a Th je často nutná kombinace emise α částic a izobarického rozpadu, kde je elektron emitován z jádra jako β částice. Atomy s velkým počtem protonů a neutronů v jádře se mohou štěpit spontánně na dva dceřiné prvky, obvykle s různým atomovým číslem. U většího počtu těžkých radionuklidů je spontánní štěpení indukováno bombardováním jejich jader dostatečně velkou energií, přičemž kromě štěpných produktů mohou vznikat další částice schopné reakce s jádry ostatních atomů. Spontánní štěpení těžkých radioizotopů je podstatou řetězové štěpné reakce, na jejímž principu byly zpočátku konstruovány jaderné zbraně, později energetické jaderné reaktory. V jaderných reaktorech se snížení energie produkovaných neutronů udržuje s pomocí tzv. moderátorů (těžká voda, grafit, normální voda) konstantní rychlosť štěpení. Pokud se ovšem regulace štěpné reakce vymkne kontrole, může dojít k havárii, jak tomu bylo např. v případě černobylského grafitového reaktoru.

Rychlosť radioaktivního rozpadu je úměrná počtu dosud nerozpadlých atomů N v čase t. Z této závislosti lze odvodit základní rovnici radioaktivního rozpadu, která je základem všech radioaktivních geochronologických metod:

$$DN/dt = -\lambda N,$$

kde λ představuje rozpadovou konstantu, která je pro jednotlivé typy radioaktivních rozpadů konstantní. Kombinace několika radioaktivních rozpadů, kdy se radiogenní produkty dále rozpadají na dceřiné prvky, se nazývá rozpadová řada. Rychlosť rozpadu dceřiných prvků v rozpadové řadě je určována rychlosťí prvního (nejpomalejšího) rozpadu. Tento stav se nazývá izotopická rovnováha v rozpadové řadě. Rozpadová konstanta λ tedy určuje i rychlosť přírůstku posledního, již stabilního nuklidu v rozpadové řadě. Typickými rozpadovými řadami, používanými v geochronologii jsou $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$, $^{235}\text{U} \rightarrow ^{207}\text{Pb}$, $^{232}\text{Th} \rightarrow ^{208}\text{Pb}$. Výpočet stáří na základě stanovení množství prvního a posledního nuklidu v rozpadové řadě lze však použít jen v případě, když byla ustavena izotopická rovnováha a tato rovnováha nebyla porušena jinými geochemickými procesy. V uzavřených systémech dochází k ustavení izotopické rovnováhy ve výše uvedených rozpadových řadách přibližně po 400-500 tisících letech. Izotopová geochronologie vyžaduje použití hmotové spektroskopie a relativně náročných separačních metod, jejichž detailnější popis lze najít v učebním textu Košlera et al. (1997). Mimo klasických hmotových spektrometrů se dnes stále častěji používá hmotová spektrometrie sekundárních iontů v podobě iontové mikrosondy s konstrukcí vhodnou pro geochronologické účely (SHRIMP), případně ICP MS s laserovou ablací (LA-ICP-MS). Mimo bodového měření izotopických poměrů, používané pro stanovení stáří jednotlivých minerálních zrn (např. zirkonu) se u metod stanovující celkové stáří horniny (whole rock, WR) používá výpočet stáří metodou izochrony. Tato metoda, např. v případě stanovení poměru izotopů $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ je založena na homogenním izotopickém poměru v různých částech zkoumaného horninového bloku, kdy jednotlivá měření vykazují v důsledku frakční krystalizace různé poměry Rb/Sr. Pokud od momentu utuhnutí magmatické taveniny do současnosti nedošlo ke změnám poměru Rb/Sr a přínosu nebo odnosu radioaktivního ^{87}Sr , dnešní izotopické složení kogenetických vzorků leží na regresní přímce proměnných $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ a $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$. Sklon přímky je úměrný stáří intruze. Výpočet regresní přímky se provádí metodou lineární regrese nebo metodou vážené lineární regrese s korekcí chyb. Rozptyl experimentálních bodů kolem regresní přímky je způsobený chybami analytického stanovení, rozdílným iniciálním izotopickým složením jednotlivých vzorků, rozdílným stářím vzorků nebo kombinací uvedených faktorů. Pokud je rozptyl experimentálních hodnot způsobený pouze analytickými chybami, označuje se výsledná regresní přímka jako izochrona.

Radionuklidové geochronologické metody

V následující tabulce jsou uvedeny radionuklidы, jejichž stanovení se standardně využívá pro geochronologické účely:

Mateřský prvek	Typ rozpadu	Rozpadová konstanta	Poločas (roky)	dceřiné prvky	Poměr
^{40}K	β^+, β^-	$5,543 \times 10^{-10} \text{ rok}^{-1}$	$1,28 \times 10^9 \text{ roku}$	$^{40}\text{Ar}, ^{40}\text{Ca}$	$^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}$
^{87}Rb	β^-	$1,42 \times 10^{-11} \text{ rok}^{-1}$	$4,8 \times 10^{10} \text{ roku}$	^{87}Sr	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$
^{147}Sm	α	$6,54 \times 10^{-12} \text{ rok}^{-1}$	$1,06 \times 10^{11} \text{ roku}$	^{143}Nd	$^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
^{176}Lu	β^-	$1,94 \times 10^{-11} \text{ rok}^{-1}$	$3,6 \times 10^{10} \text{ roku}$	^{176}Hf	$^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$
^{187}Re	β^-	$1,64 \times 10^{-11} \text{ rok}^{-1}$	$4,23 \times 10^{10} \text{ roku}$	^{187}Os	$^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$
^{232}Th	α	$4,948 \times 10^{-11} \text{ rok}^{-1}$	$1,4 \times 10^{10} \text{ roku}$	$^{208}\text{Pb}, ^4\text{He}$	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$
^{235}U	α	$9,849 \times 10^{-10} \text{ rok}^{-1}$	$7,07 \times 10^8 \text{ roku}$	$^{207}\text{Pb}, ^4\text{He}$	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$
^{238}U	α	$1,551 \times 10^{-10} \text{ rok}^{-1}$	$4,47 \times 10^9 \text{ roku}$	$^{206}\text{Pb}, ^4\text{He}$	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}, ^3\text{He}/^4\text{He}$

Analyticky zjištěné stáří jednotlivých minerálů a tudíž i hornin je určováno nejen hodnotami výše uvedených rozpadových konstant jednotlivých radionuklidů, ale i teplotní historií hornin, zejména momentem, kdy dochází k uzavření izotopického systému. Uzavřením izotopického systému se rozumí stav, kdy se minerál nebo určitý objem horniny chová jako uzavřený systém vzhledem k mateřskému a dceřinému izotopu. Teplota, při níž dochází k uzavření systému je pro různé izotopy a minerály různá a tato teplota se označuje jako blokující teplota.

Metoda datování K-Ar

Draslík patří do skupiny alkalických kovů a je osmým nejhojnějším prvkem zemské kůry. V korových horninách se akumuluje především v živcích, slídách a jílových minerálech. Draslík má tři přírodní izotopy – ^{39}K (93,2581 % veškeré hmoty K), ^{40}K (0,0117 %) a ^{41}K (6,7302 %). Radioaktivní izotop je ^{40}K , rozpadající se na ^{40}Ca a ^{40}Ar . Argon je člen skupiny vzácných plynů a třetí nejhojnější složkou atmosféry (0,934 obj. %). Přírodní argon je tvořený třemi izotopy – ^{36}Ar (0,337 %), ^{38}Ar (0,063 %) a ^{40}Ar (99,6 %). Hodnota poměru $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar} = 295,5$ je používaná jako konstanta pro korekci izotopického složení argonu v minerálech a pro rozeznání příspěvku atmosférického argonu. Rovnice pro stanovení stáří s pomocí poměru $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ má následující tvar:

$$t = 1,804 \times 10^9 \times \ln (9,540 \times {}^{40}\text{Ar}^\circ / {}^{40}\text{K} + 1), \text{ kde } {}^{40}\text{Ar}^\circ = {}^{40}\text{Ar}_{\text{total}} - 295,5 \times {}^{36}\text{Ar}_{\text{měřený}},$$

což je korekce na atmosférický argon.

Obsah ^{40}K se ve vzorcích hornin (whole rock, WR) a minerálů obvykle určuje ze stanovení celkového obsahu draslíku. Argon se uvolňuje z práškových vzorků zahříváním v indukční

peci a extrakcí se odděluje ze směsi plynů. Vzhledem k tomu, že extrakce atmosférického argonu je obtížná, kontroluje se příspěvek z atmosféry stanovením obsahu ^{36}Ar . Metoda K-Ar se používá zejména pro stanovení stáří hornin mladších než 30 000 let, kdy se využívá krátkého poločasu rozpadu ^{40}K . S ohledem na plynou povahu argonu, lze tuto metodu použít s úspěchem jen u nezvětralých hornin a minerálů. Jiným omezením použití této metody jsou relativně nízké blokující teploty, které se pohybují v rozmezí 200 °C (K-živec) až 500 °C (amfibol). Na druhé straně lze nízkých blokujících teplot využít ke studiu tepelné historie chladnutí rozsáhlejších magmatických těles. V geologických jednotkách s polyfázovým magmaticko-metamorfním vývojem odpovídají výsledná stáří obvykle poslední teplotní události, kterou dotyčná hornina nebo minerál prodělaly. Metoda datování K-Ar byla použita v Českém masívu pro stanovení stáří deformačních procesů v západní části Českého masívu (Wemmer 1991) a pro datování hydrotermálních alterací některých rudních ložisek (Kříbek a Hájek 2005).

Metoda datování Ar-Ar

Základem této metody je ozáření vzorku v jaderném reaktoru proudem rychlých neutronů, při němž se ^{39}K mění na ^{39}Ar , případně postupné zahřívání vzorku v pícce, kdy se argon postupně uvolňuje z části minerálních zrn. Z výsledného spektra izotopického složení argonu lze získat informace o teplotní historii dané horniny. Tato metoda datování se využívá ke sledování chladnutí magmatických a metamorfovaných horninových komplexů. S výhodou lze datování metodou K-Ar nebo Ar-Ar využít pro datování sedimentárních hornin, především hornin s vyšším obsahem draslík obsahujících minerálů, vzniklých v průběhu diageneze (např. glaukonit). Metoda datování Ar-Ar byla využita v Českém masívu pro datování chladnutí variských granitoidů (Frank a Scharbert 1993, Košler et al. 1995, 2001), datování variských metamorfních procesů (Maluski et al. 1995, Maluski a Patočka 1997) a pro datování hydrotermálních alterací uranového ložiska Rožná (Kříbek a Hájek 2005).

Metoda datování Rb-Sr

Rubidium, podobně jako draslík, patří do skupiny alkalických kovů a draslík často v jeho minerálech zastupuje (živce, slídy). V přírodě se vyskytuje ve dvou izotopech - ^{85}Rb (72,1654 %) a ^{87}Rb (27,8346 %). Izotop ^{87}Rb je radioaktivní a rozpadá se na stabilní izotop ^{87}Sr . Stroncium náleží do skupiny alkalických zemin, na rozdíl od rubidia má vysokou afinitu k vápníku. Proto se s vyššími koncentracemi stroncia setkáváme zejména v plagioklasech a karbonátech. Stroncium v přírodě tvoří čtyři izotopy – ^{84}Sr (0,56 %), ^{86}Sr (9,86 %), ^{87}Sr (7,0

%) a ^{88}Sr (82,58 %). Poměry stronciových izotopů jsou v čase proměnlivé, což je ovlivněno vznikem radiogenního ^{87}Sr na úkor radioaktivního ^{87}Rb . Izotopické složení stroncia je tudíž závislé na poměru Rb/Sr a na čase. Pro úspěšné datování magmatických těles musí všechny datované horniny mít identický iniciální poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$. Datované horniny se musí chovat jako uzavřený systém jak pro Rb, tak pro Sr. Stáří vzorku horniny nebo minerálu lze stanovit pomocí následující rovnice:

$$(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{t0} = (^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{tx} + (^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr})_{t0} \times (e^{\lambda t} - 1),$$

kde $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{t0}$ je množství izotopů v současnosti, $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_{tx}$ je množství izotopů v době vzniku minerálu nebo horniny, λ je rozpadová konstanta a t je stáří vzorku.

Pro stanovení stáří vzorku je tudíž potřebné znát současné obsahy ^{87}Rb , ^{87}Sr a ^{86}Sr . Výpočet izotopických poměrů z koncentrací Rb a Sr je možné provést podle následujícího vzorce

$$^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr} = \text{Rb/Sr} \times (2,69295 + (0,28304 \times ^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}))$$

Pro výpočet stáří je však nutné rovněž stanovit iniciální poměr $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$, neboli poměr v čase vzniku minerálu nebo horniny. Stanovení iniciálního poměru lze obejít stanovením poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ v některém koexistujícím minerálu, neobsahujícím Rb (např. v apatitu). Vzhledem k analytickým problémům takového stanovení, používá se častěji stanovení iniciálního poměru $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$ výpočtem metodou izochrony. Diagram s proměnnými $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ a $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ je konstruován pro kogenetické vzorky minerálů nebo hornin s různým poměrem Rb/Sr. Regresní přímka, vzniklá proložením stanovení obou poměrů v jednotlivých kogenetických vzorcích, má průsečík s osou, na níž je vynesen poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ v bodě odpovídajícím hodnotě iniciálního poměru $(^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr})_i$. Pro konstrukci minerálních izochron se používají data získaná z plagioklasů a K-živce, jako minerálů s nízkým poměrem Rb/Sr a slíd, jako minerálů s vysokým poměrem Rb/Sr. Všechny analyzované minerály musí náležet ke kogenetické minerální asociaci uzavřeného systému.

K vlastnímu stanovení Rb a Sr se používají standardní chemické analytické postupy. Stanovení jednotlivých izotopů vyžaduje dokonalou chemickou separaci jednak obou prvků od minerální matrice, jednak vzájemnou separaci Rb a Sr. Metoda stanovení stáří Rb/Sr se používá obvykle pro stanovení stáří minerálů a hornin nad 10 milionů let. Její nevýhodou, podobně jako u metody K-Ar, jsou relativně nízké blokující teploty jednotlivých minerálů (biotit-300 °C, muskovit-500 °C) a problémy s často se vyskytující neuzavřeností izotopického systému, zejména u datování metodou izochrony. Díky těmto problémům jsou někdy stanovení stáří touto metodou zatížena příliš velkou chybou (± 10 milionů let). Problémy neuzavřenosti izotopického systému obvykle souvisí s relativně hojným

postmagmatickým postižením minerálů využívaných pro toto datování (chloritizace biotitu, argilitizace živců), přičemž významně mobilním prvkem je především rubidium. Z těchto důvodů je tato metoda stále častěji nahrazována metodou stanovení stáří U-Pb. Metoda datování Rb-Sr byla použita v Českém masívu především pro datování variských granitoidů moldanubického batolitu (Scharbert 1998, Klötzli et al. 1999) a granitoidů západního okraje Českého masívu (Siebel et al. 1999) a pro datování variské metamorfózy na rozhraní saxothuringika a moldanubika (Teufel 1988).

Metoda datování Sm-Nd

Neodym a samarium jsou součástí skupiny lehkých vzácných zemin s výrazně litofilním chováním. Neodym je v přírodě přítomný ve formě sedmi jak radiogenních, tak radioaktivních izotopů s dlouhým poločasem rozpadu – ^{142}Nd (27,13 %), ^{143}Nd (12,18 %), ^{144}Nd (23,80 %), ^{145}Nd (8,30 %), ^{146}Nd (17,19 %), ^{148}Nd (5,76 %) a ^{150}Nd (5,64 %). Samarium má rovněž sedm, v přírodě se vyskytujících izotopů – ^{144}Sm (3,1 %), ^{147}Sm (15,0 %), ^{148}Sm (11,3 %), ^{149}Sm (13,8 %), ^{150}Sm (7,4 %), ^{152}Sm (26,7 %) a ^{154}Sm (22,7 %). Izotop ^{148}Sm se radioaktivním rozpadem mění na ^{144}Nd . Tento rozpad je však příliš pomalý, než aby měl význam pro geochronologii. Mnohem významnější je rozpad ^{147}Sm na ^{143}Nd . Základním předpokladem použité Sm-Nd metody je, že všechny kogenetické vzorky měly v daném čase v minulosti (t_x) identické izotopické složení Nd ($^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$). Vzhledem k rozdílným hodnotám poměru Sm/Nd v čase t_x jejich současně (t_0) poměry $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ jsou rozdílné a projekční body stejně starých vzorků leží na regresní přímce (v ideálním případu izochroně) v diagramu $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ vs. $^{143}\text{Sm}/^{144}\text{Nd}$. Sklon přímky je úměrný stáří t_x a její průsečík s osou, na níž je vynesena hodnota poměru $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$, udává hodnotu iniciálního poměru neodymových izotopů. Rovnici výše uvedené regresní přímky lze vyjádřit následujícím vztahem:

$$(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})t_0 = (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})t_x + (^{147}\text{Sm}/^{144}\text{Nd})t_0 \times (e^{\lambda t} - 1).$$

Vzhledem k tomu, že pro přesné určení stáří je nezbytné, podobně jako u ostatních metod využívajících regresní přímku (izochronu), přesné stanovení sklonu této přímky, je třeba, aby poměry Sm/Nd byly v daném horninovém masívu dostatečně variabilní. V magmatických horninách jsou typické nízké hodnoty poměru Sm/Nd pro živce, apatit nebo monazit, vysoké hodnoty poměru Sm/Nd naopak vykazují amfiboly, pyroxeny, granáty, titanit a zirkon. Pro stanovení obsahů Sm a Nd je nutné oddělit oba prvky od zbývajících prvků vzácných zemin a následně provést jejich vzájemnou separaci. Blokující teploty obou prvků jsou sice relativně vysoké (550 °C pro granát), mobilitu prvků vzácných zemin však často zvyšují agresivní

postmagmatické, např. silně alkalické roztoky. Jak u metody Rb-Sr, tak zejména u metody Sm-Nd se často používají výpočty tzv. modelového stáří. Pomocí těchto výpočtů se zjišťuje časový interval, ve kterém studovaná hornina měla stejné izotopické složení jako její předpokládaný zdroj nebo zdrojový rezervoár, typicky uniformní pláštový rezervoár (UR). Metoda stanovení stáří Sm-Nd se využívá zejména při stanovení stáří bazických a ultrabazických magmatitů, resp. jejich metamorfovaných ekvivalentů. V Českém masivu byla tato metoda použita např. pro datování moldanubických eklogitů (Beard et al. 1992, Klötzli et al. 1999). Pro stanovení stáří variských granitoidů byl použit dvojstupňový model Liewem a Hofmannem (1988).

Metody datování U-(Th)-Pb

Uran představuje litofilní prvek náležející do skupiny aktinidů. V přírodě se vyskytují tři izotopy uranu – ^{234}U (0,005 %), ^{235}U (0,770 %) a ^{238}U (99,275 %). ^{235}U a ^{238}U jsou mateřskými radionuklidy dvou různých rozpadových řad, ^{234}U je přechodným členem rozpadové řady ^{238}U . Konečným produktem rozpadové řady ^{235}U je izotop olova ^{207}Pb a konečným produktem rozpadové řady ^{238}U je izotop olova ^{206}Pb . Thorium patří do stejné skupiny jako uran a má rovněž litofilní charakter. V přírodě se thorium vyskytuje v šesti izotopech, ale jen izotop ^{232}Th má dostatečně dlouhý poločas rozpadu. Konečným produktem thoriové rozpadové řady je izotop olova ^{208}Pb . Další izotopy thoria (^{227}Th , ^{228}Th , ^{230}Th , ^{231}Th a ^{234}Th) jsou přechodnými členy rozpadových řad ^{235}U , ^{238}U a ^{232}Th a vyznačují se velmi krátkými poločasy rozpadu. Oovo je typickým chalkofilním prvkem a v přírodě je zastoupené čtyřmi izotopy - ^{204}Pb (1,4 %), ^{206}Pb (24,1 %), ^{207}Pb (22,1 %) a ^{208}Pb (52,4 %). Podíl ^{204}Pb vyjadřuje množství neradiogenního (obyčejného) olova ve vzorku.

Metody datování U-(Th)-Pb se stále ve větším měřítku využívají k datování magmatických a metamorfických procesů a to buď s pomocí metody izochrony nebo kombinací dvou různých rozpadových řad. Mimo to lze z obsahu neradiogenního olova vypočítat modelová stáří. Metoda vychází ze shodného předpokladu jako ostatní izotopové metody, že kogenetické vzorky měly v určitém čase v minulosti (t_x) identické poměry radiogenního a obyčejného olova ($^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$). Vzhledem k rozdílným poměrům U/Pb a Th/Pb v jednotlivých vzorcích v čase t_x jsou v dnešních horninách (t_0) rozdílné poměry izotopů olova a kogenetické vzorky leží v diagramech $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb}$, $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{238}\text{U}/^{204}\text{Pb}$ a $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs $^{232}\text{Th}/^{204}\text{Pb}$ na regresní přímce, v ideálním případu na izochroně. Sklon přímky (její směrnice) je úměrný stáří (t_x) a její průsečík s osou y je hodnotou iniciálního poměru izotopů olova v čase t_x . Pro stanovení stáří se používají rovnice

založené na poměrech izotopů olova a na poměru izotopů olova a uranu, resp. thoria (metody U-Th-Pb) nebo rovnice, které jsou založené pouze na poměru izotopů olova (metoda Pb-Pb). Následující rovnice využívá izotopického poměru $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$:

$$(^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{t0} = (^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb})_{tx} + (^{235}\text{U}/^{204}\text{Pb})_{t0} \times (e^{\lambda 235t} - 1)$$

Obdobně jsou konstruovány rovnice pro zbývající poměry izotopů ^{238}U a ^{206}Pb , resp. ^{232}Th a ^{208}Pb . Rovnice pro výpočet stáří založená na poměrech izotopů radiogenního a neradiogenního olova lze vyjádřit následujícím způsobem:

$$(^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{t0} = (^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb})_{tx} + (^{235}\text{U}/^{238}\text{U}) \times ((e^{\lambda 235t} - 1)/(e^{\lambda 238t} - 1))$$

Pro datování minerálů bohatých uranem, které obsahují jen zanedbatelné koncentrace iniciálního olova, se používá obvykle kombinace dvou chronometrů – ^{235}U – ^{207}Pb a ^{238}U – ^{206}Pb . V tomto případu lze stáří odvodit ze vzájemné polohy složení vzorků a křivky pro konkordantní stáří (konkordie) v diagramu $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ (osa x) vs. $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ (osa y) (Wetherill 1956). Podobným způsobem lze kombinovat metodu ^{232}Th – ^{208}Pb s některým z výše uvedených U-Pb chronometrů. Předpokladem použití tohoto postupu je rozpad ^{235}U a ^{238}U na konečné produkty ^{207}Pb a ^{206}Pb v izotopicky uzavřeném systému, tudíž obě stáří jsou identická (konkordantní). Kombinace dvou různých U-Pb rovnic umožňuje takto testovat izotopickou uzavřenosť systému. Odlišnou metodu grafického zobrazení U-Pb dat s konkordií použili Tera a Wasserburg (1972), kteří na ose x zobrazují poměr $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ a na ose y poměr $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$. V izotopicky otevřených systémech dochází obvykle ke ztrátě olova, která se projevuje odchylkami od konkordantní křivky, které lze vyjádřit v podobě křivky označované jako diskordie. Míra diskordance je úměrná velikosti ztráty olova. V případě výskytu diskordantních dat je nutné zjistit příčiny diskordance, což se provádí zejména studiem jednotlivých analyzovaných minerálních zrn pomocí katodové luminiscence (REM-CL) nebo studiem elektronového obrazu odražených elektronů (BSE), obvykle v kombinaci s použitím iontové nebo laserové mikrosondy. Uran-(Th)-Pb metody jsou nejvíce používány pro datování U nebo thoriem bohatých minerálů jako jsou uraninit, monazit, zirkon, případně allanit nebo xenotim.

Kritickým bodem datování metodou U-(Th)-Pb je stanovení izotopického složení olova. Pro stanovení stáří touto metodou je snaha získat minerální koncentráty uranem nebo thoriem bohatých minerálů, které mají konkordantní nebo téměř konkordantní složení. K separaci minerálů se používají standardní metody izolace těžkých minerálů (nátrásné stoly nebo separace v těžkých kapalinách). Pro vlastní separaci U, Th a Pb se používají standardní chemické separační metody. Řada laboratorních metod využívá pro stanovení stáří U-Th-Pb metodu zjišťování izotopického složení jednotlivých zrn minerálů (např. evaporační metoda

stanovení poměru $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$). Tato metoda je relativně jednoduchá, je však založena na předpokladu, že veškeré olovo v analyzovaném zrnu zirkonu je radiogenní a zirkon má jako celek konkordantní složení. Předpoklad konkordantního složení není obvykle splněný u výrazně zonárních zirkonových zrn. Proto se stále častěji pro izotopickou analýzu zirkonu využívá iontová mikrosonda v úpravě SHRIMP (sensitive high mass-resolution ion microprobe) (Compston et al. 1983). Často používanou metodou je rovněž metoda izotopického ředění s analýzou izotopického složení na hmotovém spektrometru s termální ionizací (ID-TIMS). Výrazně levnější variantou takovéto metody je hmotový spektrometr, kde iontovým zdrojem je indukčně vázaná plasma a analyzovaný minerál se rozkládá pomocí laseru (laserová ablace). Použití této metody (LA-ICP-MS) je mezi izotopovými geochronology stále oblíbenější (Fryer et al. 1993, Košler a Sylvester 2003, Košler 2007). Uranem a thoriem zvláště bohaté minerály jako je uraninit a monazit lze datovat rovněž pomocí klasické elektronové mikrosondy (Montel et al. 1994). Metoda, která je obvykle označovaná jako CHIME U-(Th)-Pb, vychází z předpokladu, že veškeré stanovované olovo je radiogenní. Použití této metody je vhodné především pro stanovení stáří vyšších než je 500 milionů let, případně stáří uranem zvláště bohatých minerálů (uraninit), kdy lze takto s úspěchem datovat i minerály s podstatně nižším stářím (Romer et al. 2007).

Z oblasti Českého masívu je dnes k dispozici největší množství U-Pb dat ze zirkonu, případně monazitu, pořízených evaporací zirkonových zrn (Kröner et al. 1988, 2000, 2001, Košler et al. 1993, Dörr et al. 1998, Klötzli et al. 1999, 2001, Kalt et al. 2000, Wendt et al. 1993, Tichomirova et al. 2005), méně často metodou SHRIMP (Friedl et al. 1998, 2003, Oberc-Dziedzic et al. 2003, Drost et al. 2004, Linemann et al. 2004, Mingram et al. 2004, Teipel et al. 2004), případně metodou ID-TIMS (Dörr et al. 2002, Gerdes et al. 2003, 2006, Timmermann et al. 2004). Publikována byla rovněž stáří získaná datováním monazitu na elektronové mikrosondě (Zulauf et al. 1999, Timmermann et al. 2006, Finger et al. 2007, René 2008), případně data získaná metodou LA-ICP-MS (Gerdes et al. 2002, Košler et al. 2004, Janoušek et al. 2006b, Finger a Krenn 2007, Sláma et al. 2007).

Metoda datování Lu-Hf

Lutecium je nejtěžším prvkem ze skupiny vzácných zemin. Přírodní lutecium je tvořeno dvěma izotopy ^{175}Lu (97,4 %) a ^{176}Lu (2,6 %). Radioaktivní izotop ^{176}Lu se rozpadá na ^{176}Hf a ^{176}Yb , přičemž pro geochronologické účely se používá rozpad na ^{176}Hf . Hafnium náleží k tranzitním prvkům a patří mezi nekompatibilní prvky. Jeho vlastnosti jsou podobné zirkoniu

a společně s ním bývá zařazováno ke skupině HFS prvků. Přírodní hafnium je tvořeno šesti izotopy - ^{174}Hf (0,16 %), ^{176}Hf (5,2 %), ^{177}Hf (18,6 %), ^{178}Hf (27,1 %), ^{179}Hf (13,74 %), a ^{180}Hf (32,5 %).

Rozpad ^{176}Lu na ^{176}Hf lze popsat následující rovnicí:

$$^{176}\text{Hf} = ^{176}\text{Lu} \times (e^{\lambda t} - 1).$$

Hodnotu izotopového poměru $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ a tudíž množství iniciálního Hf lze vypočítat z příslušné rovnice izochrony:

$$(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{t0} = (^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{tx} + (^{176}\text{Lu}/^{177}\text{Hf})_{t0} \times (e^{\lambda t} - 1),$$

v níž je poměr $(^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf})_{tx}$ definován průsečíkem izochrony s osou y. Podobně jako u ostatních metod založených na výpočtu izochrony, je tato rovnice platná pro kogenetickou skupinu vzorků. Metoda Lu-Hf je vhodná zejména pro datování minerálů vzácných zemin, které neobsahovaly primární Hf (např. xenotim), případně horninotvorných minerálů, v nichž se přednostně hromadí těžké prvky vzácných zemin (granát). Pro datování touto metodou je nutné stanovit jednak koncentrace obou prvků, jednak izotopový poměr $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$. Pro stanovení stáří metodou Lu-Hf se nejčastěji používají metody ID-TIMS nebo MC-ICP-MS, tj. induktivně vázaného plazmatu a hmotového spektrometru vybaveného multikolektorem (MC) (Jacobsen et al. 2005). Stanovení stáří metodou Lu-Hf se nejčastěji používá na stanovení stáří bazických a ultrabazických hornin, kde se obvykle nedá použít metoda Rb-Sr (Scherer et al. 2003, Chen et al. 2006). V Českém masívu byla tato metoda použita k datování jihočeských granulitů (Sláma et al. 2007).

Metoda datování Re-Os

Rhenium patří do skupiny tranzitních kovů a má typicky chalkofilní chování. Rhenium se proto často vyskytuje v některých sulfidech, zejména v molybdenitu. Rhenium má dva přírodní izotopy – ^{185}Re (37,398 %) a ^{187}Re (62,602 %). Radioaktivní izotop ^{187}Re se rozpadá na stabilní izotop ^{187}Os . Osmium patří mezi prvky skupiny platiny (PGE), má siderofilní povahu a v přírodě často tvoří slitiny s iridiem, případně dalšími platinoidy. Osmium se v přírodě vyskytuje v sedmi stabilních izotopech – ^{184}Os (0,02 %), ^{186}Os (1,58 %), ^{187}Os (1,6 %), ^{188}Os (13,3 %), ^{189}Os (16,1 %), ^{190}Os (26,4 %) a ^{192}Os (41,0 %).

Geochemické chování obou prvků předurčuje tuto metodu především pro datování meteoritických želez a sulfidů, zejména už zmíněného molybdenitu. Za předpokladu, že ve studovaném vzorku nebylo žádné osmium v momentu izotopického uzavření systému Re-Os, lze přírůstek radiogenního ^{187}Os popsat rovnicí:

$$^{187}\text{Os} = ^{187}\text{Re} \times (e^{\lambda t} - 1).$$

Pro určení stáří a zjištění iniciálního poměru $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ se podobně jako u předešlých metod používá metoda izochrony, jejíž rovnice má v případu metody Re-Os následující tvar:

$$(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_{t0} = (^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_{tx} + (^{187}\text{Re}/^{186}\text{Os})_{t0} \times (e^{\lambda t} - 1),$$

kde $(^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os})_{tx}$ odpovídá průsečíku izochrony s osou y a udává hodnotu iniciálního poměru obou izotopů. Tuto rovnici lze použít za předpokladu, že množství ^{186}Os v přírodě je konstantní. Izotop ^{186}Os je však též produktem rozpadu ^{190}Pt , což může hrát významnou roli při datování rud platinových kovů, kdy je používána pro určení stáří izochrona Pt-Os (Walker et al. 1991). Nejzávažnějším problémem použití této metody je obtížnost analytického stanovení osmia. Nejčastěji se proto používá hmotová spektrometrie s termální ionizací záporně nabitého iontu (NTIMS) v kombinaci s izotopovým ředěním (ID-NTIMS) (Stein 2006). V Českém masívu byla tato metoda použita k datování molybdenitu na ložiscích zlata (Stein et al. 1997, Zachariáš et al. 2001, Košler et al. 2003) a cíno-wolframových rud (Romer et al. 2007).

Thermochronologie

Thermochronologie je relativně novější metodou určenou pro datování mladších geologických procesů, jako jsou pohyby na zlomech, subrecentní vulkanismus apod. Metoda je založena na stanovení koncentrací He ve vybraných minerálech (apatit, zirkon, titanit, hematit, fluorit, kalcit). Helium je mimořádně mobilní prvek s nízkou blokující teplotou (60 °C v apatitu, 170 °C v zirkonu). Metoda je založena na stanovení He, U a Th ve vybraných minerálech, zejména v zirkonu (Reiners 2005) a apatitu (McInnes et al. 1999). Stanovení He se provádí na specializovaných jednoúčelových zařízeních, které uvolní He v minerálech obvykle pomocí laserového paprsku (Alphachron). Obsah U a Th se následně stanoví na hmotových spektrometrech vybavených multikolektorem nebo na jednodušších hmotových spektrometrech metodou izotopického ředění. Metodou (U-Th)/He bylo stanoveno stáří pliniovské erupce Vesuvu (Aciego et al. 2003) nebo stáří pohybů na významných zlomových strukturách v Českém masivu (Siebel et al. 2010, Danišík et al. 2012).

Použití radiogenních izotopů pro interpretaci geochemických procesů

Radiogenní izotopy, resp. poměry radiogenních a stabilních izotopů se často využívají pro interpretaci geochemických procesů, zejména magmatických procesů odehrávajících se v plášti, na rozhraní pláště-kůra a v kůře. K těmto účelům se využívá zejména studium změn izotopických poměrů $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$ a $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$. Izotopický poměr $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ má

význam rovněž pro studium vývoje karbonátových, případně evaporitových sedimentů. Vývoj izotopického poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ mořské vody od počátku paleozoika do současnosti byl ovlivňován rozdílným izotopickým složením původní mořské vody, kontinentální kůry a mladých vulkanitů (Faure 1986). V Českém masívu byla tato metoda využita k datování karbonátové sedimentace moldanubika (Frank et al. 1990). Podobně jako stroncium se v sedimentárním prostředí chová rovněž osmium (Peucker-Ehrenbrink et al. 1995).

Významnější je použití výše uvedených izotopických poměrů Sr, Nd a Hf pro posuzování původu zdrojového materiálu, frakcionace, míšení a AFC procesů magmatických hornin. K těmto účelům se používají zejména diagramy $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ vs. $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$. Pro lépe patrnější srovnání je izotopické složení prezentováno nikoliv vynesením výše uvedených poměrů, ale parametrů ϵ , který se pro jednotlivé izotopické poměry vypočítá následujícím způsobem:

$$\epsilon = ((^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{vzorek}}^t / (^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^t) - 1) \times 10^4,$$

kde hodnota $(^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd})_{\text{CHUR}}^t$ reprezentuje izotopický poměr jednotného chondritového rezervoáru (chondritic uniform reservoir) pro daný čas t (DePaolo a Wasserburg 1976, Jacobsen a Wasserburg 1980). Před výpočtem parametru ϵ je tudíž nutné provést korekci zvoleného izotopického poměru na určité stáří, obvykle na stáří zkoumané intruze. Hodnotu CHUR pro izotopický poměr $^{176}\text{Hf}/^{177}\text{Hf}$ vypočítali Patchett a Tatsumoto (1980). Pro stanovení hodnoty parametru ϵ u izotopického poměru $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ se používá hodnota jednotného plášťového rezervoáru UR (uniform reservoir) (DePaolo a Wasserburg 1976).

Uvedené metody modelování procesů frakcionace a AFC byly v Českém masívu aplikovány zejména Janouškem et al. (1995, 2000, 2004) pro charakteristiku vývoje středočeského magmatického komplexu, Gerdesem et al. (1996), Matějkou a Janouškem (1998) pro charakteristiku vývoje moldanubického batolitu.

11. Geochemie stabilních izotopů

Podobně jako v případě radiogenních izotopů, rozvoj geochemie stabilních izotopů byl stimulován objevy jaderné fyziky v první polovině 20. století a zejména průkopnickými pracemi H. Ureye (1947) a jeho žáka A. Niera (1950). Urey (1947) vytvořil nejen teoretický základ teorie frakcionace izotopů, ale předpověděl i její význam v oblasti geochemických aplikací. Významnými prvky, jejichž stabilní izotopy mají rozhodující význam v geochemii, jsou H, Li, B, C, N, O, Si a Cl. Největší význam mají izotopy O, H, C a S. Většinu těchto prvků lze charakterizovat nízkou atomovou hmotností, relativně velkým rozdílem hmotností jednotlivých izotopů, převažující kovalentní vazbu, u některých prvků existencí většího množství mocenství (C, N, S), případně velkým množstvím typů sloučenin (O). Zastoupení vzácných izotopů je relativně velké, což usnadňuje jejich dobré analytické stanovení. Nové analytické metody, zejména MC-ICP-MS (hmotová spektrometrie s multikolektorem a induktivně vázanou plazmou), umožňují se věnovat stanovení izotopů, které mají v přírodě výrazně menší zastoupení (Mg, Ca, Ti, Cr, Fe, Zn, Cu, Ge, Se, Mo a Tl) (Johnson et al. 2004).

Geochemie stabilních izotopů má celou řadu aplikací, zejména v oblasti geotermometrie, určení látkového zdroje a poznání vývoje hmoty. Například izotopy uhlíku nám umožňují sledovat migraci uhlíku od přeměny CO₂ v organickou hmotu a jeho cestu až do etapy rozkladu organické hmoty. Všechny tyto změny jsou provázeny změnami izotopického poměru uhlíkových izotopů. Obdobně studium izotopů kyslíku umožňuje rekonstruovat zdroje korových magmatických hornin a historii vzájemného míšení jednotlivých magmat.

Vzhledem k tomu, že změny poměrů jednotlivých izotopů jsou z absolutního hlediska malé, bylo zavedeno vyjadřování těchto změn prostřednictvím parametru δ jehož hodnota se stanovuje z následující rovnice:

$$\delta^{18}\text{O} = ((^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{vzorek}} - (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{standard}}) \times 10^3,$$

přičemž hodnota parametru δ se vyjadřuje v hodnotách promile (‰).

V následující tabulce jsou uvedeny parametry δ pro významné poměry stabilních izotopů, používané mezinárodní standardy a absolutní hodnoty těchto poměrů:

Prvek	Vyjádření poměru	Izotopický poměr	Standard	Absolutní hodnota poměru
Vodík	δD	D/H (^2H/^1H)	SMOW	$1,557 \times 10^{-4}$
Lithium	$\delta^7\text{Li}$	⁷ Li/ ⁶ Li	NIST8545 (L-SVEC)	12,285
Bór	¹¹ B	¹¹ B/ ¹⁰ B	NIST951	4,044
Uhlík	$\delta^{13}\text{C}$	¹³ C/ ¹² C	PDB	$1,122 \times 10^{-2}$

Dusík	$\delta^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	atmosféra	$3,613 \times 10^{-3}$
Kyslík	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW, PDB	$2,0052 \times 10^{-3}$
Kyslík	$\delta^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW	$3,76 \times 10^{-4}$
Síra	$\delta^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT	$4,43 \times 10^{-2}$

Faktor frakcionace α je poměrem izotopických poměrů dvou fází a vyjadřuje se následující rovnicí:

$$\alpha_{\text{A-B}} \equiv R_{\text{A}}/R_{\text{B}},$$

často se však také vyjadřuje touto rovnicí,

$$\Delta_{\text{A-B}} = \delta_{\text{A}} - \delta_{\text{B}} \text{ a vzájemný vztah obou rovnic je následující:}$$

$$\Delta \approx (\alpha - 1) \times 10^3, \text{ nebo } \Delta \approx 10^3 \times \ln \alpha$$

Frakcionace stabilních izotopů je závislá na teplotě, což umožňuje využívat frakcionaci izotopů v různých minerálních fázích jako geotermometru. Kinetická izotopická frakcionace se vyskytuje v různých geochemických procesech, jako jsou evaporace, difuze, disociační reakce a reakce biogenní. Izotopická frakcionace může být, ale nemusí být provázena změnou hmotnosti jednotlivých izotopů. Frakcionace, při nichž nedochází ke změně hmotnosti, jsou vzácnější.

Základní analytickou metodou stanovování jednotlivých izotopických poměrů stabilních izotopů, je podobně jako u radiogenních izotopů, hmotová spektrometrie. Mimo ní se používá rovněž laserová mikrosonda (Kyser 1995) nebo iontová mikrosonda se zdrojem sekundárních iontů (secondary ion mass spectrometry, SIMS). V posledních letech zaznamenala velký rozvoj metoda spojující plynovou chromatografii a hmotovou spektrometrii do jediného analytického přístroje (GC MS). Podrobnosti stanovení jednotlivých stabilních izotopů a jejich vzájemných poměrů lze nalézt v monografii Hoefse (1997), který vybudoval na Univerzitě v Göttingen (SRN) jednu z nejvýznamnějších evropských škol geochemie stabilních izotopů.

Vodík

Existenci dvou izotopů vodíku prokázal Urey et al. (1932), což byl první impuls k následnému rozvoji geochemie stabilních izotopů. Vodík se v přírodě vyskytuje v podobě dvou stabilních izotopů, vodíku ^1H (99,9844 %) a deuteria D (^2H) (0,0156 %). Mimoto se v přírodě vyskytuje ještě radioaktivní izotop, tritium T (^3H), jehož poločas rozpadu je 12,5 roku. Izotopová geochemie vodíku je zajímavá zejména proto, že vodík se v přírodě vyskytuje v různých oxidačních stavech, kdy je součástí H_2O , OH^- , H_2 nebo CH_4 . Díky těmto velmi

rozdílným vazbám je vodík přítomný ve velkém množství přírodních látek anorganického a organického původu. Mezi jeho dvěma stabilními izotopy existuje značný rozdíl v jejich hmotnostech. Základním analytickým standardem je V-SMOW (průměrná mořská voda poskytovaná Mezinárodní agenturou pro atomovou energii ve Vídni, IAEA). Studium izotopů vodíku je využíváno především k analýze zdrojů vody v geologických procesech (mořská, meteorická, magmatická, metamorfní, juvenilní aj. voda). Izotopický poměr D/H vyjádřený parametrem δ D kolísá v širokých mezích od +50 do -350 ‰. Díky těmto rozdílům má stanovení izotopického poměru D/H největší význam při studiu hydrotermálních, metamorfických a sedimentárních procesů a při studiu vývoje organické hmoty. V organické hmotě vykazují nejvyšší hodnoty D/H aminokyseliny.

Lithium

Přestože první studie izotopických poměrů lithia provedl již Urey (1947), moderní výzkum jeho izotopického složení odstartovala teprve práce Chana a Edmonda (1988). Lithium se v přírodě vyskytuje ve dvou izotopech – ^6Li (7,52 %) a ^7Li (92,48 %). Relativně velký rozdíl hmotnosti obou izotopů umožňuje relativně velkou frakcionaci izotopů lithia v přírodních podmínkách. Na druhé straně analytické problémy, které se podařilo recentně překonat analýzou izotopických poměrů převedením na tetraborát Li, vedly k tomu, že není dosud příliš dat izotopického složení lithia v přírodním prostředí. Z dosud provedených studií je zřejmé, že rozptyl izotopického poměru $^7\text{Li}/^6\text{Li}$ ($\delta^7\text{Li}$) se pohybuje v rozmezí od -15 do +40 ‰. Největší pozornost byla věnována izotopickému složení mořské vody a oceánické kůry (Chan a Edmond 1988, Chan et al. 1992), kdežto informace o izotopickém poměru v horninách kontinentální kůry jsou spíše vzácné (Teng et al. 2004).

Bór

Rovněž studium izotopického složení bóru bylo možné až po osvojení moderních analytických metod (Bassett 1990). V přírodě se bór vyskytuje ve dvou izotopech – ^{10}B (18,98 %) a ^{11}B (81,02 %). Variabilita ($\delta^{11}\text{B}$) se pohybuje u přírodních materiálů v rozmezí od -30 do +40 ‰, přičemž izotopické složení kontinentální kůry kolísá mezi -13 až -8 ‰ (Chaussidon a Albarede 1992). Značná pozornost byla věnována izotopickému složení bóru v horninách oceánické kůry a jejich reakcí s mořskou vodou (Chaussidon a Jambon 1994). Značná pozornost byla věnována rovněž izotopickému složení bóru v turmalinu, který patří

k nejvýznamnějším minerálům bóru v horninách kontinentální kůry (Chaussidon a Albarede 1992).

Uhlík

Uhlík představuje jeden z nejvýznamnějších prvků zemské kůry, kde se vyskytuje jednak v silně redukčním prostředí organických sloučenin, jednak v silně oxidačních sloučeninách jako jsou CO_2 a karbonáty. Široké spektrum oxidačně-redukčních podmínek, které provází přítomnost sloučenin uhlíku v přírodě, představuje ideální prostředí pro izotopickou frakcionaci. Přírodní variabilita $\delta^{13}\text{C}$ přesahuje 100 ‰ – od +20 ‰ u karbonátů do –80 ‰ u methanu. Mechanismy izotopické frakcionace uhlíku jsou poměrně dobře známé a jejich znalost je využívána zejména při studiu karbonátové sedimentace, vývoje organické hmoty a složení karbonátů v hydrotermálních procesech. Karbonáty nabízejí s ohledem na svoji dobrou rozpustnost a relativně snadné stanovení izotopických poměrů uhlíku a kyslíku ideální přírodní materiál pro geochemii stabilních izotopů. Tato skutečnost, spolu s významnou frakcionací izotopického složení uhlíku v organické hmotě, vedla k tomu, že izotopy uhlíku patří k nejlépe prozkoumaným stabilním izotopům. Kalcit-grafitový termometr patří k oblíbeným termometrům založeným na frakcionaci izotopů uhlíku (Kitchen a Valley 1995). Tento geotermometr je často používaný pro stanovení teploty v mramorech metasedimentárních jednotek, včetně moldanubika a silezika v Českém masívu (Losos a Hladíková 1995).

Frakcionaci izotopického složení uhlíku v organické hmotě je věnována pozornost zejména ve vztahu k jeho frakcionaci v procesu fotosyntézy, kdy se mění hodnota $\delta^{13}\text{C}$ od –8 ‰ v atmosférickém CO_2 na hodnoty –17 až –40 ‰, které nacházíme v organické hmotě suchozemských rostlin (O’Leary 1981). K největší izotopické frakcionaci dochází v průběhu iniciální tvorby organické hmoty v autotrofních organismech (všechny rostliny a řada druhů bakterií). V této etapě dochází k velké izotopické frakcionaci jak uhlíku, tak dusíku. K následné, méně významné izotopické frakcionaci dochází v průběhu potravního řetězce heterotrofních organismů. V rostlinách v průběhu fotosyntézy dochází k izotopické frakcionaci ve dvou různých procesech. Prvním procesem je Calvinův cyklus a rostliny s tímto typem fotosyntézy se označují jako rostliny typu C₃. Tento typ rostlin tvoří cca 90 % všech rostlin a patří k nim rovněž řasy a autotrofní bakterie. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v těchto organismech je –25 až –35 ‰ (průměr -27 ‰) Druhým fotosyntetickým procesem je Hatch-Slackův cyklus, který se vyskytuje u tropických trav, kukuřice a cukrové třtiny, rostlin typu

C₄. Hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v těchto organismech je -10 až -15 ‰ (průměrná hodnota -13 ‰). Následně hodnota $\delta^{13}\text{C} -20\text{ ‰}$ je považována za hraniční hodnotu pro organický původ zkoumané horniny. V recentních mořských sedimentech je průměrná hodnota $\delta^{13}\text{C} -25\text{ ‰}$, v methanu mořských sedimentů je jeho hodnota -110 až -60 ‰ , v methanu sladkovodních sedimentů je však hodnota $\delta^{13}\text{C} -65$ až -60 ‰ .

Uhlík se však vyskytuje i magmatických horninách, kam se dostal jak z juvenilního CO₂, tak z uhlíku organického původu. V čedičových horninách, zejména v čedičích oceánické kůry se hodnoty $\delta^{13}\text{C}$ pohybují v rozmezí -3 až -10 ‰ . Průměrná hodnota $\delta^{13}\text{C}$ čedičů MORB je $-6,5\text{ ‰}$, v OIB bazaltech je -2 až -4 ‰ , v diamantech se pohybuje v rozmezí -2 až -8 ‰ a v karbonatitech je jeho hodnota blízká -4 ‰ . Uhlík patří k izotopům, jehož frakcionace je sledována rovněž v hydrotermálních karbonátech. V hydrotermálních karbonátech z polymetalických ložisek Harzu byla zjištěna hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v rozmezí -4 až -9 ‰ . (Zheng a Hoefs 1993). V karbonátech z polymetalického ložiska Horní Benešov na severní Moravě byla zjištěna hodnota $\delta^{13}\text{C}$ v mineralizovaných karbonátech v rozmezí -3 až -12 ‰ , v karbonátech okolních hornin v rozmezí -1 až $+3\text{ ‰}$ (Hladíková et al. 1990). V mineralizovaných karbonátech Moravského krasu se $\delta^{13}\text{C}$ pohybuje v rozmezí $-2,7$ až $+0,6\text{ ‰}$, v mineralizovaných karbonátech moravsko-slezského kulmu činí tato hodnota $-1,9$ až $-0,5\text{ ‰}$ (Slobodník et al. 1995).

Dusík

Většina dusíku se na Zemi vyskytuje v plynné formě v atmosféře nebo rozpuštěná ve formě molekul N₂ v oceánu (více než 99 % veškerého dusíku). Pouze menší část je vázaná na sloučeniny kyslíku, uhlíku a vodíku. Sloučeniny mají plynnou formu (NH₃) nebo podobu pevných sloučenin s ionty NO₃⁻, NO₂⁻ a NH₄⁺. Dusík tvoří dva přirozené izotopy – ¹⁴N (99,64 %) a ¹⁵N (0,36 %). Izotopickým standardem je složení atmosférického dusíku.

Parametr $\delta^{15}\text{N}$ se v přírodních materiálech pohybuje nejčastěji v rozmezí -10 až $+20\text{ ‰}$. Atmosférický dusík mohou převádět na organický dusík pouze některé bakterie a řasy. Degradací organické hmoty vzniká amoniak nebo dusičnany. Fixace dusíku, nitrifikace a denitrifikace jsou tudíž řízeny mikrobiologickými procesy. V organické hmotě je dusík významnou součástí aminokyselin, proteinů a klíčových sloučenin nesoucích genetické informace jako jsou RNA a DNA. Naše dosavadní znalosti o izotopické frakcionaci dusíku jsou, ve srovnání s uhlíkem, výrazně menší. Během svého růstu většina rostlin vstřebává dusík ve formě amonných iontů prostřednictvím bakterií. Mnoho rostlin, zejména mořské řasy

mohou pro své potřeby využít oxidické formy dusíku jako jsou dusičnanové nebo dusitanové ionty. Některé rostliny, jako jsou modrozelené řasy a luštěniny, mohou však zpracovat dusík v plynné formě N_2 molekul. Izotopické složení mořského planktonu se pohybuje v rozmezí -3 až +12 ‰ $\delta^{15}N$, složení terestrických rostlin se pohybuje v rozmezí +6 až +13 ‰ $\delta^{15}N$. Izotopické složení terestrických rostlin, které jsou schopné zpracovat atmosférický dusík je v rozmezí -2 až +4 ‰ $\delta^{15}N$. Zajímavý posun v hodnotách $\delta^{15}N$ byl zaznamenán v organické hmotě fanerozoických a proterozoických silicitů ve srovnání s archaickými silicity (Marty a Dauphas 2003).

V pevných přírodních látkách dusík může přímo zastupovat uhlík (např. v diamantech, které obsahují až 0,2 % N) nebo ve formě iontu NH_4^+ zastupuje draslík zejména ve slídách a dalších draselných minerálech. Nejvyšší koncentrace NH_4^+ byly zjištěny v biotitu (Honma a Itihara 1981). Hodnota $\delta^{15}N$ se v čedičích MORB pohybuje v rozmezí -10 až +8 ‰, s průměrnou hodnotou -3 až -5 ‰. Podobné hodnoty vykazují diamanty z eklogitů, kdežto v diamantech z peridotitů je hodnota $\delta^{15}N$ v průměru -12 až -6 ‰. Čediče oceánských ostrovů, které pravděpodobně reprezentují magma plášťových chocholů, vykazují hodnoty $\delta^{15}N$ v rozmezí +3 až +4 ‰. V metasedimentech stoupá hodnota $\delta^{15}N$ se stupněm metamorfózy a izotopické studium dusíku lze rovněž použít pro ocenění otevřenosti či uzavřenosti systému (Händel et al. 1986, Bebout a Fogel 1992). K podobným závěrům dospěli rovněž Mingram a Bräuer (2001), kteří studovali distribuci hodnot $\delta^{15}N$ v metasedimentech saxothuringika a zóny Erbendorf-Vohenstrauß na západním okraji Českého masívu.

Kyslík

Kyslík jako nejhojnější prvek na Zemi je součástí plynných, kapalných i pevných sloučenin, z nichž většina je stabilní ve velkém rozsahu teploty a tlaku. Z tohoto důvodu patří kyslík k nejzajímavějším prvkům izotopové geochemie. Kyslík tvoří v přírodě tři stabilní izotopy – ^{16}O (99,763 %), ^{17}O (0,0375 %) a ^{18}O (0,1995 %). S ohledem na větší rozšíření a současně větší hmotnostní rozdíly se nejčastěji stanovuje poměr izotopů $^{18}O/^{16}O$. Ve většině laboratoří se pro stanovení jeho izotopického složení používá CO_2 , přičemž mimo standardu SMOW je užíván rovněž standard PDB (křídový belemnit z formace Pee Dee, univerzita Chicago). Pro převod hodnot $\delta^{18}O_{(PDB)}$ na hodnoty $\delta^{18}O_{(SMOW)}$ se používá následující rovnice:

$$\delta^{18}O_{(SMOW)} = 1,03091 \times \delta^{18}O_{(PDB)} + 30,91$$

Izotopické frakcionaci kyslíku je věnována pozornost zejména ve vztahu k jeho frakcionaci v organické hmotě a jeho frakcionaci ve vodných roztocích. V rostlinném materiálu je izotopická frakcionace kyslíku kontrolovaná především výměnnou reakcí probíhající mezi vodou a CO₂. V celulóze je hodnota δ¹⁸O_(SMOW) +27±3 ‰. Izotopické složení vody kolísá mezi hodnotou δ¹⁸O –55 ‰ v arktických regionech a hodnotou 0 ‰ v oceánech. Z výzkumu izotopického složení vody v oceánech a v kontinentálních ledovcích bylo odvozeno izotopické složení kyslíku v průběhu kvartéru. Emiliani (1955) zjistil, že izotopická frakcionace kyslíku měla v pleistocénu cyklický charakter s periodicitou cca 100 tisíc let (Milankovičův cyklus). Tento cyklus pravděpodobně koreloval s periodicitou změn v rotaci Země. Další rozdíly v izotopické frakcionaci vody, tj. vodíku a kyslíku byly zjištěny při výzkumu variability δD a δ¹⁸O. Na základě tohoto výzkumu byla stanovena regresní přímka frakcionace obou izotopů jednak pro meteorické vody (meteoric water line), jednak pro kaolinit (kaolinite line). Rovnici složení meteorické vody lze vyjádřit následujícím vzorcem:

$$\delta D = 8 \times \delta^{18}O + 10$$

Složení juvenilní vody, vzniklé degazací svrchního pláště lze vyjádřit hodnotou δ¹⁸O +6±1 ‰ (Ohmoto 1986). Hodnota δ¹⁸O magmatických vod vzniklých degazací korových magmatitů je udávaná v rozmezí 6-10 ‰. Hodnota δ¹⁸O metamorfických vod kolísá v rozmezí +5-25 ‰ (Taylor 1974). Studie izotopického složení jílových minerálů prokázaly posun izotopického složení kaolinitů ve srovnání se složením meteorické vody. Kaoliničity jsou ve srovnání s meteorickou vodou obohaceny o cca 27 ‰ v případu ¹⁸O a o cca 30 ‰ v případu ²H. Podle Lawrence a Meauxe (1993) kyslík v kaolinitech reprezentuje původní hodnotu δ¹⁸O a lze tudíž výzkum izotopické frakcionace kyslíku v jílových minerálech využít k paleoklimatologickým, případně ke geochronologickým účelům. Jiným příkladem izotopické frakcionace vodíku a kyslíku ve vodách jsou vody kontinentálních geotermálních systémů (Island, Yellowstone). Výzkum těchto vod prokázal, že voda v těchto geotermálních systémech je meteorického původu, nikoliv voda magmatická (Craig 1963).

Izotopické složení MORB čedičů vykazuje hodnotu δ¹⁸O +5,2-5,4 ‰, čedičů oceánských ostrovů +4,6-7,5 ‰, čedičů ostrovních oblouků +5,3-7,5 ‰ a kontinentálních bazaltů +4,3-11,4 ‰ (Hoefs 1997). Z výzkumu izotopického složení granitických hornin vyplývá rozdělení granitů podle hodnoty δ¹⁸O do tří skupin – normální granitické horniny +6-10 ‰, granitické horniny s vysokou hodnotou δ¹⁸O (> 10 ‰) a granitické horniny s nízkou hodnotou δ¹⁸O (< 6 ‰). Zdrojem granitů s vyšší hodnotou δ¹⁸O byly metasedimentární horniny, kdežto u granitických hornin s nižší hodnotou δ¹⁸O se předpokládají spodnokorové

zdroje nebo zdroj v podobě hydrotermálně alterovaných hornin, ovlivněných hydrotermálními roztoky ochuzenými ^{18}O (Taylor 1978). Izotopická frakcionace kyslíku je rovněž kontrolovaná procesy magmatické asimilace a frakcionace a změny hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ lze tudíž využít k tvorbě AFC modelů magmatických systémů (Taylor a Sheppard 1986). Vzhledem k tomu, že izotopická frakcionace kyslíku je kontrolovaná rovněž teplotou, jsou rozdíly v $\delta^{18}\text{O}$ zejména oxidů a silikátů velmi často využívány též k geotermometrickým účelům (Bottinga a Javoy 1973, Javoy 1977).

V Českém masívu bylo studium izotopů kyslíku aplikováno zejména k výzkumu zdrojů vody karbonátů, případně křemene hydrotermálních ložisek (Žák a Dobeš 1991, Kříbek a Hájek 2005). Výzkumy izotopického složení kyslíku karbonátů prokázalo míšení juvenilních a meteorických vod. Na uranovém ložisku Rožná byla zjištěny hodnoty $\delta^{18}\text{O}$ v karbonátech v rozsahu +7 až +20 ‰ (Kříbek a Hájek 2005).

Síra

Síra je obsažena v horninách zemského pláště a kůry především v sulfidech a síranech, případně ve vulkanických exhalacích, kde se vyskytuje především ve formě plynného H_2S . V přírodě se síra vyskytuje ve čtyřech stabilních izotopech – ^{32}S (95,02 %), ^{33}S (0,75 %), ^{34}S (4,21 %) a ^{36}S (0,02 %). V sulfidické formě je síra zastoupená v rudních ložiscích, v síranové formě se vyskytuje v evaporitech a rovněž je zastoupena v organických sloučeninách. Analytika izotopického složení síry je založena jednak na hmotově spektrometrické analýze SO_2 , jednak na analýze SF_6 . Jako standardu pro stanovení hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ se používá izotopické složení troilitu z železného meteoritu Canyon Diablo (CDT).

Přírodní variabilita izotopického složení síry je ovlivněna jednak kinetickou frakcionací v průběhu redukce síranů vlivem bakterií, jednak výměnnými reakcemi mezi sírany a sulfidy v průběhu různých geochemických procesů. Základním procesem přeměny síranů na sulfidy je redukce vlivem anaerobních bakterií rodu *Desulphovibrio*, která je spojená s oxidací organické hmoty. K redukci síranů na sulfidy může docházet rovněž abiotickou termochemickou redukcí. Výměnné reakce mezi jednotlivými sulfidy lze využít též ke geotermometrickým účelům (např. pár galenit-sfalerit, Czamanske a Rye 1974). Typická hodnota $\delta^{34}\text{S}$ sedimentárních síranů je cca +17 ‰, typická hodnota $\delta^{34}\text{S}$ sedimentárních sulfidů je –18 ‰. Hodnota $\delta^{34}\text{S}$ živé biomasy je cca 0 ‰. Sírany recentní mořské vody vykazují hodnotu $\delta^{34}\text{S}$ +20 ‰. Hodnota $\delta^{34}\text{S}$ v MORB čedičích je +1,3 až –1,0 ‰. Izotopické složení hydrotermálních sulfidů je kontrolováno teplotou krystalizace, izotopickým složením

fluid, chemickým složením hydrotermálních roztoků a relativním množstvím ukládaných minerálů (Ohmoto 1986).

V Českém masívu byla analyzována izotopická frakcionace síry celé řady sulfidických ložisek, kde bylo analyzováno jednak složení sulfidů, jednak složení barytu (Šmejkal et al. 1974, Hladíková a Kříbek 1988, Hladíková et al. 1990, Bernard a Žák 1992, Hladíková et al. 1995). Z těchto výzkumů vyplynulo typické složení $\delta^{34}\text{S}$ hydrotermálních sulfidů v rozmezí –2 až –8 ‰ a hodnoty $\delta^{34}\text{S}$ hydrotermálních barytů v rozmezí +17–28 ‰.

12. Geochemická prospekce

Geochemické metody vyhledávání a průzkumu ložisek nerostných surovin vycházejí z nehomogenit ***geochemického pole***, které indikují přítomnost možného nahromadění užitkového nerostu (Jelínek et al. 1988). Geochemickým polem se rozumí geochemicky stejnorodá oblast svrchní zemské kůry, kterou lze charakterizovat homogenní plošnou distribucí určitého chemického prvku nebo určité prvkové asociace. Někdy se vymezují geochemická pole rozptylu a geochemická pole koncentrace. Pole rozptylu se často označuje též jako klidné geochemické pole, které se vyznačuje jen ojedinělými nesystematickými fluktuacemi hodnot koncentrace prvků od jeho průměrného obsahu ve svrchní zemské kůře. Naopak pole koncentrace se někdy označuje jako porušené geochemické pole, které je charakteristické přítomností anomálních akumulací daných prvků (***koncentračních anomalií***) nebo přítomností neobvyklých prvkových asociací (***konstitučních anomalií***). Geochemické pole lze rozdělit na oblasti geochemického pozadí s koncentrací prvků neodlišující se od průměrných obsahů v zemské kůře (klarku), oblasti slabě zvýšených koncentrací prvků s geochemicky specializovanými horninovými komplexy (např. cínonosné granite, ultrabazika s vyšším obsahem Ni, Co, Pt-kovů) a oblasti s anomálními obsahy sledovaných prvků. Poslední skupina zahrnuje jednak bodové výskyty užitkových minerálů, jednak akumulace, které lze na základě ekonomicko-geologických kritérií hodnotit jako ložiska nerostných surovin.

V oblastech s anomálními obsahy sledovaných prvků je základním problémem stanovení ***geochemického pozadí*** a jeho odlišení od ***geochemické anomálie***. Geochemické anomálie se projevují koncentrací daného prvku výrazně vyšší nebo výrazně nižší než je hodnota geochemického pozadí. Pro rozlišení geochemické anomálie od geochemického pozadí se používají různé statistické metody opírající se o příslušné statistické modely (normální, logaritmické aj.). Pro geochemické metody prospekce rudních i nerudních ložisek se často využívají vhodné indikační prvky, případně indikační prvkové asociace. Na základě ***geochemické specializace hornin*** byla v minulosti definována geochemická kritéria rudonosnosti. Jedná se o kritéria vycházející ze zvláštností distribuce obvykle stopových prvků v horninách, distribuce stopových prvků v minerálech (např. Sn v biotitu) a kritéria založená na vztazích obsahů různých prvků v horninách a minerálech.

Pro potřeby prognózní ocenění a regionálního vyhledávacího průzkumu se používá geochemické mapování založené na výzkumu plošné distribuce daného prvku nebo prvkové asociace. Pro odběr vzorků se používá obvykle vzorkovací síť různé hustoty, univerzální

pravidlo vychází z hustoty jeden vzorek/cm² mapy. Etapy základního a podrobného geochemického průzkumu jsou prováděny obvykle v měřítcích 1:5000 až 1:25 000.

Z hlediska vzorkovaného prostředí jsou geochemické metody vyhledávání nerostných surovin obvykle rozdělovány na metody litogeochémické, hydrogeochemické, atmogeochemické a biogeochemické. **Metody litogeochémické** se dále dělí na metody **horninové litogeochemie** a metody **půdní litogeochemie** (metalometrie). Metody horninové litogeochemie jsou využívány jednak při sledování geochemické specializace vybraných horninových komplexů (cínonošné granity, ultrabazika s platinovými kovy), jednak při sledování výskytu primárních geochemických aureol. **Primární geochemické aureoly** vznikají jako syngenetické aureoly kolem ložiskových akumulací sledovaných prvků. S ohledem na jejich vztah ke klidnému geochemickému poli se často rozlišují **přínosové a výnosové aureoly**. Jejich velikost, zejména jejich šířka velmi kolísá a obvykle se pohybuje v řádu metrů až několika stovek metrů. Metody horninové litogeochemie se používají ve všech etapách geochemických metod vyhledávání a průzkumu. V regionální etapě se odebírají kusové vzorky, pokud možno nezvětralých hornin ze všech dostupných výchozů. Jejich hmotnost by měla být nejméně 1–2 kg, v případě hrubě zrnitých hornin 4–5 kg. V etapě podrobného geochemického průzkumu se obvykle odebírají vzorky vrtných jader nebo půlených vrtných jader. Délka vzorkovaného jádra činí obvykle 1 m/vzorek, pokud není nutné z důvodů pestrého litologického vývoje vzorkovat kratší intervaly. V případě velmi homogenního litologického vývoje se někdy používá metoda tzv. bodové brázdy, kdy je odebíráno v rámci jednoho vzorku 5–6 úseků jádra o délce 5–10 cm. Podrobnou charakteristiku metod horninové litogeochemie lze najít zejména v monografii Govetta (1983).

Sekundární geochemické aureoly, které vznikají ve zvětralinovém plášti nad anomálními koncentracemi užitkových nerostů jsou nejlépe indikovány s využitím **půdní litogeochemie**. Největší koncentrace sledovaných prvků se obvykle vyskytuje v půdním horizontu označovaném v pedologii horizont B. Tento horizont je tudíž nejčastěji vzorkován, přičemž pro vlastní analytické stanovení se odděluje zrnitostní frakce půdy pod 0,07–0,18 mm. V případě obou typů litogeochémické prospekce se vzorkování v etapě základního a podrobného geochemického průzkumu provádí v pravidelných profilových sítích se vzdáleností jednotlivých profilů 500–200 m a hustotou odběru vzorků na profilu 50–20 m. V etapě regionálního geochemického průzkumu, kdy se využívá zejména metoda horninové litogeochemie, se obvykle vzorkuje v nepravidelné síti vycházející z možnosti odkrytosti terénu. V etapě podrobného geochemického průzkumu se využívá naopak především metoda

půdní litogeochemie. V tomto případě se obvykle odebírá půdní vzorek ze spodní části horizontu B, případně z rozhraní horizontů B a C. Hmotnost odebíraných vzorků je obvykle cca 500 g. Další úprava vzorků litogeochemické prospekce se provádí až v chemických laboratořích.

Zvláštním typem litogeochemické prospekce, která není založena na sledování distribuce vybraných prvků, nýbrž na sledování jednotlivých, nejčastěji akcesorických nebo ekonomicky zajímavých minerálů (zlato, scheelit, baryt, diamant, pyrop) je metoda sledovaní distribuce těžkých minerálů. Jedná se o klasickou prospekční metodu, používanou již ve starověku a raném středověku při vyhledávání ložisek zlata a cínových rud. Tato metoda, označovaná v české literatuře též jako *rýžování* nebo *šlichová prospekc*, je kromě klasického vzorkování vodotečí využívána rovněž při průzkumu geochemické specializace horninových komplexů a jako doplněk standardní horninové nebo půdní litogeochemie. V tomto případě je tato metoda využívána zejména v etapě regionálního geochemického průzkumu, případně v etapě základního geochemického průzkumu. V měřítcích 1:500 000 – 1: 100 000 je vhodná vzdálenost mezi jednotlivými vzorky 5–1 km, pro větší měřítka 1:50 000 – 1:10 000 je krok vzorkování obvykle 500–100 m. Odběr vzorků pro potřeby šlichové prospekce je vhodné provádět především v místech s mírným prouděním nebo v blízkosti nárazového břehu. Pro rýžování jsou vhodné zejména sedimenty s širokým zrnitostním spektrem, s výskytem větších valounů i jemnozrnného písčitého podílu. V členité síti vodních toků je nezbytné respektovat vliv sedimentace podél hlavního toku a přítoky se proto začínají vzorkovat výše nad soutokem. Vzorkování se provádí v místech s největším předpokládaným nabohacením těžkých minerálů, z hloubky maximálně 50 cm. Optimální hloubka odběru je 20–40 cm. Vstupní objem vzorku by měl být 5–15 litrů. Nejdůležitější fází terénní etapy je vlastní rýžování, které spočívá v odplavování jednak jílového podílu, jednak lehčích minerálů. Pro rýžování se nejčastěji používají klasické rýžovnické misky tvaru „čínského klobouku“. Rýžovnickou techniku je nutné přizpůsobit hustotě hlavnímu minerálu nebo skupiny minerálů, které chceme šlichovou prospekci sledovat. Před rýžováním se obvykle odebraný vzorek přeseje pod vodou přes síto s velikostí ok 2 mm. Nadsítná frakce se po pečlivém prohlédnutí odloží. Získaný výsledný šlich obvykle šedé barvy, v němž jsou zachované i světlé těžké minerály jako je zirkon, scheelit, topaz aj. se odebere pro další laboratorní zpracování. Základním pracovním postupem laboratorního zpracování je mineralogická analýza, doplněná chemickou analýzou vybraných, obvykle nejjemnějších zrnitostních frakcí pod 0,1 mm. Před mineralogickou analýzou se vzorek rozdělí na obvykle čtyři zrnitostní frakce, které se následně dělí podle magnetických vlastností a podle hustoty s použitím

permanentního magnetu, resp. elektromagnetu a s použitím těžkých kapalin. Při mineralogické analýze se provádí jednak identifikace jednotlivých minerálů, jednak odhad relativního množství zájmových minerálů.

Hydrogeochemická prospekce využívá sledování anomálních koncentrací rudních nebo indikačních prvků ve vodotečích (pramenech, potocích, řekách, jezerech). Mimo koncentrace indikačních prvků je přímo při odběru sledována rovněž hodnota pH a Eh vody, případně měřeny koncentrace sledovaných prvků (např. fluoru) s využitím iontových selektivních elektrod. Předností metody je snadné vzorkování a v případě použití terénních analytických přístrojů rychlé získání výsledků. Nevýhodou je nutnost využívání analytických procedur umožňujících stanovení velmi nízkých koncentrací sledovaných prvků a značné nebezpečí ovlivnění antropogenními kontaminacemi. Síť odběru vzorků vychází z hustoty vodní sítě a vzorkování se provádí pokud možno v období sucha, v krátkém časovém úseku, aby byl vyloučen nepříznivý vliv klimatických změn. Při vzorkování je vhodné odebírat z jednoho místa nejméně tři vzorky o minimálním objemu jednotlivého vzorku 100 ml. Odběr je prováden do polyethylenových lahviček, předem vymytých kyselinou dusičnou a redestilovanou vodou. Při každém odběru je nutné lahvičku ještě dvakrát vypláchnout vzorkovanou vodou. Lahvičky musí být naplněny až po okraj, nemá zbýt vzduchová bublina. Vodu ve dvou lahvičkách je nutné ještě v terénu stabilizovat kyselinou dusičnou v poměru 2,5 ml HNO₃/litr vody. Tím se voda okyselí na pH 2–4 a zabrání se vysrážení kovů před zpracováním vzorků v laboratoři. Třetí odebíraný vzorek se v terénu neupravuje. Na každých 100 odebíraných vzorků je vhodné odebrat 3–5 vzorků o objemu pět litrů pro komplexní analýzu vody. Na každém odběrovém místě se rovněž měří teplota vody a vzduchu, hodnota pH, případně se zaznamenává výskyt CO₂, sraženin a celková charakteristika místa odběru. Odebrané vzorky by měly být analyzovány v co nejkratší době od dne odběru. Hydrogeochemická prospekce je obvykle spolu s metodou řečištních sedimentů součástí komplexní geochemické prospekce a podle rozsahu je někdy rozlišován rekognoskační hydrogeochemický průzkum v měřítku 1: 200 000 až 1: 500 000 (hustota vzorkování vzorek/3–35 km²), plošný hydrogeochemický průzkum v měřítku 1: 100 000 až 1: 50 000 (hustota vzorkování vzorek/0,5–2,5 km²) a podrobný hydrogeochemický průzkum v měřítku 1:25 000 až 1: 5 000.

Na vzorkování vodotečí je rovněž zaměřená již výše uvedená metoda šlichové prospekce a **geochemická prospekce řečištních sedimentů** (stream sediments). V tomto případě je vzorkována jemná písčito-jílovitá frakce řečištních sedimentů pod 0,18 mm. Někdy je doporučováno odebraný vzorek v laboratoři dodatečně sítováním rozdělit na více

zrnitostních frakcí a ty analyzovat samostatně. Pro odběr vzorků se vybírají jílové polohy pokud možno bez rostlinných zbytků. Vzorky se odebírají pokud možno ve středu proudnice, z úrovni nejčastější polohy vodní hladiny. Dává se přednost místům, v nichž dochází ke koncentraci těžkých minerálů, kde tudíž lze očekávat přítomnost jejich úlomků i v jemném podílu řečištěho sedimentu. Takovými místy jsou často ostrůvky aluvia v řečišti, jesypy a místa s přirozenými překážkami. Vzorek se odebírá z více poloh, tak aby z daného místa odběru byl odebrán pokud možno reprezentativní vzorek. Ve většině případů postačuje velikost o hmotnosti do 100 g. Odběr vzorků řečištěných sedimentů by měl být pokud možno doprovázen měřením pH vody, případně dalších veličin. Vzhledem k tomu, že tato metoda je velmi citlivá na antropogenní znečištění, je třeba se vyhnout místům v blízkosti skládek odpadů, průmyslových závodů apod. V oblastech s četným výskytem jezer (Kanada) je s výhodou využíváno vzorkování jezerních sedimentů. Vzorkování jezerních sedimentů je využíváno zejména při rekognoskační nebo regionální etapě geochemického průzkumu.

Na sledování chemického složení rostlinného, výjimečně i živočišného materiálu jsou založeny biogeochemické metody. *Biogeochemická prospekce* se používá zejména v oblastech s mocným půdním pokryvem. Hloubkový dosah metody, závislý na hloubce kořenového systému vzorkovaného rostlinného druhu, se pohybuje obvykle v rozmezí 1-15 m. Při odběru dřevin se doporučuje odebírat vzorky 2-4-letých větévek, u bylin je doporučován odběr celé nadzemní části. Velikost vzorku by měla být taková, aby spálením byl získán nejméně 1 g popelu. Toto množství odpovídá nejméně 20 g rostlinného materiálu, často se však doporučuje odběr 0,5-1 kg rostlinného materiálu. Vzorkování je potřebné provést v rozmezí 2-3 týdnů, aby nedošlo v důsledku vegetačních procesů k velkým změnám v distribuci prvků v rostlině. Vzorky rostlinného materiálu jsou často doplnovány odběrem asi 100 g humusu z bezprostředního okolí vzorkované rostliny. Aplikace biogeochemické metody je vhodná v oblastech se souvislým vegetačním pokryvem.

Biogeochemické metody jsou někdy doplňovány **geobotanickými**, případně geozoologickými metodami. V tomto případě se využívá skutečnosti, že existují druhy rostlin, které rostou jen na místech s akumulací některých rudních prvků. Geobotanické metody v posledních letech získaly na významu v souvislosti s metodami **dálkového průzkumu Země** (DPZ). V tomto případě se obvykle využívá vyhodnocování spektrozonálních leteckých a družicových snímků. Biochemickým a geobotanickým metodám prospekce je věnována monografie Brookse (1983).

Na uvolňování některých plynných komponent jsou založeny *atmogeochemické metody*. Tyto metody jsou využívány jen při vyhledávání některých specifických typů

nerostných surovin. Je to zejména sledování plynných uhlovodíků při vyhledávání ložisek ropy a zemního plynu, sledování radonu při vyhledávání ložisek uranových rud nebo sledování par rtuti při vyhledávání ložisek rud rtuti, případně dalších rudních ložisek, kde jsou např. rudy stříbra, zlata, olova a zinku doprovázeny výskytem cinnabaritu. ***Emanometrické metody*** založené na sledování výskytu radonu v půdním vzduchu jsou obvykle považovány za součást geofyzikálních metod vyhledávání uranových rud. Pro sledování koncentrací radonu nebo par rtuti byly vyvinuty speciální terénní detekční přístroje. Relativně novým objektem atmogeochemických metod je sledování výskytu metalorganických sloučenin, které mají charakter aerosolů. Sledováním těchto kovonosných aerosolů se u nás zabýval zejména Krčmář (Krčmář a Vylita 2001). Atmogeochemické metody jsou využívány zejména v etapě podrobného geochemického průzkumu a největšího rozšíření na území České republiky dosáhly v souvislosti s vyhledáváním ložisek uranových rud.

Geochemické prospekční metody se nepoužívají pouze pro vyhledávání a průzkum ložisek nerostných surovin. Tyto metody se v přiměřené míře používají při oceňování rozsahu starých zátěží životního prostředí, resp. pro oceňování antropogenní zátěže zkoumaného území. Pro oceňování antropogenní zátěže větších regionálních celků se s úspěchem využívá především metoda řečištních sedimentů. Tato metoda byla využita i pro pořízení geochemických atlasů větších územních celků (Rakousko, Německo, Velká Británie).

Metody půdní litogeochemie se s úspěchem využívají pro monitorování kvality geochemické bariéry řízených skládek odpadu nebo pro oceňování nápravných opatření při asanaci starých skládek vybudovaných bez ochranné bariéry. Hydrogeochemické metody lze s úspěchem použít při monitorování odvodu skládkových vod, případně znečištěných vod unikajících ze starých důlních děl nebo z areálů průmyslových závodů (Šráček et al. 2002, Šráček a Zeman 2004).

13. Použitá a doporučená literatura

- Aciego S., Kennedy B.M., DePaolo D.J., Christensen J.N., Hutcheon I. (2003): U-Pb/He age of phenocrystic garnet from the 79 AD eruption of Mt. Vesuvians. – Earth Planet. Sci. Lett., 219, 209–219.
- Adam J. (1988): Dry, hydrous and CO₂-bearing liquids phase relationships in the CMAS systém at 28 kb, and their bearing on the origin of alkali basalts. – J. Geol., 96, 709–720.
- Agnor C.B., Canup R.M., Levison H.F. (1999): On the character and consequences of large impacts in the late stage of terrestrial planet formation. – Icarus, 142, 219–237.
- Ahrens T.J., Jeanloz R. (1987): Pyrite: shock compression, isentropic release, and composition of the Earth's core. – J. Geophys. Res., 92, 10363–10375.
- Akaogi M., Ito W., Navrotsky A. (1989): Olivine-modified spinel-spinel transitions in the system Mg₂SiO₄ – Fe₂SiO₄: Calorimetric measurements, thermochemical calculation, and geophysical application. J. Geophys. Res., 94, 15671–15685.
- Allègre C.J., Poirier J.P., Humler E., Hofmann A.W. (1995): The chemical composition of the Earth. – Earth Planet. Sci. Lett., 134, 515–526.
- Anderson D.L. (1989): Theory of the Earth. – Blackwell Scientific Publishers, Boston.
- Anderson D.L. (2007): New Theory of the Earth. – Cambridge Univ. Press, New York, 384 s.
- Anderson G.M., Crerar D.A. (1993): Thermodynamics in Geochemistry. – Oxford Univ. Press, New York.
- Bada J.L., Schroeder R.A. (1975): Amino acid racemization reactions and their geochemical implications. – Naturwissenschaften, 62, 71–79.
- Baker V.R. (2001): Water and the Martian landscape. – Nature, 412, 228–236.
- Ball J.W., Nordstrom D.K. (1991): User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic data base and test case for calculating speciation of major, trace and redox elements in natural waters. – U.S. Geol. Surv., Open-File Report 91-183, 1–59.
- Barker F. (1979): Trondhjemite: Definition, environment and hypotheses of origin. – In: Baker F. (Ed.) Trondhjemites, dacites and related rocks. Elsevier, Amsterdam, 1–12.
- Barker F., Arth J.G. (1976): Generation of trondjemite tonalitic liquids and Archaean bimodal trondhjemite-basalt suite. – Geology, 4, 596–600.
- Barkowski D., Günther P., Hinz E., Röchert R. (1991): Altlasten. – Verlag C.F. Müller, Karlsruhe, 379 s.
- Barrow J.D. (1996): Původ vesmíru. – Archa, Bratislava.

- Bass J.D., Anderson D.L. (1984): Composition of the upper mantle: geophysical tests of two petrological models. – *Geophys. Res. Lett.*, 11, 229–232.
- Bass J.D., Parise J.B. (2008): Deep earth abd recent developments in mineral physics. – *Elements*, 4, 157–163.
- Bass J.D., Sinogeikin S.V., Li B. (2008): Elastic properties of minerals: A key for understanding the composition and temperature of Earth's interior. – *Elements*, 4, 165–170.
- Bassett R.L. (1990): A critical evaluation of available measurements for the stable isotopes of boron. – *Appl. Geochem.*, 5, 541–554.
- Beard B.L., Medaris L.G.Jr., Johnson C.M., Brueckner H.K., Mísař Z. (1992): Petrogenesis of Variscan high-temperature group A eclogites from the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif, Czechoslovakia. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 111, 468–483.
- Bebout G.E., Fogel M.L. (1992): Nitrogen-isotope compositions of metasedimentary rocks in the Catalina schists, California: Implications for metamorphic devolitization history. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 56, 2839–2849.
- Berkner L.V., Marshall L. (1964): The history of oxygenic concentration in the Earth's atmosphere. – *Faraday Sisc.*, 37, 122–141.
- Berman R.G. (1988): Internally-consistent thermodynamic data for minerals in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂-TiO₂-H₂O-CO₂. – *J. Petrol.*, 29, 445–522.
- Berman R.G. (1991): Thermobarometry using multi-equilibrium calculations: a new technique with petrological applications. – *Can. Mineral.*, 29, 833–855.
- Berman R.G., Brown T.H., Perkins E.H. (1987): GEØ-CALC: software for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagrams. – *Am. Mineral.*, 72, 861.
- Bernard J.H., Žák K. (1992): Stable isotope study of Variscan vein Pb-Zn-Ag mineralization of the Bohemian Massif. – *Explor. Mining. Geol.*, 1, 81–94.
- Berner E.K., Berner R.A. (1996): Global environment: Water, Air and Geochemical cycles, Upper Saddle River. – Prentice Hall, New Jersey.
- Bethke C.M. (1996): Geochemical reaction modeling. Concepts and applications. – Oxford Univ. Press, New York, 416 s.
- Bethke C.M. (2008): Geochemical and biogeochemical reaction modelling. – Cambridge Univ. Press, Cambridge, 536 s.
- Bhatia M.R. (1985): Rare earth element geochemistry of Australian Paleozoic greywackes and mudrocks: Provenance and tectonic control. - *Sediment. Geol.*, 45, 97–113.

- Bhatia M.R., Crook K.W. (1986): Trace element characteristics of graywackes and tectonic setting discrimination of sedimentary basins. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 92: 181–193.
- Birch F. (1952): Elasticity and constitution of the Earth's interior. – *J. Geophys. Res.*, 57, 227–286.
- Bohlen S.R., Lindsley D.H. (1987): Thermometry and barometry of igneous and metamorphic rocks. – *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 15, 397–420.
- Bohlen S.R., Wall V.J., Boettcher A.L. (1983): Experimental investigation and application of garnát granulite equilibria. – *Contr. Minerál. Petrol.*, 83, 52–61.
- Bottinga Y., Javoy M. (1973): Comments on oxygen isotope geothermometry. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 20, 250–265.
- Bouška V. (1977): Geochemie uhlí. – Academia, Praha, 207 s.
- Bouška V., Streibl M., Povondra P. (1976): Aminokyseliny a bór v jílovcích sladkovodních a mořských horizontů OKR. – *Čas. Mineral. Geol.*, 24, 51–54.
- Bouška V., Jakeš P., Pačes T., Pokorný J. (Eds.) (1980): Geochemie. – Academia, Praha, 555 s.
- Bowen N.L. (1928): The evolution of the igneous rocks. – Princeton Univ. Press, Princeton.
- Bowen N.L. a Tuttle O.F. (1949): The system MgO-SiO₂-H₂O. – *Geol. Soc. Am. Bull.*, 60, 439.
- Bowers T.S., Jackson K.J., Helgeson, H.C. (1984): Equilibrium Activity diagrams. Springer-Verlag, Berlin, 397 p.
- Bowes D.R. (1972): Geochemistry of Precambrian crystalline basement rocks, north-west highlands of Scotland. – Proceed 24th Internat. Geol. Congr., sect 1, 97–103.
- Brantley S.L., Goldhaber M.B., Ragnarsdottir, K.V. (2007): Crossing disciplines and scales to understand the Critical Zone. – *Elements*, 3, 5, 307–314.
- Brdička R., Kalousek M., Schütz A. (1972): Úvod do fyzikální chemie. – SNTL, Praha.
- Brdička R. a Dvořák J. (1977): Základy fyzikální chemie. – SNTL, Praha.
- Brocks J.J., Logan G.A., Buick R., Summons R.E. (1999): Archean molecular fossils and the early rise of eukaryotes. – *Science*, 285, 1033–1036.
- Brogniart A. (1913): Essai de clasification mineralogique des roches melanges. – *J. Mines*, 34, 190–199.
- Brookins D.G. (1984): Geochemical aspects of radioactive waste disposal. – Springer Verlag, Berlin, 347 s.
- Brookins D.G. (1988): Eh-pH diagrams for Geochemistry. Springer, Berlin, 176 p.
- Brooks (1983): Biological methods of prospecting for minerals. – Wiley.

- Brown T.H., Berman R.G., Perkins E.H. (1988): GEØ-CALC: software package for calculation and display of pressure-temperature-composition phase diagram using an IBM or compatible computer. – *Comput. Geosci.*, 14, 279–289.
- Bucher K., Frey M. (1994): Petrogenesis of metamorphic rocks. – Springer Verlag, Berlin, 318 s.
- Bucher-Nurminen K. (1990): Geological phase diagram software. – *Terra Nova*, 2, 401–410.
- Burbidge E.M., Burbidge G.R., Fowler W.A., Hoyle F. (1957): Synthesis of elements in the stars. – *Rev. Mod. Phys.*, 29, 547–650.
- Burnham C.W. (1975): Water and magmas: a mixing model. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1077–1084.
- Cammarano F., Deuss A., Goes S., Giardini D. (2005): One-dimensional physical reference models for the upper mantle and transition zone: Combining seismic and mineral physical constraints. – *J. Geophys. Res.*, 110, B01306.
- Carswell D.A. Harley S.L. (1989): Mineral barometry and thermometry. – In: Carswell D.A. (ed.) *Eclogites and related rocks*. Blavkia, Glasgow, 83–110.
- Cílek V. (1995): Milankovičovy cykly. – *Vesmír*, 74, 488–491.
- Clark S.P. (1966): Handbook of physical constants. – *Geol. Soc. Am. Mem.*, Boulder, 587 s.
- Clarke F. W. (1924): The data of geochemistry. – *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 770, 1–839.
- Coleman R.G. (1977): Ophiolites: Ancient oceanic lithosphere? – Springer Verlag, Berlin, 229 s.
- Compston W., Williams I.S., Black L.P. (1983): Use of the ion microprobe in geological dating. – *BMR 82 Yearb. Bureau Mineral. Res., Geol. Geophys. Canberra*.
- Coelho J. (2006): GEOISO – A Windows program to calculate and plot mass balances and volume changes occurring in a wide variety of geologic processes. – *Comput. and Geosci.*, 32, 2006, 1523–1528.
- Condie K.C. (1993): Chemical composition and evolution of the upper continental crust: contrasting results from surface samples and shales. – *Chem. Geol.*, 104, 1–37.
- Condie K.C., Selverstone J. (1999): The crust of the Colorado plateau: new views of an old arc. – *J. Geol.*, 107, 387–397.
- Connolly J.A.D. (1990): Multivariable phase diagrams. An algorithm based on generalized thermodynamics. – *Am. J. Sci.*, 290, 666–718.
- Connolly J.A.D., Kerrick D.M. (1987): An algorithm and computer program for calculating computer phase diagrams. – *Calphad*, 11, 1–55.

- Cox K.G., Bell J.D., Pankhurst R.J. (1979): The interpretation of igneous rocks. –Unwin Hyman, London, 450 s.
- Craig H. (1963): The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. - In: Nuclear geology of geothermal areas, 17–53.
- Cross W., Iddings J.P., Pirson L.V., Washington H.S. (1903): Quantitative classification of igneous rocks. – Univ. Chicago Press, Chicago.
- Danišík M., Štěpančíková P., Evans N.J. (2012): Constraining long-term denudation and faulting history in intraplate regions by multisystem thermochronology: An example of the Sudetic Marginal Fault (Bohemian Massif, central Europe). *Tectonics*, 31, 1–19.
- Degens E.T. (1965): Geochemistry of sediments. – Prentice Hall, New Jersey, 282 s.
- Degens E.T., Bajor M. (1962): Die Verteilung der Aminosäure in limnischen und marinischen Schiefertonen des Ruhrkarbons. – *Fortsch. Geol.*, 429–440.
- De Groot A.J. (1966): Mobility of trace elements in deltas. – In: Jacks G.V. (Ed.) Meeting Int. Com. Soil Sciences, Aberdeen, 267–297.
- Delano J.W. (2009): Scientific exploration of the Moon. – *Elements*, 5, 11–16.
- De la Roche H., Leterrier J., Grande Claude P., Marchal M. (1980): A classification of volcanic and plutonic rocks using R1–R2 diagrams and major element analyses – its relationships and current nomenclature. – *Chem. Geol.*, 29, 183–210.
- DePaolo D.J. (1981): Trace element and isotopic effects of combined wallrock assimilation and fractional crystallization. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 53, 189–202.
- DePaolo D.J., Wasserburg G.J. (1976): Nd isotopic variations and petrogenetic models. – *Geophys. Res. Lett.*, 3, 249–252.
- Dolníček Z. (2005): Cenozoic fluorite mineralization from the Brunovistulicum, southeastern margin of the Bohemian massif (Czech Republic). – *Geol. Carpath.*, 56, 2, 169–177.
- Dopita M., Havlena V., Pešek J. (1985): Ložiska fosilních paliv. – SNTL, Praha, 263 s.
- Dörr W., Fiala J., Vejnar Z., Zulauf G. (1998): U-Pb zircon ages and structural development of metagranitoids of the Teplá Crystalline Complex: evidence for pervasive Cambrian plutonism within the Bohemian Massif (Czech Republic). – *Geol. Rdsch.*, 87, 135–149.
- Dörr W., Zulauf G., Fiala J., Franke W., Vejnar Z. (2002): Neoproterozoic to Early Cambrian history of an active plate margin in the Teplá-Barrandian unit—a correlation of U-Pb isotopic-dilution-TIMS ages (Bohemia, Czech Republic). – *Tectonophysics*, 352, 65–85.
- Drake M.J., Weill D.F. (1975): Partition of Sr, Ba, Ca, Y, Eu²⁺, Eu³⁺ and other REE between plagioclase feldspar and magmatic liquid: an experimental study. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 689–712.

- Drost K., Linnemann U., McNaughton N., Fatka O., Kraft P., Gehmlich M., Tonk Ch., Marek J. (2004): New data on the Neoproterozoic – Cambrian geotectonic setting of the Teplá-Barrandian volcano-sedimentary successions: geochemistry, U-Pb zircon ages, and provenance (Bohemian Massif, Czech Republic). – *Int. J. Earth Sci.*, 93, 742–757.
- Dunn T. (1987): Partitioning of Hf, Lu, Ti and Mn between olivine, clinopyroxene and basaltic liquid. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 476–484.
- Ďurišová J. (1990): Charakteristika nerostotvorného prostředí na vybraných lokalitách Jeseníků na základě studia fluidních inkluze. – *Sbor. geol. věd*, 29, 167–186,
- Dziewonski A.M., Anderson D.L. (1981): Preliminary reference Earth model. – *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 25, 297–356.
- Eade K.E., Fahrig W.F. (1971): Chemical evolution trends of continental plates-a preliminary study of the Canadian Shield. – *Geol. Surv. Canada Bull.*, 179.
- Eade K.E., Fahrig W.F. (1973): Regional, lithological, and temporal variation in the abundances of some trace elements in the Canadian shield. – *Geol. Surv. Canada Paper*, 72–46.
- Eggler D.H., Rosenhauer M. (1978): Carbon dioxide in silicate melts: II. Solubilities of CO₂ and H₂O in CaMgSi₂O₆ liquids and vapours at pressures to 40 kb. – *Amer. J. Sci.*, 278, 64–94.
- Emiliani C. (1955): Pleistocene temperatures. – *J. Geol.*, 63, 538–578.
- Eskola P. (1939): Die Entstehung der Gesteine. – Berlin.
- Essene E.J. (1982): Geologic thermometry and barometry. – In: Ferry J. M. (ed.) Characterization of metamorphism through mineral equilibria. *Reviews in Mineralogy* 10, 153–205.
- Essene E.J. (1989): The current status of thermobarometry in metamorphic rocks. – In Daly J.S., Cliff R.A., Yardley B.W.D. (eds.) *Evolution of metamorphic belts*. Geol. Soc. Spec. Publ. 43, 1–44.
- Fahrig W.F., Eade K.E. (1968): The chemical evolution of the Canadian shield. – *Canad. J. Earth Sci.*, 7, 1247–1251.
- Faure G. (1986): Principles of isotope geology. – Wiley and Sons, New York.
- Fei Y., Bertka C.M., Finger L.W. (1997): High-pressure iron-sulfur compound, Fe₃S₂, and melting reactions in the Fe-FeS system. – *Science*, 275, 1621–1623.
- Fettes D., Desmons J. (Ed.): Metamorphic rocks. A classification and glossary of terms. – Cambridge University Press, Cambridge, 244 s.

- Fiquet G., Guyot F., Badro J. (2008): The Earth's lower mantle and core. – *Elements*, 4, 177–182.
- Finger F., Krenn E. (2007): Three metamorphic monazite generations in a high-pressure rock from the Bohemian Massif and the potentially important role of apatite in stimulating polyphase monazite growth along a PT loop. – *Lithos*, 95, 103–115.
- Finger F., Gerdes A., Janoušek V., René M., Riegler G. (2007): Resolving the Variscan evolution of the Moldanubian sector of the Bohemian Massif: the significance of the Bavarian and the Moravo-Moldanubian tectonometamorphic phases. – *J. Geosci.*, 52, 9–28.
- Fletcher P. (1993): Chemical thermodynamics for earth scientists. – Longman Sci. Tech., Essex.
- Floyd P.A., Winchester J.A., Park R.G. (1991): Geochemistry and tectonic setting of Lewisian clastic metasediments from the early Proterozoic Loch Maree Group of Gairloch, NW-Scotland. – *Precambrian Res.*, 45, 203–214.
- Förstner U., Grathwohl P. (2003): Ingenieurgeochemie. Natürlicher Abbau und Rückhalt, Stabilisierung von Massenabfählen. – Springer Verlag, Berlin, 392 s.
- Förstner U., Müller G. (1973): Heavy metal accumulation in river sediments: a response to environmental pollution. – *Geoforum*, 14, 53–61.
- Frank R., Holdrinet M., Braun H.E., Thomas R.I., Kemp A.L.W., Jaquet J.M. (1977): Organochlorine insecticides and PCBs in sediments of Lake St. Clair (1970 and 1974) and Lake Erie. – *Sci. Total Environ.*, 8, 205–227.
- Frank W., Hammer S., Popp F., Scharbert S., Thöni M. (1990): Isotopengeologische Neuergebnisse zur Entwicklungsgeschichte der Böhmischen Masse. Proterozoische Gesteinsserien und Variszische Hauptogenese. – *Österr. Beitr. Met. Geoph.*, 3, 185–228.
- Frank W., Scharbert S. (1993): K/Ar- und 40Ar/39Ar-Daten von Glimmern der Böhmischen Masse. Projekt S47-GEO präalpidische Kruste in Österreich, Dritter Bericht. – *Mitt. Österr. Mineral. Gesell.*; 138, 119–121.
- Fraser D.G. (Ed.) (1977): Thermodynamics in geology. – NATO Advanced Study Institutes Series 30, Reidel, Dordrecht, 410 s.
- Friedl G., McNoughton N., Fletcher I.R., Finger F. (1998): New SHRIMP zircon ages for orthogneisses from the south-eastern part of the Bohemian Massif (Lower Austria). – *Acta Univ. Carol. Geol.*, 42, 2, 251–252.

- Friedl G., Cooke R., Finger F., McNaughton N.J., Fletcher I. (2003): U-Pb shrimp dating and trace element investigations on multiple zoned zircons from a South-Bohemian granulite. – *J. Czech Geol. Soc.*, 48, 51.
- Friedl G., Finger F., Paquette J.-L., Quadt von A., McNaughton N. J., Fletcher I. R. (2004): Pre-Variscan geological events in the Austrian part of the Bohemian Massif deduced from U-Pb zircon ages. – *Int. J. Earth Sci.*, 93, 802–823.
- Frost B.R., Arculus R.J., Barnes C.G., Collins W.J., Ellis D.J., Frost C.D. (2001): A geochemical classification of granitic rocks. – *J. Petrol.*, 42, 2033–2048.
- Frost B.R., Frost C.D. (2008): A geochemical classification for feldspathic igneous rocks. – *J. Petrol.*, 49, 1955–1969.
- Frost C.D, Frost B.R. (2011): On ferroan (A-type) granitoids: their compositional variability and modes of origin. – *J. Petrol.* 52, 39–53.
- Frost D.J. (2008): The upper mantle and transition zone. – *Elements*, 4, 171–176.
- Fryer B.J., Simon E., Jackson H., Longerich P. (1993): The application of laser ablation microprobe-inductively coupled plasma mass spectrometry (LAM-ICPMS) to in-situ (U)-Pb geochronology. – *Chem. Geol.*, 109, 1–8.
- Gao S., Luo T.C., Zhang B.R., Zhang H.F., Han Y.W., Hu Y.K., Zhao Z.D. (1998): Chemical composition of the continental crust as revealed by studies in east China. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62, 1959–1975.
- Garrels R.M., Christ C.L. (1965): Solution, minerals and equilibria. – Harper and Row, New York, 450 s.
- Garrels R.M., Mackenzie F.T. (1971): Evolution of sedimentary rocks. – W.W. Norton and Co., New York, 397 s.
- Garrels R.M., Mackenzie F.T., Hunt C. (1975): Chemical cycles and the global environment. – William Kaufman, Los Altos.
- Gerdes A., Wörner G., Finger F. (1996): Mantelsources in Hercynian granitoids? A trace element and isotope study. – *J. Conf. Abstr.*, 1, 201.
- Gerdes A., Friedl G., Parrish R.R., von Quadt A., Finger F. (2002): U-Pb dating of South Bohemian granites: constraints for the longevity of melting Cadomian crust. – In: PANGEO I Austria, 56.
- Gerdes A., Friedl G., Parrish R.R., Finger F. (2003): High-resolution geochronology of Variscan granite emplacement – the South Bohemian Batholith. – *J. Czech Geol. Soc.*, 48, 53–54.

- Gerdes A., Finger F., Parrish R.R. (2006): Southwestward progression of a late-orogenic heat front in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif and formation of the Austro-Bavarian anatexite belt. – *Geoph. Res. Abstr.*, 8, 10698.
- Goldblatt C., Lenton T.M., Watson A.J. (2006): Bistability of atmospheric oxygen and the Great Oxidation. – *Nature*, 443, 683–686.
- Goldschmidt V.M. (1923): Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente I. – *Norske Vid. Oslo.*
- Goldschmidt V.M. (1933): Grundlagen der quantitativen Geochemie. – *Fortschr. Mineral. Kristall. Petrogr.*, 17, 112–156.
- Govett G.J.S. (1983): Rock geochemistry in mineral exploration. – *Handbook of Exploration Geochemistry*, vol. 3. Elsevier, Amsterdam.
- Grant J.A. (1986): The isocon diagram – a simple solution of Gresens' equation for metasomatic alteration. – *Econ. Geol.*, 81, 1976–1982.
- Green T.H., Pearson N.J. (1983): Rare-earth element partitioning between sphene and coexisting silicate liquid at high pressure and temperature. – *Chem. Geol.*, 55, 105–119.
- Green T.H., Pearson N.J. (1986): An experimental study of Nb and Ta partitioning between Ti-rich minerals and silicate liquids at high pressure and temperature. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 55–62.
- Green D.H., Ringwood A.E. (1967): The mobility field of aluminous pyroxene peridotite and garnet peridotite and their relevance in upper mantle structure. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 3, 151–160.
- Greenwood H.J. (Ed.) (1977): Application of thermodynamics to petrology and ore deposits. – Short course. Mineralogical Society of Canada, Vancouver, 230 s.
- Gregerová M. (1989): Metody klasifikačních přepočtů analýz vyvřelých hornin. – Univerzita J.E. Purkyně, Brno, 191 s.
- Gregerová M., Hovorka D., Suk M. (1995): Geochemie geologických procesů v litosféře. II. Metody a interpretace – Přírodověd. fakulta Masarykovy univerzity, Brno, 148 s.
- Gresens R.L. (1967): Composition-volume relationships of metasomatism. – *Chem. Geol.*, 2, 47–55.
- Grotzinger, J.P. et al. (2012): Mars Science Laboratory mission and science investigation. – *Space Science Reviews*, 170, 5–56.
- Grotzinger, J.P. et al. (2015): Curiosity's mission of exploration at Gale crater, Mars. – *Elements*, 11, 1, 19–26.

- Grove T.L., Gerlach D.C., Sando T.W. (1982): Origin of late calc-alkaline series lavas at Medicine Lake Volcano by fractionation, assimilation and mixing. – Contrib. Mineral. Petrol., 80, 160–162.
- Grove T.L., Gerlach D.C., Sando T.W. (1983): Origin of late calc-alkaline series lavas at Medicine Lake Volcano by fractionation, assimilation and mixing: corrections and clarifications. – Contrib. Mineral. Petrol., 82, 407–408.
- Grygar J. (1997): Vesmír jaký je. Současná kosmologie (témař) pro každého. – Mladá fronta, Praha, 221 s.
- Hakanson L. (1973): Mercury in some Swedish lake sediments. – Ambio, 3, 37-43.
- Halliday A.N., Wänke H., Birck J.L. a Clayton R.N. (2001): The accretion, composition, and early differentiation of Mars. - Space Sci. Rev., 96, 197–230.
- Harker A. (1909): The natural history of igneous rocks.- Methuen, London.
- Harnois L. (1988): The CIW index: A new chemical index of weathering. – Sediment. Geol., 55, 319-322.
- Harris N.B.W., Pearce J.A., Tindle A.G. (1986): Geochemical characteristics of collision-zone magmatism. – In: Coward M.P., Reis A.C. (eds.) Collision tectonics. Spec. Publ. Geol. Soc., 19, 67–81.
- Hart R.J., Andreoli M.A.G., Tredoux M., Dewitt M.J. (1990): Geochemistry across an exposed section of Archean crust at Vredefort, South Africa, with implications for midcrustal discontinuities. – Chem. Geol., 82, 21–50.
- Hart S.R., Hauri E.H., Oschmann L.A., Whitehead J.A. (1992): Mantle plumes and entrainment isotopic evidence. – Science, 256, 517–520.
- Hart S.R., Zindler A. (1986): In search of a bulk-earth composition. – Chem. Geol., 57, 247–267.
- Heinrich Ch.A. (2007a): Fluid-Fluid Interactions in Magmatic-Hydrothermal Ore Formation. – Rev. Mineral. Geoch., 65, 363–387.
- Heinrich Ch.A. (2007b): Fluid Immiscibility in Metamorphic Rocks. – Rev. Mineral. Geoch., 65, 389–430.
- Helgeson H.C. (1971): Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions. – Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 421–469.
- Helgeson H.C., Delany J.M., Nesbitt H.W. (1978): Summary and critique of the thermodynamic properties of rock-forming minerals. – Am. J. Sci., 278-A, 229.

- Hellmann H. (1970): Die Absorption von Schwermetallen an den Schwebstoffen des Rheins – eine Untersuchung zur Entgiftung des Rheinwassers. – *Deutsch. Gewässer. Mitt.*, 14, 42–47.
- Händel D., Mühle K., Nitzsche H.M., Stiehl G., Wand U. (1986): Isotopic variations of the fixed nitrogen in metamorphic rocks. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 50, 749–758.
- Herrmann G.A. (1983): Radioaktive Abfälle: Probleme und Verantwortung. – Springer Verlag, Berlin, 256 s.
- Hirose K., Lay T. (2008): Discovery of post-perovskite and new views on the core-mantle boundary region. – *Elements*, 4, 183–189.
- Hladíková J., Kříbek B. (1988): Distribution and isotopic composition of sulphidic sulphur in rocks of the NE part of the Bohemian Massif. – *Čas. Mineral. Geol.*, 33, 113–129.
- Hladíková J. et al. (1990): Izotopický výzkum na vybraných lokalitách Jeseníků. – *Sbor. geol. Věd, ČR. LG*, 29, 141–165.
- Hladíková J., Kříbek B., Fojt B., Aichler J. (1995): The strontium and sulphur isotopic composition of sulphates and sulphides from the Fe-Cu-Pb-Zn-(Ba) stratabound mineralisations of the Bohemian Massif (Czech Republic). – In: Pašava J., Kříbek B. a Žák K. (Eds.) Mineral deposits: From their origin to their environmental impacts, 271–274.
- Hoefs J. (1997): Stable isotope geochemistry. – Springer Verlag, Berlin, 201 s.
- Hofmann A.W., White W.M. (1982): Mantle plumes from ancient oceanic crust. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 57, 421–436.
- Holland H.D. (2002): Volcanic gases, black smokers, and the Great oxidation event. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 3811–3826.
- Holland H.D. (2006): The oxygenation of the atmosphere and oceans. – *Phil. Trans. Roy. Soc., Biol. Sci.*, 361, 903–915.
- Holland T.J.B., Powell R. (1990): An enlarged and updated internally consistent thermodynamic dataset with uncertainties and correlations: the system $K_2O-Na_2O-CaO-MgO-MnO-FeO-Fe_2O_3-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2-C-H_2-O_2$. – *J. Metamorph. Geol.*, 8, 89–124.
- Holtz F., Johannes W. (1994): Maximum and minimum water contents of granitic melts: implications for chemical and physical properties of ascending magmas. – *Lithos*, 32, 149–159.
- Holtz F., Johannes W., Tamic N., Behrens H. (2001): Maximum and minimum water contents of granitic melts generated in the crust: a reevaluation and implications. – *Lithos*, 56, 1–14.
- Honma H. a Itihara Y. (1981): Distribution of ammonium in minerals of metamorphic and granitic rocks. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 983–988.

- Hovorka D., Suk M. (1988): Geochemie geologických procesů. – SPN, Praha, 140 s.
- Cháb J., Pelc Z. (1973): Proterozoische Grauwacken im NW-Teil des Barrandiums. – Sbor. geol. Věd, Č. G, 25, 7–84.
- Chan L.-H., Edmond J.M. (1988): Variation of lithium isotope composition in the marine environment: a preliminary report. – Geochim. Cosmochim. Acta, 52, 1711–1717.
- Chan L.-H., Edmond G., Thompson G., Gillis K. (1992): Lithium isotopic composition of submarine basalts: implications for the lithium cycle of the oceans. – Earth Planet. Sci. Lett., 108, 151–160.
- Chappell B.W., White A.J.R. (1974): Two contrasting granite types, Pacif. Geol., 8, 173–174.
- Chatterjee N.D. (1991): Applied mineralogical thermodynamics. – Springer Verlag, Berlin, 321 s.
- Chaussidon M., Albarede F. (1992): Secular boron isotope variations in the continental crust: an ion microprobe study. – Earth Planet Sci. Lett., 108, 229–241.
- Chaussidon M., Jambon A. (1994): Boron content and isotopic composition of oceanic basalts: geochemical and cosmochemical implications. – Earth Planet. Sci. Lett., 121, 277–291.
- Chen D., Ni T., Deloule E., Li B. (2006): Zircon Lu-Hf and U-Pb isotopic compositions in ultrahigh-pressure eclogite from Dabie orogen, Eastern Central China. – Geochim. Cosmochim. Acta, 70, A97.
- ICCP (1963, 1971, 1975, 1985, 1993): International handbook of coal petrography. – ICCP. CD ROM.
- ICCP (1998): The new vitrinite classification (ICCP System 1994). – Fuel, 77, 349–358.
- ICCP (2001): The new inertinite classification (ICCP System 1994). – Fuel, 80, 459–471.
- Irvine T.N., Baragar W.R.A. (1971): A guide to the chemical classification of the common volcanic rocks. - Can. J. Earth Sci., 8, 523–548.
- Jahn B.M., Glikson A.J., Peucat J.-J., Hickmen A.H. (1981): REE geochemistry and isotopic data of Archaean silicic volcanics and granitoids from the Pilbara Block, western Australia: implications for the early crustal evolution. Geochim. Comsmochim. Acta, 45, 1633–1652.
- Jacobsen S.B., Wasserburg G.J. (1980): Sm-Nd evolution of chondrites. – Earth Planet. Sci. Lett., 50, 139–155.
- Jacobsen Y., Scherer E.E., Münker C., Mezger K. (2005): Separation of U, Pb, Lu, and Hf from single zircons for combined U-Pb dating and Hf isotope measurements by TIMS and MC-ICPMS. – Chem. Geol., 220, 105–120.

- Jakeš P., Zoubek J., Zoubková J., Franke W. (1979): Graywackes and metagraywackes of the Teplá-Barrandian Proterozoic area. – Sbor. geol. Věd, Ř. G, 33, 83–122.
- Janoušek V., Rogers G., Bowes D.R. (1995): Sr-Nd isotopic constraints on the petrogenesis of the Central Bohemian Pluton, Czech Republic. – Geol. Rdsch., 84, 520–534.
- Janoušek V., Bowes D.R., Rogers G., Farrow C.M., Jelínek E. (2000): Modelling Diverse Processes in the Petrogenesis of a Composite Batholith: the Central Bohemian Pluton, Central European Hercynides – J. Petrol., 41, 511–543.
- Janoušek V., Braithwaite C.J.R., Bowes D.R., Gerdes A. (2004): Magma-mixing in the genesis of Hercynian calc-alkaline granitoids: an integrated petrographic and geochemical study of the Sázava intrusion, Central Bohemian Pluton, Czech Republic. - Lithos, 78, 67–99.
- Janoušek V., Farrow C.M., Erban V. (2006a): Interpretation of whole-rock geochemical data in igneous geochemistry: introducing Geochemical Data Toolkit (GCDkit). – J. Petrol., 47, 1255–1259.
- Janoušek V., Gerdes A., Vrána S., Finger F., Erban V., Friedl G., Braithwaite, C.J.R. (2006b): Low-pressure granulites of the Lišov Massif, Southern Bohemia: Viséan metamorphism of Late Devonian plutonic arc rocks. – J. Petrol., 47, 705–744.
- Janoušek V., Moyen J.-F., Martin H., Erban V., Farrow C. (2016): Geochemical modelling of igneous processes – Principles and recipes in R language. Bringing the power of R to a geochemical community. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 346 s..
- Javoy M. (1977): Stable isotopes and geothermometry. – J. Geol. Soc. London, 133, 609–639.
- Jelínek E., Janatka J., René M. (1988): Metody geochemické prospekce. – SPN, Praha, 149 s.
- Jensen L.S. (1976): A new cation plot for classifying subalkalic volcanic rocks. – Ontario Div. Mines Misc. Pap. 66.
- Johannes W. (1980): Metastable melting in the granite system Qz-Ab-Or-An-H₂O. – Contrib. Mineral. Petrol., 72, 73–80.
- Johannes W. (1984): Beginning of melting in the granite systém Qz-Ab-Or-An-H₂O. – Contrib. Mineral. Petrol., 84, 264–273.
- Johannes W. (1985): The significance of experimental studies for the formation of migmatites. – In: Ashwort J.R. (Ed.) Migmatites. Blackie, Glasgow, 36–85.
- Johannes W., Holtz F. (1996): Petrogenesis and experimental petrology of granitic rocks. – Springer Verlag, Berlin, 335.
- Johnson J.W., Oelkers E.H., Helgeson H.C. (1992): SUPCRT92: a software package for calculating the standard modal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous

- species, and reactions from 1 to 5000 bars and 0 to 1000 °C. – *Comput. Geosci.*, 18, 899–947.
- Johnson C.M., Beard B.L., Albarede F. (Ed.) (2004): Geochemistry of non-traditional stable isotopes. – *Rev. Mineral.*, 55, 454 s..
- Jolliff B.J., Wieczorek M.A., Shearer C.K., Neal C.R. (eds): New views of the Moon. – *Rev. Mineral. Geoch.*, 60, 721 s.
- Jung J. (1958): *Précis de pétrographie. Roches sédimentaires, métamorphiques et éruptives.* – Paris, 314 s.
- Kalt A., Corfu F., Wijbrans J.R. (2000): Time calibration of a P-T path from a Variscan high-temperature low-pressure metamorphic complex (Bayerische Wald, Germany), and the detection of inherited monazite. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 138, 143–163.
- Kasting J.F. (2006): Ups and downs of ancient oxygen. – *Nature* 443, 686–686.
- Kasting J.F., Eggler D.H., Raeburn S.P. (1993): Mantle redox evolution and the oxidation state of the Archaean atmosphere. – *J. Geol.*, 101, 245-257.
- Katsura T., Ito E. (1989): The systém Mg_2SiO_4 – Fe_2SiO_4 at high pressures and temperatures: Precise determination of stabilities of olivine, modified spinel, and spinel. – *J. Geophys. Res.*, 94, 15663–15670.
- Kelemen P.B., Koga K. a Shimizu N. (1997): Geochemistry of gabbro sills in the crust-mantle transition zone of the Oman ophiolite: implications for the origin of the oceanic lower crust. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 146, 475-488.
- Keppler H., Wyllie P.J. (1991): Partitioning of Cu, Sn, Mo, W, U, and Th between melt and aqueous fluid in the systems haplogranite-H₂O-HCl-HF. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 109, 139–150.
- Kirkpatrick R.J. (1981): Kinetics of crystallization of igneous rocks. – *Rev. Mineral.*, 8, 311–398.
- Kitchen N.E., Valley J.W. (1995): Carbon isotope thermometry in marbles of the Adirondack Mountains. – *J. Metamorph. Geol.*, 13, 577–594.
- Klaus V. (2007): Modrá, nikoli zelená planeta. – Doktorát, Praha, 164 s.
- Klein E.M., Langmuir C.H. (1987): Ocean ridge basalt chemistry, axial depth, crustal thickness and temperature variations in the mantle. – *J. Geophys. Res.*, 92, 8089–8115.
- Klötzli U., Frank W., Scharbert S., Thöni M. (1999): Evolution of the SE Bohemian Massif Based on Geochronological Data – A review. – *Jb. Geol. Bundesanstalt*, 141, 377–394.
- Klötzli U.S., Koller F., Scharber S., Höck V. (2001): Cadomian lower-crustal contributions to Variscan granite petrogenesis (South Bohemian Pluton, Austria): Constraints from zircon

- typology and geochronology, whole-rock, and feldspar Pb-Sr isotope systematics. – *J. Petrol.*, 42, 1621–1642.
- Knittle E., Jeanloz R. (1991): Earth's core-mantle boundary: Results of experiments at high pressures and temperatures. – *Science*, 251, 1438–1443.
- Konopásek J., Štípká P., KláMOVÁ H., Schulmann K. (1998): Metamorfní petrologie. – Karolinum, Praha, 241 s.
- Kopřiva A. (2002): Modelování geochemického vývoje důlních vod po ukončení těžby. – *Geochémia 2002*, 75–78.
- Košler J., Aftalion M., Bowes D.R. (1993): Mid-late Devonian plutonic activity in the Bohemian Massif: U-Pb zircon isotopic evidence from the Staré Sedlo and Mirotice gneiss complexes, Czech Republic – *Neu. Jb. Min., Mh.*, 1993, 9, 417–431.
- Košler J., Rogers G., Roddick J.C., Bowes D.R. (1995): Temporal association of ductile deformation and granitic plutonism: Rb-Sr and ^{40}Ar - ^{39}Ar isotopic evidence from the roof pendants above the Central Bohemian Pluton, Czech Republic. – *J. Geol.*, 103, 57–64.
- Košler J., Jelínek E., Pačesová M. (1997): Základy izotopové geologie a geochronologie. Radiogenní izotopy. – Karolinum, Praha, 114 s.
- Košler, J., Kelley S.P., Vrána S. (2001): ^{40}Ar / ^{39}Ar hornblende dating of a microgranodiorite dyke: implications for early Permian extension in the Moldanubian Zone of the Bohemian Massif. – *Int. J. Earth Sci.*, 90, 379–385.
- Košler J., Simonetti A., Sylvester P.J., Cox R.A., Tubrett M.N., Wilton D.H.C. (2003): Laser-ablation ICP-MS measurements of Re/Os in molybdenite and implications for Re-Os geochronology. – *Can. Mineral.*, 41, 307–320.
- Košler J., Bowes D.R., Konopásek J., Míková J. (2004): Laser ablation ICPMS dating of zircons in Erzgebirge orthogneisses: evidence for Early Cambrian and Early Ordovician granitic plutonism in the western Bohemian Massif. – *Eur. J. Min.*, 16, 15–22.
- Košler J. (2007): Laser ablation ICP-MS-a new dating tool in earth science.- Proc. Geol. Assoc., 118, 19–24.
- Košler J., Sylvester P.J. (2003): Present trends and the future of zircon in geochronology: laser ablation ICPMS. – *Rev. Mineral. Geoch.*, 53, 243–275.
- Krauskopf K.B. (1988): Radioactive waste disposal and geology. – Chapman and Hall, London, 145 s.
- Krčmář B., Vylita T. (2001): Unfilterable „geoaerosols“, their use in the search for thermal mineral and minealized waters, and their possible influence on the origin of certain types of mineral waters. – *Environ. Geoch.*, 40, 678–682.

- Kröner A., Wendt I., Liew T. C., Compston W., Todt W., Fiala J., Vankova V., Vanek J. (1988): U-Pb zircon and Sm-Nd model ages of high-grade Moldanubian metasediments, Bohemian Massif, Czechoslovakia. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 99, 257–266.
- Kröner A., Štípská P., Schulmann K., Jaeckel P. (2000): Chronological constraints on the pre-Variscan evolution of the northeastern margin of the Bohemian Massif, Czech Republic. – In: Franke W., Haak V., Oncken O., Tanner D. (Eds.) *Orogenic processes: Quantification and modelling in the Variscan belt*. Geol. Soc. London Spec. Publ., 179, 175–197.
- Kröner A., Jaeckel P., Hegner E., Opletal M. (2001): Single zircon ages and whole-rock Nd isotopic systematics of early Palaeozoic granitoid gneisses from the Czech and Polish Sudetes (Jizerské hory, Krkonoše and Orlice-Sněžník Complex). – *Int. J. Earth Sci.*, 90, 304–324.
- Kříbek B. (1981): *Organická geochemie*. – SPN, Praha, 167 s.
- Kříbek B., Hájek A. (Eds.) (2005): *Uranové ložisko Rožná. Model pozdně variských a poveriských mineralizací*. – Česká geologická služba, Praha, 98 s.
- Kukal Z. (1986): *Základy sedimentologie*. – Academia, Praha, 466 s.
- Kulhánek P., Rozehnal J. (2007): *Hvězdy, planety, magnety*. – Mladá fronta, Praha, 266 s.
- Kyser T.K. (1995): Micro-analytical techniques in stable isotope geochemistry. – *Can. Mineral.*, 33, 261–278.
- Langmuir C.H. (1989): Geochemical consequences of in situ crystallization. – *Nature*, 340, 199–205.
- Langmuir C.H., Bender J.F., Bence A.F., Hanson G.N., Taylor S.R. (1977): Petrogenesis of basalts from the FAMOUS area: mi-Atlantic ridge. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 36, 133–156.
- Lasaga A.C. (1997): *Kinetic theory in the Earth Sciences*. – Princeton Univ. Press, Princeton, 811 s.
- Lasaga A.C., Kirkpatrick R.J. (Ed.) (1981): *Kinetics in geochemical processes*. – Rev. Mineral., 8.
- Lawrence J.R., Meaux J.R. (1993): The stable isotopic composition an ancient kaolinites of North America. – In: Swart P.K., Lohmann K.C., McKenzie J. a Savin S. (Eds.) *Climate Change in Continental Isotopic Records*, 249–261.
- Leeman W.P., Lindstrom D.J. (1978): Partitioning of Ni^{2+} between basaltic melt and synthetic melts and olivines – an experimental study. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 801–816.
- Leitch C.H.B., Day (1990): Newgres: a Turbo Pascal program to solve a modified version of Gresens'hydrothermal alteration equation. – *Comput. and Geosci.*, 16, 925–932.

- Leitch C.H.B., Lentz D.R. (1994): The Gresens approach to mass balance constraints of alteration systems: Methods, pitfalls, examples. – In: Lentz D.R. (Ed.) Alteration and alteration processes associated with ore-forming systems. Geol. Assoc, Canada, Short Course Notes, 11, 161–192.
- Le Maitre R.W., Bateman P., Dudek A., Keller J., Lameyre Le Bas M.J., Sabine P.A., Schmid R., Sorensen H., Streckeisen A., Wolley A.R., Zanettin B. (1989): A classification of igneous rocks and glossary of terms. – Blackwell, Oxford.
- Lerman A. (1975): Maintenance of steady state in oceanic sediments. – Am. J. Sci., 275, 609–635.
- Liebscher A. a Heinrich Ch.A. (2007): Fluid–Fluid Interactions in the Earth’s Lithosphere. – Rev. Miner. Geoch., 65, 1–13.
- Liew T.C., Hofmann A.W. (1988): Precambrian crustal components, plutonic associations, plate environment of the Hercynian Fold Belt of central Europe: Indications from Nd and Sr isotopic study. – Contrib. Mineral. Petrol., 98, 129–138.
- Linemann U., McNaughton N.J., Romer R.L., Gehmlich M., Drost K., Tonk Ch. (2004): West African provenance for Saxo-Thuringia (Bohemian Massif): Did Armorica ever leave pre-Pangean Gondwana? – U/Pb-SHRIMP zircon evidence and the Nd-isotopic record. – Int. J. Earth Sci., 93, 683–705.
- Linnen R.L., Pichavant M., Holtz F. (1996): The combined effects of f_{O_2} and melt composition on SnO_2 solubility and tin diffusivity in haplogranitic melts: – Geochim. Cosmochim. Acta, 60, 4965–4976.
- Linnen R.L., Cuney M. (2005): Granite-related rare-element deposits and experimental constraints on Ta-Nb-W-Sn-Zr-Hf mineralization. - In: Linnen R.L., Samson I.M. (Eds.) Rare-Element Geochemistry and Mineral Deposits: Geological Association of Canada, GAC Short Course Notes, 17, 45–67.
- Linnen R.L., Keppler H. (1997): Columbite solubility in granitic melts: Consequences for the enrichment and fractionation of Nb and Ta in the Earth's crust. – Contrib. Miner. Petrol., 128, 213–227.
- Liu Y.S., Gao S., Jin S.Y., Hu S.H., Sun M., Zhao Z.B., Feng J.L. (2001): Geochemistry of lower crustal xenoliths from Neogene Hannuoba basalt, North China craton: implications for petrogenesis and lower crustal composition. – Geochim. Cosmochim. Acta, 65, 2589–2604.

- Losos Z., Hladíková J. (1995): Crystallinity and carbon isotopic composition of graphites from graphite deposits in the Silesicum (Czech Republic). – In: Pašava J., Kříbek B. a Žák K. (Eds.) Mineral deposits: From their origin to their environmental impacts, 593–596.
- Luth W.C. (1969): The systems $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - SiO_2 and KAlSi_3O_8 - SiO_2 to 20 kb and the relationship between H_2O content, $P_{\text{H}_2\text{O}}$ and P_{total} in granitic magmas. – Am. J. Sci., 267, 325–341.
- Mahaffy P.R. et al. (2015): Volatile and isotopic imprints of ancient Mars. – Elements, 11, 1, 51–56.
- Mao W.L., Mao H.K., Sturhahn W., Zhao J., Prakapenka V.B., Meng Y., Shu J., Fei Y., Hemley R.J. (2006): Iron-rich post-perovskite and the origin of ultralow-velocity zones. – Science, 312, 564–565.
- Maluski H., Rajlich P., Souček J. (1995): Pre-variscan, Variscan and Early Alpine thermo-tectonic history of the north-eastern Bohemian Massif: An $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ study. – Geol. Rdsch., 84, 345–358.
- Maluski H., Patočka F. (1997): Geochemistry and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ geochronology of the mafic metavolcanics rocks from the Rýchory Mountains complex (west Sudetes, Bohemian Massif): palaeotectonic significance. – Geol. Mag., 134, 703–716.
- Maniar P.D., Piccoli P.M. (1989): Tectonic discrimination of granitoids. – Geol. Soc. Amer. Bull., 101, 635–643.
- Mann M.E. (1998): Global scale temperature patterns and climate forcing over the past six centuries. – Nature, 392, 779.
- Mann M.E., Bradley R.S., Hughes M.K. (2009): Reply to McIntyre and McKittrick: Proxy-based temperature reconstructions are robust. – Proc. Nat. Acad. Sci. United Stat. Amer., 106, E11.
- Manning D.A.C. (1981): The effect of fluorine on liquidus phase relationships in the system Qz-Ab-Or with excess water at 1 kb. – Contrib. Mineral. Petrol., 76, 206–215,
- Martín J.D. (1996): EQMIN, a Microsoft Excell spreadsheet to perform thermodynamic calculations: a didactic approach. – Comput. Geosci., 22, 639–650.
- Marty B., Dauphas N. (2003): The nitrogen record of crust-mantle interaction and mantle convection from Archean to present. – Earth Planet. Sci. Lett., 206, 397–410.
- Matějka D., Janoušek V. (1998): Whole-rock geochemistry and petrogenesis of granites from the northern part of the Moldanubian Batholith (Czech Republic). – Acta Univ. Carol., Geol., 42, 73–79.

- McInnes B.I.A., Farley K.A., Sillitoe R.H., Kohn B. (1999): Application of apatite (U-Th)/He thermochronometry to the determination of the sense and amount of vertical fault displacement at the Chuquicamata porphyry copper deposit, Chile. – *Econ. Geol.*, 94, 937–948.
- McIntire W.L. (1963): Trace element partition coefficients – a review of theory and applications to geology. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27, 1209–1264.
- McIntyre S., McKittrick R. (2005): Hockey sticks, principal components, and spurious significance. – *Geophys. Res. Lett.*, 32, L03710.
- Meadows D., Meadows D., Zahn E., Milling P. (1972): The limits to growth. – Universe Books, New York.
- Mehnert K.R. (1959): Gegenwärtige Stand der Granitproblems. – *Fortschr. Miner.*, 37, 117–206.
- Meschede M. (1986): A method of discriminating between different types of mid-ocean ridge basalts and continental tholeiites with Nb–Zr–Y diagram. – *Chem. Geol.*, 56, 207–218.
- Mielke P., Winkler H.G.F. (1979): Eine bessere Berechnung der Mesonorm für granitische Gesteine. – *Neu. Jb. Mineral., Mh.*, 1979, 10, 471–480.
- Mihaljevič M., Moldan B. (2000): Otázky biogeochemie. – Karolinum, Praha, 106 s.
- Milankovich M. (1930): Mathematische Klimalehre und astronomische Theorie der Klimaschwankungen. – In: Köppen W., Geiger R. (Eds.) *Handbuch der Klimatologie*, 1, 459–472. Bornträger, Berlin.
- Mingram B., Bräuer K. (2001) Ammonium contents and nitrogen isotopes in metasedimentary rocks from different tectonometamorphic units of the European Variscan Belt. – *Geochim. Cosmochim. Acta* 65, 87–101.
- Mingram B., Kröner A., Hegner E., Krentz O. (2004): Zircon ages, geochemistry, and Nd isotopic systematics of pre-Variscan orthogneisses from the Erzgebirge, Saxony (Germany), and geodynamic interpretation. – *Int. J. Earth Sci.*, 93, 706–727.
- Mitchell R.H. (1995): Kimberlites, orangeites, and related rocks. – Plenum Press, New York.
- Mitchell R.H., Bergman S.C. (1991): Petrology of lamproites. – Plenum Press, New York.
- Moldan B. (1995): Životní prostředí globální perspektiva. – Karolinum, Praha, 111 s.
- Moldan B. (2003): (Ne)udržitelný rozvoj ekologie hrozba i naděje. – Karolinum, Praha, 141 s.
- Montel J.M., Veschambre M., Nicollet C. (1994): Datation de la monazite à la microsonde électronique. – *C.R. Acad. Sci. Paris, serie II*, 318, 1489–1495.
- Moore W.J. (1979): Fyzikální chemie. – SNTL, Praha, 974 s.

- Moores E.M., Vine F.J. (1971): The Troodos massif, Cyprus, and other ophiolites as oceanic crust: Evaluation and implications. – *Phil. Trans. Royal Soc. London*, 268A, 443–466.
- Moyen J.F., Martin H. (2012): Forty years of TTG research. – *Lithos*, 148, 312–336.
- Mrňa F. (1991): Užitá geochemie. – Academia, Praha, 418 s.
- Murakami M., Hirose K., Kawamura K., Sata N., Ohishi Y. (2004): Post-perovskite phase transition in MgSiO_3 . – *Science*, 304, 855–858.
- Mysen B.O. (1997): Alumosilicate melts: structure, composition and temperature. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 127, 104–118.
- Mysen B.O., Richet P. (2005): Silicate glasses and melts. Properties and structure. – Elsevier, Amsterdam, 544 s.
- Nesbitt H.W., Young G.M. (1982): Early Proterozoic climates and plate motions inferred from major element chemistry of lutites. – *Nature*, 299, 715–717.
- Newton R.C. (1983): Geobarometry of high-grade metamorphic rocks. – *Am. J. Sci.*, 283-A, 1–28.
- Newton R.C. (1986): Metamorphic temperatures and pressures of Group B and C ecklogite. – *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 164, 17–30.
- Nier A.O. (1950): A redetermination of the relative abundances of the isotopes of carbon, oxygen, argon and potassium. – *Phys. Rev.*, 77, 789–793.
- Nordstrom D.K., Munoz J.L. (1986): Geochemical thermodynamics. – Blackwell Scientific Publ., Palo Alto.
- Nriagu J.O. (1990): Global metal pollution-poisoning the biosphere? – *Environnement*, 32, 7–33.
- Nriagu J.O., Pacyna J.M. (1988): Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils with trace metals. – *Nature*, 333, 134–139.
- Oberc-Dziedzic T., Klimas K., Kryza R., Fanning C.M. (2003): SHRIMP U–Pb zircon geochronology of the Strzelin gneiss, SW Poland: evidence for a Neoproterozoic thermal event in the Fore-Sudetic Block, Central European Variscides. – *Int. J. Earth Sci.*, 92, 701–711.
- O’Brien D.P., Morbidelli A., Levison H.F. (2006): Terrestrial planet formation with strong dynamical friction. – *Icarus*, 184, 39–58.
- O’Connor J.T. (1965): A classification for quartz-rich igneous rock based on feldspar ratios. – *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper*, 525B, B79–B84.
- O’Hara M.J. (1965): Primary magmas and origin of basalts. – *Scott. J. Geol.*, 1, 19–40.

- O'Hara M.J. (1968): The bearing of phase equilibria studies on the origin and evolution of basic and ultrabasic rocks. – *Earth Sci. Rev.*, 4, 69–133.
- Ohmoto H. (1986): Stable isotope geochemistry of ore deposits. – *Rev. Mineral.*, 16, 491–559.
- O'Leary M.H. (1981): Carbon isotope fractionation in plants. – *Phytochemistry*, 20, 553–567.
- Pačes T. (1972): Chemické rovnováhy v přírodním systému voda-hornina-atmosféra. – Knihovna Ústř. úst. geol., 43, 1–193.
- Palivcová M. (1965): The Central Bohemian Pluton-a petrographic review and an attempt at a new genetic interpretation. – *Krystalinikum*, 3, 99–131.
- Parker D.R., Norvell W.A., Chaney R.L. (1993): GEOCHEM-PC-a chemical speciation program for IBM and compatible personal computers. – In: Loeppert R.H., Schwab A.P., Goldberg S. (Eds.) *Soil chemical equilibrium and reaction models*. Soil science society of America, Madison, 253–269.
- Parkhurst, D.L., Appelo C.A.J. (1990): User's guide to PHREEQC (Version 2) – A computer program for speciation, batch reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. – U.S. Geol. Surv. Water. Res. Invest. Rep., 99-4259, 310 s.
- Parkhurst D.L., Kipp K.L., Engesgaard P., Charlton S.R. (2004): PHAST—A Program for Simulating Ground-Water Flow, Solute Transport, and Multicomponent Geochemical Reactions. – U.S. Geol. Surv. Techniques and Methods 6-A8, 164 s.
- Parkhurst D.L., Thorstenson D.C., Plummer L.N. (1980): PHREEQE: a computer program for geochemical calculations. – U.S. Geol. Surv. Water Res. Invest. Rep., 80-96, 1–210.
- Patchett P.J., Tatsumoto M. (1980): A routine high-precision method for Lu-Hf geochemistry and chronology. – *Contrib. Mineral. Petrol.*, 75, 263–267.
- Patino Douce A.E. (1999): What experiments tell us about the relative contributions of crust and mantle to the origin of granitic magmas. – In: Castro A., Fernández C., Vigneresse J. L. (Eds.) *Understanding granites. Integrating new and classical techniques*. Geol. Soc. London Spec. Publ., 168, 55–75.
- Pearce J.A., Cann J.R. (1973): Tectonic setting of basic volcanic rocks determining using trace element analyses. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 19, 290–300.
- Pearce J.A., Harris N.B.W., Tindle A.G. (1984): Trace element discrimination diagrams for the tectonic interpretation of granitic rocks. *J. Petrol.*, 25, 956–983.
- Penrose Conference Participants (1972): Penrose field conference on ophiolites. – *Geotimes*, 17, 24-25.

- Perkins D., Essene E.J., Wall, V.J. (1987): THERMO: a computer program for calculation pf mixed-volatile equilibria. – Am. Mineral., 72, 446–447.
- Pettijohn F.J., Potter P.E., Siever R. (1972): Sand and sandstones. – Springer Verlag.
- Petit J. R. et al. (1999): Climate and atmospheric history of the past 420 000 years from the Vostock ice core, Antarctica. – Nature, 399, 429–436.
- Peucker-Ehrenbrink B., Ravissa G., Hoffmann A.W. (1995): The marine $^{187}\text{Os}/^{186}\text{Os}$ record of the past 80 milion years. – Earth Planet. Sci. Lett., 130, 155–167.
- Pichavant M., Manning D.A.C. (1984): Petrogenesis of tourmaline granites and topaz granites; the contribution of experimental data. – Phys. Earth Planet Int., 35, 31–50.
- Powell R. (1978): Equilibrium thermodynamics in petrology, an introduction. – Harper and Row, Hagerstown, 284 s.
- Powell R. (1984): Inversion of the assimilation and fractional crystallization (AFC) equations: Characterization of contaminants from isotope and trace element relationships in volcanic suites. – J. Geol. Soc. London, 141, 447–452.
- Powell R., Holland T.J.B. (1988): An internally consistent dataset with uncertainties and correlations. 1. Methods and a worked example. – J. Metamorph. Geol., 3, 327–342.
- Presnall D.C., Dixon J.R., O'Donnell T.H., Dixon S.A. (1979): Generation of mid-ocean ridge tholeiites. – J. Petrol., 20, 3–35.
- Raguin E. (1946): Géologie du granite. – Paris, 211 s.
- Reed M.H. (1982): Calculation of multicomponent chemical equilibria and reaction processes in systems involving minerals, gases and an aqueous phase. – Geochim. Cosmochim. Acta, 46, 513–528.
- Reed M.H. (1997): Hydrothermal alteration and its relationship to ore field composition. – In: Barnes H.L. (Ed.) Geochemistry of hydrothermal ore deposits. J. Wiley and Sons, New York, 303–366.
- Reed M.H. (1998): Calculation of simultaneous chemical equilibria in aqueous-mineral-gas systems and its application to modelling hydrothermal processes. – In: Richards J., Larson P. (Eds.) Techniques in hydrothermal ore deposits geology, Reviews in Economic Geology, 10, 109–124.
- Reed M.H., Spycher N.F. (1984): Calculation of pH and mineral equilibira in hydrothermal waters with application to geothermometry and studies of boling and dilution. – Geoch. Cosmoch. Acta, 48, 1479–1492.
- Reiners P.W. (2005): Zircon (U-Th)/He thermochronometry. – Rev. Mineral. Geochem., 58, 151–179.

- René M. (2008): Anomalous rare earth element, yttrium and zirconium mobility associated with uranium mineralization. – *Terra Nova*, 20, 52–58.
- Rieder M., Povondra P. (1997): Fázové rovnováhy v geologii. – Karolinum, Praha, 251 s.
- Ringwood A.E. (1975): Composition and petrology of Earth's Mantle. – McGraw Hill, Inc., New York, 618 s.
- Ringwood A.E. (1991): Phase transformation and their bearing on the constitution and dynamics of the mantle. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 2083–2110.
- Ringwood A.E., Hibberson W. (1990): The system Fe-FeO revisited. – *Phys. Chem. Mineral.*, 17, 313–319.
- Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R. (1978): Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. – *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1452, 456 s.
- Roedder E. (1984): Fluid Inclusions. – *Rev. Mineral.*, 12.
- Rollinson H. (1993): Using geochemical data: Evaluation, presentation, interpretation. – Longman, Essex, 352 s.
- Romer R.L., Thomas R., Stein H.J., Rhede D. (2007): Dating multiply overprinted Sn-mineralized granites-examples from the Erzgebirge, Germany. – *Miner. Depos.*, 42, 337–359.
- Roser B.P., Korsch R.J. (1986): Determination of tectonic setting of sandstone-mudstone suites using SiO₂-content and K₂O/Na₂O-ratios. – *J. Geol.*, 94, 635–651.
- Rubie D.C., Frost D.J., Mann U., Asahara Y., Nimmo F., Tsuno K., Kegler P., Holzheid A., Palme H. (2011): Heterogenous accretion, composition and core-mantle differentiation of the Earth. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 301, 31–42.
- Rudnick R.L., Fountain D.M. (1995): Nature and composition of continental crust: a lower crustal perspective. – *Rev. Geophys.*, 33, 267–309.
- Rudnick R.L., Gao S. (2003): Composition of the continental crust. – In: Rudnick R.L. (Ed.) *The Crust. Treatise on Geochemistry*, 3, 1–64. Elsevier, Amsterdam.
- Rudnick R.L., Presper T. (1990): Geochemistry of intermediate to high-pressure granulites. – In: Vielzeuf D., Vidal P. (Eds.) *Granulites and crustal evolution*, 523–550. Kluwer, Amsterdam.
- Rudnick R.L., Taylor S.R. (1987): The composition and petrogenesis of the lower crust: a xenolith study. – *J. Geophys. Res.*, 92, 13981–14005.
- Ryerson F.J., Hess P.C. (1978): Implications of liquid-liquid distribution coefficients to mineral-liquid partitioning. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 921–932.

- Santschi P.H., Bollhalder S., Farrenkothen K., Lueck A., Zingg S., Sturm M. (1988): Chernobyl radionuclides in the environment: tracers for the tight coupling of atmospheric, terrestrial and aquatic geochemical processes. – *Environ. Sci. Technol.*, 22, 510–516.
- Saxena S.K., Chaterjee N., Fei Y., Shen G. (1993): Thermodynamic data on oxides and silicates. – Springer Verlag, Berlin.
- Sayre W.W., Guy H.P., Chamberlain A.R. (1963): Uptake and transport of radionuclides by stream sediments. – *U.S. Geol. Surv. Prof. Paper* 433-A, 1–23.
- Scherer E.E., Mezger K., Münker C. (2003): Dating metamorphism with the Lu-Hf garnet method. – In: EGS-AGU-EUG Joint Assembly, April 7–11, Nice.
- Schreyer W. (1965): Möglichkeiten und Grenzen der experimentellen Petrologie. – *Ber. Freiberg. geol. Gessell.*, 10, 181–200.
- Shand S. J. (1943): Eruptive rocks.
- Shaw D.M. (1967): An estimate of the chemical composition of the Canadian Shield. – *Can. J. Earth Sci.*, 4, 82.
- Shaw D.M., Cramer J.J., Higgins M.D., Truscott M.G. (1986): Composition of the Canadian Precambrian shield and the continental crust of the earth. – In: Dawson J.B., Hall J., Wedepohl K.H. (Eds.) *The Nature of the Lower continental crust*. Blackwell Scientific Publ., 275–282.
- Shaw D.M., Dickin A.P., Li H., McNutt S.R., Schwarcz H.P., Truscott M.G. (1994): Crustal geochemistry in the Wawa-Foleyet region, Ontario. – *Can. J. Earth Sci.*, 31, 1104–1121.
- Shearer C.K., Papike J.J. (2005): Early crustal building processes on the moon: Models for petrogenesis of the magnesian suite. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 69, 3445–3461.
- Shearer P.M., Earle P.S. (2004): The global short-period wavefield modeled with a Monte Carlo seismic phonon method. – *Geophys. J. Inter.*, 158, 1103–1117.
- Schairer J.F., Bowen N.L. (1935): Preliminary report on equilibrium relations between feldspathoids, alkali feldspars and silica. – *Trans. Amer. Geophys. Union*, 16, 325–329.
- Siebel W., Breiter K., Wendt I., Höhndorf A., Henjes-Kunst F., René M. (1999): Petrogenesis of contrasting granitoid plutons in western Bohemia (Czech Republic). – *Mineral. Petrol.*, 65, 207–235.
- Siebel W., Hann H.P., Danišík M., Shang C.K., Berthold Ch., Rohrmüller J., Wemmer K., Evans N.J. (2010): Age constraints on faulting and fault reactivation: a multi-chronological approach. – *Int. J. Earth Sci.*, 99, 1187–1197.

- Sláma J.; Košler J., Pedersen, R.P. (2007): Behaviour of zircon in high-grade metamorphic rocks: evidence from Hf isotopes, trace elements and textural studies. – Contrib. Mineral. Petrol., 154, 335–356.
- Slobodník M., Muchez P., Viaene W. (1995): Formation conditions of Pb-Zn mineralizations in the Bohemian Massif. - In: Pašava J., Kříbek B., Žák K. (Eds.) Mineral deposits: From their origin to their environmental impacts, 323–325.
- Spear F.S., Peacock S.M., Kohn M.J. (1991): Computer programs for petrologic P-T-t path calculations. – Am. Mineral., 76, 2009–2012.
- Stach E., Mackowsky M.Th., Teichmüller M., Taylor G.H., Chandra D., Techmüller R. (1975): Stach's Textbook of Coal Petrology. – Gebrüder Borntraeger. Stuttgart.
- Stolper E.M., Ahrens TJ. (1987): On the nature of pressure-induced coordination changes in silicate melts and glasses. – Geophys. Res. Lett., 14, 1231–1233.
- Streckeisen A., Le Maitre R.W. (1979): A chemical approximation to the modal QAPF classification of igneous rocks. – N. Jb. Min., Abh., 136, 169–206.
- Stein H.J., Markey R.J., Morgan J.W., Hannah J.L., Žák K., Zachariáš J. (1997): Re-Os dating of gold deposits using accessory molybdenite at the Kašperské Hory and Petráčkova hora mines. – J. Czech geol. Soc., 42, 26.
- Sturm R. (2003): SHEARCALC-a computer program for the calculation of volume change and mass transfer in a ductile shear zone. – Comput. and Geosci., 29, 961–969.
- Suk M. (1979): Petrologie metamorfovaných hornin. – Academia, Praha, 255 s.
- Suk M. (1996): Geologické faktory v ochraně životního prostředí (Úvod do geologické mesologie). – Masarykova univerzita, Brno, 85 s.
- Sýkorová I., Pickel W., Christianis K., Wolf M., Taylor G.H., Flores D. (2005): Classification of huminite. (ICCP System 1994). – Int. J. Coal Geol., 62, 85–106.
- Šlesárová A. (2004): Úloha geochemického modelovania pri prognóze vývoja kvality kyslých banských vód. – Acta Montan. Slov., 9, 462–466.
- Šmejkal V., Haur A., Hladíková J., Vavřín I. (1974): Isotopic composition of sulphur of some sedimentary and endogenous sulphides in the Bohemian Massif. – Čas. Mineral. Geol., 19, 225–237.
- Šráček O., Zeman J. (2004): Introduction to environmental hydrogeochemistry. – Vydavatelství MU, Brno, 102 s.
- Šráček O., Datel J., Mls J. (2002): Kontaminační hydrogeologie. – Karolinum, Praha, 237 s.
- Steinmann G. (1906): Die ophiolitischen Zonen in den mediterranen Kettengebirgen. – Ber. Natur. Ges. Freiburg i.B., 16, 1–49.

- Taylor G.J. (2009): Ancient lunar crust: Origin, composition, and implications. – *Elements*, 5, 17–22.
- Taylor H.P. (1967): Oxygen isotope studies of hydrothermal mineral deposits. – In: *Geochemistry of hydrothermal ore deposits*. Rinehart and Winston, New York.
- Taylor H.P. (1974): The application of oxygen and hydrogen studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. – *Econ. Geol.*, 69, 843–883.
- Taylor H.P. (1978): Oxygen and hydrogen isotope studies of plutonic granitic rocks. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 38, 177–210.
- Taylor H.P., Sheppard S.M.F. (1986): Igneous rocks: I. Processes of isotopic fractionation and isotope systematics. – In: Valley J.W., Taylor H.P., O’Neil J.R. (Eds.) *Stable isotopes in high temperawture geological processes*, 227–271.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1981): The composition and evolution of the continental crust: Rare earth element evidence from sedimentary rocks. – *Phil. Trans. Roy. Soc. London, A* 301, 381–399.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (1985): The continental crust: Its composition and evolution. - Blackwell, Oxford, 312 s.
- Taylor S.R., McLennan S.M. (2009): Planetary crusts. Their composition, origin and evolution. – Cambridge University Press, Cambridge, 378 s.
- Teipel U., Eichhorn R., Loth G., Rohrmüller J., Höll R., Kennedy A. (2004): U-Pb SHRIMP and Nd isotopic data from the western Bohemian Massif (Bayerischer Wald, Germany): Implications for Upper Vendian and Lower Ordovician magmatism. – *Int. J. Earth Sci.*, 93, 782–801.
- Teng F.Z., McDonough W.F., Rudnick R.L., Dalpe C., Tomascak P.B., Chappell B.W., Gao S. (2004): Lithium isotopic composition and concentration of the upper continental crust. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 4167–4178.
- Tera F., Wasserburg G.J. (1972): U-Th-Pb systematics in three Apollo 14 basalt sand the problem of initial Pb in lunarrocks. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 14, 281–304.
- Teufel S. (1988): Vergleichende U-Pb- und Rb-Sr-Altersbestimmungen an Gesteinen des Übergangsbrechks Saxothuringikum/Moldanubikum, NE-Bayern. – *Göttinger Arb. zur Geol. und Paläont.*, 35, 1–87.
- Thomas R., Klemm W. (1977): Microthermometric study of silicate melt inclusions on Variscan granites from SE Germany: Volatile content and entrapment conditions. – *J. Petrol.*, 38, 1753–1765.

- Thomas R.L. (1972): The distribution of mercury in the sediments of Lake Ontario. – *Can. J. Earth Sci.*, 9, 636–651.
- Thompson R.N. (1984): Dispatches from the basalt front. 1. Experiments. – *Proc. Geol.Ass.*, 95, 249–262.
- Tichomirowa M., Whitehouse M.J., Nasdala L. (2005): Resorption, growth, solid state recrystallisation, and annealing of granulite facies zircon—a case study from the Central Erzgebirge, Bohemian Massif. – *Lithos*, 82, 25–50.
- Timmermann H; Stědrá V. Gerdes A. Noble S.R., Parrish R.R., Dörr W. (2004): The problem of dating high-pressure metamorphism: a U-Pb isotope and geochemical study on eclogites and related rocks of the Marianske Lazne Complex, Czech Republic. – *J. Petrol.*, 45, 1311–1338.
- Timmermann H., Dorr W., Krenn E., Finger F., Zulauf G. (2006): Conventional and in situ geochronology of the Tepla Crystalline unit, Bohemian Massif: implications for the processes involving monazite formation. – *Int. J. Earth Sci.*, 95, 629–647.
- Truran J.W. (1973): Theories of nucleosynthesis. – In: Cameron A.G.W. (Ed.) *Cosmochemistry*. Reidel Publishing Company, Dordrecht, 23–49.
- Turekian K.K., Holland H.D. (Eds.) (2003): *Treatise on Geochemistry*. – Elsevier, Oxford, vol.1–10, 7800 s.
- Tuttle O.F., Bowen N.L. (1958): The origin of granite in the light of experimental studies in the systém NaAlSi₃O₈-KAlSi₃O₈-SiO₂-H₂O. – *Mem. Geol. Soc. Amer.*, 74.
- Urey H.C., Brickwedde F.G., Murphy G.M. (1932): A hydrogen isotope of mass 2 and its concentration. – *Phys. Rev.*, 40, 1.
- Urey H.C. (1947): The thermodynamic properties of isotopic substances. – *J. Chem. Soc. (London)*, 1947, 562–581.
- Vanýsek V. (1980): *Základy astronomie a astrofyziky*. – Academia, Praha.
- Veizer J. (2005): Celestial climate driver: A perspective from four billion years of the carbon cycle. – *Geoscience Canada*, 32, 13–28.
- Villaseca C., Downes H., Pin C., Barbero L. (1999): Nature and composition of the lower continental crust in central Spain and the granulite-granite linkage: inferences from granulitic xenoliths. – *J. Petrol.*, 40, 1465–1496.
- von Platten (1965): Kristallisation granitischer Schmelzen. – *Beitr. Mineral. Petrogr.*, 11, 334–381.
- Van Schmus W.R., Wood J.A. (1967): A chemical petrologic classification for the chondritic meteorites. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31, 747–765.

- Waldhausrová J., Ledvinková V. (2004): Petrogenesis of Variscan granitoids in the Central Bohemian Pluton in the Příbram area. – Krystalinikum, 30, 93–120.
- Walker D., Shibata T., DeLong S.E. (1979): Abyssal tholeiites from the Oceanographer Fracture Zone III. Phase equilibria and mixing. – Contrib. Mineral. Petrol., 70, 111-125.
- Warren P.H., Wasson J.T. (1979): The origin of KREEP. – Rev. Geophys., 17, 73-88.
- Wasson J.T. (1985): Meteorites: Their Record of Early Solar System History. – W. H. Freeman, New York.
- Watson E.B. (1976): Two-liquid partition coefficients: experimental data and geochemical implications. – Contrib. Mineral. Petrol., 56, 119–134.
- Weaver B.I. (1991): The origin of ocean island basalt end-member compositions: trace elements and isotopic constraints. – Earth Planet. Sci. Lett., 104, 381–397.
- Weaver B., Tarney J. (1984): Empirical approach to estimating the composition of the continental crust. – Nature, 310, 575–557.
- Webster J.D. (1990): Partitioning of F between H₂O and CO₂ fluids and topaz rhyolite melt. Implications for mineralizing magmatic-hydrothermal fluids in F-rich granitic systems. – Contrib. Mineral. Petrol., 104, 424–438.
- Webster J.D. (Ed.) (2006): Melt inclusions in plutonic rocks. – Miner. Assoc. Canada, Short Course Series, 36.
- Webster J.D., Thomas R., Förster H.-J., Seltmann R., Tappen C. (2004): Geochemical evolution of halogen-enriched, granite magmas and mineralizing fluids of the Zinnwald tin-tungsten mining district, Erzgebirge, Germany. – Mineral. Dep., 39, 452–472.
- Wedepohl K.H. (1991): Chemical composition and fractionation of the continental crust. – Geol. Rdsch., 80, 207–223.
- Wedepohl K.H. (1995): The composition of the continental crust. – Geochim. Cosmochim. Acta, 59, 1217–1232.
- Weinberg S. (1972): Gravitation and cosmology: Principles and applications of the general theory of relativity. – John Wiley and Sons, Inc., New York.
- Weinberg S. (1983): První tři minuty. – Mladá fronta, Praha, 175 s.
- Wemmer K. (1991): K/Ar-Altersdatierungsmöglichkeiten für retrograde Deformationsprozesse im spröden und duktilen Bereich-Beispiele aus der KTB-Vorbohrung (Oberpfalz) und dem Bereich der Insubrischen Linie (N-Italien). – Göttinger Arb. zur Geol. Paläont., 51, 1–61.

- Wendt J.I., Kröner A., Fiala J., Todt W. (1993): Evidence from zircon dating for existence of approximately 2.1 Ga old crystalline basement in southern Bohemia, Czech Republic. – *Geol. Rdsch.*, 82, 42–50.
- Whelan J.K., Thompson-Rizer C.L. (1993): Chemical methods for assessing kerogen and protokerogen maturity. – In: Engel M.H., Macko S.A. (Eds.) *Organic geochemistry: Principles and applications*. Plenum, New York, 101–117.
- White W.M. (1985): Sources of oceanic basalts: radiogenic isotope evidence. – *Geology*, 13, 115–118.
- Wieczorek M. A. (2009): The interior structure of the Moon: What does geophysics have to say? – *Elements*, 5, 35–40.
- Williamson E.D., Adams L.H. (1923): Density distribution in the Earth. *J. Washington Acad. Sci.*, 13, 413–428.
- Wilson M. (1989): Igneous petrogenesis. – Unwin Hyman, London.
- Wimmenauer W. (1984) Die prävariskische Kristallin im Schwarzwald. – *Fortschr. Miner.*, 62, 69–86.
- Winkler H.G.F. (1962): Viel Basalt und wenig Gabbro – wenig Rhyolit und viel Granit. – *Beitr. Mineral. Petrol.*, 8, 222–231.
- Winkler H.G.F. (1967): Petrogenesis of metamorphic rocks. – Springer Verlag, Berlin, 237 s.
- Wood B.J., Fraser D.G. (1976): Elementary thermodynamics for geologists. – Oxford University Press, Oxford, 303 s.
- Wood D.A. (1980): The application of a Th–Hf–Ta diagram to problems of tectonomagmatic classification and to establishing the nature of crustal contamination of basaltic lavas of the British Tertiary volcanic province. – *Earth Planet. Sci. Lett.*, 50, 11–30.
- Wronkiewitz D.J., Condie K.C. (1987): Geochemistry of Archean shales from the Witwatersrand Supergroup, South Africa: Source-area weathering and provenance. – *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51, 2401–2416.
- Yoder H.S., Tilley C.E. (1962): Origin of basalt magmas: an experimental study of mineral and synthetic rock systems. – *J. Petrol.*, 3, 342–532.
- Zachariáš J., Pertold Z., Pudilová M., Žák K., Pertoldová J., Stein H., Markey R. (2001): Geology and genesis of Variscan porphyry-style gold mineralization, Petráčkova hora deposit, Bohemian Massif, Czech Republic. - *Miner. Depos.*, 36, 517–541.
- Zeman J. (2002): Přírodní karbonátové systémy. – *Scientia*, Brno, 160 s.

- Zheng Y.F., Hoefs J. (1993): Carbon and oxygen isotopic covariations in hydrothermal calcites. Theoretical modeling on mixing processes and application to Pb-Zn deposits in the Harz Mountains, Germany. – *Mineral. Depos.*, 28, 79–89.
- Zindler A., Hart S.R. (1986): Chemical Geodynamics. – *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 14, 493–571.
- Zulauf G., Schitter F., Riegler G., Finger F., Fiala J., Vejnar Z. (1999): Age constraints on the Cadomian evolution of the Teplá Barrandian unit (Bohemian Massif) through electron microprobe dating of metamorphic monazite. – *Z. Dtsch. Geol. Ges.* 150, 627–640.
- Žák K., Dobeš P. (1991): Stable isotopes and fluid inclusions in hydrothermal deposits: The Příbram ore region. – *Rozpr. Čs. Akad. Věd., Ř. mat.-přír.věd.*, 1991, 1–109.