

G9801

Magmatické a metamorfní procesy

–

Vliv fluidní fáze na průběh
metamorfních reakcí

I

David Buriánek

Osnova

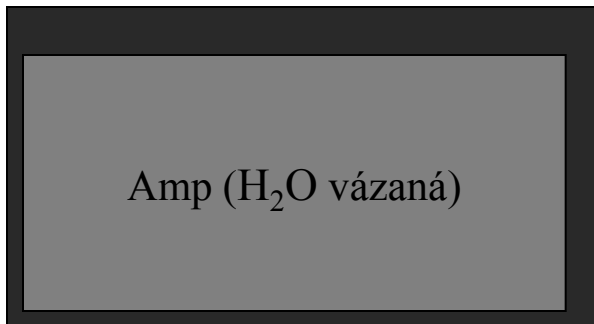
1. Fluidní fáze a geologické procesy v zemské kůře
2. Prográdní a retrográdní metamorfní reakce
3. Vliv fluidní fáze na průběh metamorfních reakcí
4. Dehydratační a dekarbonatizační reakce
5. Uzavřený a otevřený systém
6. Metamorfní reakce v karbonátových horninách

1) Fluidní fáze a geologické procesy v kůře

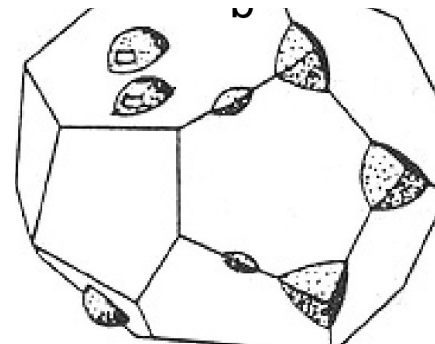
Pozice fluid v horninách:

- vázaná fluida: některé minerály (karbonáty, amfiboly, slídy) obsahují ve své struktuře $(OH)^-$, $(CO_2)^{2-}$
- fluida absorbovaná na povrch zrn: vrstva molekul H_2O a CO_2 o tloušťce několika \AA , pohyblivost těchto molekul závisí na okolním PT a charakteristikách povrchu zrna (přilnavost, elektrostatické vlastnosti, atd.).
- fluida rozpuštěná v silikátové tavenině: v migmatitech se voda ze slíd nebo amfibolů stává součástí taveniny a zůstává bezvodý restit
- volná fluida: v pórech mezi minerálními zrny a na drobných puklinách:
 - a) na základě geof. dat se zdá, že ve svrchní kůře (\sim do 15 km) se fluida pohybují po puklinách, které komunikují s povrchem ($P_{\text{fluid}} < P_{\text{litostatický}}$)
 - b) ve spodní kůře je pohyb fluid vázán na síť horizontálních puklin bez komunikace s povrchem ($P_{\text{fluid}} = P_{\text{litostatický}}$)

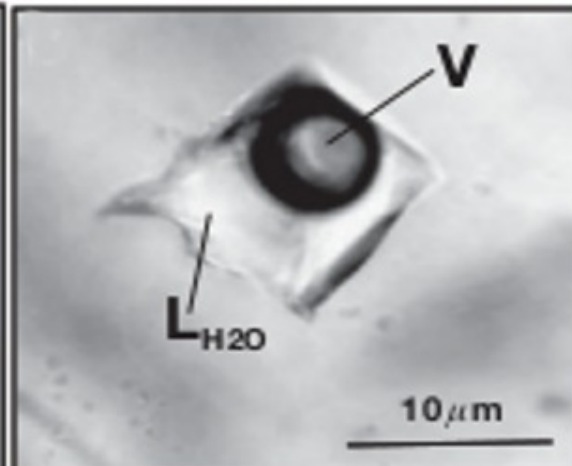
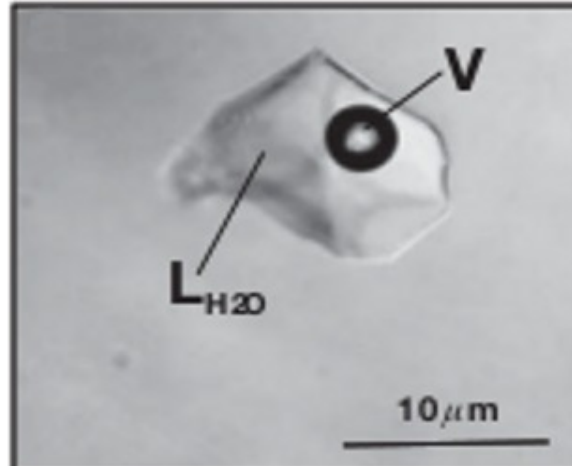
H_2O absorbovaná na povrchu zrna



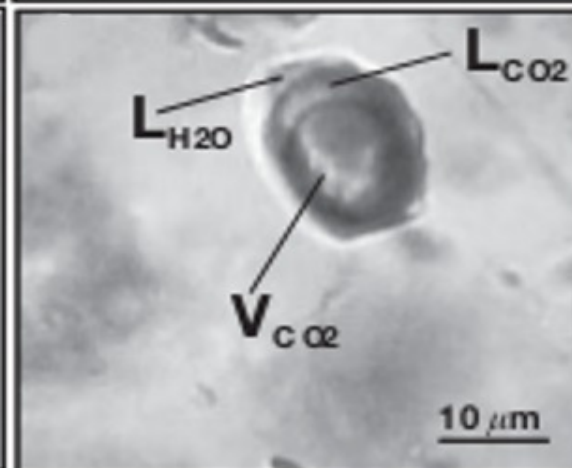
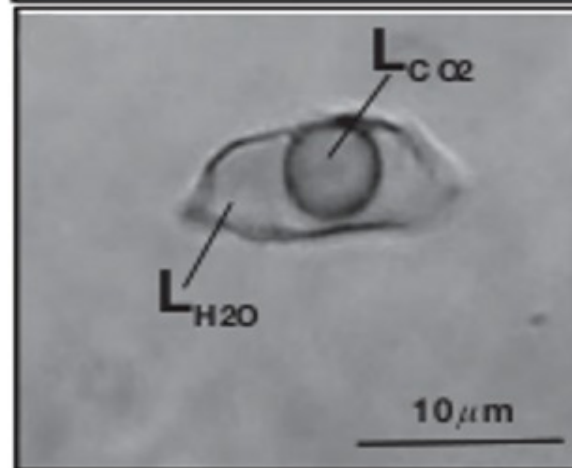
H_2O volná



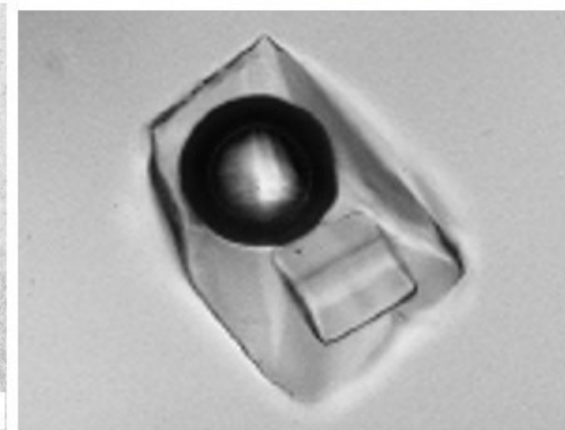
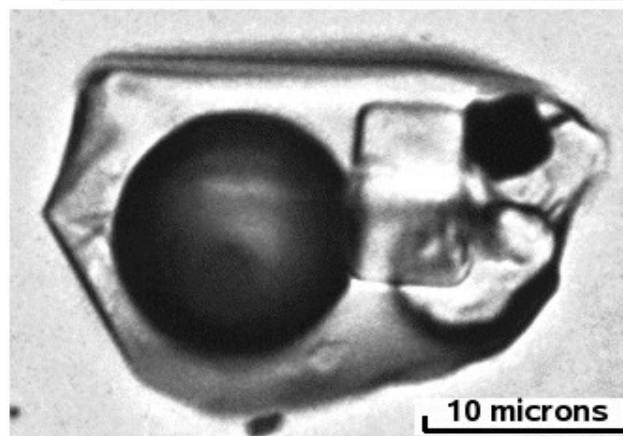
**Aqueous inclusions
vapour and liquid**

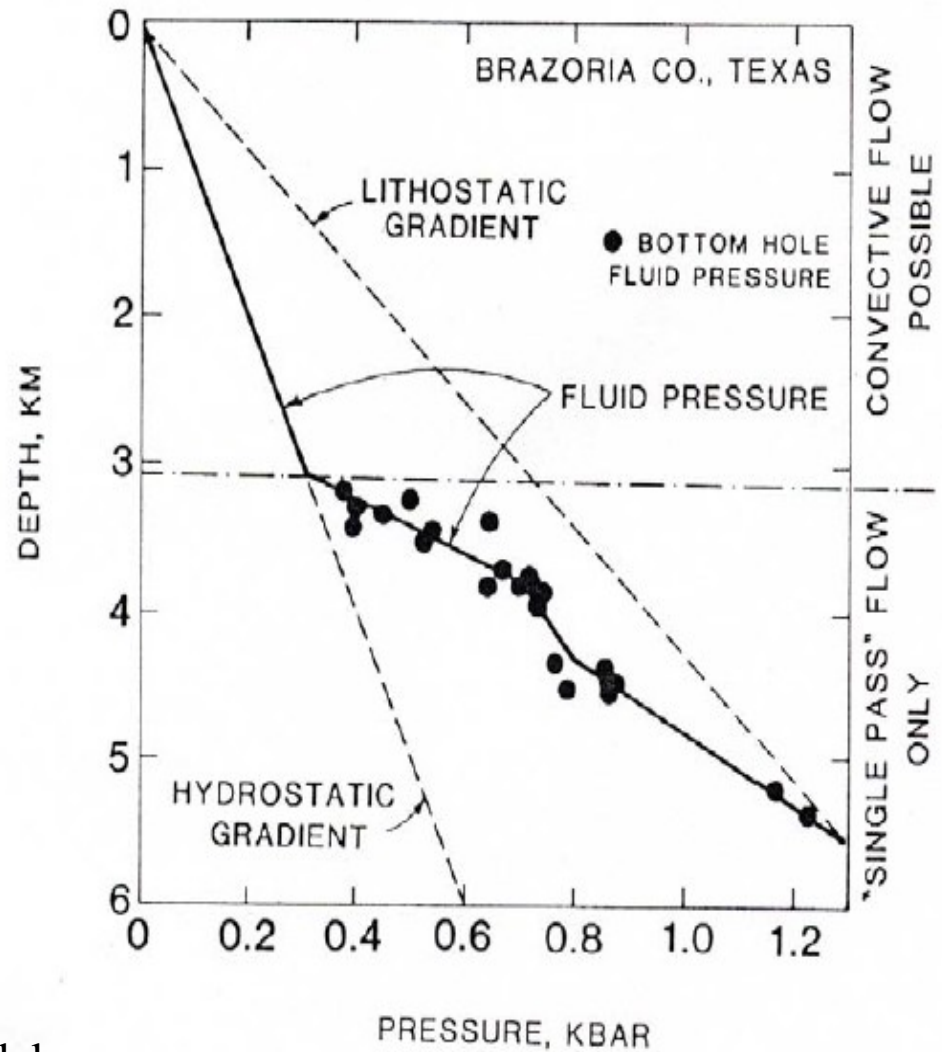
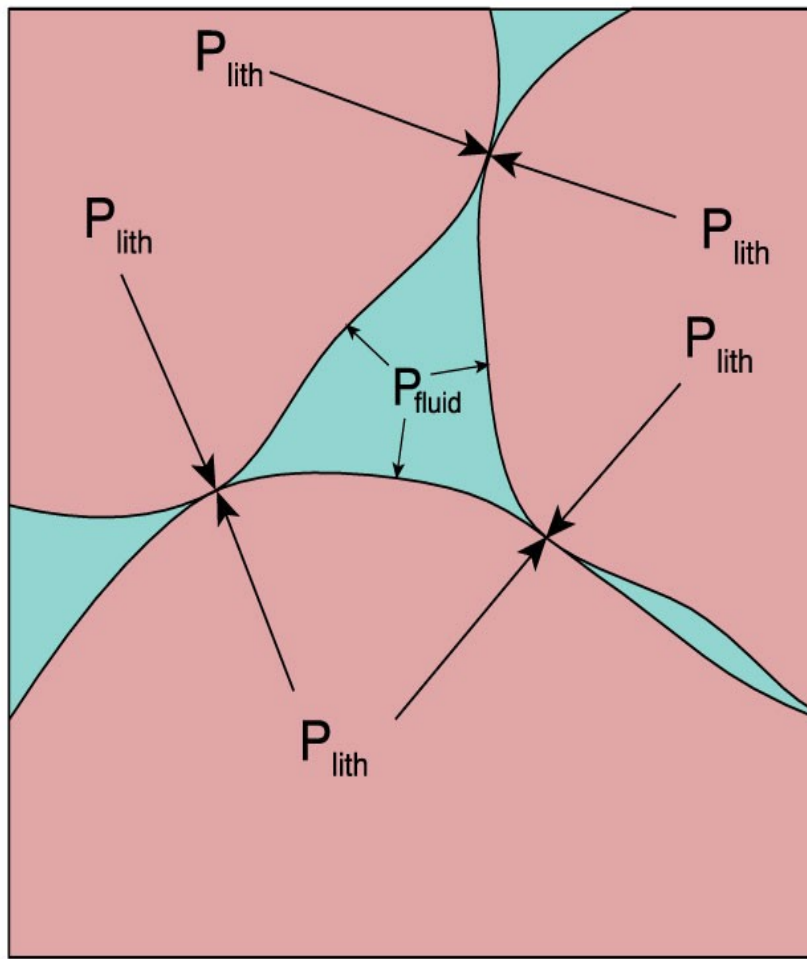


**CO₂ rich inclusions
with liquid CO₂**



**Highly saline inclusions
NaCl > 26 wt % for halite**





Vztah mezi litostatickým a hydrostatickým tlakem:

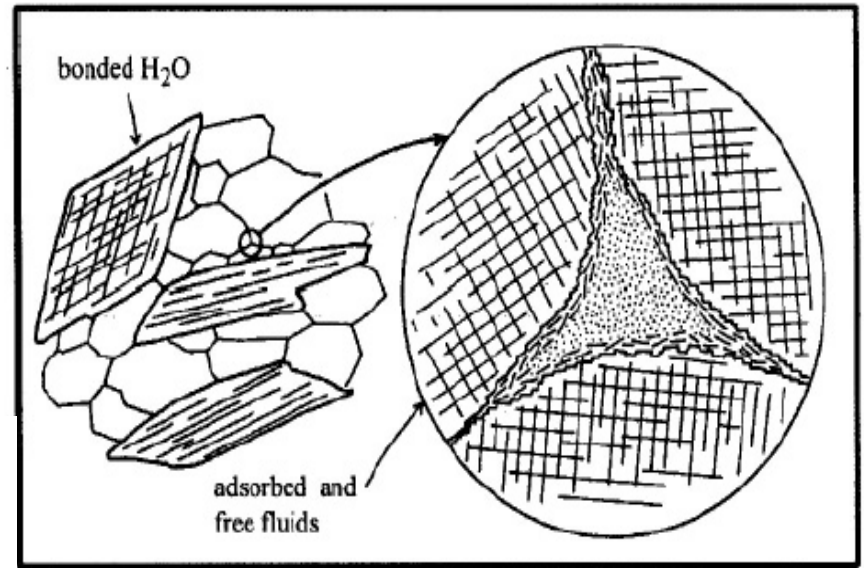
- v sedimentech na jednotlivá zrna působí litostatický tlak díky vzájemnému kontaktu zrn
- v prostoru mezi zrna působí tlak fluid
- v sedimentárních bazénech bývá tlak fluid o 10 až 20 % nižší než litostatický
- v podmínkách metamorfózy jsou oba tlaky často stejné

Složení metamorfních fluid:

- H_2O , CO_2 , F, Cl, N_2 , CH_4 , SH_2
- metamorfní fluida jsou směsí několika komponent proto užíváme P_{pf} (je funkcí celkového tlaku P_s a molárního zlomku složky ve fluidní fázi)

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = P_s \left(\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CH}_4 \dots} \right) = P_s X_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$P_s \text{ or } P_{\text{total}} = \Sigma P_{\text{pf}} = P_{\text{H}_2\text{O}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CH}_4} \dots$$



rozdíl mezi volnou absorbovanou a vázanou vodou v horninách

- to platí jen pro ideální plyny při termodynamických výpočtech užíváme fugacitu jako vyjádření chemického potenciálu ve fluidní fázi.

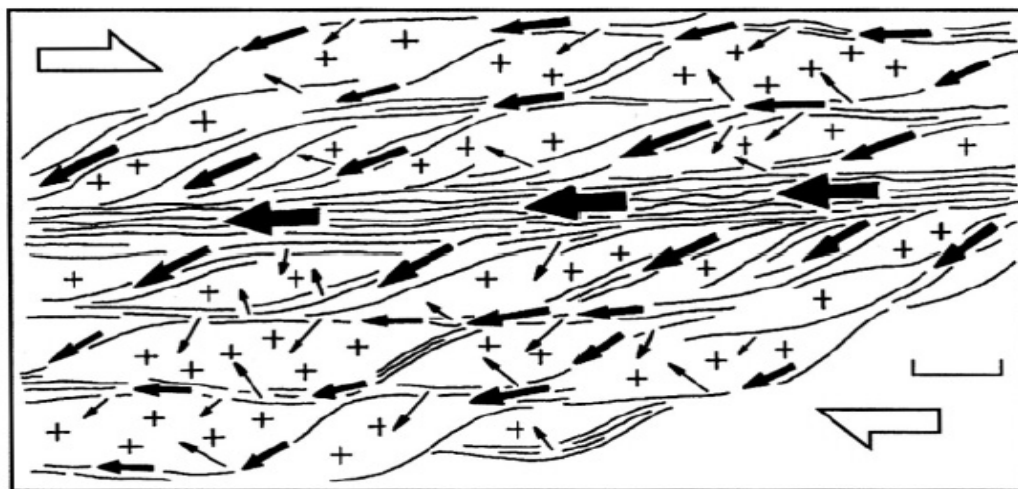
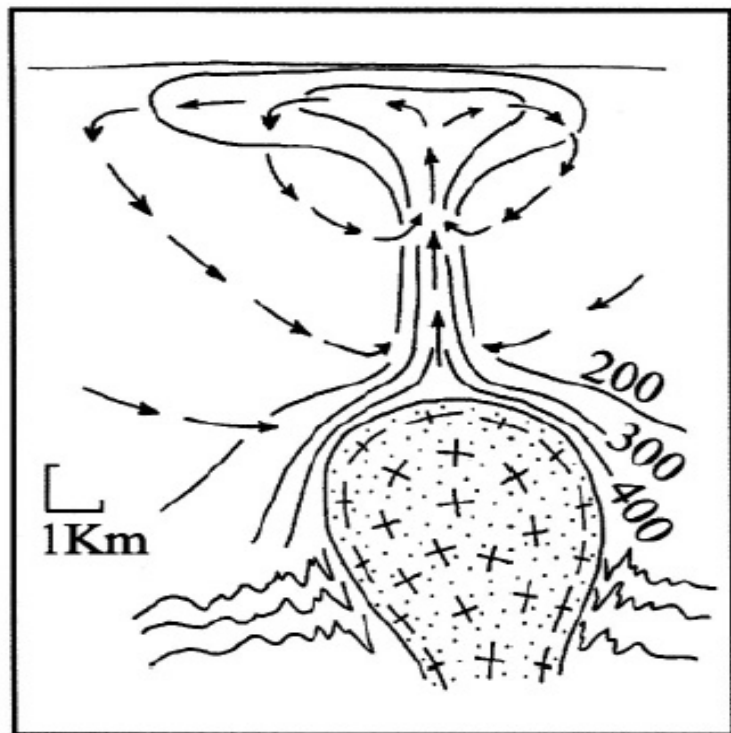
$$\mu_{\text{CO}_2(T, P, x)} = \mu^{\circ}_{\text{CO}_2} + RT \ln f_{\text{CO}_2}$$

$$\text{kde } \mu^{\circ}_{\text{CO}_2} = \mu_{\text{CO}_2(T, 1, 1)}$$

$\begin{matrix} P = 1 \text{ bar} & X_{\text{CO}_2} = 1 \\ \swarrow & \searrow \\ \mu_{\text{CO}_2(T, 1, 1) \end{matrix}$

Výskyt fluid v zemské kůře

- fluida jsou v hornině přítomna v pórech mezi jednotlivými zrny, v inkluzích nebo v trhlinách
- v kontinentální kůře fluida nejčastěji migrují podél tektonických poruch
- do větších hloubek se dostává podél subdukčních zón
- magmatická fluida – uvolňují se během krystalizace magmatu – typické intermediální až kyselé magma (Amp, Bt) obsahuje 3-4 wt.% H₂O
- metamorfní fluida – reakce uvolňující vodu – lawsonit (11 wt % H₂O), Mg-chloritoid (8 wt %), mastek (5 wt %), zoisit (2 wt %)
- v podmínkách zemské kůry mají fluida charakter vodných roztoků o teplotě 50 až 700 °C



Transport fluidní fáze podlé střižné zóny v deformovaném gabru (Mével, 1988), měřítko 10 cm

Schematický diagram konvektivního hydrotermálního systému vznikajícího v nadloží granitové intruze (Fyfe a Henley, 1973)



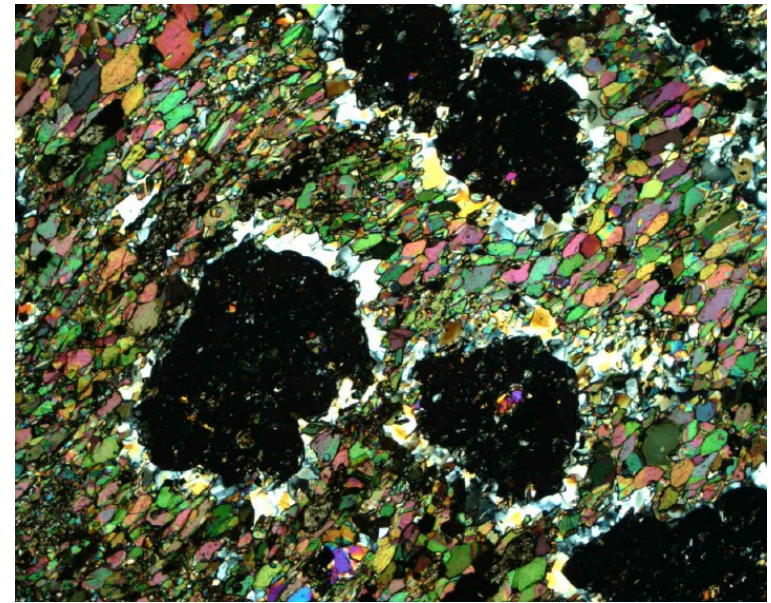
3) Prográdní a retrográdní metamorfní reakce

prográdní

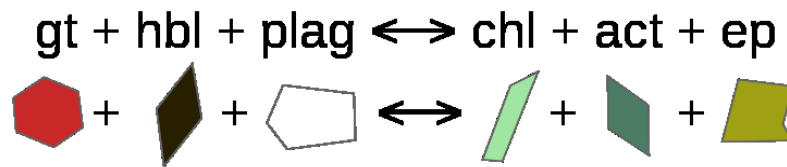
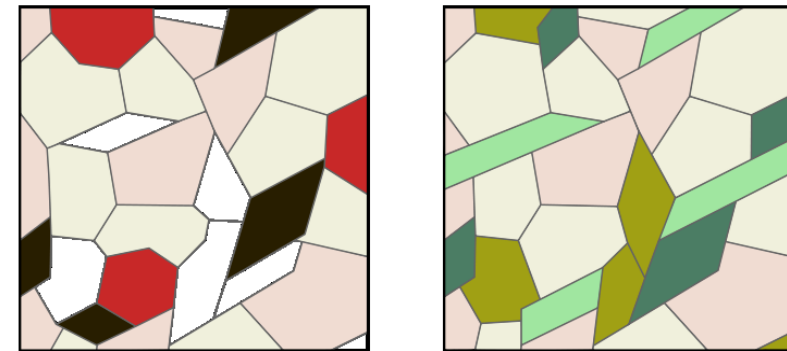
- často uvolňují vodu – dehydratační
- probíhají v důsledku rostoucí teploty
- minerály reagují snadno a vesměs kompletně (s rostoucí teplotou roste rychlost reakcí)

retrográdní

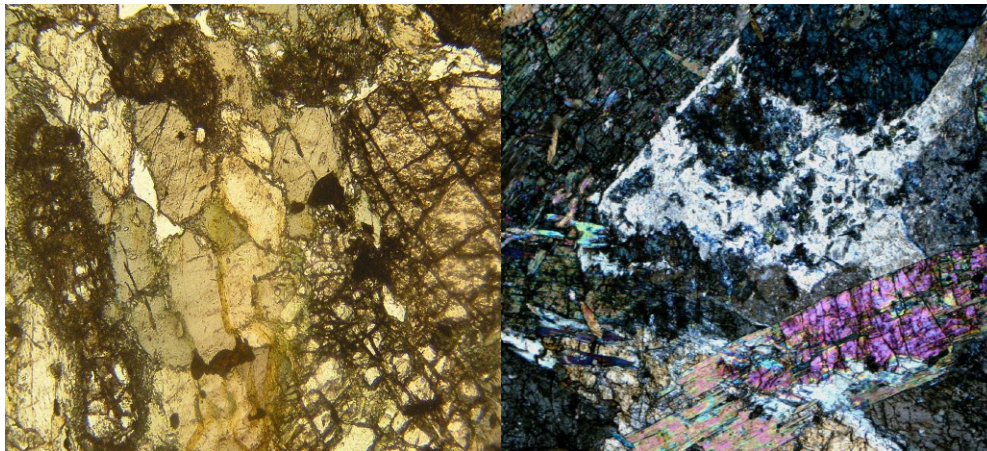
- často konzumují vodu – hydratační
- málokdy proběhnou úplně
- probíhají během výstupu horniny k povrchu (pokles teploty)
- tam kde není fluidní fáze přítomna nemusí proběhnout vůbec – metastabilní asociace



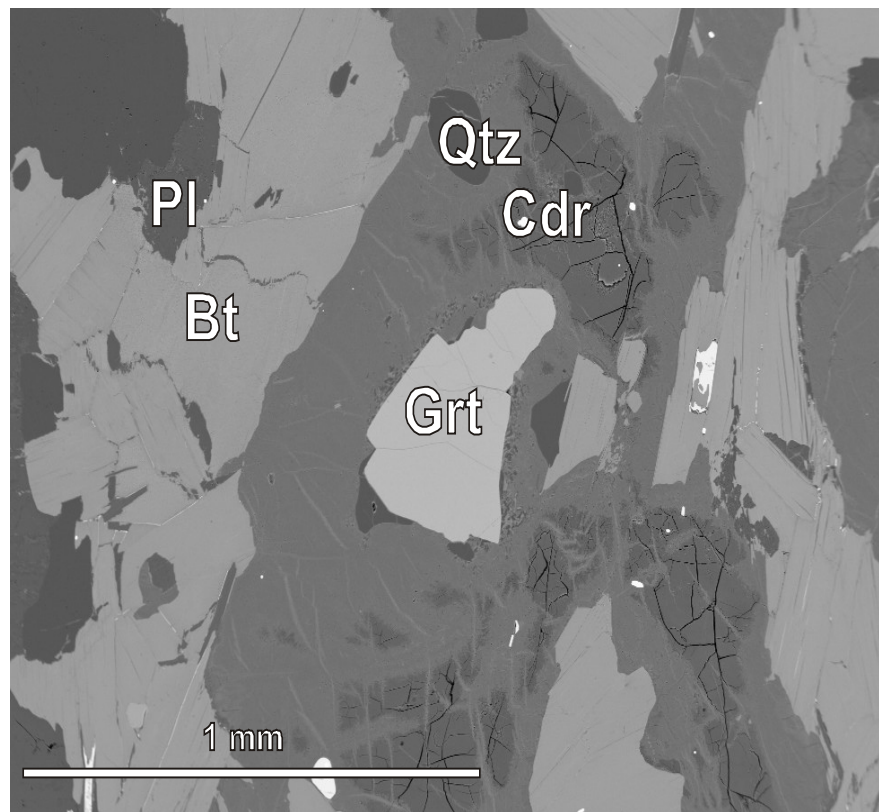
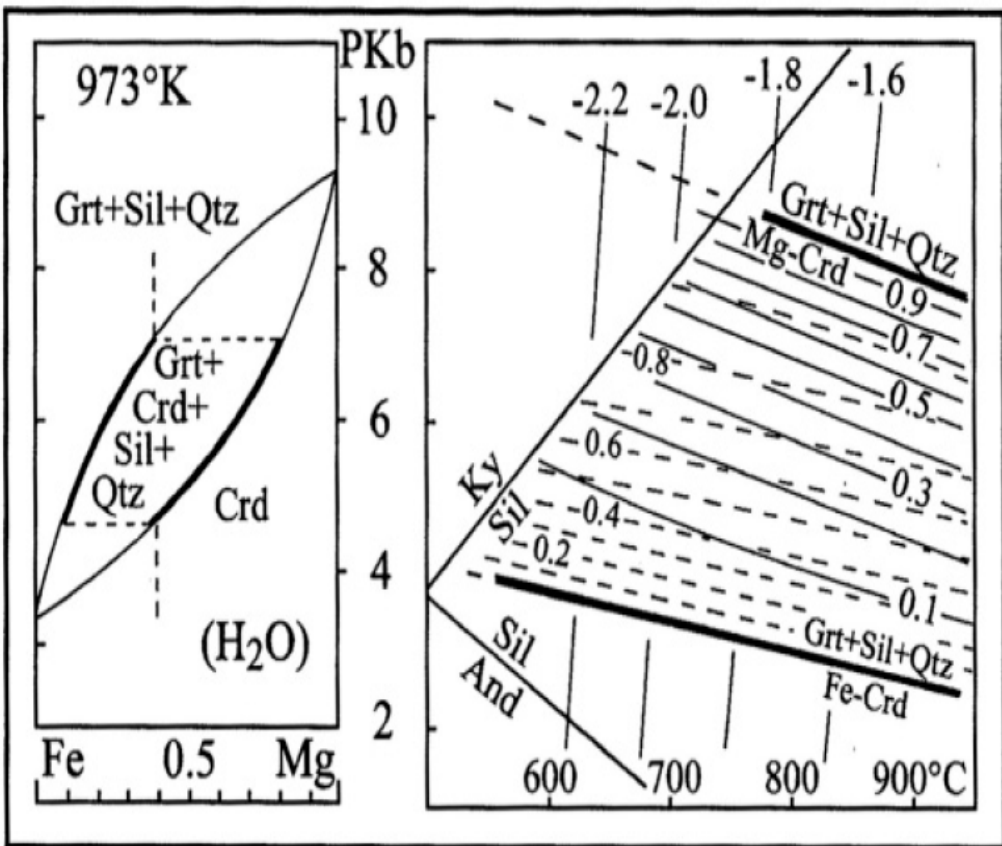
Retrográdní rozpad granátu na plagioklas a amfibol v amfibolitu –příklad dekompresní reakce



Schematický diagram vzniku granátu v amfibolitech $\text{Czo} + \text{Chl} + \text{Qtz} = \text{Grt} + \text{H}_2\text{O}$, $\text{Czo} + \text{Chl} + \text{Qtz} = \text{Amp} + \text{An} + \text{H}_2\text{O}$
(http://en.wikipedia.org/wiki/File:Metamorphic_reaction_EN.svg)

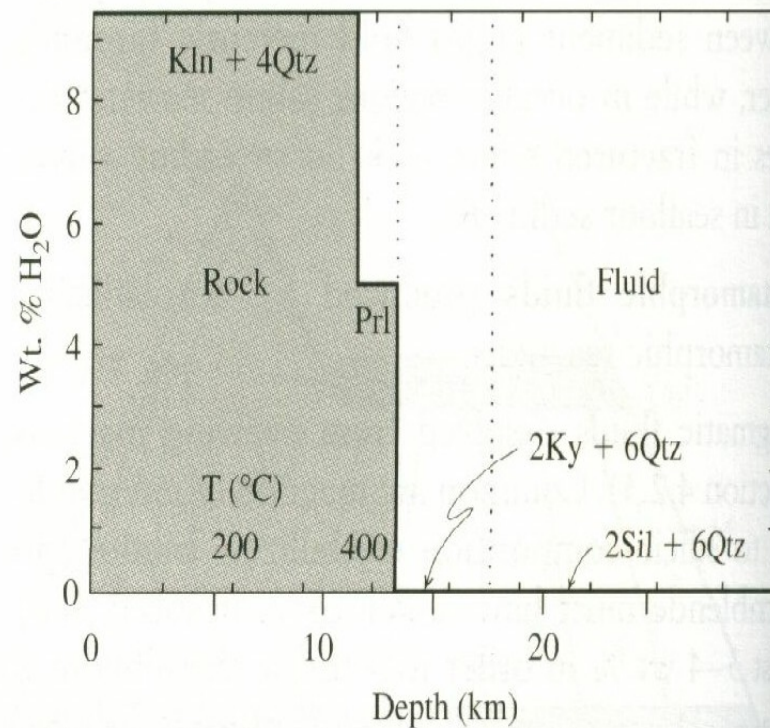
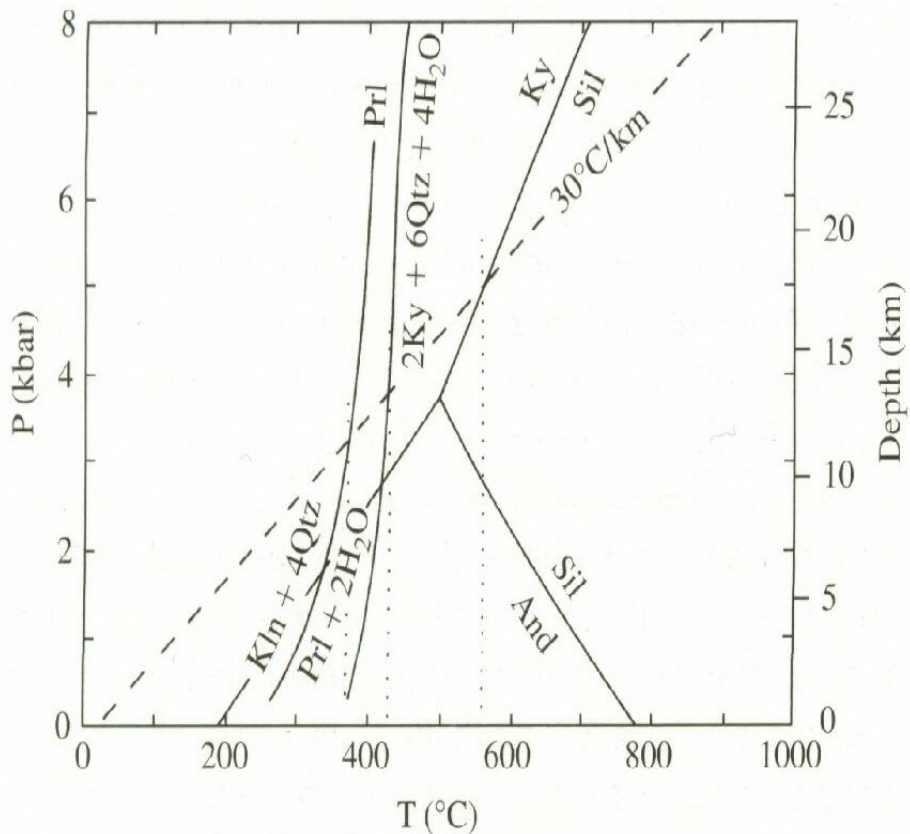
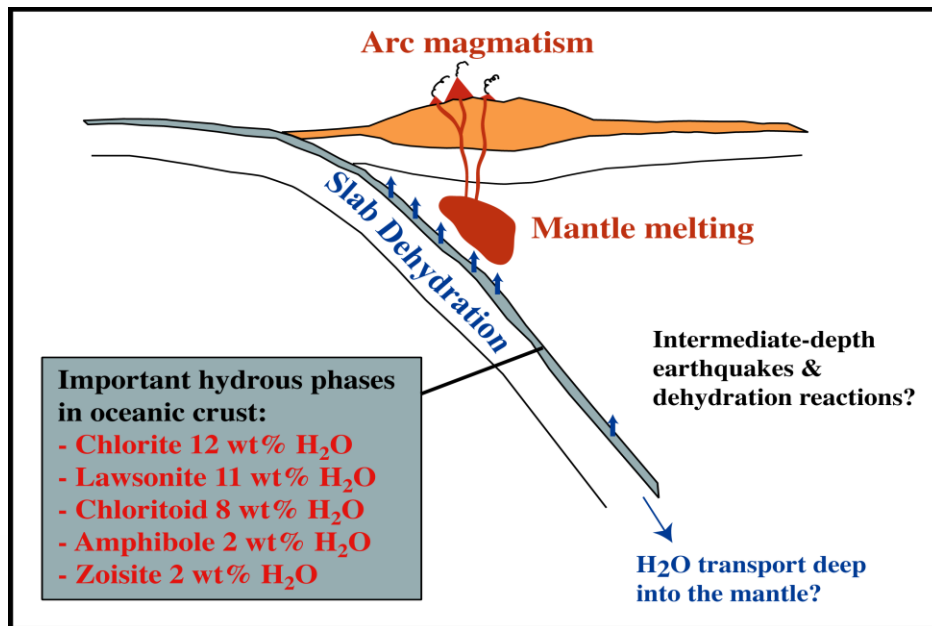


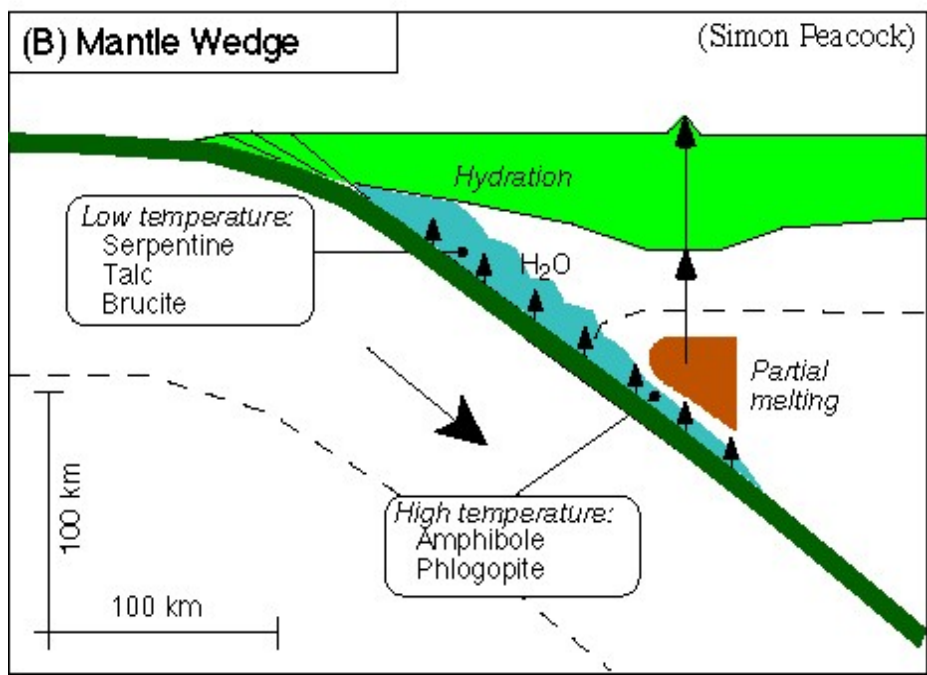
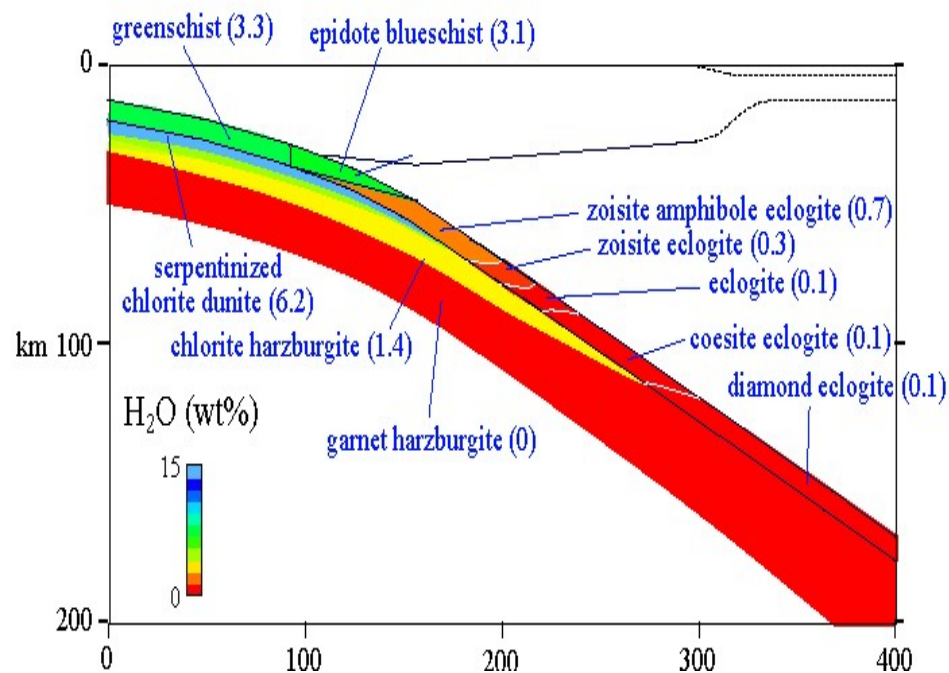
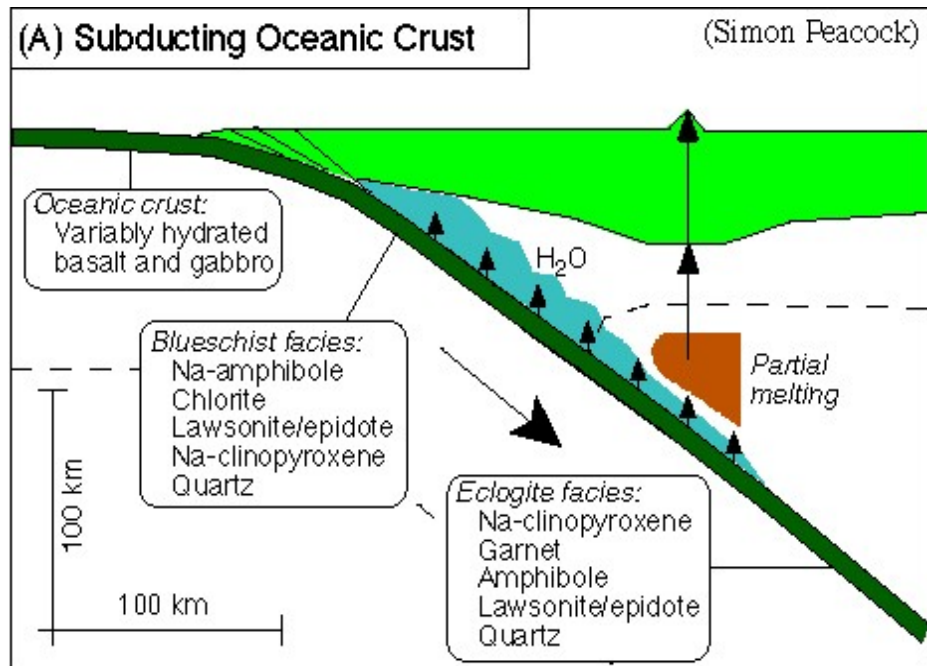
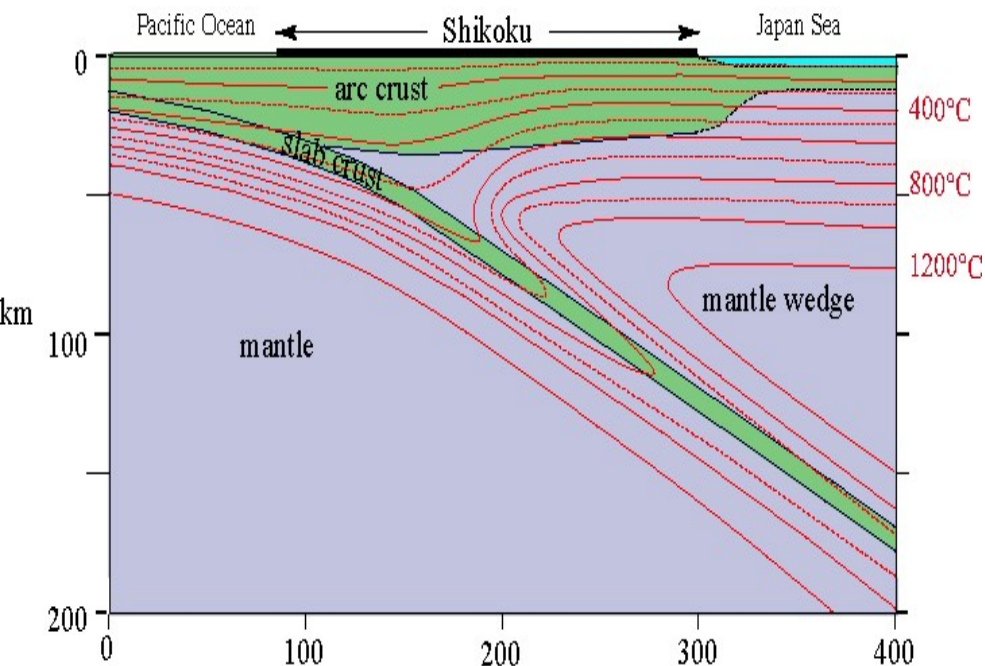
- hydratační a dehydratační reakce mohou být využity pro určení PT podmínek
- $\text{Grt} + \text{Sill} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cdr}$
- tato divariantní metamorfní reakce může sloužit jako geobarometr
- geobarometr může být využit v poli ohraničeném reakcí pro Mg a Fe koncový člen
- složení Cdr vyjadřují čárkované linie a plné vyjadřují složení Grt (Kornprobost 2002)



Příklad progradní dehydratačních reakce v uzavřeném systému

- devolatilizační reakce - endotermické (spotřebovávají teplo)
- rozpad kaolinitu








**HP-rocks:
proxies for fore-arc processes**

aqueous fluids, $T < 650^{\circ}\text{C}$
low element mobility

LILE: Large Ion
Lithophile Elements
(K, Rb, Sr, Cs, Ba)

-  Sediments
-  Mafic rocks
-  Ultramafic rocks

Fluid extraction zones:
strong depletion in LILE

**UHP-rocks:
proxies for sub-arc processes**

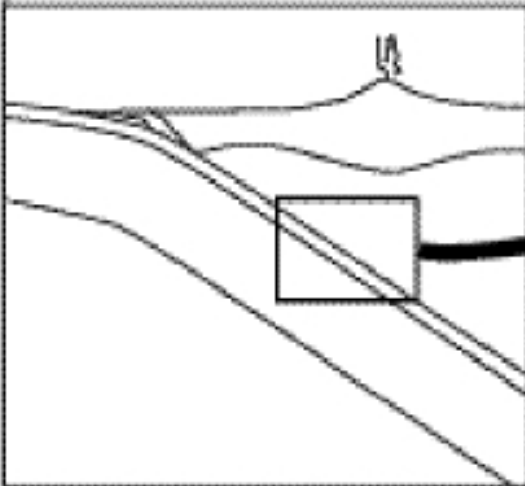
transitional fluids, $T \sim 700^{\circ}\text{C}$
elevated element mobility

aqueous fluids, $T < 1050^{\circ}\text{C}$
high element mobility

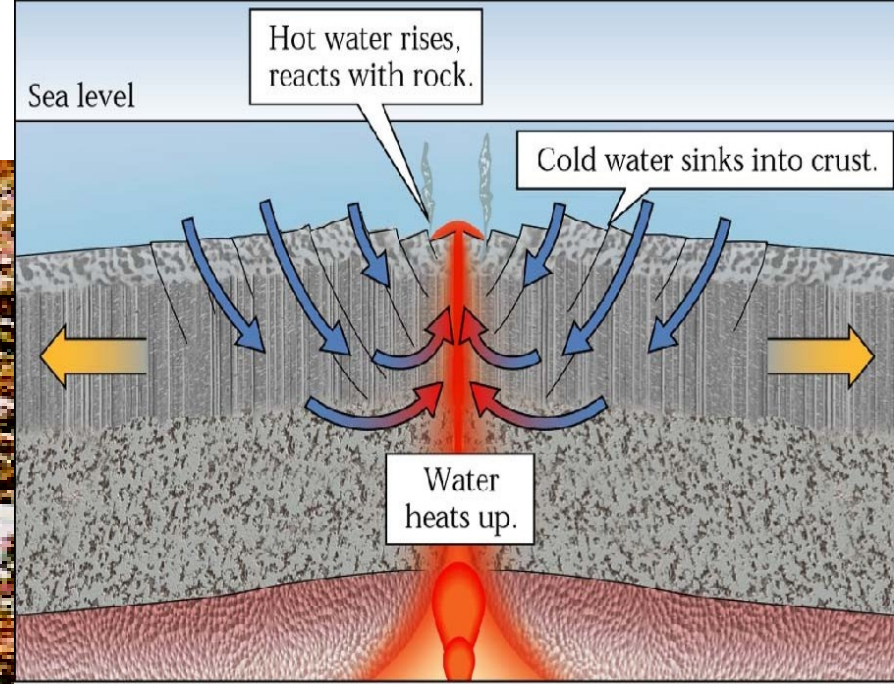
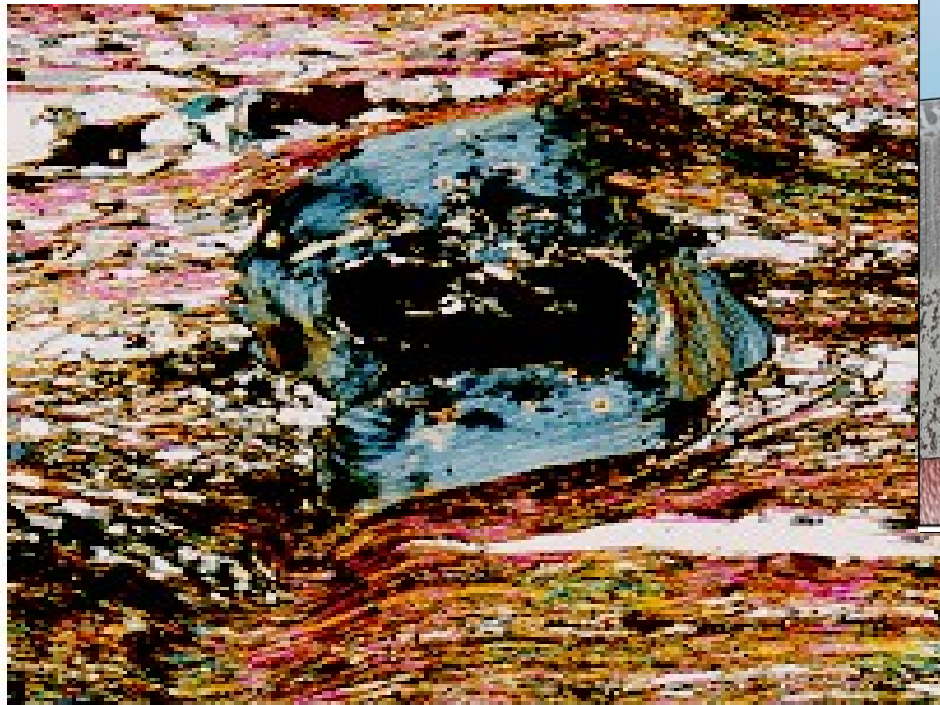
slab melt/peridotite
interaction

hydrous melts, $T > 750^{\circ}\text{C}$
very high element mobility

aqueous fluids, $T < 700^{\circ}\text{C}$
low to elevated element mobility

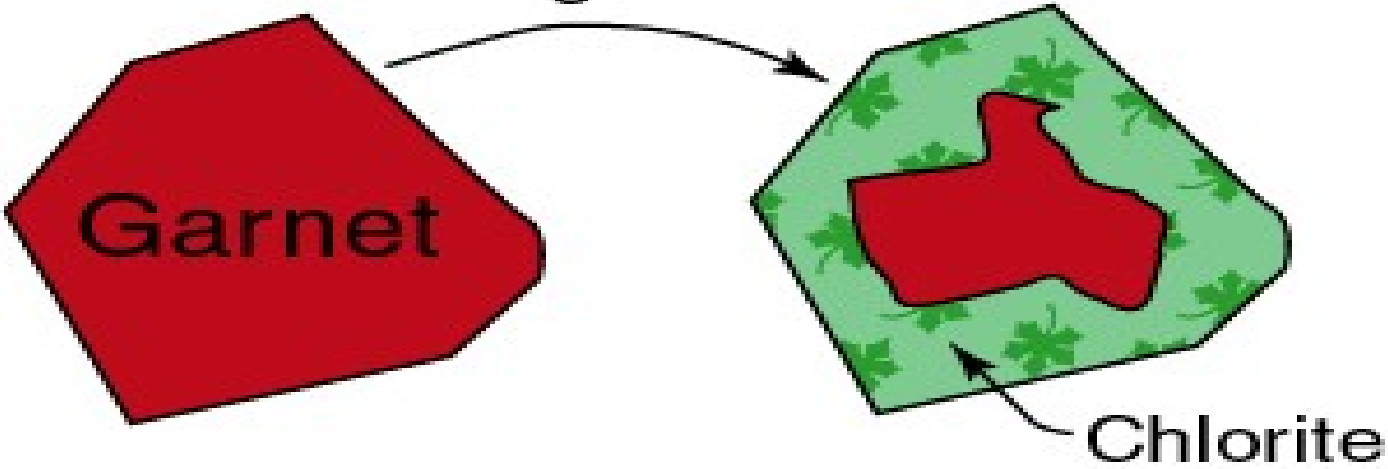


Příklad retrográdní dehydratačních reakce

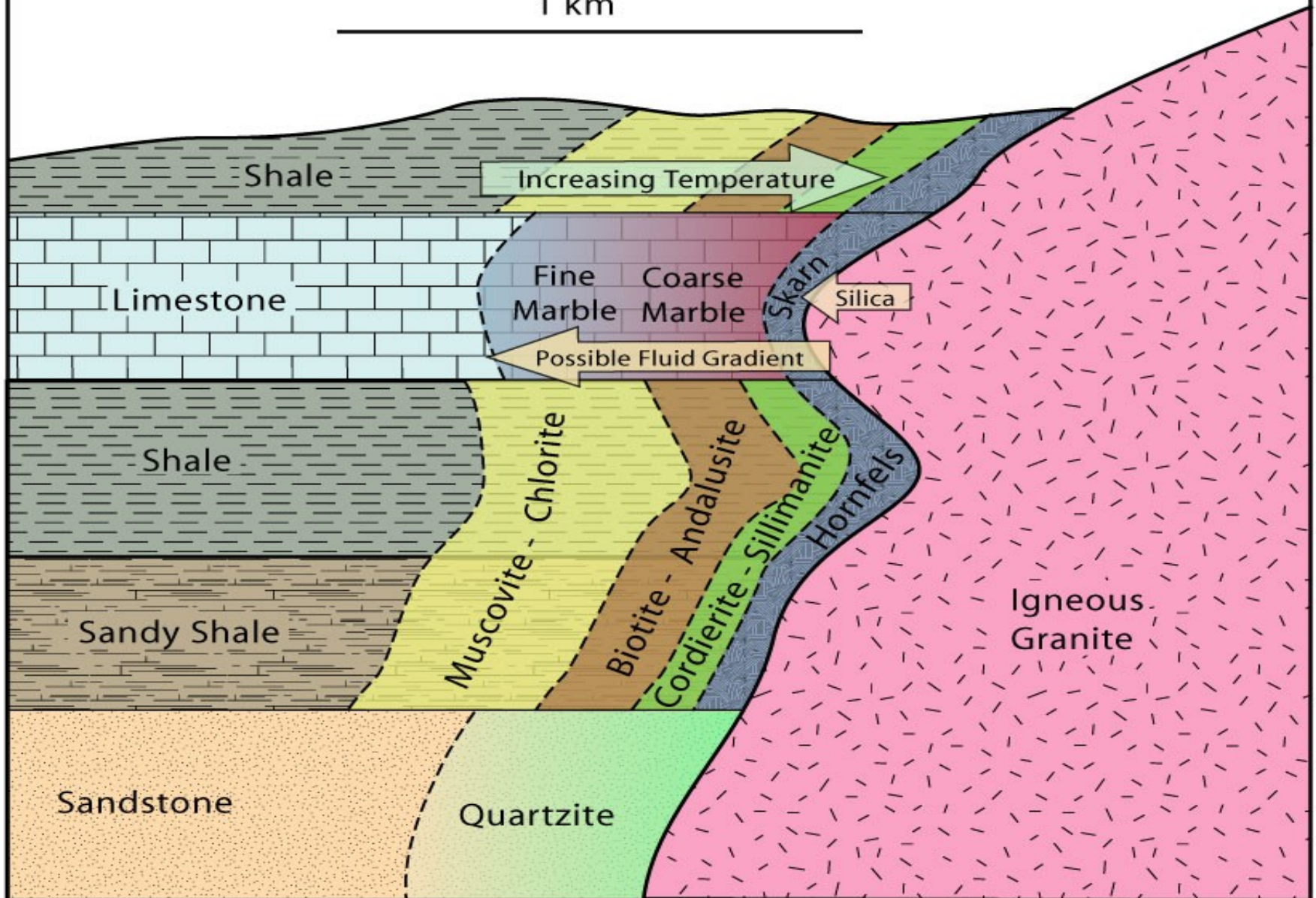


- hydratační reakce - exotermické (produkují teplo)

Retrogression



1 km



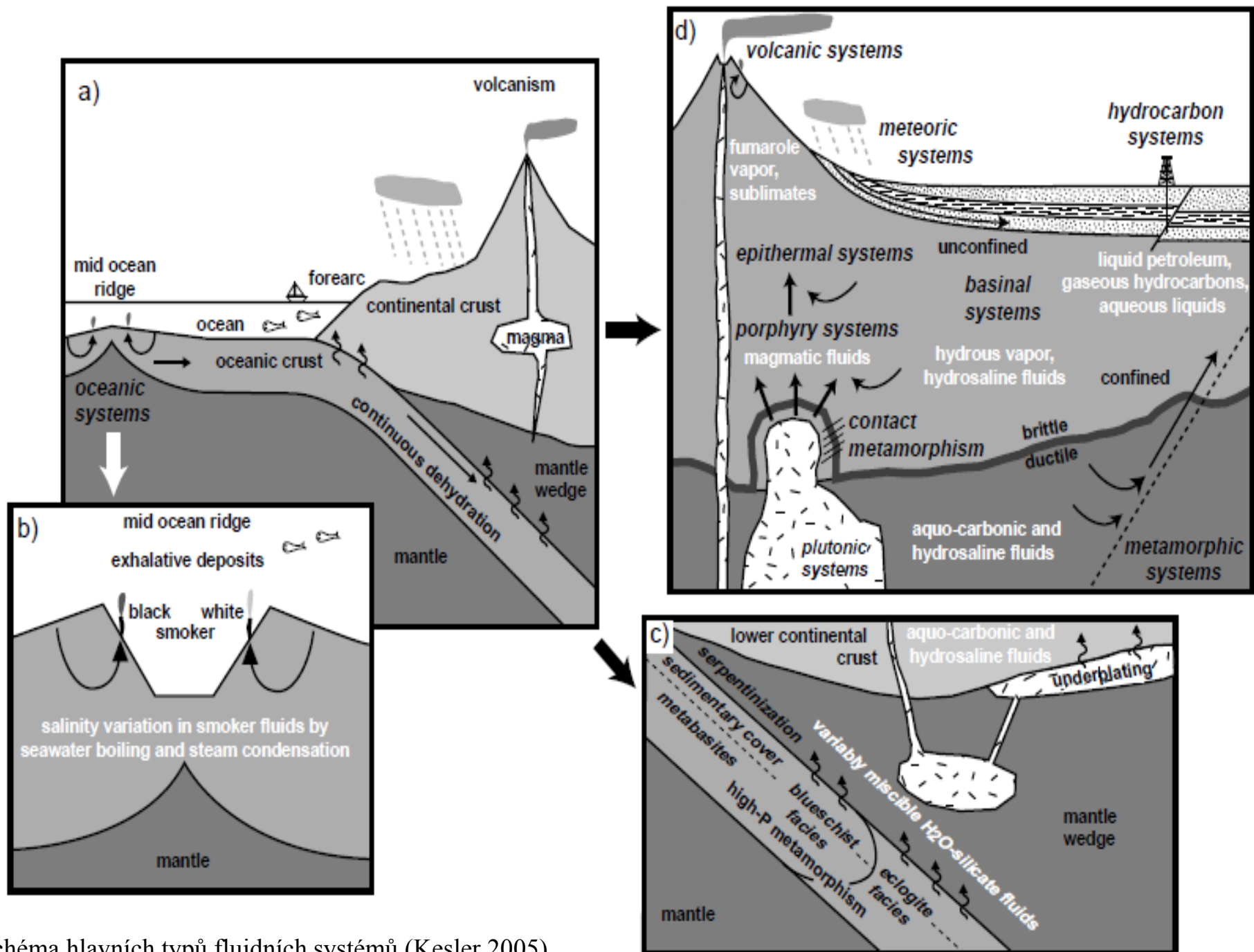
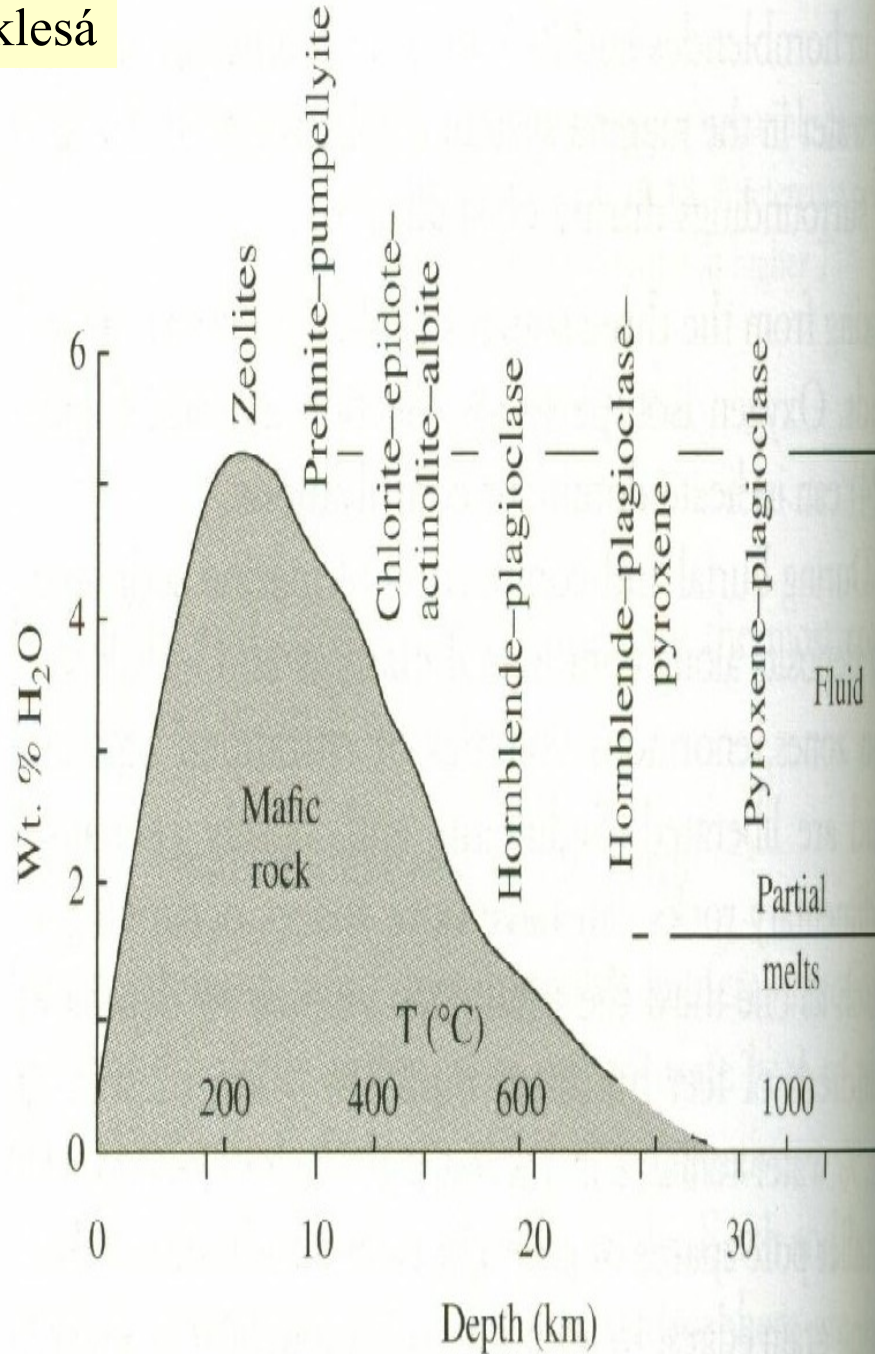
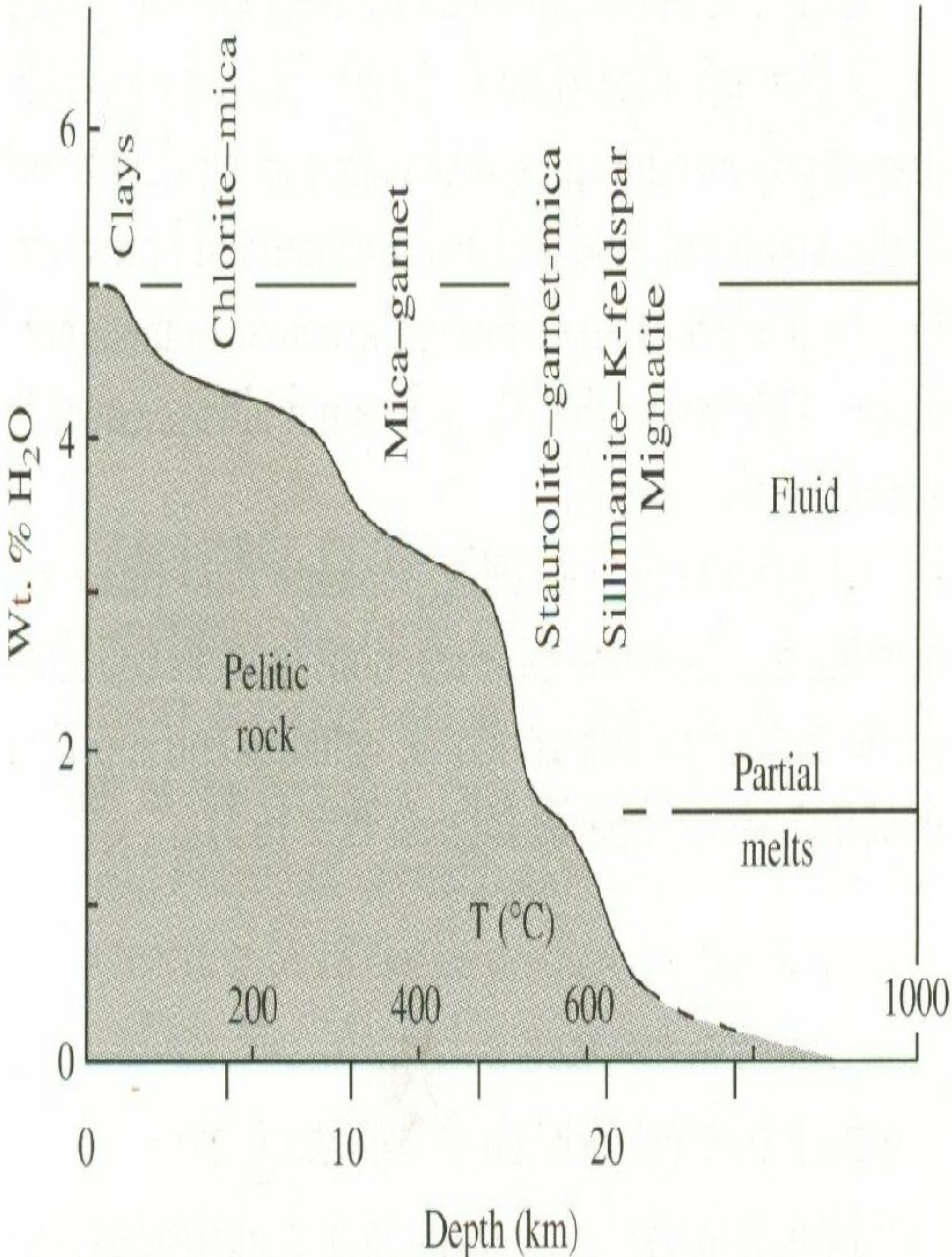
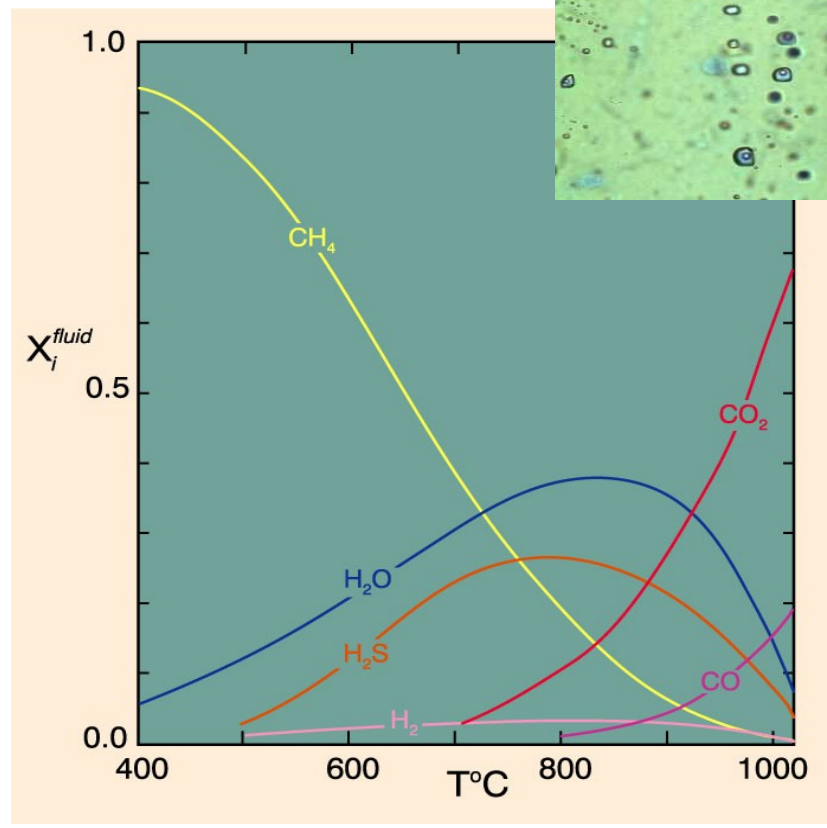
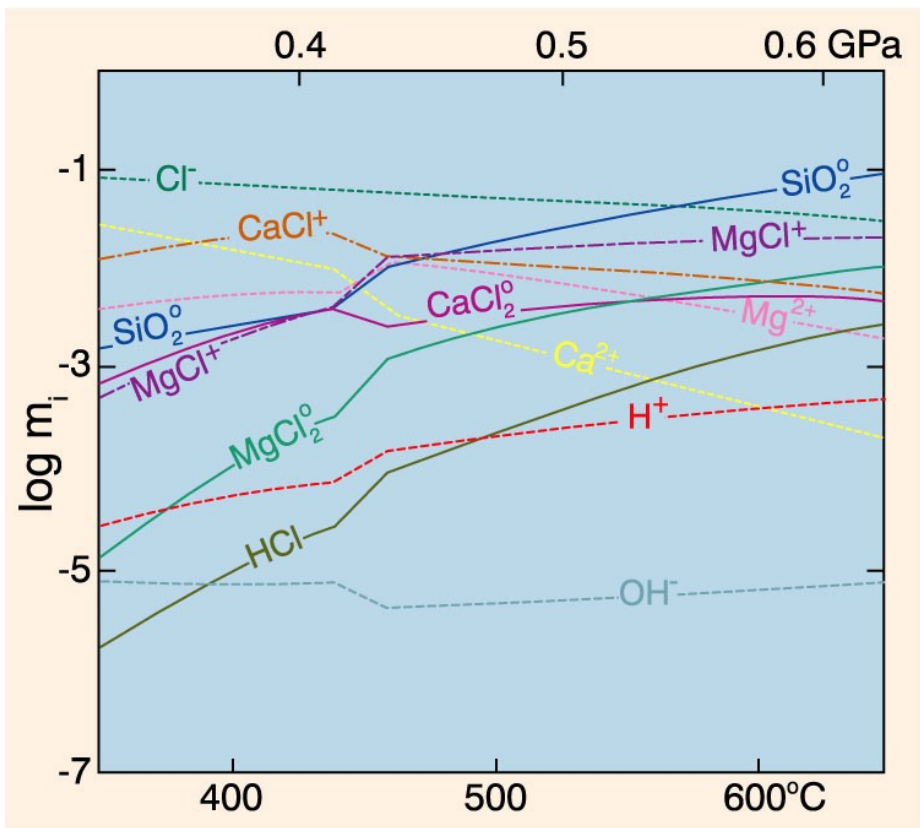
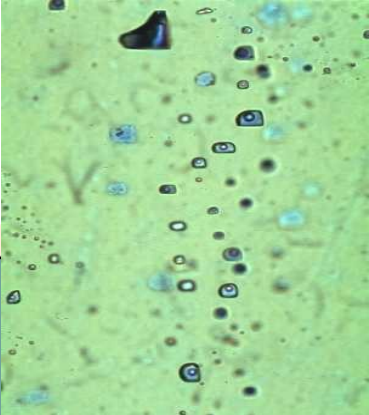


Schéma hlavních typů fluidních systémů (Kesler 2005)

S narůstající hloubkou obsah H₂O v horninách klesá



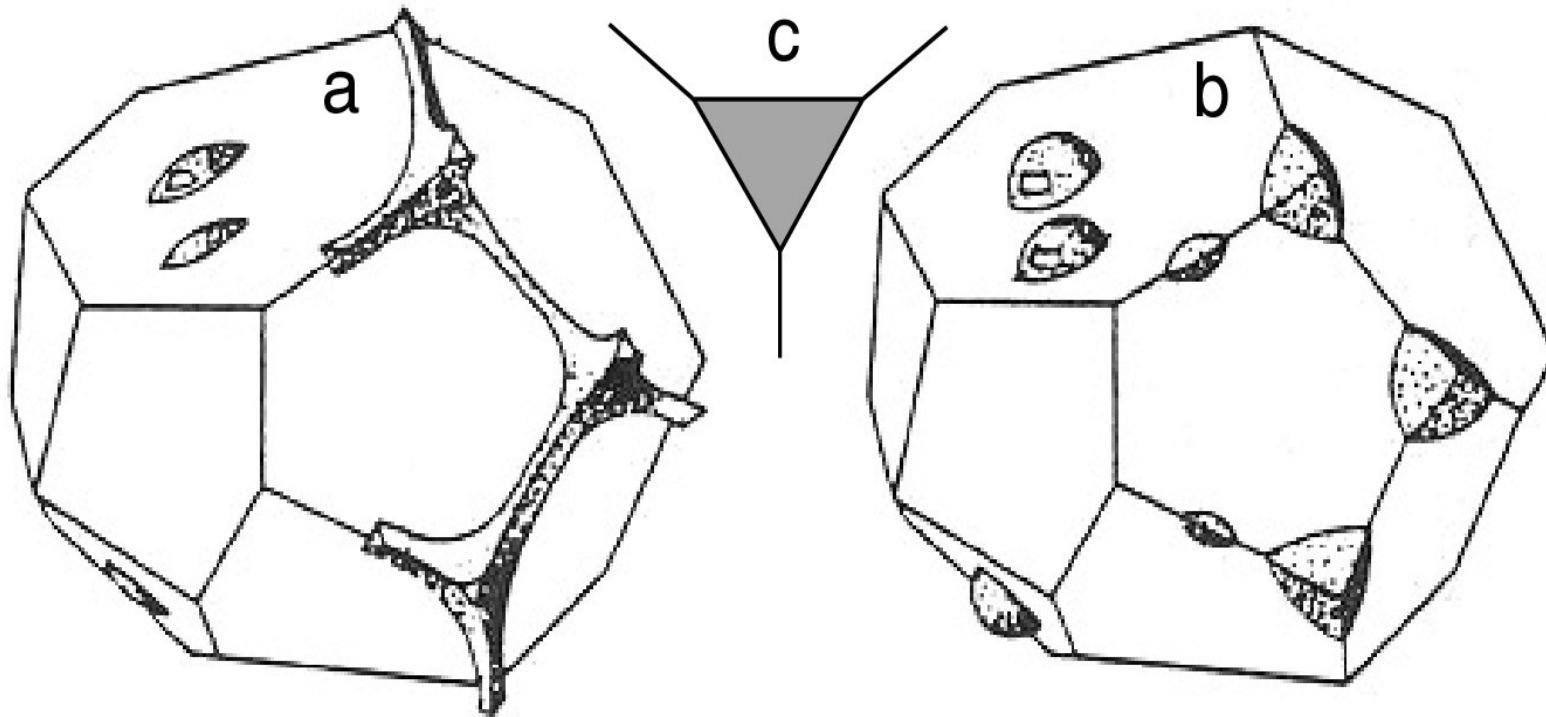
- složení fluidní fáze se může výrazně měnit s hloubkou.
- teploty a tlaky mají vliv na obsah metanu , sirovodíku a CO2



Složení $\text{H}_2\text{O} - \text{Cl}$ fluid vypočítané pro ultramafické složení okolních hornin a při geotermalním gradientu $0,1^{\circ}\text{C}/\text{bar}$: m_i je molalita. Eugster a Baumgartner (1987) *Mineral solubilities and speciation in supercritical metamorphic fluids*. In I. S. E. Carmichael and H. P. Eugster (eds.), *Thermodynamic modeling of geological materials: Minerals, fluids, melts*. Rev. in Mineralogy, 17, Mineral. Soc. Amer, pp. 367-403. Winter (2001) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.

C-O-H-S fluida koexistující s grafitem při tlaku 0,2 GPa s f_{O_2} pufrovanými křemenem-faialitem-magnetitem a f_{S_2} je řízena pyrhotinem o složení $\text{Fe}_{0.905}\text{S}$. Holloway (1981) *Compositions and volumes of supercritical fluids in the Earth's crust*. In L. S. Hollister and M. L. Crawford (1981). *Short Course in Fluid Inclusions: Applications to Petrology*. Mineral. Assoc. Canada. Winter (2001) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.

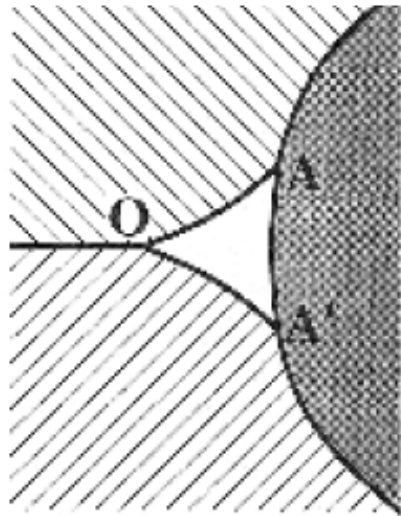
- fluida se v hornině pohybují podél puklin a intergranulár
- koncentrují se hlavně v trojných bodech kde je v kontaktu několik minerálních zrn



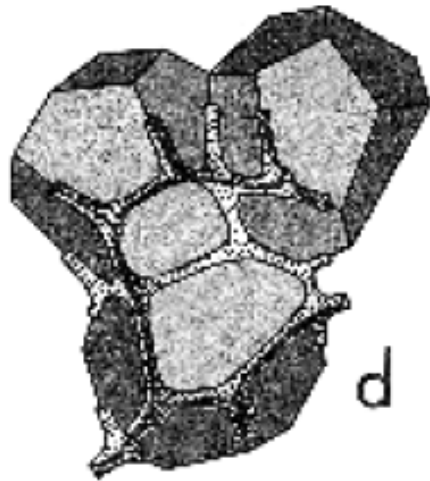
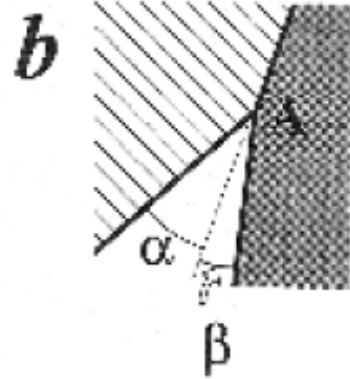
Three-dimensional distribution of fluid about a single grain at $\theta < 60^\circ$ (left) and $\theta > 60^\circ$ (right). In the center is a cross section through a fluid tube at the intersection of three mineral grains for which $\theta = 60^\circ$. After Brenan (1991) Development and maintenance of metamorphic permeability: Implications for fluid transport. In D. M. Kerrick (ed.), *Contact Metamorphism. Rev. in Mineralogy*, 26, Mineral. Soc. Amer, pp. 291-320.

- tlak fluid v systému většinou odpovídá litostatickému tlaku nebo je nižší ($P_{fluid} = P_{H_2O} + P_{CO_2}$).
- fluida uvolněná metamorfními reakcemi mají tendenci migrovat do oblastí s nižším tlakem.

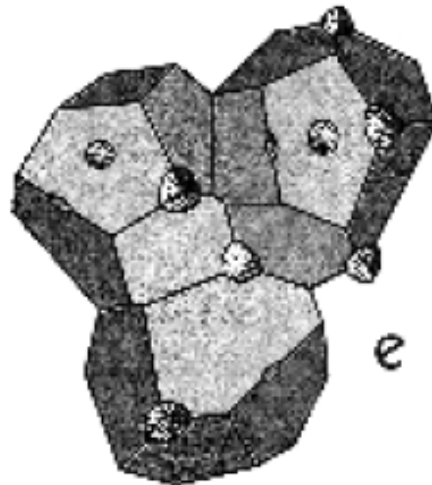
Nemísitelnost fluid



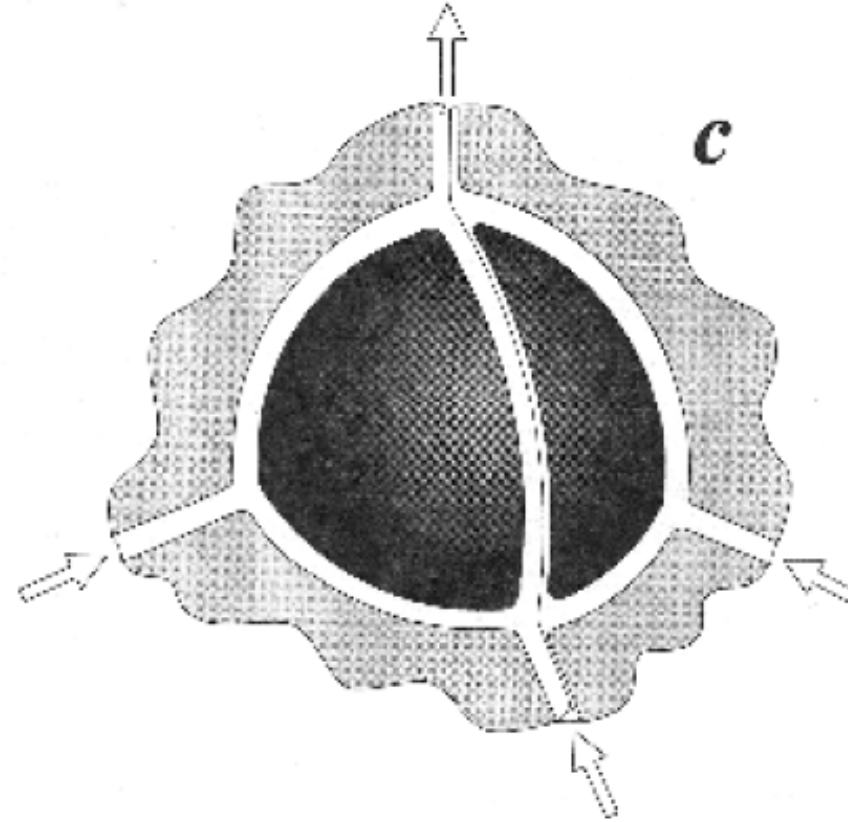
a



d

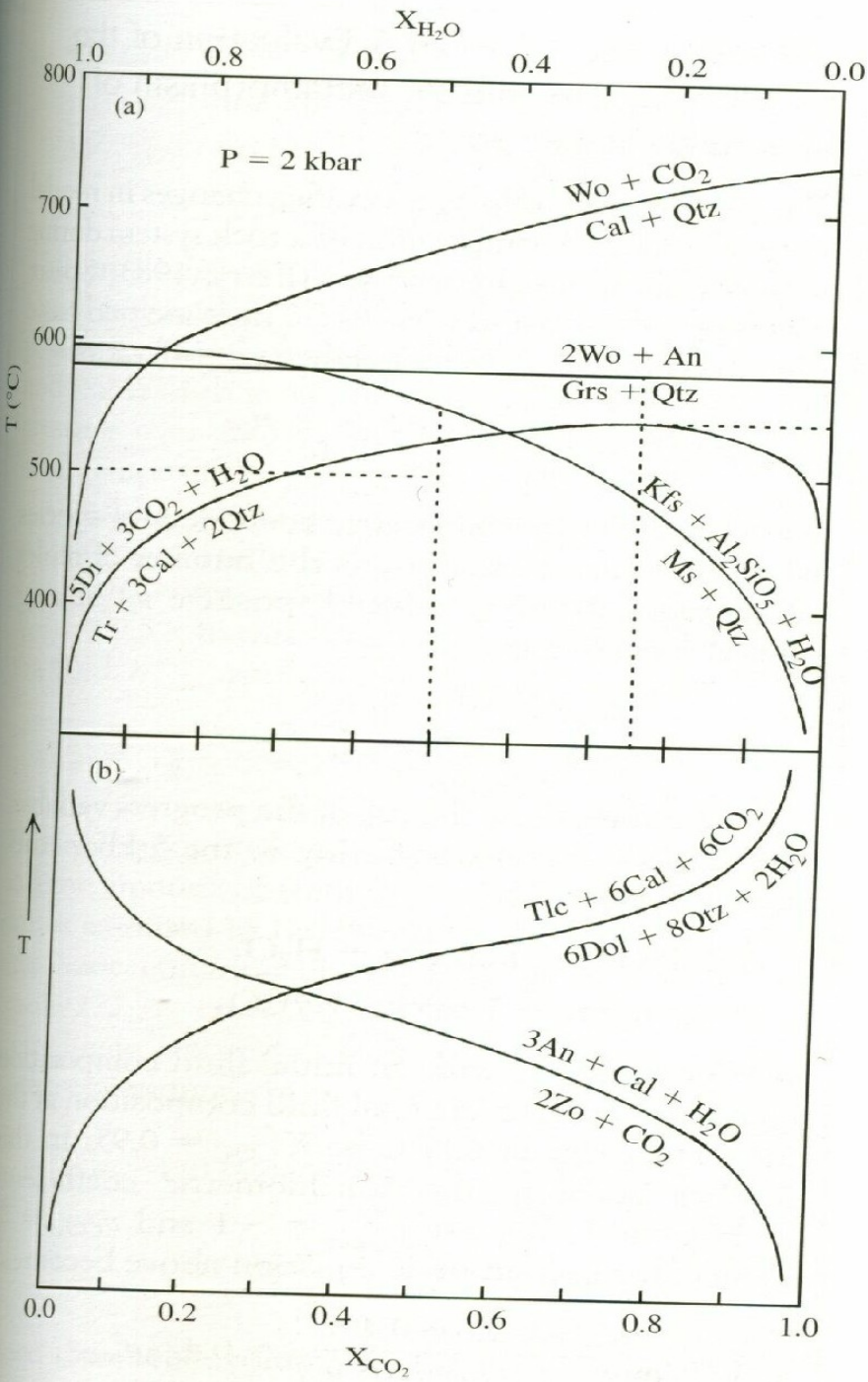


e



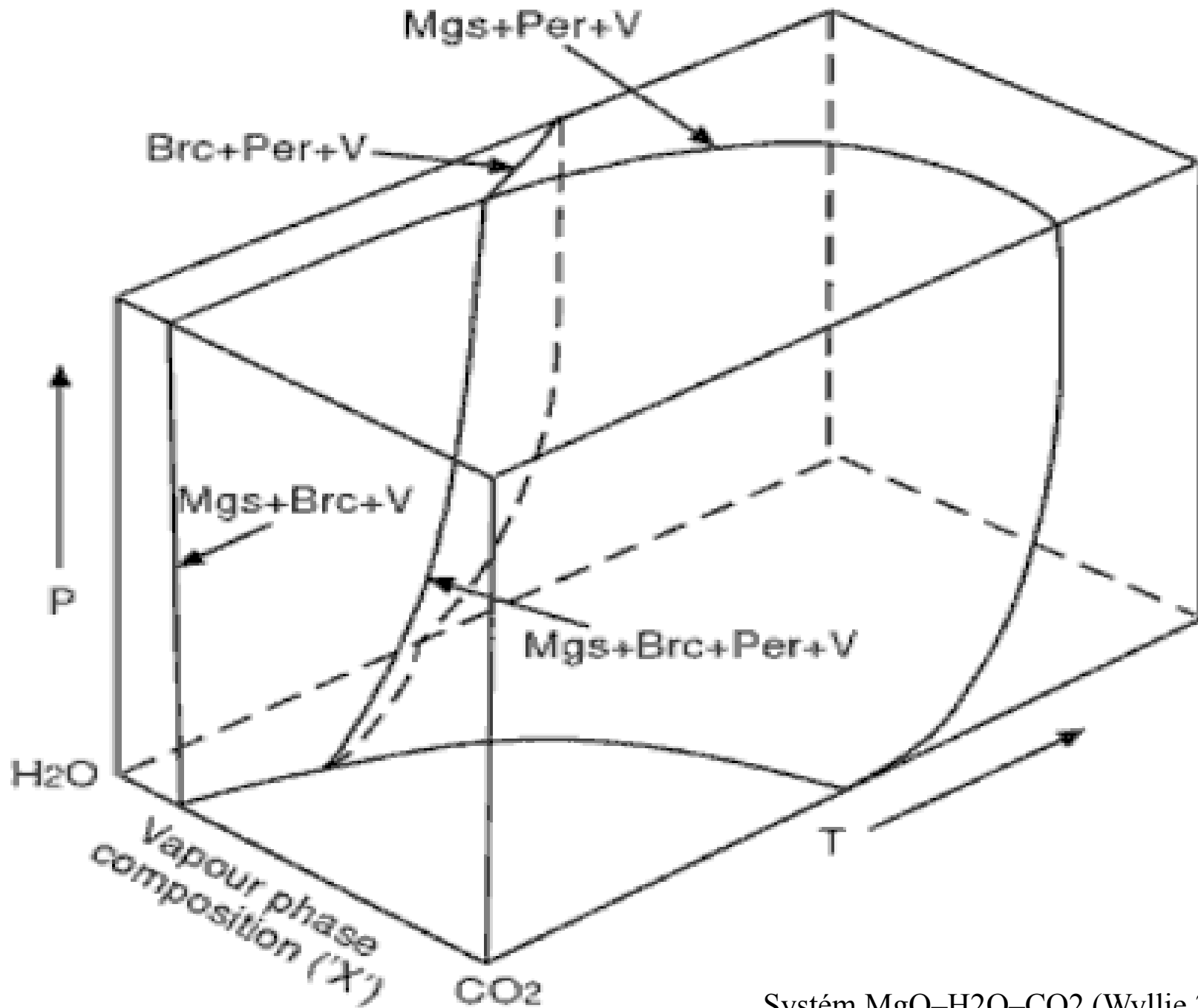
Vztah mezi dvěma zrny křemene solankou (bílá) a nemísitelným CO₂ (šedá) (a), detail vztahu těchto tří fází (b), geometrie této směsi na kontaktu tří zrn křemene (c) CO₂ vytváří oválnou výplň dutiny které lemují kanály solanky (Gilbert et al 1998)

Rovnovážný tvar intergranulárních fluid (Gilbert et al 1998)



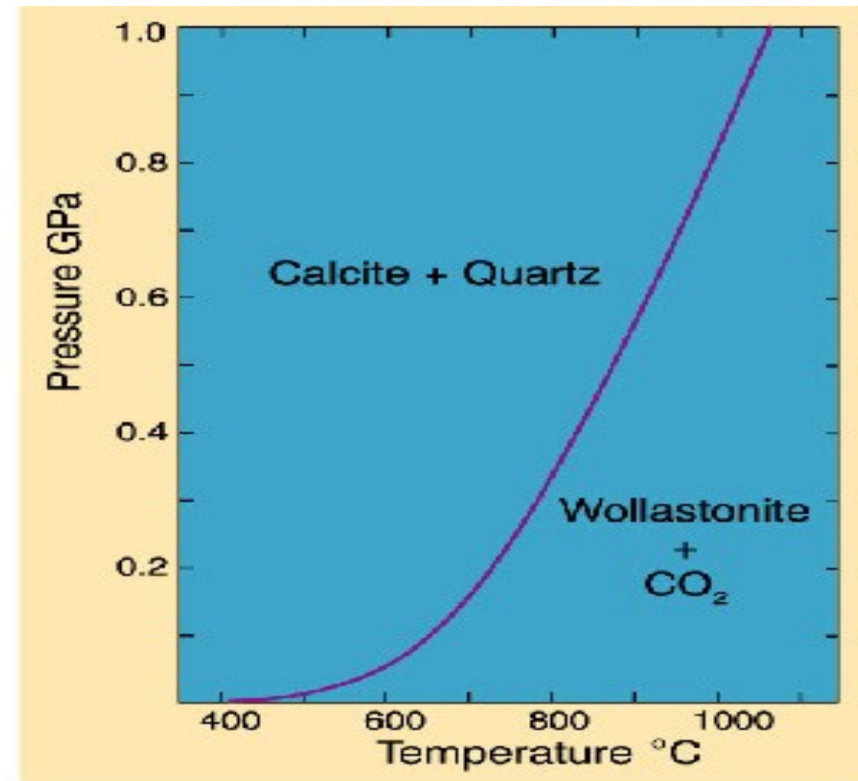
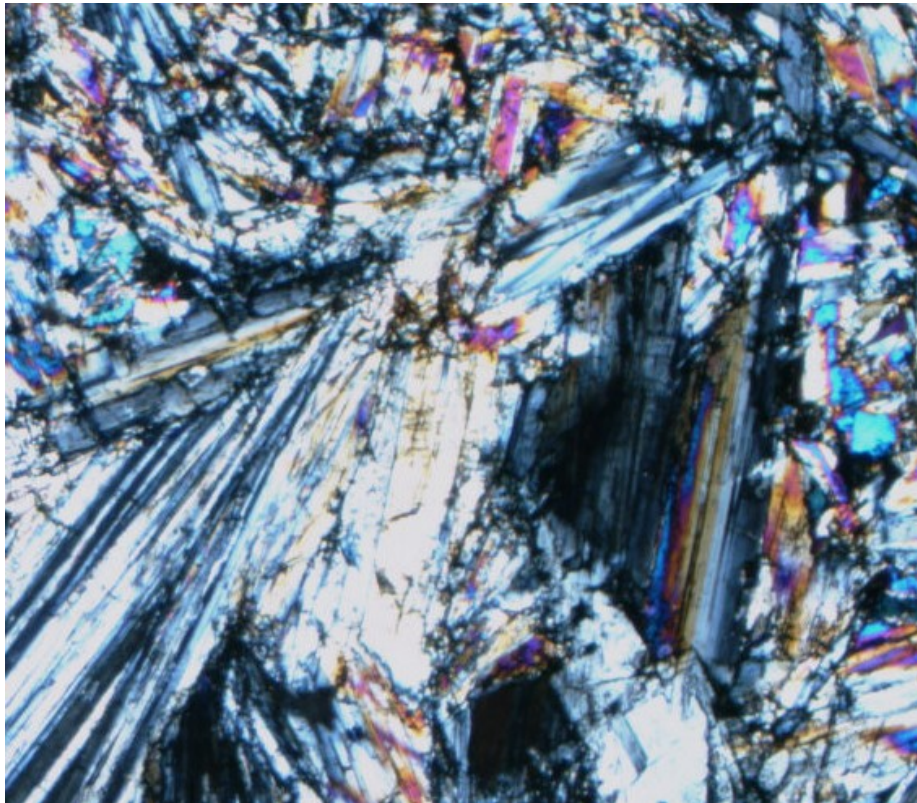
3) Vliv fluidní fáze na průběh reakcí

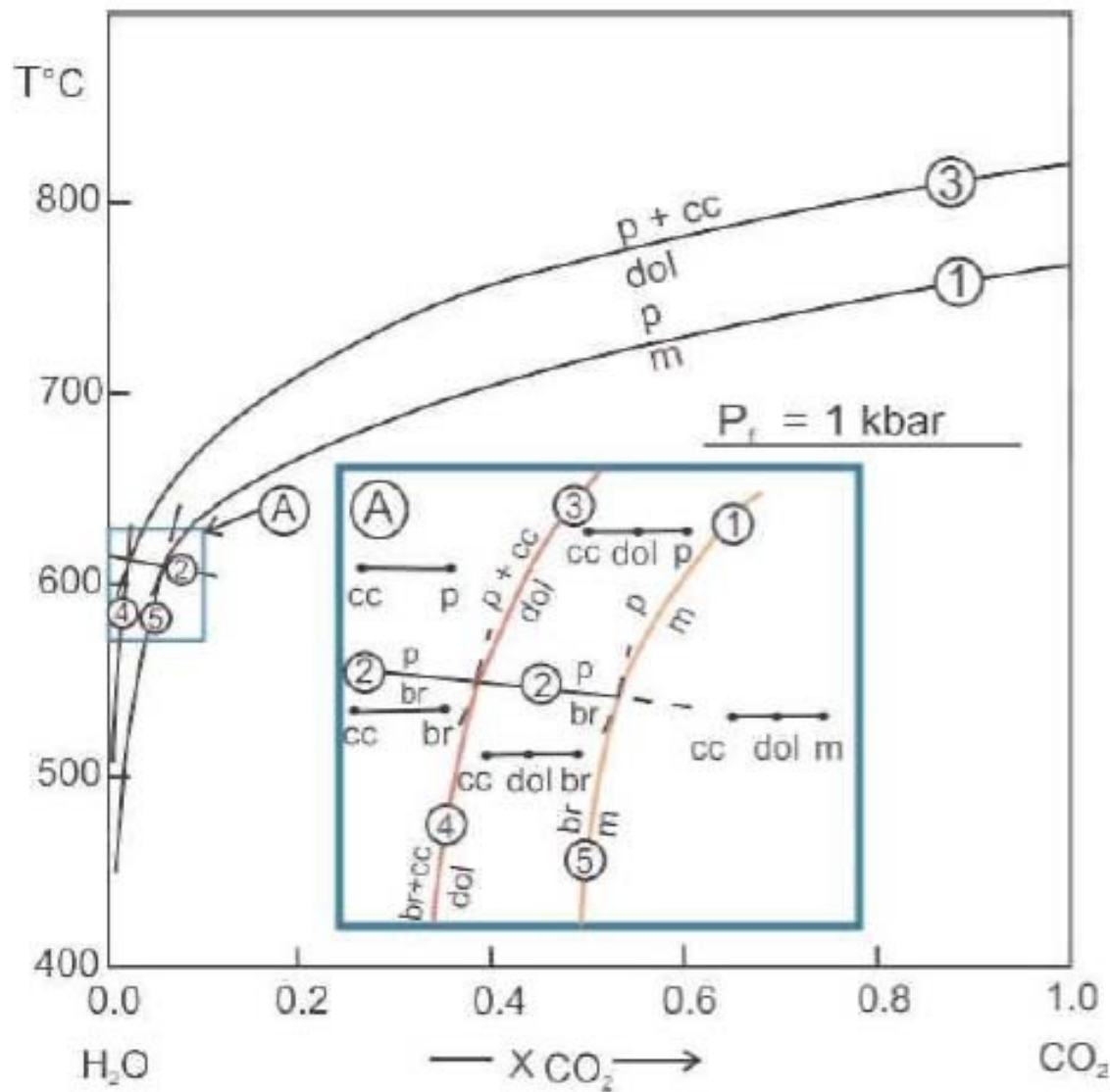
- V metamorfovaných horninách se běžně setkáváme s těmito typy reakcí:
- **1) pevná látka – pevná látka**
- $\text{Grs} + \text{Qtz} = \text{An} + \text{Wo}$
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{CaSiO}_3$
- **2) dekarbonatizační reakce**
- $\text{Cal} + \text{Qtz} = \text{Wo} + \text{CO}_2$
 $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = 2\text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$
- **3) dehydratační reakce**
- $\text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Kfs} + \text{Sil} + \text{H}_2\text{O}$
- **4) reakce produkující H_2O a CO_2**
- $\text{A} = \text{B} + n\text{H}_2\text{O} + n\text{CO}_2$
- $\text{Tr} + \text{Cal} + \text{Qtz} = \text{Di} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + 3\text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = 5\text{CaMgSi}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
- **5) reakce konzumující CO_2 a produkující H_2O**
- $\text{Zo} + \text{CO}_2 = \text{An} + \text{Cal} + \text{H}_2\text{O}$
 $2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{CO}_2 = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- **6) reakce konzumující H_2O a produkující CO_2**
- $\text{Dol} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Tc} + \text{Cal} + \text{CO}_2$



System MgO-H₂O-CO₂ (Wyllie 2009)

- Nejvyšší stabilitu má minerál pokud není v systému přítomna žádná potenciální reaktivní fáze.
- kalcit = $\text{CaO} + \text{CO}_2$ ($\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$)
- ✓ proběhne až při teplotách kolem 1200 °C
- kalcit + křemen = wollastonit + CO_2 ($\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$)
- ✓ již při 600 °C
- Změna ΔG při 600 °C a 0,1 MPa je pro tu reakci -54 kJ/mol zatím co pro rozklad kalcitu je to $+33 \text{ kJ/mol}$ (připomenutí: podmínkou rovnováhy pro reakci je $\Delta G = 0$).

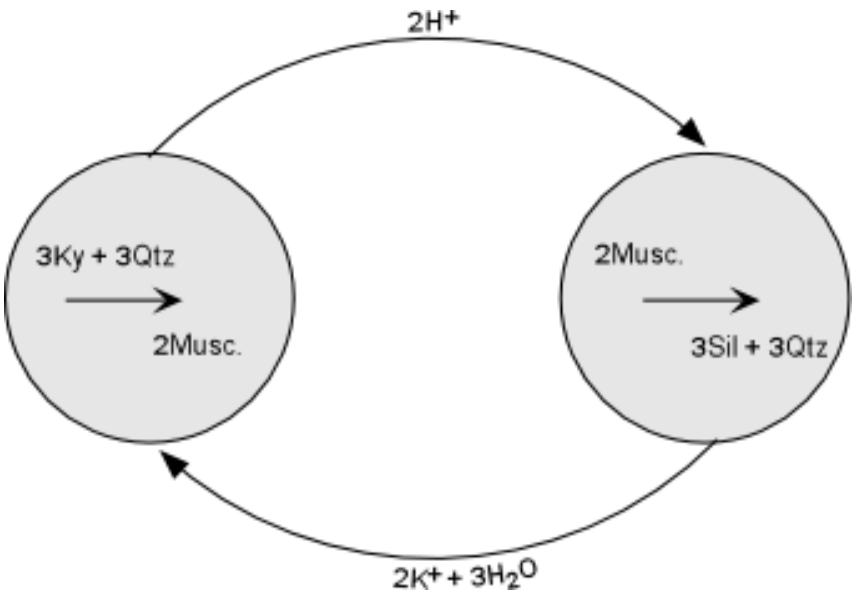
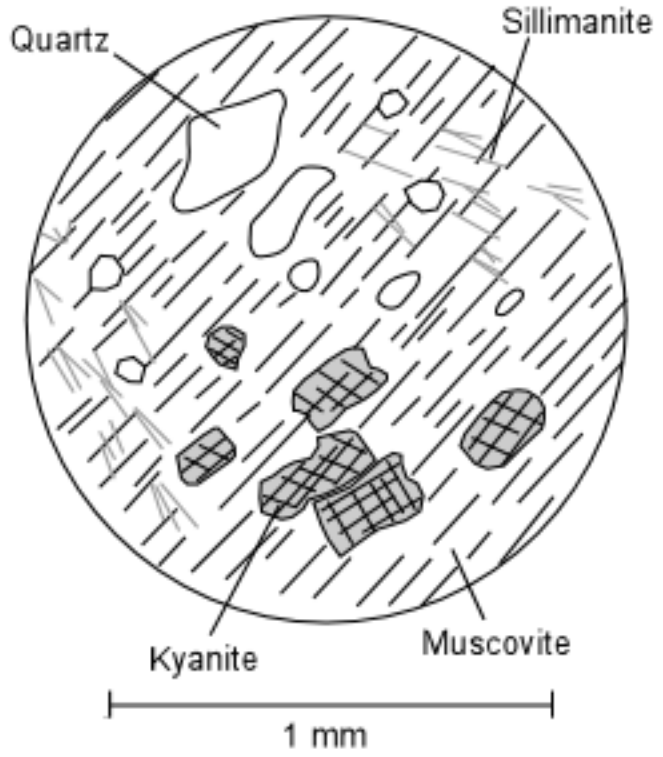
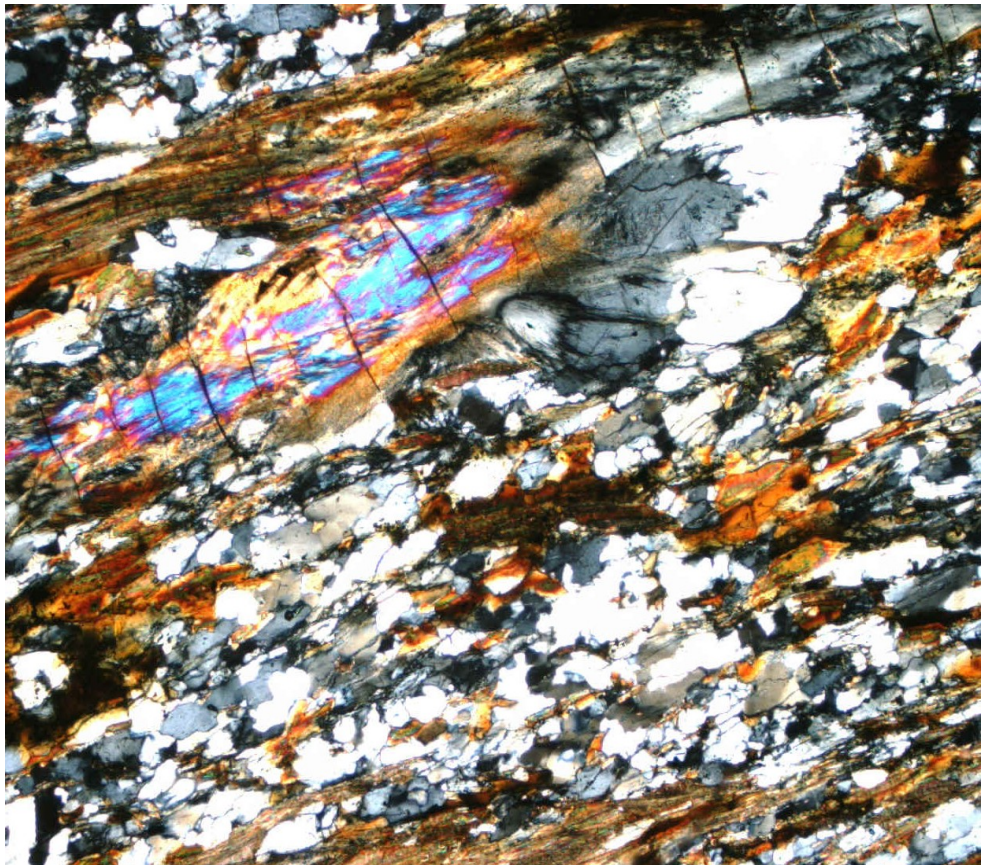
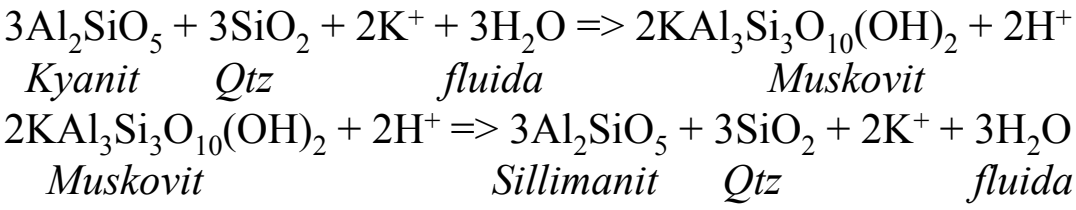


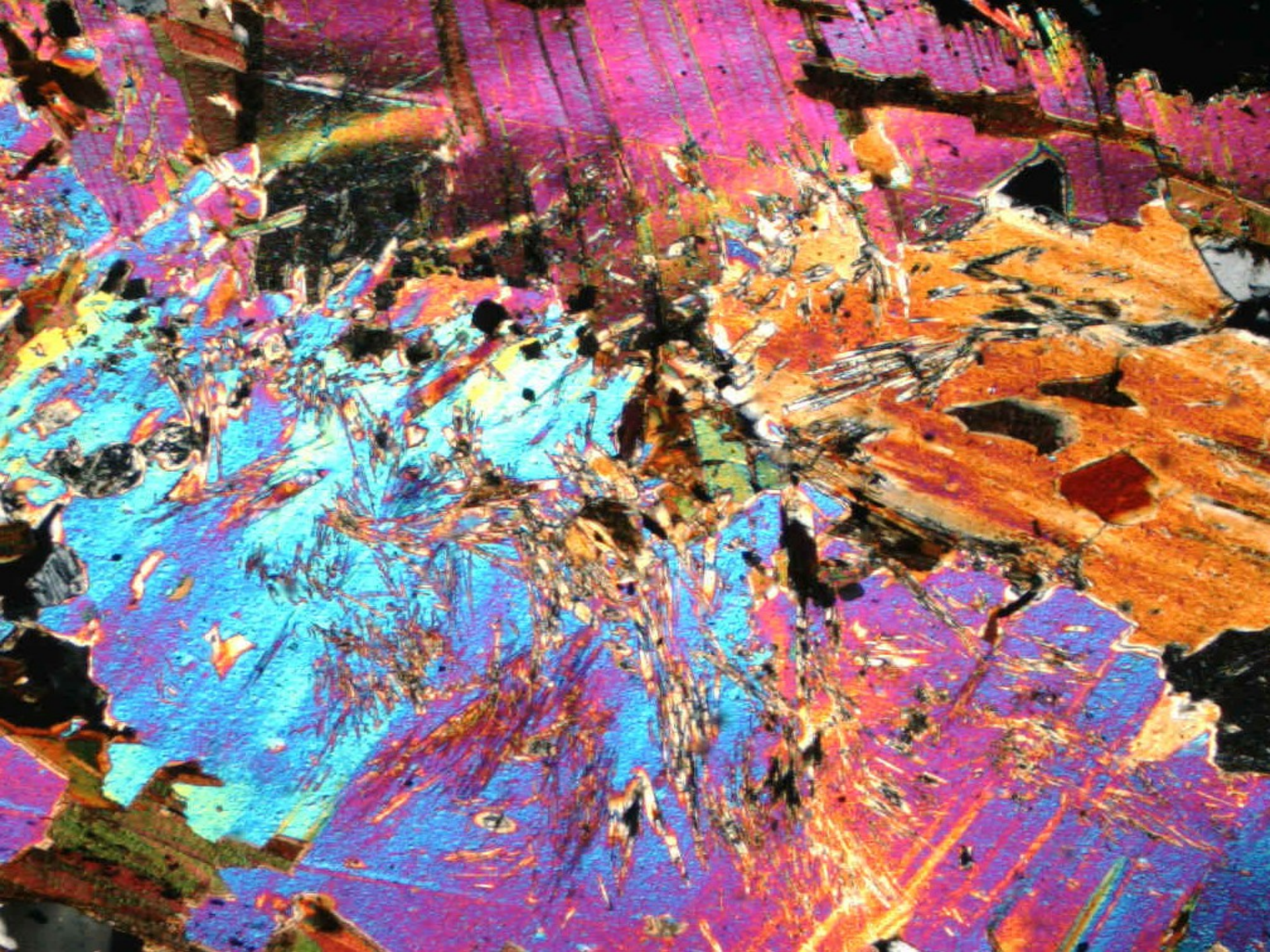


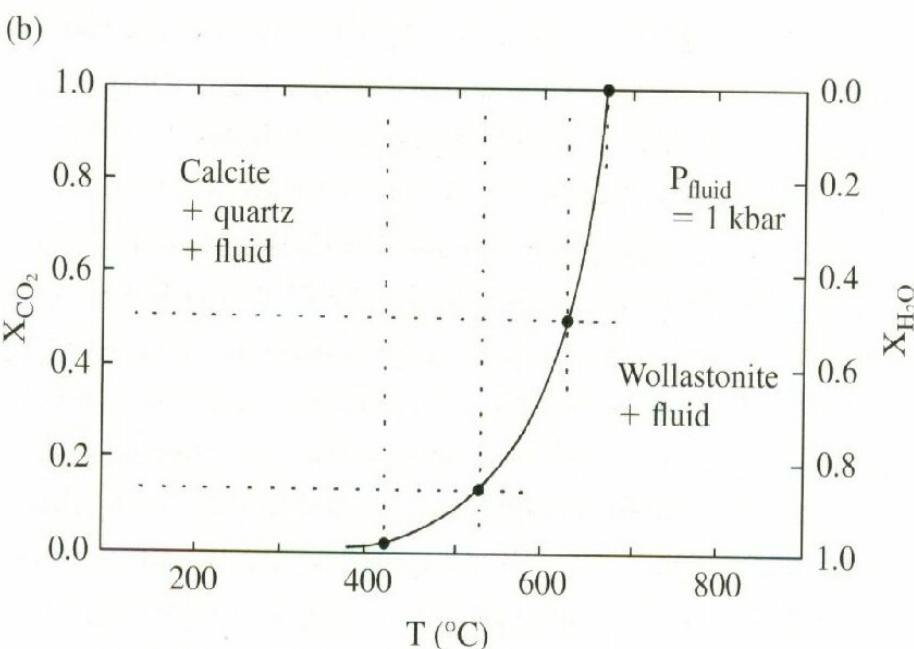
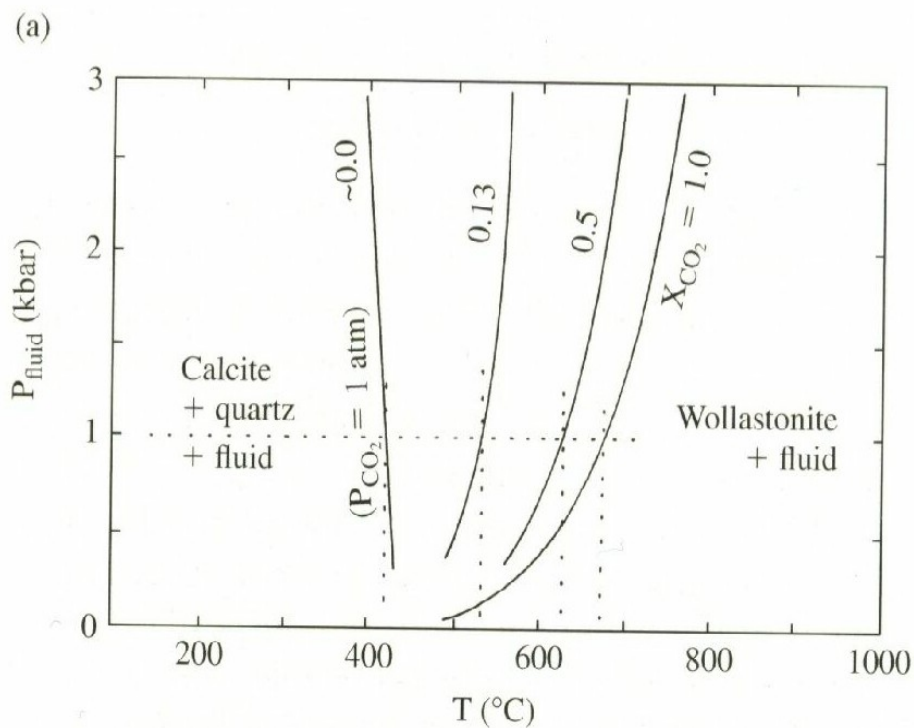
- (1) Magnesit = Periklas + CO₂
- (2) Brucit = Periklas + H₂O
- (3) Dolomit = Periklas + Kalcit + CO₂
- (4) Dolomit + H₂O = Brucit + Kalcit + CO₂
- (5) Magnesit + H₂O = Brucit + CO₂

Figure 1. Stability field of periclase and brucite in the CaO-MgO-CO₂-H₂O system at 1 kbar. The shapes of the curves indicate that the stabilities of periclase and brucite are strongly dependent on X (H₂O) of the fluid (after von Trommsdorff and Schwander, 1969). Circled numbers refer to equations in the text. Abbreviations as follows: br-brucite, cc-calcite, dol-dolomite, p-periclase, m-magnesite.

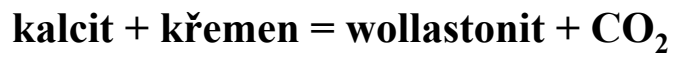
- Fluidní fáze ovlivňuje také reakce v nichž přímo nevystupuje např. $Ky \Rightarrow Sil$
- Někdy slouží fluida pouze jako katalyzátor:







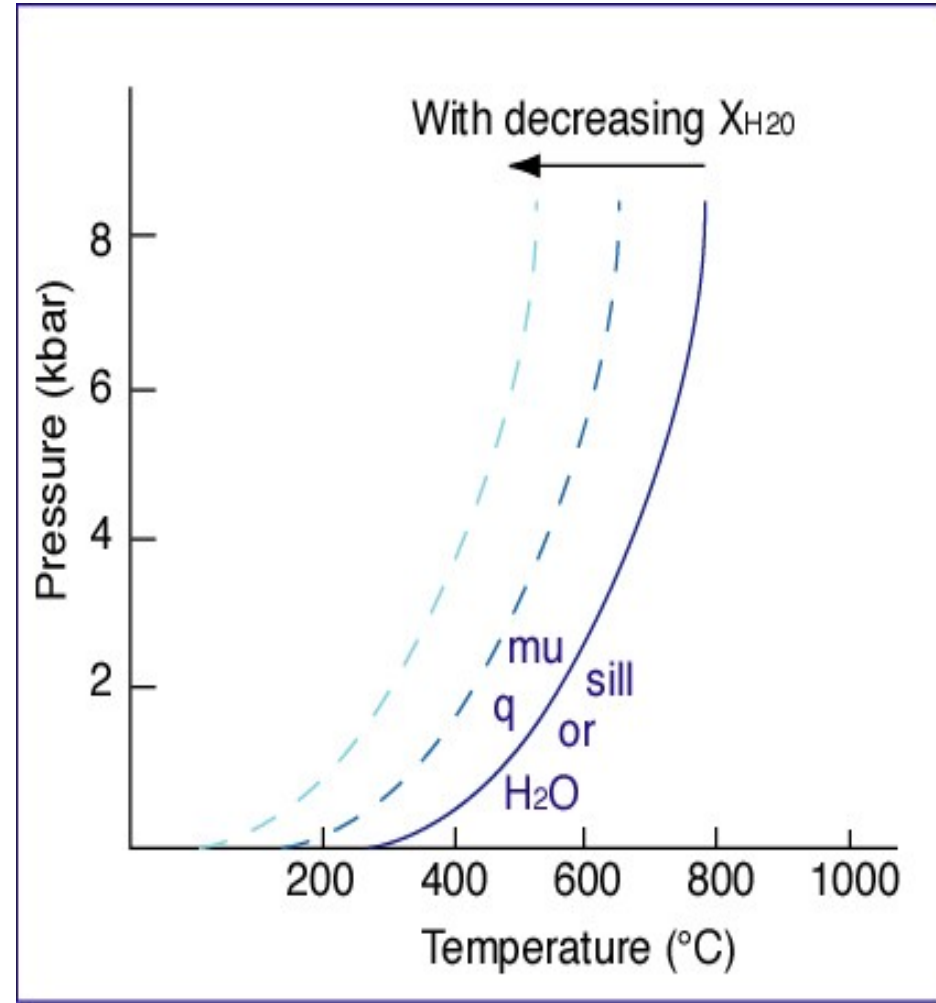
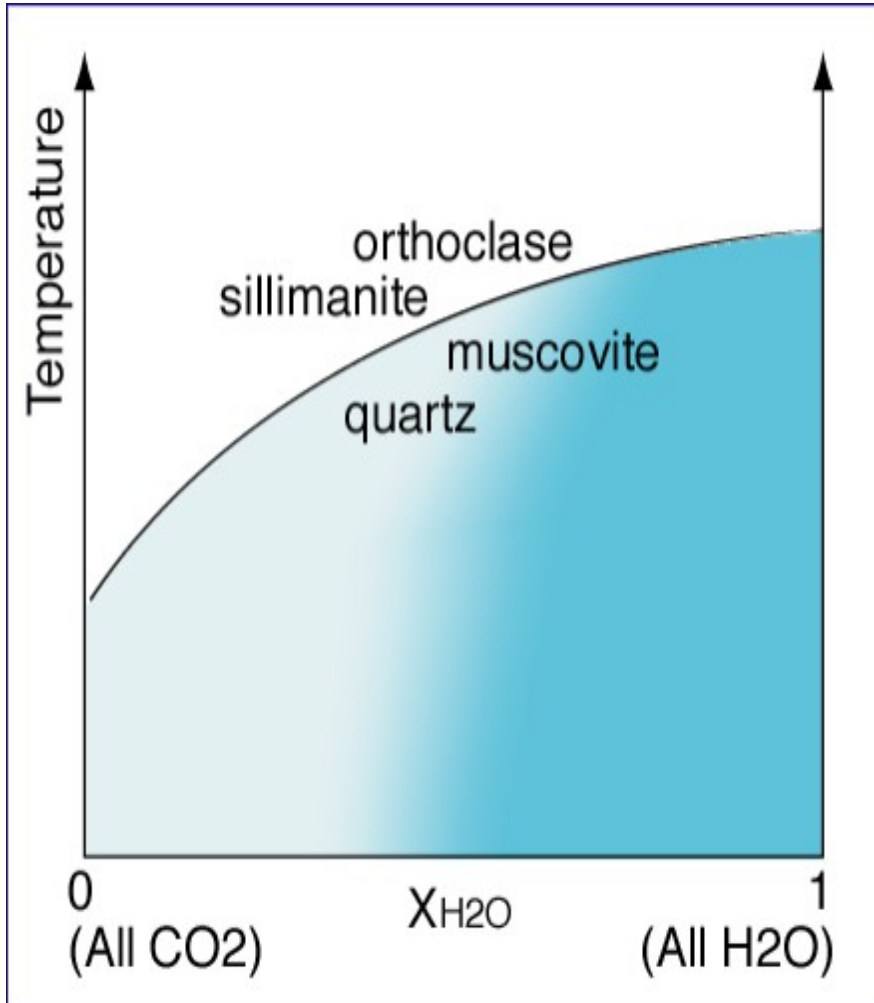
- pozici dehydratačních a dekarbonatizační reakcí ovlivňuje poměr H_2O a CO_2
- příkladem může být reakce:



- P_{CO_2} stoupá se vzrůstem teploty
- pole stability karbonátů je redukováno přítomností vody ($P_{CO_2} < P$)
- naopak u metapelitů přítomnost CO_2 ve fluidní fázi redukuje pole stability hydratovaných silikátů ($P_{H_2O} < P$)
- pokud není v systému dostatek fluidní fáze může zůstat část reaktantů stabilní i v poli stability produktu

Univariant decarbonation curves for reaction 16.23 as a function of composition of the fluid. Compare Figure 16.16. Dotted lines show correspondence between specific values of T , P , and composition in the two diagrams. (a) $P_{fluid} = P_{H_2O} + P_{CO_2}$ and $X_{CO_2} + X_{H_2O} = 1$. (b) Reaction curve in $T-X_{CO_2}$ (X_{H_2O}) space at $P_{fluid} = 1$ kbar. The four data points defining the curve are taken from (a). From experimental work of H. J. Greenwood.

- poměr H_2O a CO_2 ovlivňuje také dehydratační reakce
- Vliv $X_{\text{H}_2\text{O}}$ je dobře patrný na reakci $\text{Ms} + \text{Qtz} = \text{Sill} + \text{Kfs} + \text{H}_2\text{O}$
- $X_{\text{H}_2\text{O}} = \text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$
- při vyšším $X_{\text{H}_2\text{O}}$ roste teplota při níž dochází k reakci



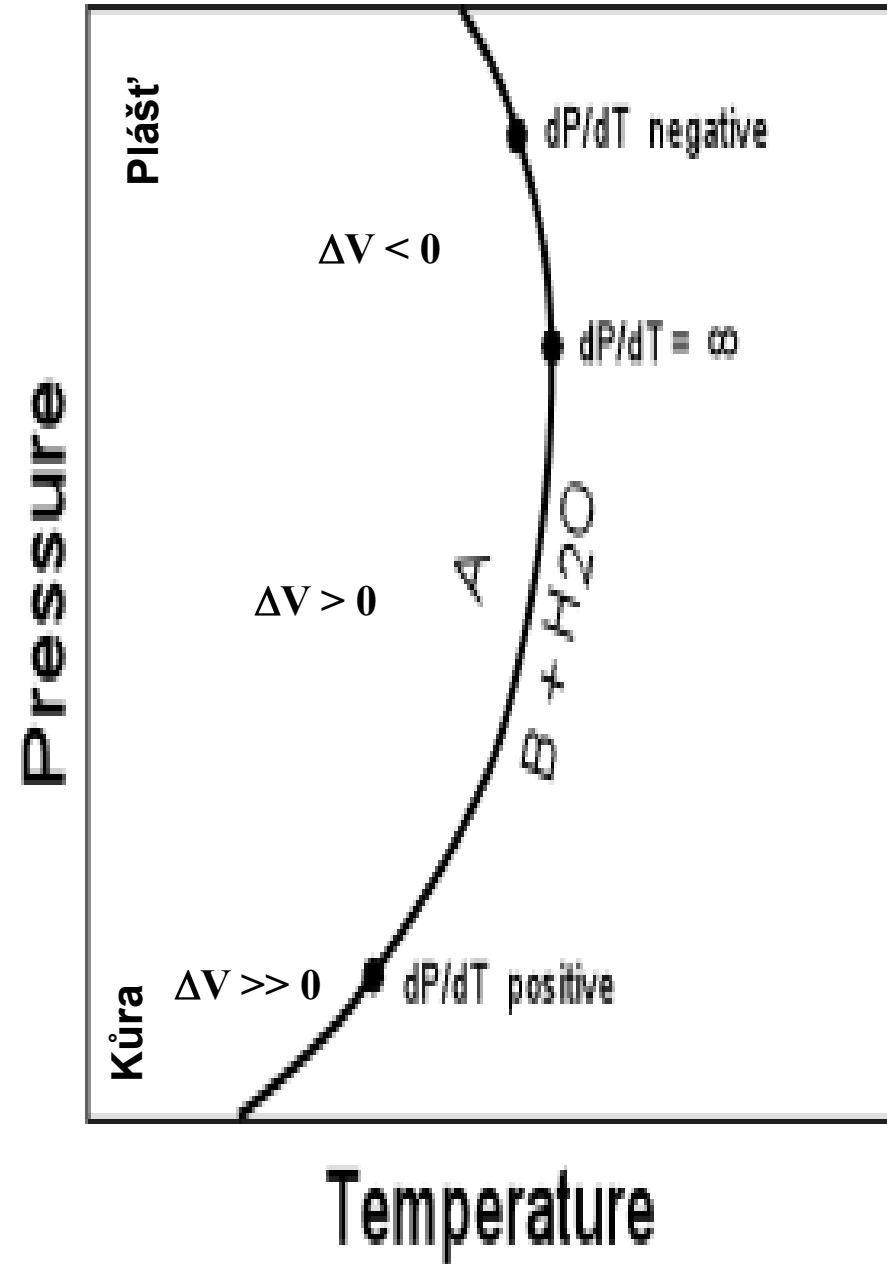
4) Dehydratační a dekarbonatizační reakce

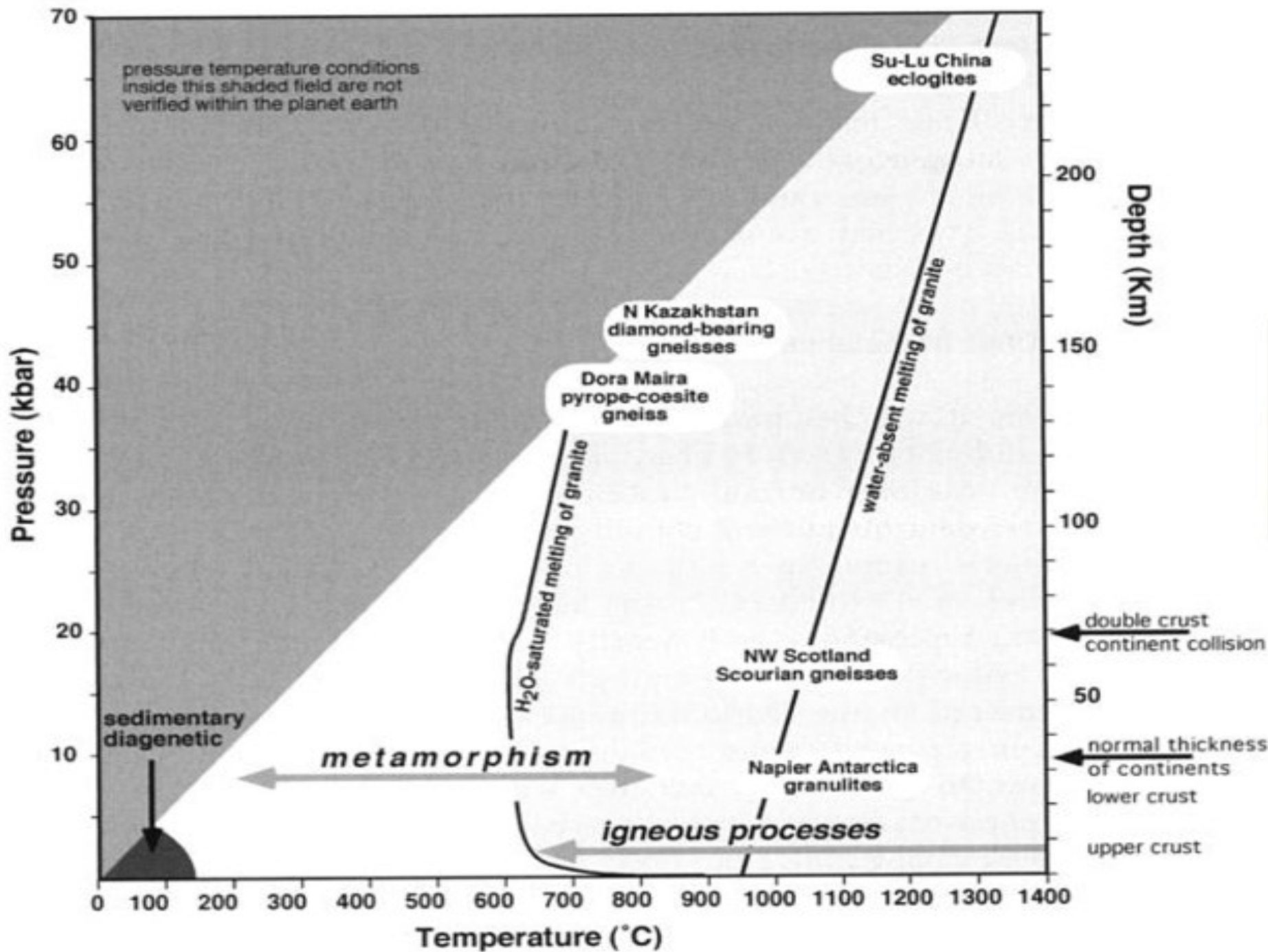
- $A \rightleftharpoons B + H_2O$
- pro tuto obecnou dehydratační reakci platí:
- $dP/dT = \Delta S/\Delta V$

$$\Delta S = S_B + S_{H_2O} - S_A = \Delta S_{\text{solids}} + S_{H_2O}$$

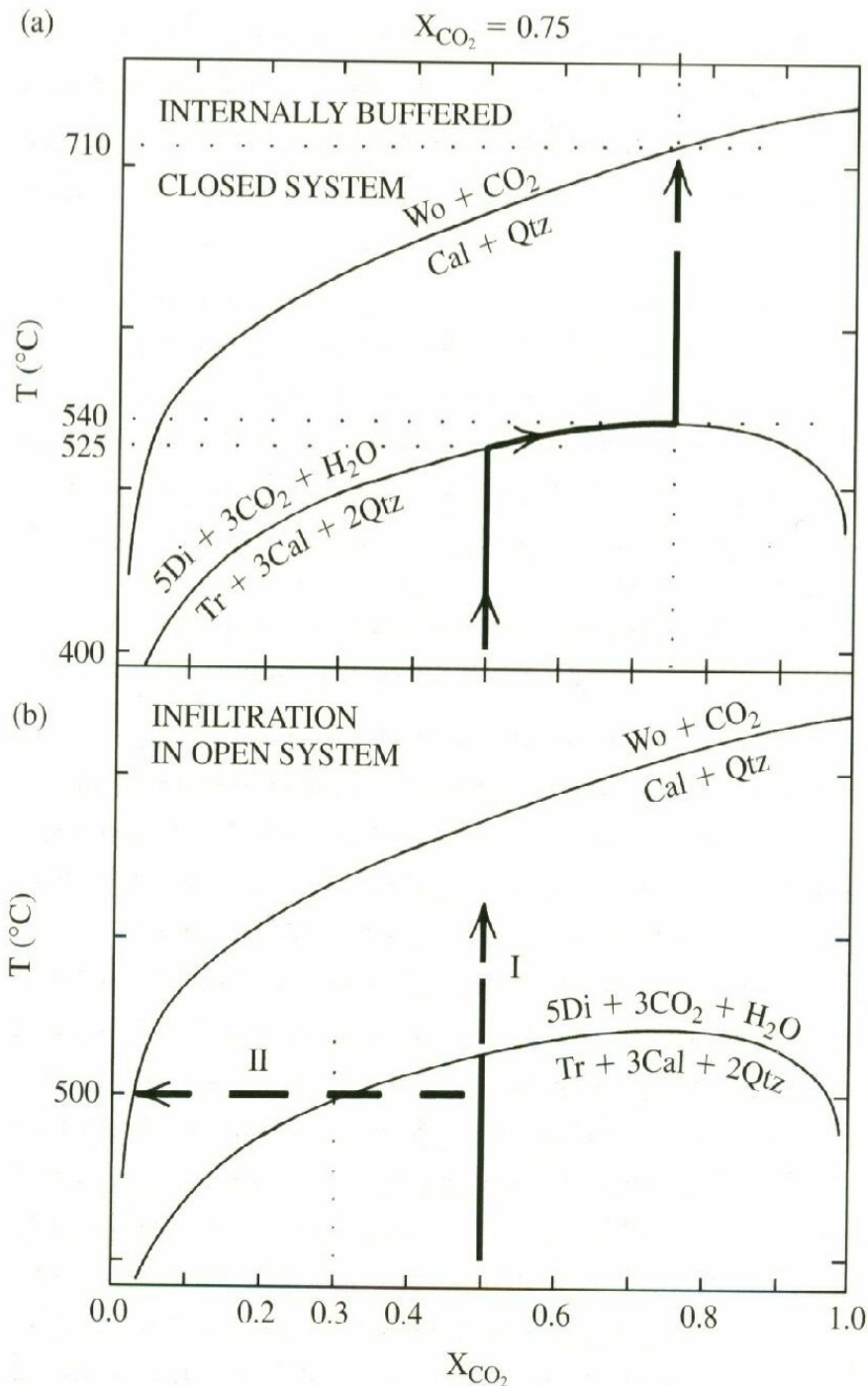
$$\Delta V = V_B + V_{H_2O} - V_A = \Delta V_{\text{solids}} + V_{H_2O}$$

- nárůstem teploty většinou znamená pozitivní ΔS hlavně pro reakce kde je produktem plyn nebo fluida (mají větší entropii než pevná fáze)
- při nízkém tlaku a vysoké teplotě mají fluida malou hustotu
- Za těchto podmínek je ΔV pro reakci velké a směrnice dP/dT je pozitivní
- při vyšších tlacích poblíž kontinentální geotermie jsou fluida stlačena více a ΔV je menší
- při vysokých tlacích (plášť) může být ΔV negativní, protože je ale ΔS stále pozitivní zakřivuje se reakční linie zpět



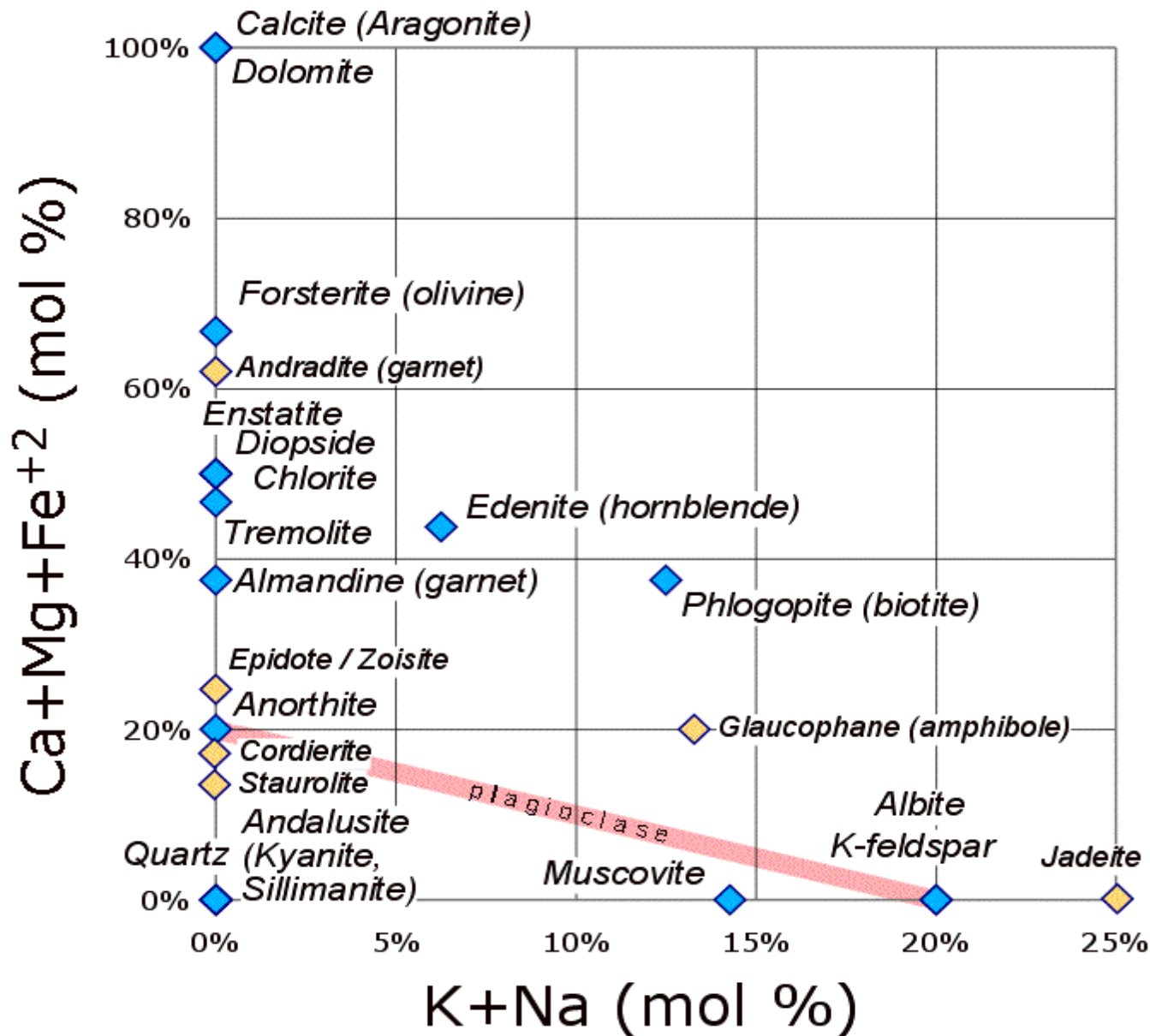


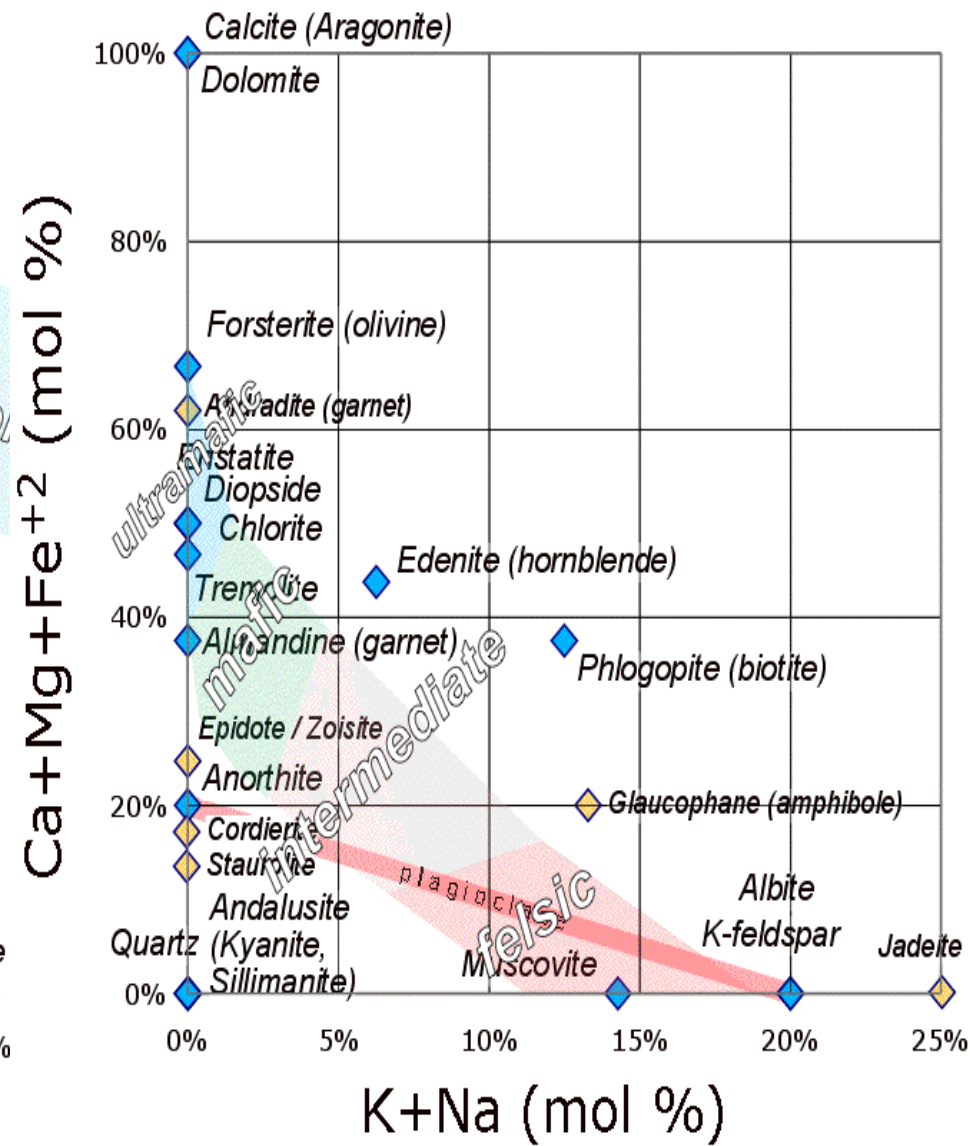
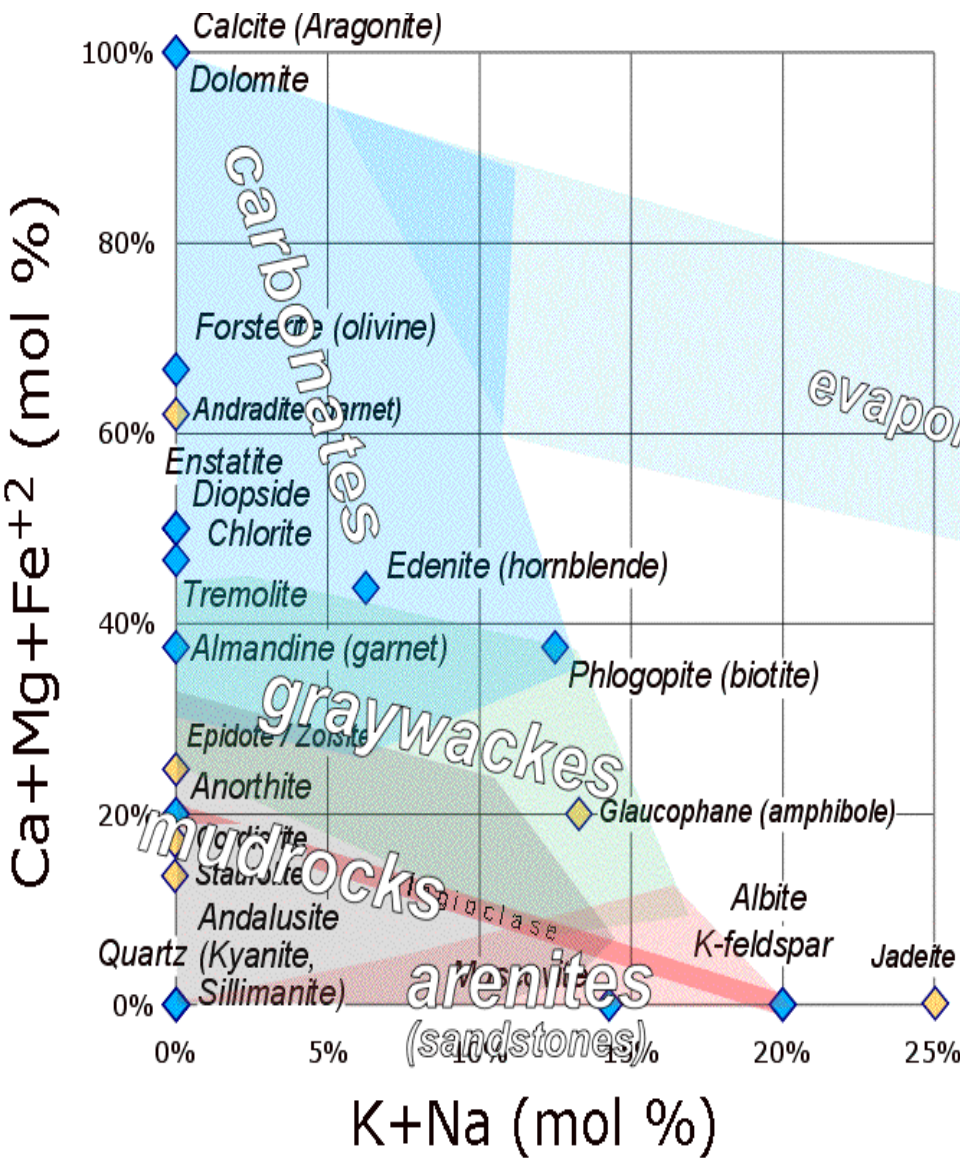
5) Uzavřený a otevřený systém



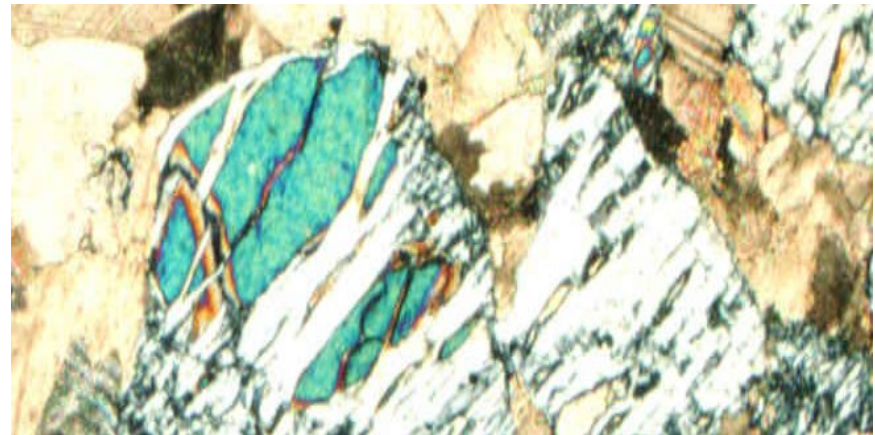
- a) V uzavřeném systému zůstává CO₂ produkované během metamorfních reakcí
- X_{CO_2} během reakcí stoupá
 - regionální metamorfóza
- b) otevřený systém do horniny jsou přinášena fluida z okolí
- kontaktní metamorfóza
 - X_{CO_2} během reakcí se nemění nebo klesá

6) Metamorfní reakce v karbonátových horninách





- karbonátové horniny obsahují hlavně kalcit a/nebo dolomit ostatní karbonáty jsou vzácné
 - většinou obsahují příměs křemene nebo silikátů ale jejich obsah může kolísat
 - rozdělujeme je podle jejich mineralogického (chemického) složení a přítomnosti fluidní fáze do několika systémů:
- | | | |
|-------------------------|---|----------|
| • kalcitické | CaO-SiO ₂ -H ₂ O-CO ₂ | CS-HC |
| • dolomitické | CaO-MgO-SiO ₂ -H ₂ O-CO ₂ | CMS-HC |
| • vápenatosilikátové h. | K ₂ O-CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -H ₂ O-CO ₂ | KCMAS-HC |



- typické minerály: kalcit, dolomit, tremolit, forsterit, diopsid, wollastonit, mastek, periklas, brucit, křemen, dále grosulár, vesuvián, spinel, chlorit, flogopit, minerály skupiny humitu
- Karbonátové horniny se silikáty a křemenem poměrně dobře reagují na teplotu
- důležitým faktorem je aktivita fluid, tedy poměr $H_2O/CO_2 = X_{CO_2}$
- v některých horninách se uplatňuje také F
- tyto horniny nejsou příliš vhodné pro odhad výše tlaku, s výjimkou nízkotlakého periklasu

- fázové vztahy se zobrazují v izobarických T- X_{CO2} diagramech
- existuje poměrně velké množství reakcí, které jsou vzhledem k jednoduchosti systému experimentálně poměrně přesně definované

- **CMSCH**

dolomit = kalcit + periklas + CO₂
 $(\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2)$

- **CTSCH**

rutil + kalcit + křemen = titanit + CO₂
 $(\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaTiSiO}_5 + \text{CO}_2)$

- **CASH**

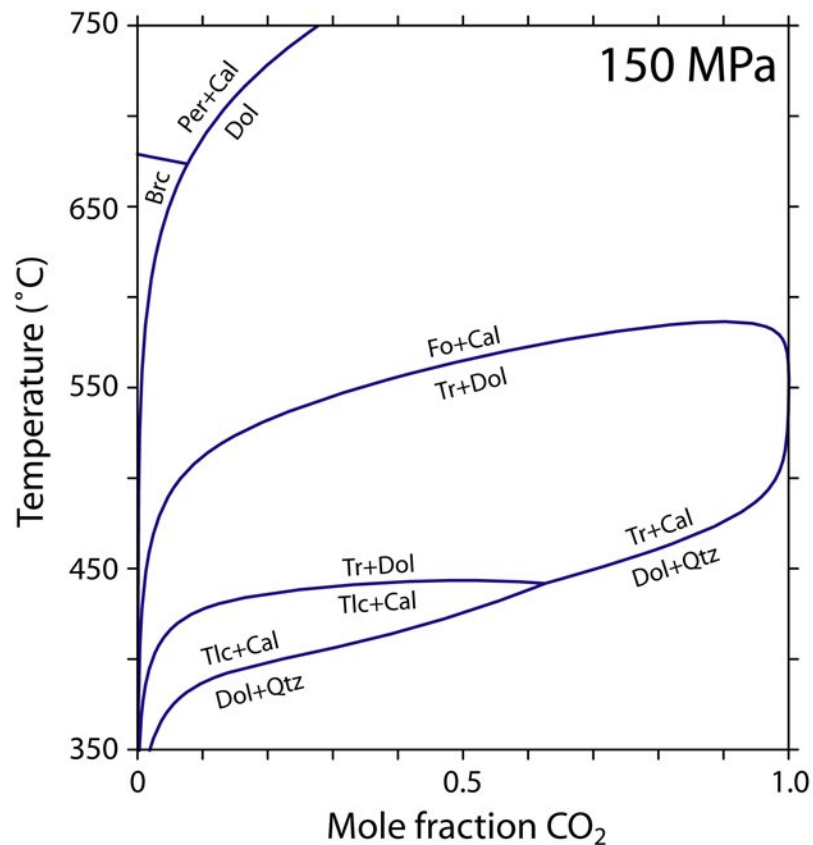
grosular + křemen = anortit + wollastonit
 $(\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{CaSiO}_3)$

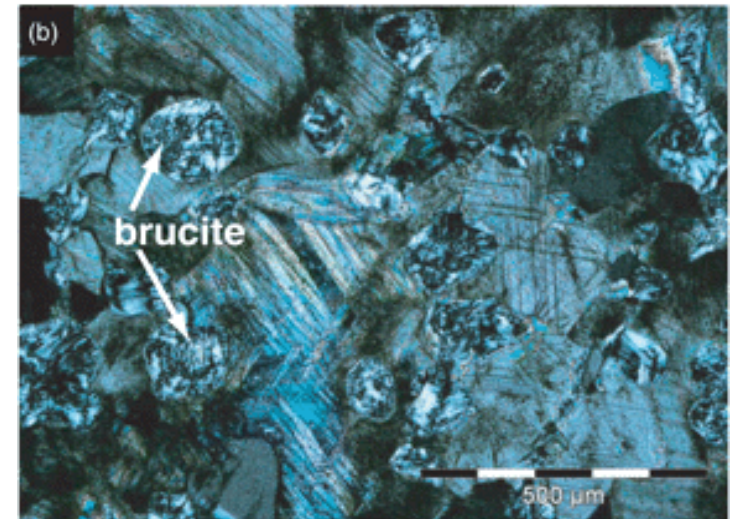
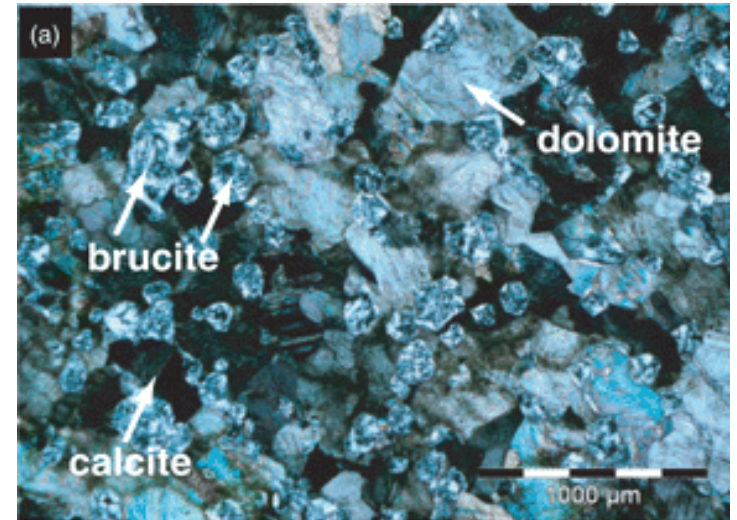
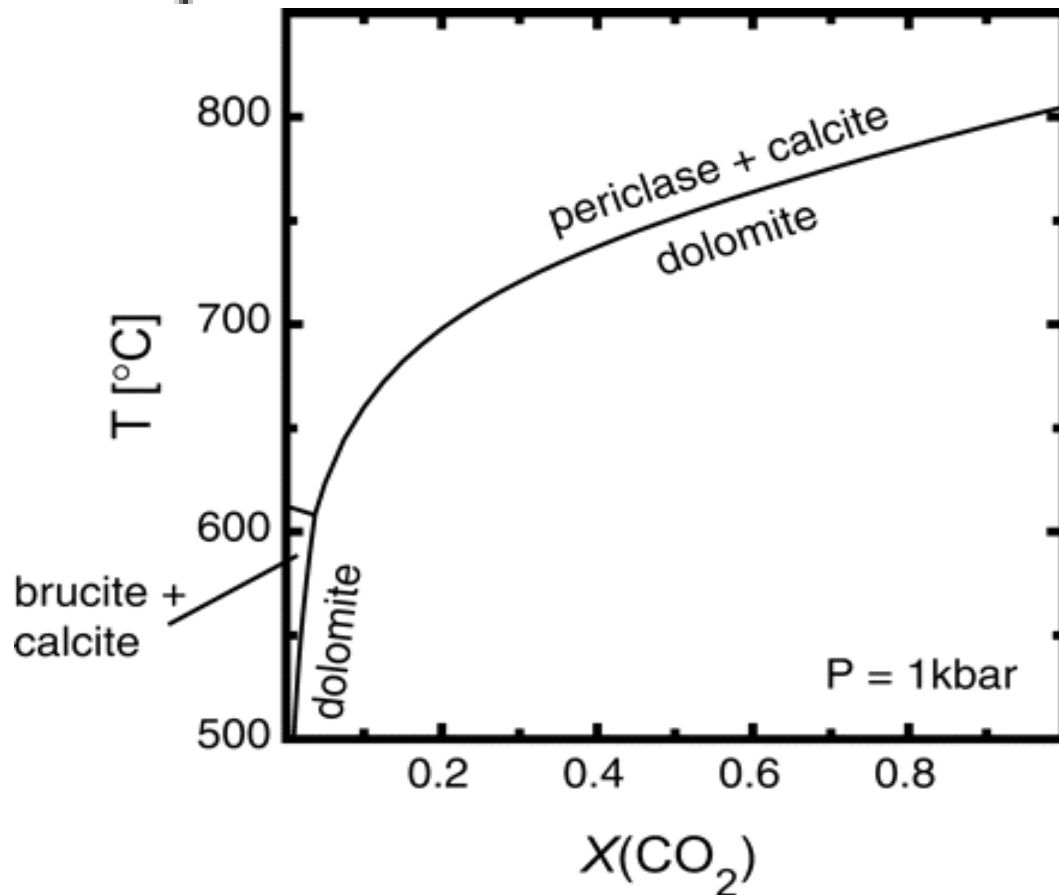
- **CASCH**

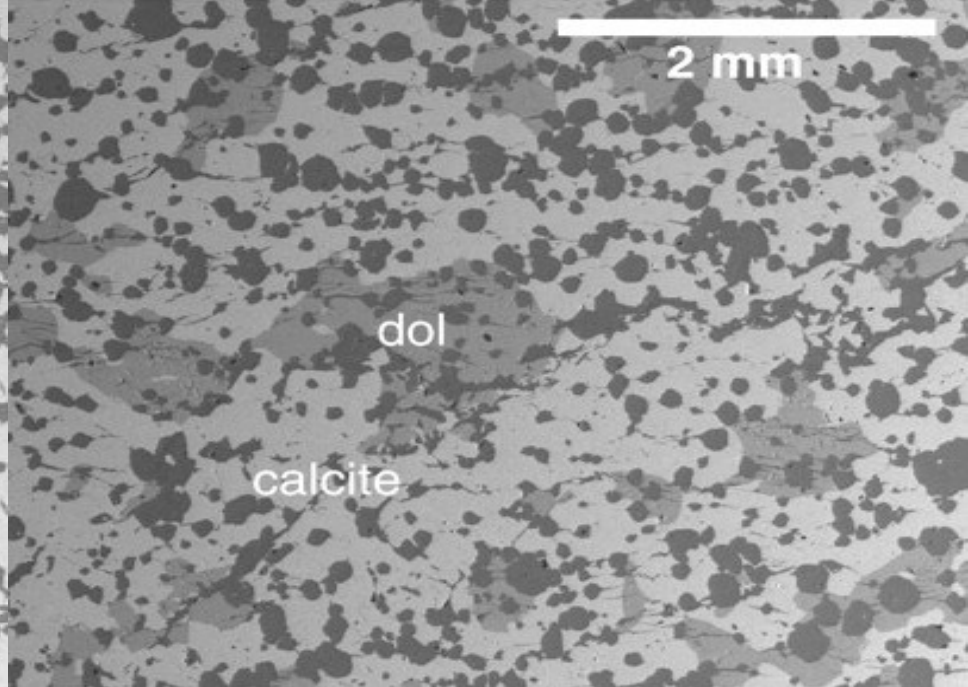
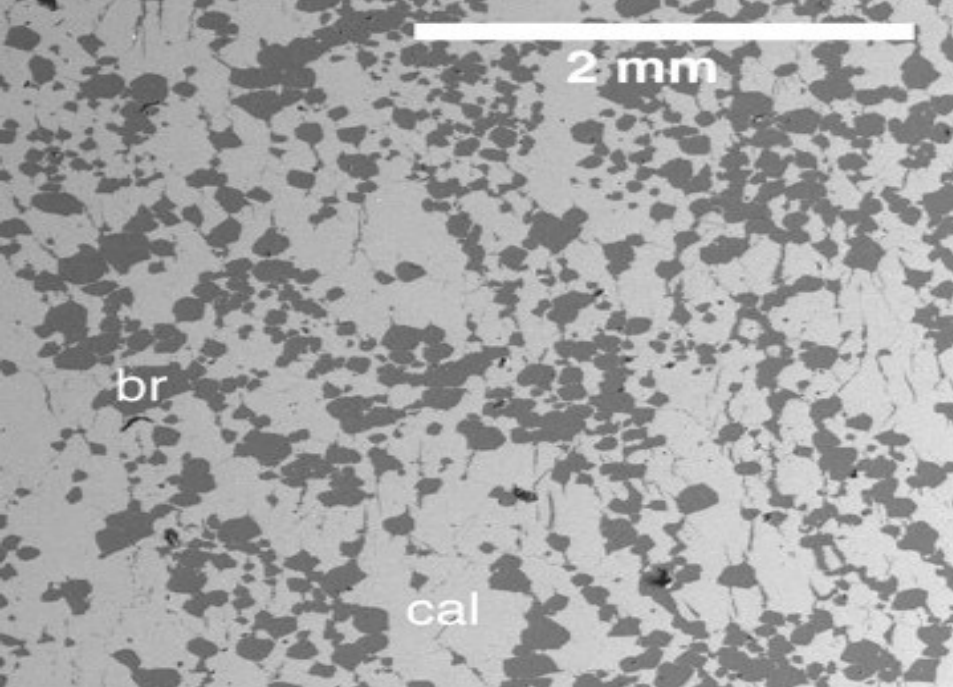
zoisit + CO₂ = anortit + kalcit + H₂O
 $(2\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH}) + \text{CO}_2 = 3\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O})$

- **KCMASCH**

flogopit + kalcit + křemen = Kfs + tremolit + H₂O + CO₂
 $(5\text{KMg}_3\text{Si}_3\text{AlO}_{10}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{SiO}_2 = 5\text{KAlSi}_3\text{O}_8 + 3\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2)$





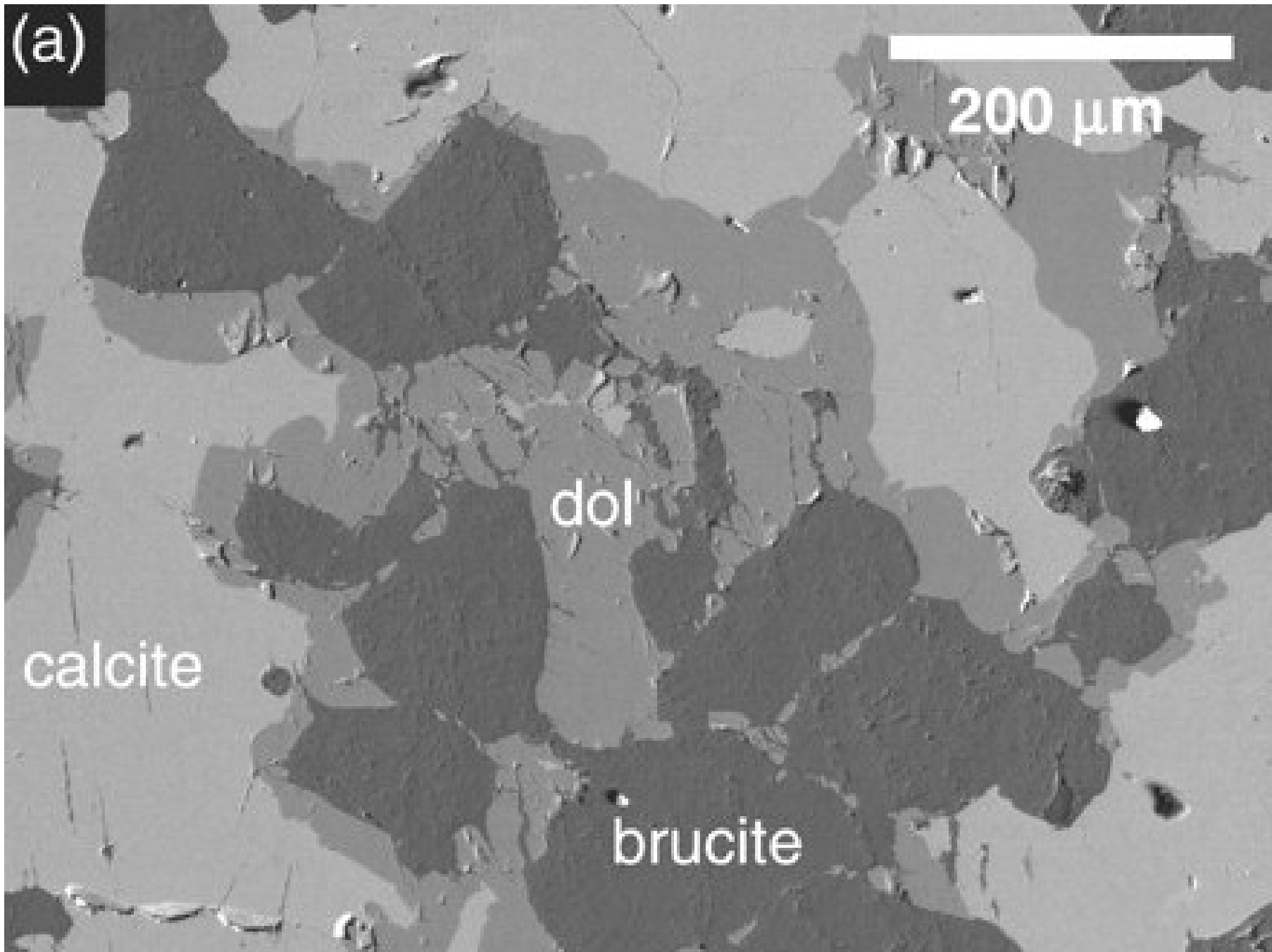


pure
dolomite
 $t = 3$
 $P, T = \text{const.}$

per+cal

per+cal+dol

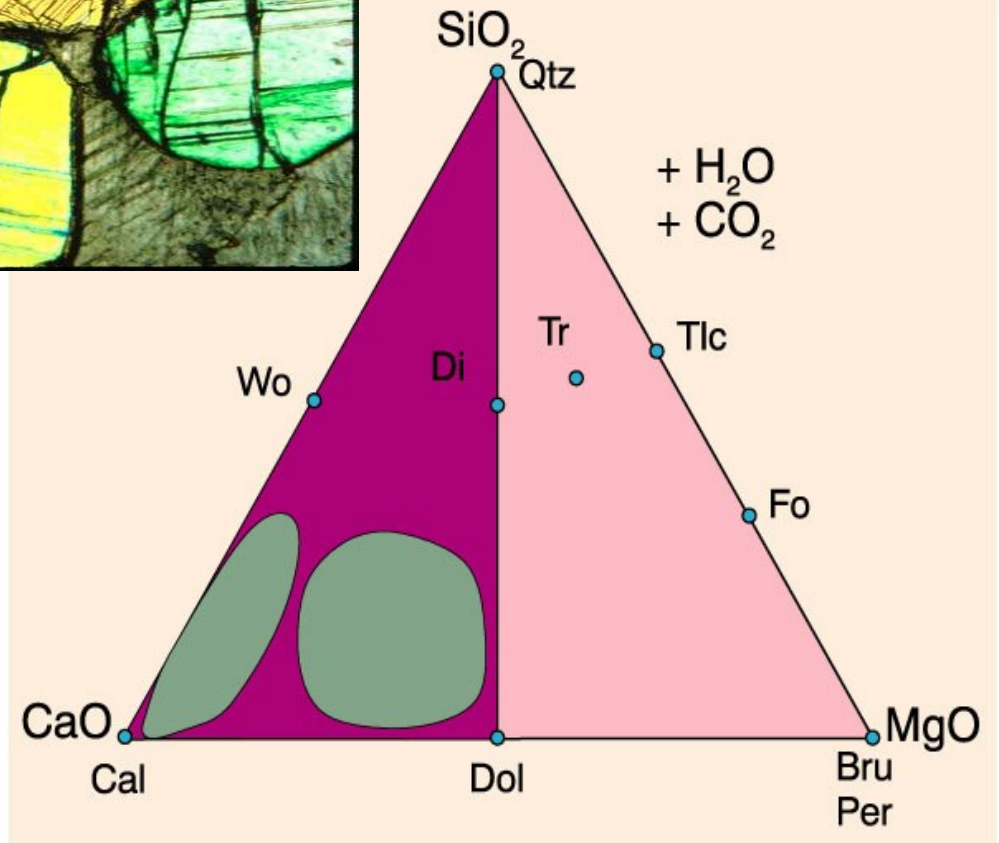
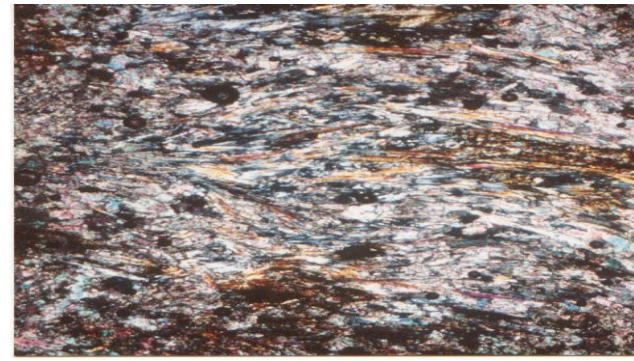
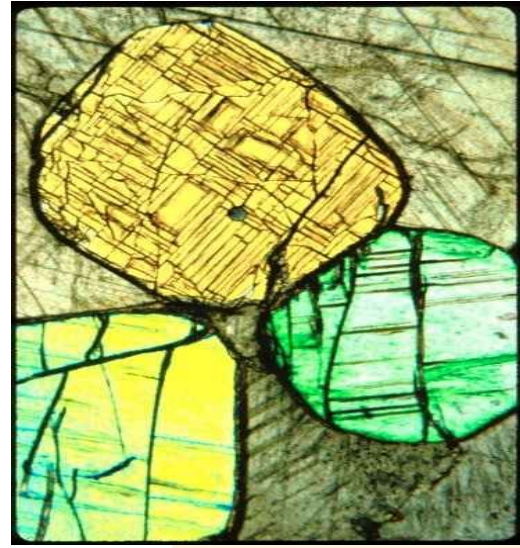
Prográdní min. asociace
(Müller et al 2009)



Retrográdní dolomit kolem brucitu (Müller et al 2009)

Typické minerály karbonátových hornin:

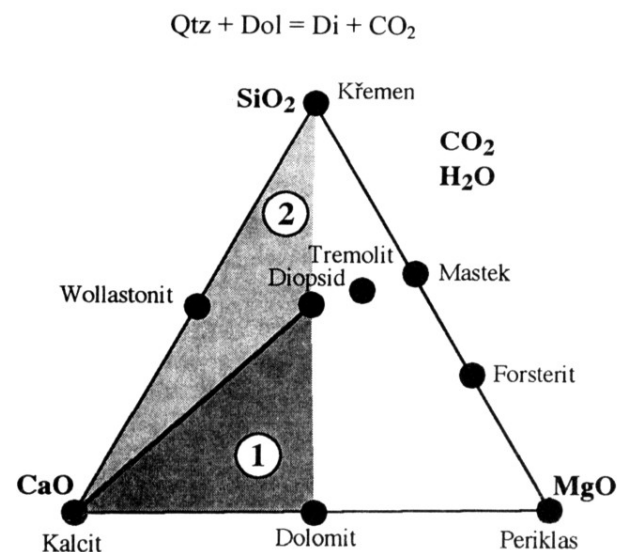
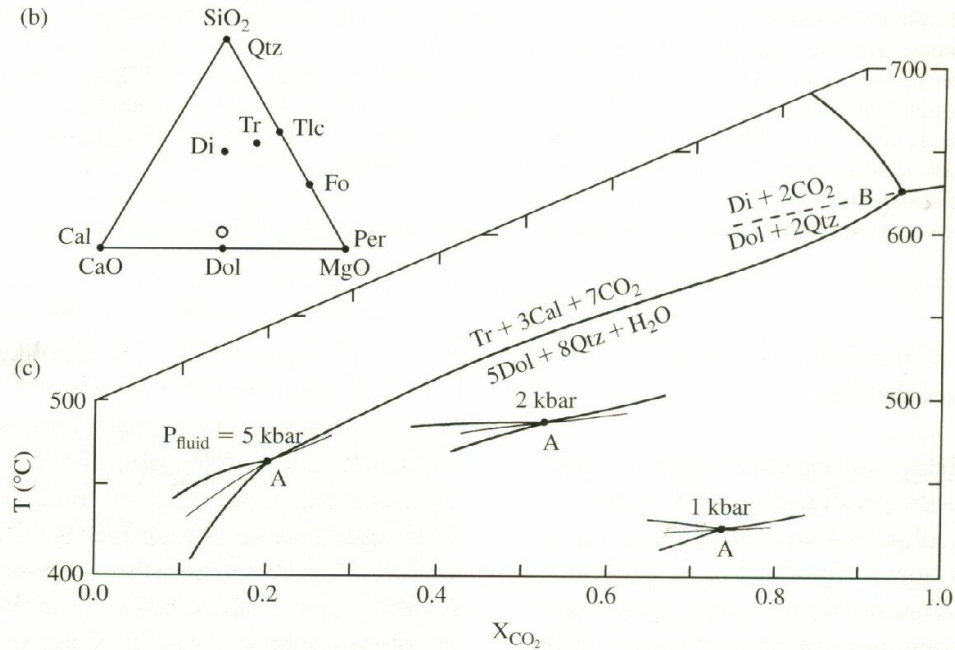
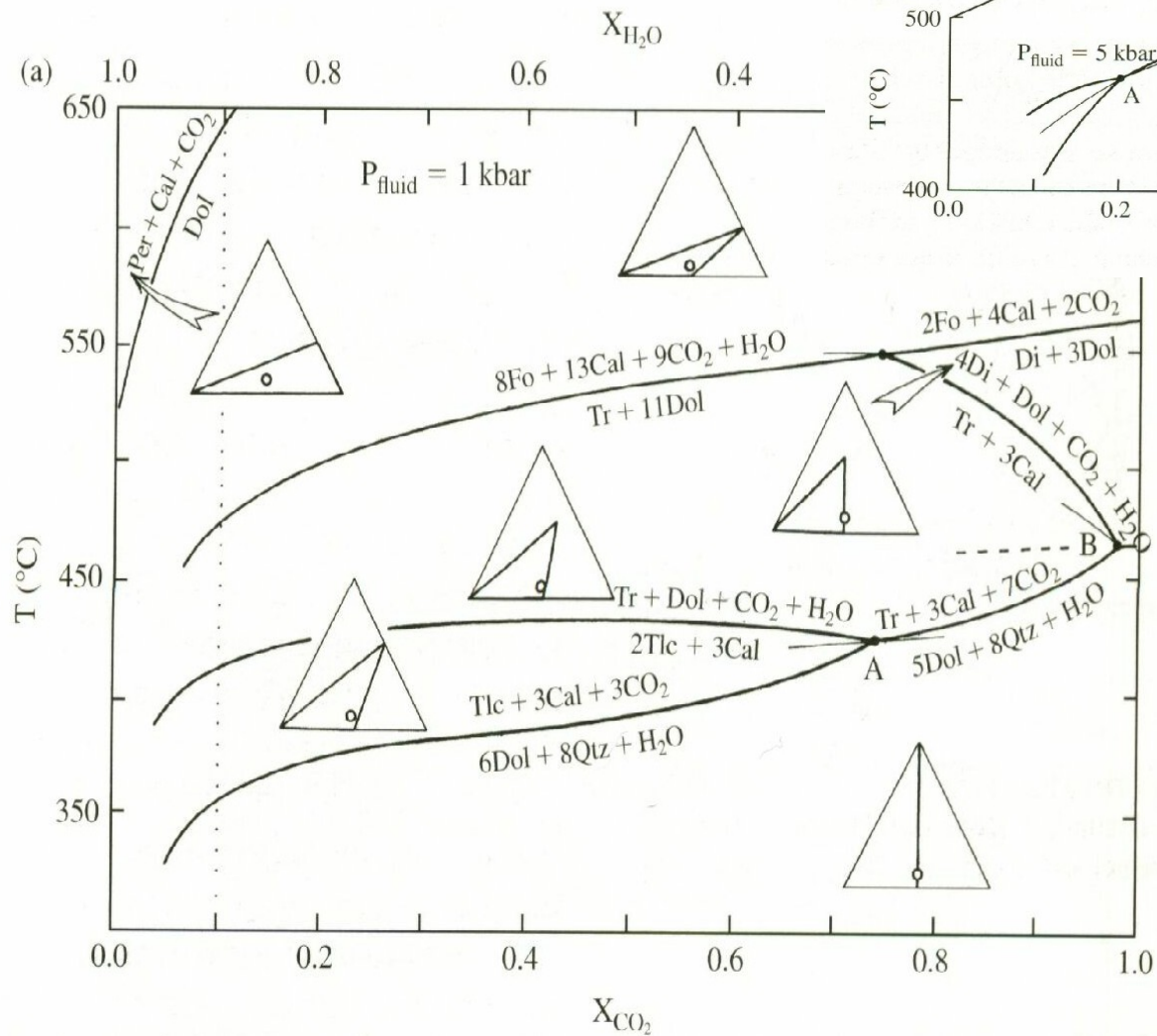
Křemen	SiO_2
Kalcit	CaCO_3
Dolomit	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$
Wollastonit	CaSiO_3
Forsterit	Mg_2SiO_4
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Mastek	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Antigorit	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Humit	$(\text{Fe},\text{Mg})_7(\text{SiO}_4)_3(\text{F},\text{OH})_2$
Klinohumit	$\text{Mg}_9(\text{SiO}_4)_4(\text{OH},\text{F})_2$
Mejonit	$\text{Ca}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{CO}_3$ ("3An.Cc")
Marialit	$\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_9\text{O}_{24}\text{Cl}$ ("3Ab.NaCl")

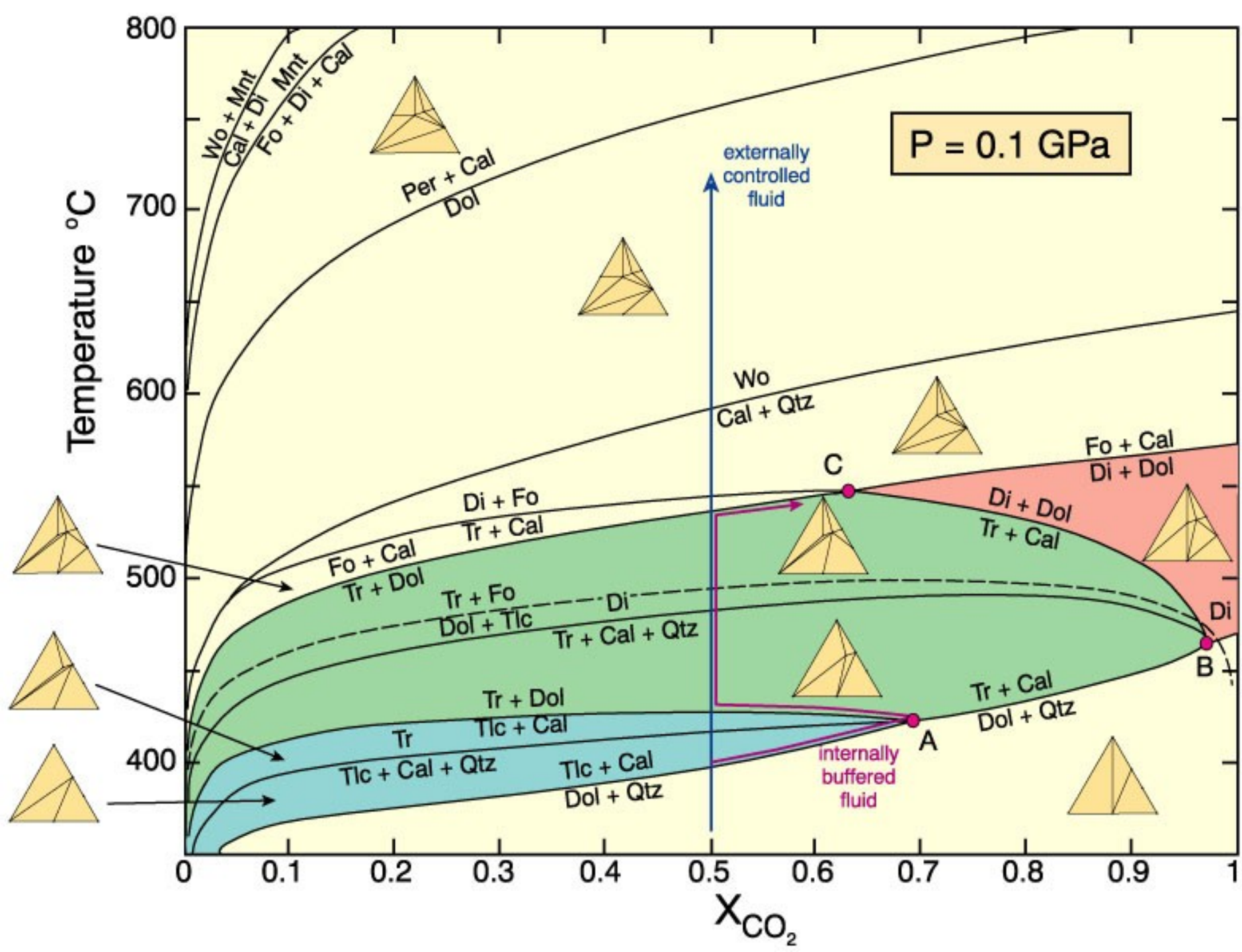


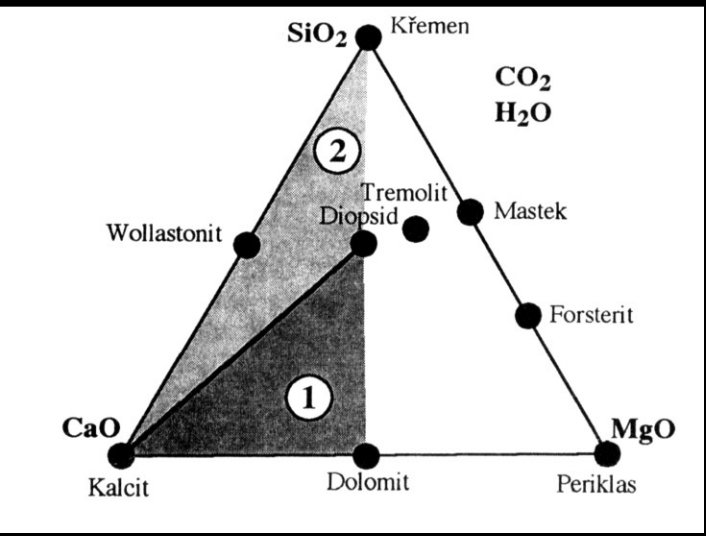
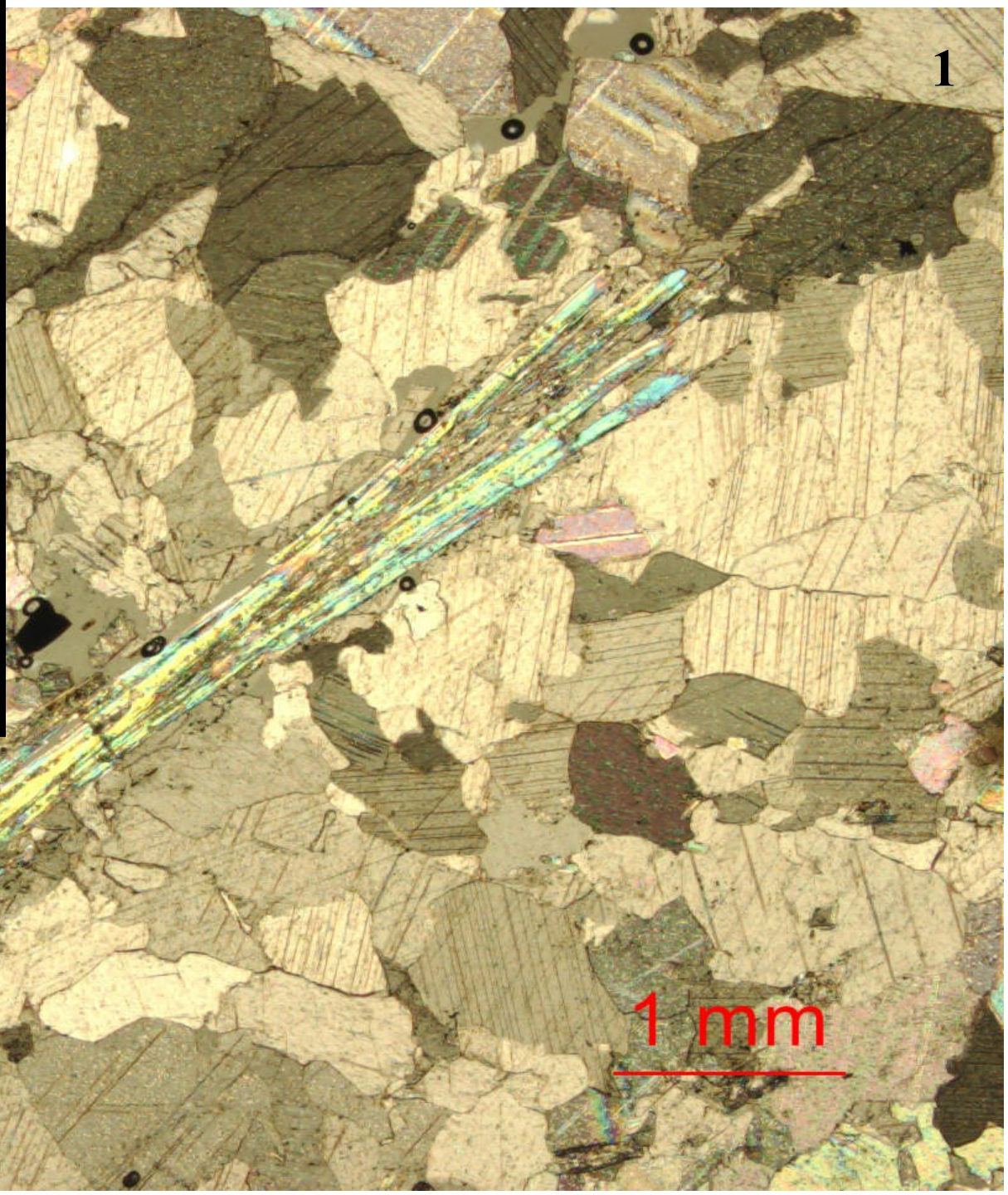
CaO-MgO-SiO₂-CO₂-H₂O system, zelené plocha reprezentují běžné složení vápenců a dolomitů. Tmavší část trojúhelníku je vyčleněna pro metakarbonáty druhá polovina pro ultrabazické horniny. Winter (2001) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

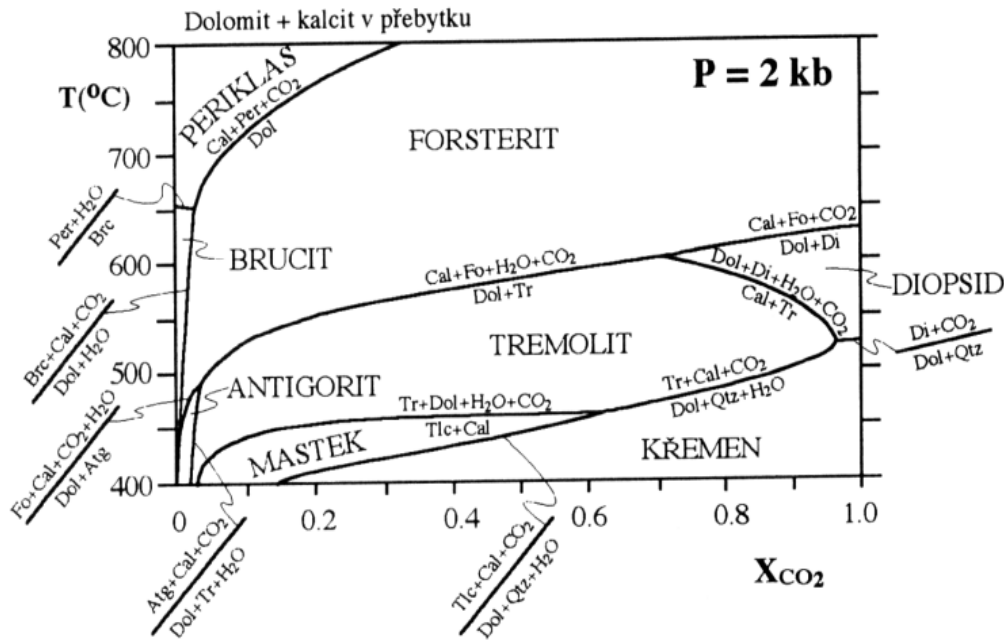
při interpretaci T-X diagramů nesmíme zanedbat:

- vliv tlaku
- chemického složení systému
- případnou metasomatózu

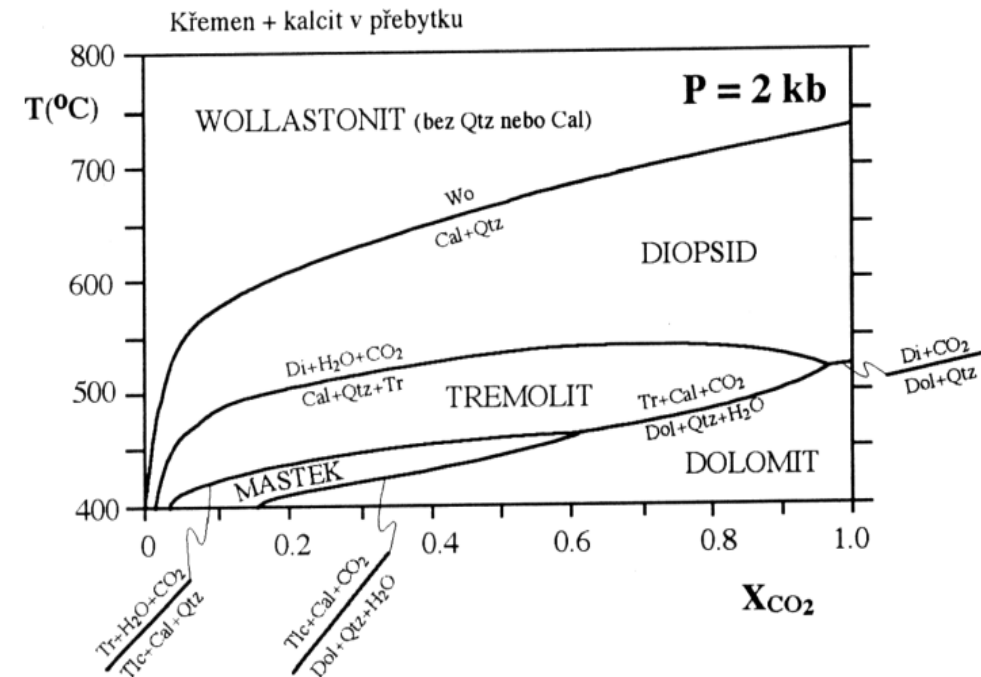








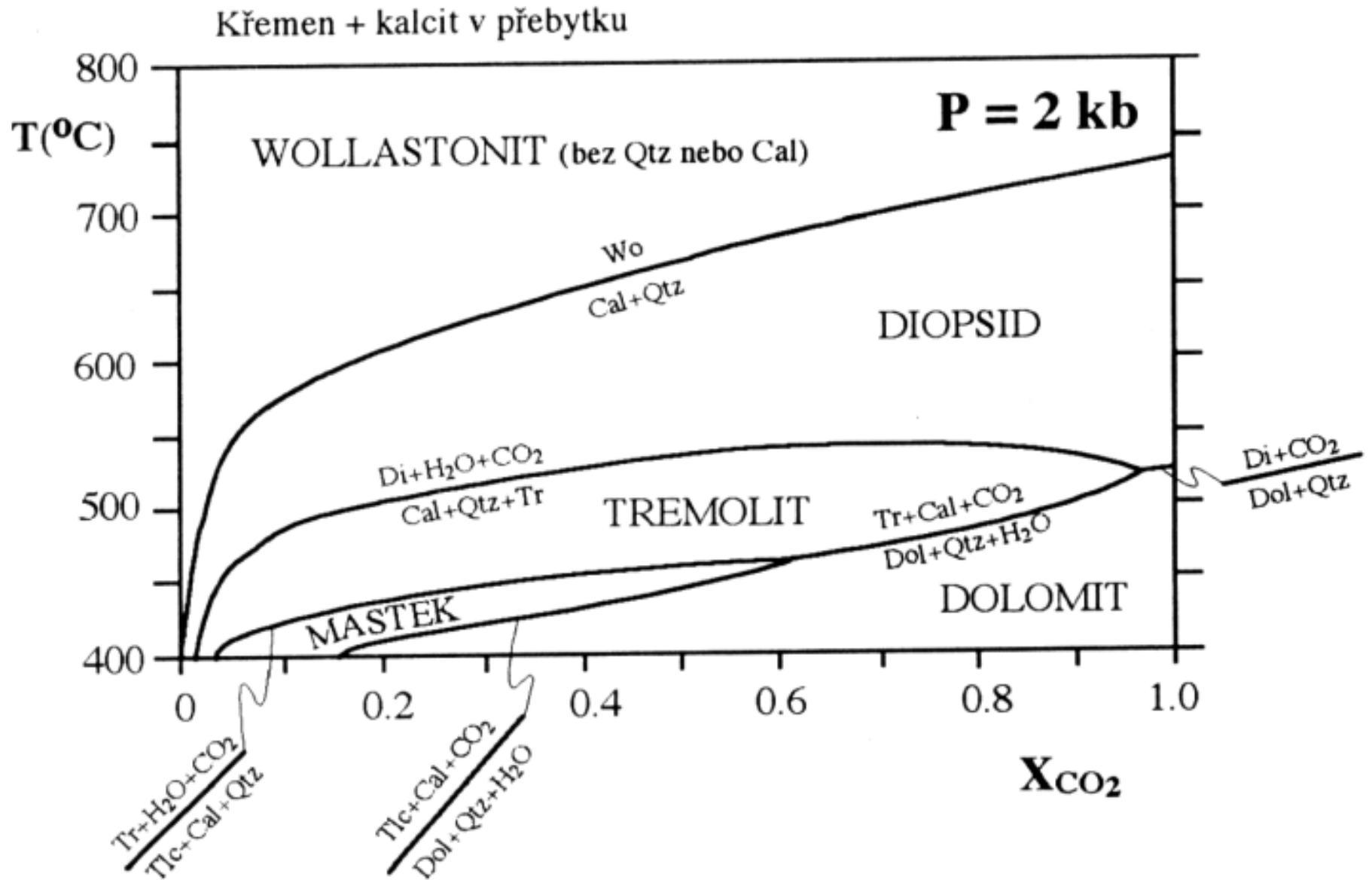
- **v dolomitických mramorech (Dol a Cal v přebytku nad Qtz)**
 1. pole stability tremolitu posunuto do vyšších teplot než v kalcitických m.
 2. podstatně je redukováno pole diopsidu na oblast vysokých X_{CO_2}
 3. až do $X_{CO_2} = 0.3$ pro 800°C je stabilní forsterit.
 4. asociace Cal+Fo+CO₂ namísto wollastonitu

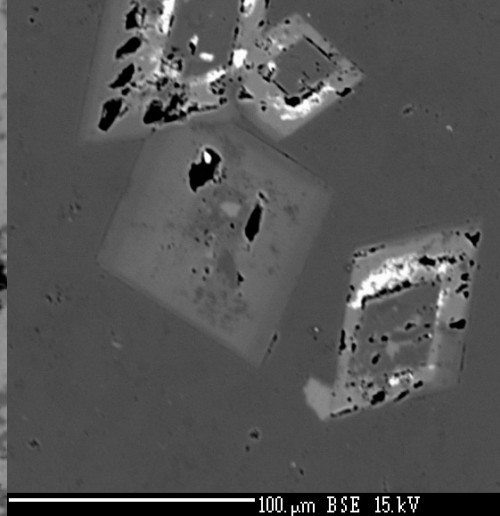
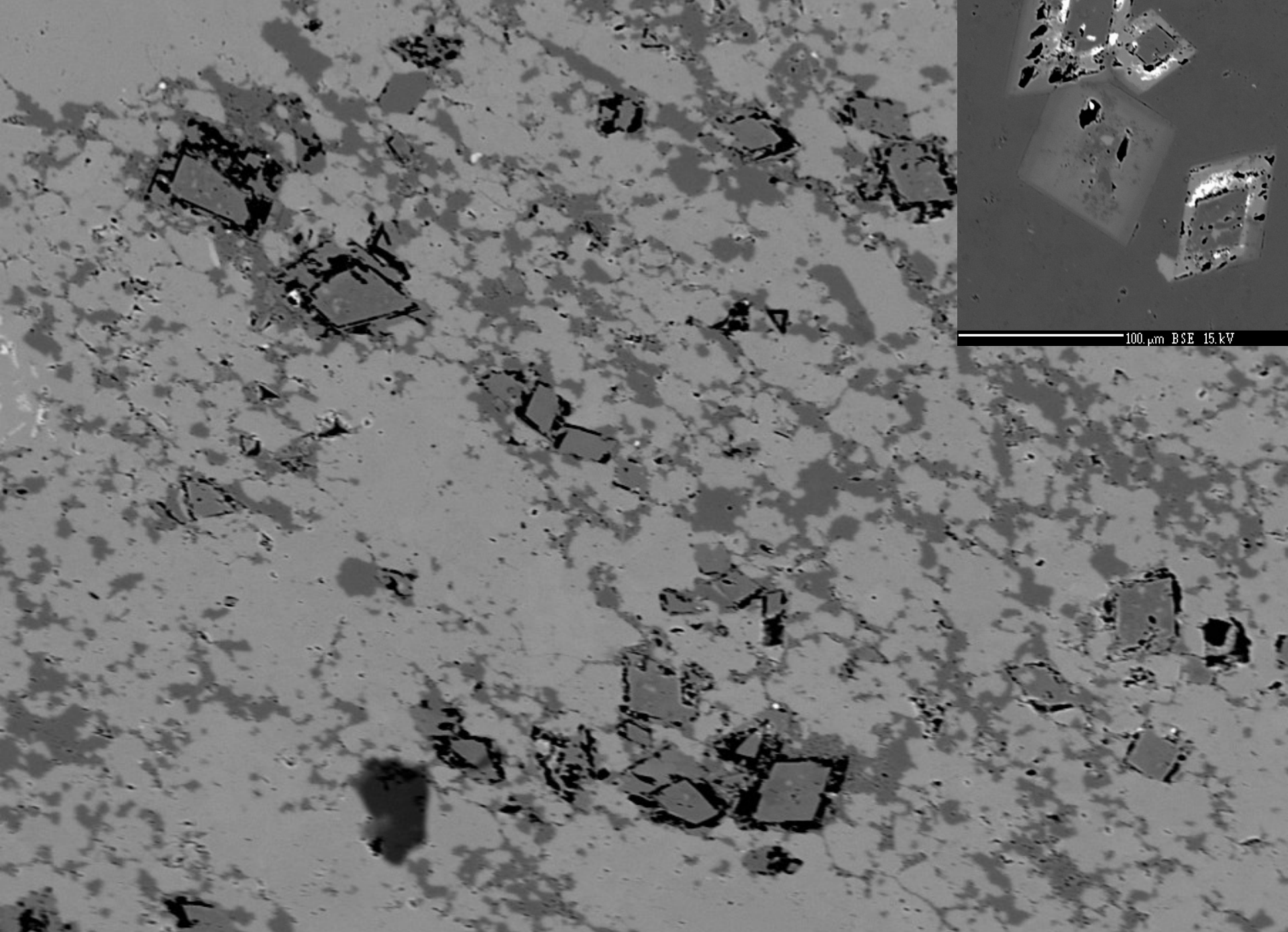


- **v kalcitických mramorech (Qtz a Cal v přebytku nad Dol)**
 1. rozsáhlé je pole stability diopsidu
 2. forsterit nevzniká
 3. za vysokých teplot vzniká wollastonit

Metamorfóza mramoru v podmínkách otevřeného systému

A) v mramorech kde $Cal > Qtz > Dol$ ($P = 2$ kbar)



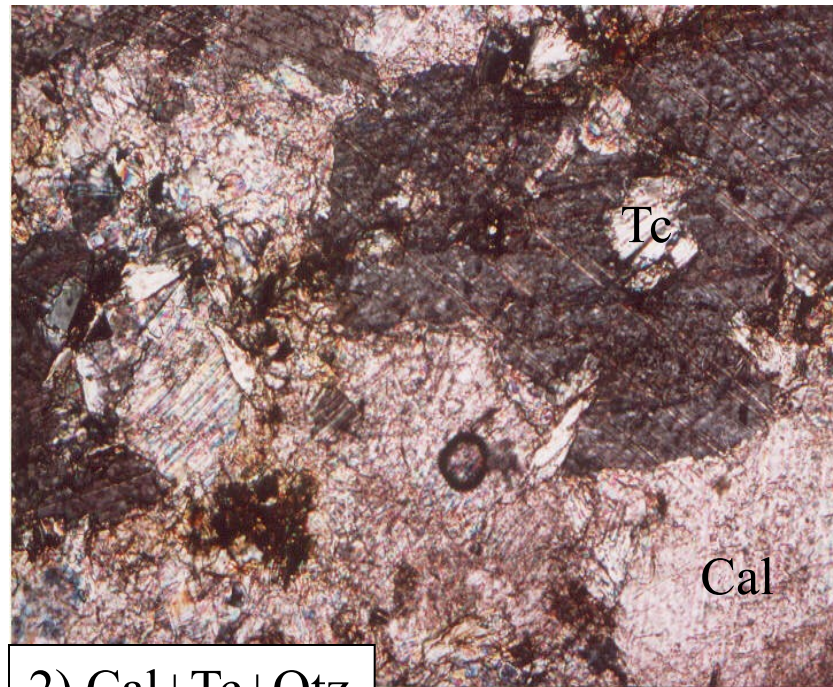
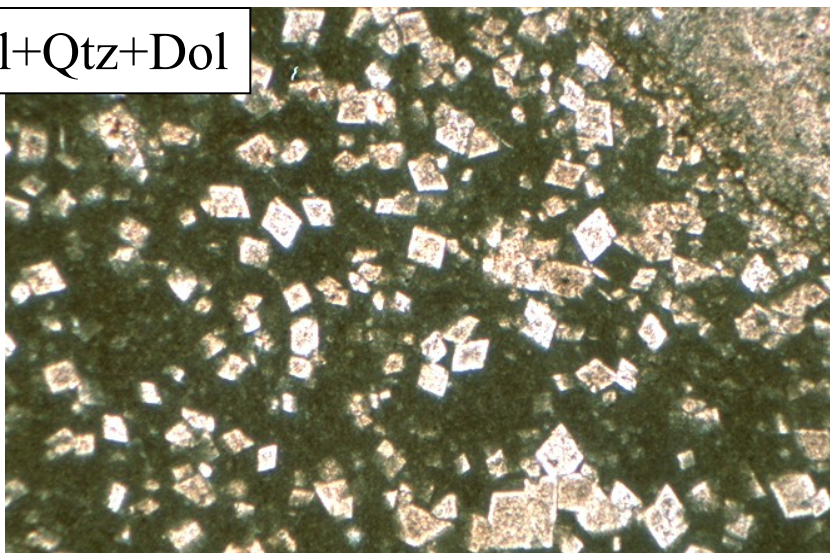


100. μm BSE 15. kV

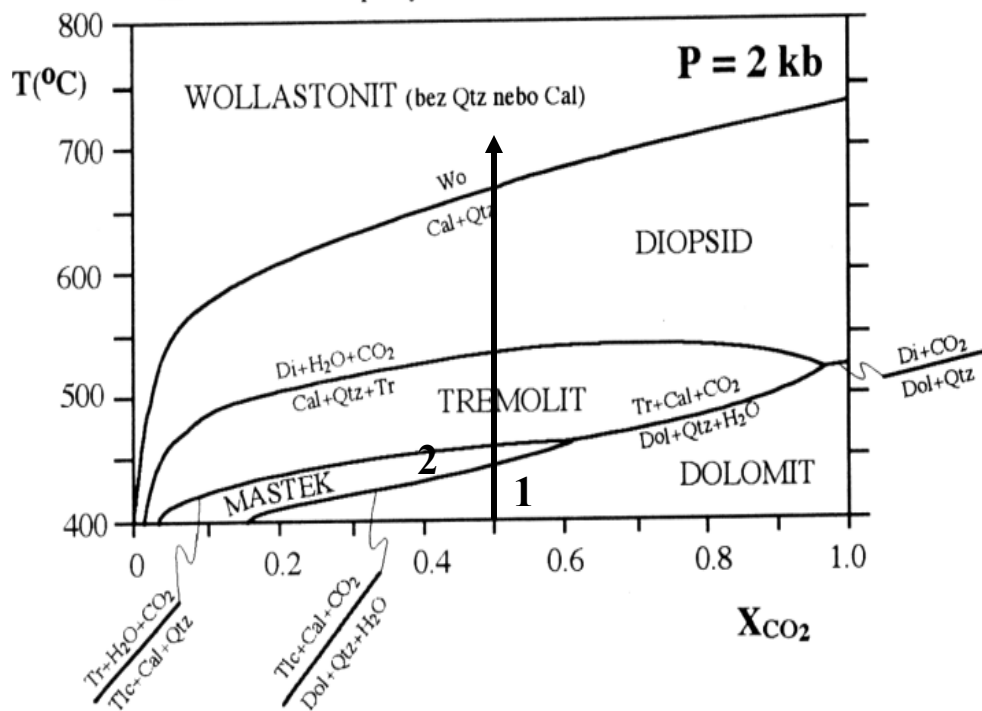
200. μm BSE 15. kV



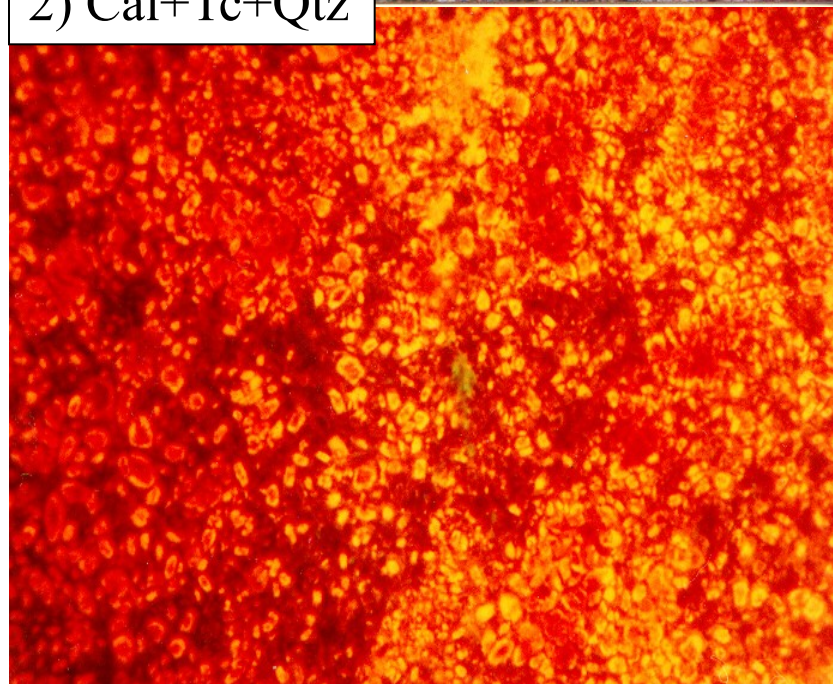
1) Cal+Qtz+Dol



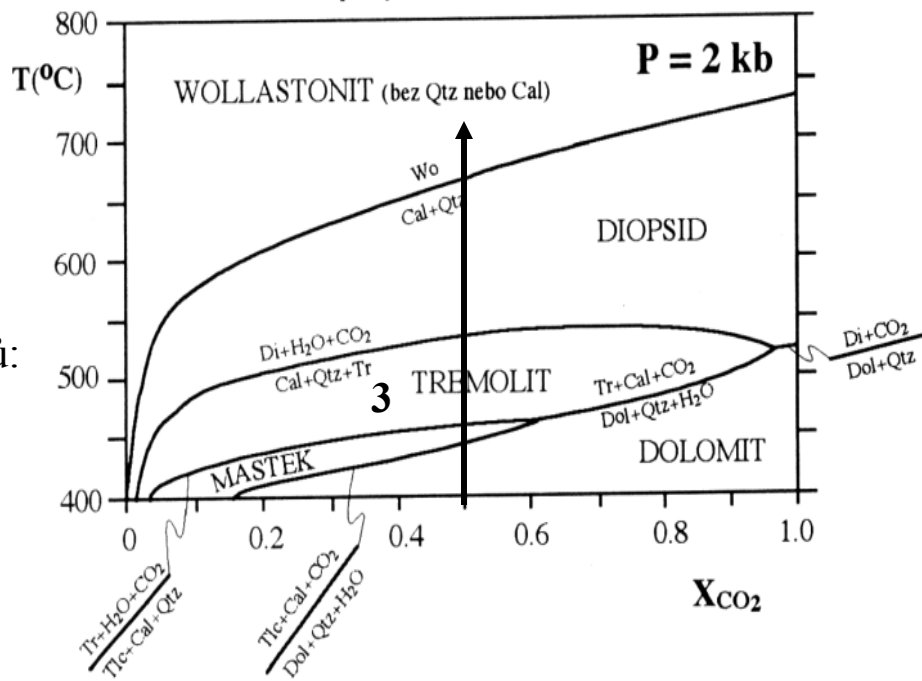
Křemen + kalcit v přebytku



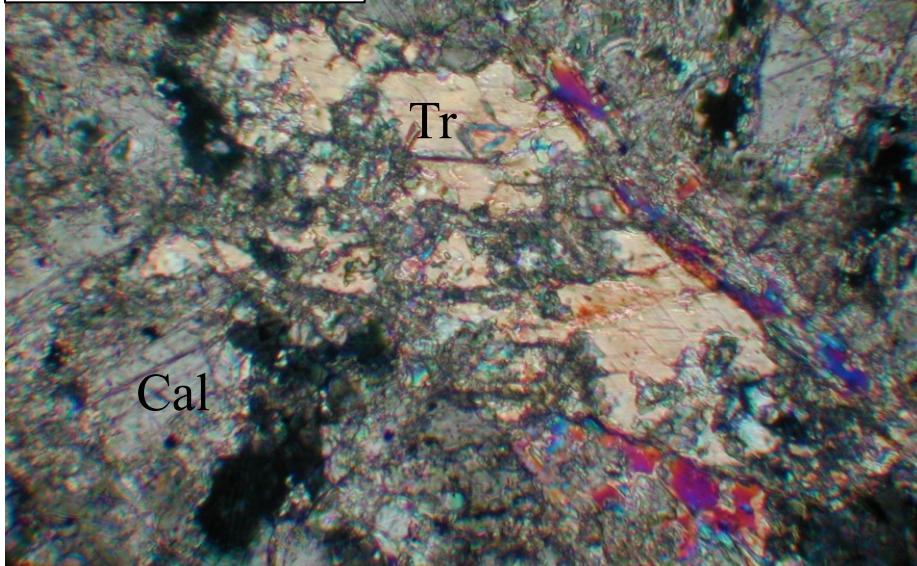
2) Cal+Tc+Qtz



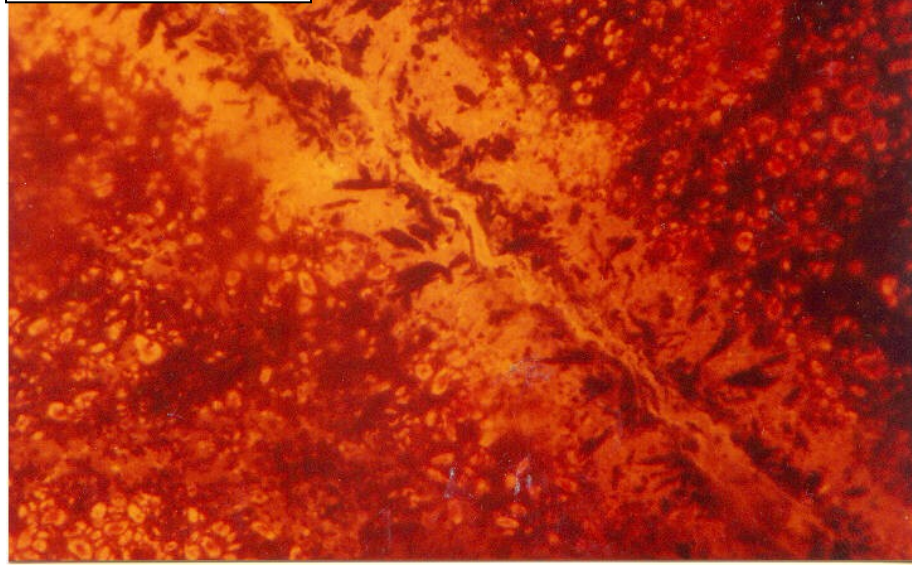
- $5 \text{ Tc} + 6 \text{ Cal} + 4 \text{ Qtz} \rightarrow 3 \text{ Tr} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ CO}_2$
- tremolit zatlačuje mastek
- při vysokém X_{CO_2} může tremolit vznikat reakcí:
- $5 \text{ Dol} + 8 \text{ Qtz} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tr} + 3 \text{ Cal} + 7 \text{ CO}_2$
- může vznikat v důsledku přínosu fluida do mramorů:
 $\text{Dol} + \text{Cal} + \text{fluida (H}_2\text{O} + \text{Si)} = \text{Tr} + \text{Cal}$

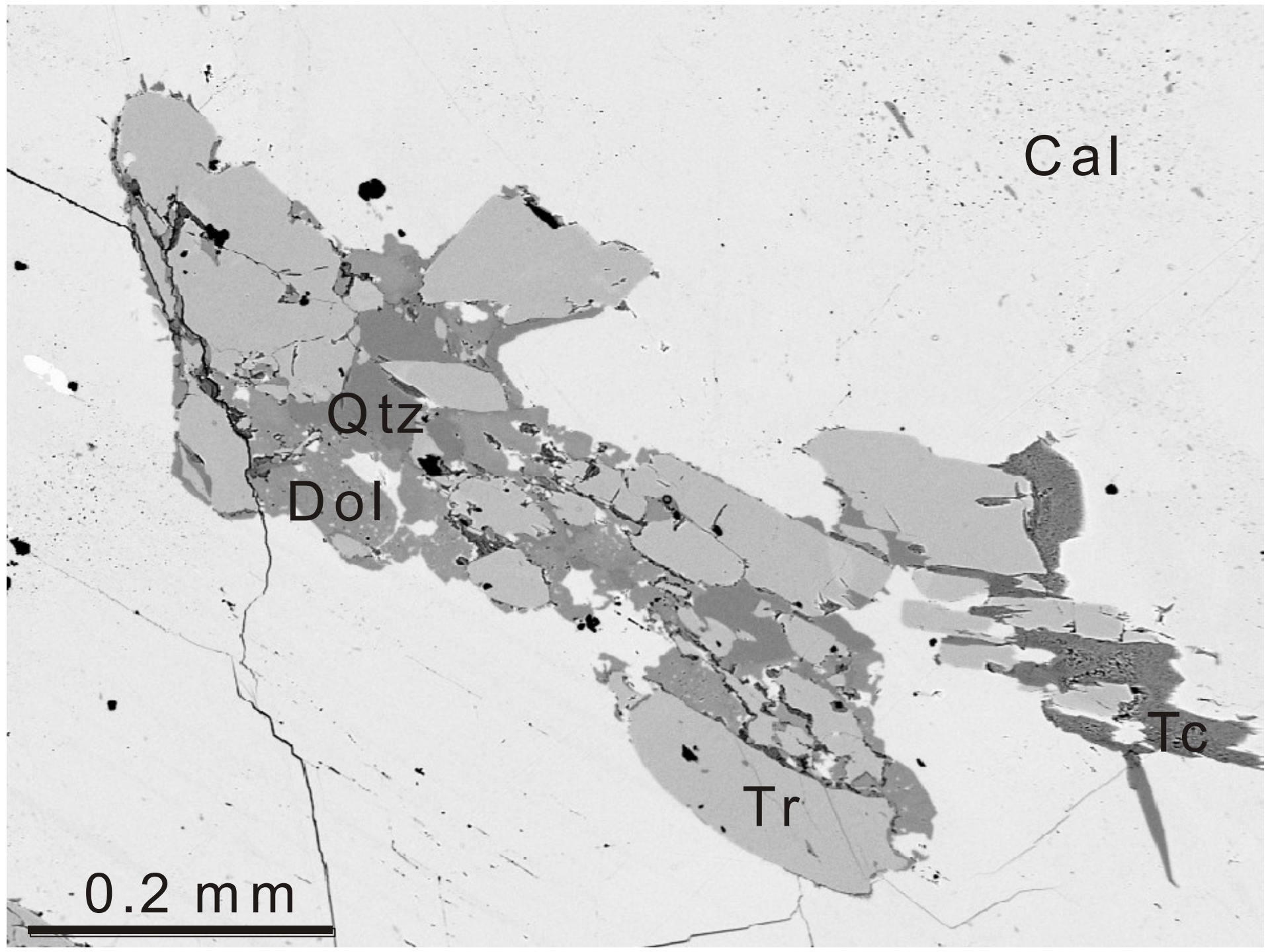


3) Tr+Qtz+Cal



Dol+Cal+Tr





Cal

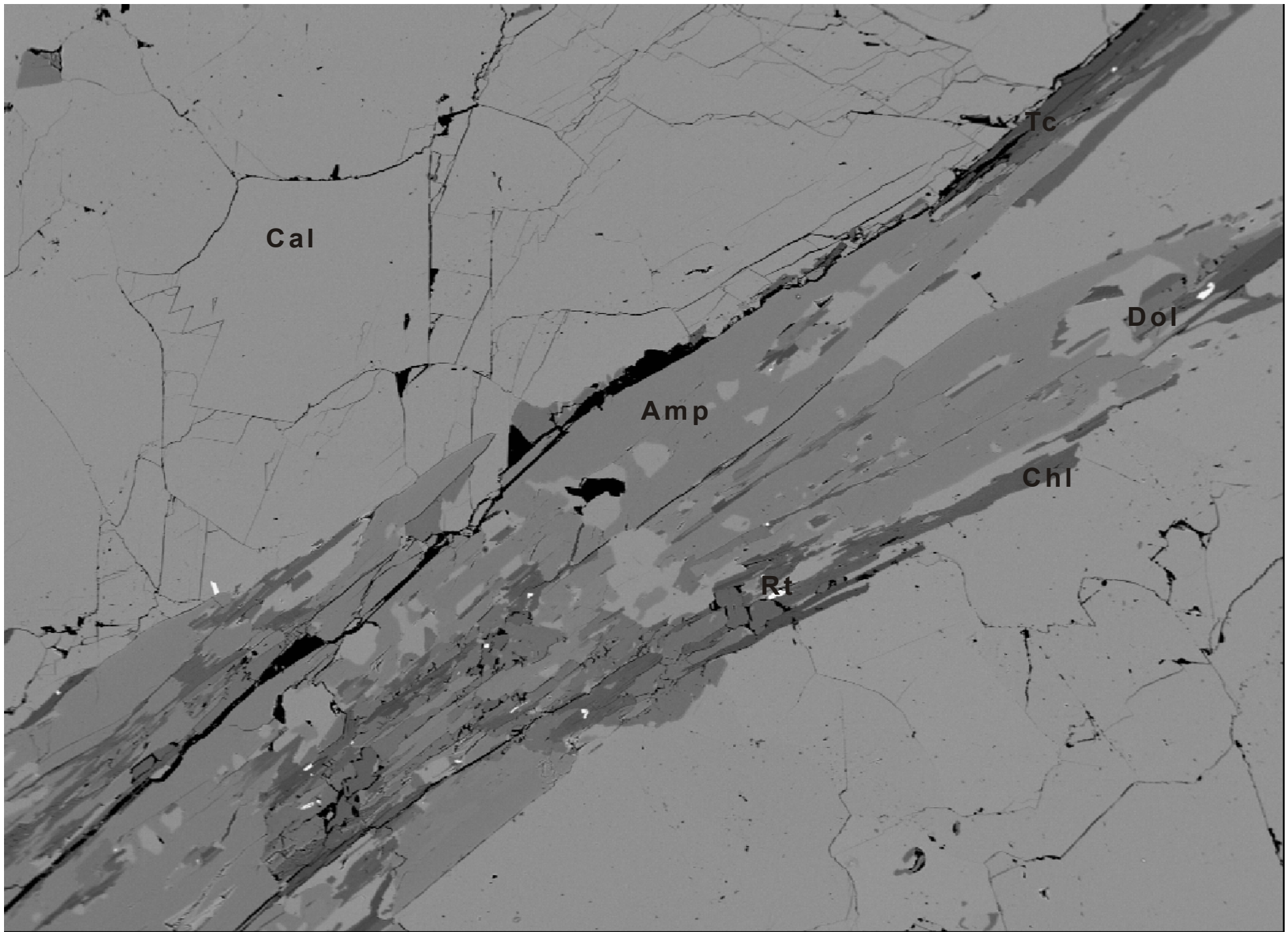
Qtz

Dol

Tr

Tc

0.2 mm



Cal

Tc

Dol

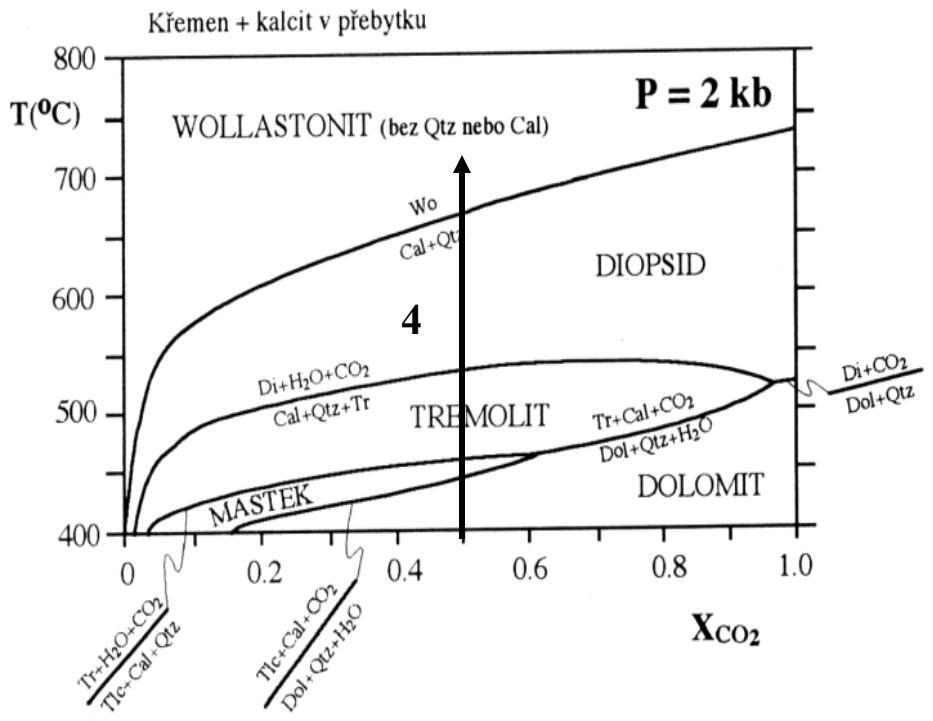
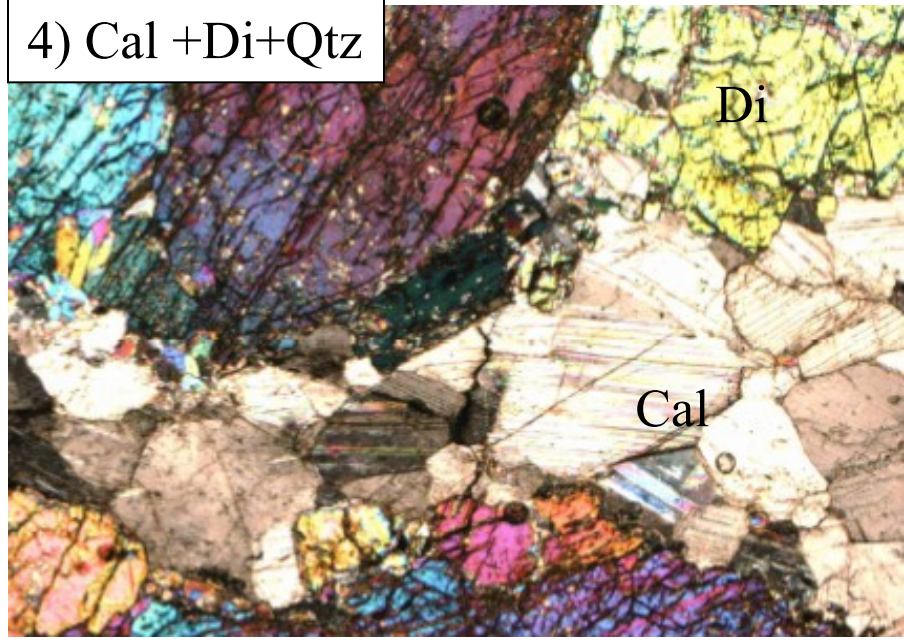
Amp

Chl

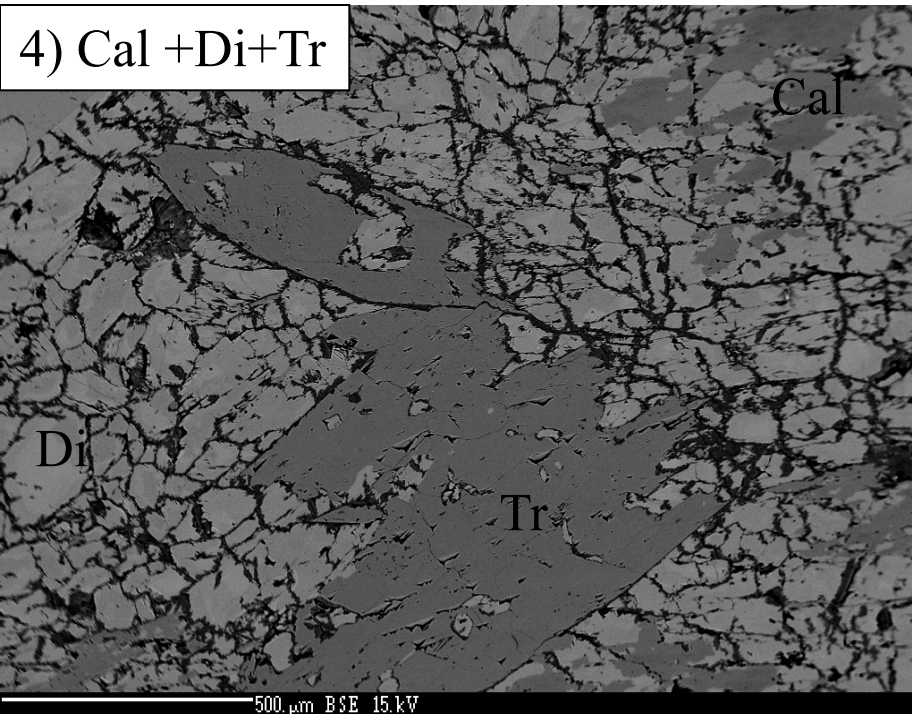
Rt

- diopsid vzniká na rozpadem tremolitu
- $1 \text{ Tr} + 3 \text{ Cal} + 2 \text{ Qtz} \rightarrow 5 \text{ Di} + 1 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2$
- při velmi vysokém X_{CO_2} může vznikat jinou reakcí.
- $\text{Qtz} + \text{Dol} = \text{Di} + \text{CO}_2$
- pokud je Qtz málo může Di koexistovat s Tr

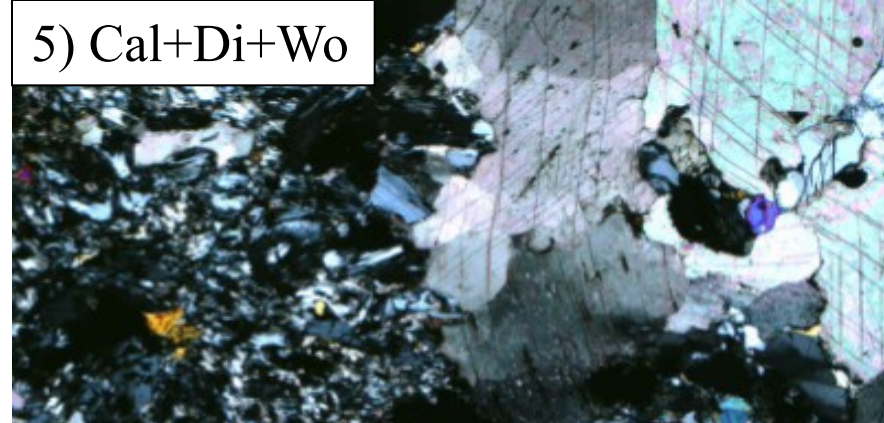
4) Cal +Di+Qtz



4) Cal +Di+Tr



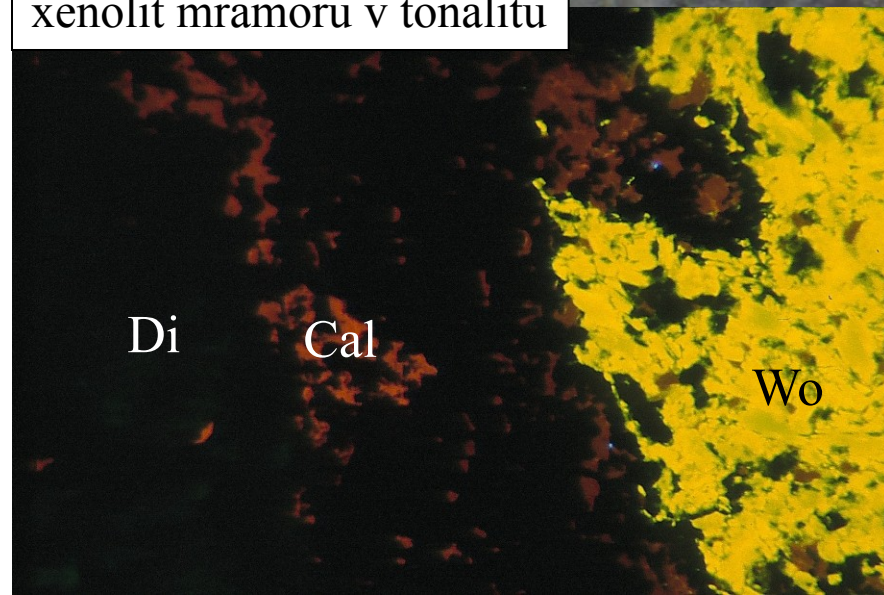
5) Cal+Di+Wo



Wo Cal

Di+Qtz

xenolit mramoru v tonalitu

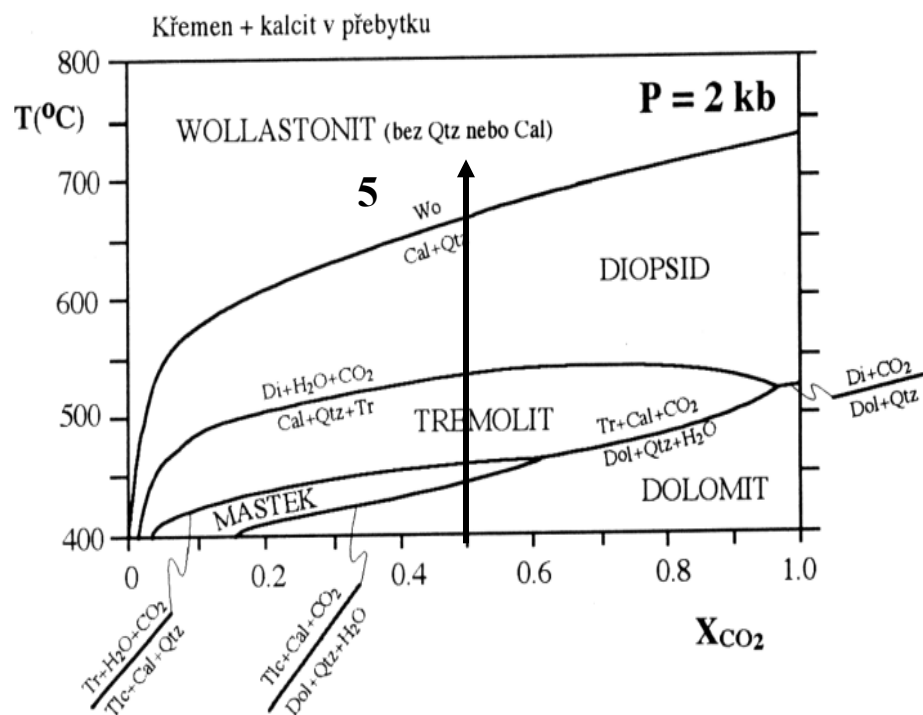


Di

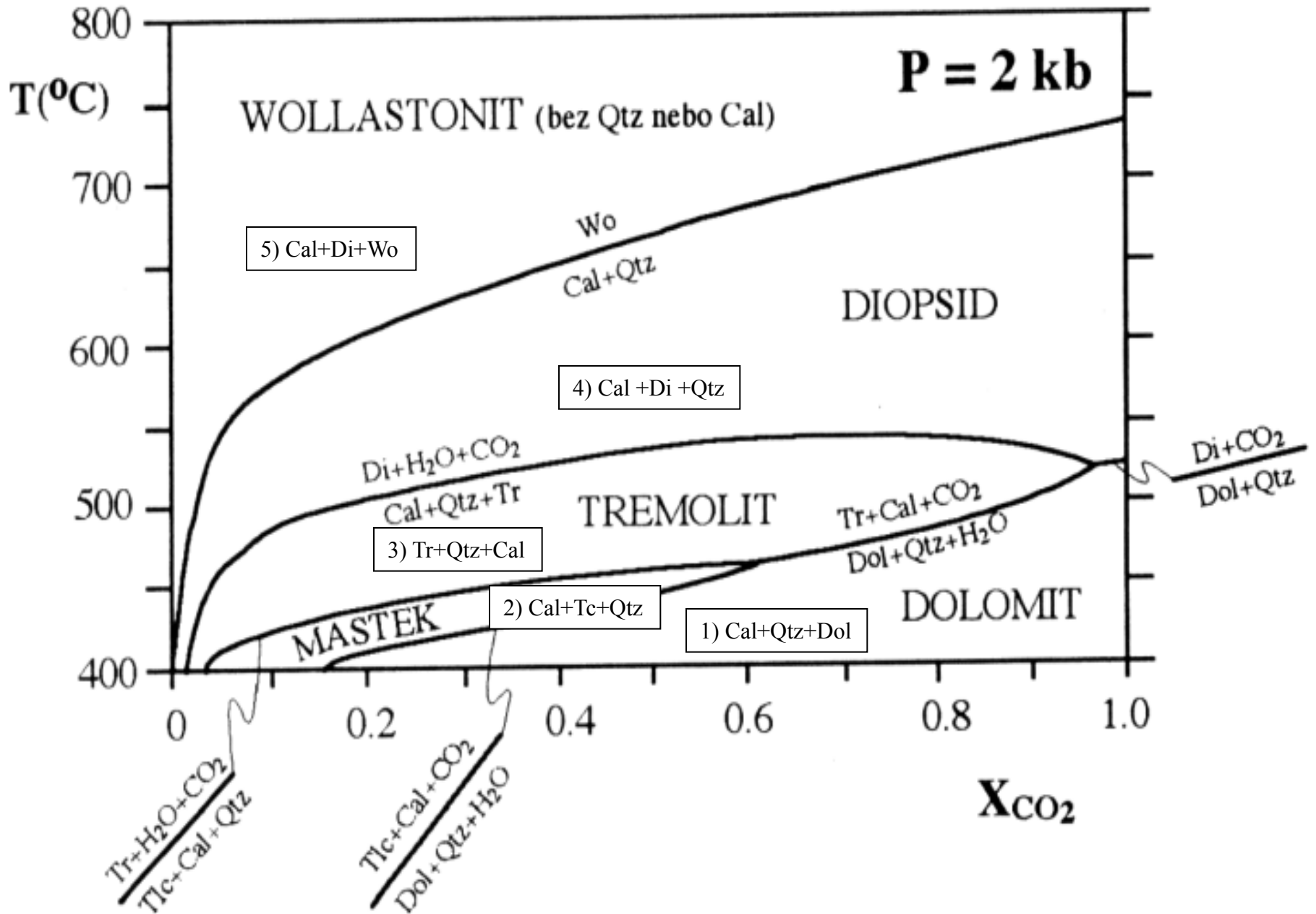
Cal

Wo

- za vysokých teplot vzniká wollastonit
- $\text{Cal} + \text{Qtz} \rightarrow \text{Wo} + \text{CO}_2$
- typická reakce pro kontaktně metamorfované horniny
- někdy je wollastonit provázen grosulárem a vesuvianem (indikátory nízkého X_{CO_2})



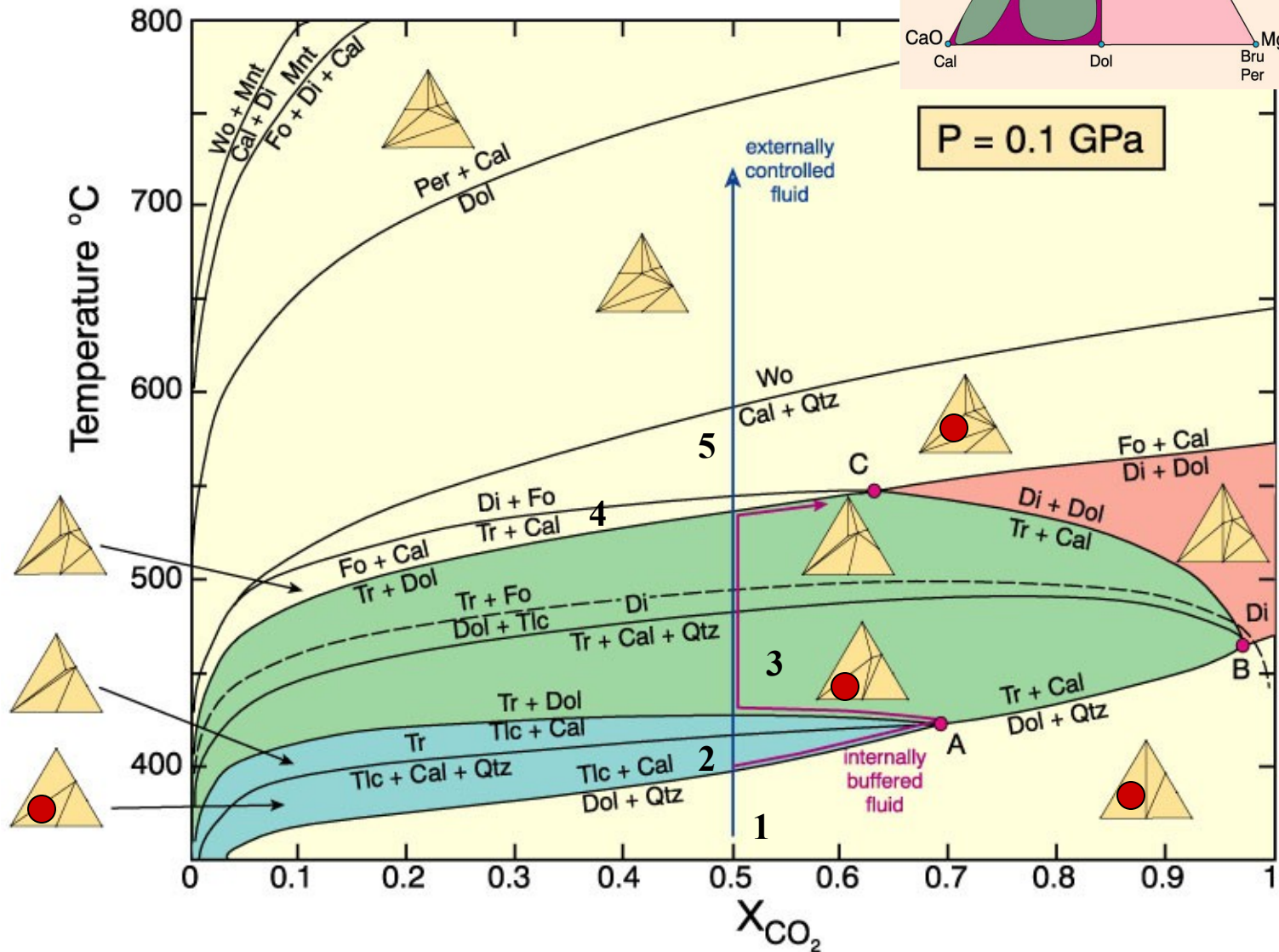
Křemen + kalcit v přebytku



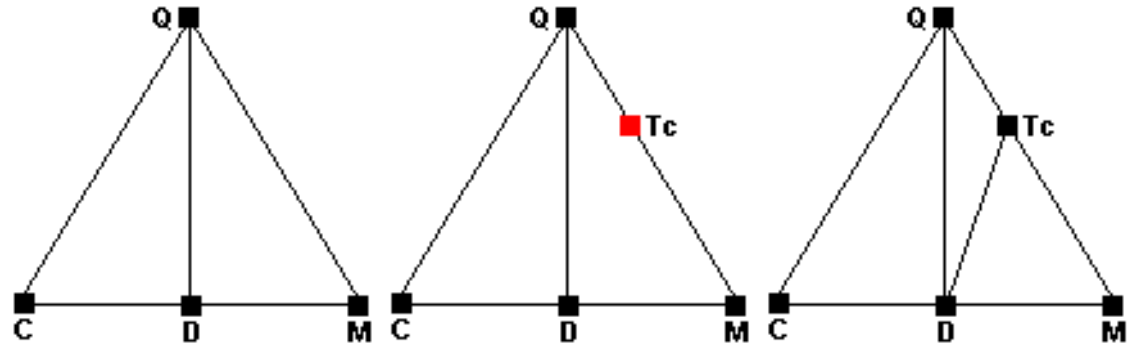
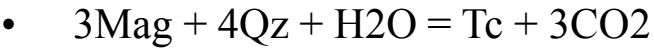
B) v mramorech kde: Cal > Dol > Qtz (Tr > Dol)

P = 1 kbar

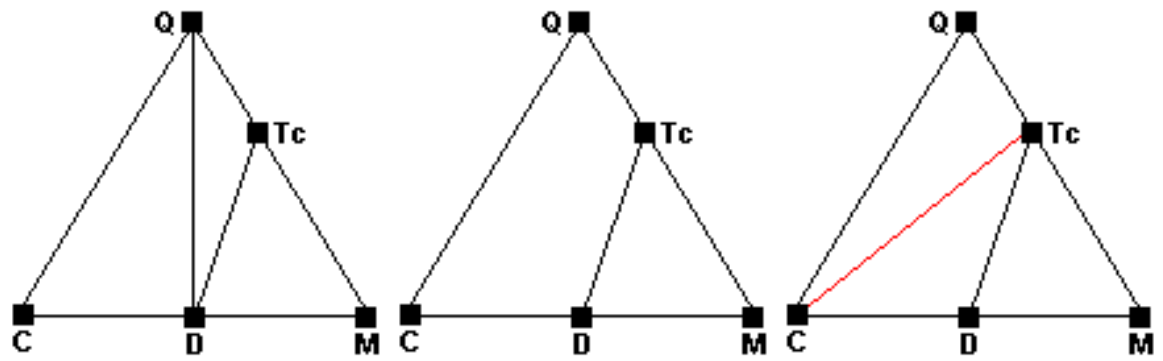
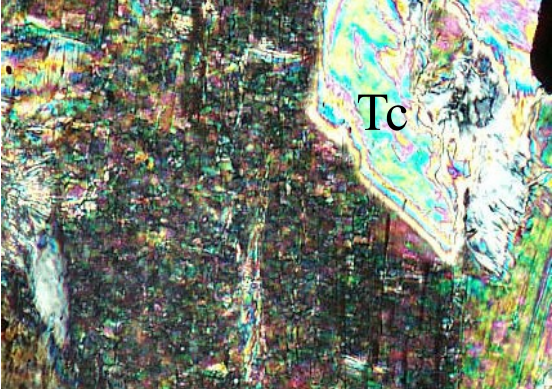
- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tc+Dol
- 3) Cal+Tr+Dol
- 4) Cal+Fo+Tr
- 5) Cal+Fo+Di



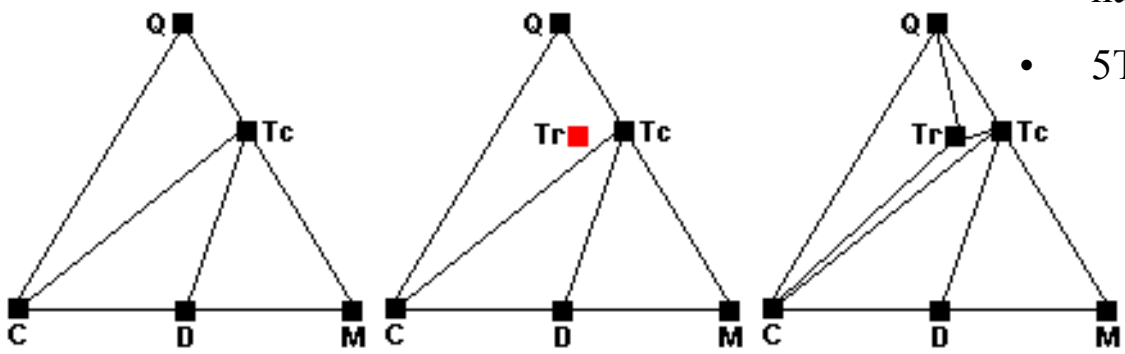
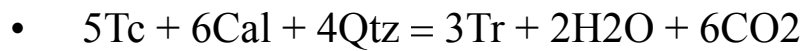
- Při teplotách kolem 400 °C může v krystalických dolomitech vznikat mastek v důsledku rozpadu magnezitu



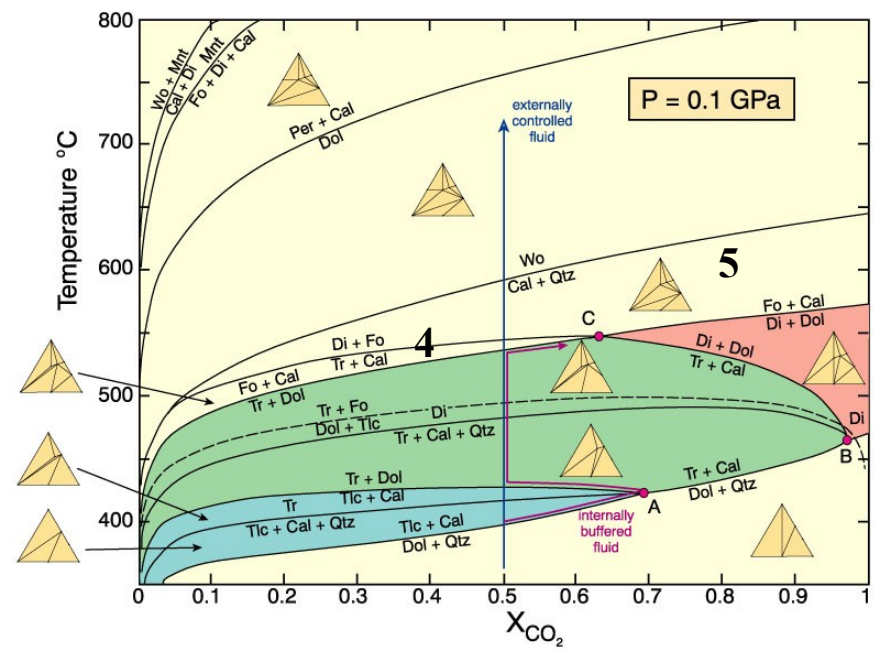
- Při teplotách nad 400 °C dochází v krystalických dolomitech k reakci:



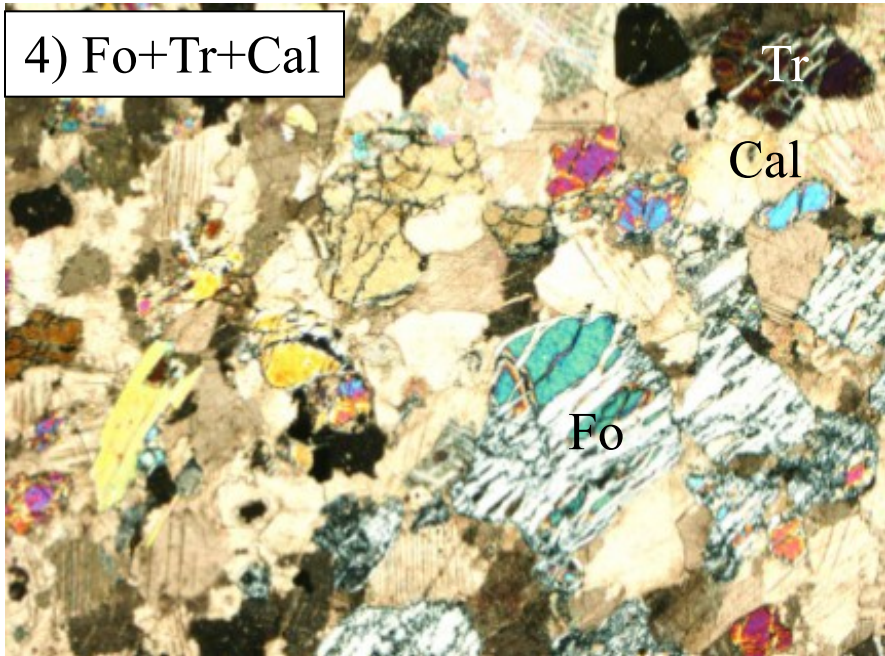
- následující reakce produkuje tremolit:



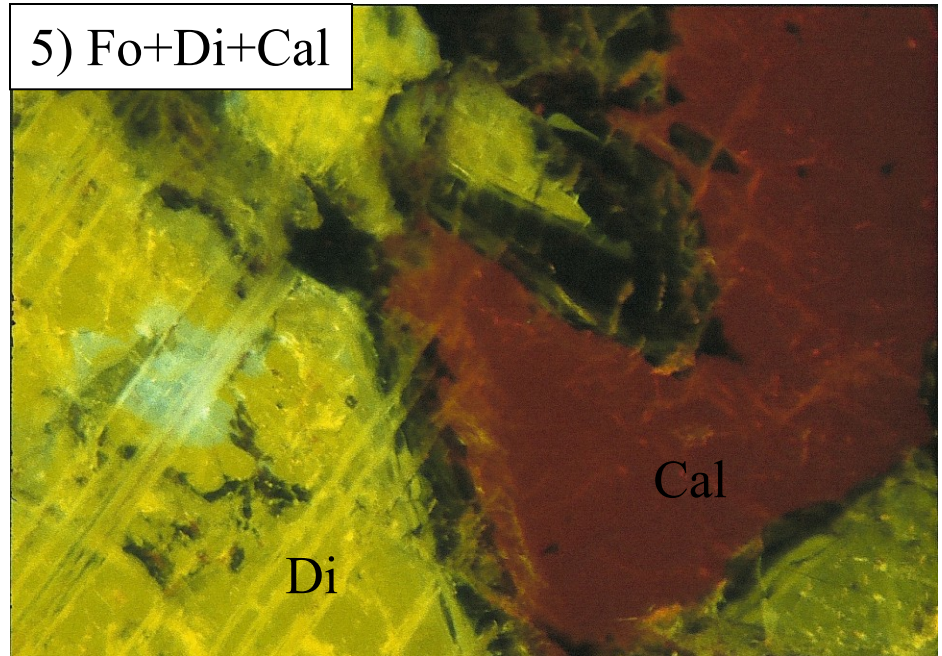
- $1\text{Tr} + 11\text{Dol} \rightarrow 8\text{Fo} + 13\text{Cal} + 1\text{H}_2\text{O} + 9\text{CO}_2$
- v regionálně met. komplexech se tato minerální asociace vyskytuje až při hranic amfibolitové facie s granulitovou (600-700 °C, 5-6 kbar)
- v Dol mramorech kde $\text{Tr} > \text{Dol}$
- $3\text{Tr} + 5\text{Cal} \rightarrow 11\text{Di} + 2\text{Fo} + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$



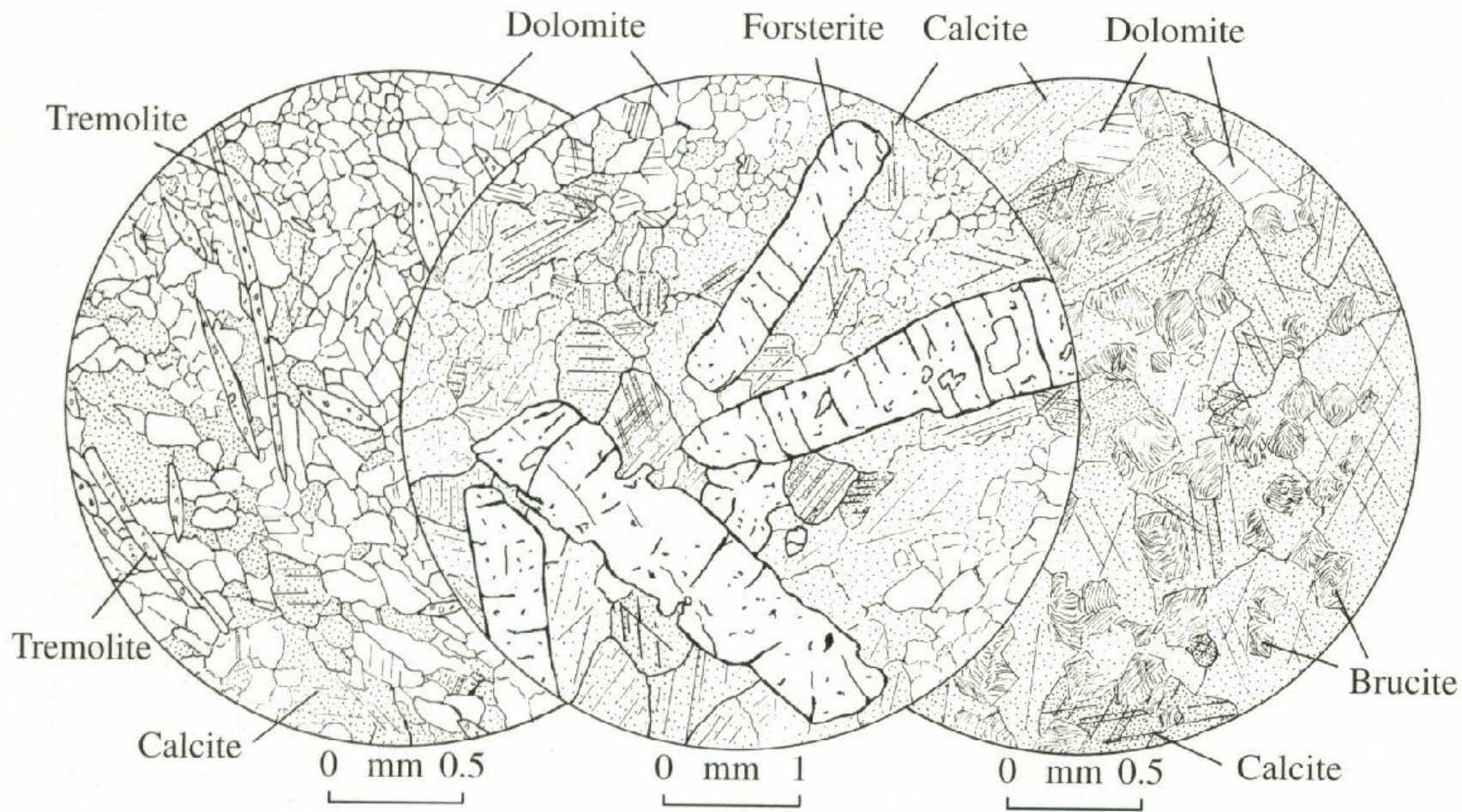
4) Fo+Tr+Cal



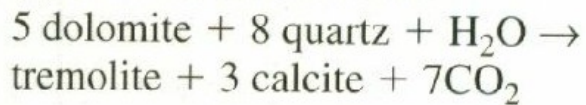
5) Fo+Di+Cal



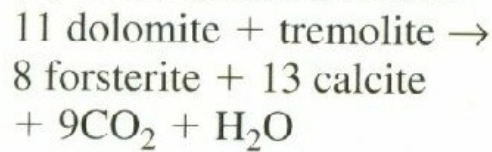
C) v mramorech kde $Cal > Dol > Qtz$ ($Dol > Tr$) nebo $Dol > Cal > Qtz$



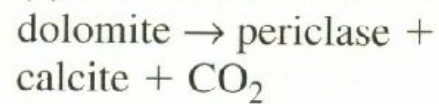
(a) TREMOLITE ZONE



(b) FORSTERITE ZONE



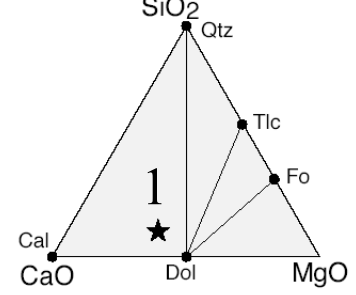
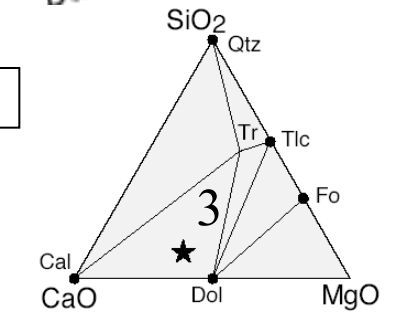
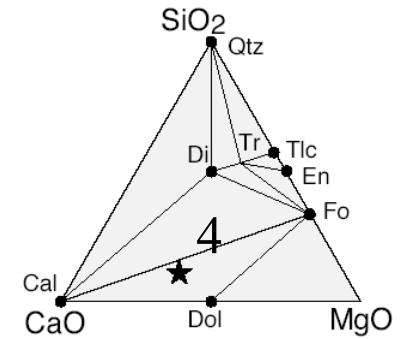
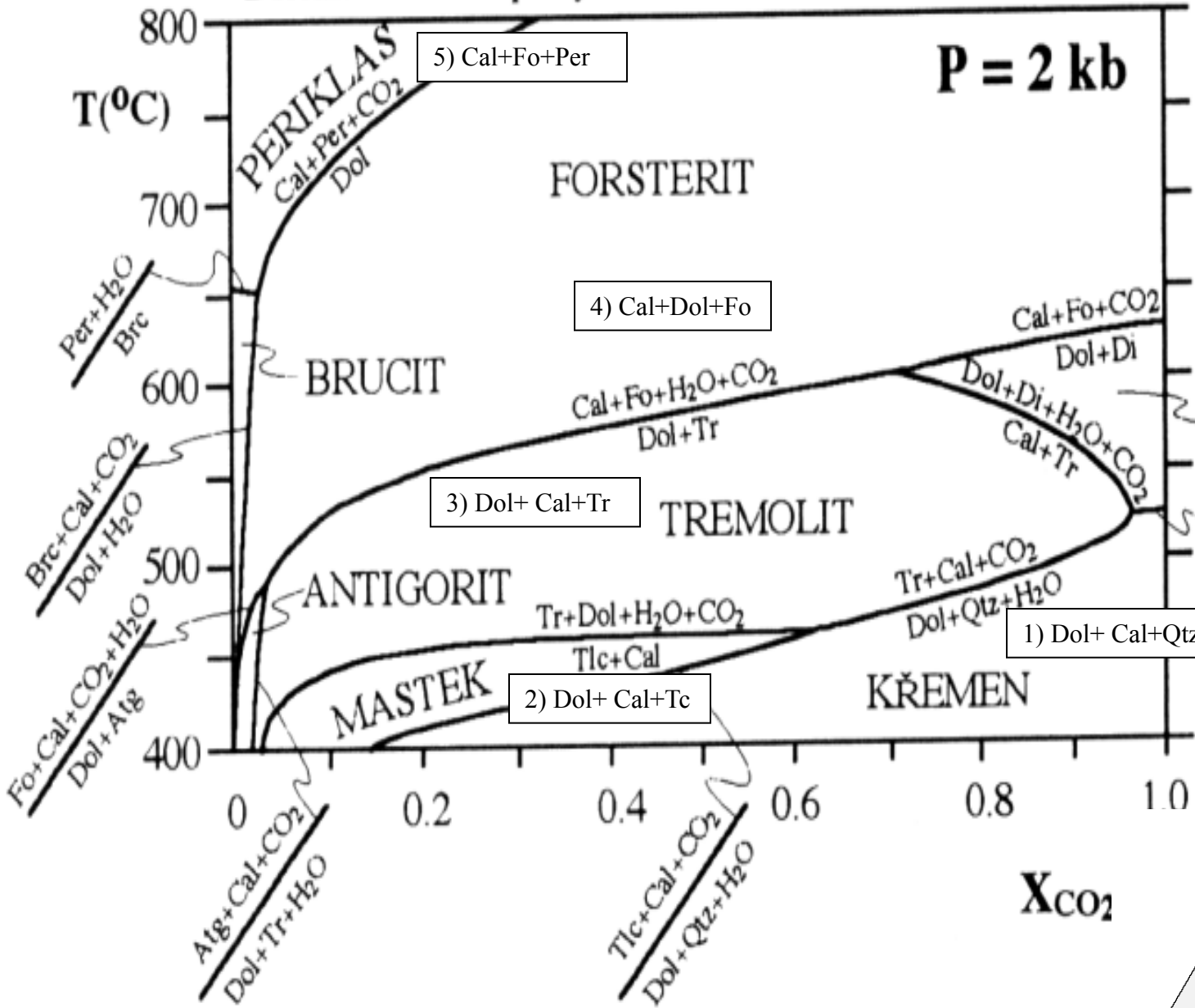
(c) PERICLASE ZONE



(Retrograde:
periclase + $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{brucite}$)

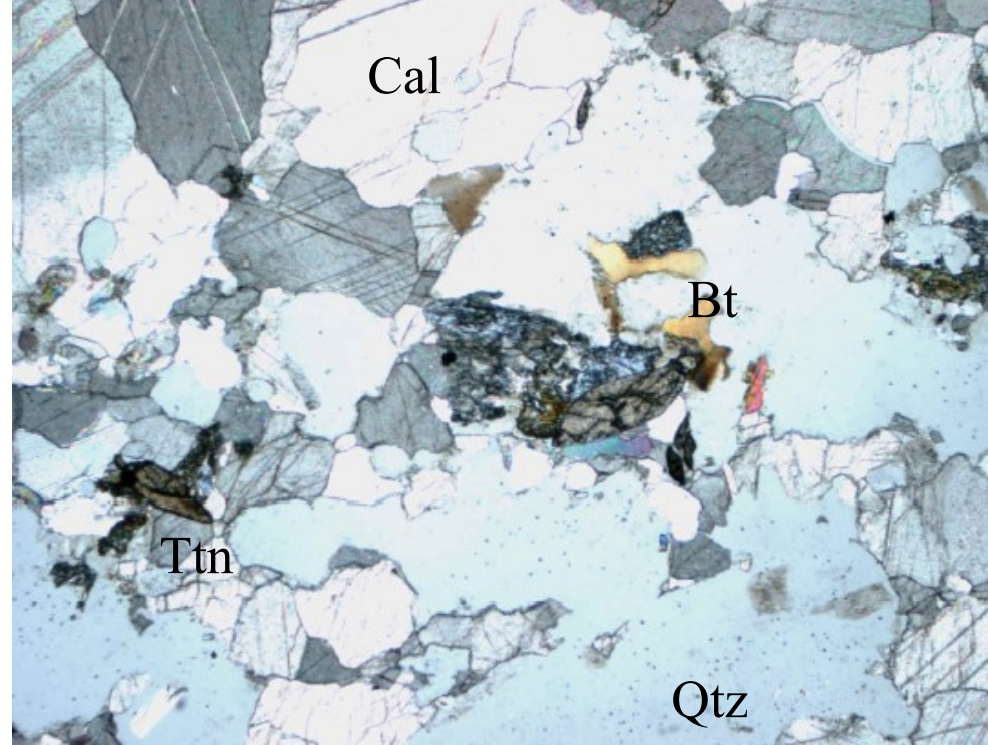
C) v mramorech kde: Dol > Cal > Qtz (Dol > Tr)

Dolomit + kalcit v přebytku



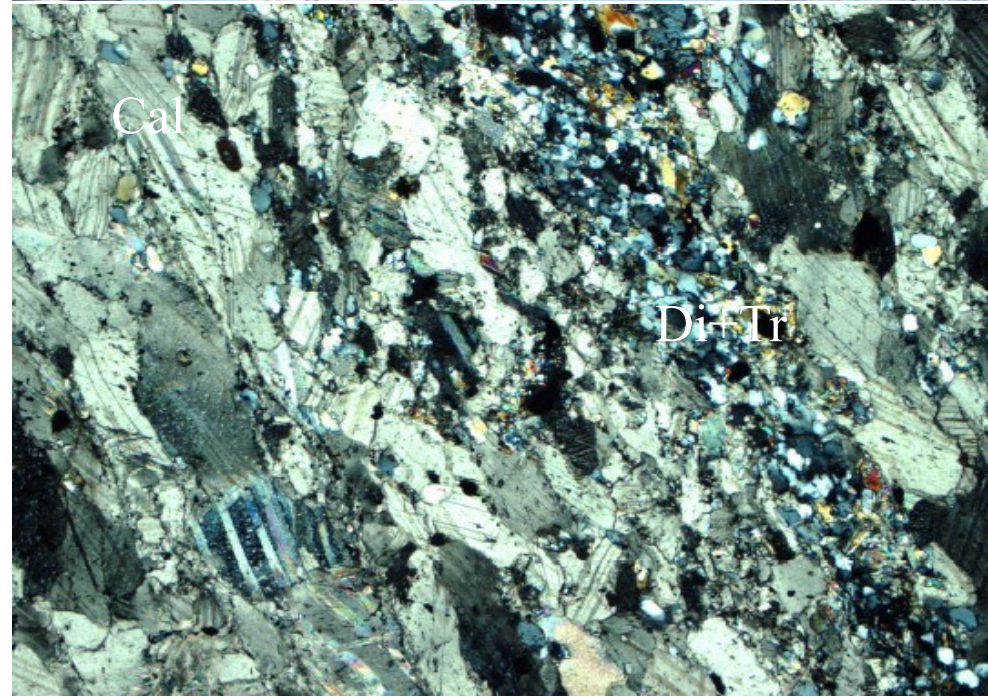
A) Cal > Dol > Qtz (Tr > Dol)

- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tc+Qtz
- 3) Cal+Tr+Qtz
- 4) Cal+Di+Qtz
- 5) Cal+Wol+Di



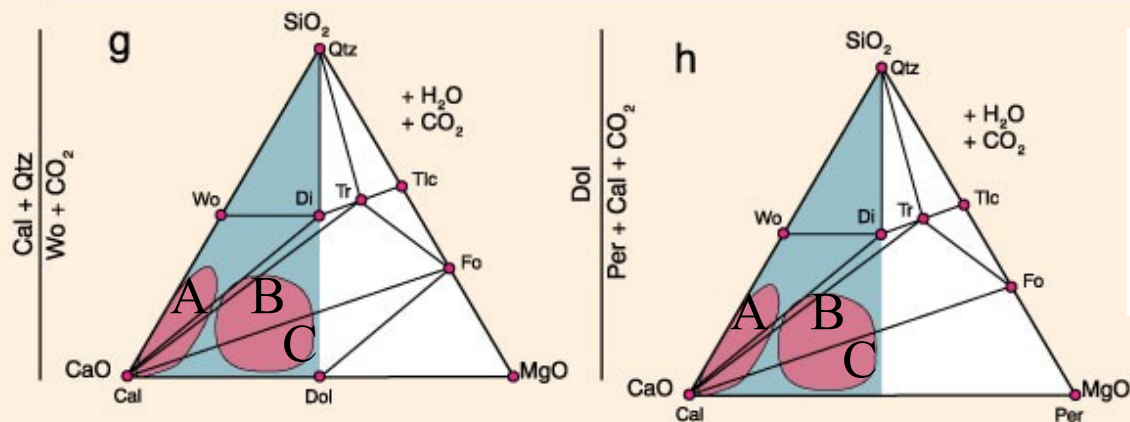
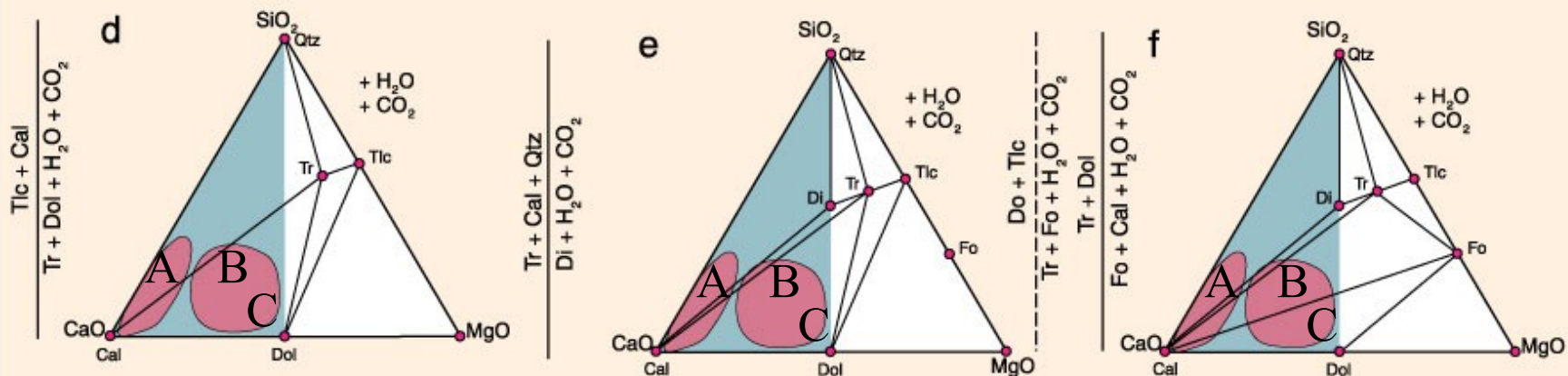
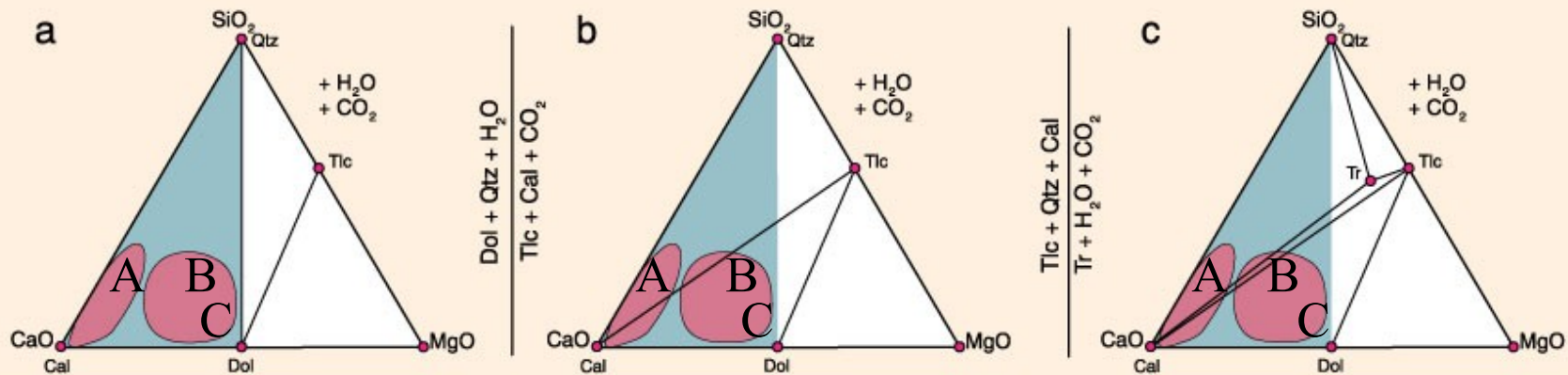
B) Cal > Dol > Qtz (Tr > Dol)

- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tc+Dol
- 3) Cal+Tr+Dol
- 4) Cal+Fo+Tr
- 5) Cal+Fo+Di



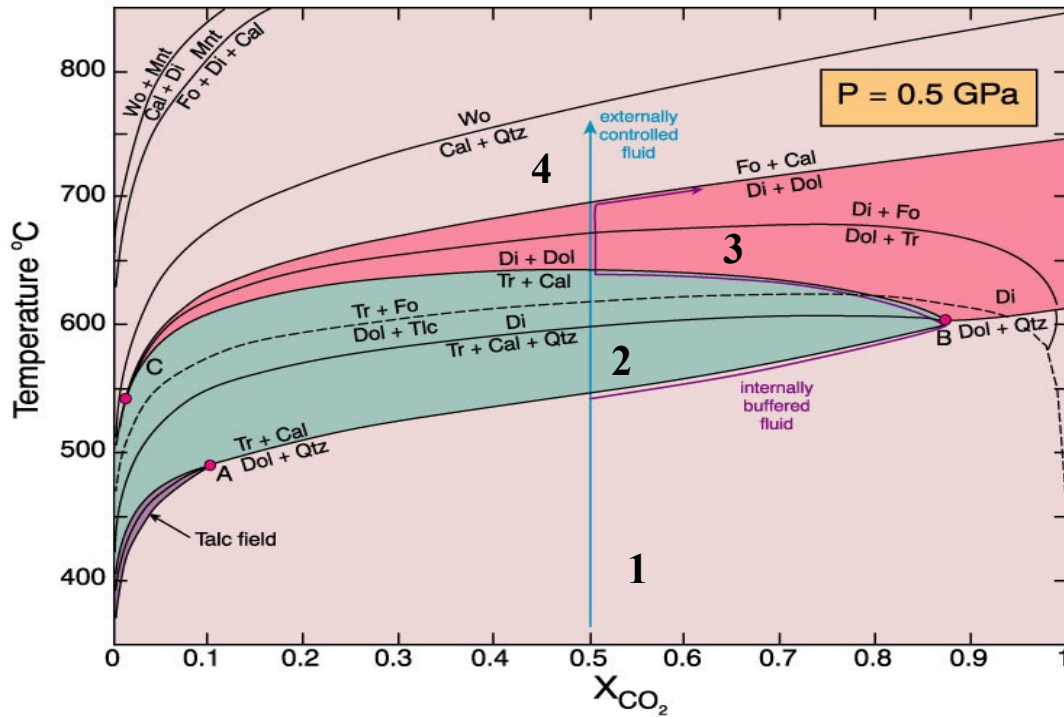
C) Dol > Cal > Qtz (Dol > Tr)

- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tc+Dol
- 3) Cal+Tr+Dol
- 4) Cal+Fo+Dol
- 5) Cal+Fo+Per



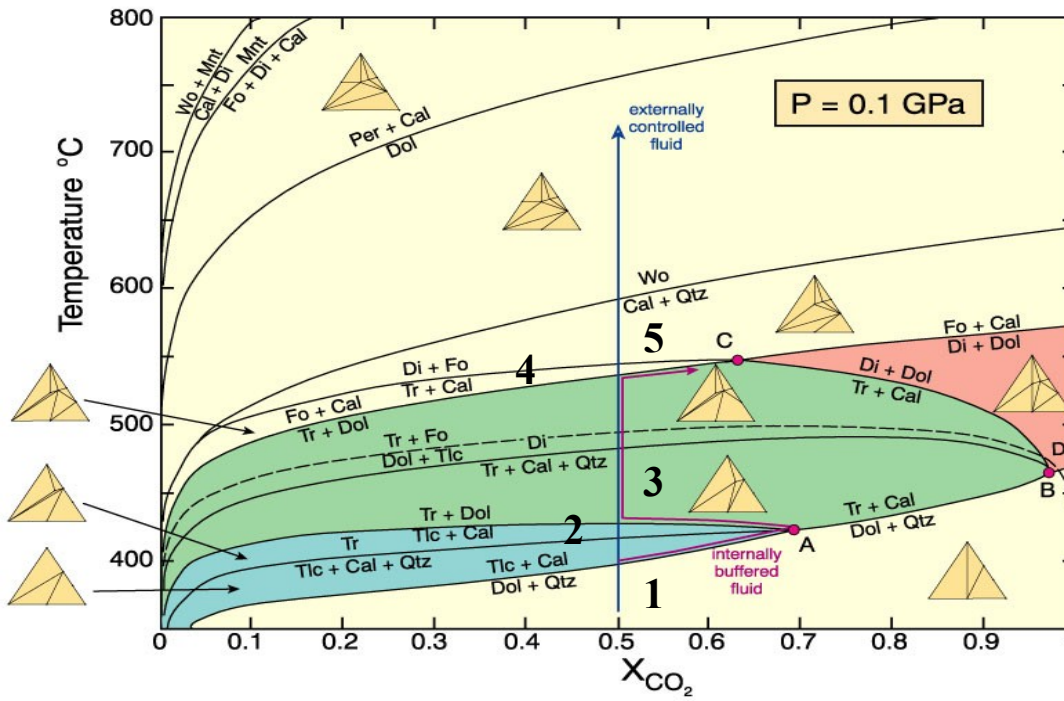
trojúhelníky CSM pro systém CaO-MgO-SiO₂-H₂O-CO₂ při tlaku 1 kbar a X_{CO₂} < 0.63 přerušovaná linie je určena pro horniny kde je Tr v převaze nad Cal nebo Qtz. Spear (1993) *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineral. Soc. Amer. Monograph 1.

Vliv tlaku na minerální asociace mramorů



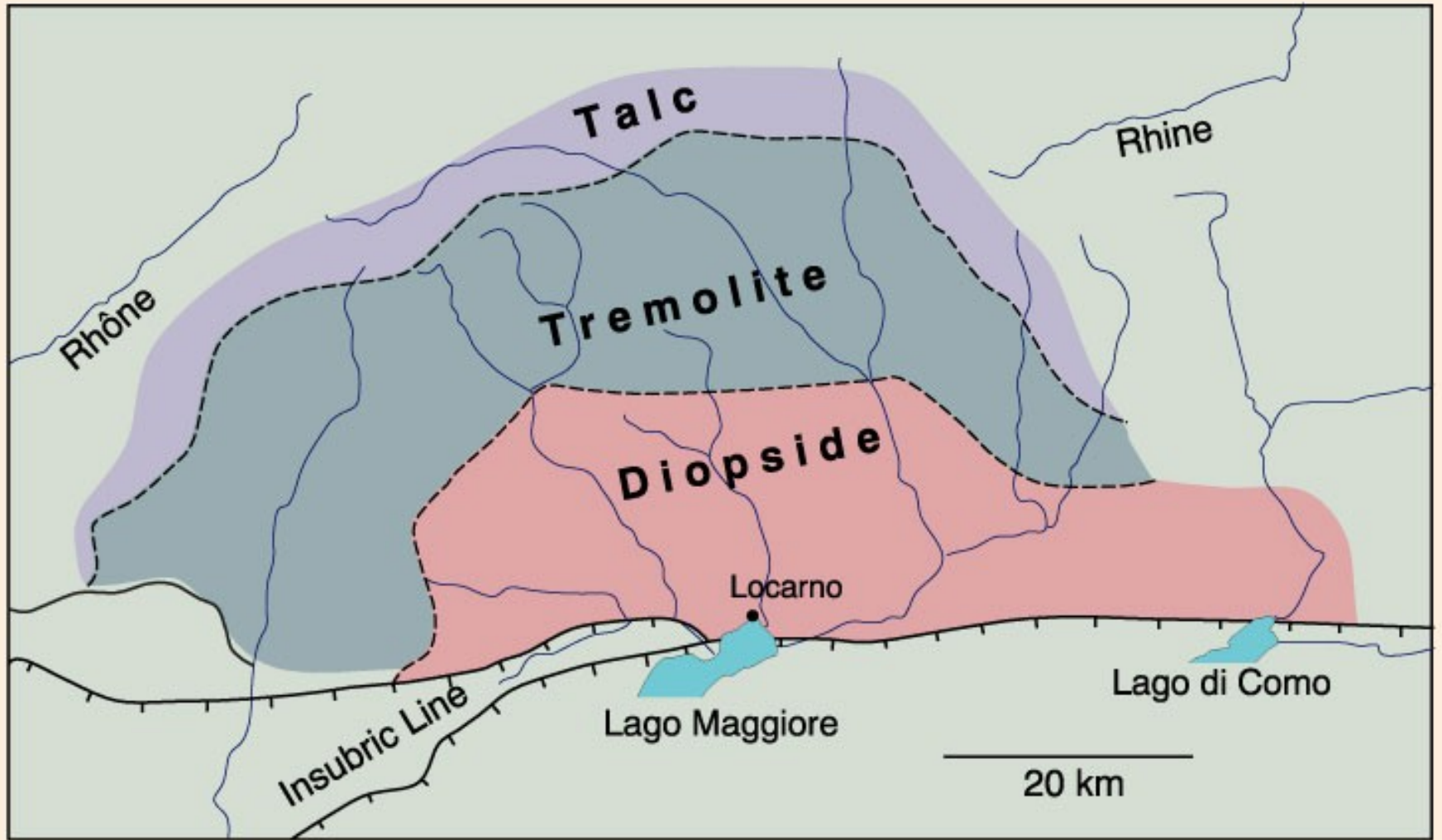
P = 5 kbar

- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tr+Dol
- 3) Cal+Di+Dol
- 4) Cal+Fo+Di



P = 1 kbar

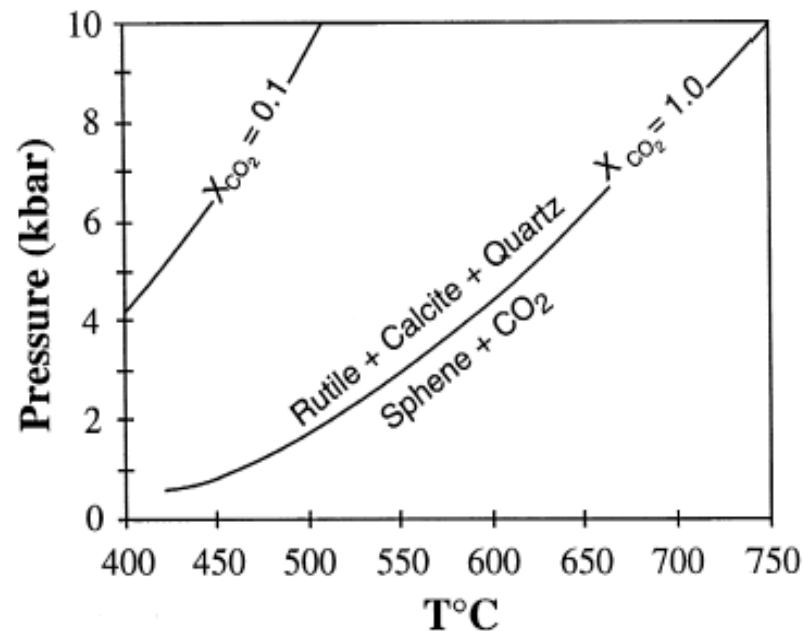
- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tc+Dol
- 3) Cal+Tr+Dol
- 4) Cal+Fo+Tr
- 5) Cal+Fo+Di



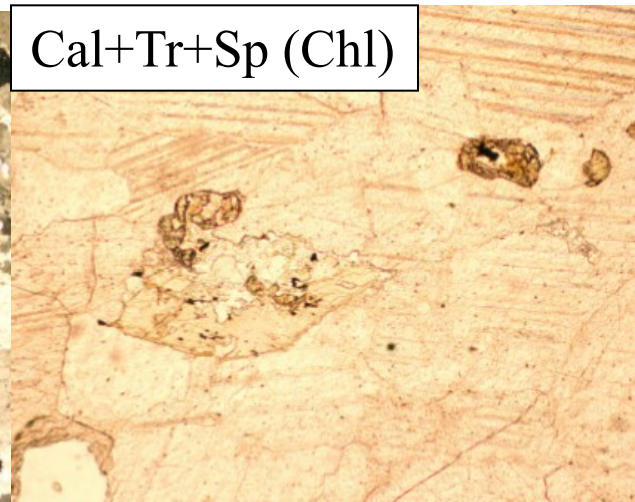
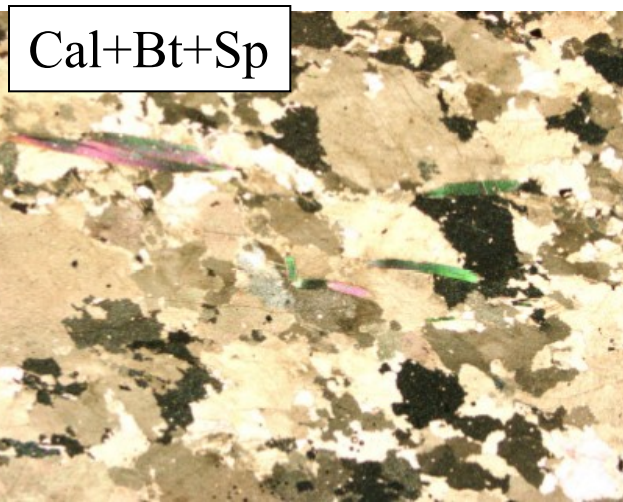
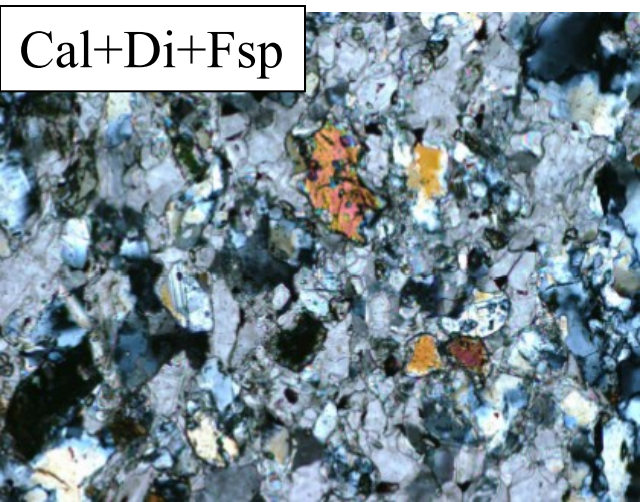
Metamorphic zones developed in regionally metamorphosed dolomitic rocks of the Lepontine Alps, along the Swiss-Italian border. After Trommsdorff (1966) *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 46, 431-460 and (1972) *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 52, 567-571. Winter (2001) *An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology*. Prentice Hall.

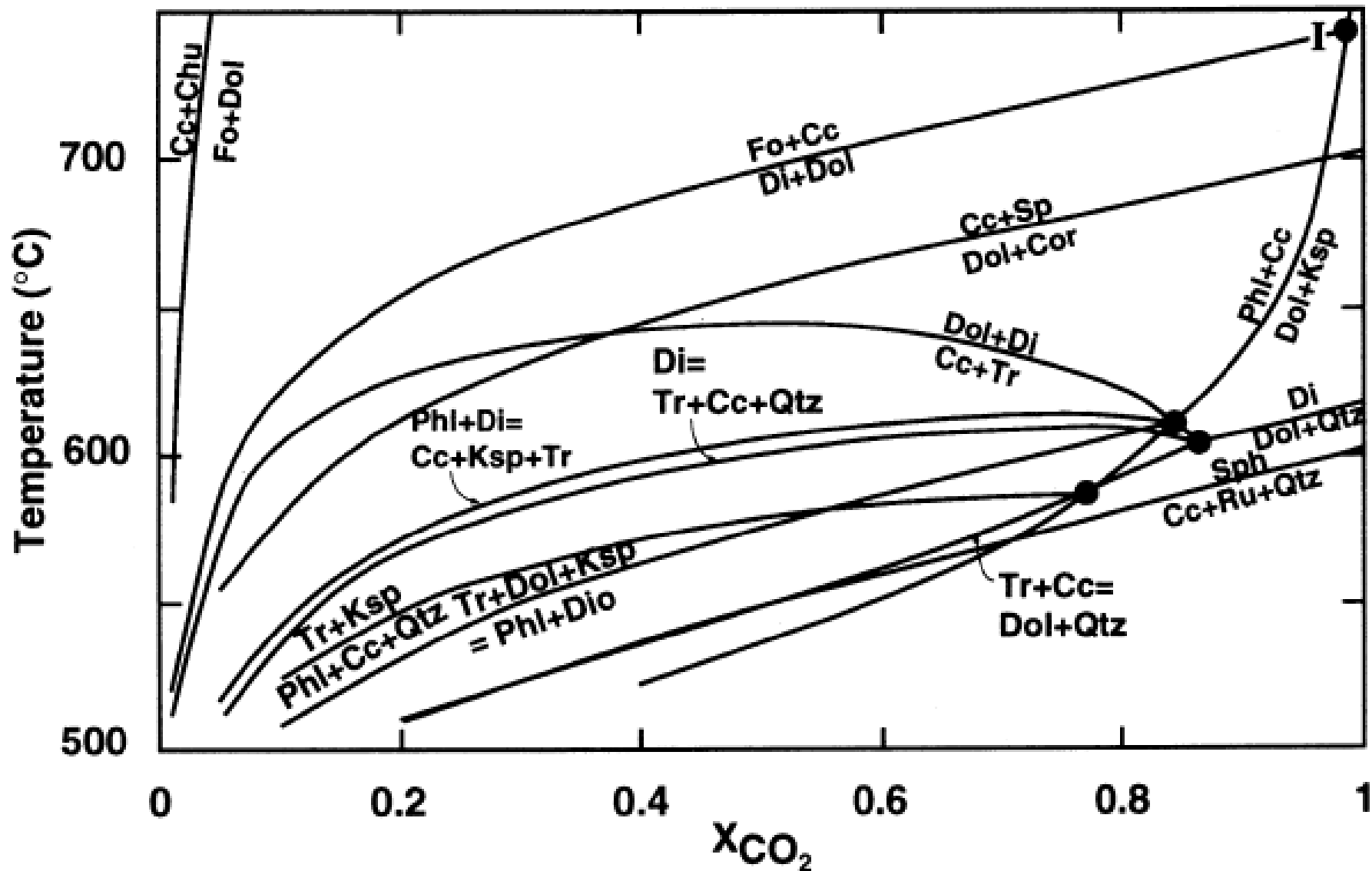
Vliv Al, K, Na a Ti na minerální asociaci v metakarbonátech

- velmi často obsahovaly původní vápence v malém množství klasty živců, slíd a jílové minerály
- tyto minerály vnášejí do systému další prvky a to zejména Al, K, Ti, F, Na
- většinou tyto komponenty zanedbáváme
- nebo užíváme systém $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-CaO-MgO-H}_2\text{O}$
- hliník je většinou vázán ve spinelu, epidotu, živcích nebo granátu
- pokud je v mramorech přítomno větší množství draslíku objevuje se zde Kfs, Ms nebo Bt (flogopit)
- titanit se váže hlavně v titanitu nebo rutilu
- CTSCH: $\text{rutil} + \text{kalcit} + \text{křemen} = \text{titanit} + \text{CO}_2$
- $(\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaTiSiO}_5 + \text{CO}_2)$

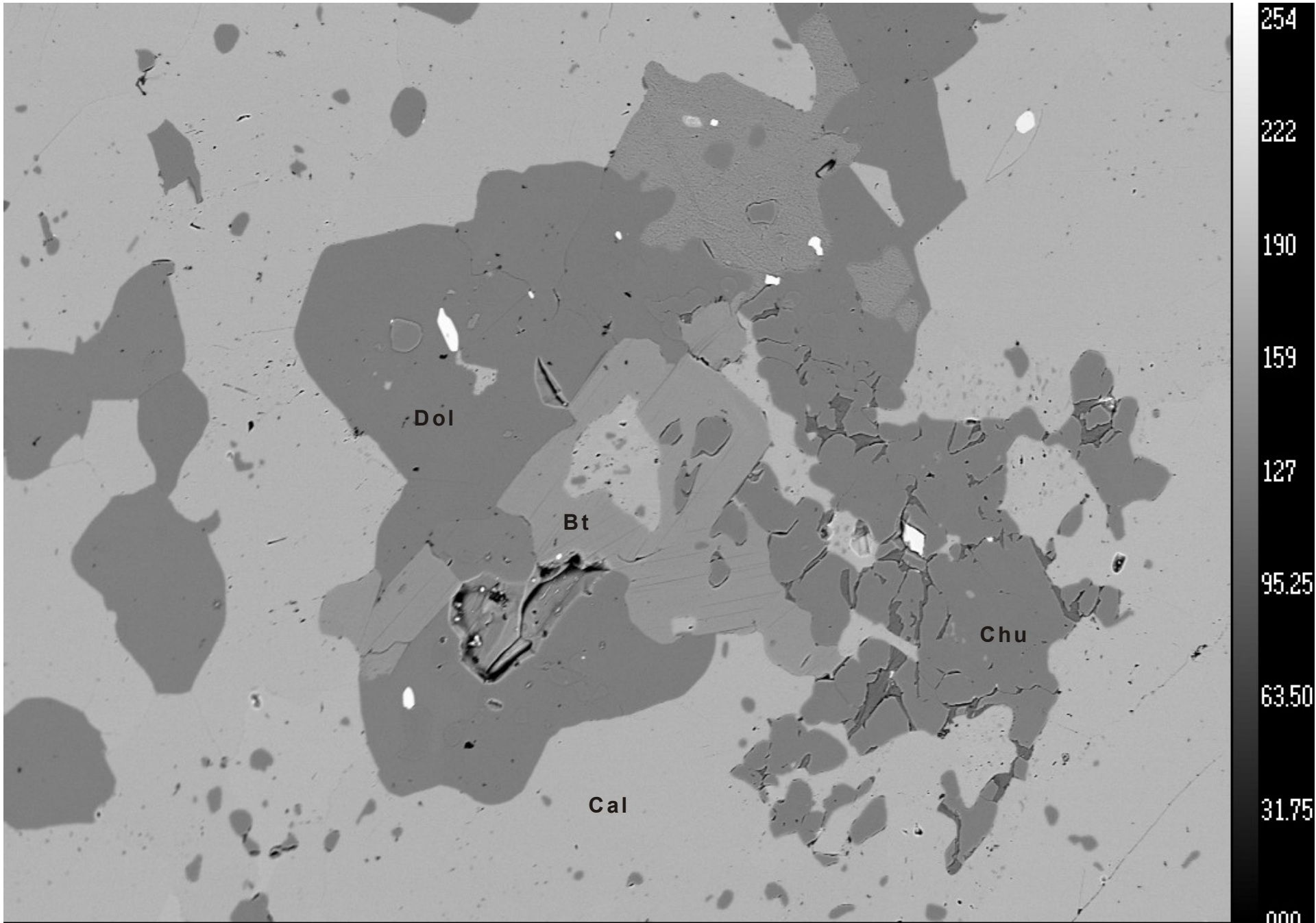


P-T diagram ukazující stabilitu titanitu a mramorech (Xirouchakis and Lindsley 1998)





Minerální asociace $Ca+Dol+Bt+Chu$ = velmi nízké CO_2



Dol

Bt

Cal

Chu

200. μm BSE 15.kV

254
222
190
159
127
95.25
63.50
31.75
.000

Karbonátové horniny s vyšším obsahem Al (vápenato-silikátové horniny)

- do této skupiny lze zařadit řadu geneticky poměrně odlišných hornin, především Ca-skarny, erlány, kalcitické mramory bohaté silikáty
- mohly vznikat při procesu kontaktní nebo regionální metamorfóze
- minerální reakce můžeme nejlépe vyjádřit v jednoduchém systému CAS(H₂O-CO₂)
- tím ale zanedbáváme vliv Mg, Fe případně dalších např. F, Cl atd.
- typické minerály: granáty (grosulár-andradit-almandin), pyroxen (diopsid-hedenbergit), plagioklasy (An 80-100 %) , wollastonit, epidot, vesuvian, kalcit, křemen, skapolit.

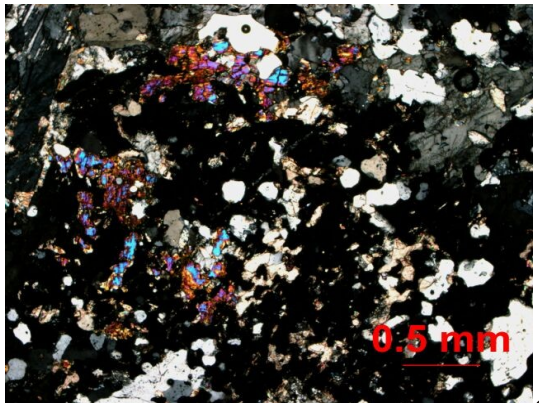
důležité dekarbonatizačně-dehydratační reakce:

- CASCH: zoisit + CO₂ = anortit + kalcit + H₂O
($2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + CO_2 = 3CaAl_2Si_2O_8 + CaCO_3 + H_2O$)
- CMSCH: tremolit + kalcit + křemen = diopsid + H₂O + CO₂
($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 3CaCO_3 + 2SiO_2 = 5CaMgSi_2O_6 + H_2O + 3CO_2$)
- CMSCH: tremolit + dolomit = forsterit + kalcit + H₂O + CO₂
($Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + 11CaMg(CO_3)_2 = 8Mg_2SiO_4 + 13CaCO_3 + H_2O + 9CO_2$)
- KASCSH: muskovit + kalcit + křemen = ortoklas + anortit + H₂O + CO₂
($KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2 + CaCO_3 + 2SiO_2 = KAlSi_3O_8 + CaAl_2Si_2O_8 + H_2O + CO_2$)
- KCMASCH: flogopit + kalcit + křemen = draselný živec + tremolit + H₂O + CO₂
($5KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2 + CaCO_3 + 2SiO_2 = 5KAlSi_3O_8 + 3Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + H_2O + CO_2$)

dekarbonatizační reakce: CAS(CO₂): anortit + křemen + kalcit = grosulár + CO₂

reakce pevná fáze pevná fáze: CAS: grosulár + křemen = anortit + wollastonit
 (Ca₃Al₂Si₃O₁₂ + SiO₂ = CaAl₂Si₂O₈ + 2CaSiO₃)

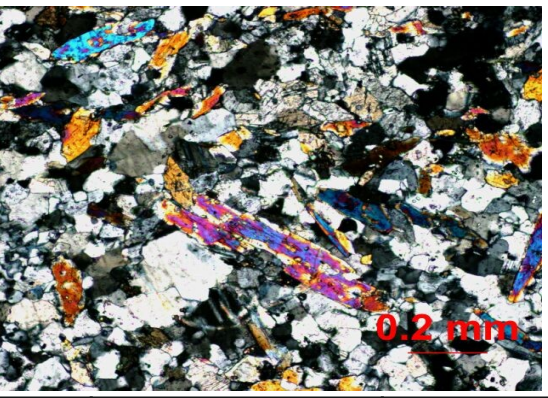
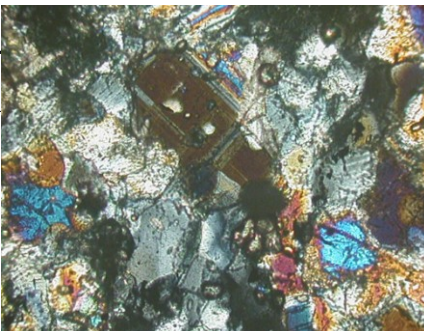
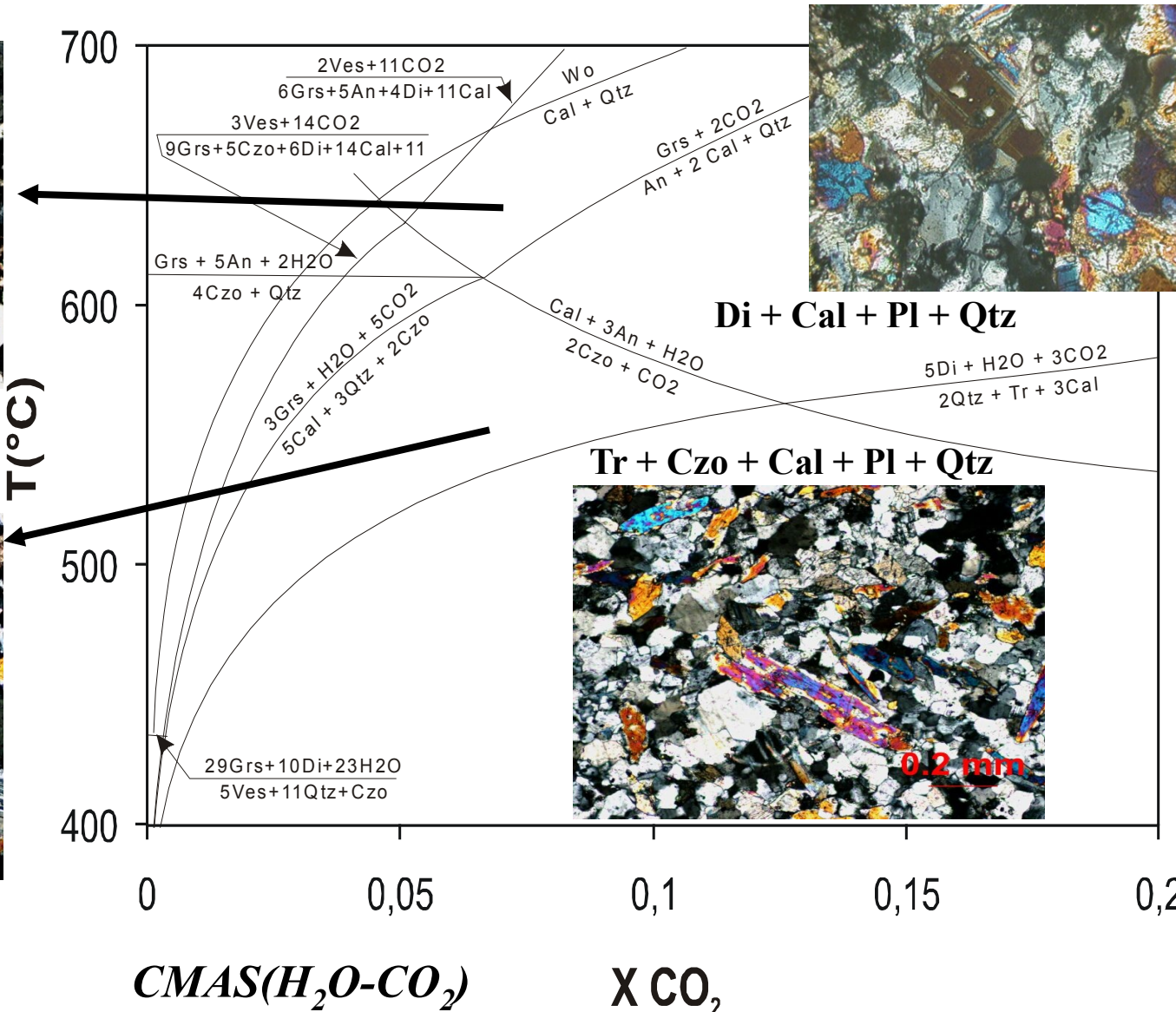
dehydratační reakce: CAS(H₂O): klinozoist + křemen = grosulár + anortit + H₂O



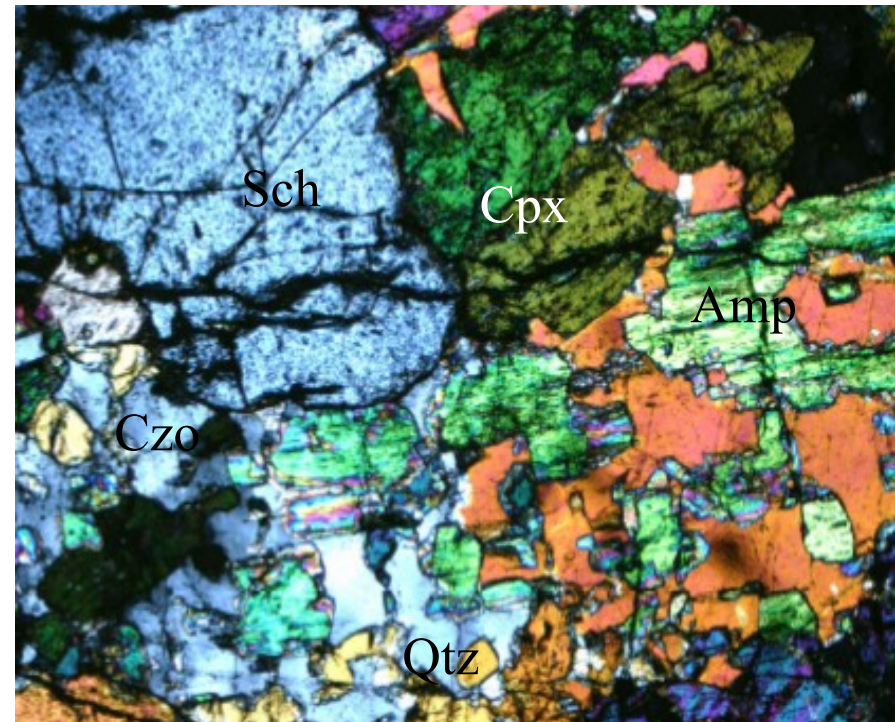
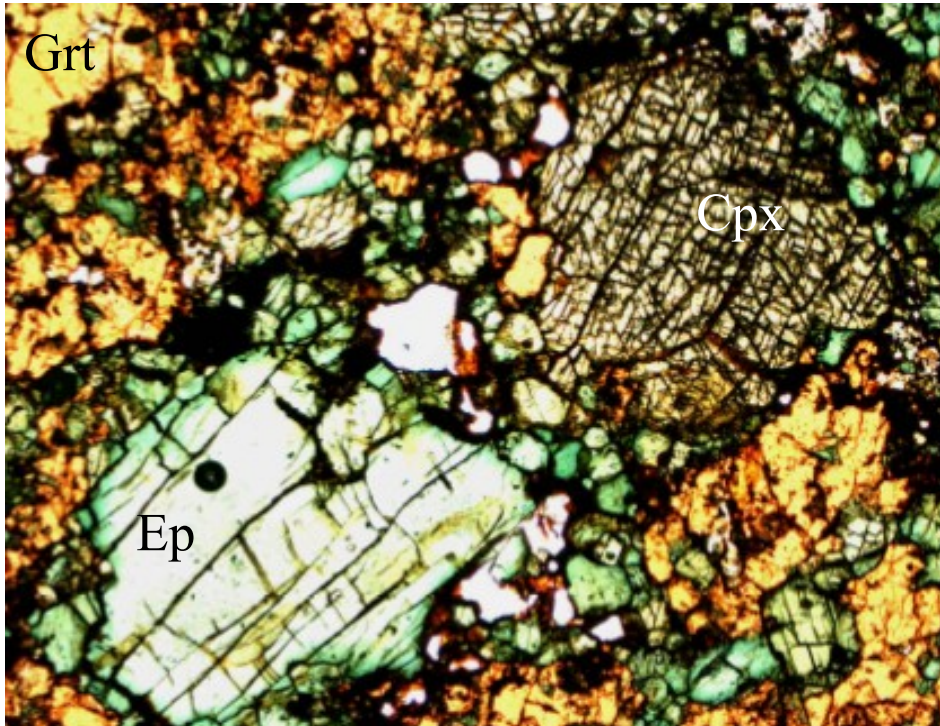
Di + Grs + Cal + Pl + Qtz

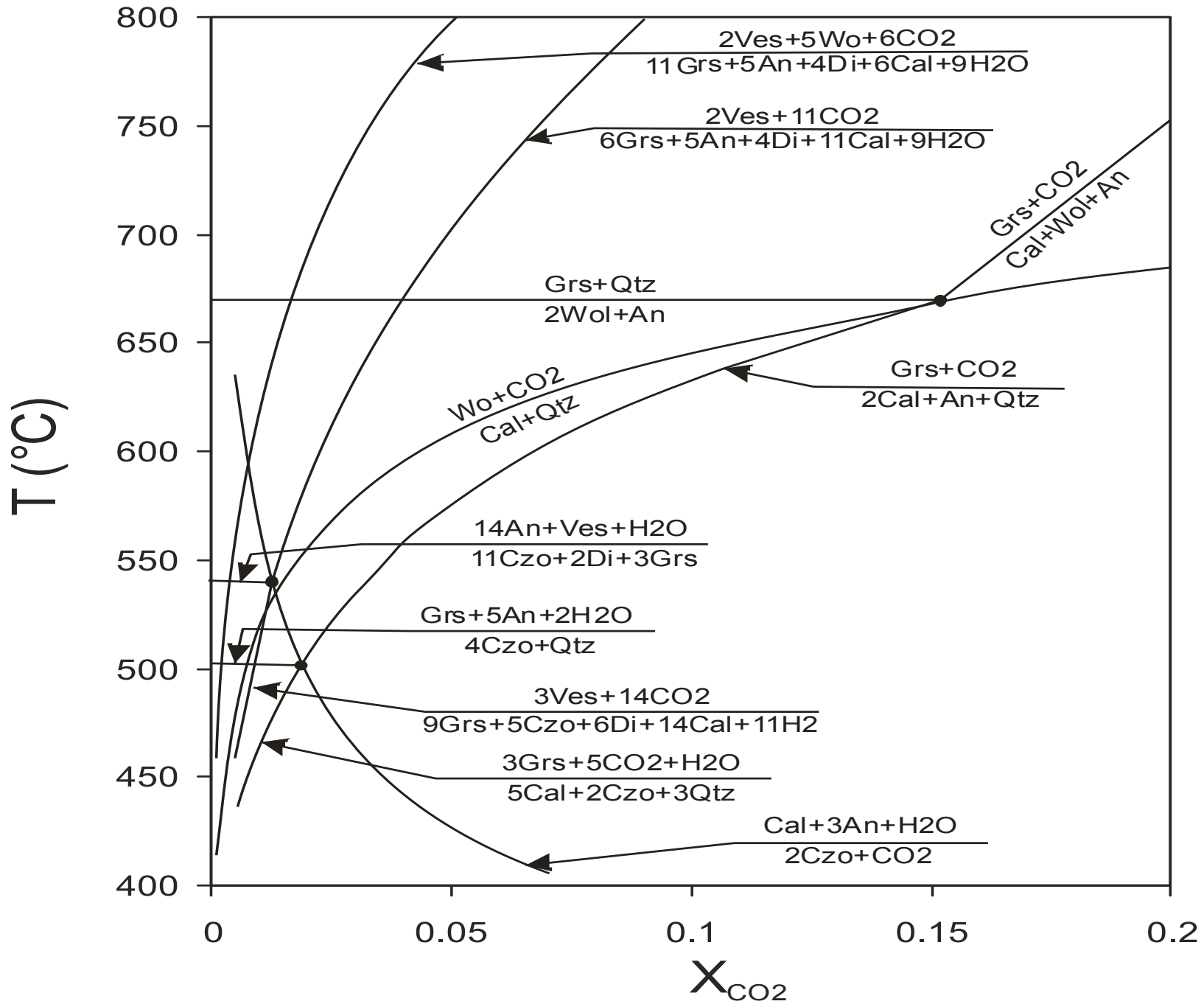


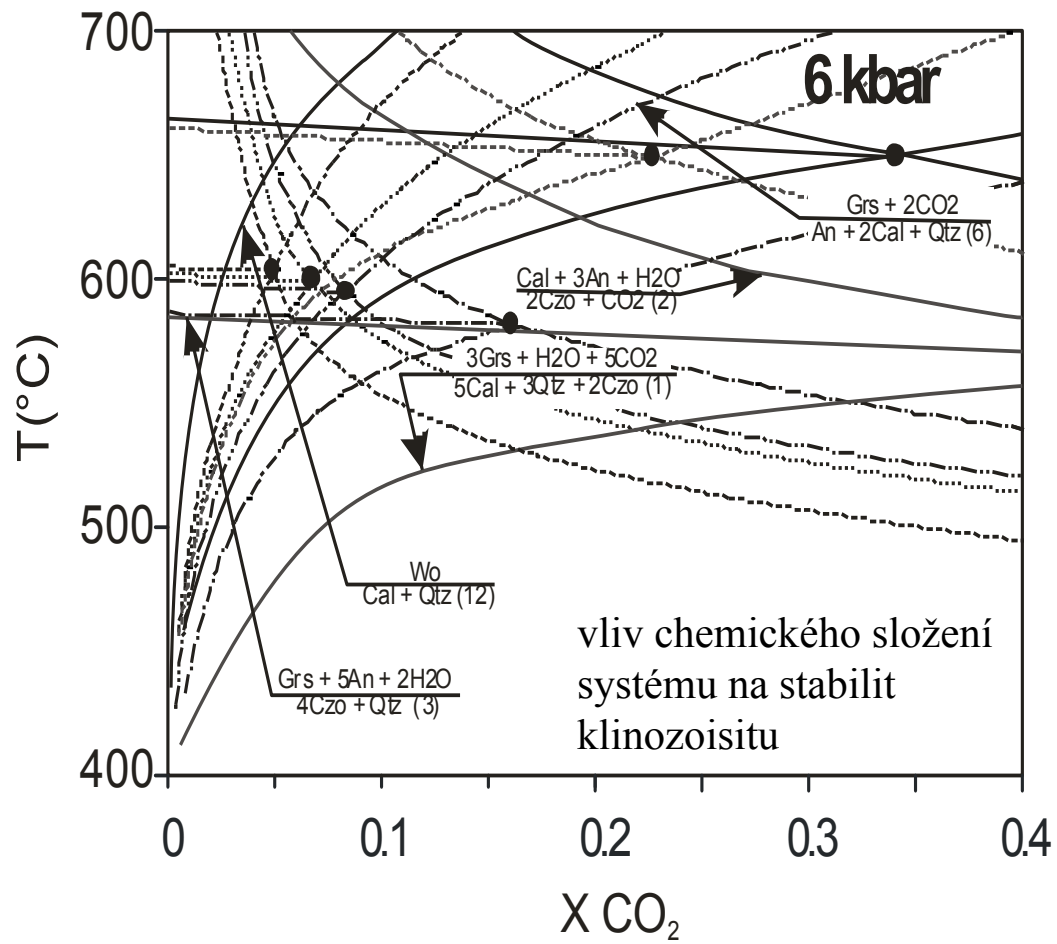
Di + Czo + Cal + Pl + Qtz



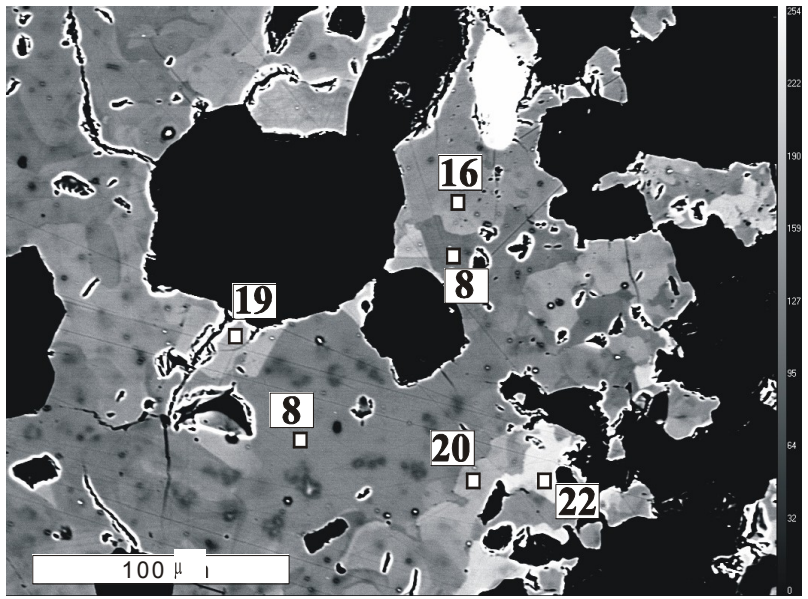
- metamorfní asociace vápenatosilikátových hornin může indikovat intenzitu metamorfózy:
- nízká metamorfóza LPLT (zelené břidlice): Amp + Di + Czo + Cal + Pl + Qtz + Ttn
- metamorfóza MPMT (amfibolitová facie): Di + Cal + Grt + Pl + Qtz + Ttn
- metamorfoza HPHT (granulitová facie): diopsid + forsterit + monticellit + spinel



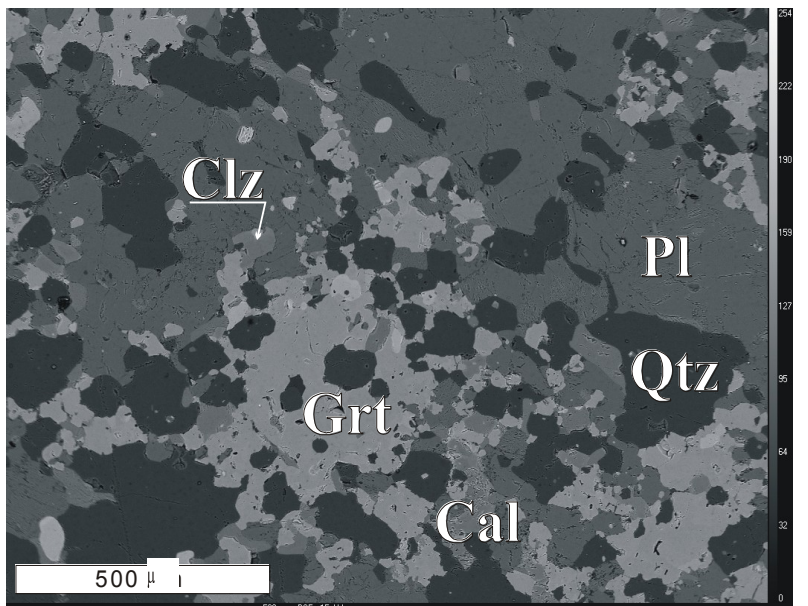


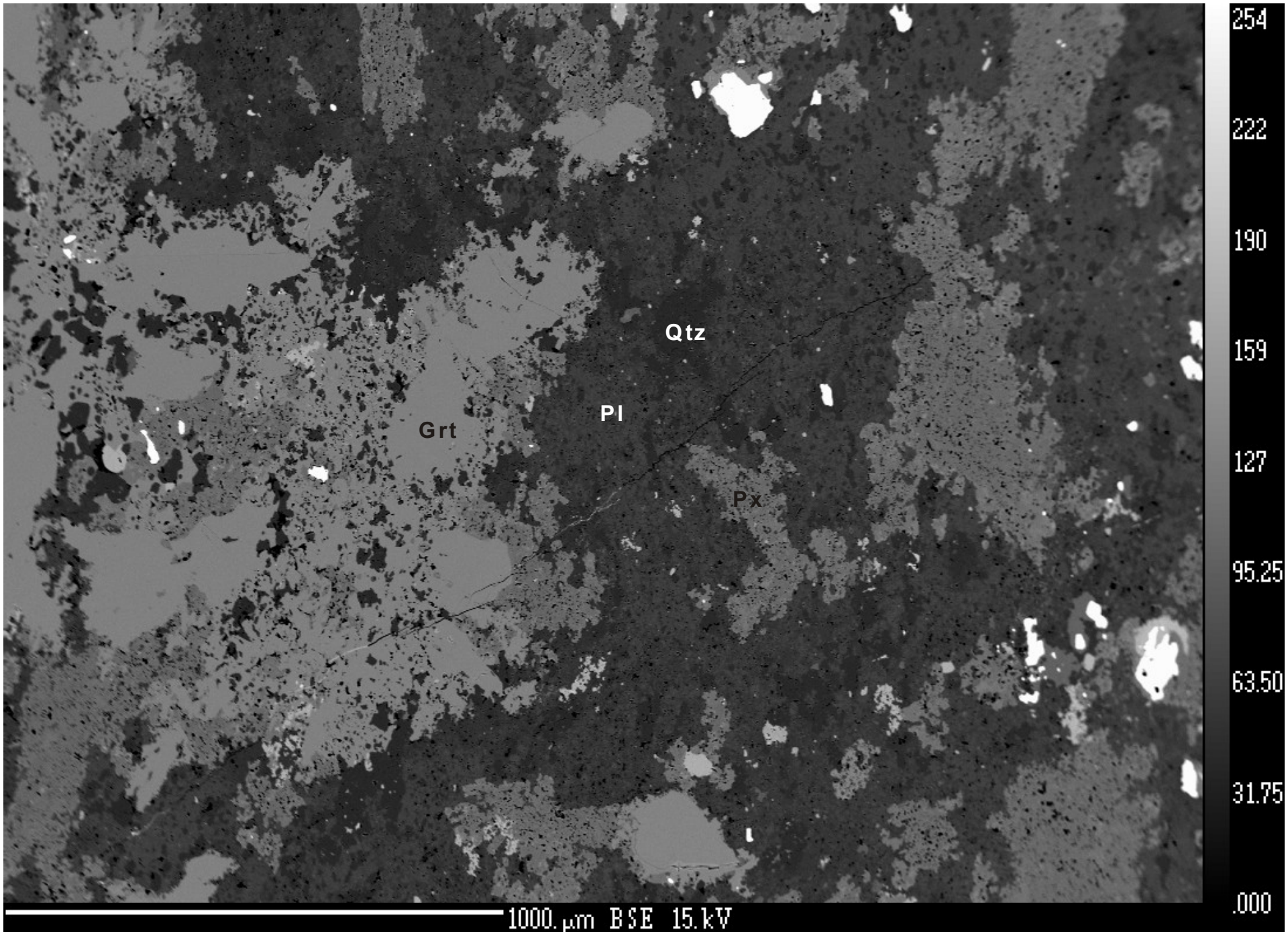


- grosulár nejčastěji vzniká reakcemi:
- $5\text{Cal} + 3\text{Qtz} + 2\text{Czo} = 3\text{Grs} + \text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$
- $4\text{Czo} + \text{Qtz} = \text{Grs} + 5\text{An} + 2\text{H}_2\text{O}$



xenomorfne omezený nepravidelně zonální granát čísla označují procentuální zastoupení almandinové komponenty





1000. μm BSE 15.kV

254
222
190
159
127
95.25
63.50
31.75
.000

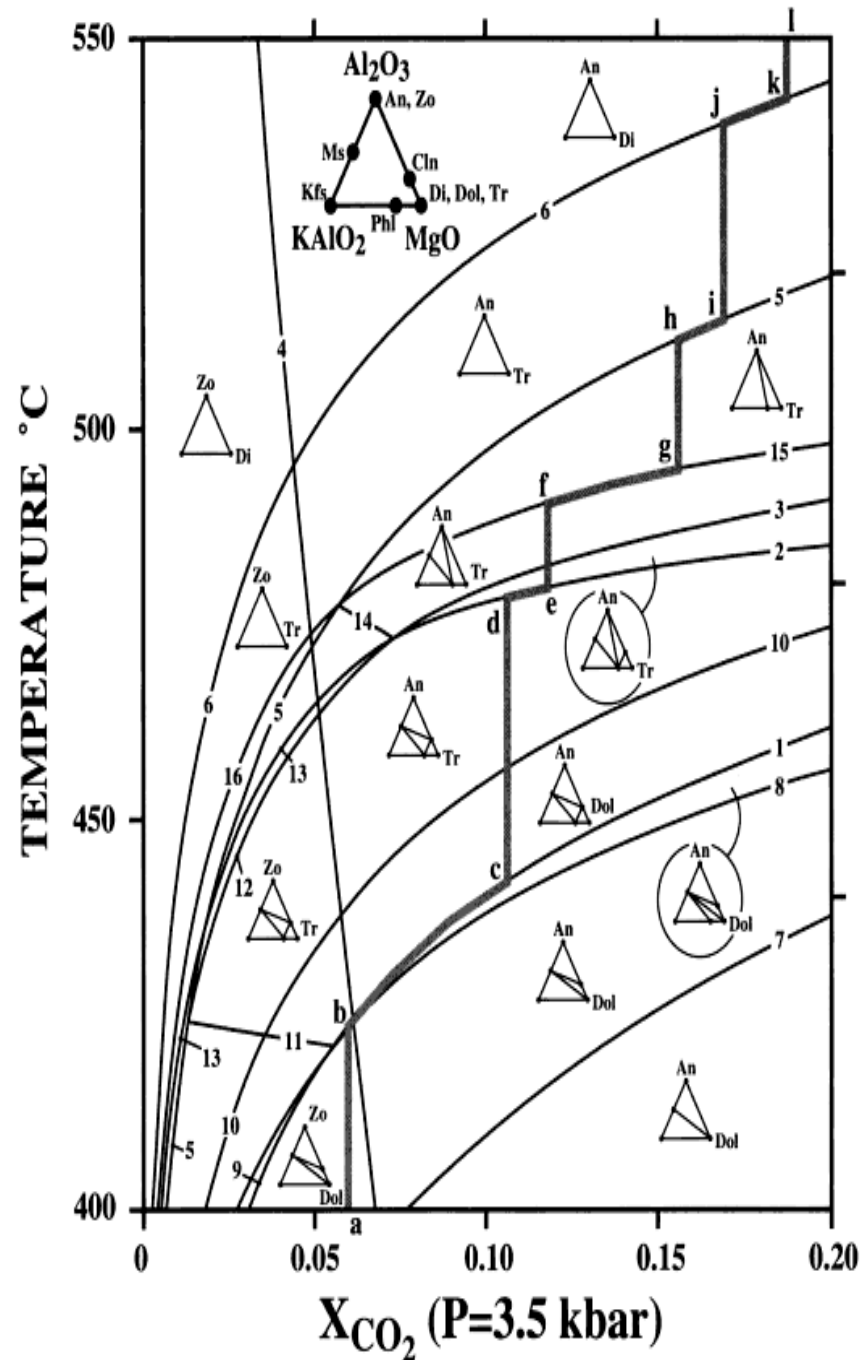
KCMAS-HC systém

Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Calcite	CaCO_3
Clinocllore	$\text{Mg}_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
Diopside	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Dolomite	$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$
K-feldspar	KAlSi_3O_8
Muscovite	$\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Phlogopite	$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
Quartz	SiO_2
Tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Zoisite	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

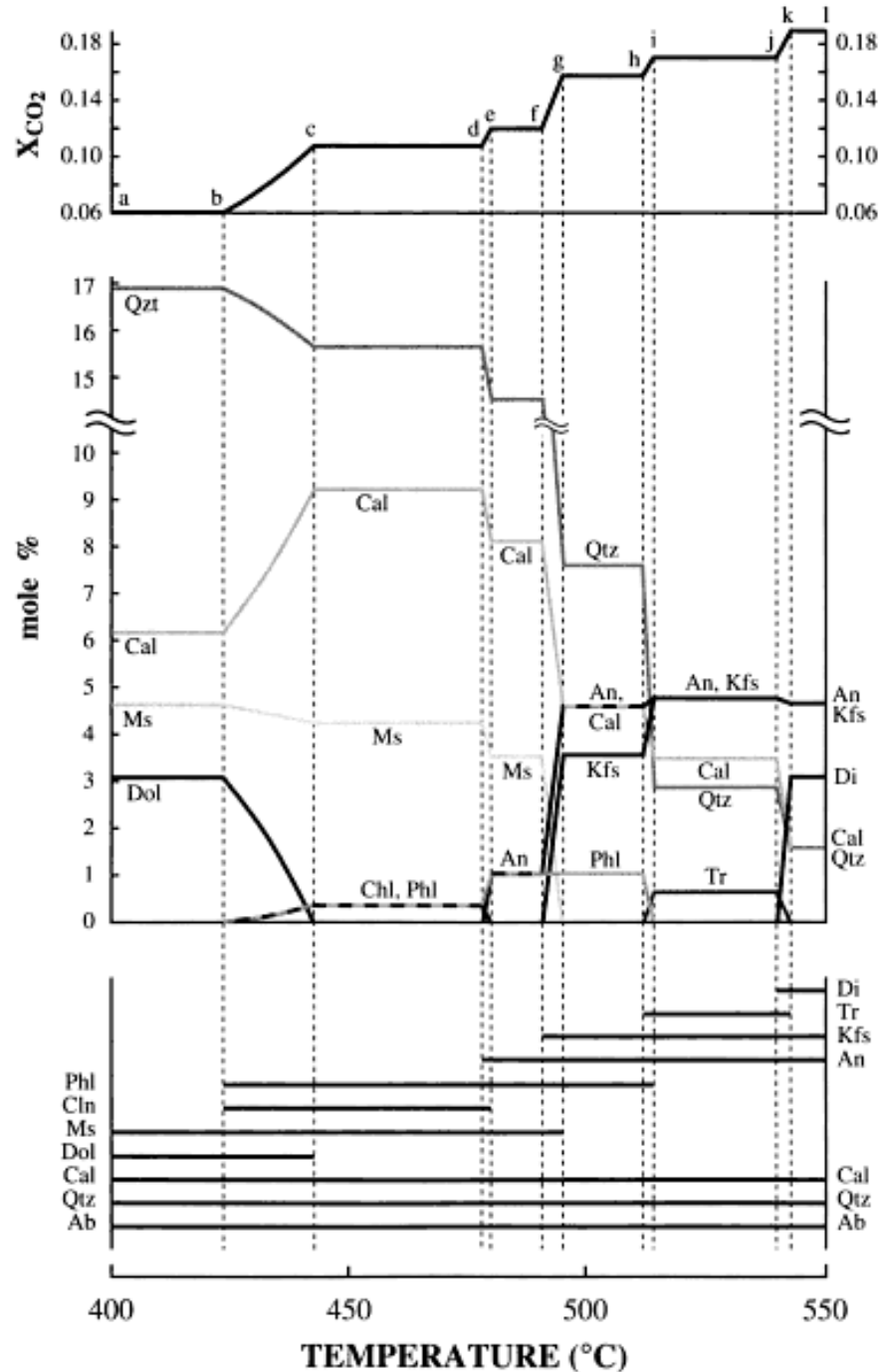
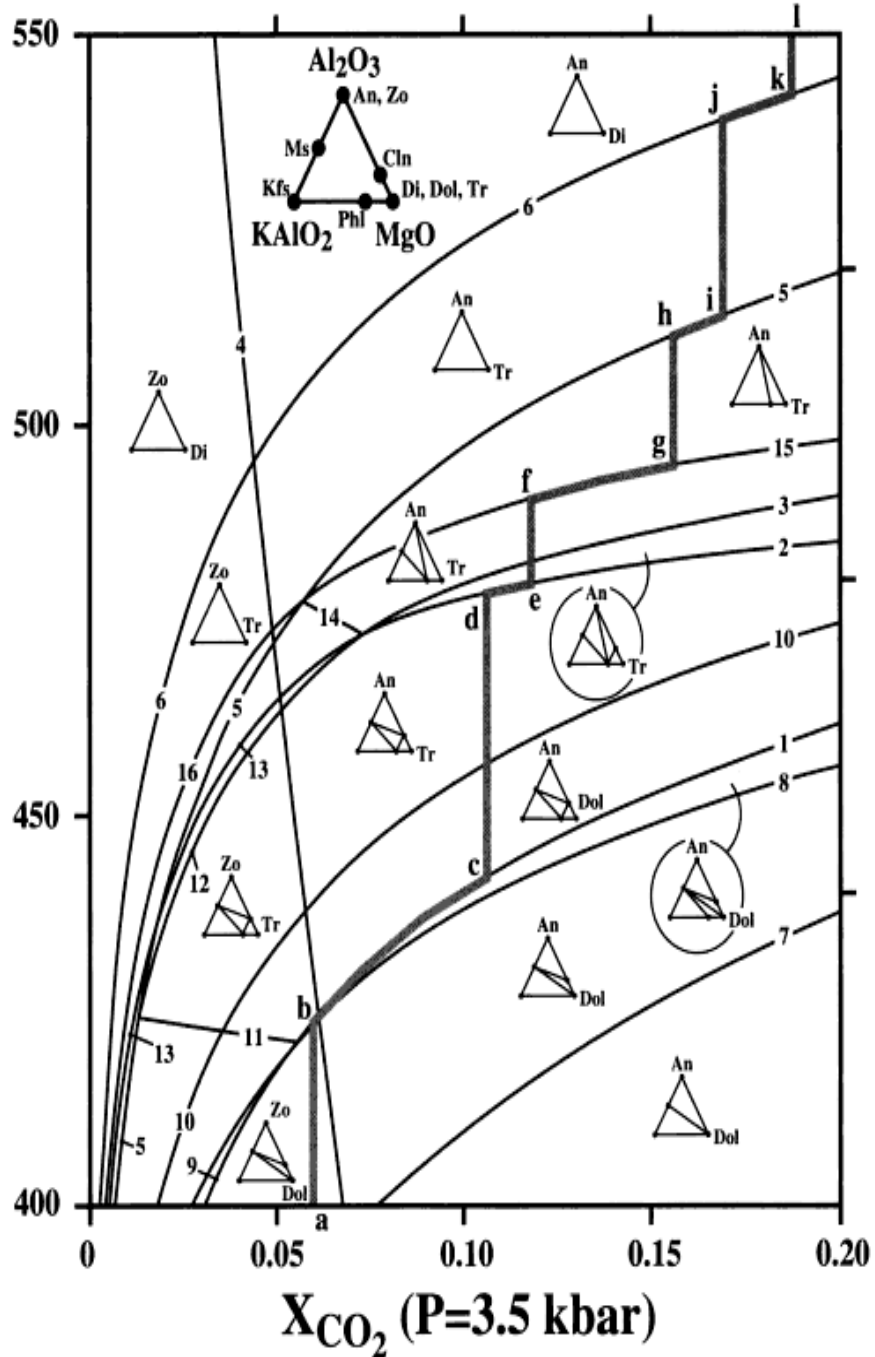
All reactions with excess quartz, calcite, and fluid

- (1) $\text{Ms} + 8 \text{ Dol} + 3 \text{ Qtz} + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{Phl} + \text{Cln} + 8 \text{ Cal} + 8 \text{ CO}_2$
- (2) $5 \text{ Ms} + 3 \text{ Cln} + 7 \text{ Qtz} + 8 \text{ Cal} = 5 \text{ Phl} + 8 \text{ An} + 12 \text{ H}_2\text{O} + 8 \text{ CO}_2$
- (3) $\text{Cln} + 7 \text{ Qtz} + 3 \text{ Cal} = \text{Tr} + \text{An} + 3 \text{ H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2$
- (4) $2 \text{ Zo} + \text{CO}_2 = 3 \text{ An} + \text{Cal} + \text{H}_2\text{O}$
- (5) $5 \text{ Phl} + 24 \text{ Qtz} + 6 \text{ Cal} = 5 \text{ Kfs} + 3 \text{ Tr} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ CO}_2$
- (6) $\text{Tr} + 2 \text{ Qtz} + 3 \text{ Cal} = 5 \text{ Di} + \text{H}_2\text{O} + 3 \text{ CO}_2$
- (7) $\text{Cln} + 6 \text{ Cal} + 4 \text{ CO}_2 = 5 \text{ Dol} + \text{An} + \text{Qtz} + 4 \text{ H}_2\text{O}$
- (8) $\text{Phl} + 3 \text{ Cal} + 3 \text{ CO}_2 = \text{Kfs} + 3 \text{ Dol} + \text{H}_2\text{O}$
- (9) $\text{Ms} + 5 \text{ Dol} + 3 \text{ Qtz} + 3 \text{ H}_2\text{O} = \text{Kfs} + \text{Cln} + 5 \text{ Cal} + 5 \text{ CO}_2$
- (10) $5 \text{ Dol} + 8 \text{ Qtz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Tr} + 3 \text{ Cal} + 7 \text{ CO}_2$
- (11) $8 \text{ Kfs} + 3 \text{ Cln} = 3 \text{ Ms} + 5 \text{ Phl} + 9 \text{ Qtz} + 4 \text{ H}_2\text{O}$
- (12) $5 \text{ Phl} + 5 \text{ Cln} + 49 \text{ Qtz} + 16 \text{ Cal} = 5 \text{ Ms} + 8 \text{ Tr} + 12 \text{ H}_2\text{O} + 16 \text{ CO}_2$
- (13) $3 \text{ Cln} + 21 \text{ Qtz} + 10 \text{ Cal} = 3 \text{ Tr} + 2 \text{ Zo} + 8 \text{ H}_2\text{O} + 10 \text{ CO}_2$
- (14) $5 \text{ Ms} + 3 \text{ Tr} + \text{CO}_2 = 5 \text{ Phl} + 5 \text{ An} + 14 \text{ Qtz} + \text{Cal} + 3 \text{ H}_2\text{O}$
- (15) $\text{Ms} + 2 \text{ Qtz} + \text{Cal} = \text{Kfs} + \text{An} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
- (16) $3 \text{ Ms} + 6 \text{ Qtz} + 4 \text{ Cal} = 3 \text{ Kfs} + 2 \text{ Zo} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 4 \text{ CO}_2$

Quartz and calcite in excess



Quartz and calcite in excess



Quartz and calcite in excess

a-b) met. začíná: Dol+Ms+Qtz+Cal ($X_{CO_2} = 0,06$)

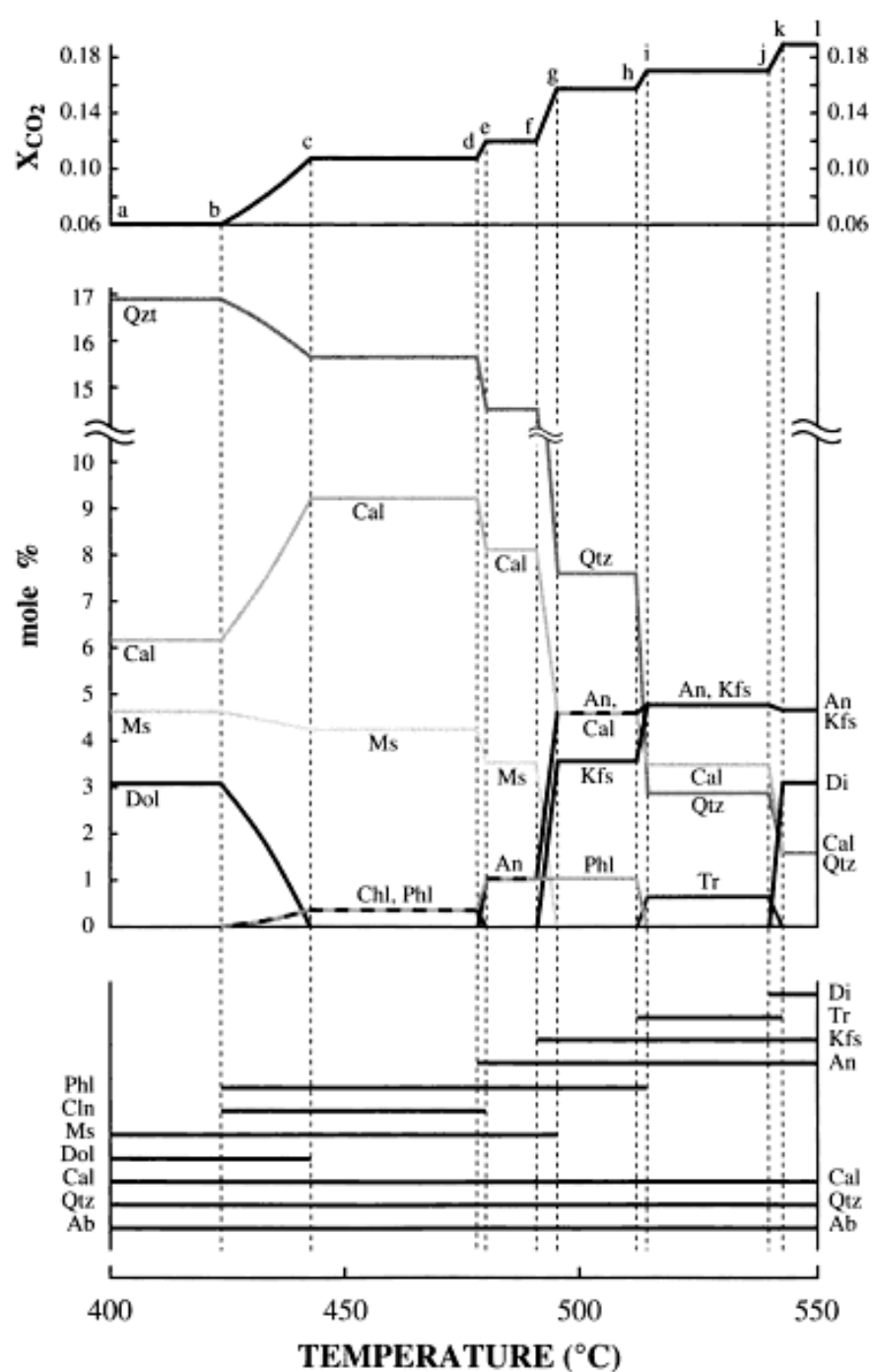
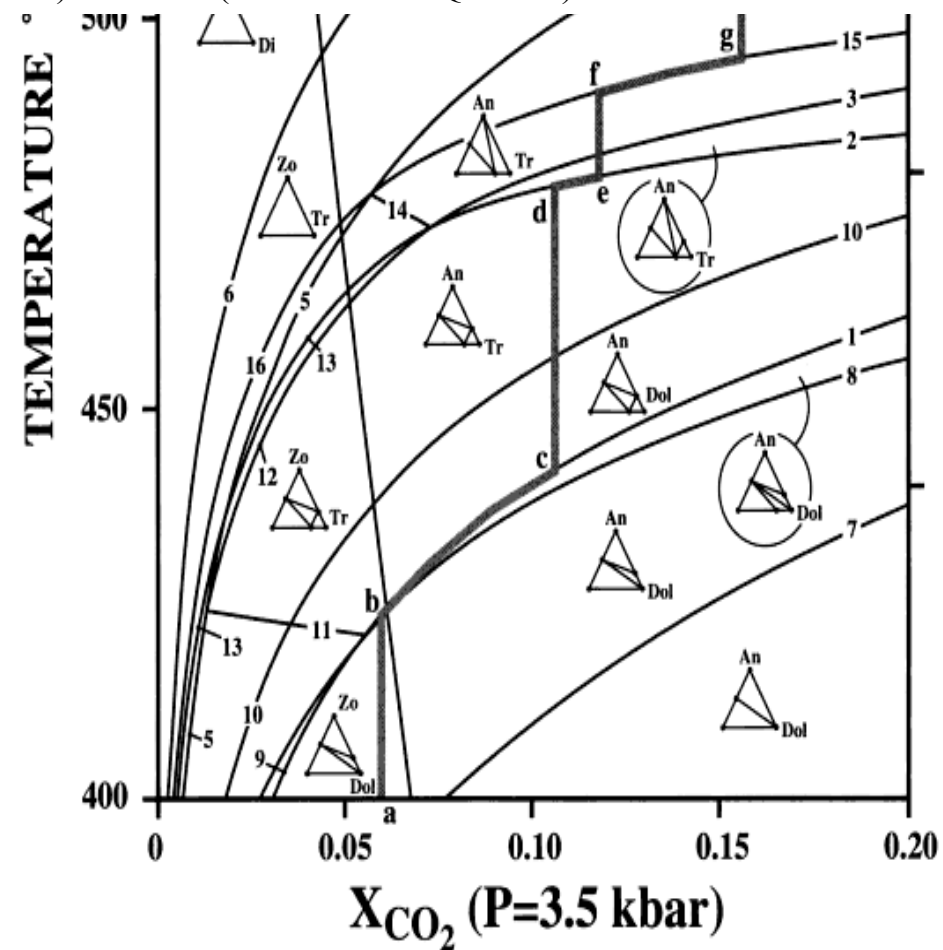
b-c) z muskovitu vzniká chlorit a flogopit roste $X_{CO_2}=0,107$
 $Ms+Dol+Qtz+H_2O = Phl+Chl+Cal+CO_2$

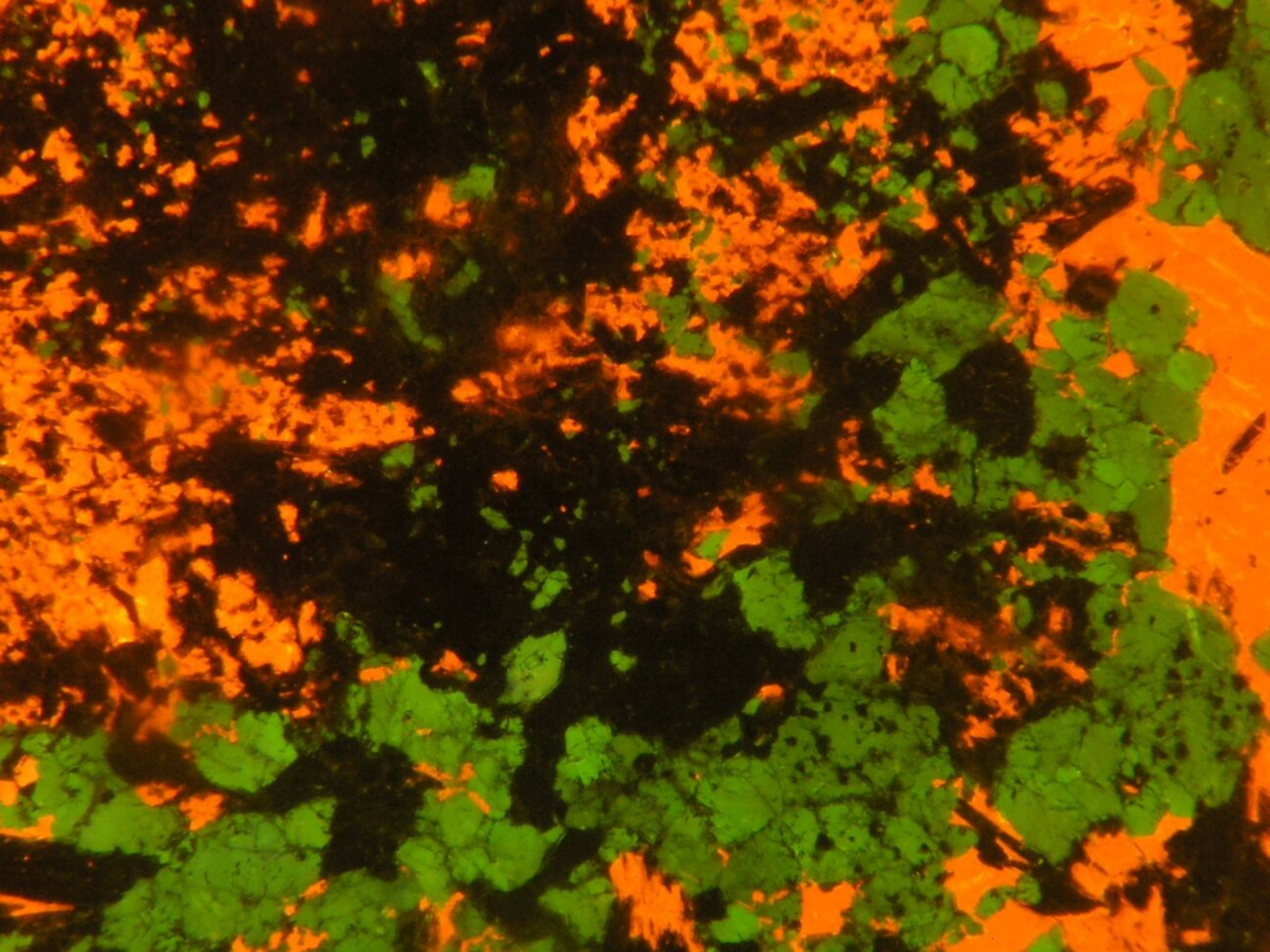
c-d) všechen Dol zkonsumován ($Phl+Ms+Chl+Qtz+Cal$)

d-e) objevuje se An a zvyšuje se zastoupení flogopitu

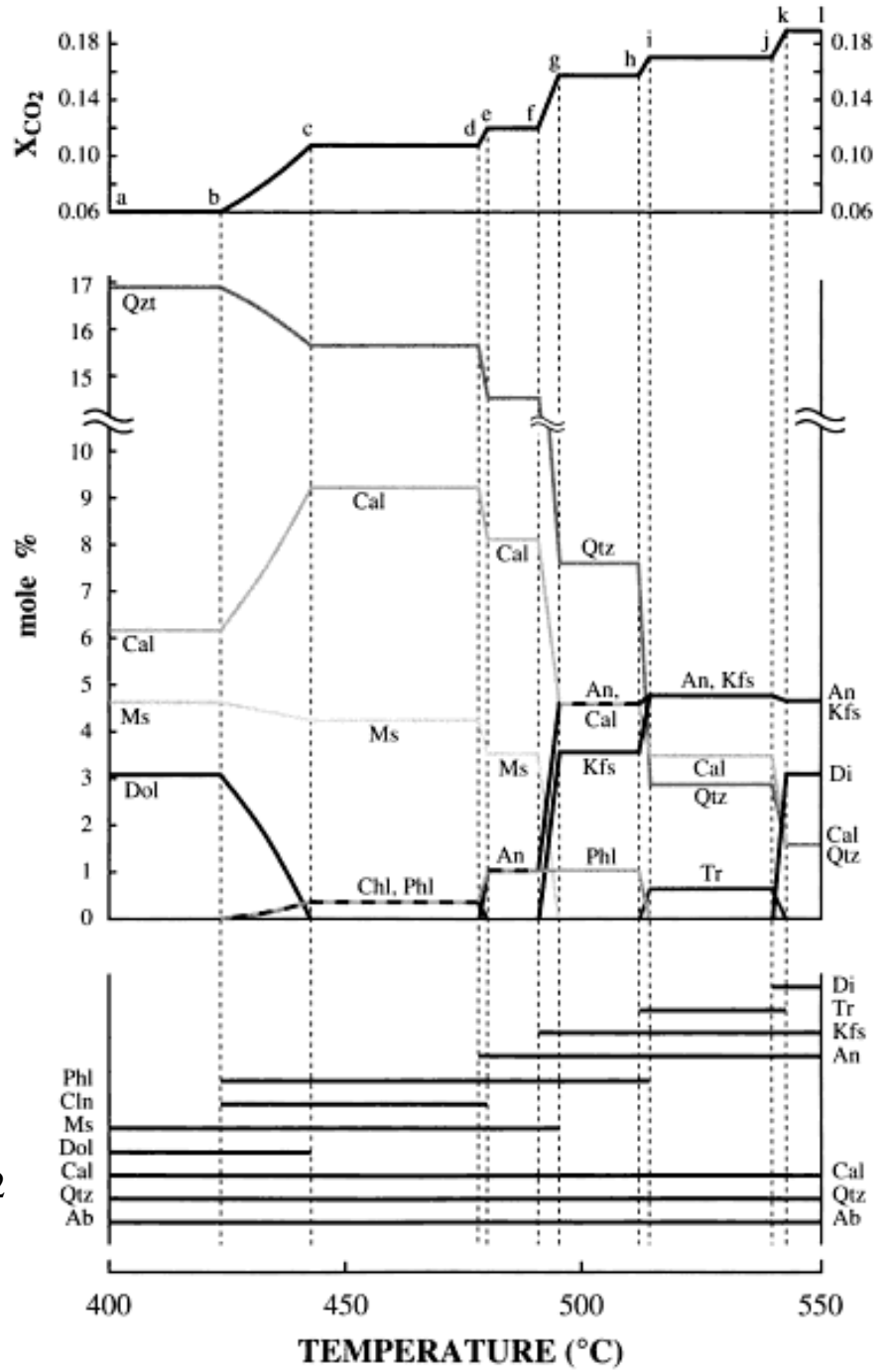
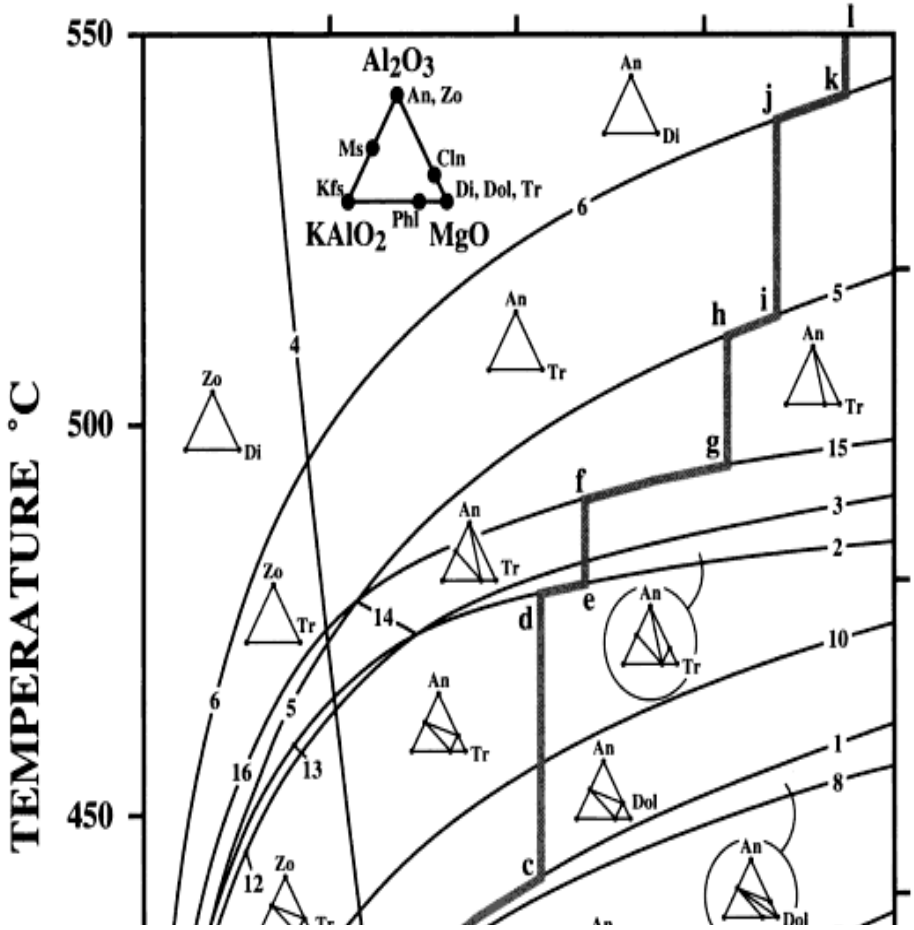
$Ms+Chl+Qtz+Cal = Phl+An+Cal+H_2O+CO_2$

e-f) mizí Chl ($Phl+Ms+An+Qtz+Cal$)

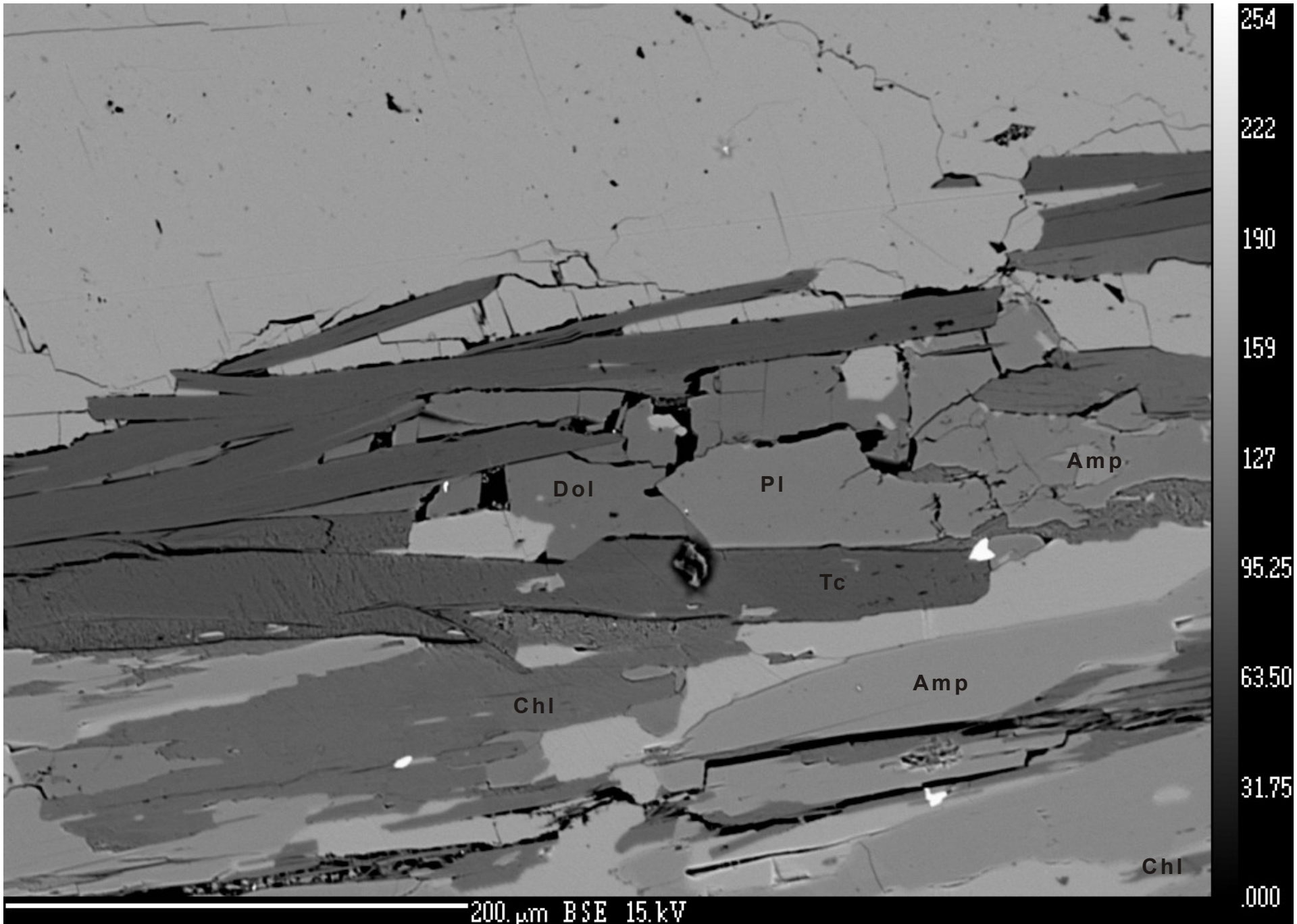




Quartz and calcite in excess



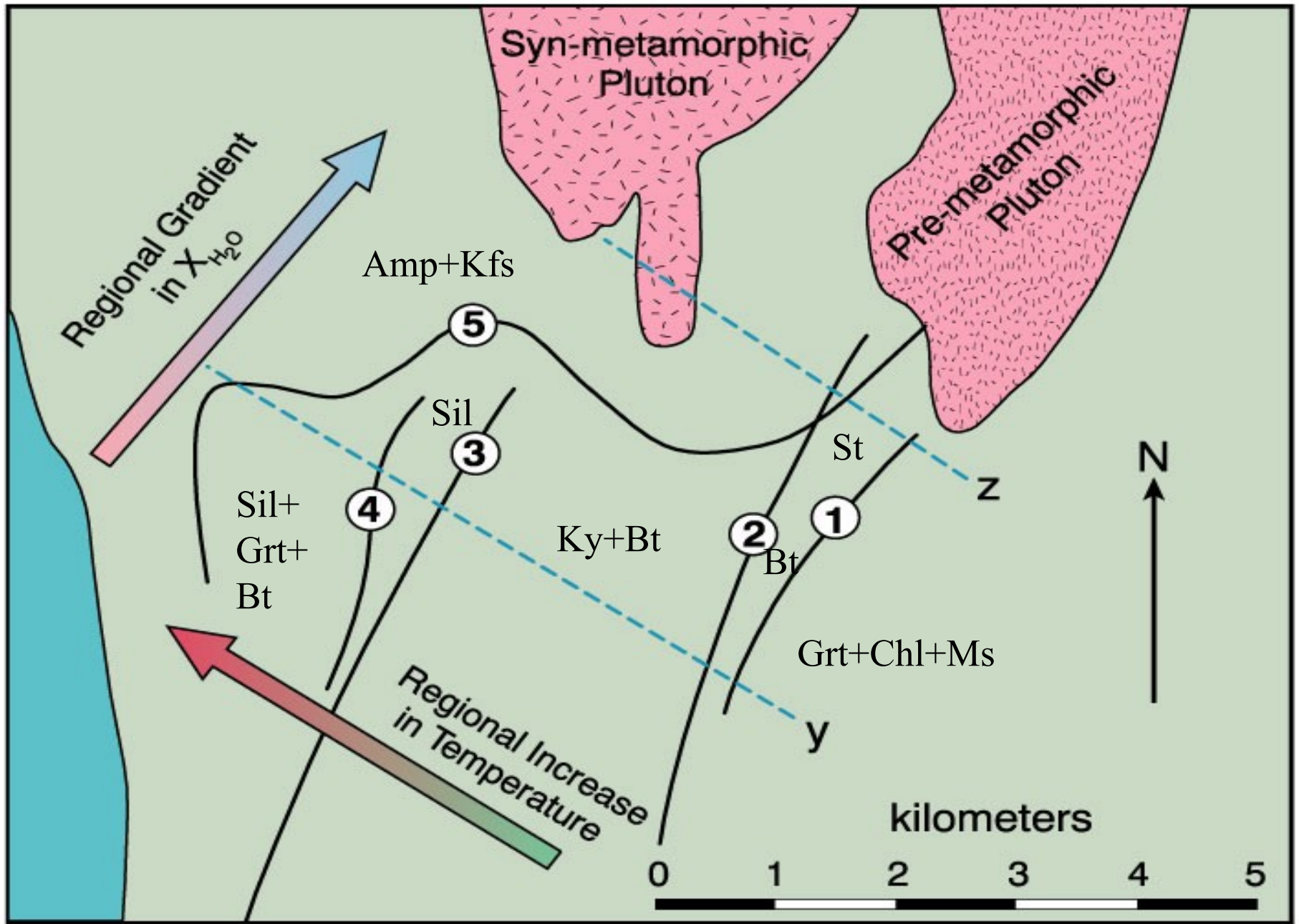
- f-g) Objevuje se Kfs a roste zastoupení An v důsledku $Ms + Cal + Qtz = Kfs + An + H_2O + CO_2$
- g-h) v bodě g zmizí všechny muskovit ($Phl + An + Kfs + Qtz + Cal$)
- h-i) první Tr, roste obsah Kfs/ $Phl + Qtz + Cal = Kfs + Tr + H_2O + CO_2$
- i-j) mizí flogopit ($Tr + An + Kfs + Qtz + Cal$)
- j-k) první Di / $Tr + Qtz + Cal = Di + H_2O + CO_2$
- k-l) mizí tremolit ($Di + An + Kfs + Qtz + Cal$)



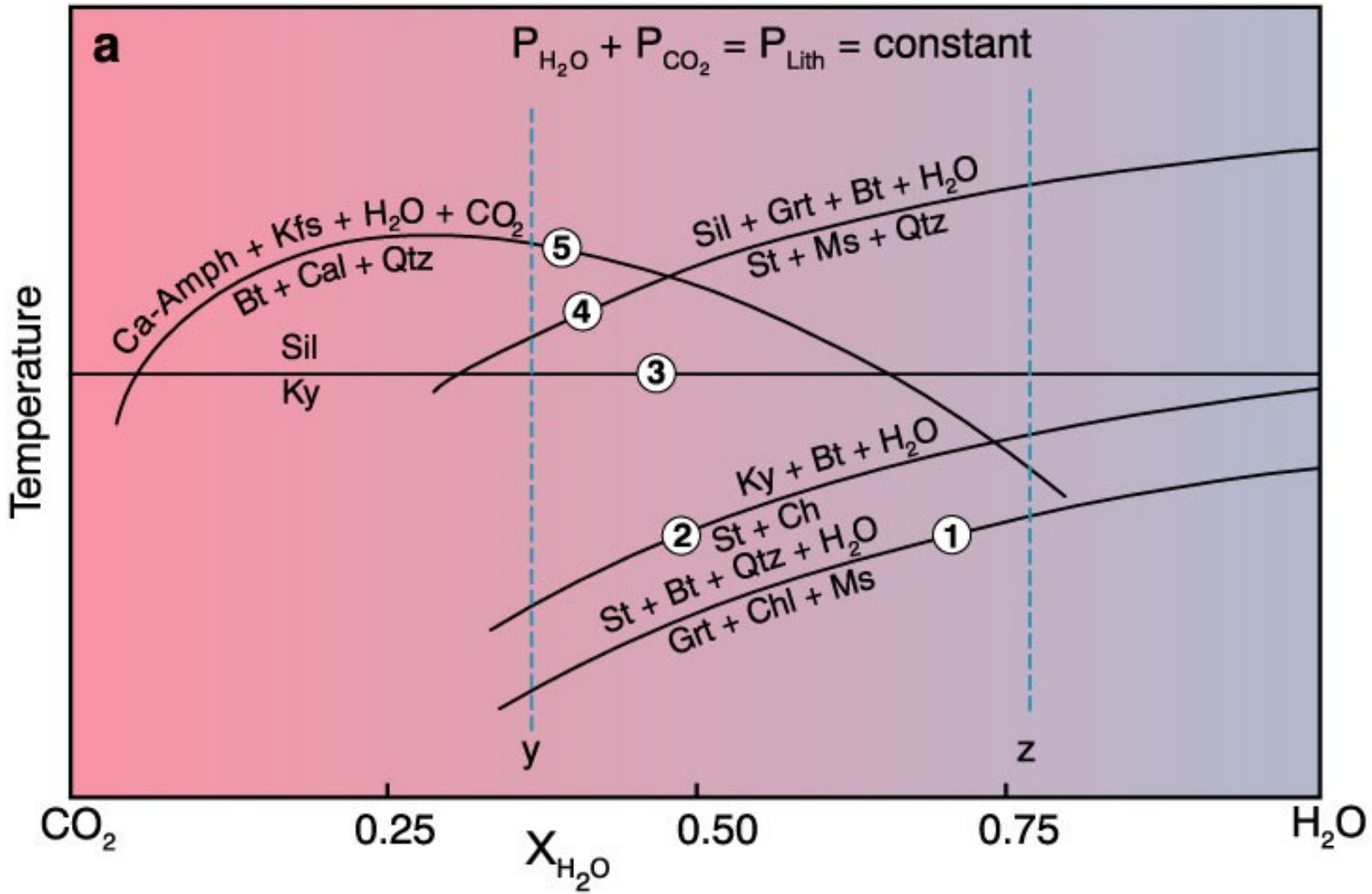
254
222
190
159
127
95.25
63.50
31.75
.000

200 μm BSE 15 kV

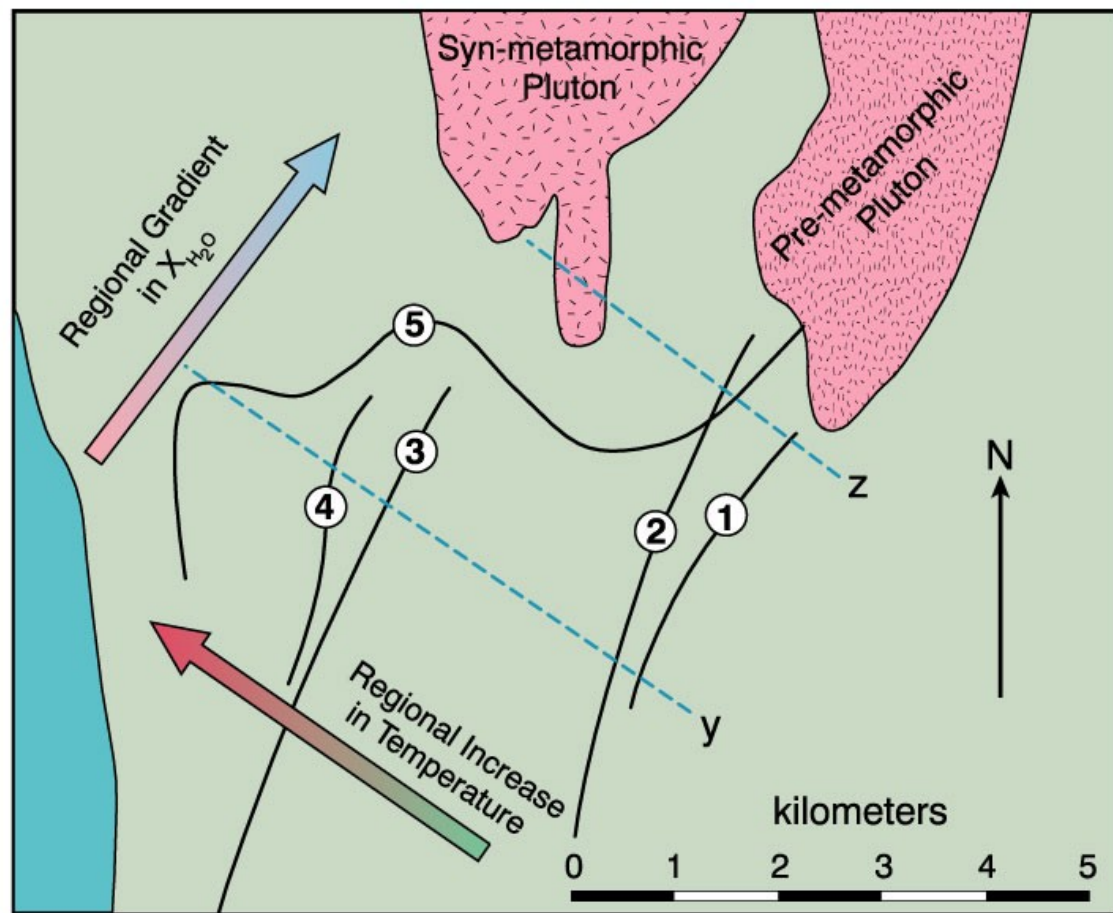
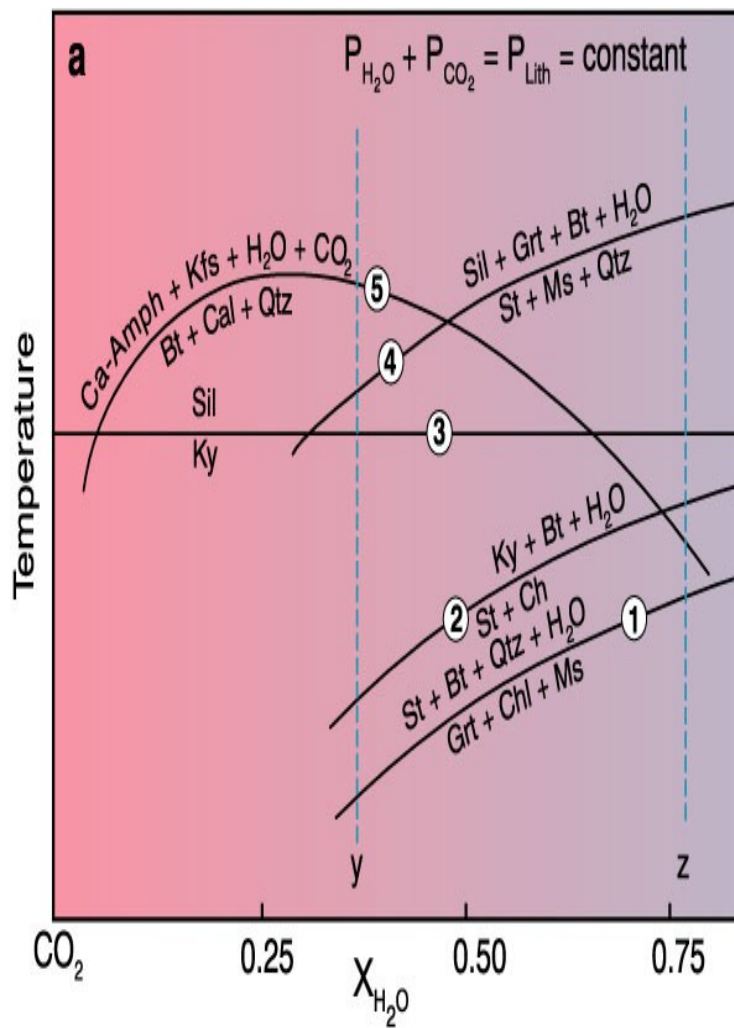




- vliv CO2 na reakce v okolních metapelitech:



T-X_{H₂O} diagram ukazuje tvar a relativní pozici některých důležitých reakcí pro izogrady mapované v oblasti Whetstone Lake. Reakce 5 je dehydratační a dekarbonatizační pro vápnné horniny (maximální teploty dosáhne při X_{H₂O} = 0.25). Carmichael (1970) *J. Petrol.*, 11, 147-181,



Mineralogical Society of America
MONOGRAPH



Frank S.
Speer

Metamorphic Phase Equilibria
and
Pressure-Temperature-Time Paths

Lecture Notes in Earth Sciences

71

Thomas M. Will

Phase Equilibria in Metamorphic Rocks

Thermodynamic Background
and Petrological Applications

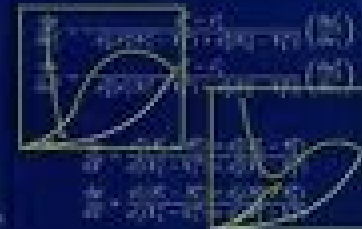
 Springer

Metamorphism, Fluid Inclusions and Thermobarometry
Volume 71

HIGH-PRESSURE FLUID PHASE EQUILIBRIA

Phase Equilibria and Calculation

ULRICH K. DEITERS
AND THOMAS KRASKA



Literatura

- Dudek, A. - Fediuk F. - Palivcová M. (1962): Petrografické tabulky
- Hejtman, B. (1962): Petrografie metamorfovaných hornin
- Konopásek, J. – Štípská P. – Klápková H. – Schulmann K. (1998): Metamorfní petrologie
- Kornprobst, J. (2002): Metamorphic Rocks and Their Geodynamic Significance. A Petrological Handbook. Petrology and Structural Geology Series Vol. 12.
- Vernon, R.H. and Clarke, G.L. (2008): Principles of Metamorphic Petrology. Cambridge University Press, 446 pp.,
- Naprostá většina obrazového materiálu pochází z celé řady internetových stránek věnujících se metamorfní petrologii