

G9801

Magmatické a metamorfní procesy

–

Vliv fluidní fáze na průběh  
metamorfních reakcí

I

David Buriánek

# Osnova

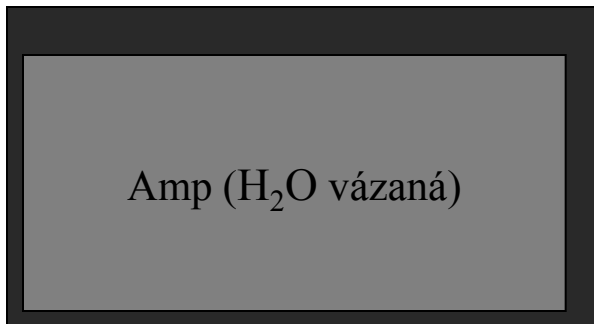
1. Fluidní fáze a geologické procesy v zemské kůře
2. Prográdní a retrográdní metamorfní reakce
3. Vliv fluidní fáze na průběh metamorfních reakcí
4. Dehydratační a dekarbonatizační reakce
5. Uzavřený a otevřený systém
6. Metamorfní reakce v karbonátových horninách

# 1) Fluidní fáze a geologické procesy v kůře

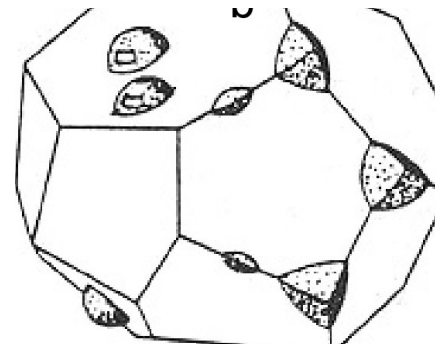
## Pozice fluid v horninách:

- 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  $\text{Å}$ , 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 ( $P_{\text{fluid}} = P_{\text{litostatický}}$ )

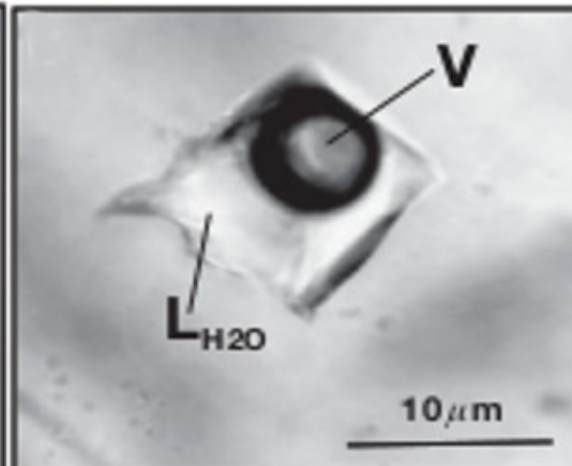
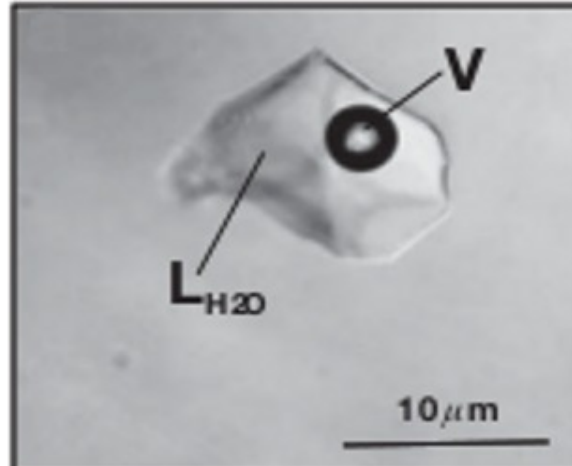
$H_2O$  absorbovaná na povrchu zrna



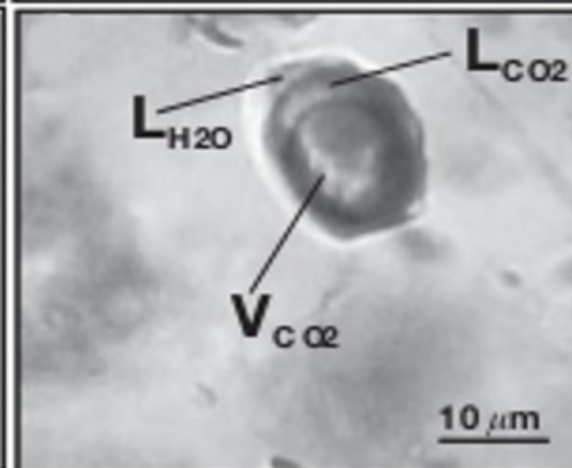
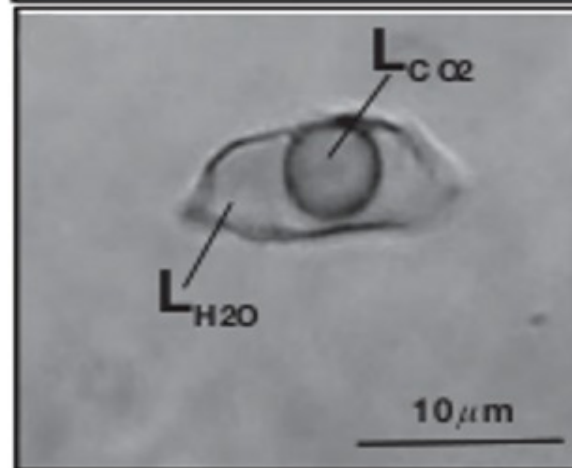
$H_2O$  volná



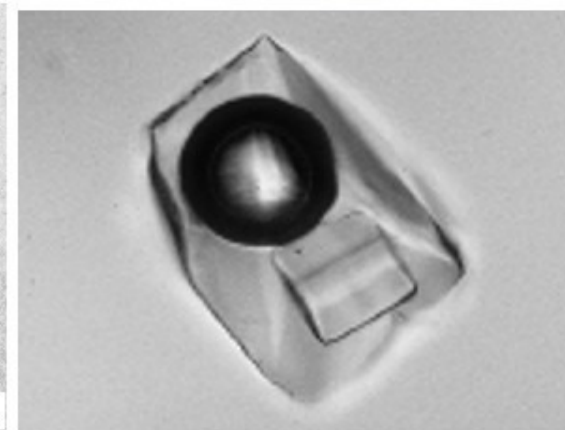
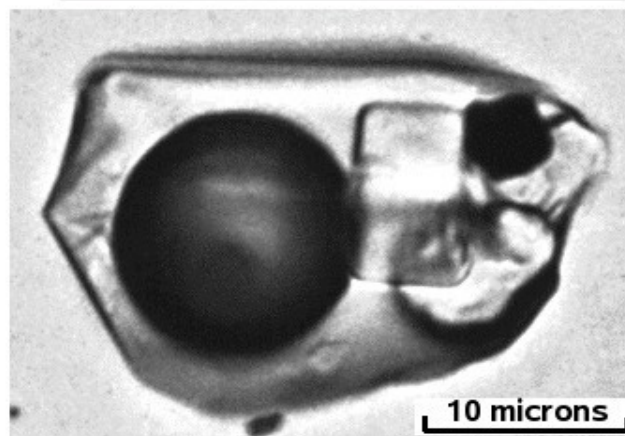
**Aqueous inclusions  
vapour and liquid**

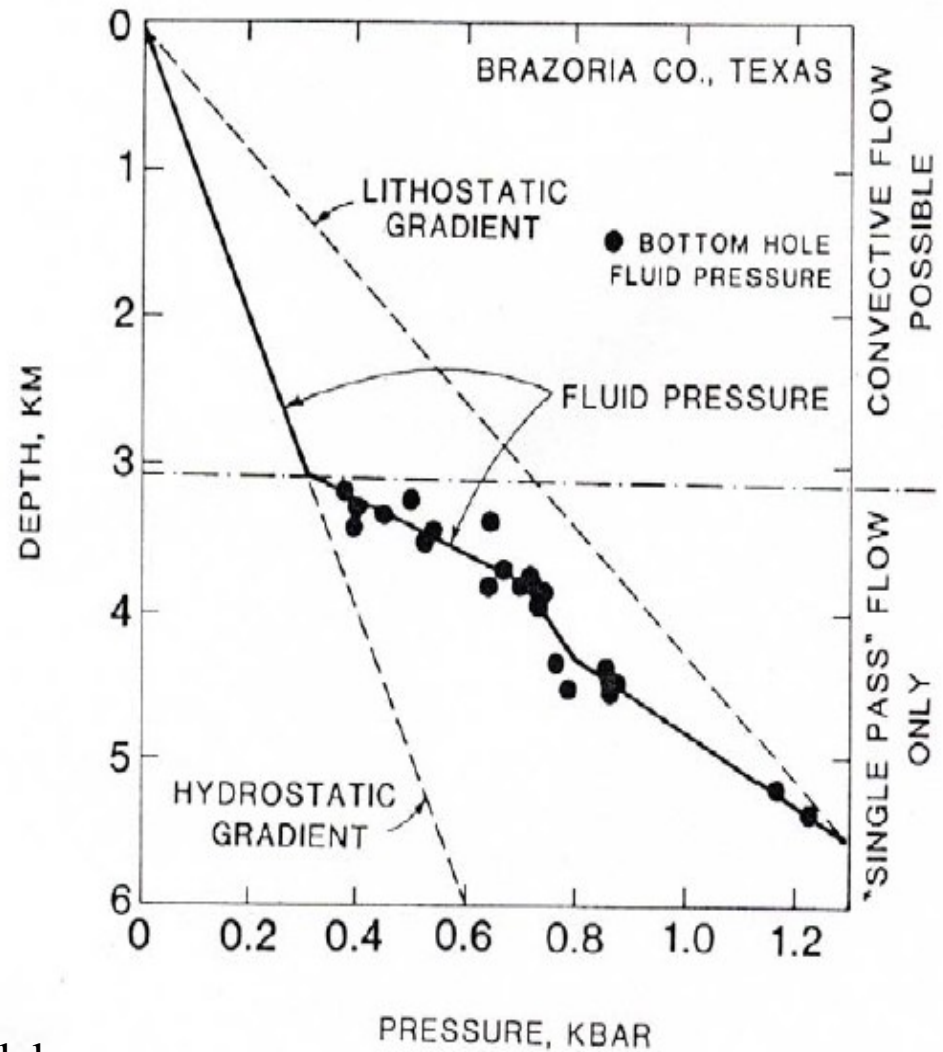
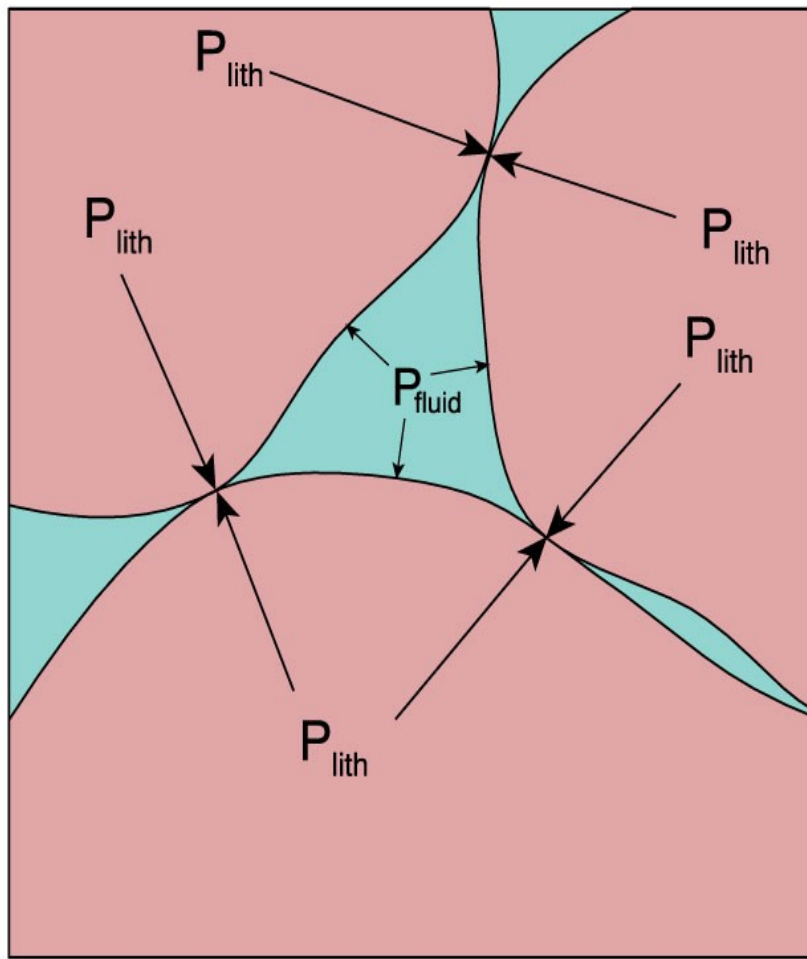


**CO<sub>2</sub> rich inclusions  
with liquid CO<sub>2</sub>**



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





Vztah mezi litostatickým a hydrostatickým tlakem:

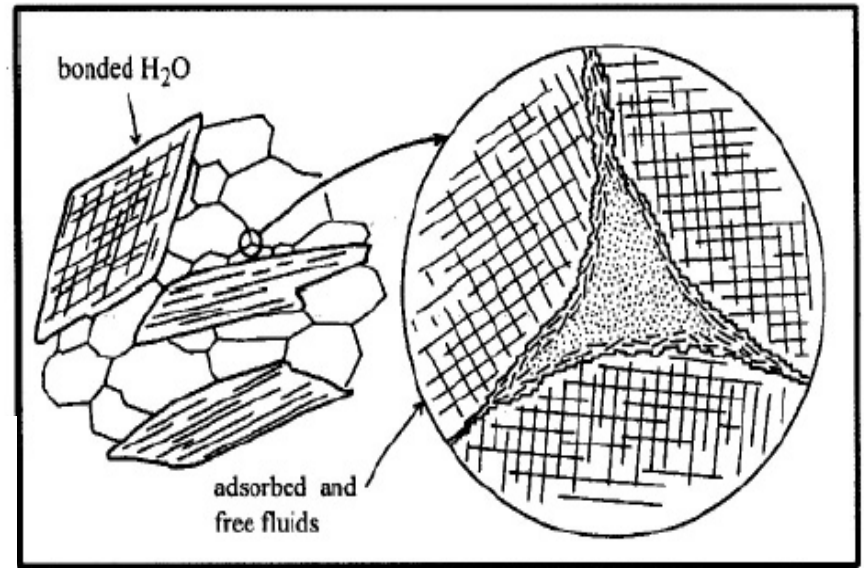
- v sedimentech na jednotlivá zrna působí litostatický tlak díky vzájemnému kontaktu zrn
- v prostoru mezi zrna působí tlak fluid
- v sedimentárních bazénech bývá tlak fluid o 10 až 20 % nižší než litostatický
- v podmínkách metamorfózy jsou oba tlaky často stejné

## Složení metamorfních fluid:

- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , F, Cl,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{SH}_2$
- metamorfní fluida jsou směsí několika komponent proto užíváme  $P_{\text{pf}}$  ( 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.

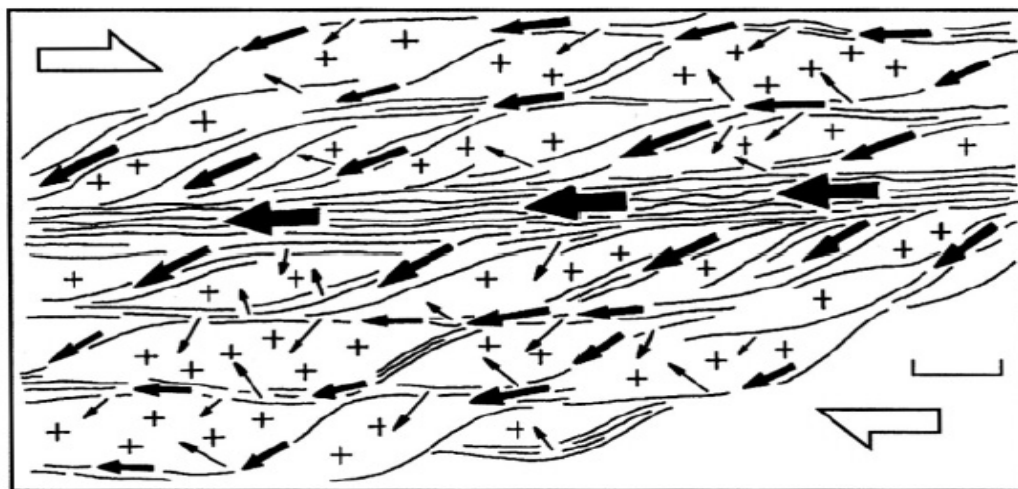
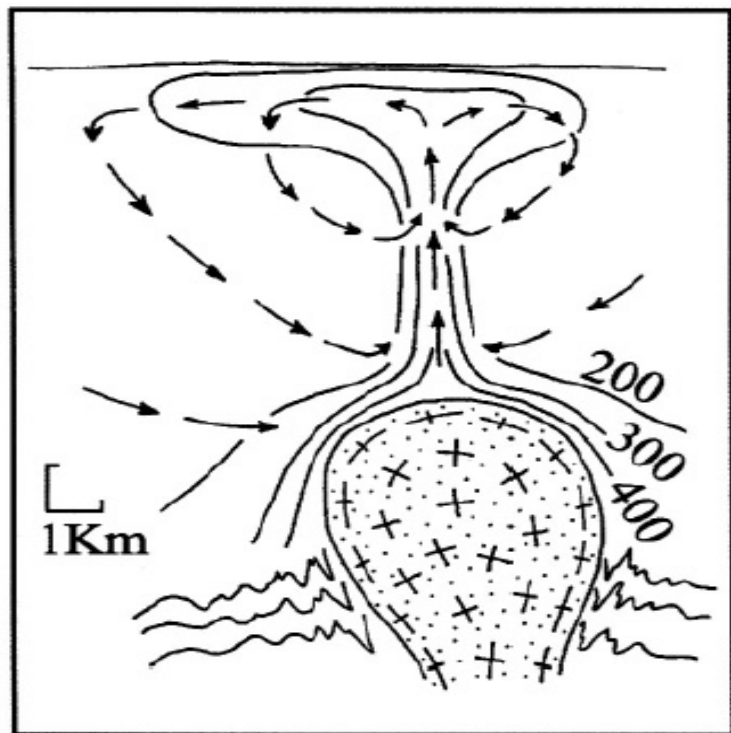
$$\mu_{\text{CO}_2}(T, P, x) = \mu^{\circ}_{\text{CO}_2} + RT \ln f_{\text{CO}_2}$$

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

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

## 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.% H<sub>2</sub>O
- metamorfní fluida – reakce uvolňující vodu – lawsonit (11 wt % H<sub>2</sub>O), 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)*





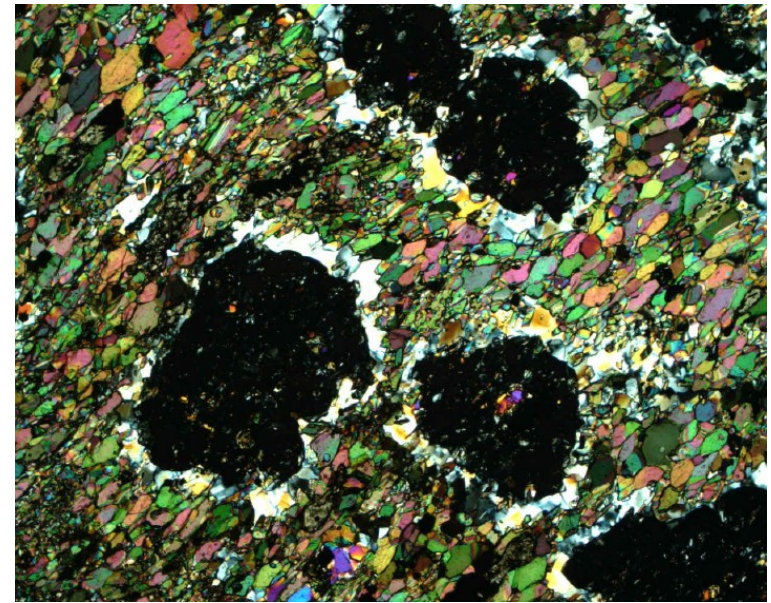
### 3) Prográdní a retrográdní metamorfní reakce

#### *prográdní*

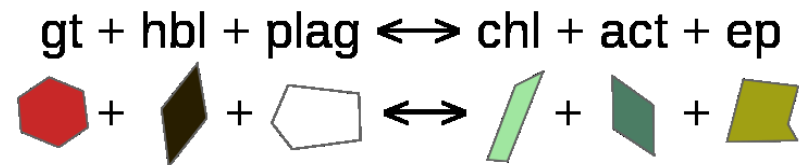
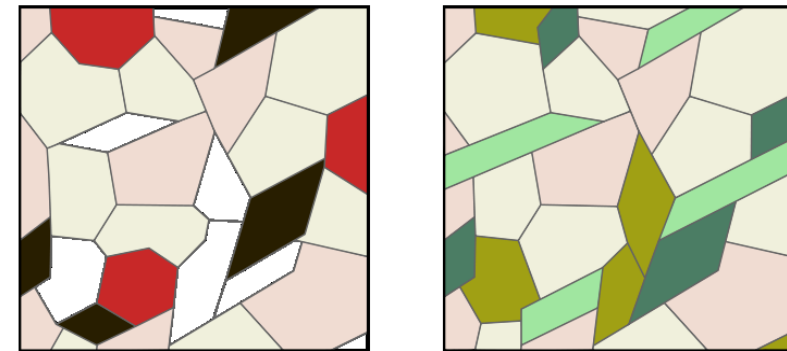
- často uvolňují vodu – dehydratační
- probíhají v důsledku rostoucí teploty
- minerály reagují snadno a vesměs kompletně (s rostoucí teplotou roste rychlost reakcí)

#### *retrográdní*

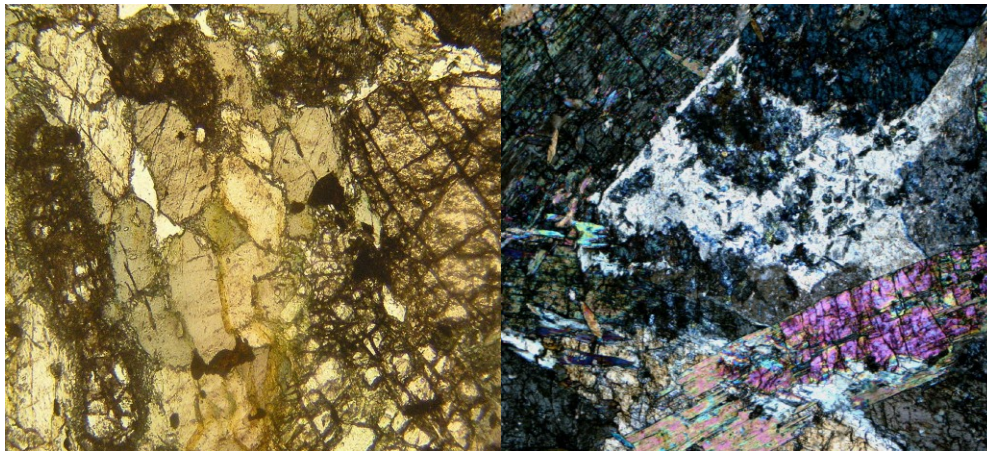
- často konzumují vodu – hydratační
- málokdy proběhnou úplně
- probíhají během výstupu horniny k povrchu (pokles teploty)
- tam kde není fluidní fáze přítomna nemusí proběhnout vůbec – metastabilní asociace



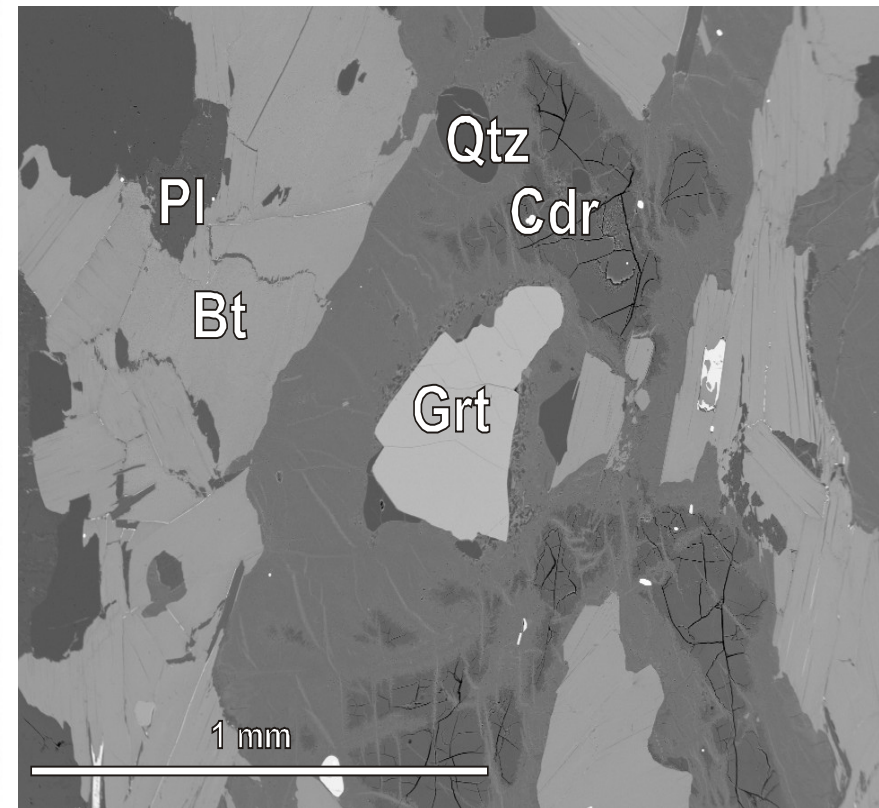
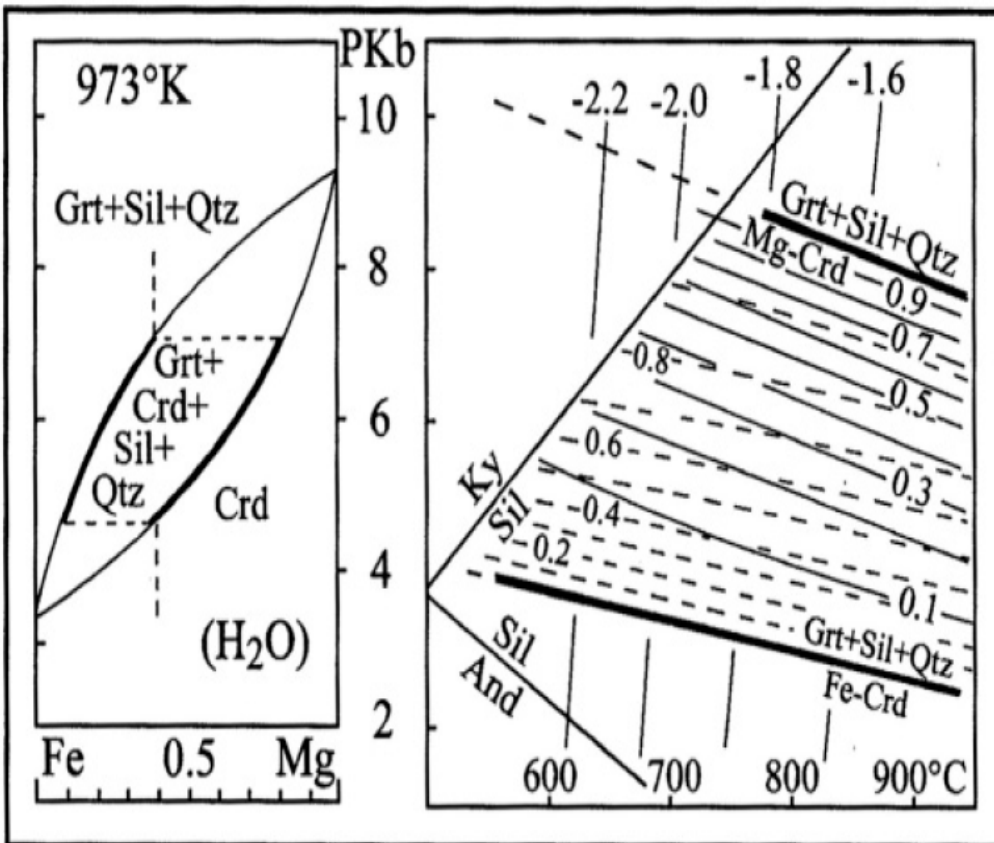
*Retrográdní rozpad granátu na plagioklas a amfibol v amfibolitu –příklad dekompresní reakce*



*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](http://en.wikipedia.org/wiki/File:Metamorphic_reaction_EN.svg))

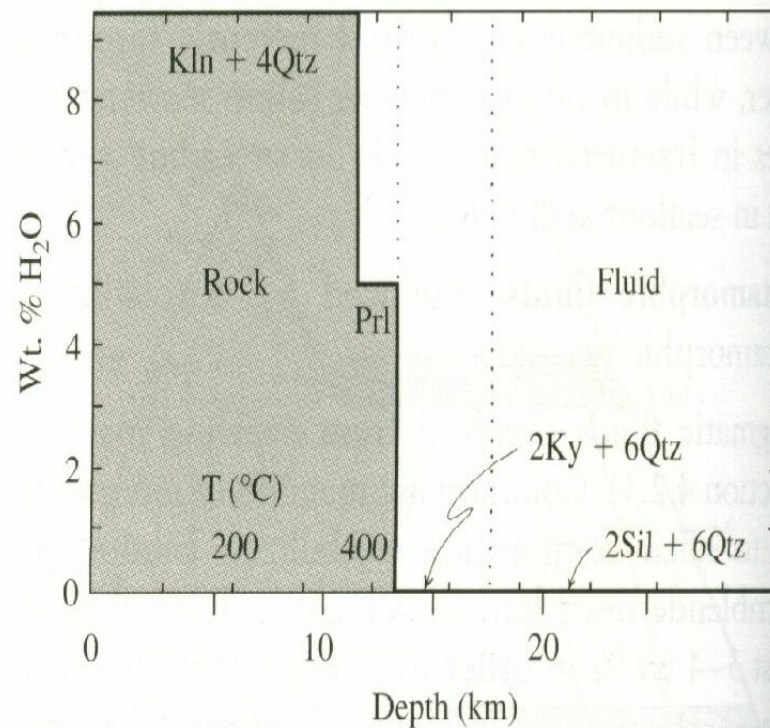
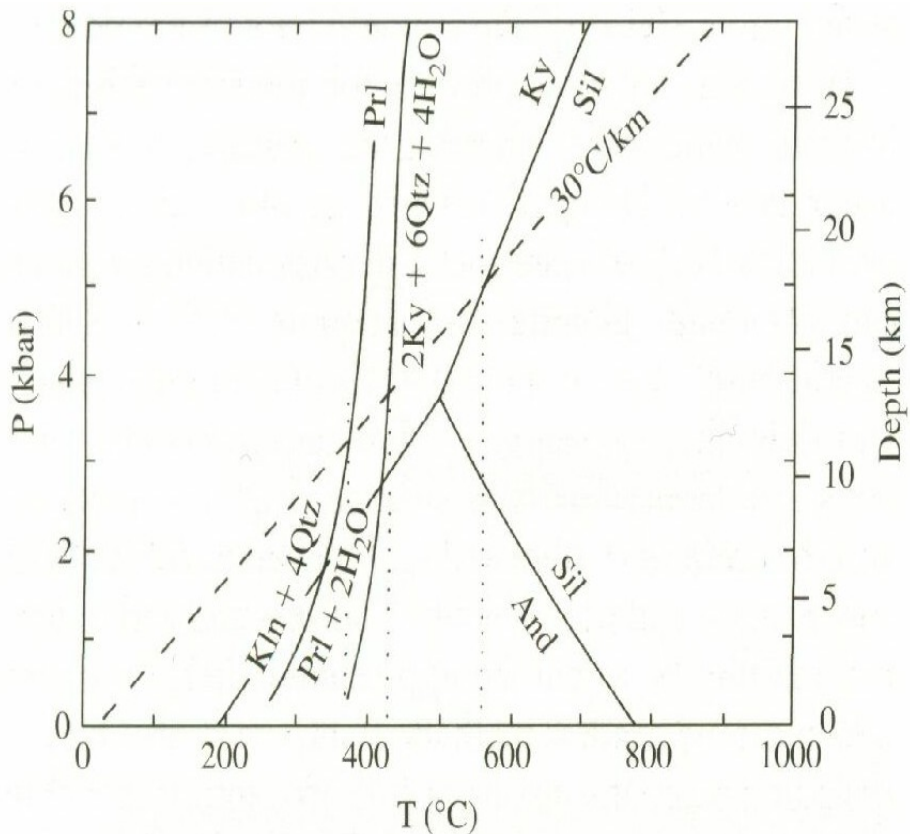
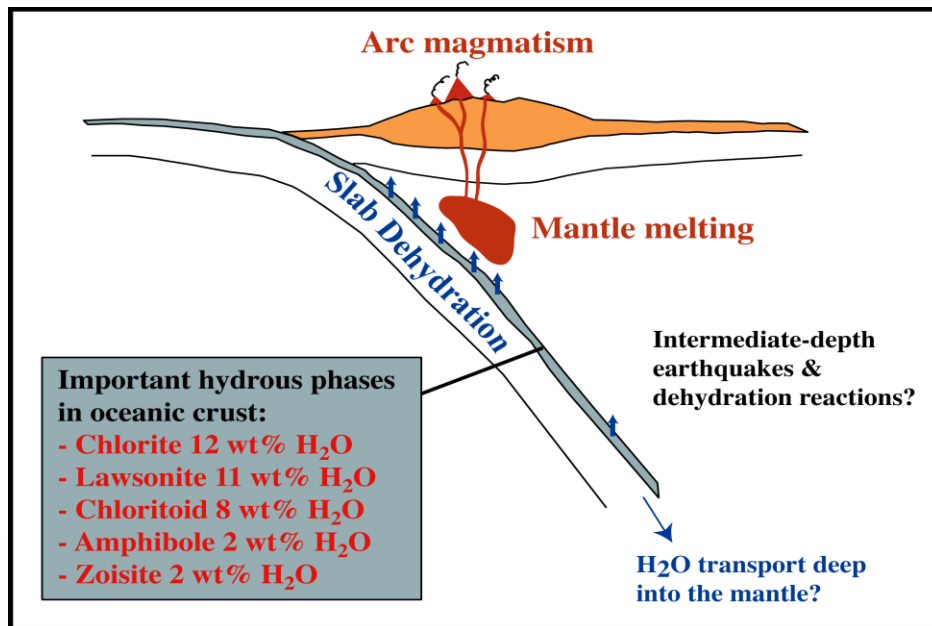


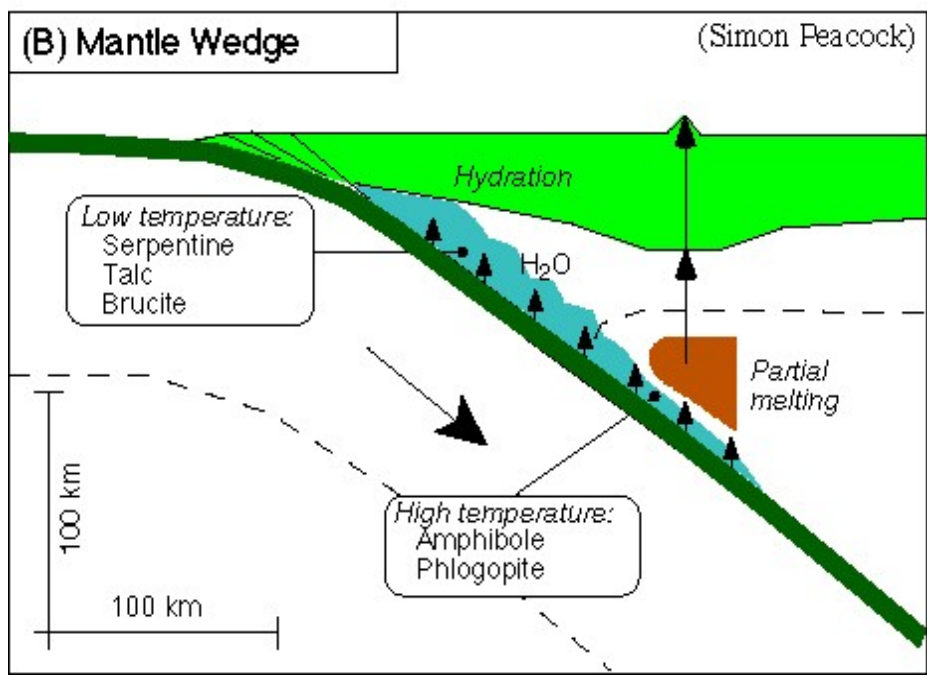
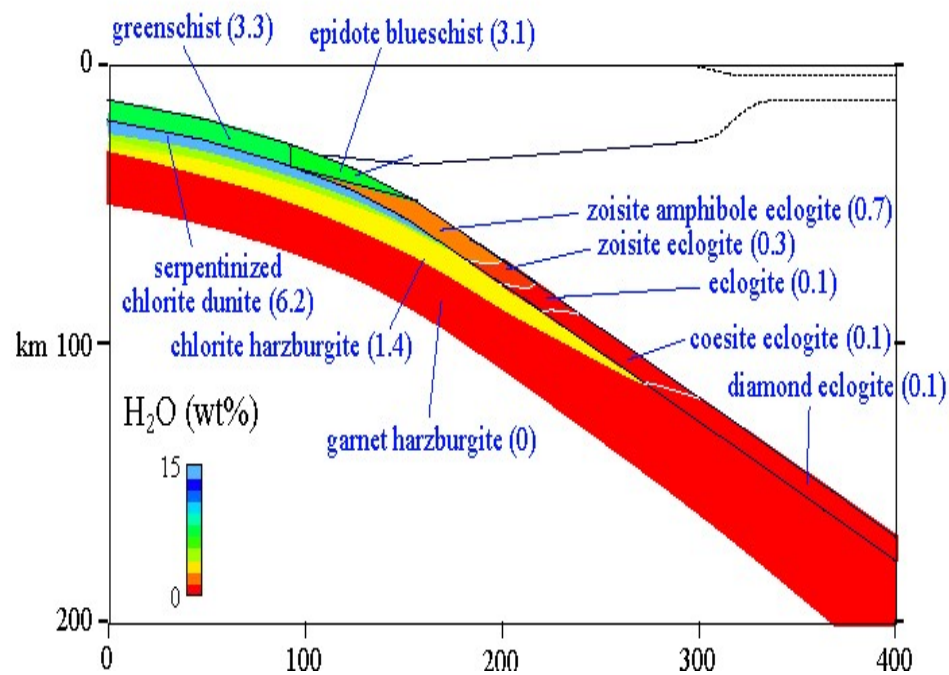
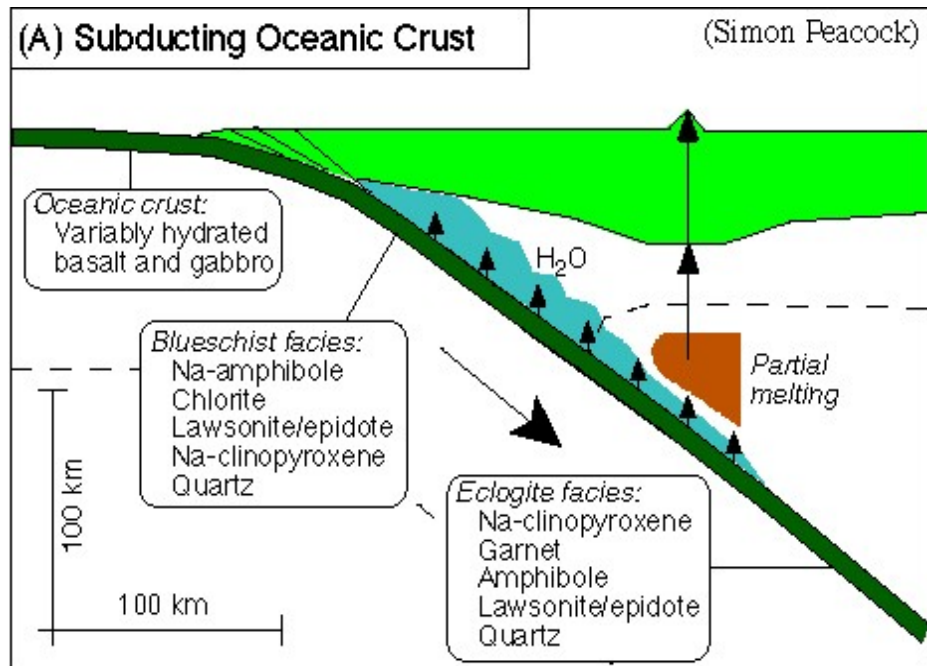
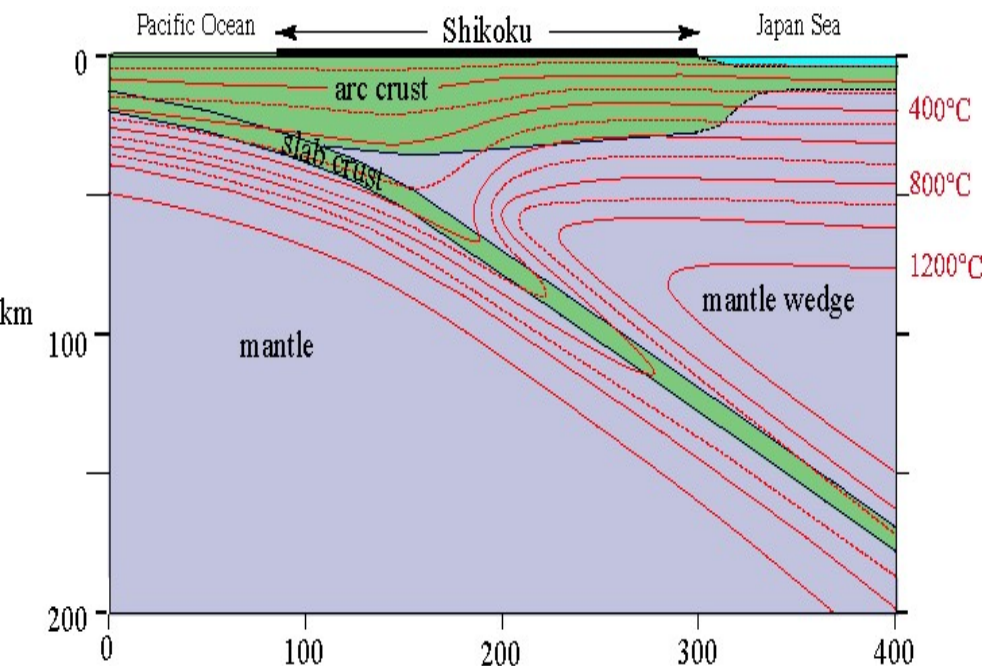
- hydratační a dehydratační reakce mohou být využity pro určení PT podmínek
- $\text{Grt} + \text{Sill} + \text{Qtz} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cdr}$
- tato divariantní metamorfní reakce může sloužit jako geobarometr
- geobarometr může být využit v poli ohraničeném reakcí pro Mg a Fe koncový člen
-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

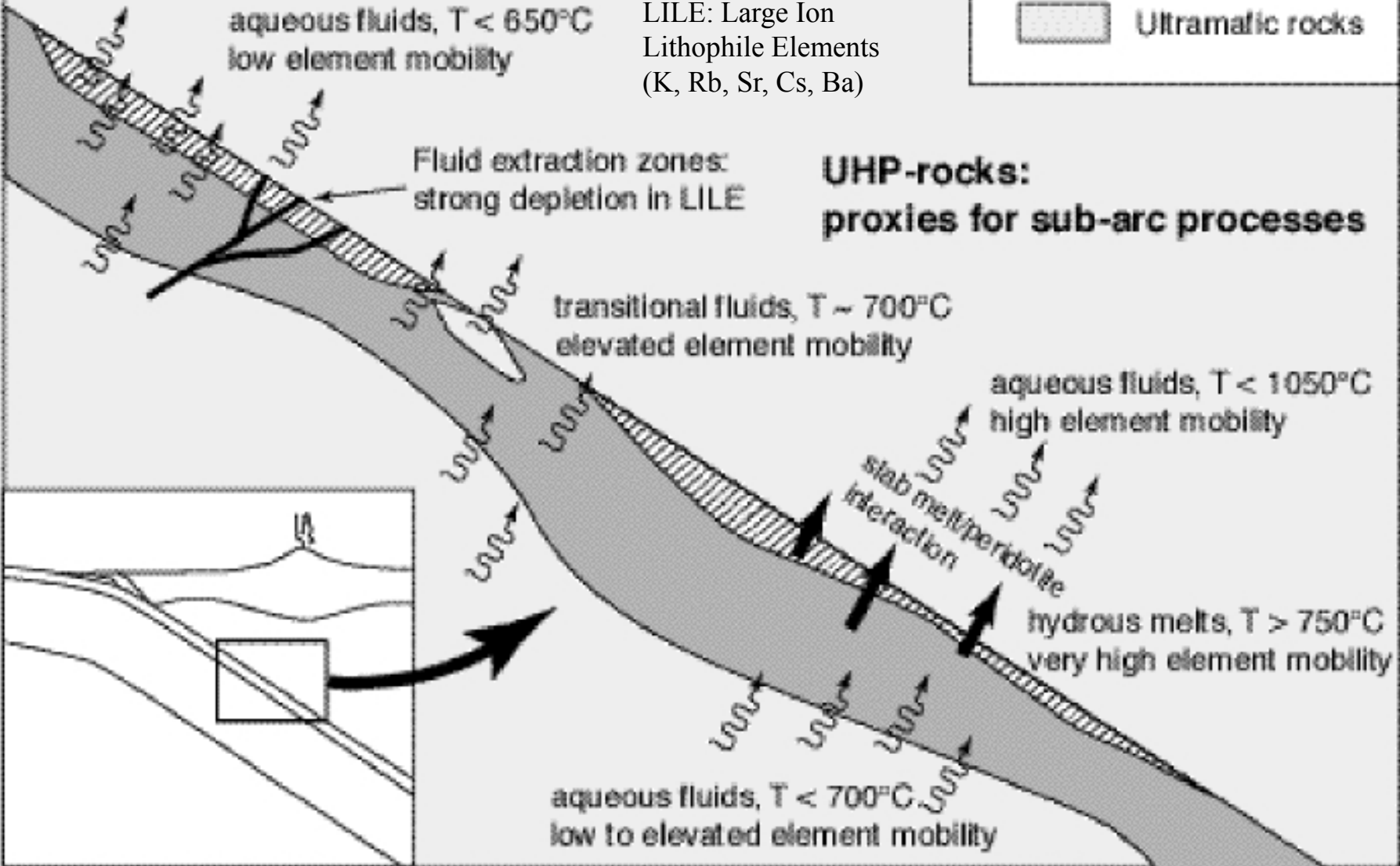
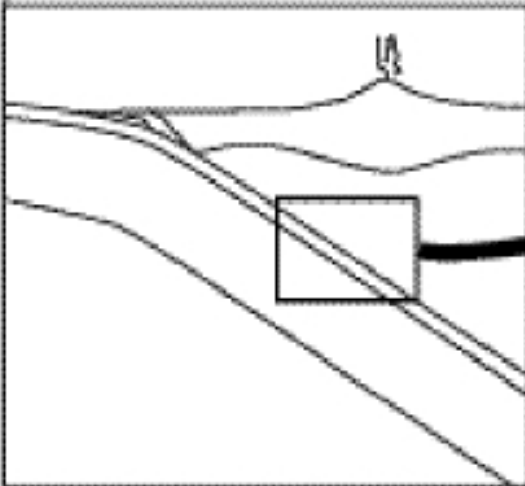
transitional fluids,  $T \sim 700^{\circ}\text{C}$   
elevated element mobility

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

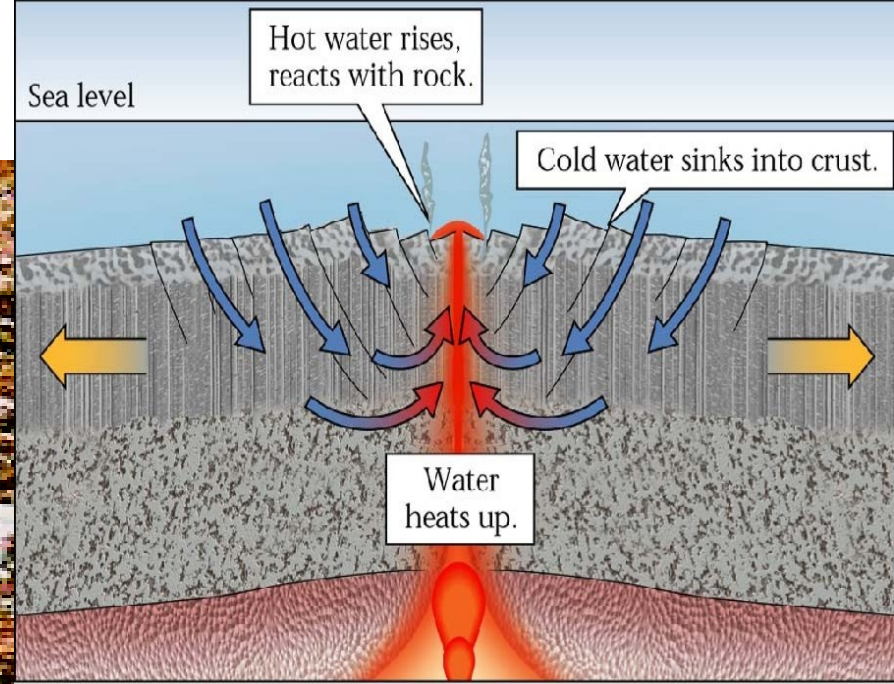
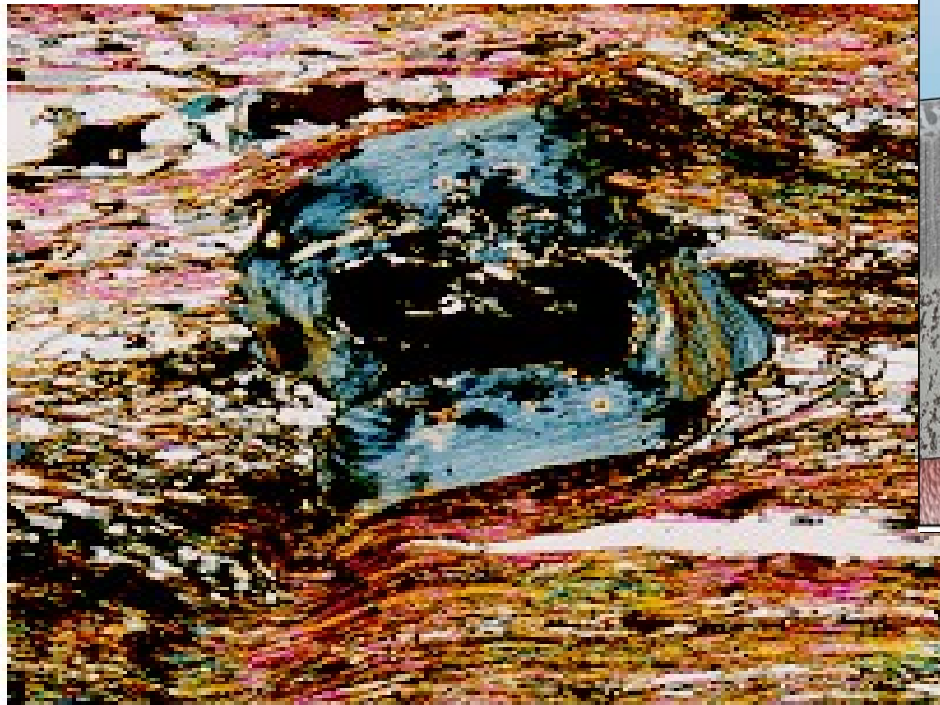
slab melt/peridotite  
interaction

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

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

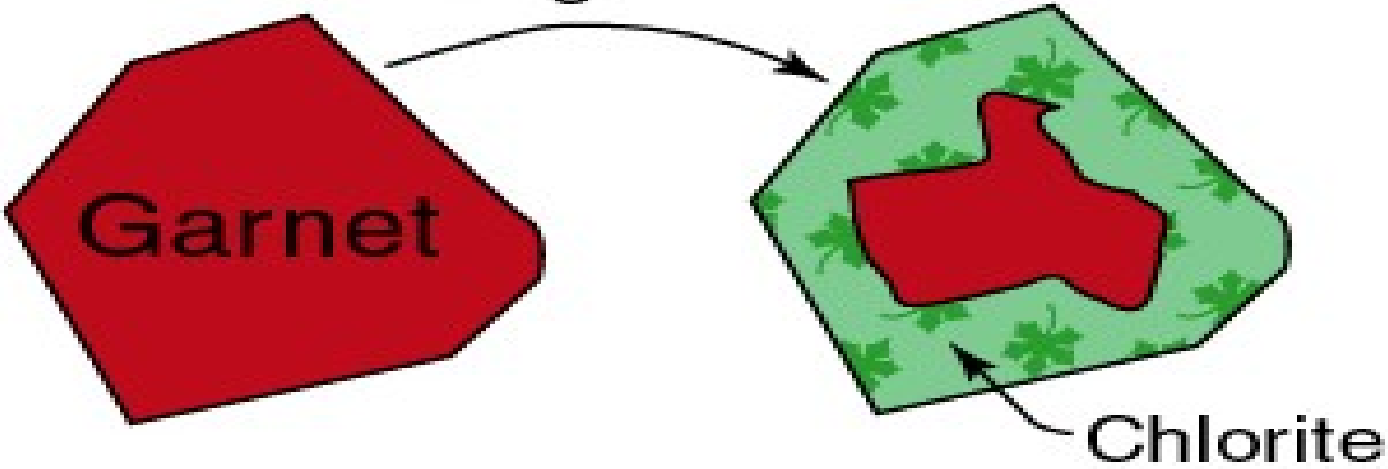


## *Příklad retrográdní dehydratačních reakce*

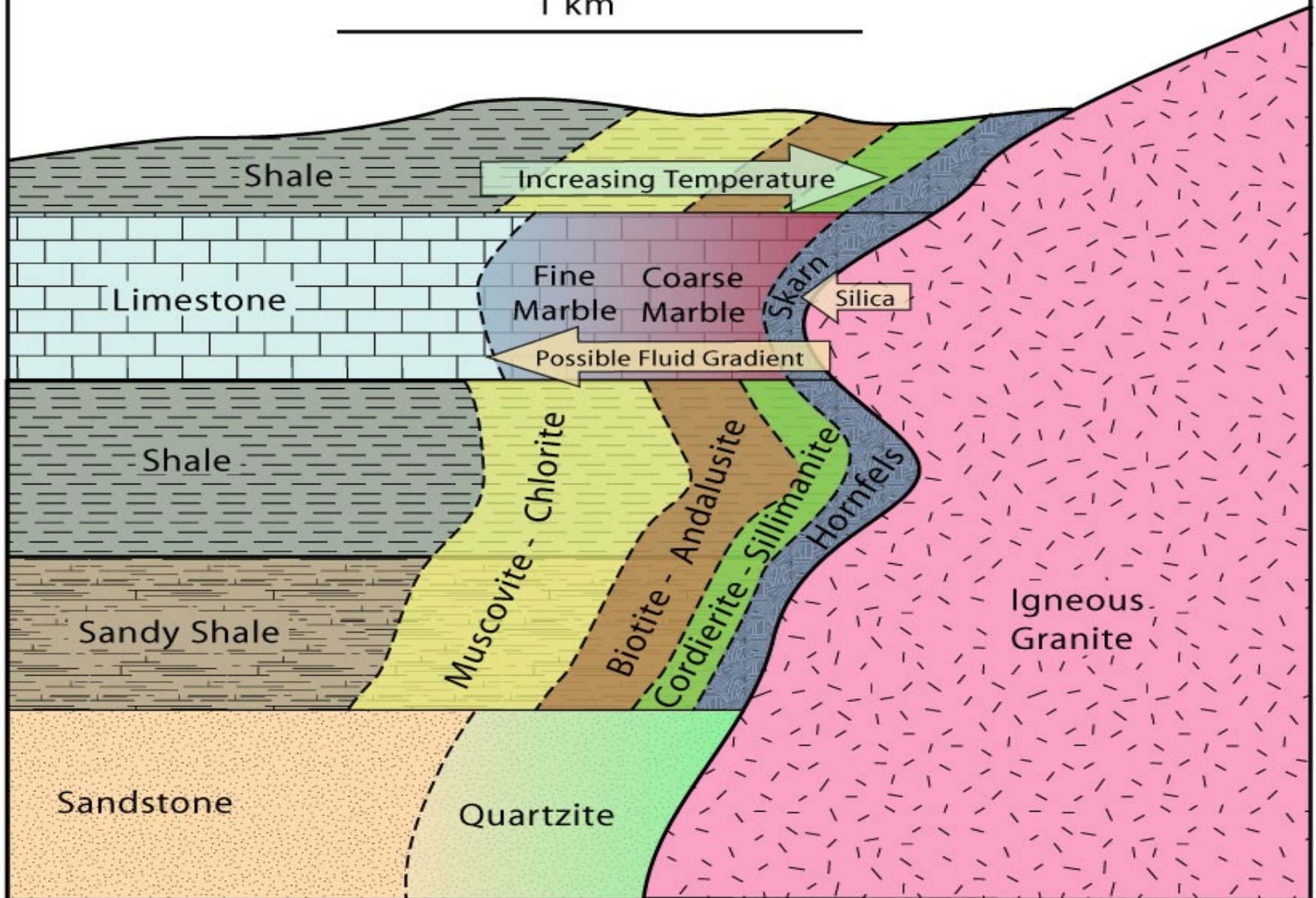


- hydratační reakce - exotermické (produkují teplo)

Retrogression



1 km



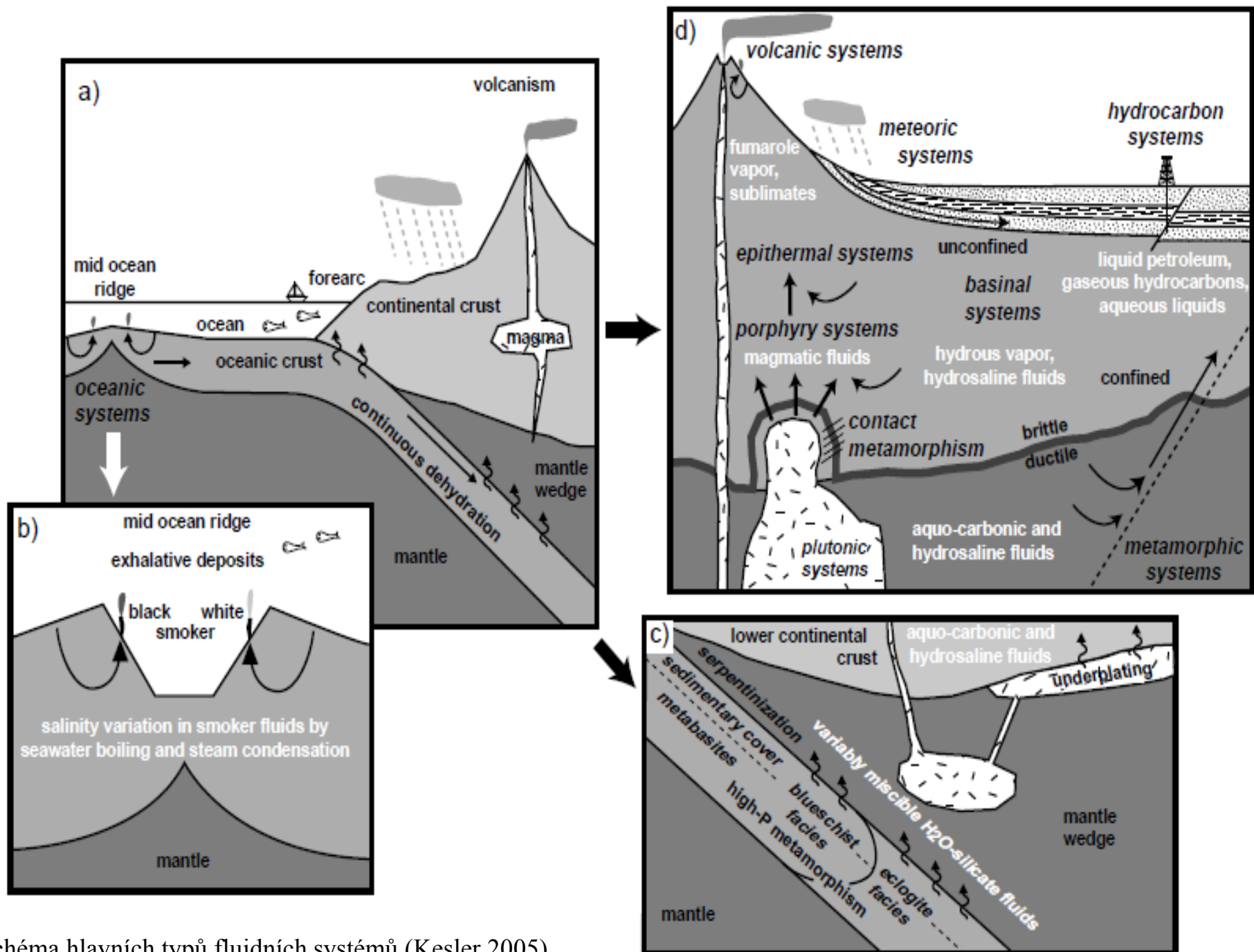
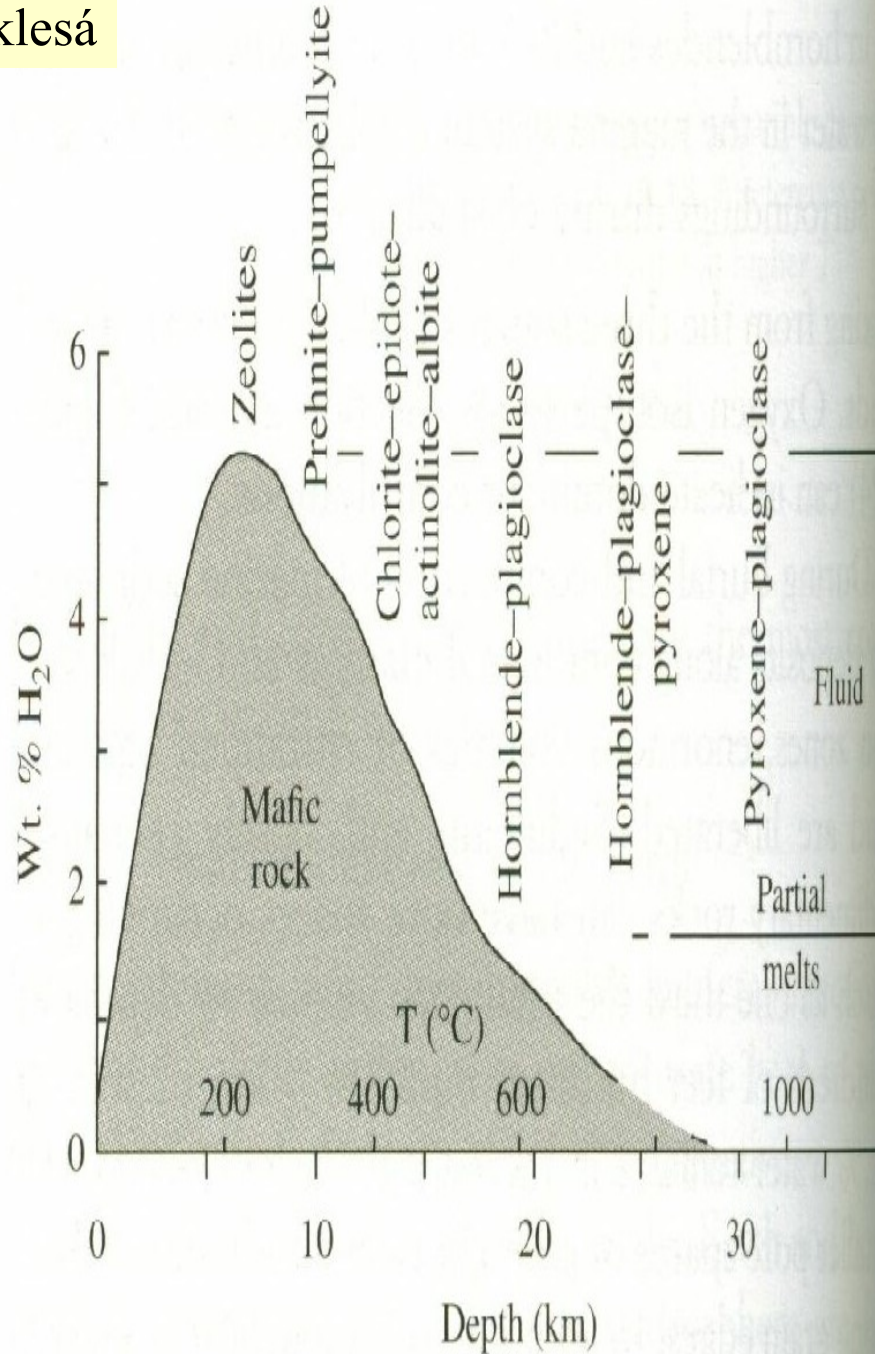
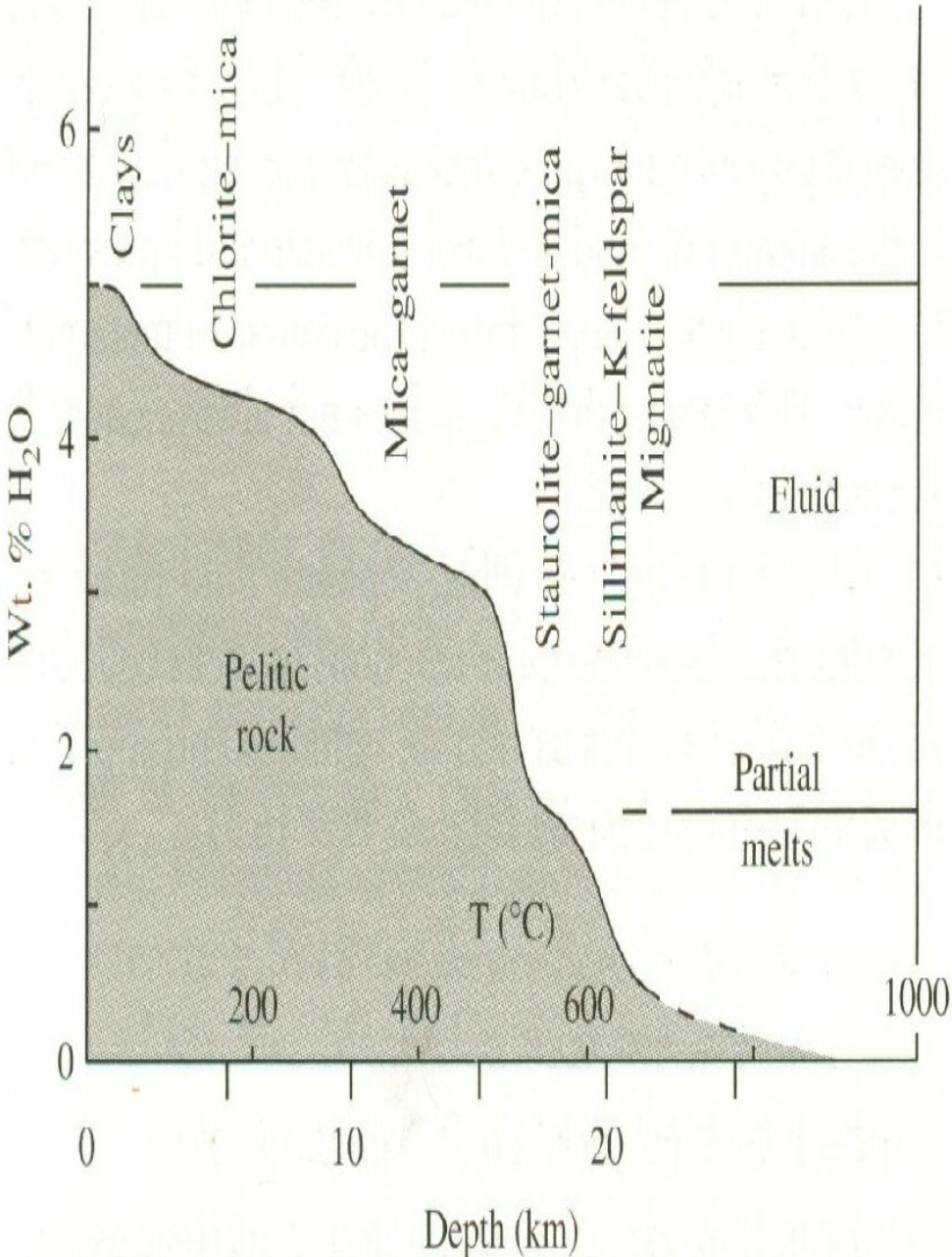


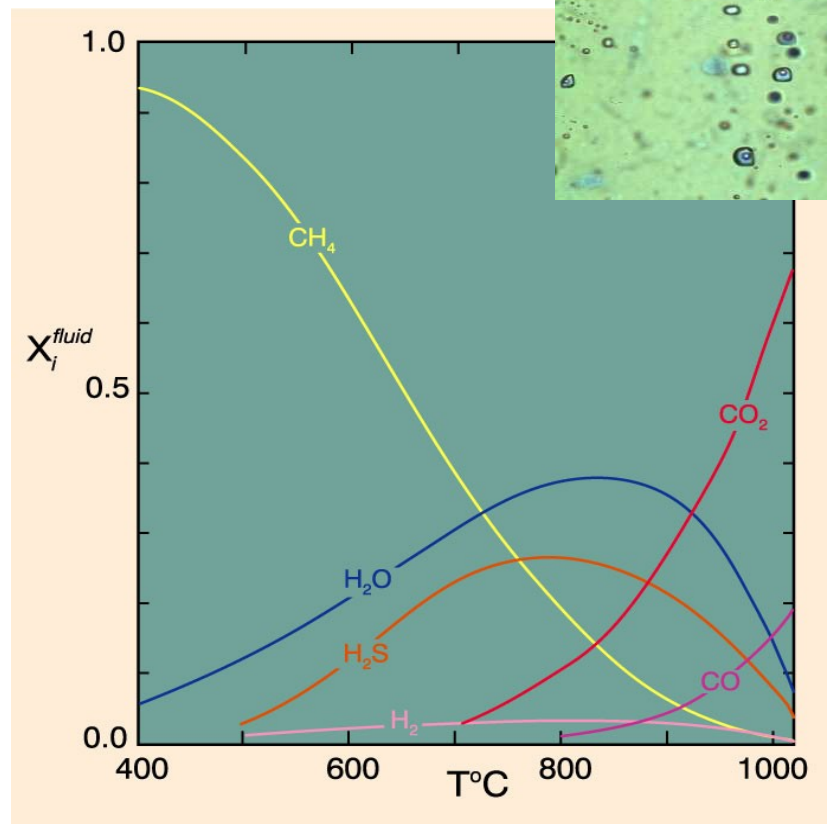
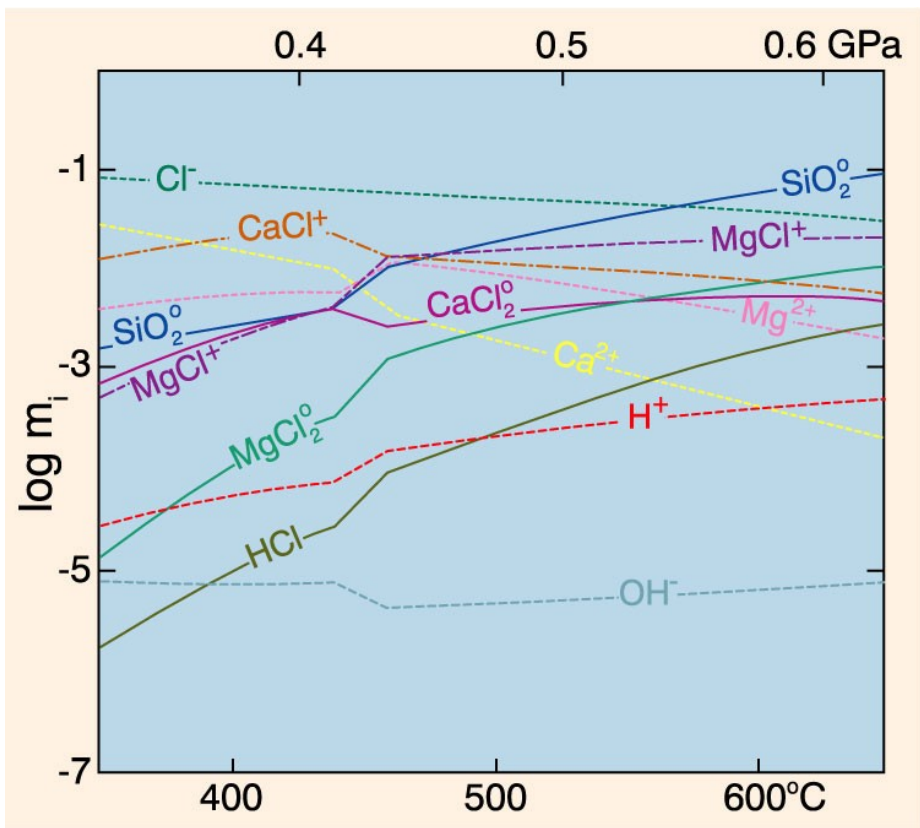
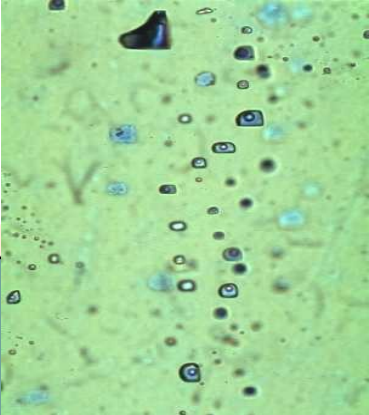
Schéma hlavních typů fluidních systémů (Kesler 2005)



S narůstající hloubkou obsah H<sub>2</sub>O v horninách klesá



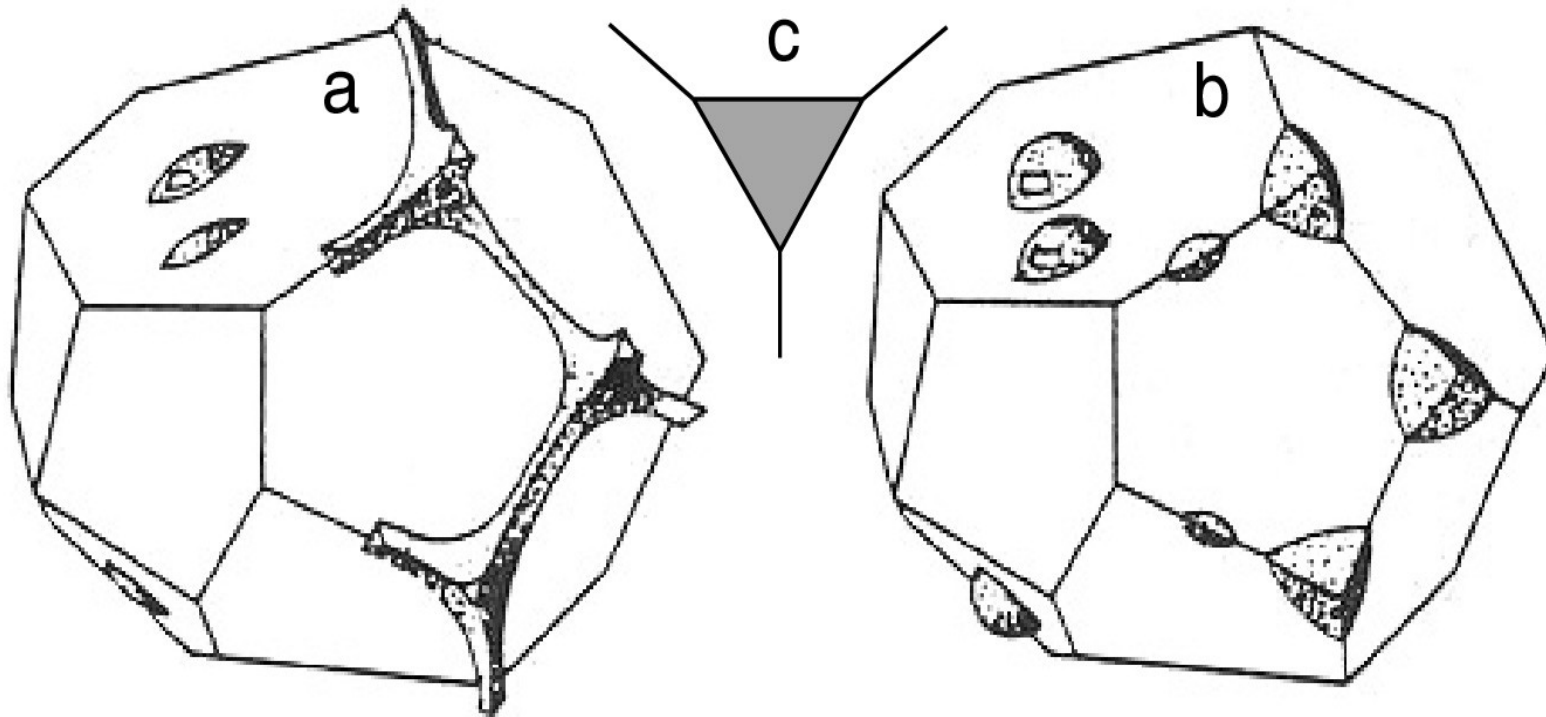
- složení fluidní fáze se může výrazně měnit s hloubkou.
- teploty a tlaky mají vliv na obsah metanu , sirovodíku a CO2



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  $f_{\text{O}_2}$  pufovanými křemenem-faialitem-magnetitem a  $f_{\text{S}_2}$  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.

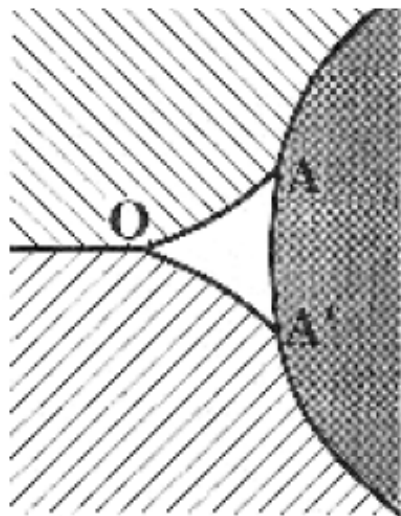
- fluida se v hornině pohybují podél puklin a intergranulár
- koncentrují se hlavně v trojných bodech kde je v kontaktu několik minerálních zrn



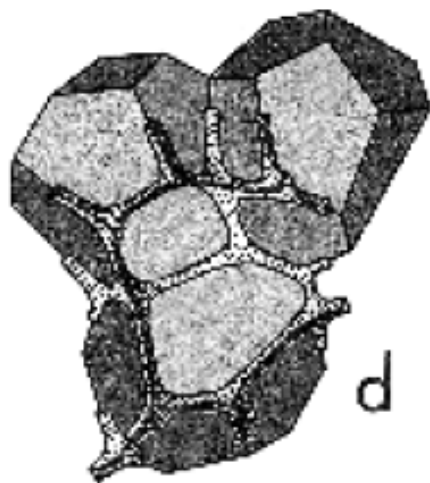
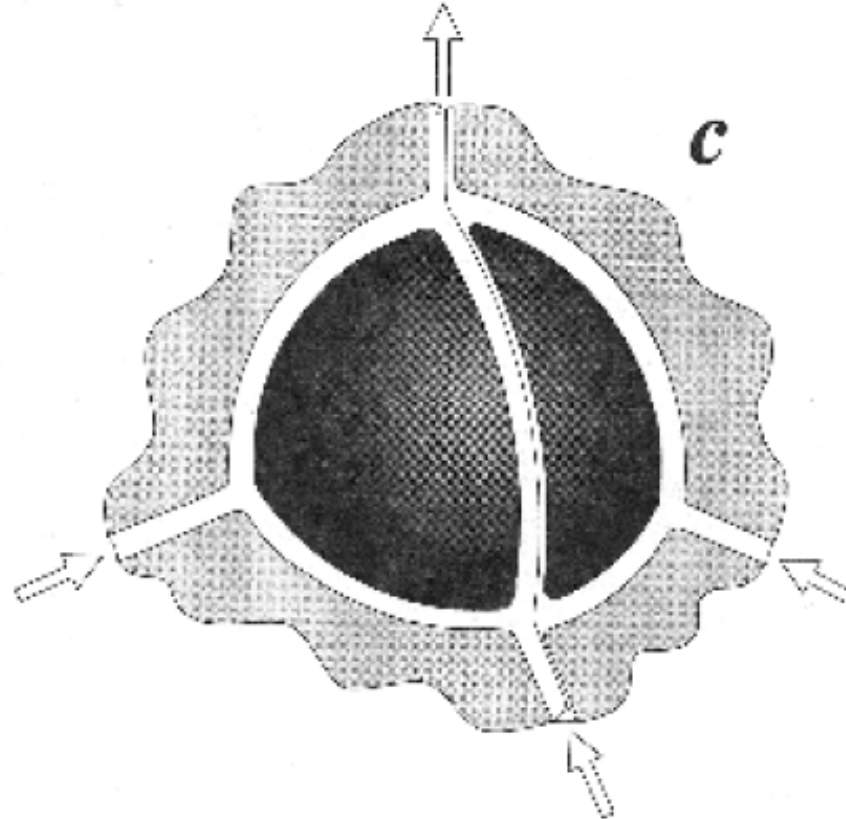
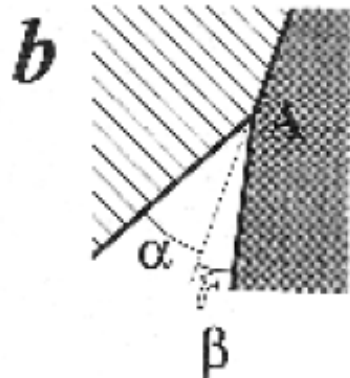
Three-dimensional distribution of fluid about a single grain at  $\theta < 60^\circ$  (left) and  $\theta > 60^\circ$  (right). In the center is a cross section through a fluid tube at the intersection of three mineral grains for which  $\theta = 60^\circ$ . After Brenan (1991) Development and maintenance 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.

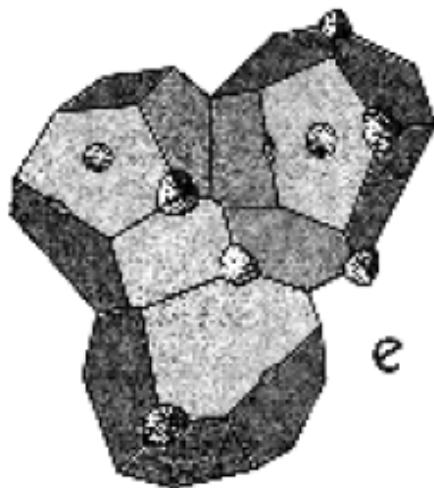
## Nemísitelnost fluid



*a*



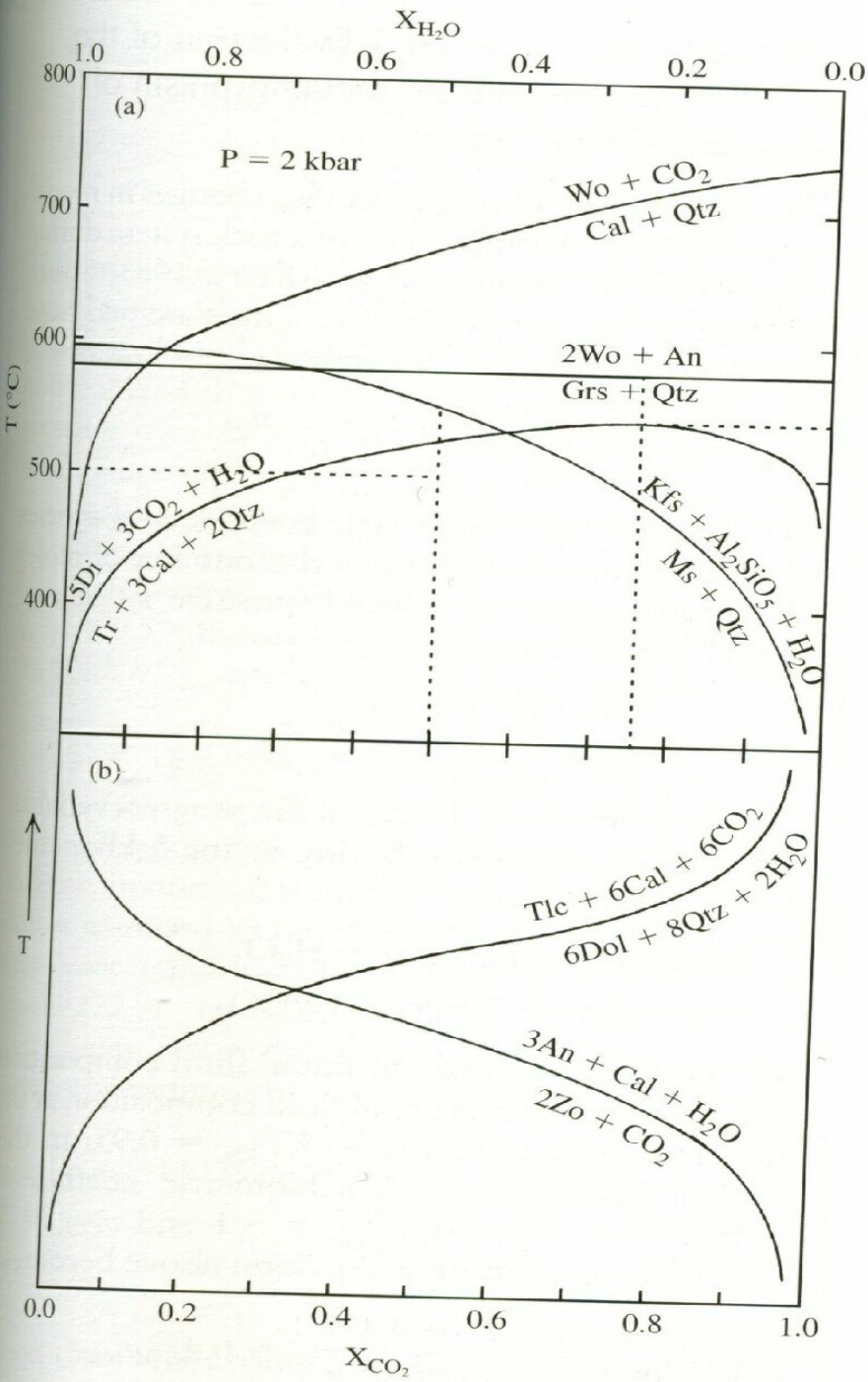
*d*



*e*

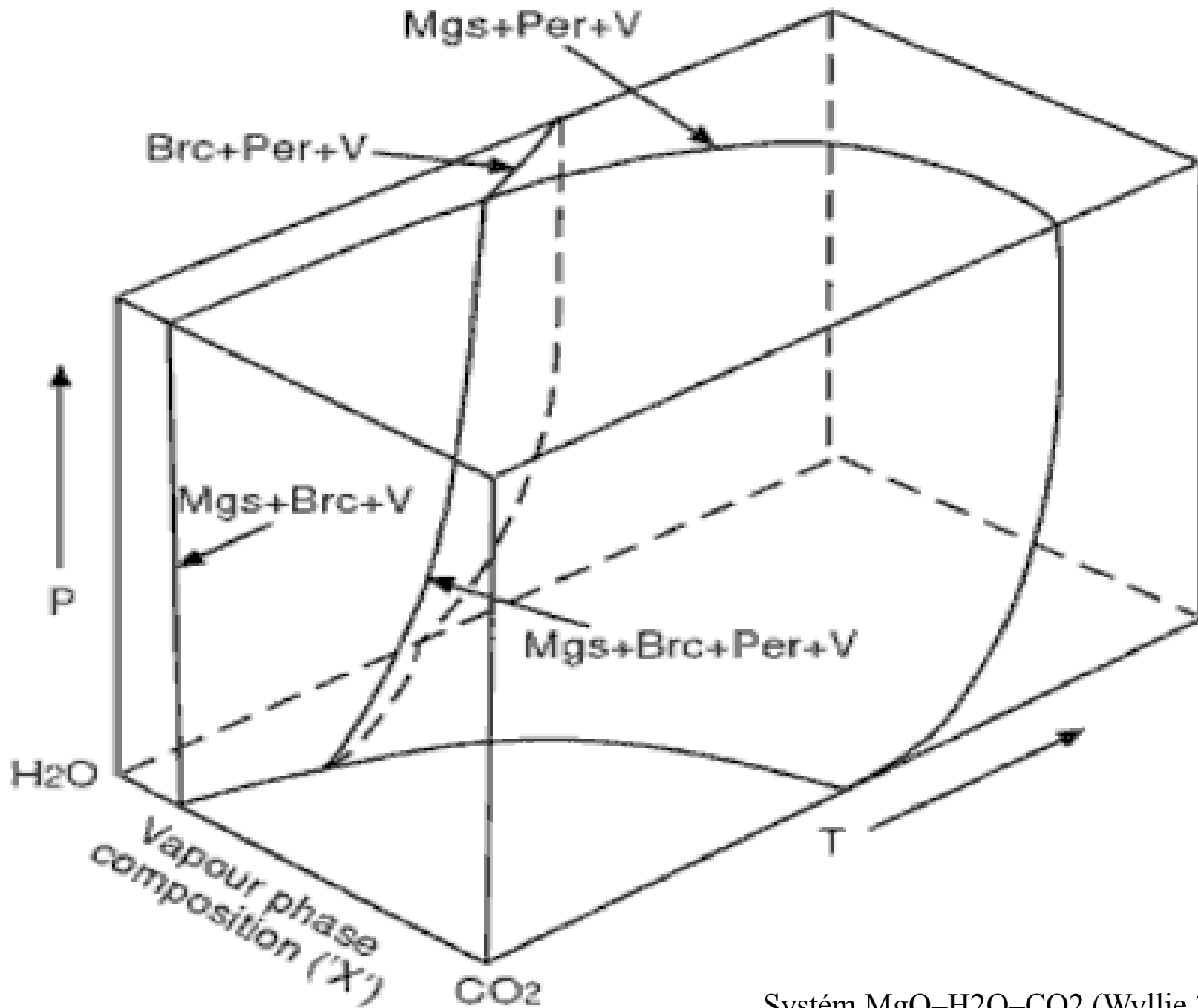
Vztah mezi dvěma zrny křemene solankou (bílá) a nemísitelným CO<sub>2</sub> (šedá) (a), detail vztahu těchto tří fází (b), geometrie této směsi na kontaktu tří zrn křemene (c) CO<sub>2</sub> vytváří oválnou výplň dutiny které lemují kanály solanky (Gilbert et al 1998)

Rovnovážný tvar intergranulárních fluid (Gilbert et al 1998)



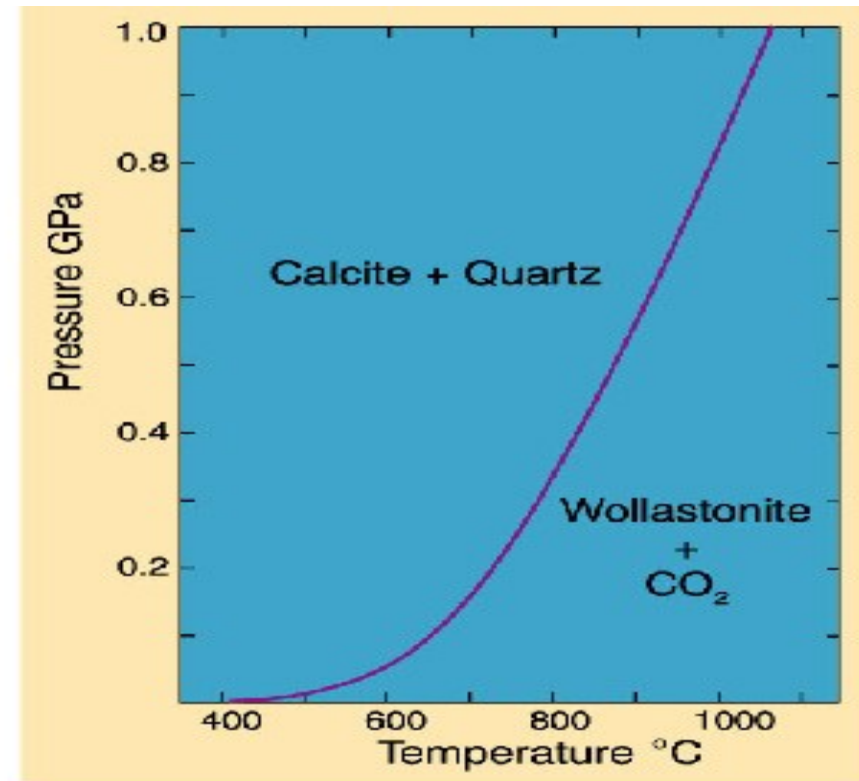
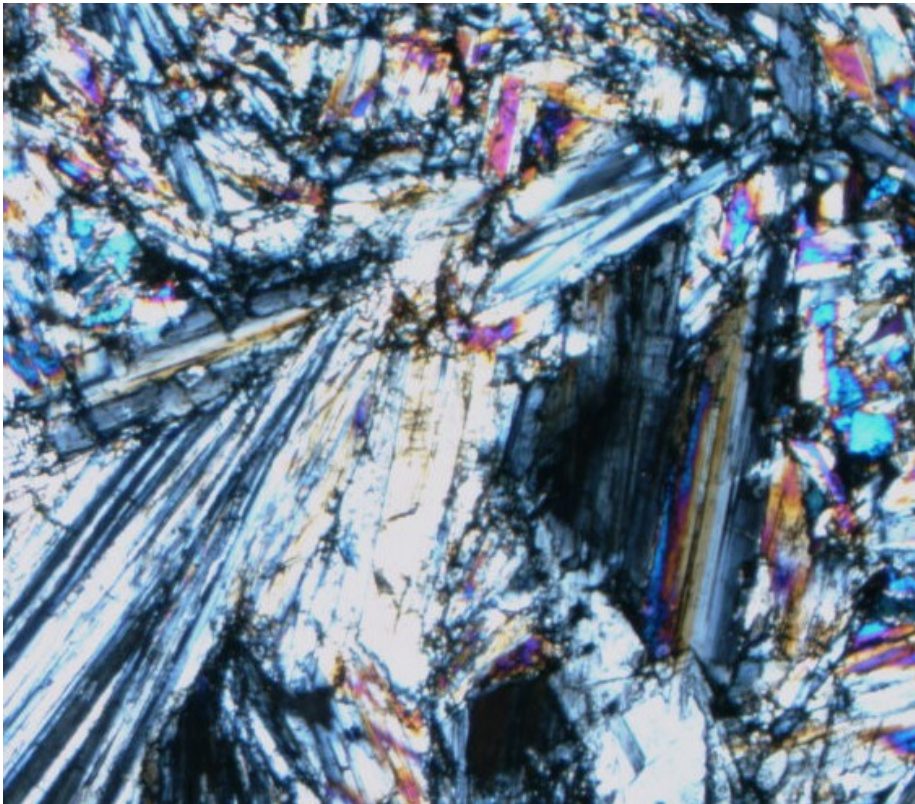
### 3) Vliv fluidní fáze na průběh reakcí

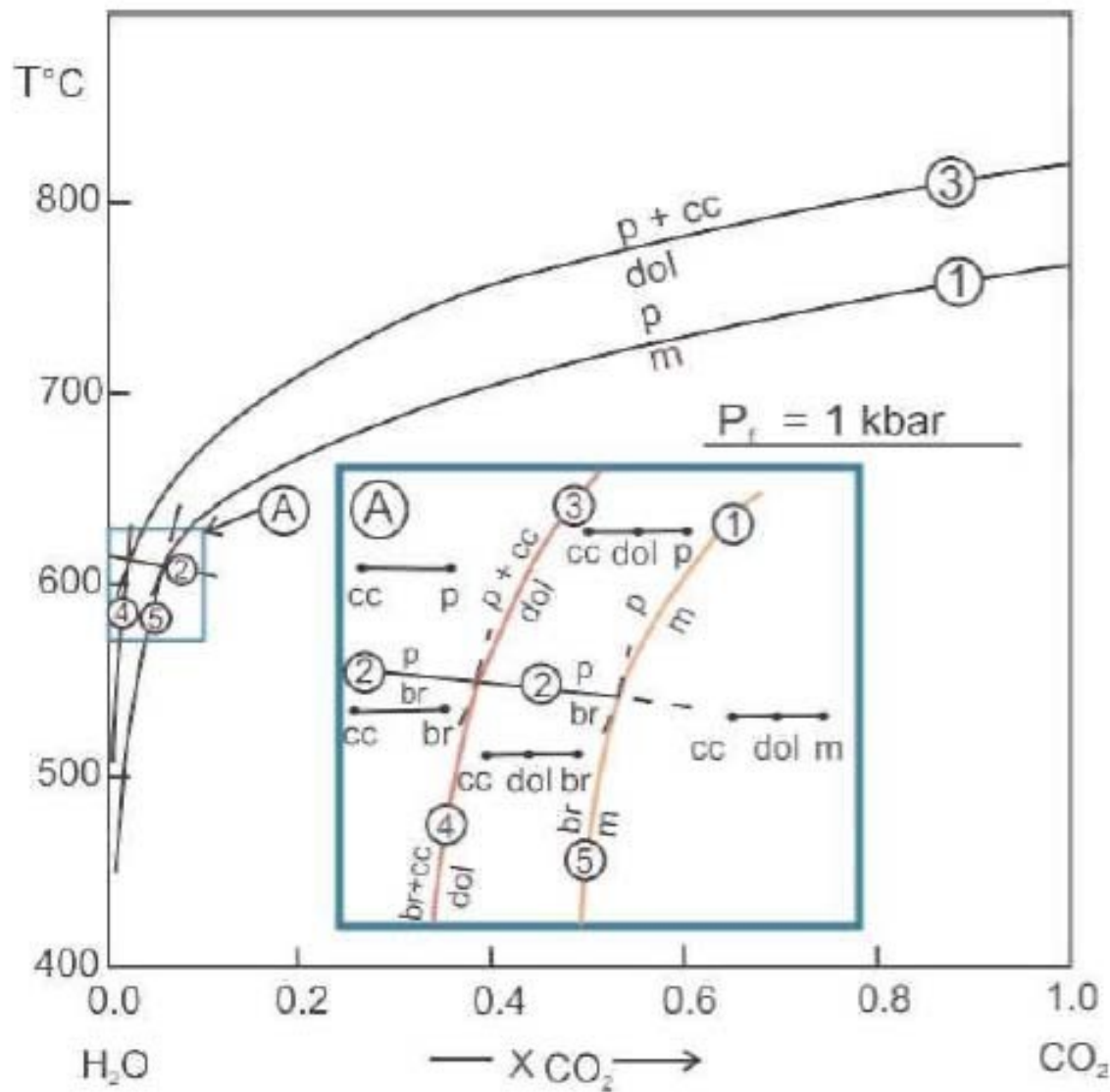
- V metamorfovaných horninách se běžně setkáváme s těmito typy reakcí:
- **1) pevná látka – pevná látka**
- $\text{Grs} + \text{Qtz} = \text{An} + \text{Wo}$   
 $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12} + \text{SiO}_2 = \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + 2\text{CaSiO}_3$
- **2) dekarbonatizační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



System MgO-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> (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 +  $\text{CO}_2$  ( $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$ )
- ✓ již při 600 °C
- Změna  $\Delta G$  při 600 °C a 0,1 MPa je pro tu reakci  $-54$  KJ/mol zatím co pro rozklad kalcitu je to  $+33$  KJ/mol (připomenutí: podmínkou rovnováhy pro reakci je  $\Delta G = 0$ ).



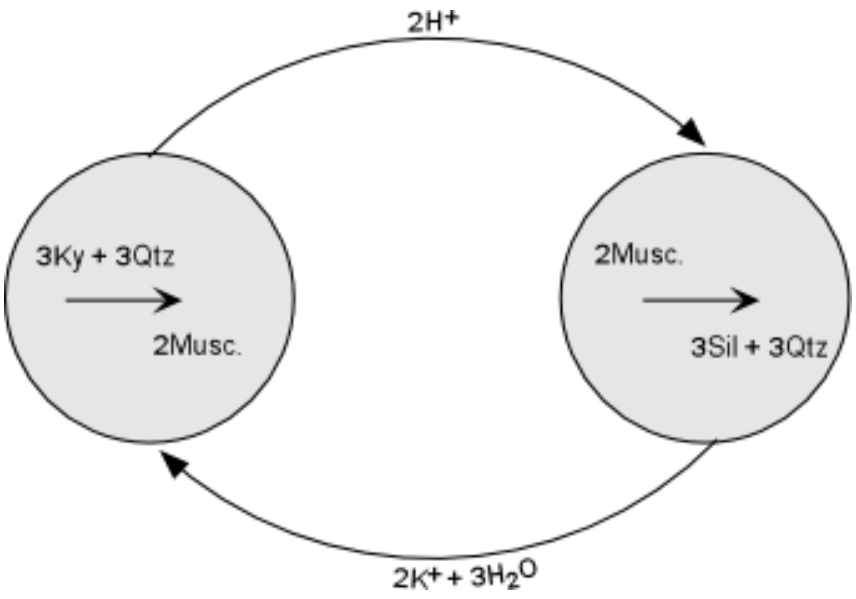
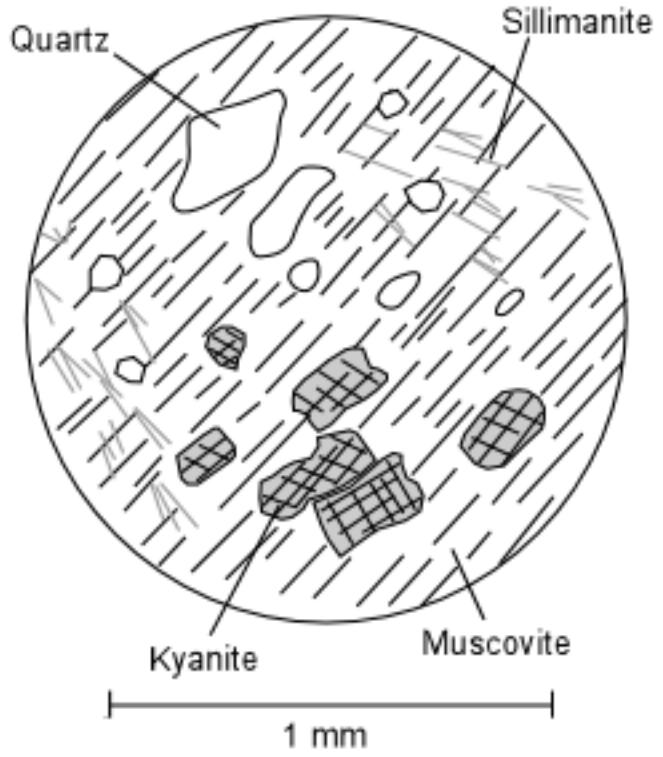
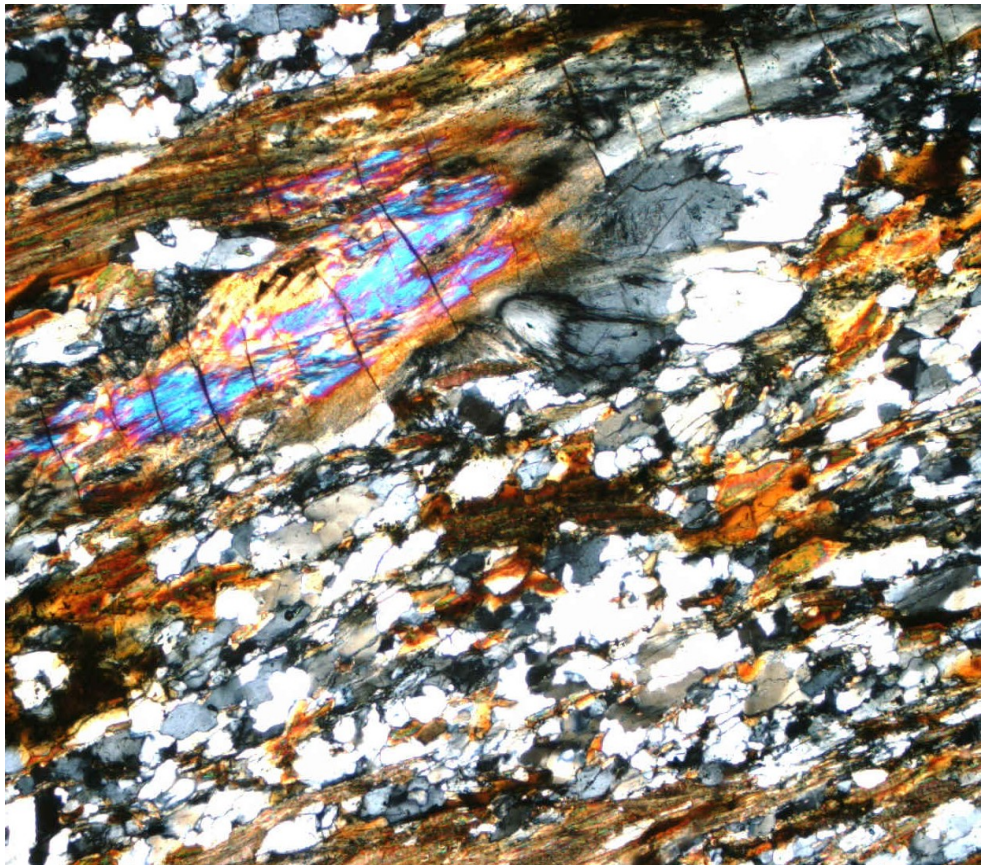
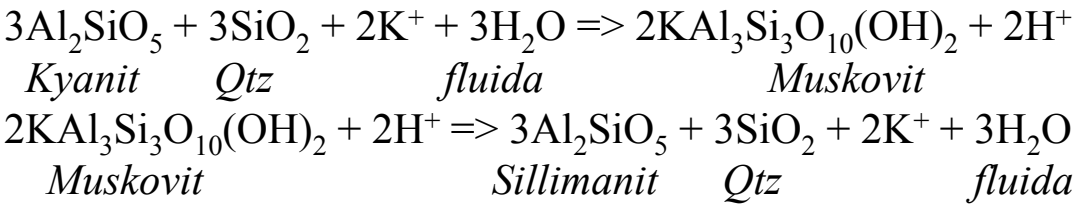


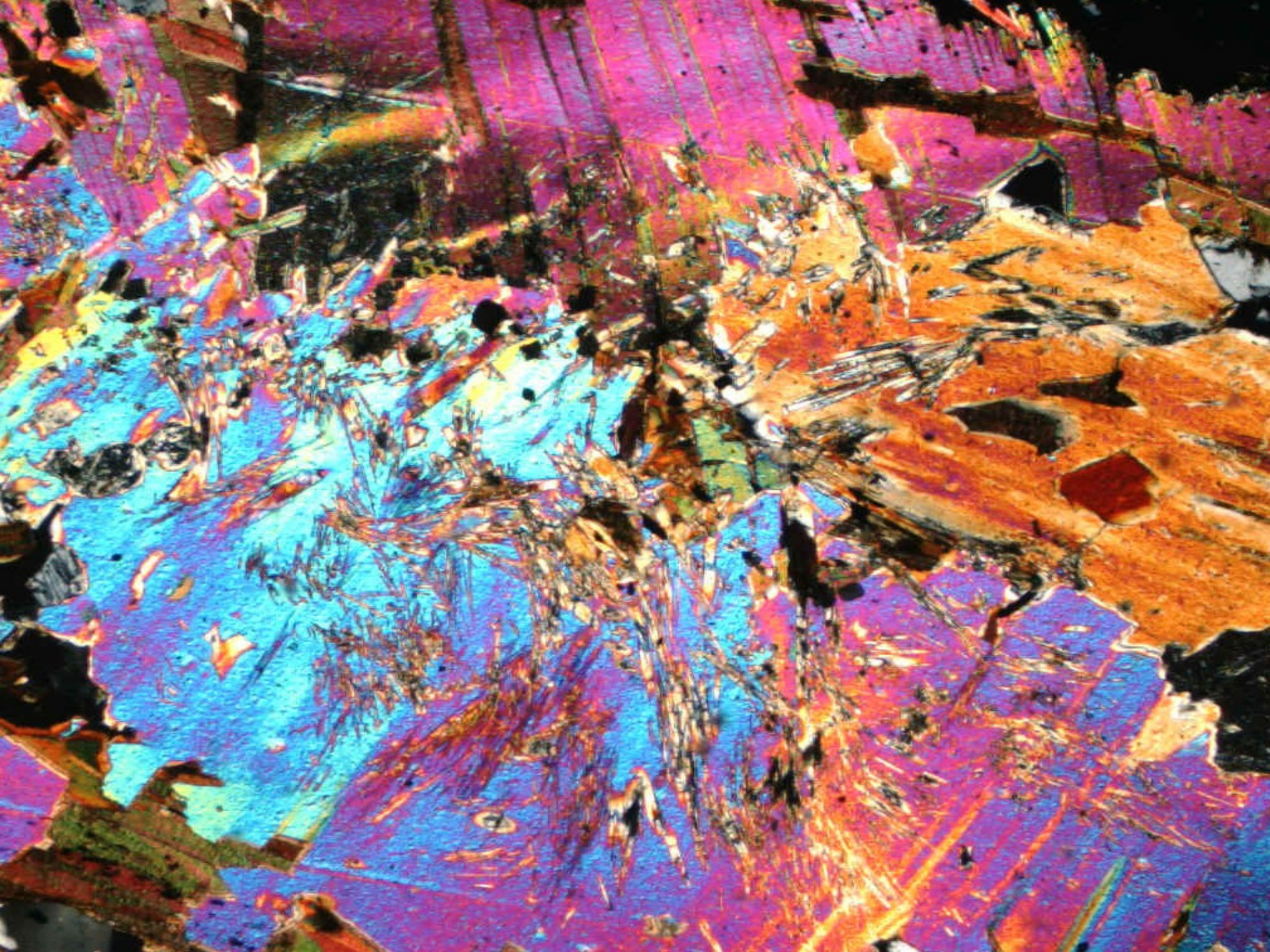
- (1) Magnesit = Periklas + CO<sub>2</sub>
- (2) Brucit = Periklas + H<sub>2</sub>O
- (3) Dolomit = Periklas + Kalcit + CO<sub>2</sub>
- (4) Dolomit + H<sub>2</sub>O = Brucit + Kalcit + CO<sub>2</sub>
- (5) Magnesit + H<sub>2</sub>O = Brucit + CO<sub>2</sub>

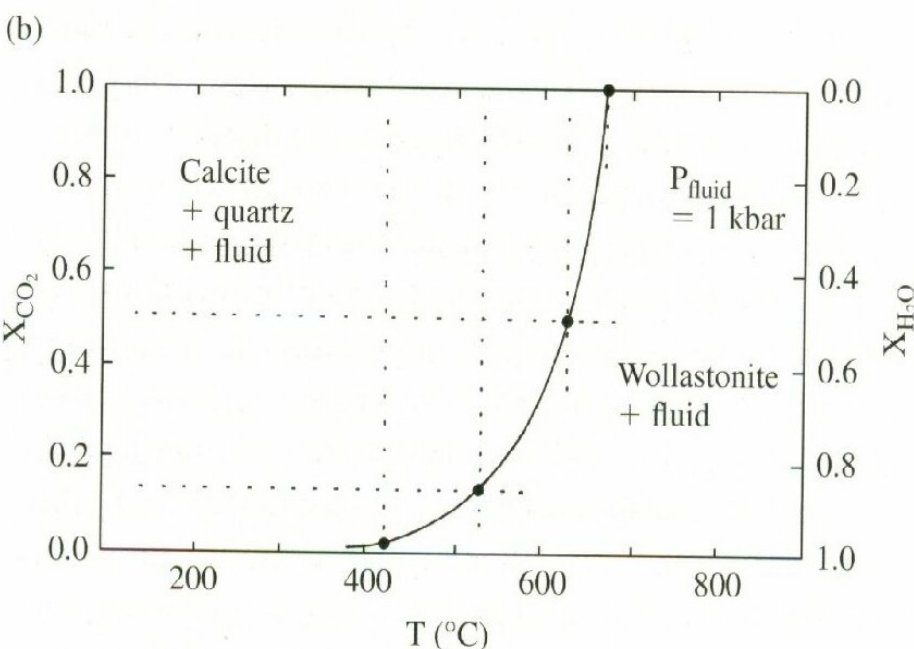
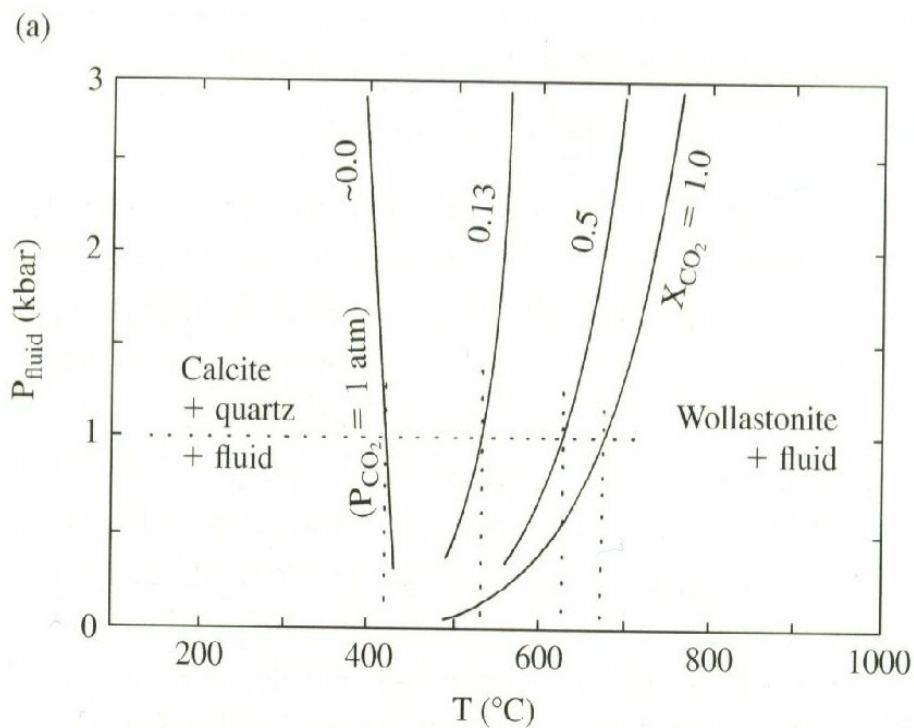
**Figure 1.** Stability field of periclase and brucite in the CaO-MgO-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system at 1 kbar. The shapes of the curves indicate that the stabilities of periclase and brucite are strongly dependent on X (H<sub>2</sub>O) of the fluid (after von Trommsdorff and Schwander, 1969). Circled numbers refer to equations in the text. Abbreviations as follows: br-brucite, cc-calcite, dol-dolomite, p-periclase, m-magnesite.



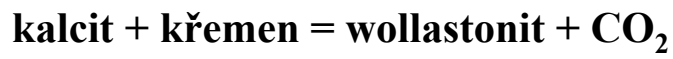
- Fluidní fáze ovlivňuje také reakce v nichž přímo nevystupuje např.  $Ky \Rightarrow Sil$
- Někdy slouží fluida pouze jako katalyzátor:







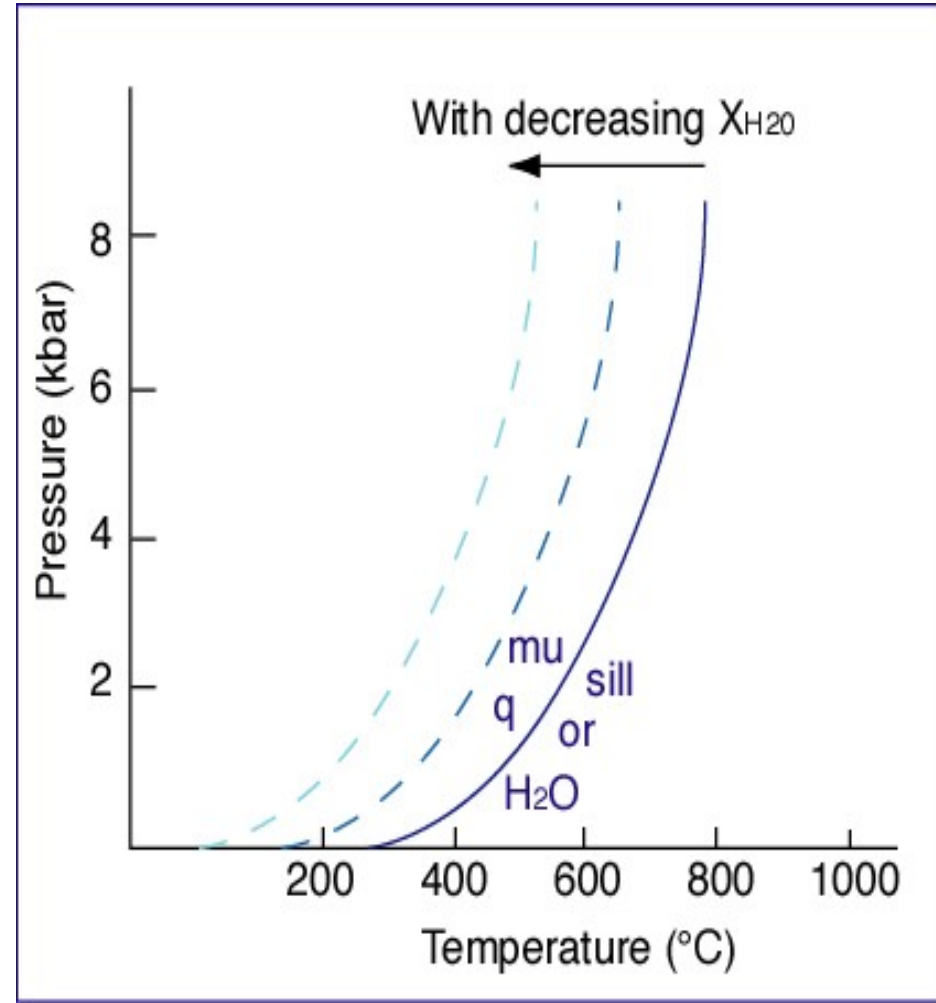
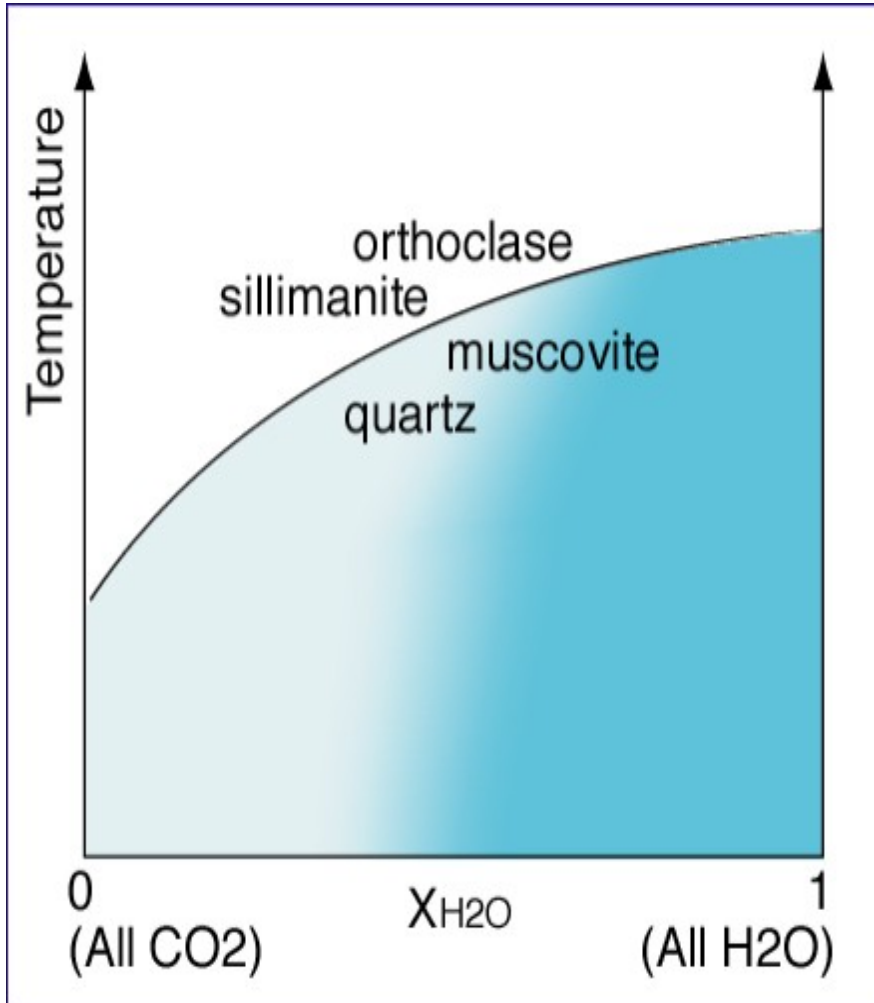
- pozici dehydratačních a dekarbonatizační reakcí ovlivňuje poměr  $H_2O$  a  $CO_2$
- příkladem může být reakce:



- $P_{CO_2}$  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  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{CO}_2$  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



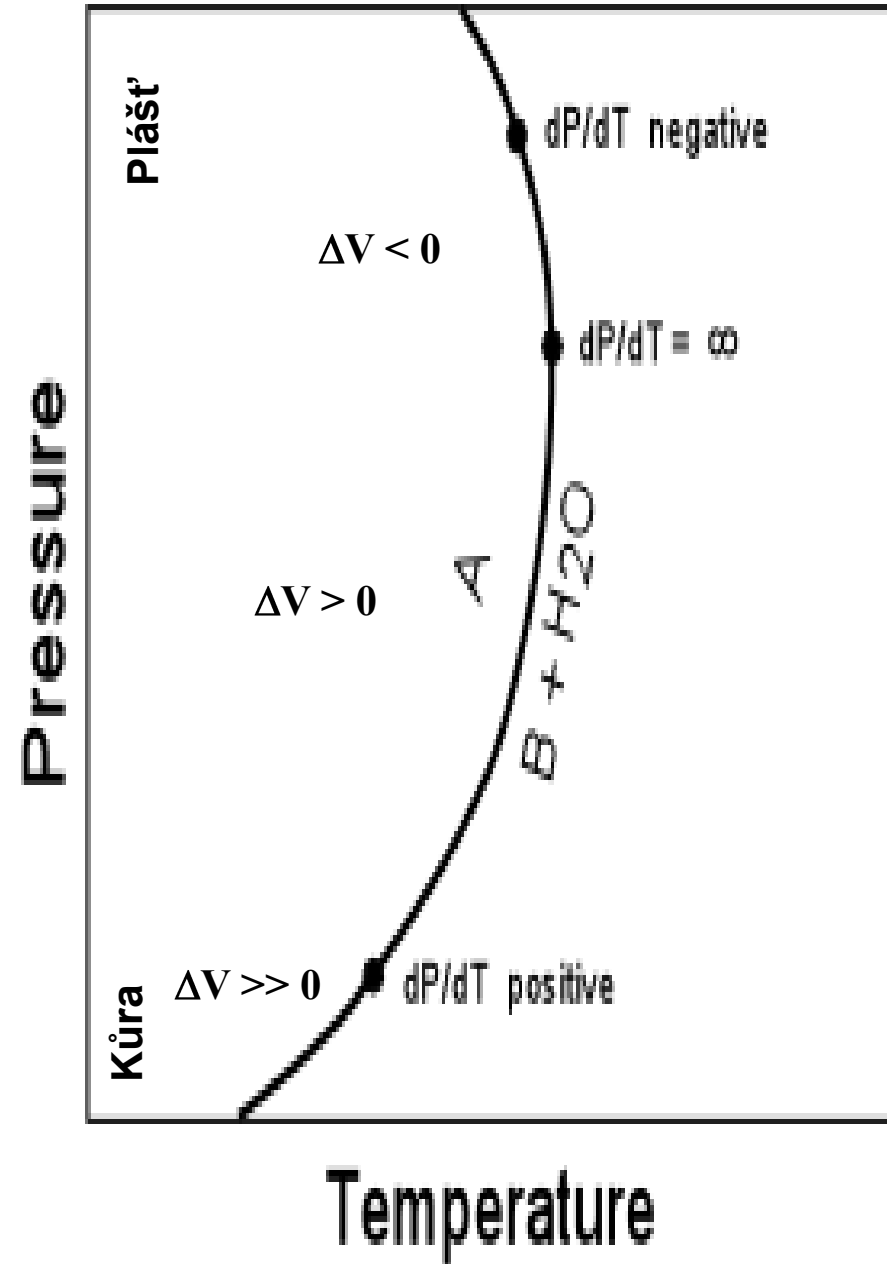
## 4) Dehydratační a dekarbonatizační reakce

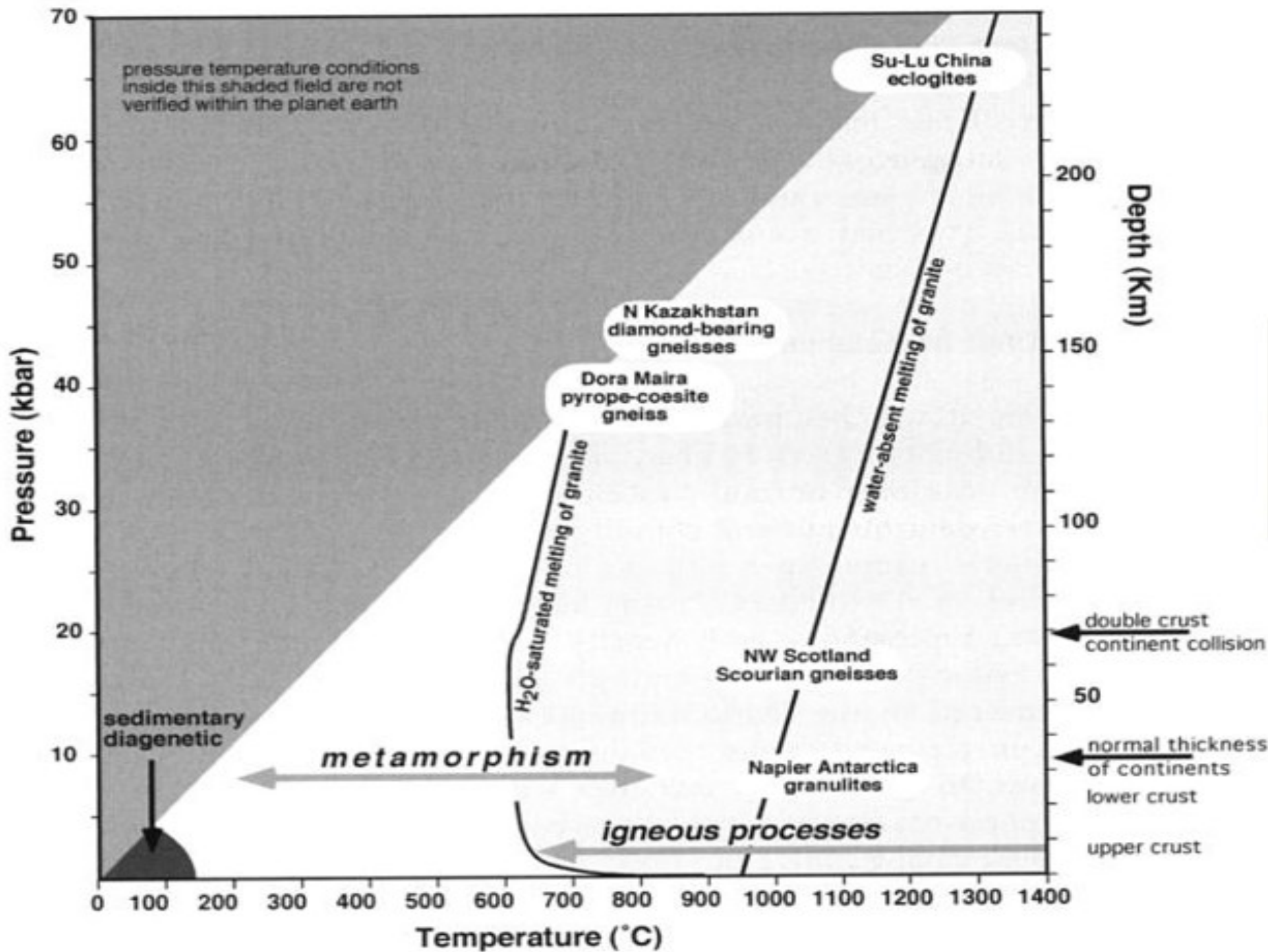
- $A \rightleftharpoons B + H_2O$
- pro tuto obecnou dehydratační reakci platí:
- $dP/dT = \Delta S/\Delta V$

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

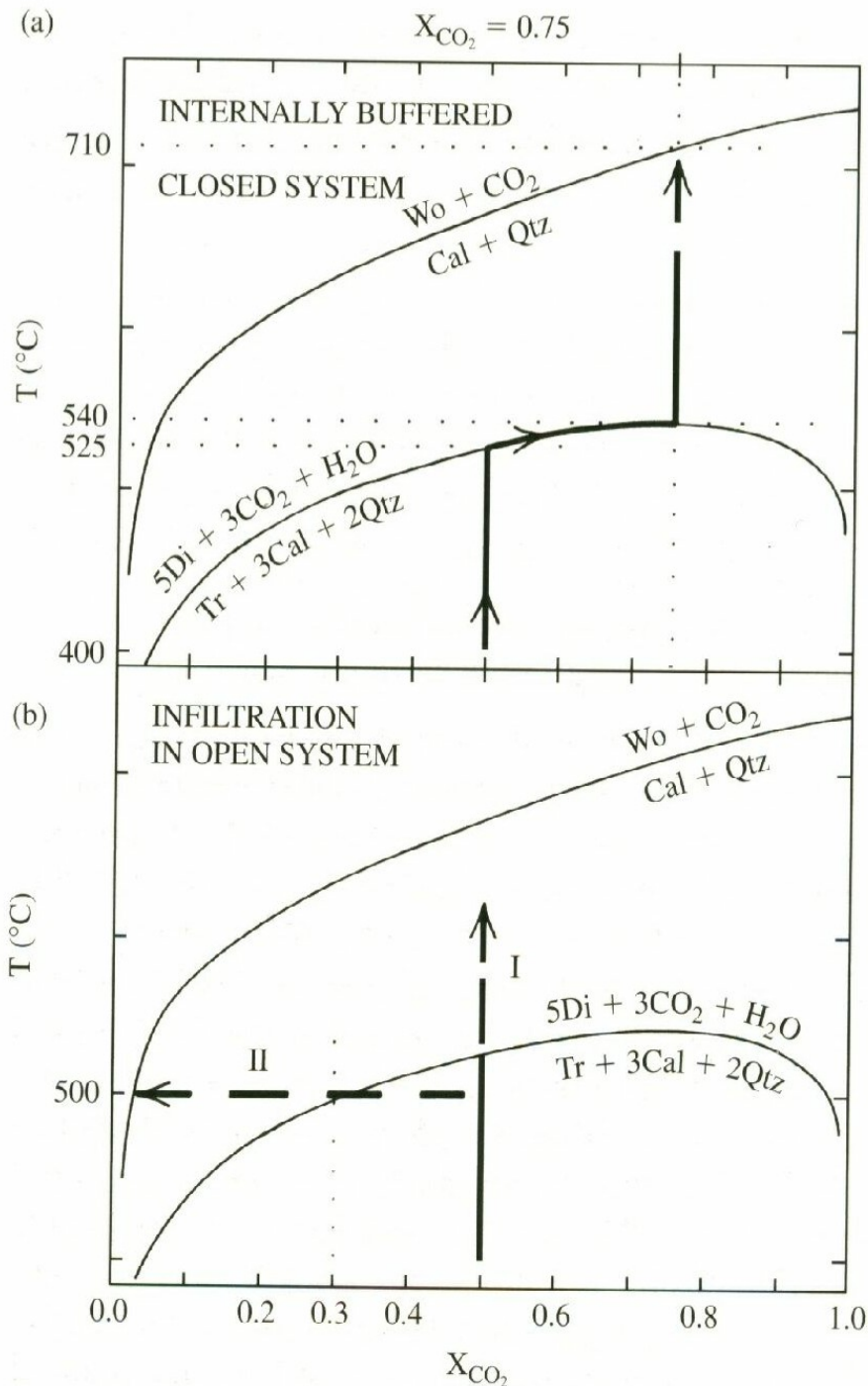
$$\Delta V = V_B + V_{H_2O} - V_A = \Delta V_{\text{solids}} + V_{H_2O}$$

- nárůstem teploty většinou znamená pozitivní  $\Delta S$  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  $\Delta V$  pro reakci velké a směrnice  $dP/dT$  je pozitivní
- při vyšších tlacích poblíž kontinentální geotermie jsou fluida stlačena více a  $\Delta V$  je menší
- při vysokých tlacích (plášť) může být  $\Delta V$  negativní, protože je ale  $\Delta S$  stále pozitivní zakřivuje se reakční linie zpět



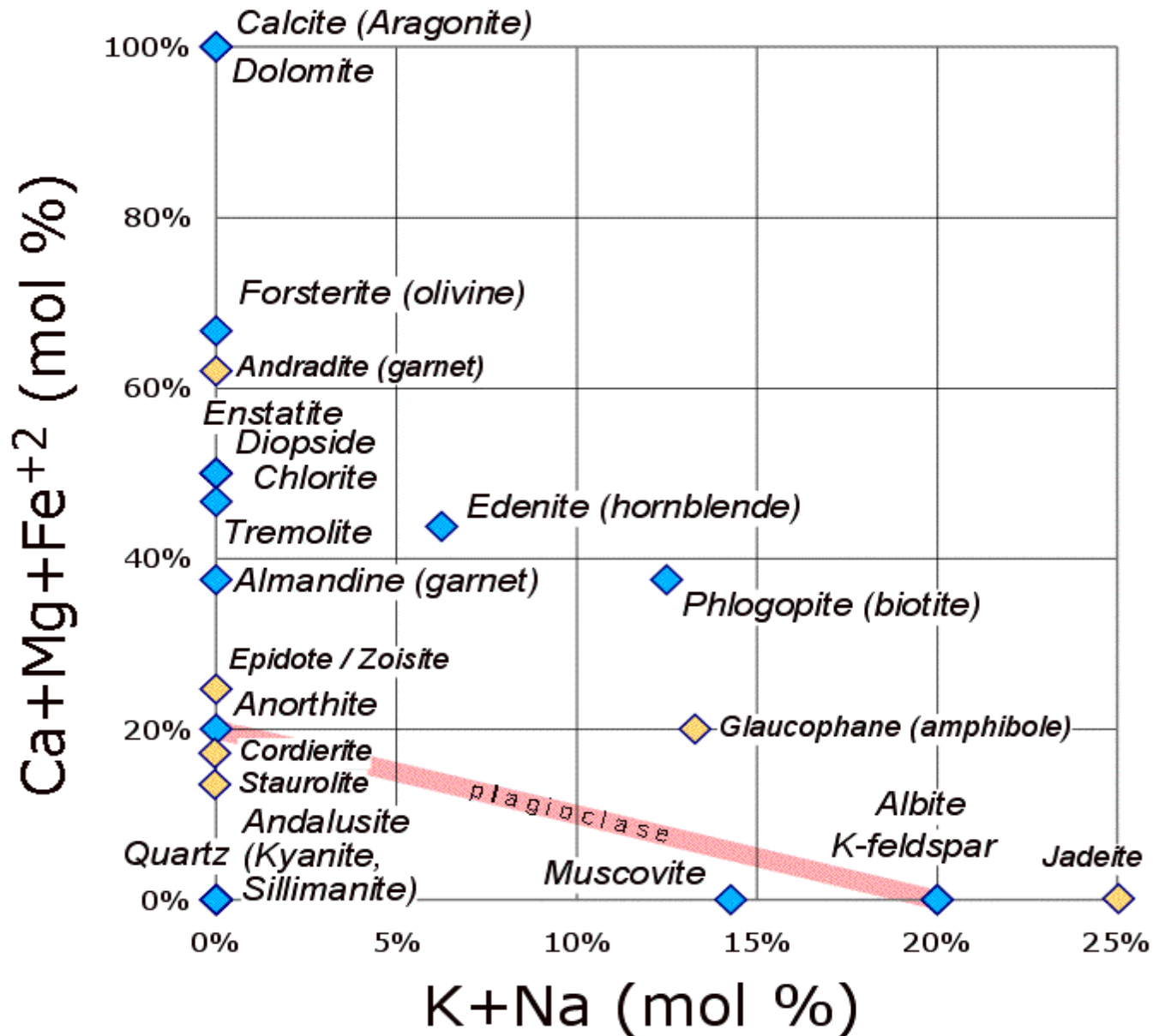


## 5) Uzavřený a otevřený systém

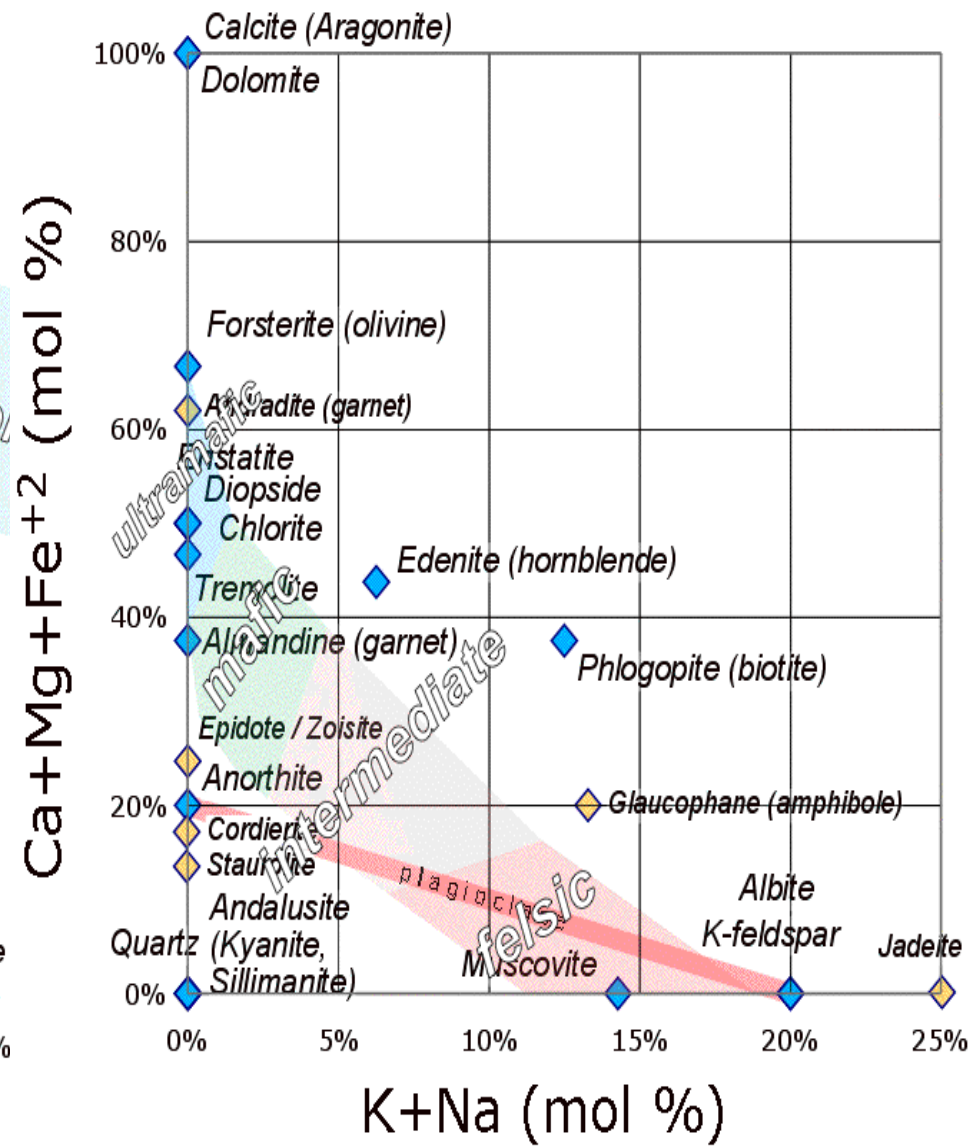
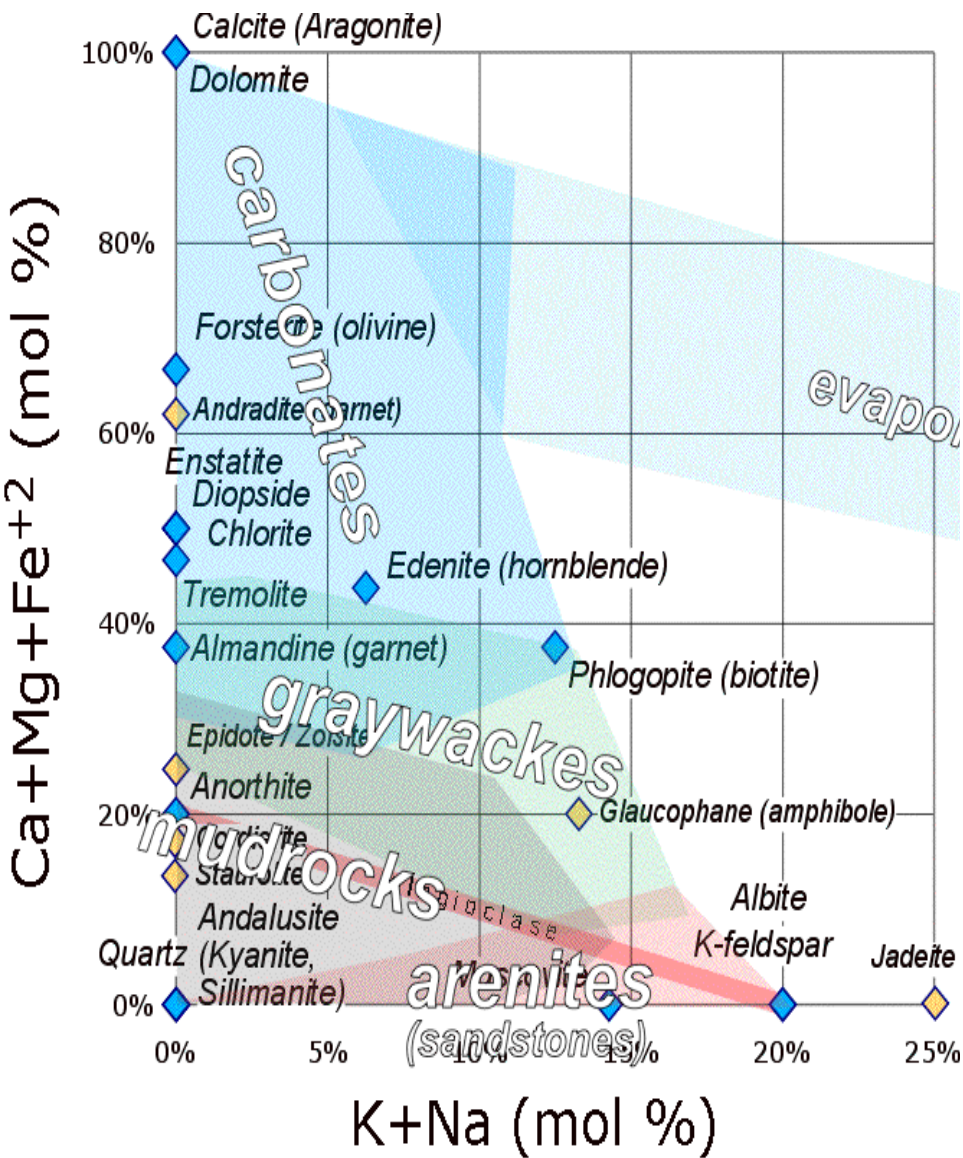


- a) V uzavřeném systému zůstává CO<sub>2</sub> produkované během metamorfních reakcí
- $X_{\text{CO}_2}$  během reakcí stoupá
  - regionální metamorfóza
- b) otevřený systém do horniny jsou přinášena fluida z okolí
- kontaktní metamorfóza
  - $X_{\text{CO}_2}$  během reakcí se nemění nebo klesá

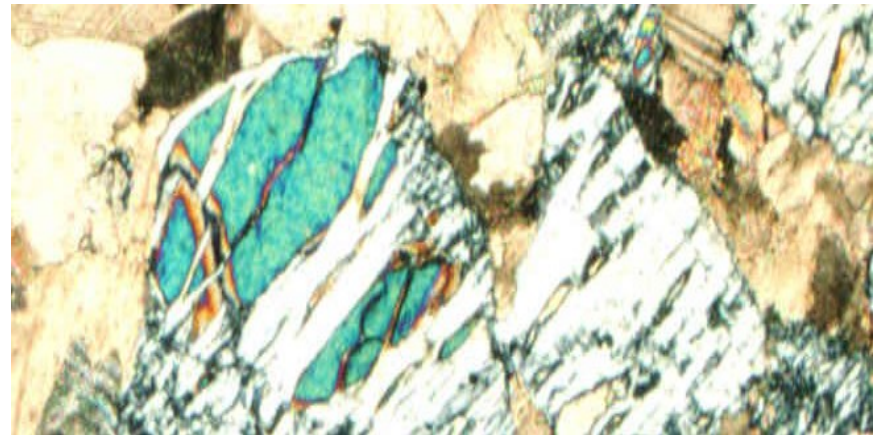
## 6) Metamorfní reakce v karbonátových horninách







- 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 <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>                                                      | CS-HC    |
| • dolomitické           | CaO-MgO-SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub>                                                  | CMS-HC   |
| • vápenatosilikátové h. | K <sub>2</sub> O-CaO-MgO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O-CO <sub>2</sub> | 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<sub>CO2</sub> diagramech
- existuje poměrně velké množství reakcí, které jsou vzhledem k jednoduchosti systému experimentálně poměrně přesně definované

- **CMSCH**

dolomit = kalcit + periklas + CO<sub>2</sub>  
 $(CaMg(CO_3)_2 = CaCO_3 + MgO + CO_2)$

- **CTSCH**

rutil + kalcit + křemen = titanit + CO<sub>2</sub>  
 $(TiO_2 + CaCO_3 + SiO_2 = CaTiSiO_5 + CO_2)$

- **CASH**

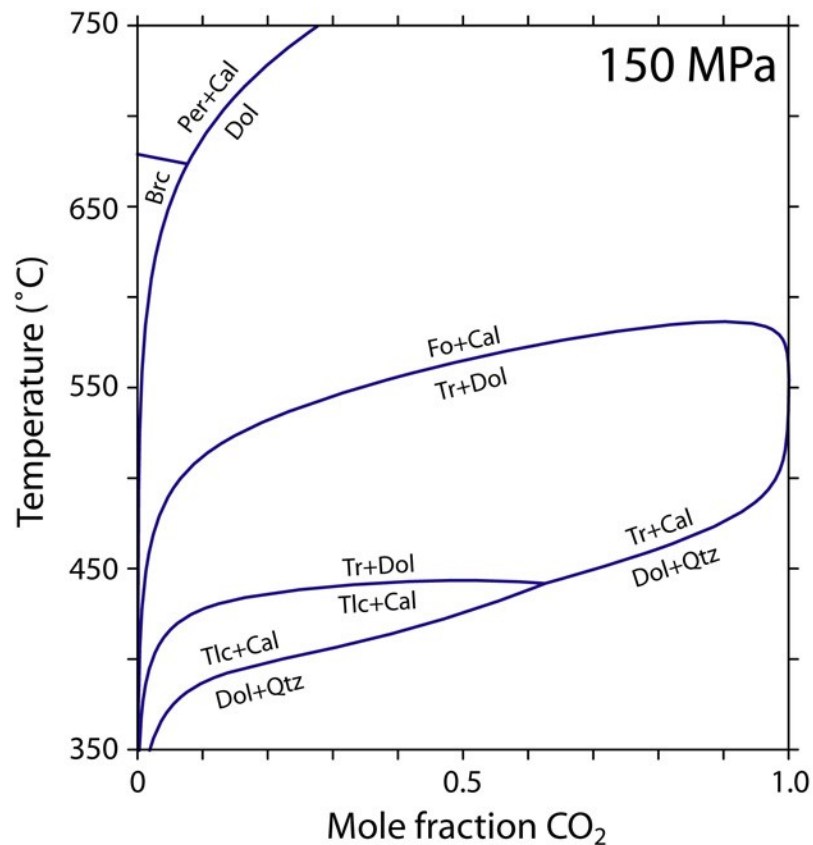
grosular + křemen = anortit + wollastonit  
 $(Ca_3Al_2Si_3O_{12} + SiO_2 = CaAl_2Si_2O_8 + 2CaSiO_3)$

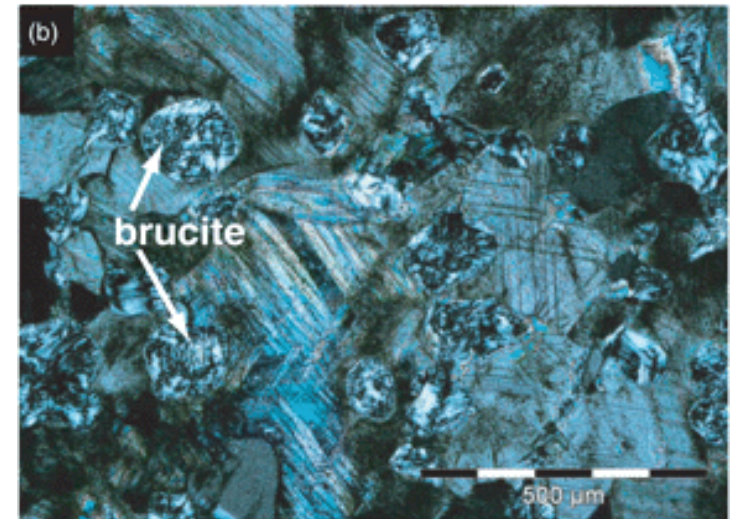
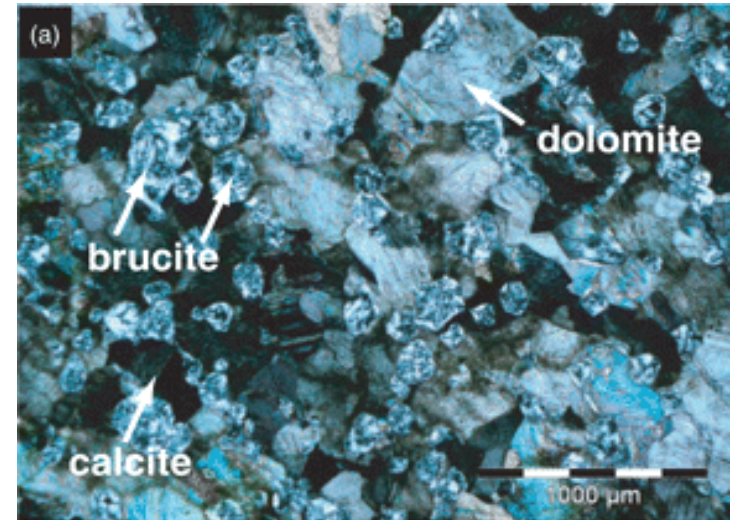
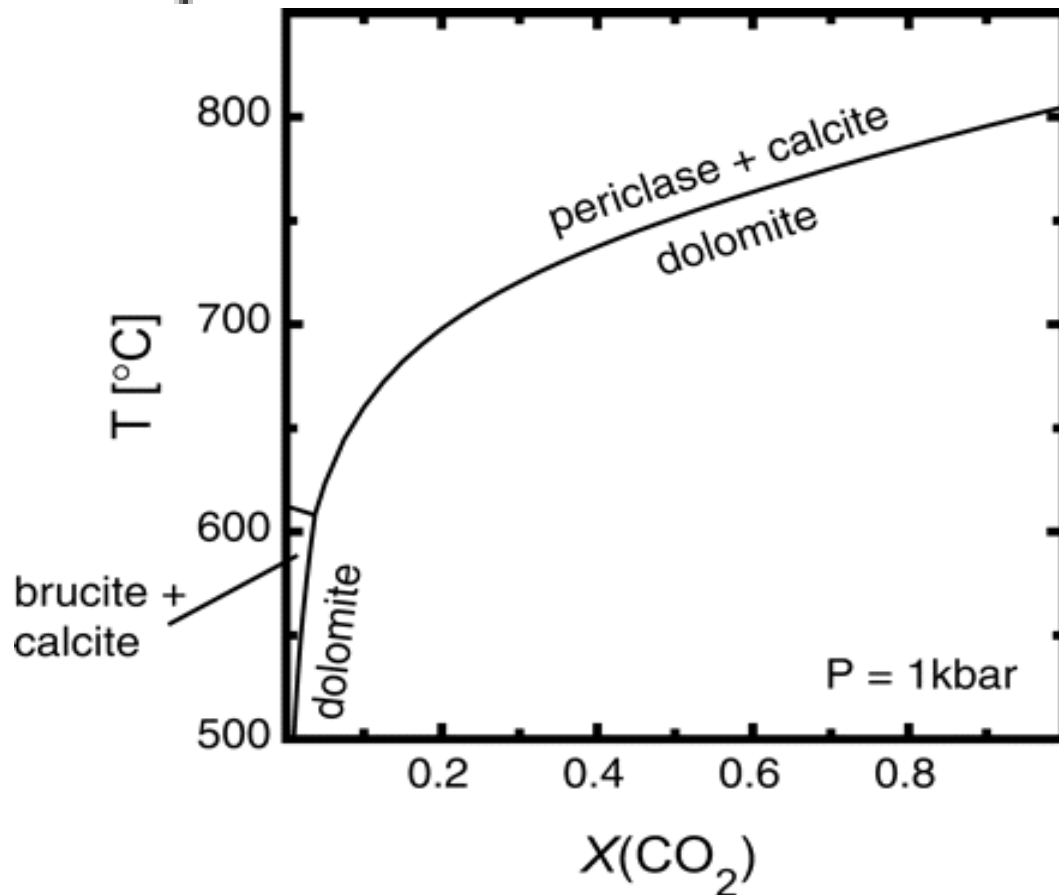
- **CASCH**

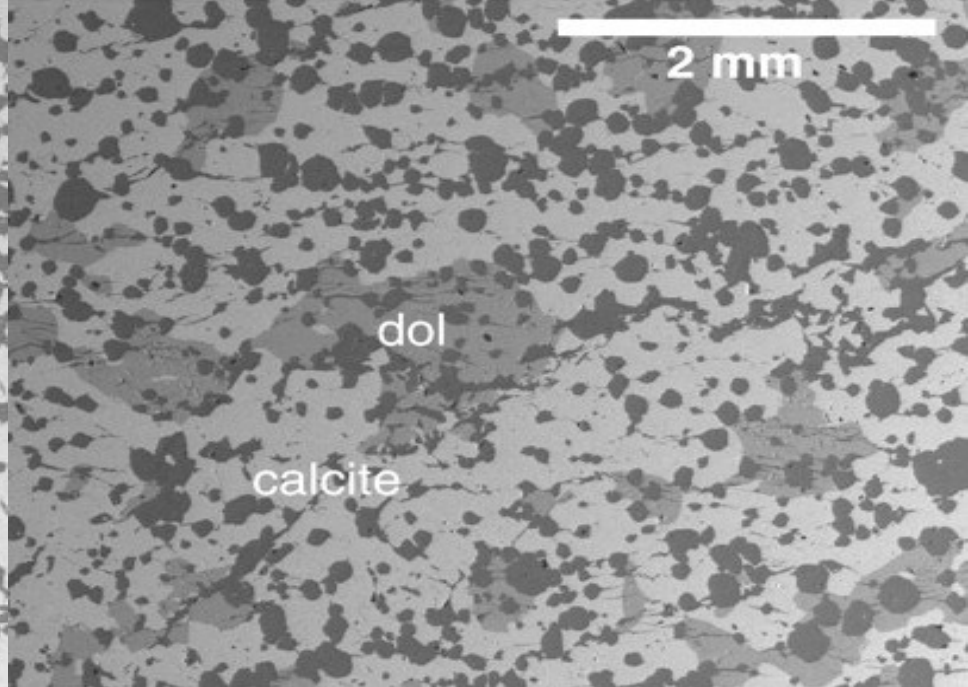
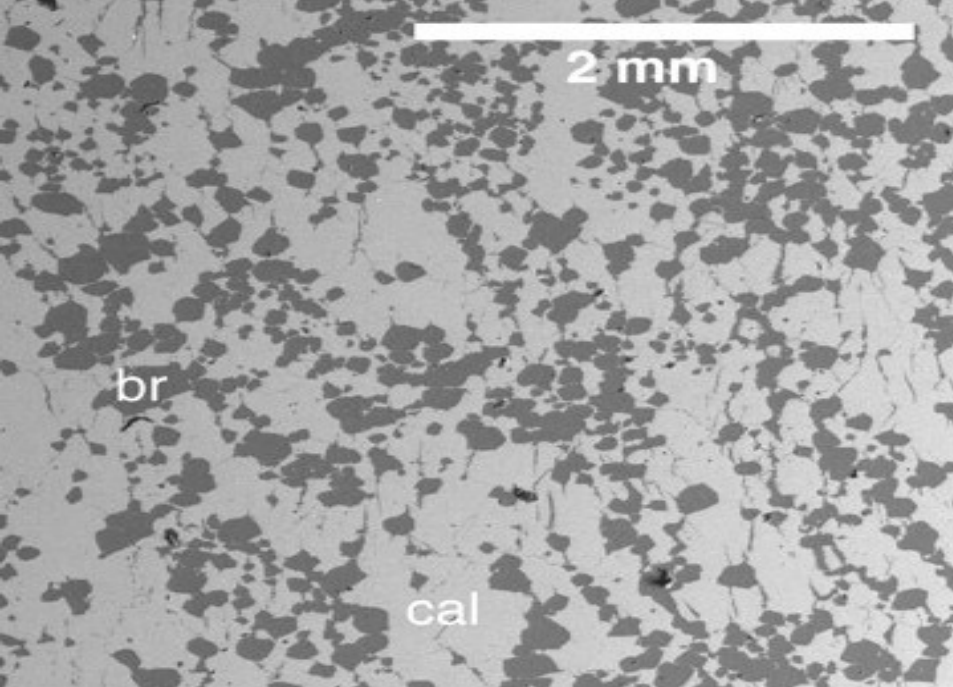
zoisit + CO<sub>2</sub> = anortit + kalcit + H<sub>2</sub>O  
 $(2Ca_2Al_3Si_3O_{12}(OH) + CO_2 = 3CaAl_2Si_2O_8 + CaCO_3 + H_2O)$

- **KCMASCH**

flogopit + kalcit + křemen = Kfs + tremolit + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>  
 $(5KMg_3Si_3AlO_{10}(OH)_2 + CaCO_3 + 2SiO_2 = 5KAlSi_3O_8 + 3Ca_2Mg_5Si_8O_{22}(OH)_2 + H_2O + CO_2)$





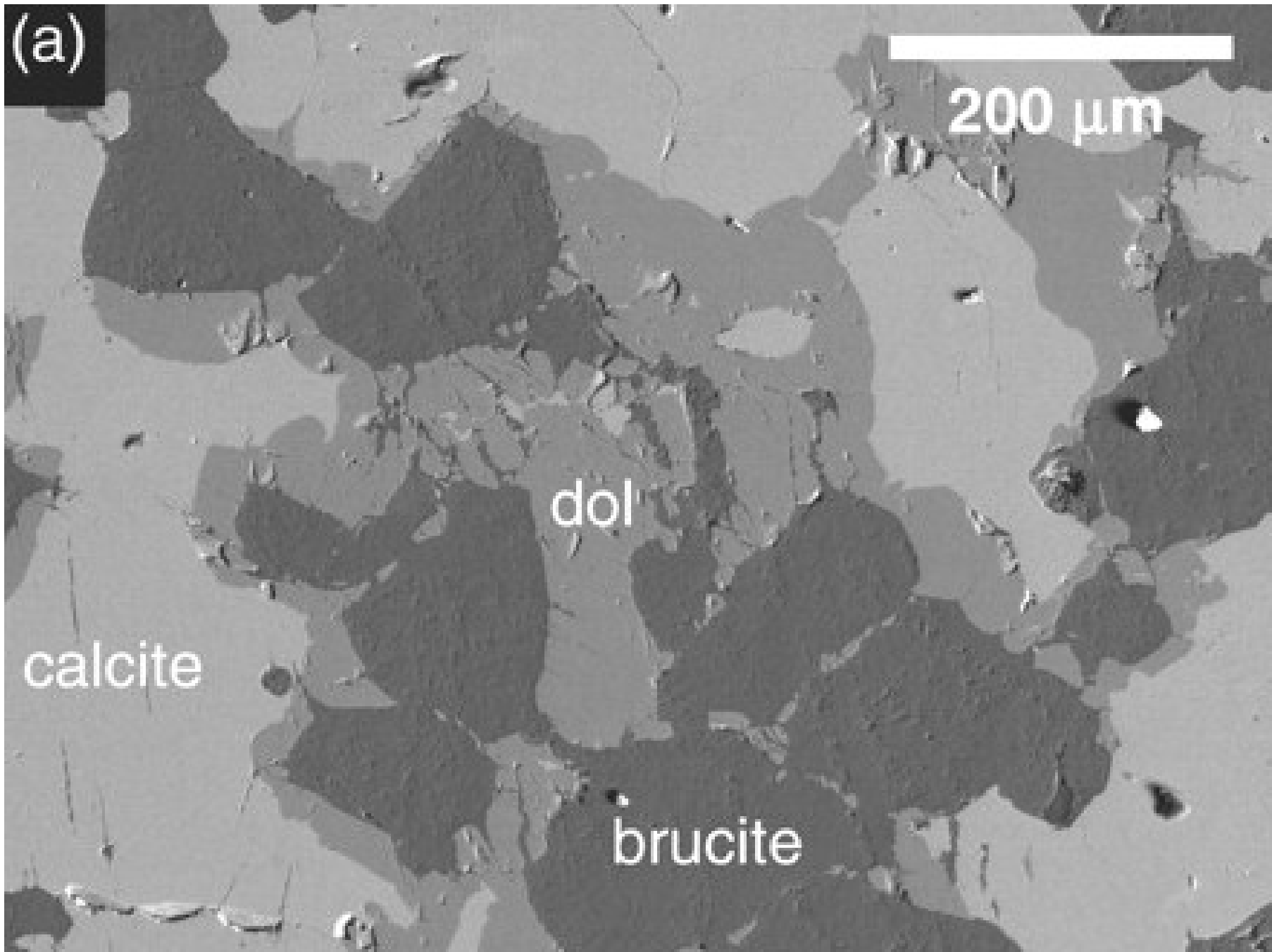


pure  
dolomite  
 $t = 3$   
 $P, T = \text{const.}$

per+cal

per+cal+dol

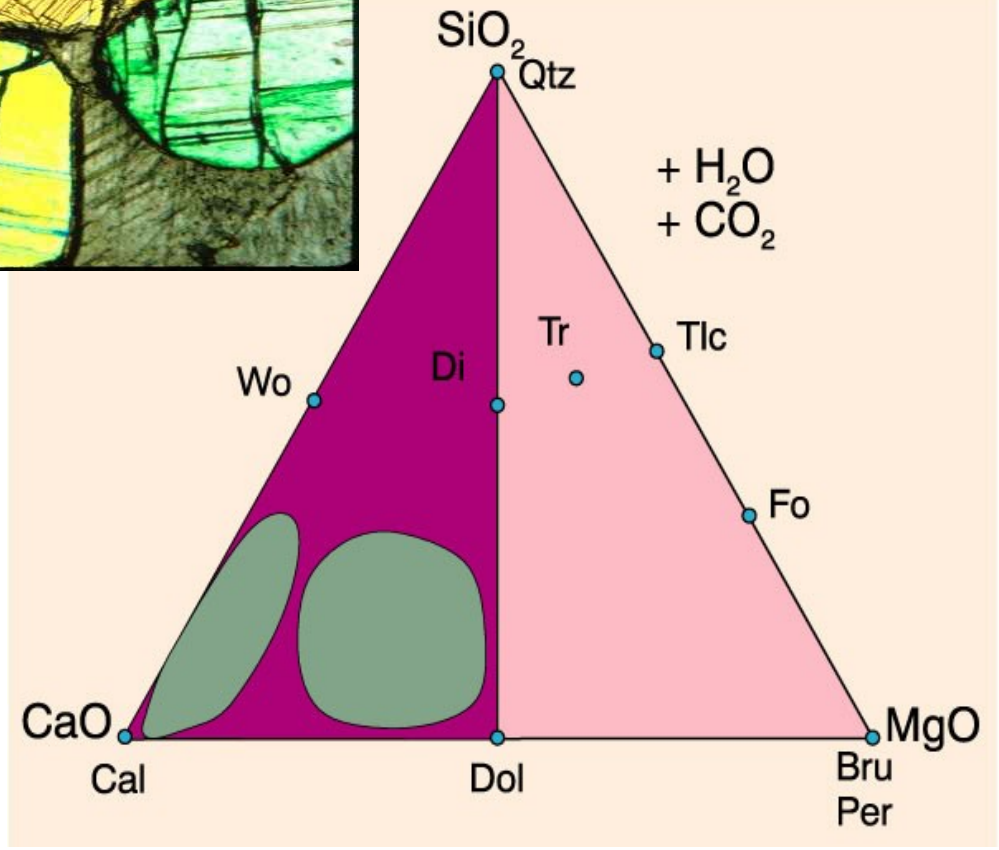
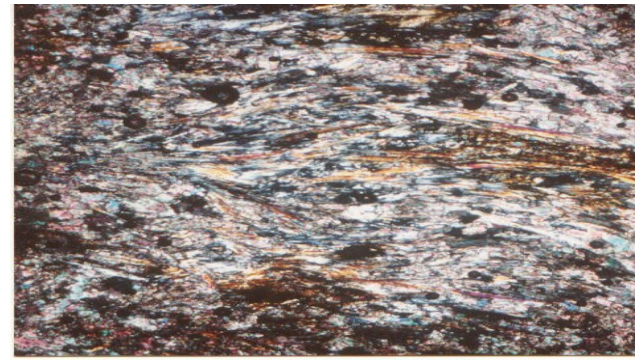
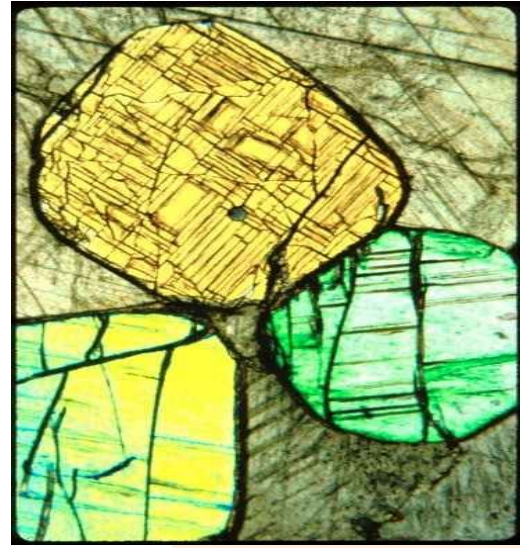
Prográdní min. asociace  
(Müller et al 2009)



Retrográdní dolomit kolem brucitu (Müller et al 2009)

# Typické minerály karbonátových hornin:

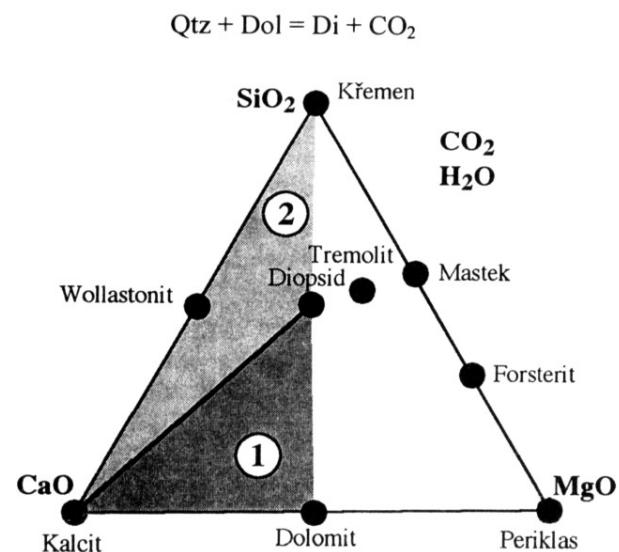
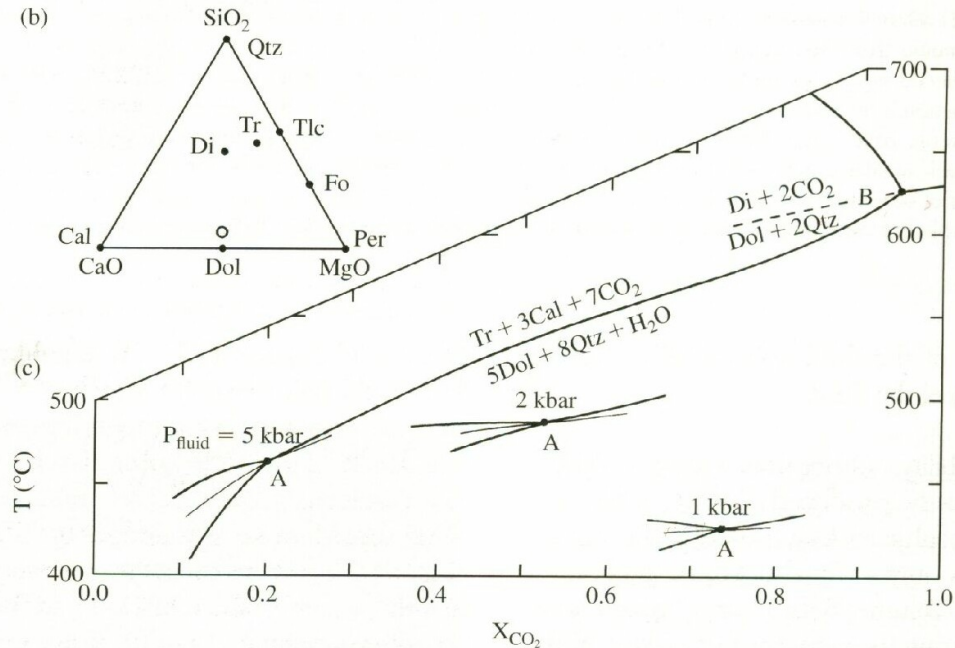
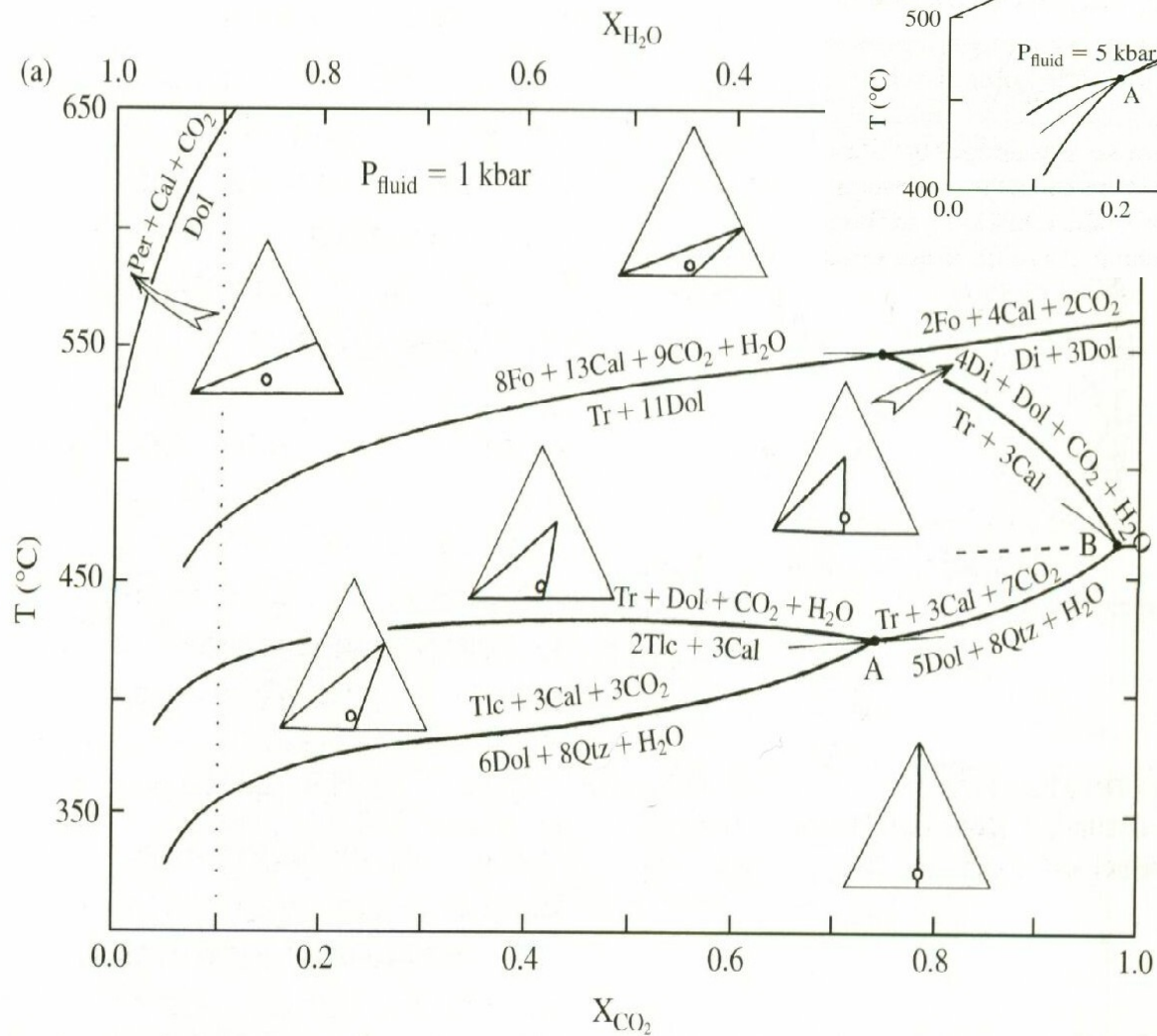
Křemen	$\text{SiO}_2$
Kalcit	$\text{CaCO}_3$
Dolomit	$\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$
Wollastonit	$\text{CaSiO}_3$
Forsterit	$\text{Mg}_2\text{SiO}_4$
Tremolit	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Mastek	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
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")



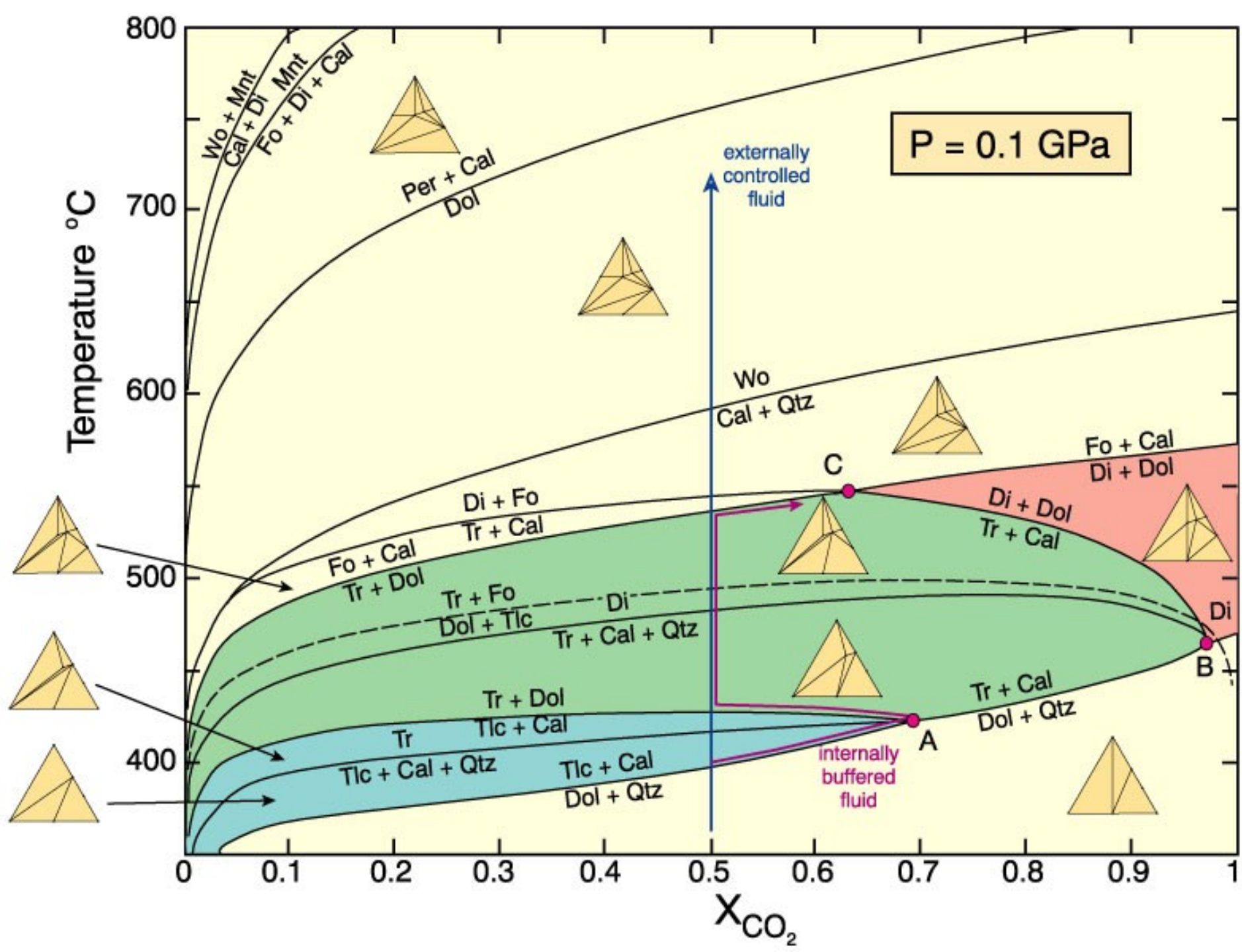
CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O system, zelené plocha reprezentují běžné složení vápenců a dolomitů. Tmavší část trojúhelníku je vyčleněna pro metakarbonáty druhá polovina pro ultrabazické horniny. Winter (2001) An Introduction to Igneous and Metamorphic Petrology. Prentice Hall.

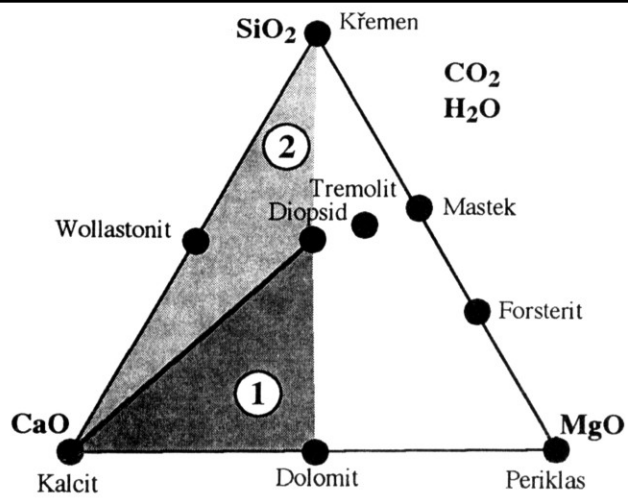
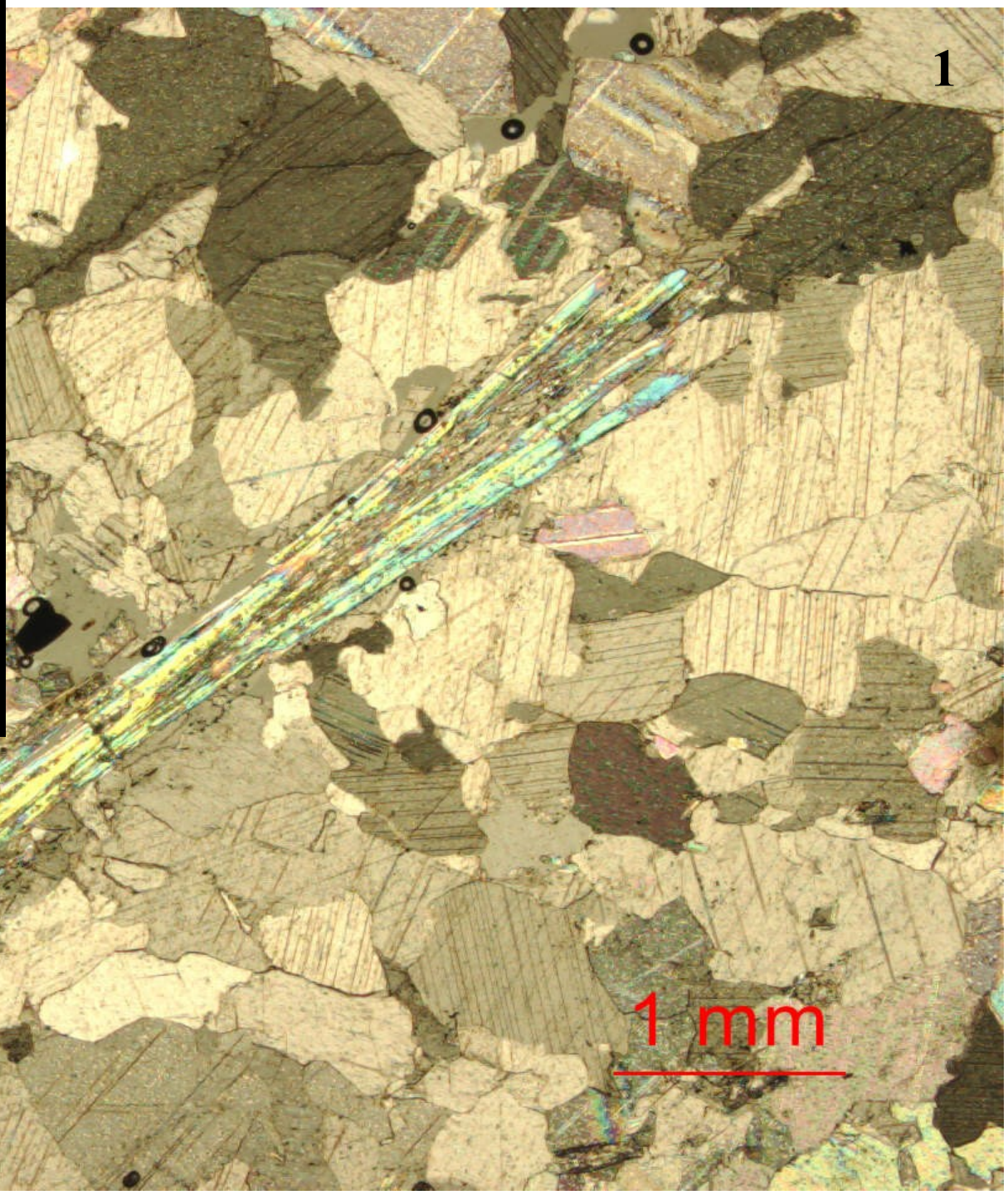
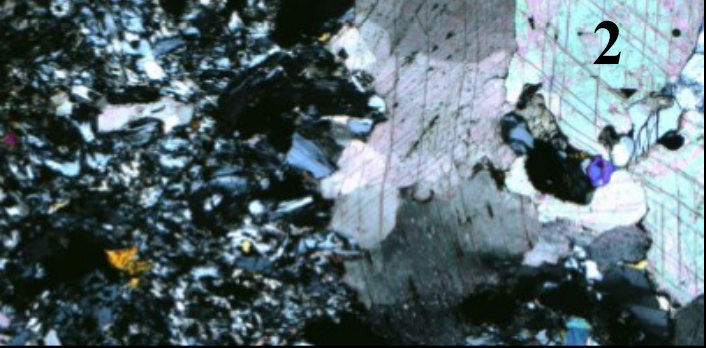
při interpretaci T-X diagramů nesmíme zanedbat:

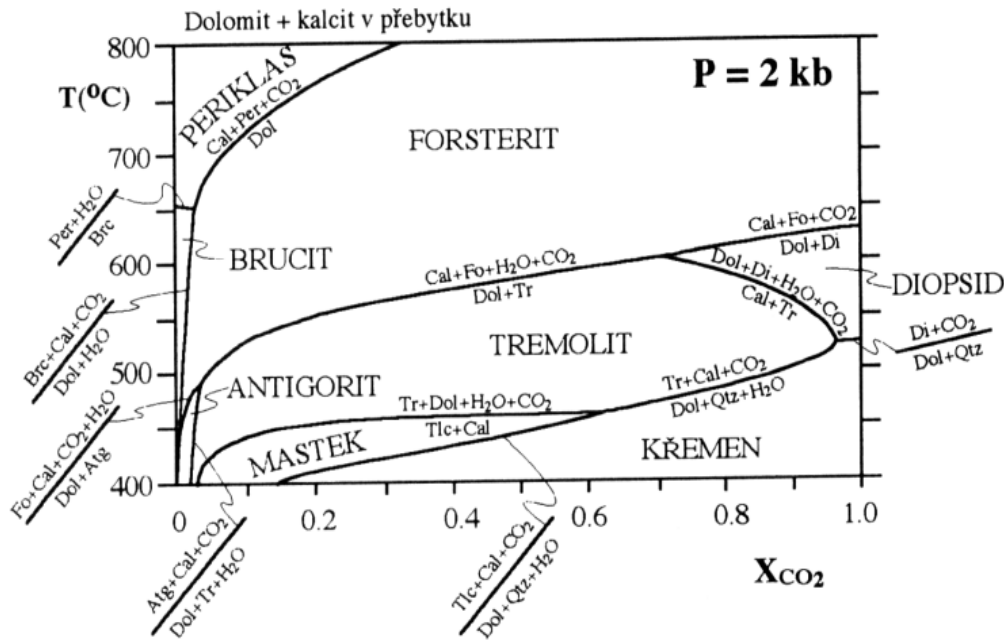
- vliv tlaku
- chemického složení systému
- případnou metasomatózu





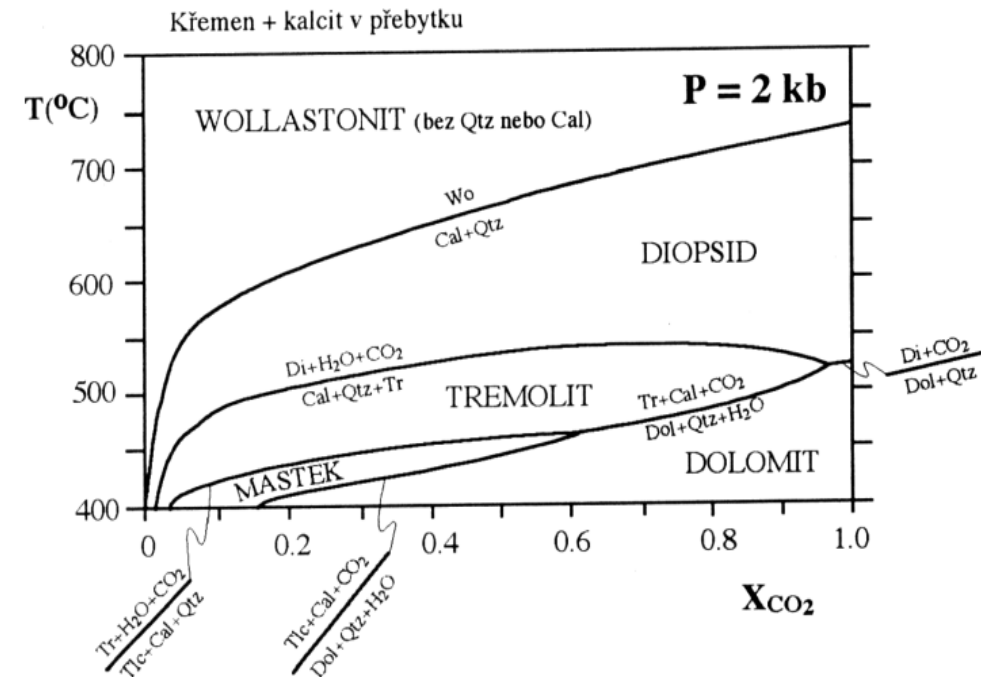






- **v dolomitických mramorech (Dol a Cal v přebytku nad Qtz)**

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+CO<sub>2</sub> namísto wollastonitu

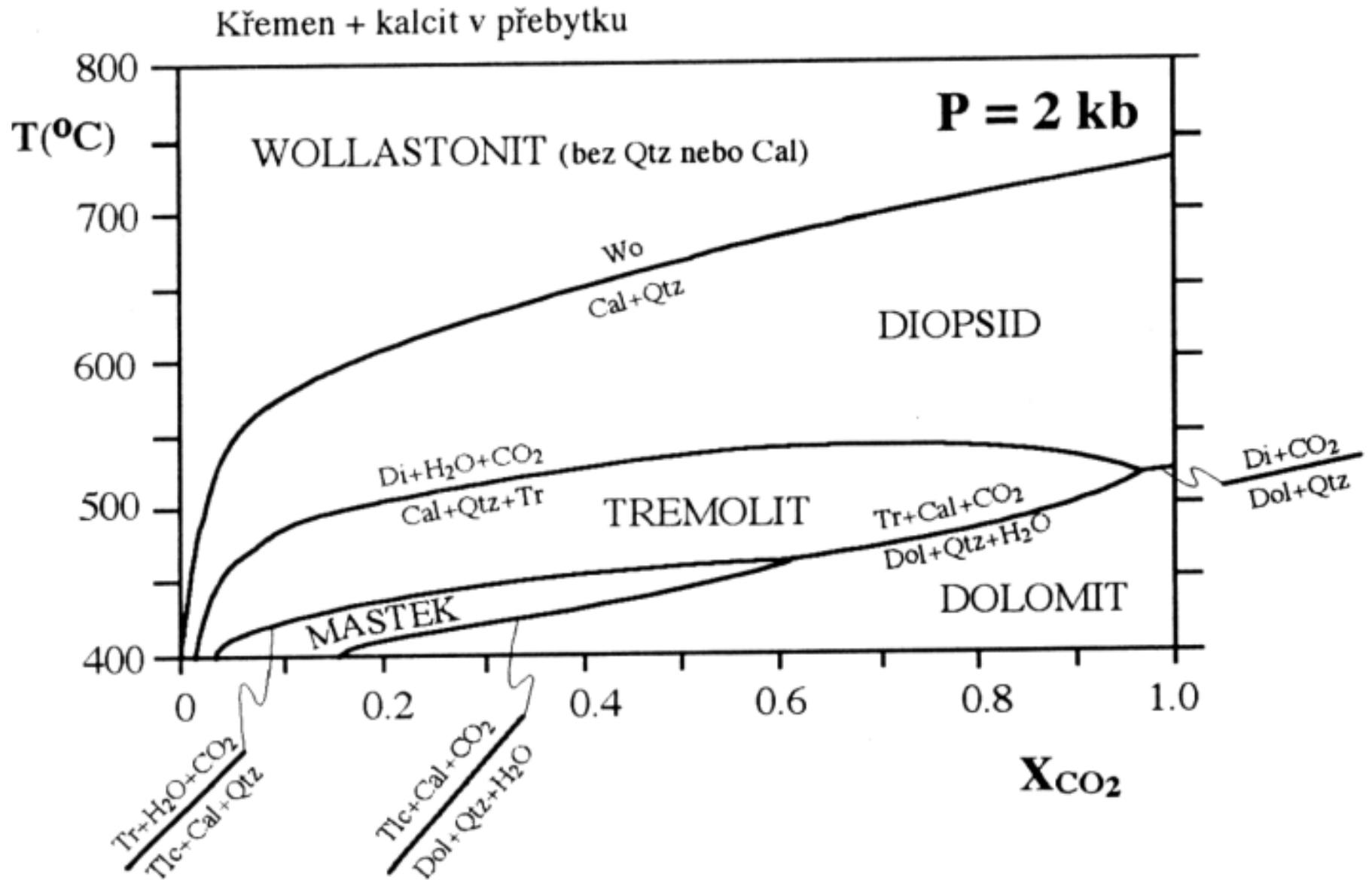


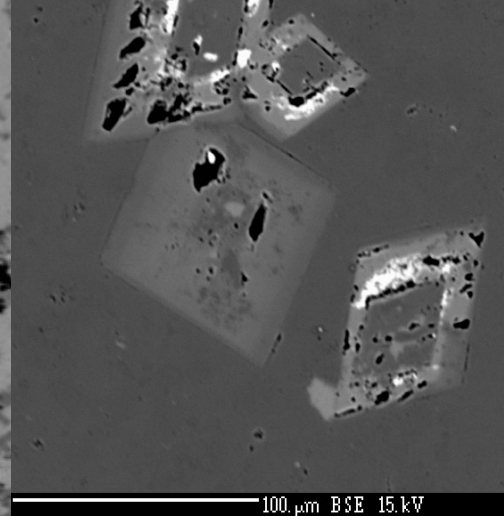
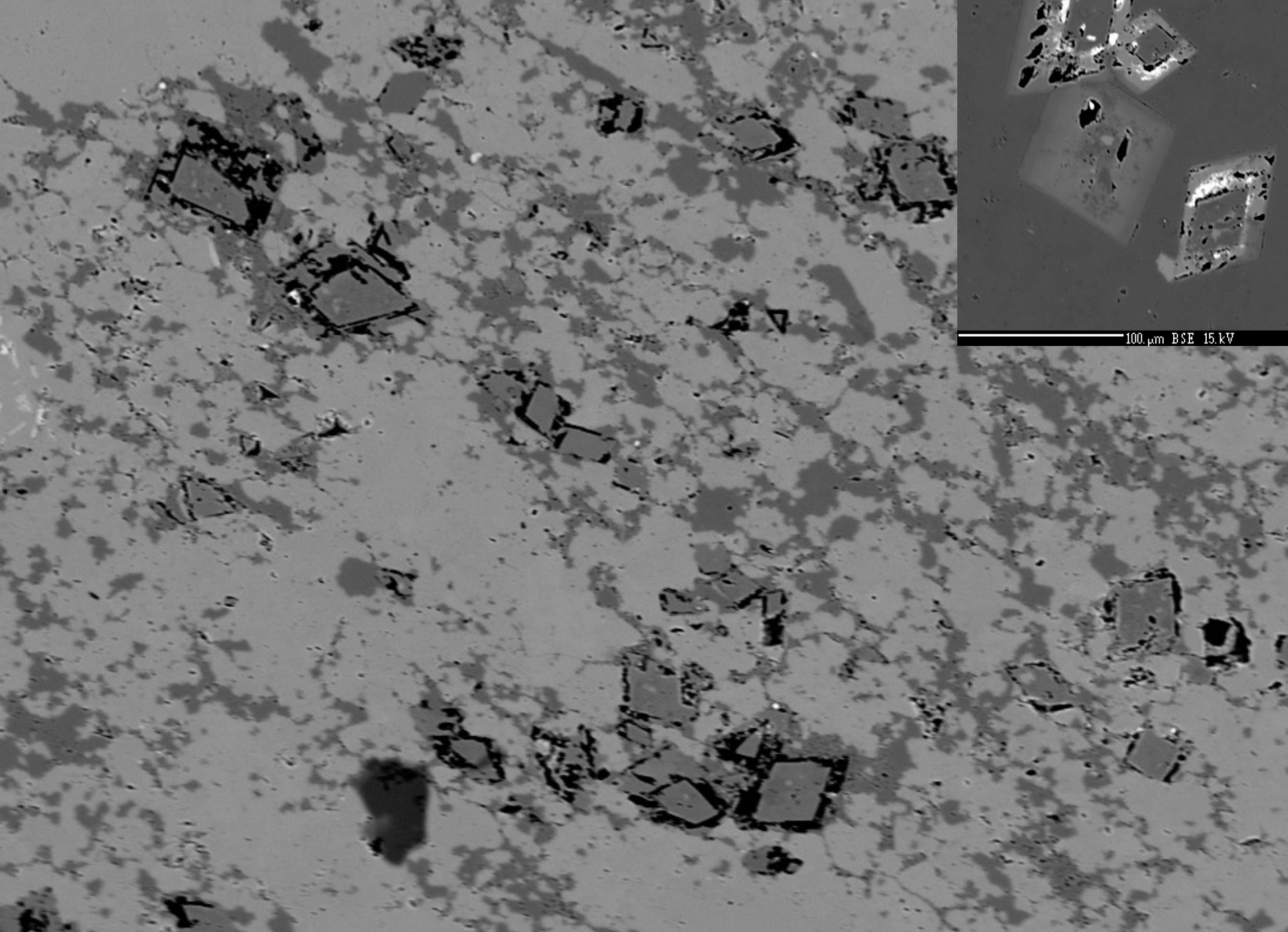
- **v kalcitických mramorech (Qtz a Cal v přebytku nad Dol)**

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)



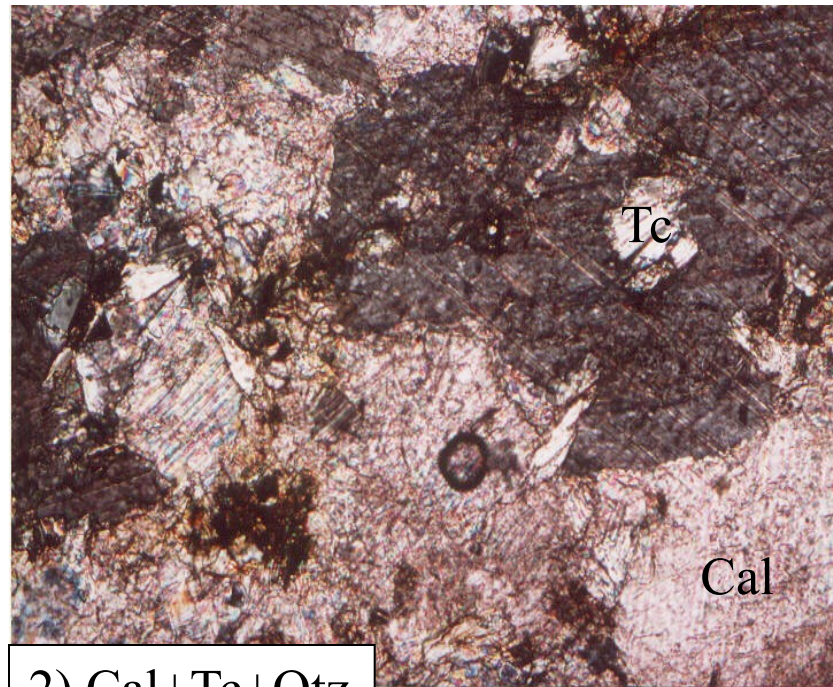
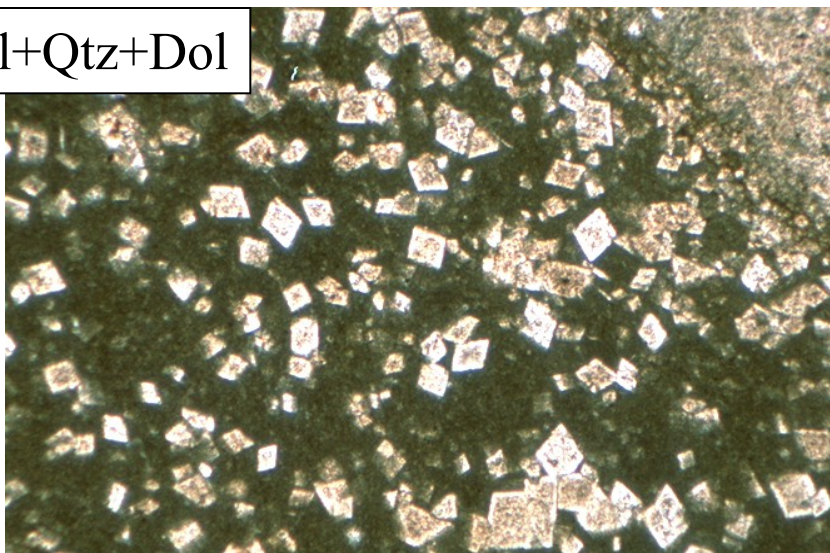


200. μm BSE 15.kV

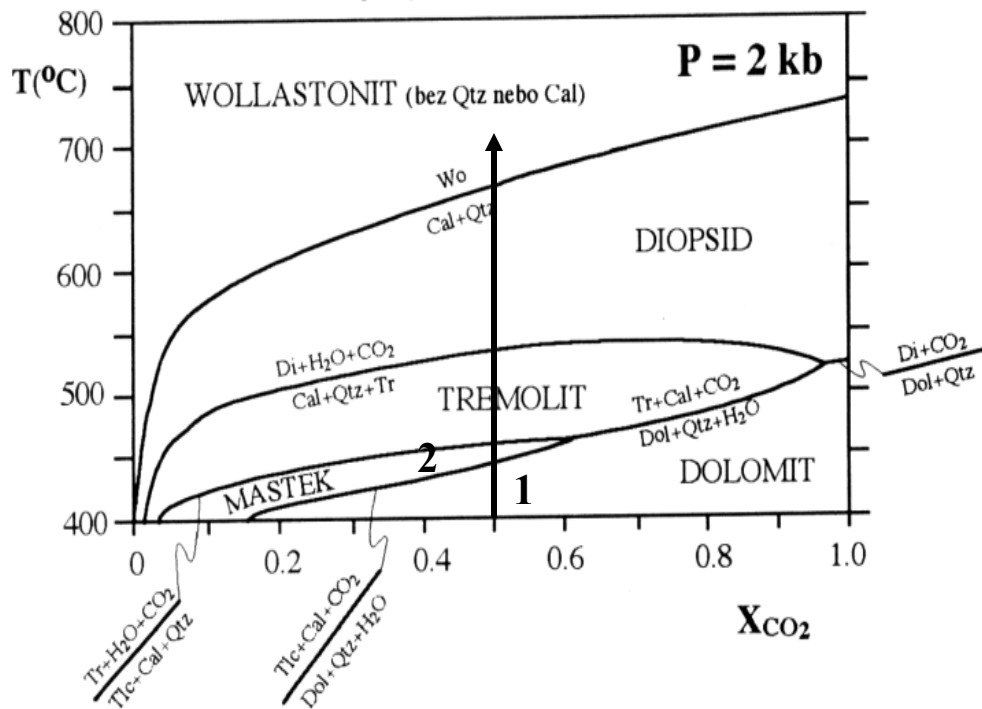
100. μm BSE 15.kV



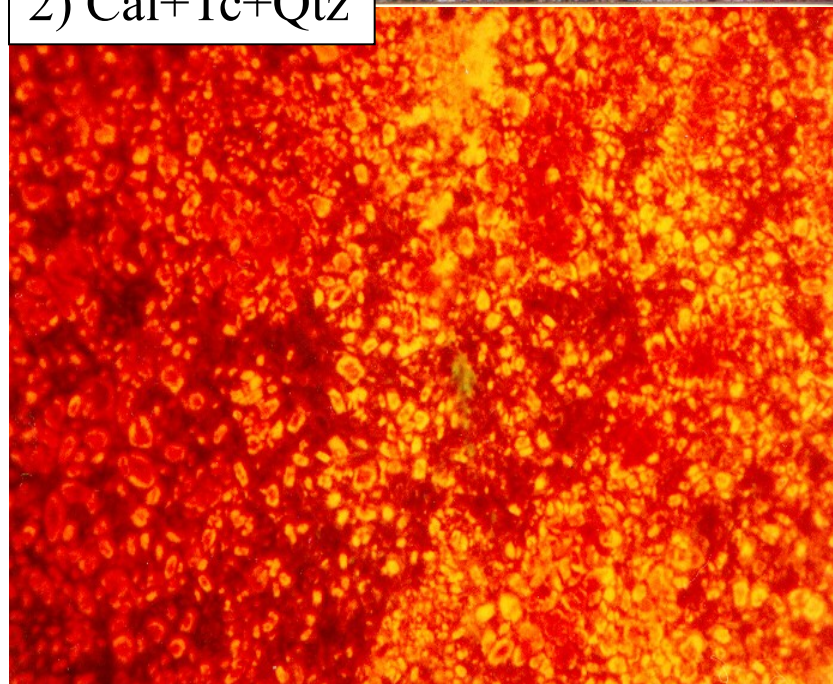
1) Cal+Qtz+Dol



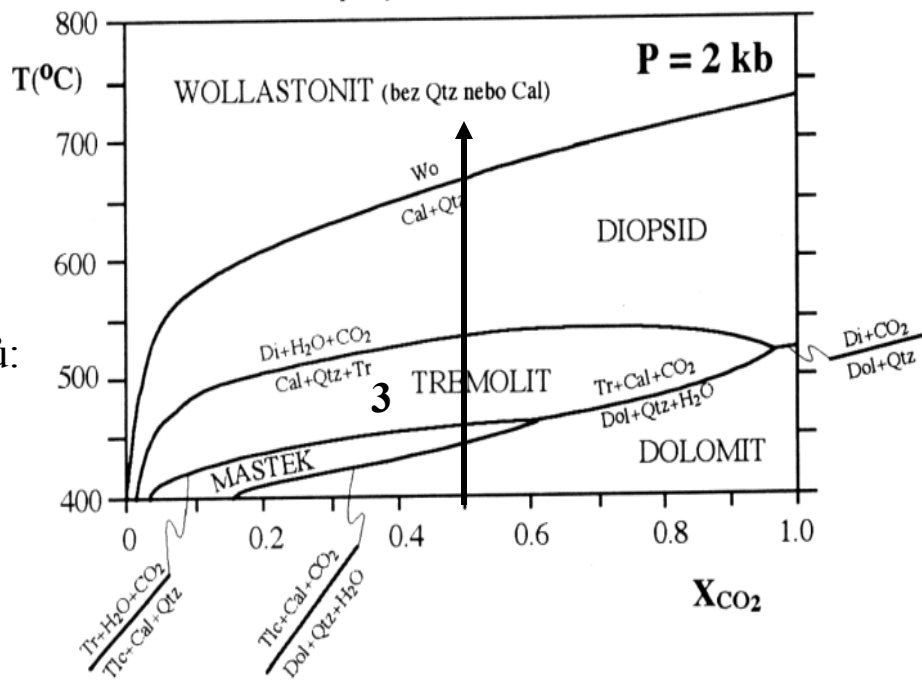
Křemen + kalcit v přebytku



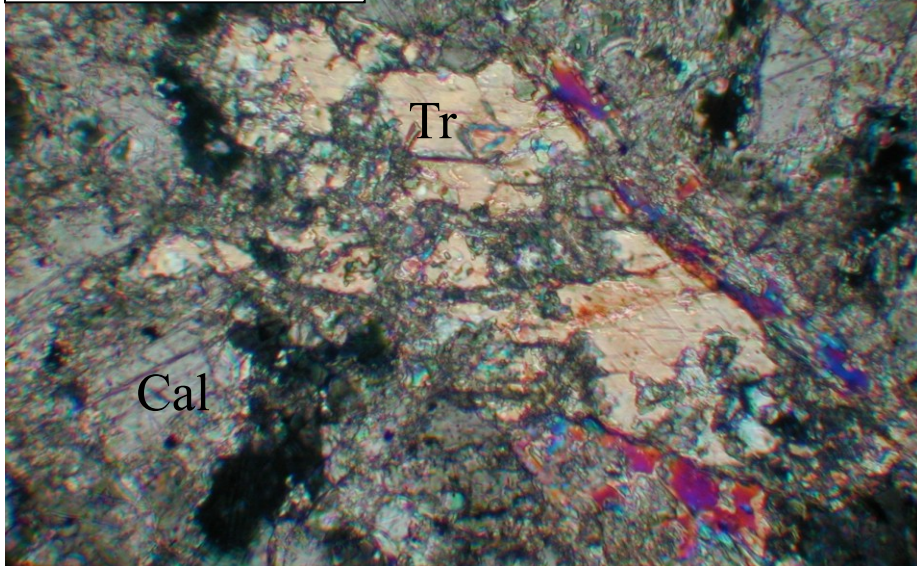
2) Cal+Tc+Qtz



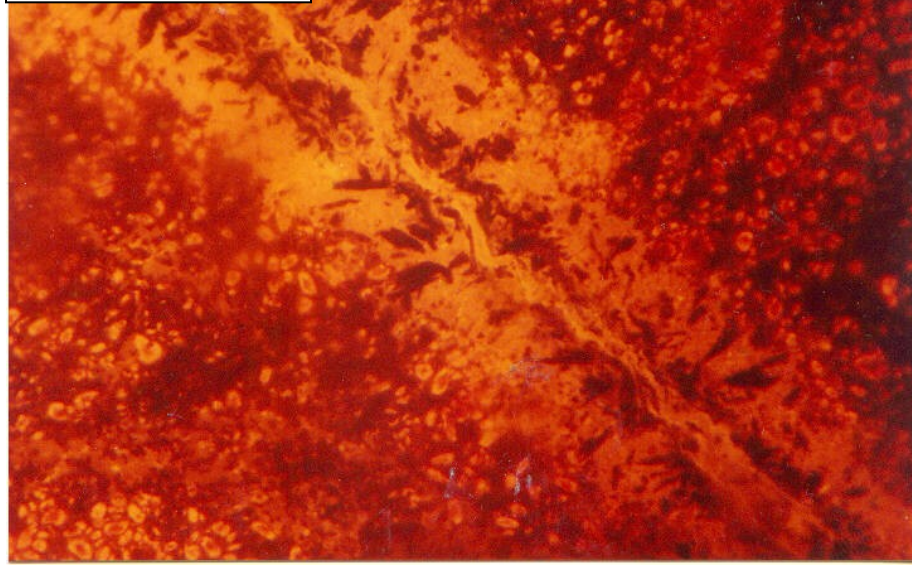
- $5 \text{ Tc} + 6 \text{ Cal} + 4 \text{ Qtz} \rightarrow 3 \text{ Tr} + 2 \text{ H}_2\text{O} + 6 \text{ CO}_2$
- tremolit zatlačuje mastek
- při vysokém  $X_{\text{CO}_2}$  může tremolit vznikat reakcí:
- $5 \text{ Dol} + 8 \text{ Qtz} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Tr} + 3 \text{ Cal} +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

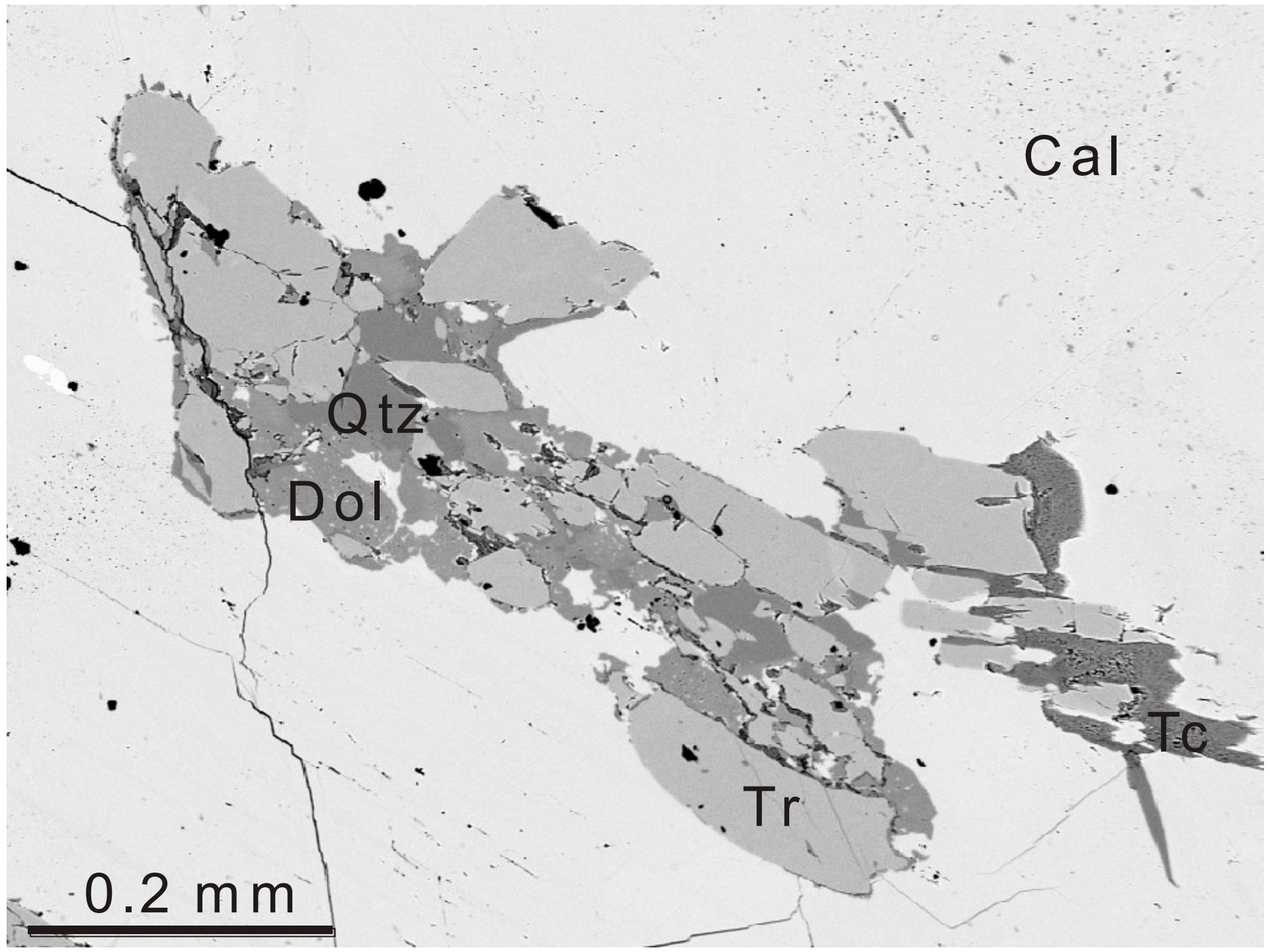


3) Tr+Qtz+Cal



Dol+Cal+Tr





Cal

Qtz

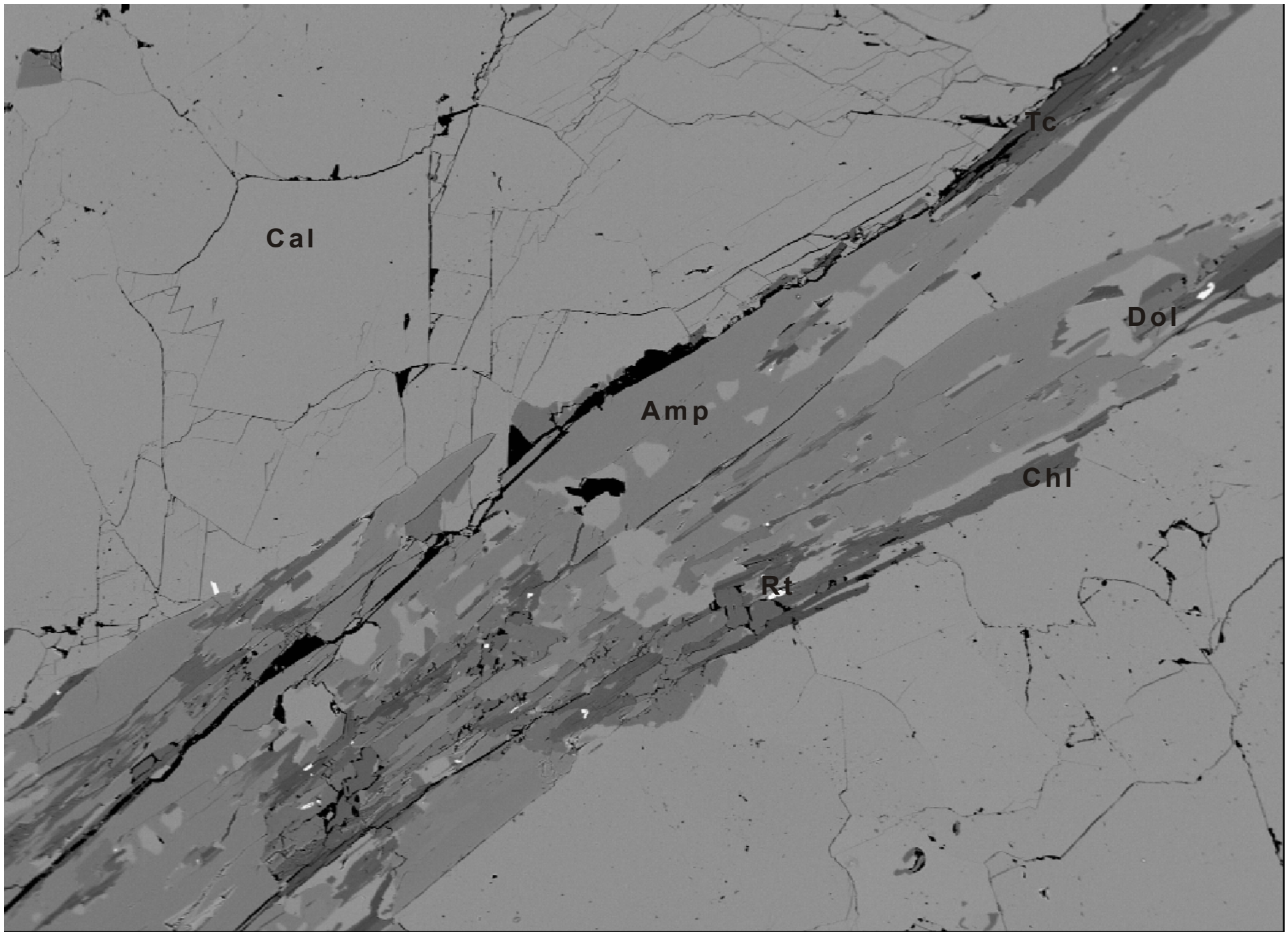
Dol

Tc

Tr

0.2 mm





Cal

Tc

Dol

Amp

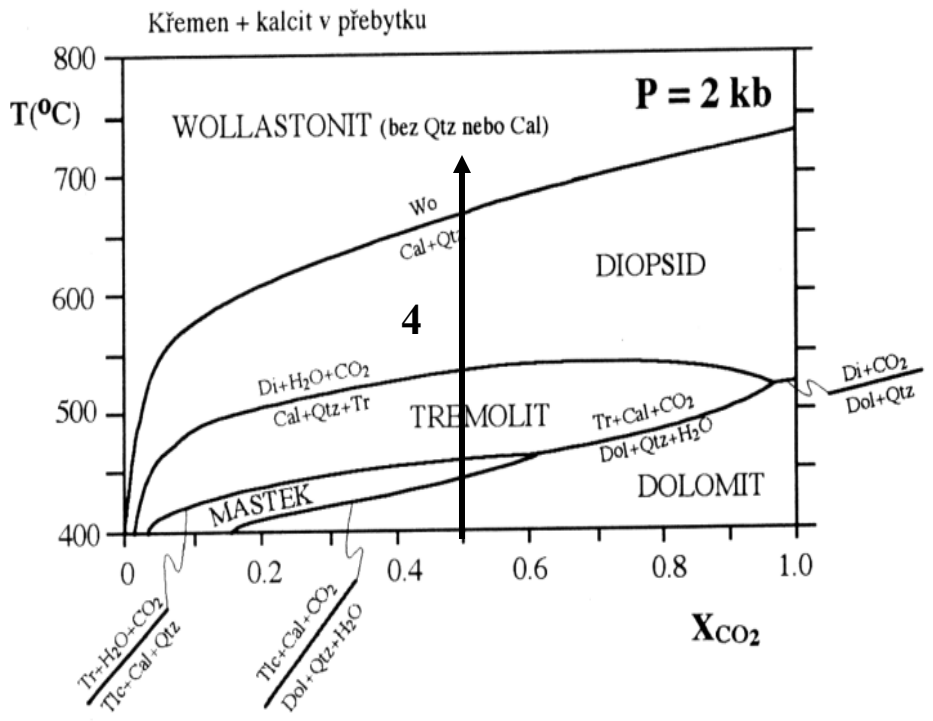
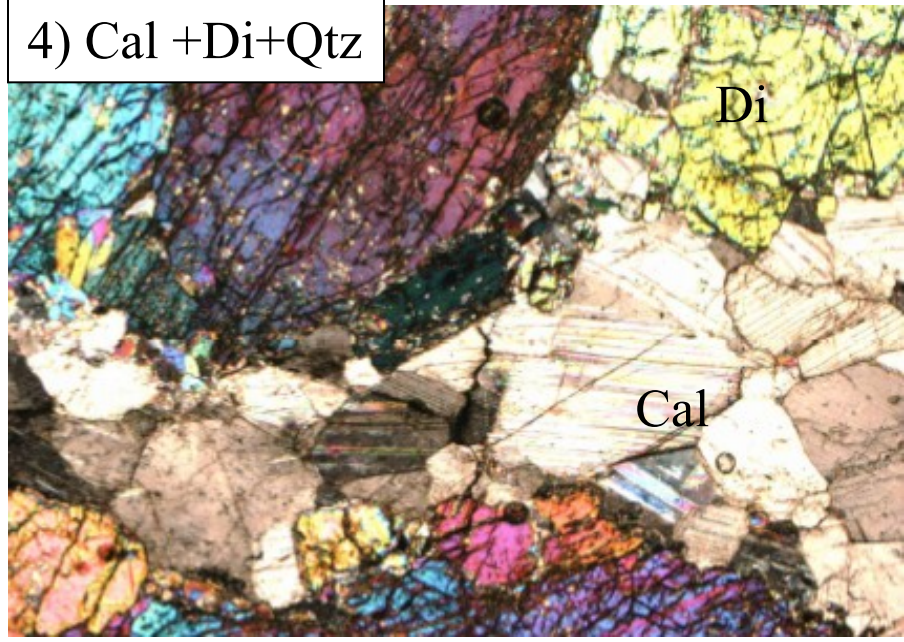
Chl

Rt

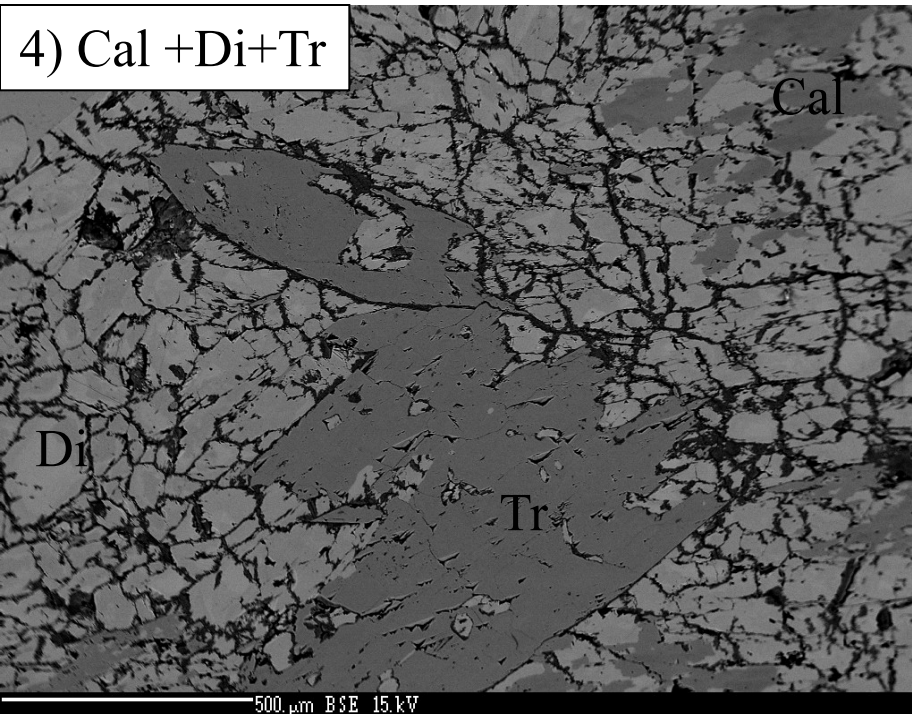
500  $\mu$ m BSE 15 kV

- 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  $X_{\text{CO}_2}$  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

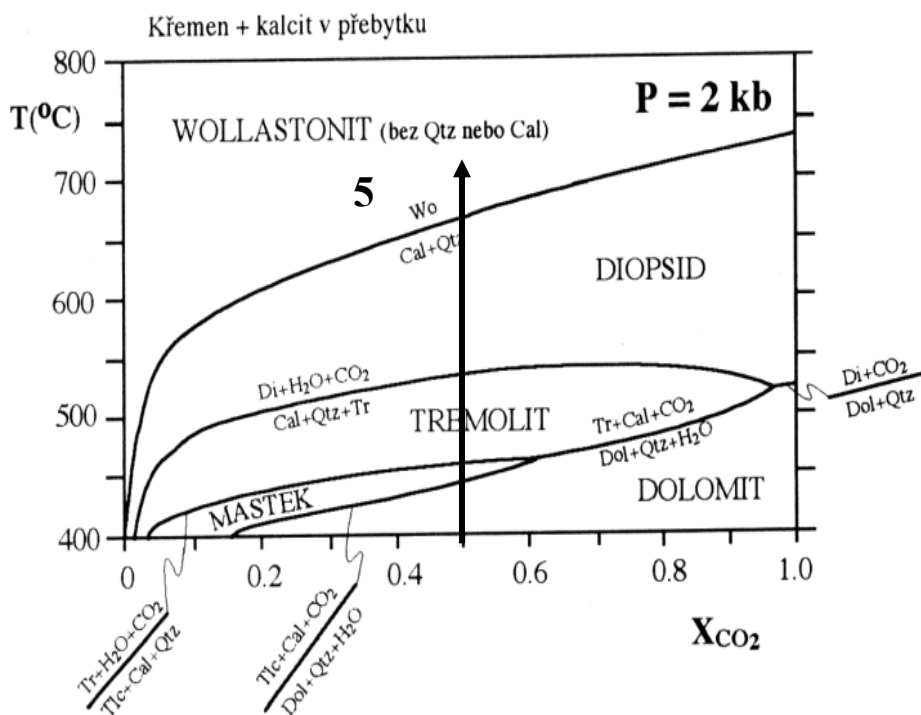
Di+Qtz

xenolit mramoru v tonalitu

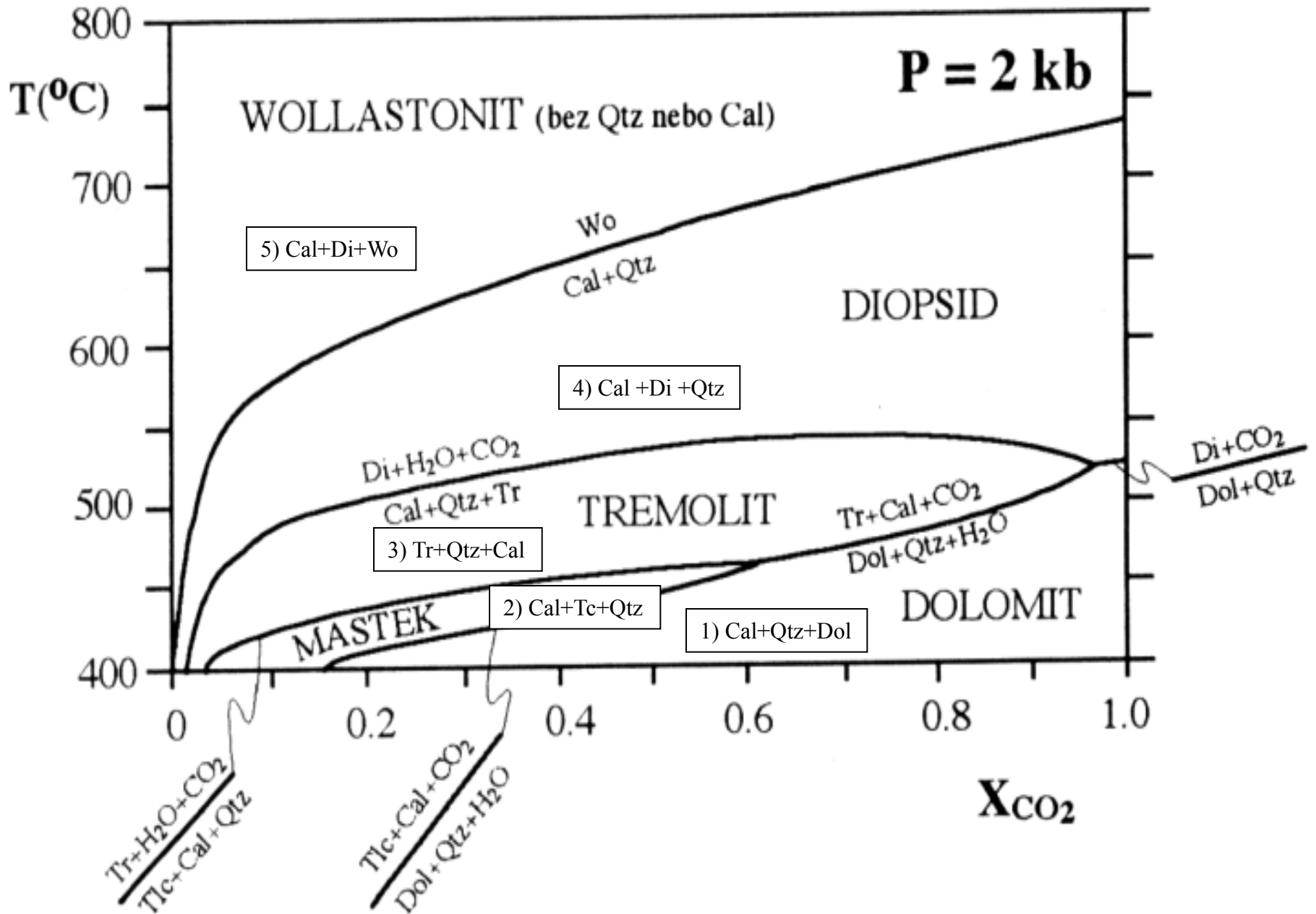
Di Cal

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  $X_{\text{CO}_2}$ )



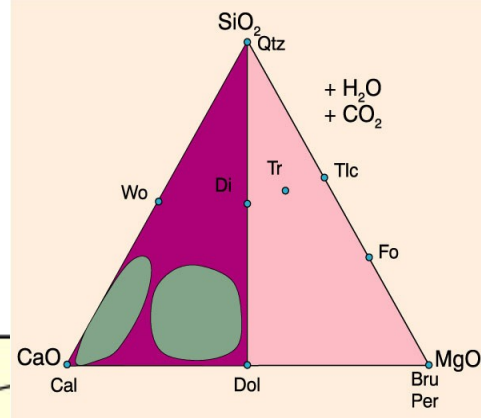
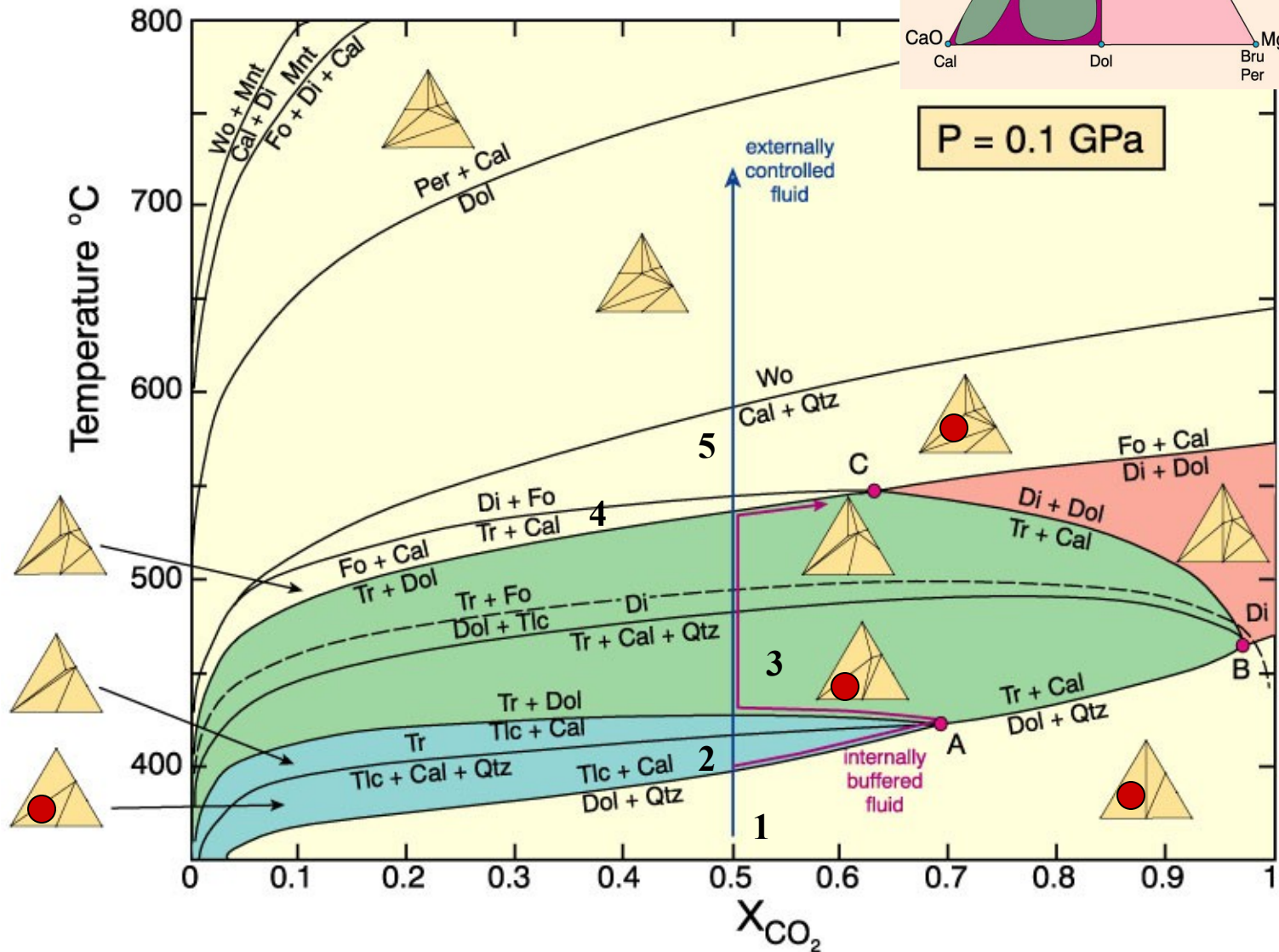
Křemen + kalcit v přebytku



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

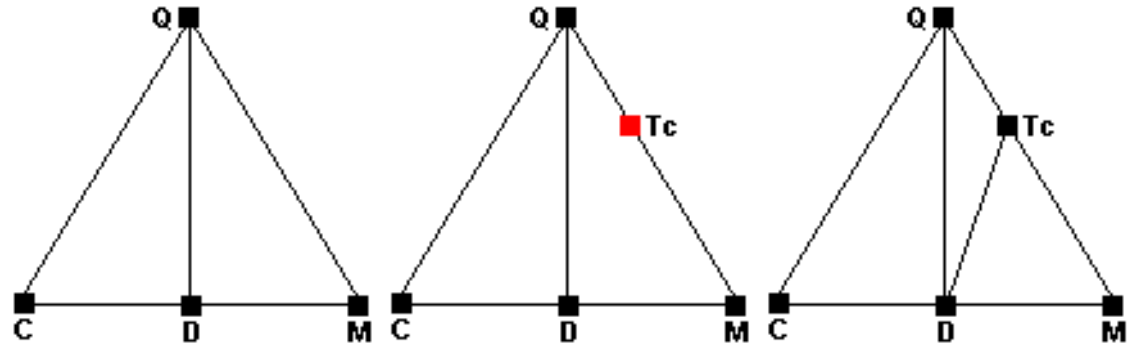
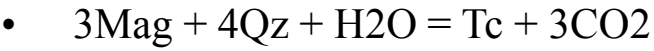
**P = 1 kbar**

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

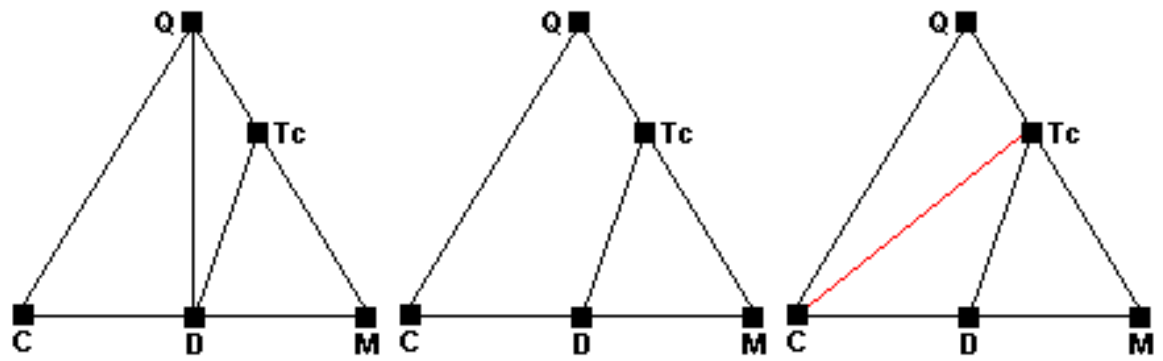
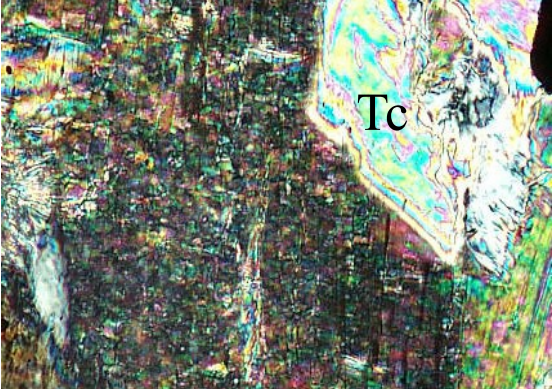


**P = 0.1 GPa**

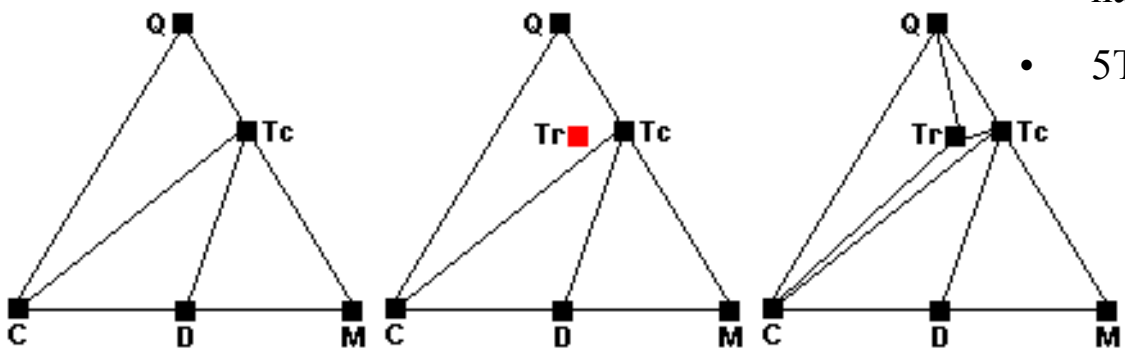
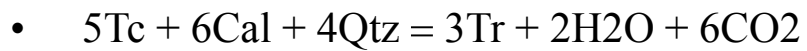
- Při teplotách kolem 400 °C může v krystalických dolomitech vznikat mastek v důsledku rozpadu magnezitu



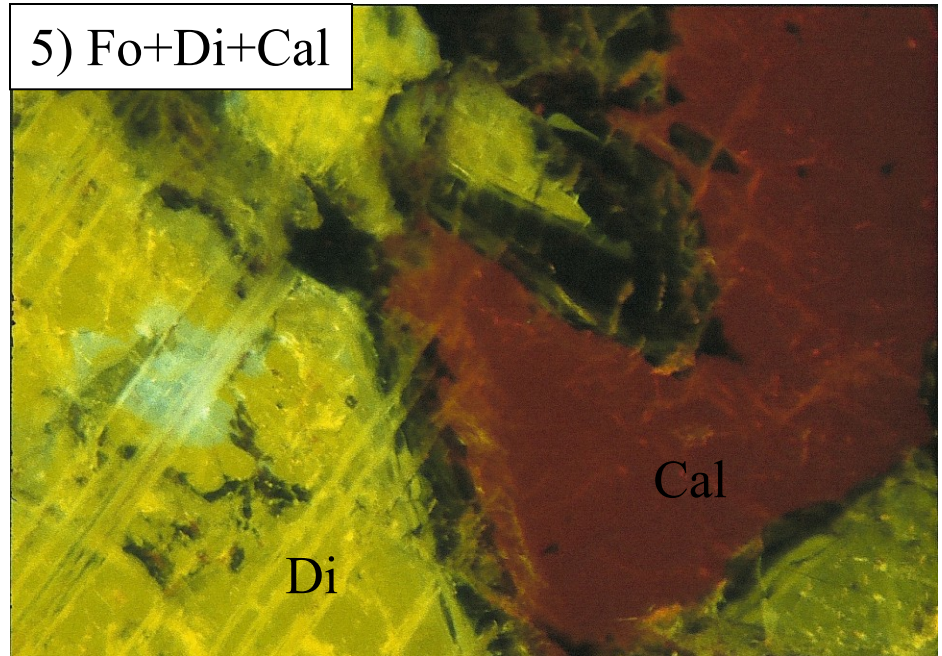
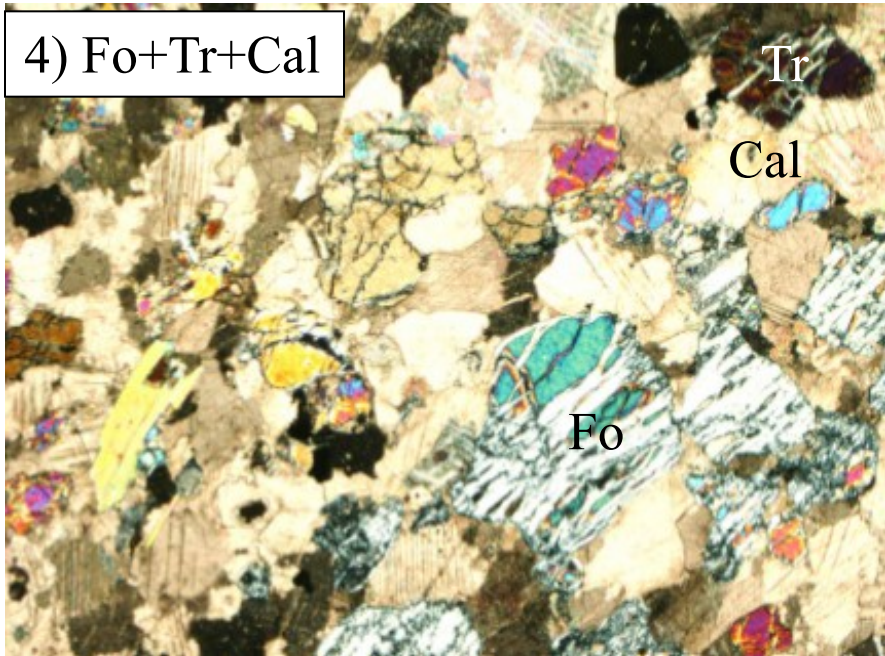
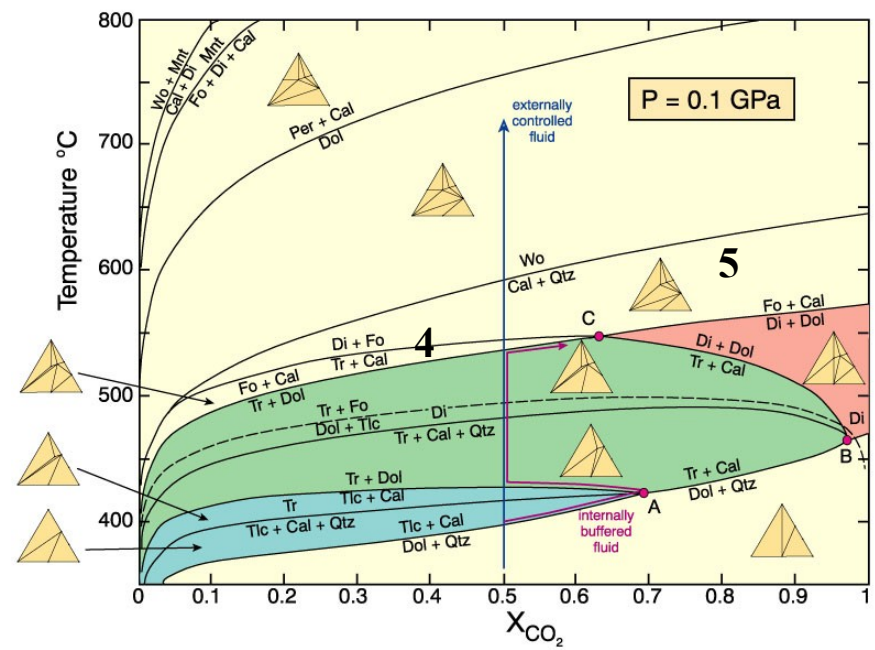
- Při teplotách nad 400 °C dochází v krystalických dolomitech k reakci:



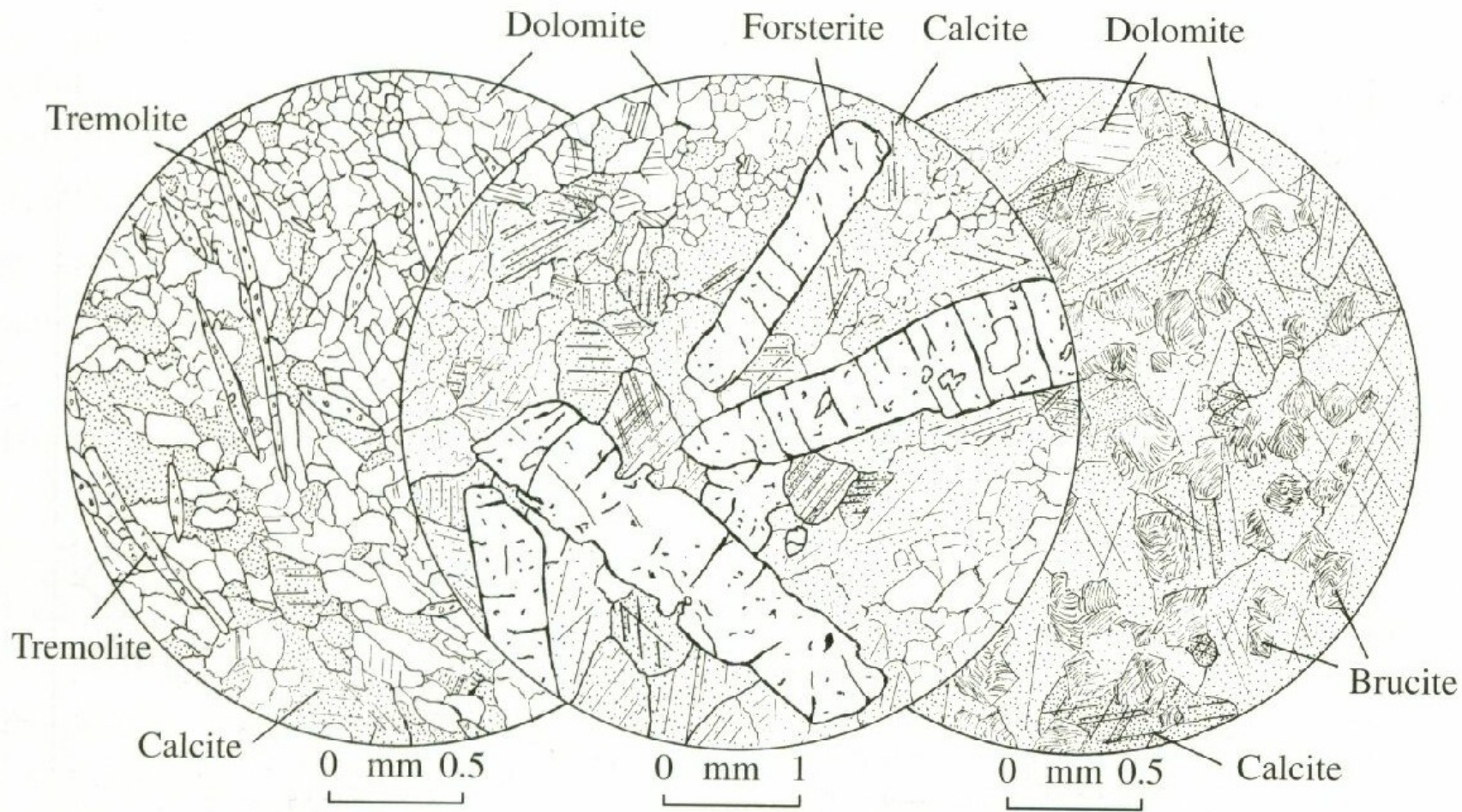
- následující reakce produkuje tremolit:



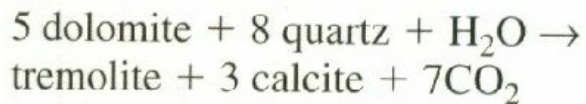
- $1\text{Tr} + 11\text{Dol} \rightarrow 8\text{Fo} + 13\text{Cal} + 1\text{H}_2\text{O} + 9\text{CO}_2$
- v regionálně met. komplexech se tato minerální asociace vyskytuje až při hranic amfibolitové facie s granulitovou (600-700 °C, 5-6 kbar)
- v Dol mramorech kde  $\text{Tr} > \text{Dol}$
- $3\text{Tr}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



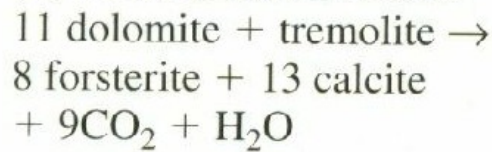
**C) v mramorech kde  $Cal > Dol > Qtz$  ( $Dol > Tr$ ) nebo  $Dol > Cal > Qtz$**



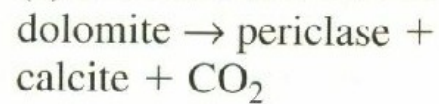
**(a) TREMOLITE ZONE**



**(b) FORSTERITE ZONE**



**(c) PERICLASE ZONE**

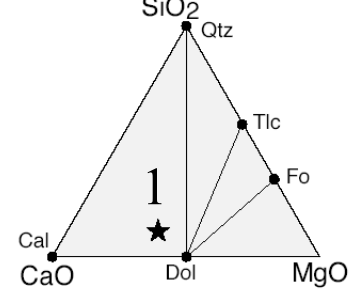
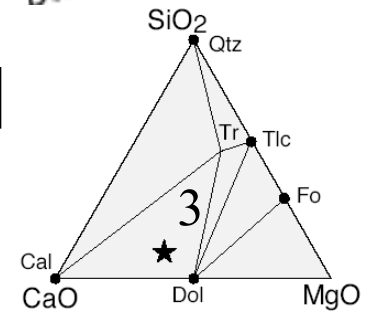
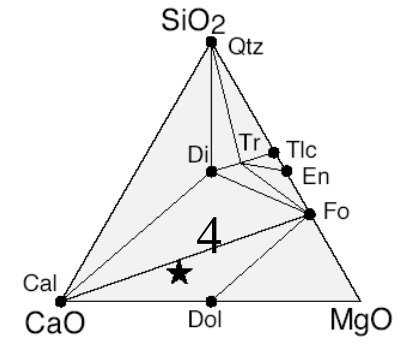
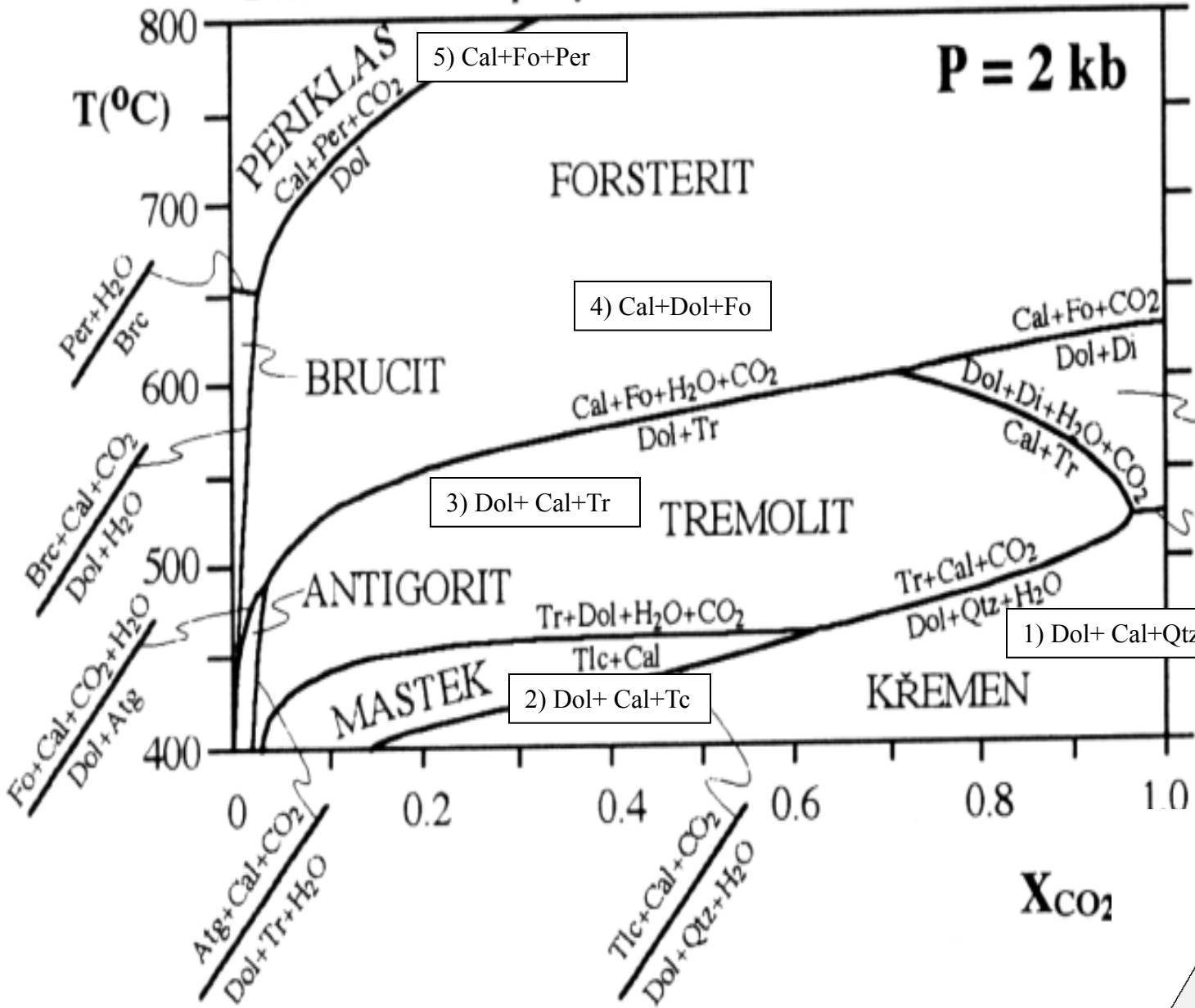


(Retrograde:  
periclase +  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{brucite}$ )



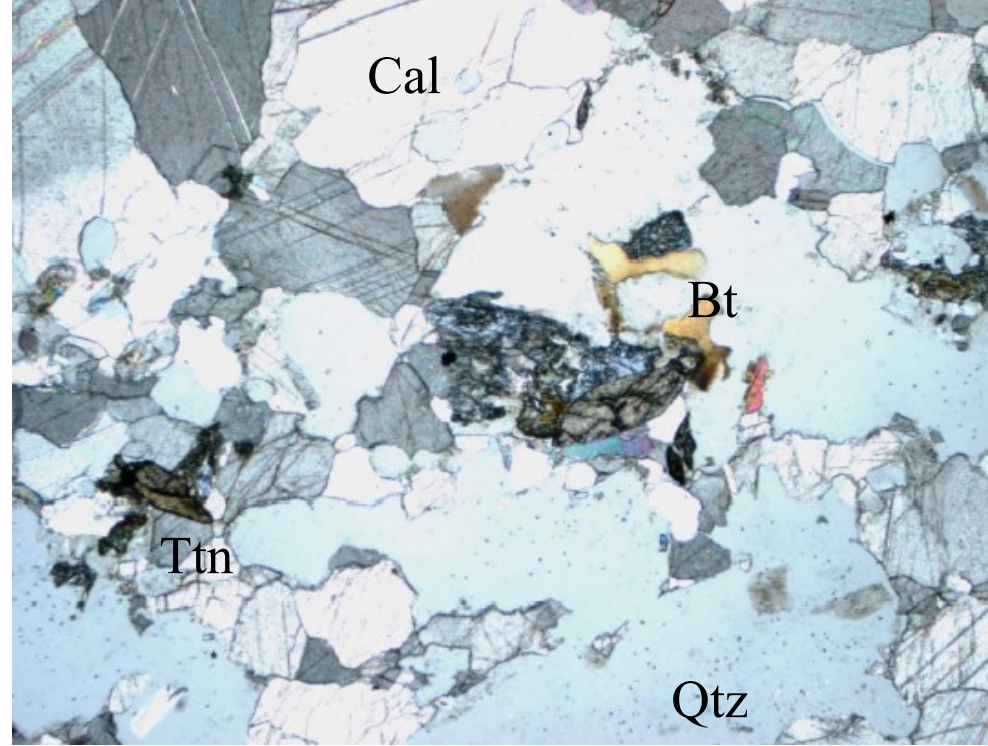
# C) v mramorech kde: Dol > Cal > Qtz (Dol > Tr)

Dolomit + kalcit v přebytku



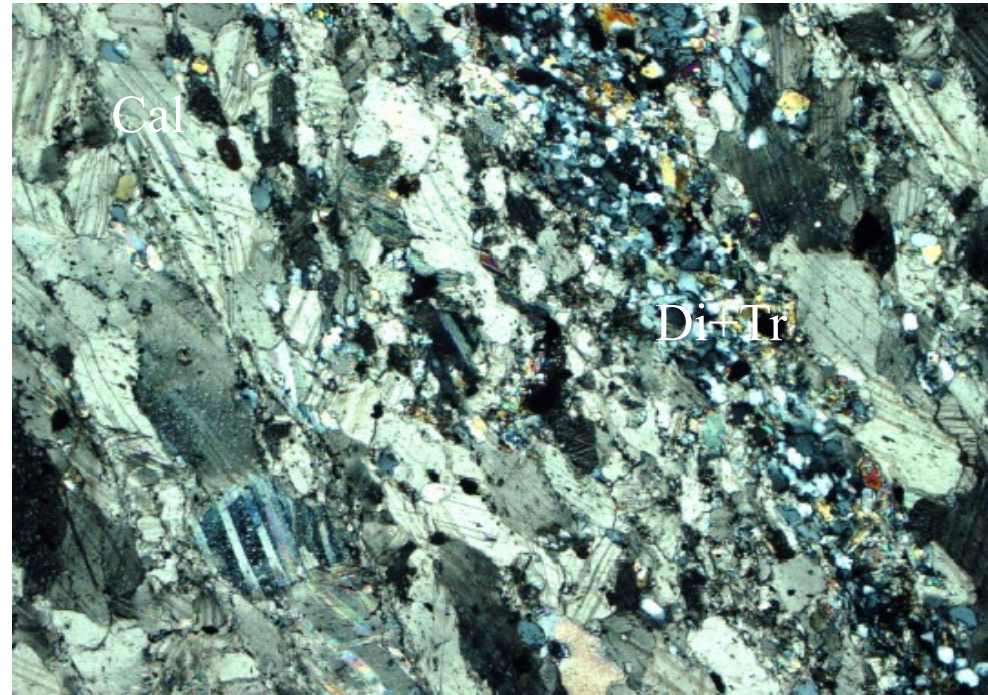
**A) Cal > Dol > Qtz (Tr > Dol)**

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



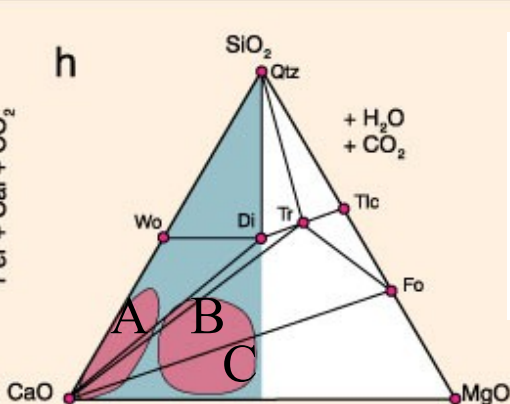
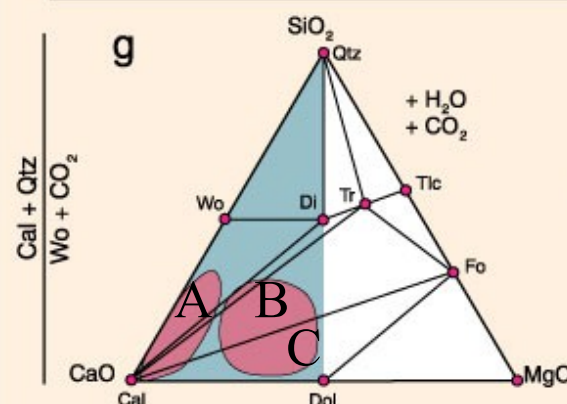
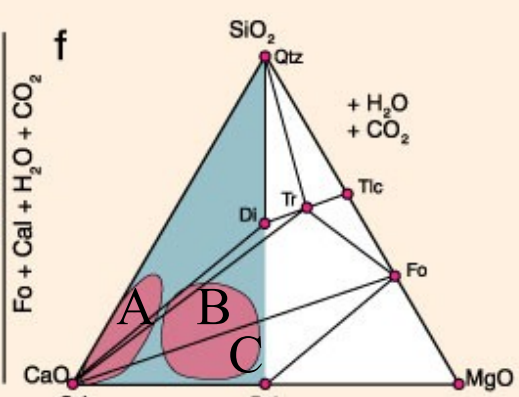
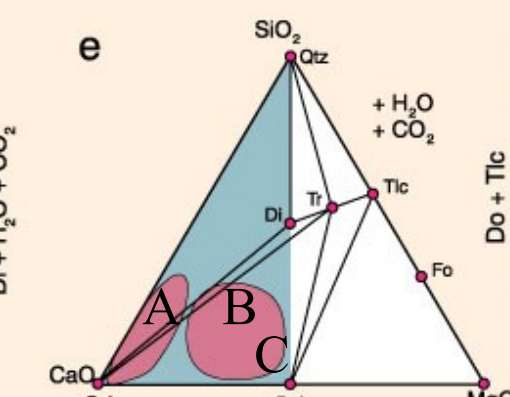
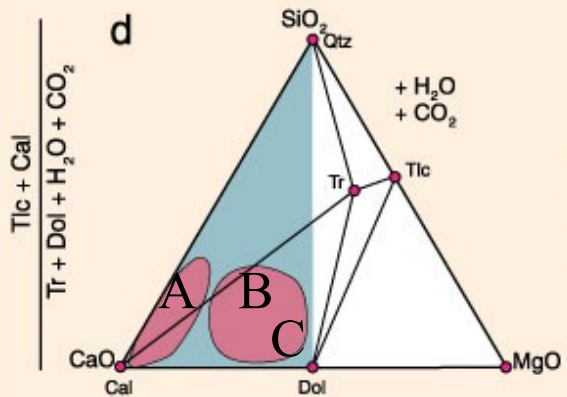
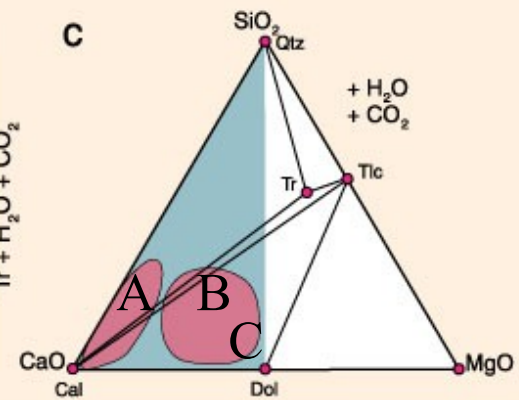
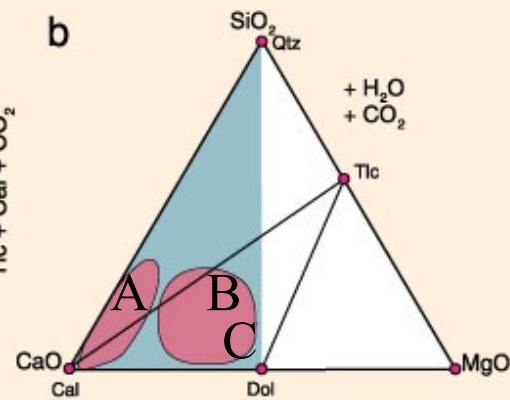
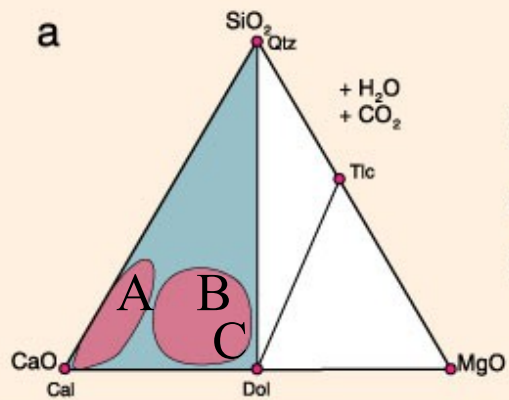
**B) Cal > Dol > Qtz (Tr > Dol)**

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



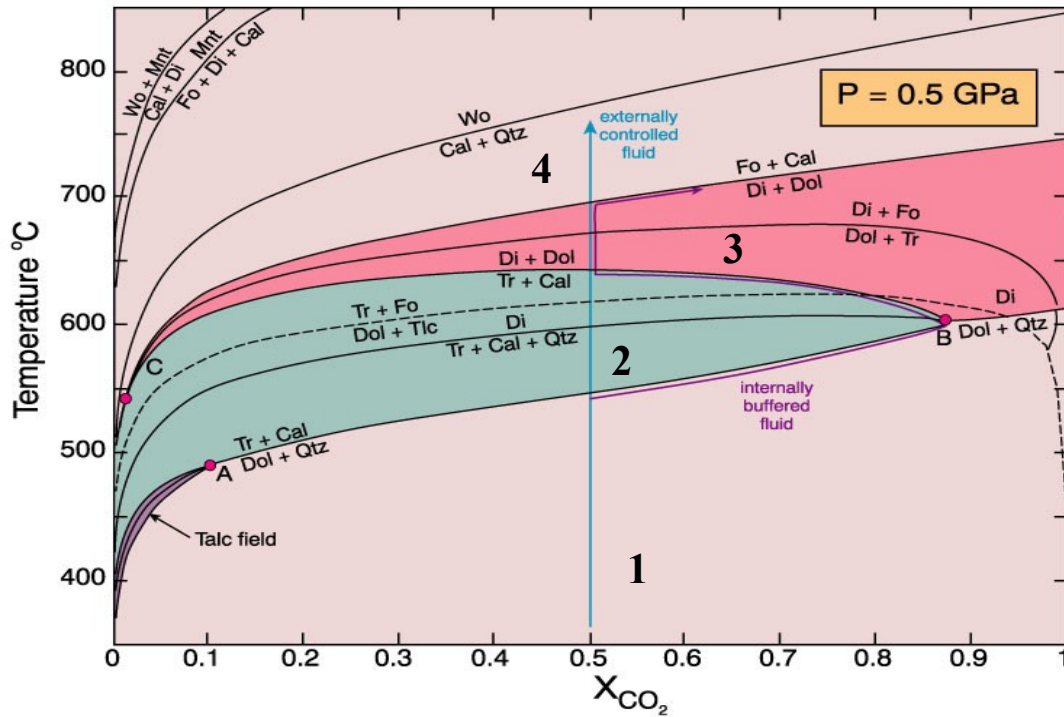
**C) Dol > Cal > Qtz (Dol > Tr)**

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



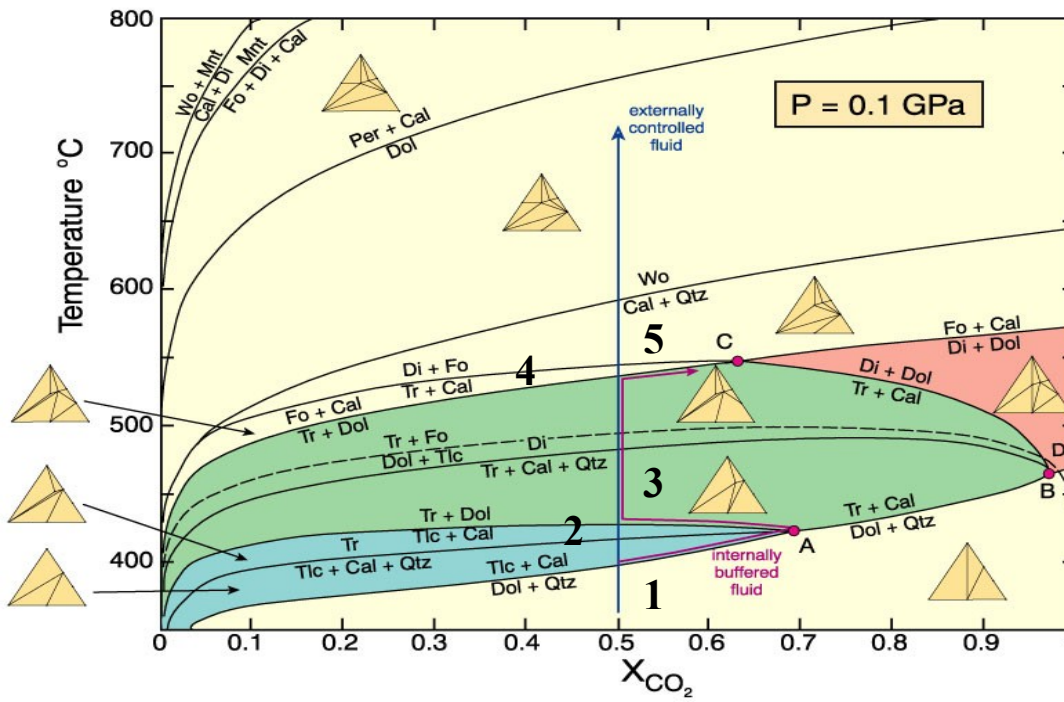
trojúhelníky CSM pro systém CaO-MgO-SiO<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub> při tlaku 1 kbar a X<sub>CO<sub>2</sub></sub> < 0.63 přerušovaná linie je určena pro horniny kde je Tr v převaze nad Cal nebo Qtz. Spear (1993) *Metamorphic Phase Equilibria and Pressure-Temperature-Time Paths*. Mineral. Soc. Amer. Monograph 1.

# Vliv tlaku na minerální asociace mramorů



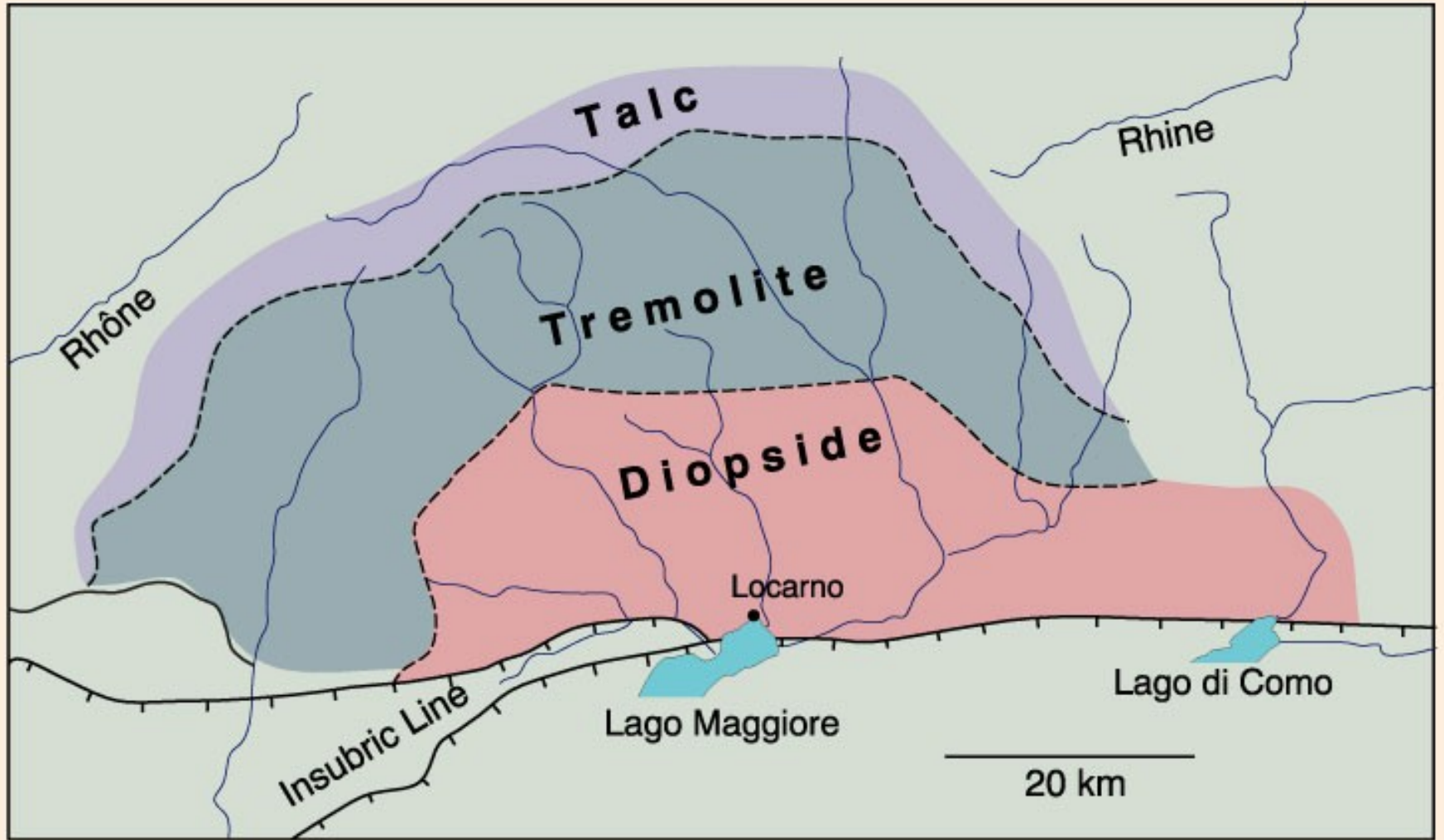
**P = 5 kbar**

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



**P = 1 kbar**

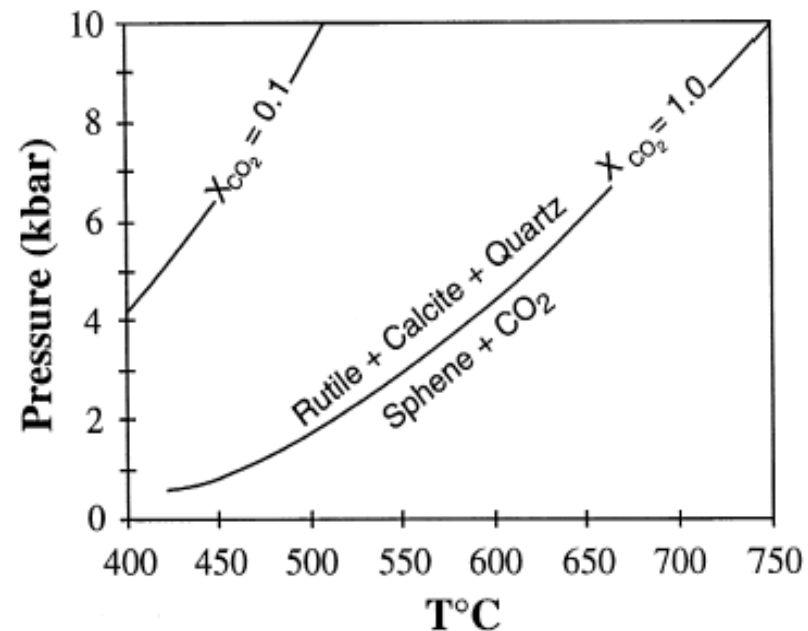
- 1) Cal+Dol+Qtz
- 2) Cal+Tc+Dol
- 3) Cal+Tr+Dol
- 4) Cal+Fo+Tr
- 5) Cal+Fo+Di



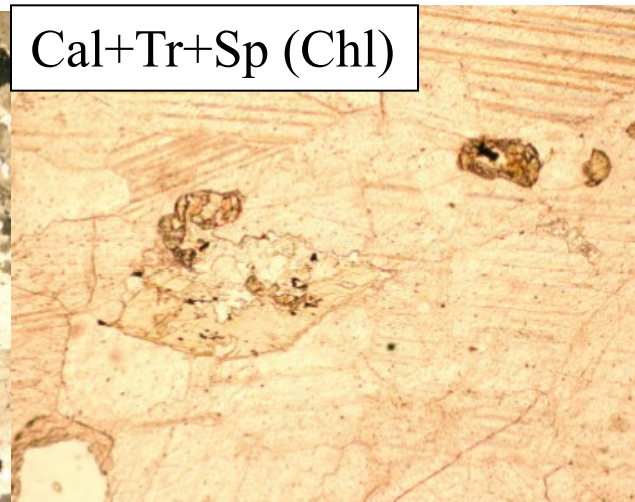
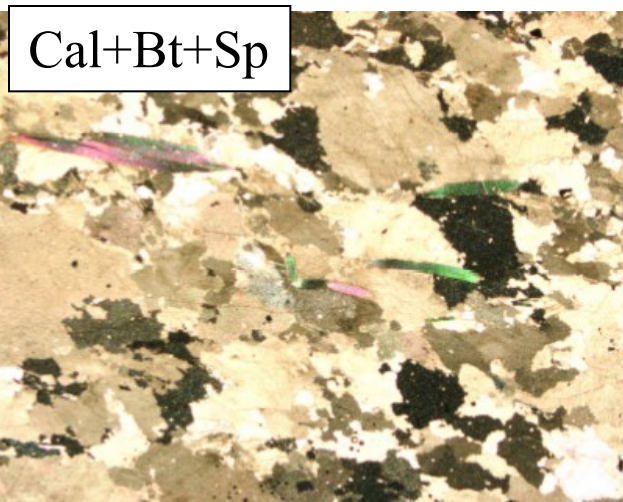
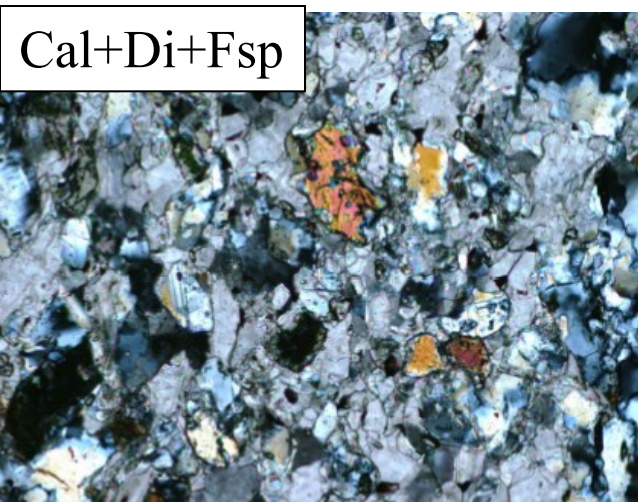
Metamorphic zones developed in regionally metamorphosed dolomitic rocks of the Lepontine Alps, along the Swiss-Italian border. After Trommsdorff (1966) *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 46, 431-460 and (1972) *Schweiz. Mineral. Petrogr. Mitt.*, 52, 567-571. Winter (2001) *An Introduction to Igneous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

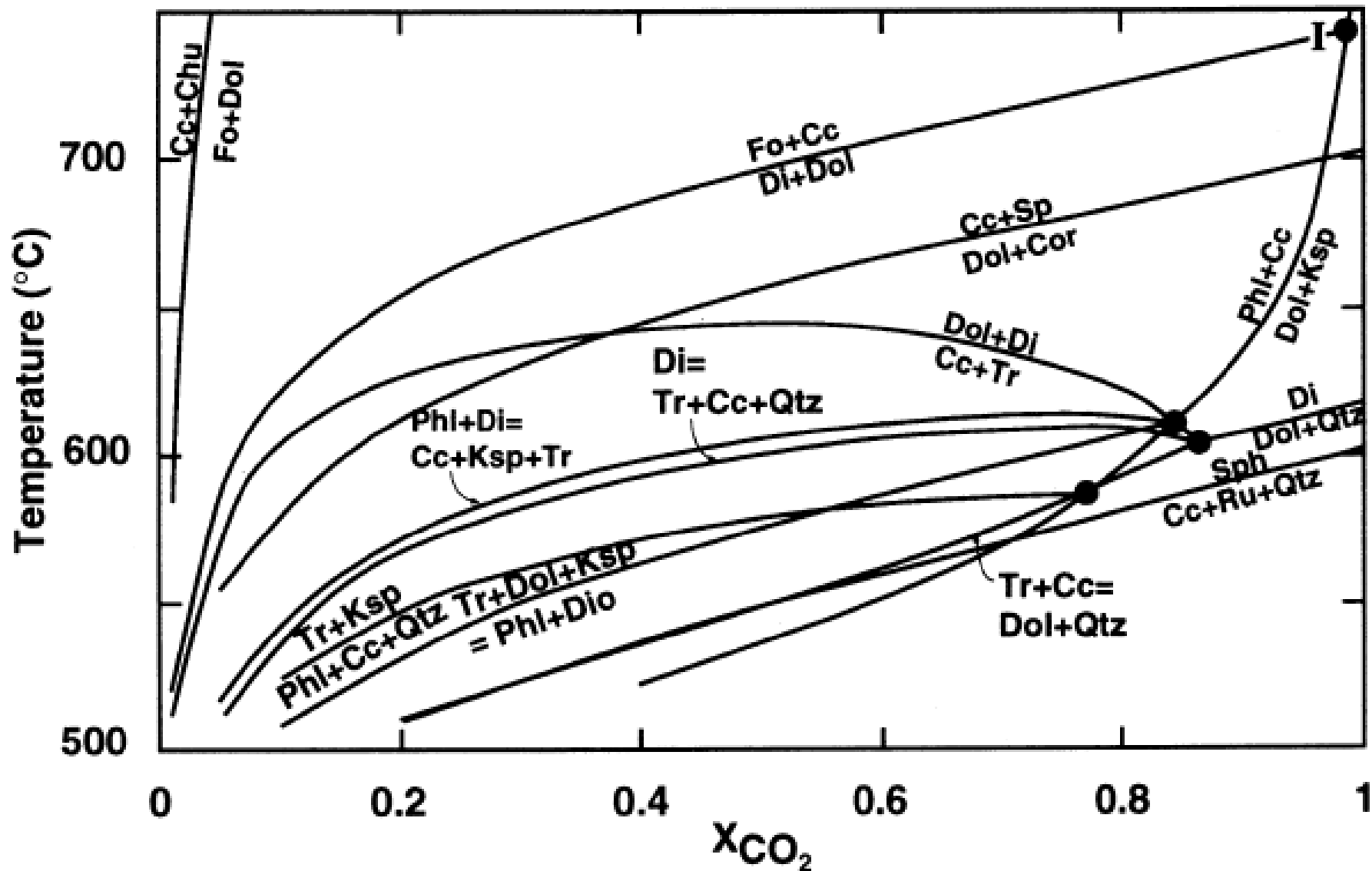
# Vliv Al, K, Na a Ti na minerální asociaci v metakarbonátech

- velmi často obsahovaly původní vápence v malém množství klasty živců, slíd a jílové minerály
- tyto minerály vnáší 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: rutil + kalcit + křemen = titanit +  $\text{CO}_2$
- $(\text{TiO}_2 + \text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CaTiSiO}_5 + \text{CO}_2)$

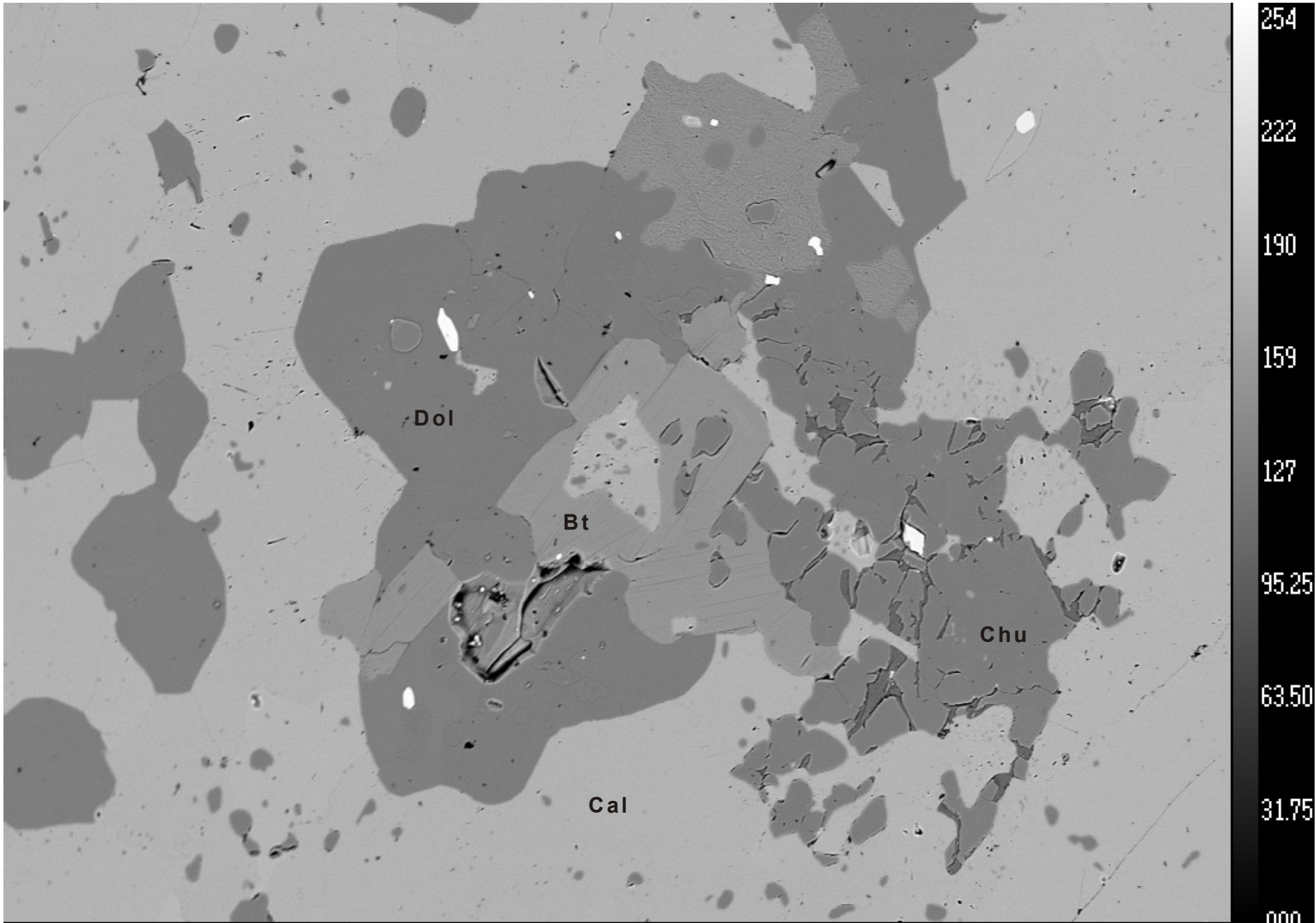


P-T diagram ukazující stabilitu titanitu a mramorech (Xirouchakis and Lindsley 1998)





Minerální asociace Cal+Dol+Bt+Chu = velmi nízké CO<sub>2</sub>



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(H<sub>2</sub>O-CO<sub>2</sub>)
- 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.

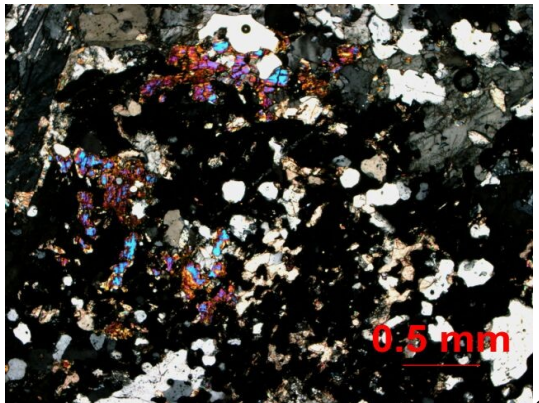
## důležité dekarbonatizačně-dehydratační reakce:

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

**dekarbonatizační reakce:** CAS(CO<sub>2</sub>): anortit + křemen + kalcit = grosular + CO<sub>2</sub>

**reakce pevná fáze pevná fáze:** CAS: grosulár + křemen = anortit + wollastonit  
 ( $Ca_3Al_2Si_3O_{12} + SiO_2 = CaAl_2Si_2O_8 + 2CaSiO_3$ )

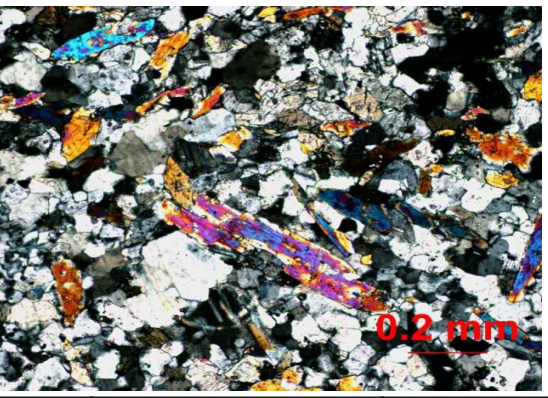
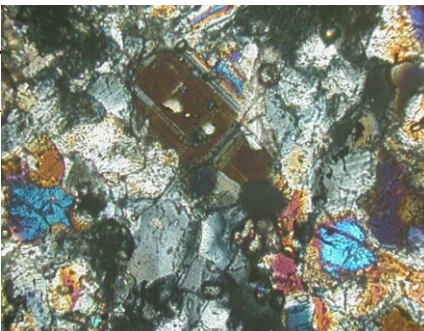
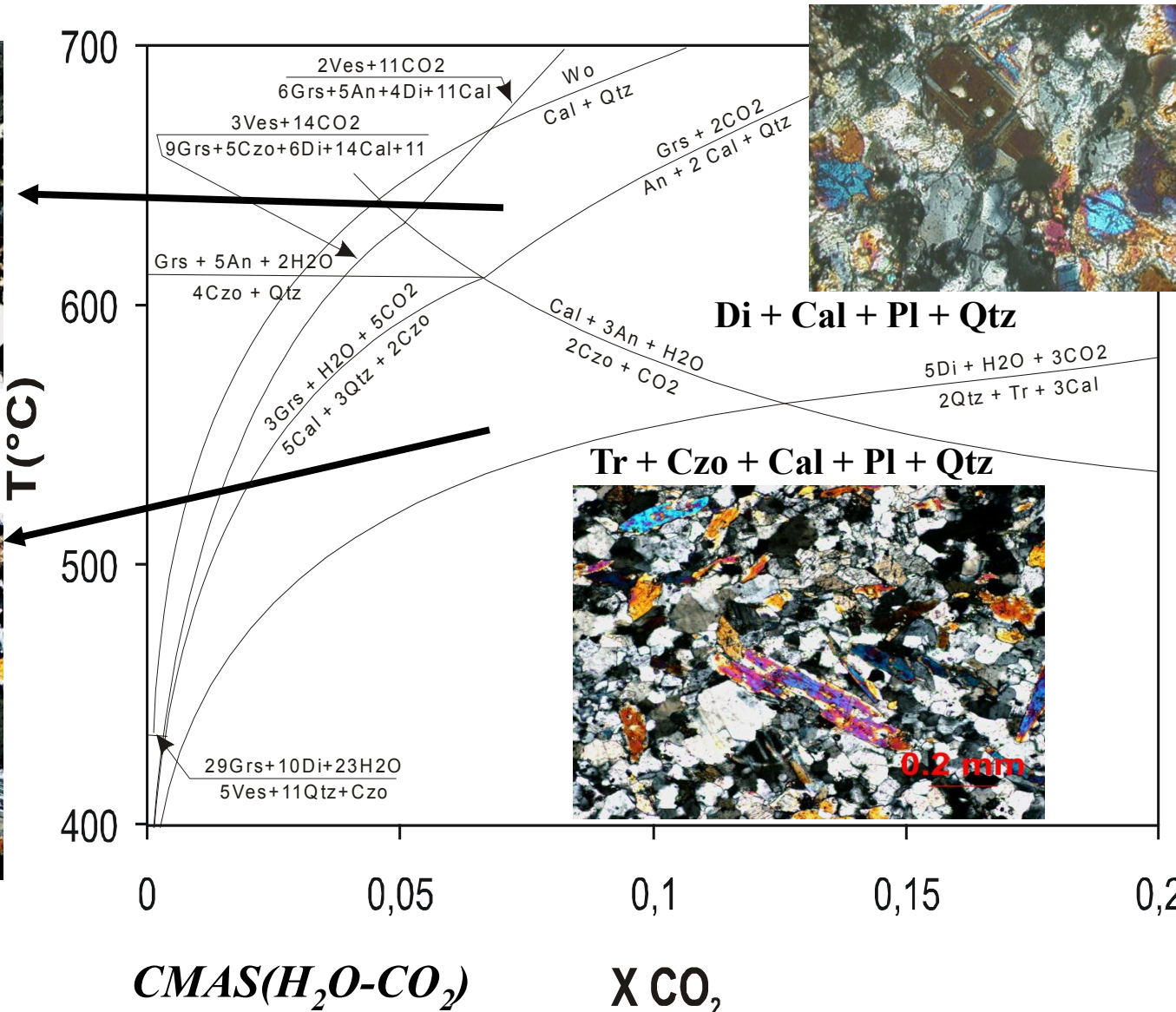
**dehydratační reakce:** CAS(H<sub>2</sub>O): klinozoist + křemen = grosulár + anortit + H<sub>2</sub>O



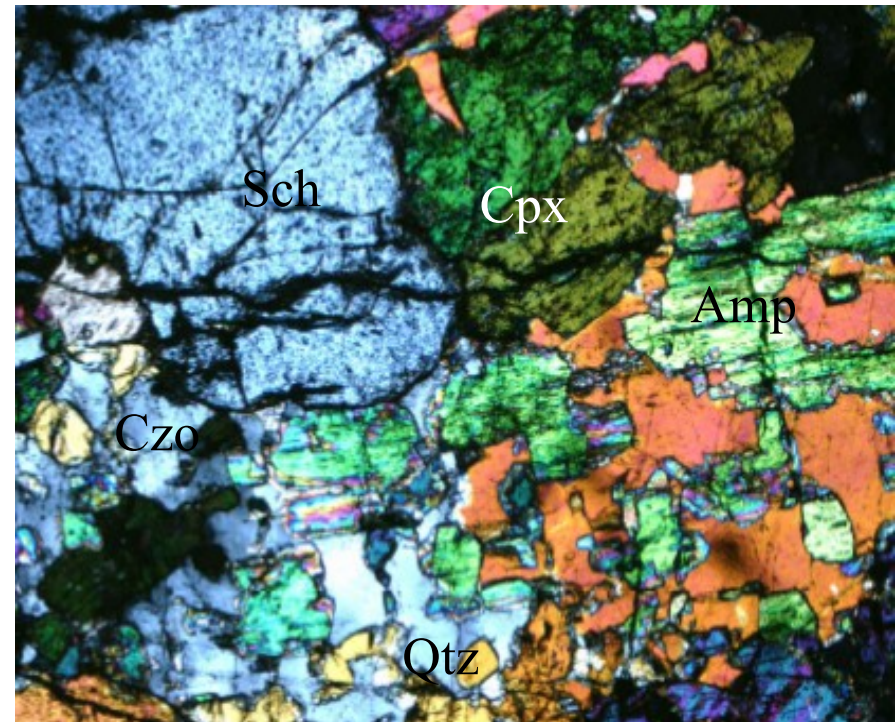
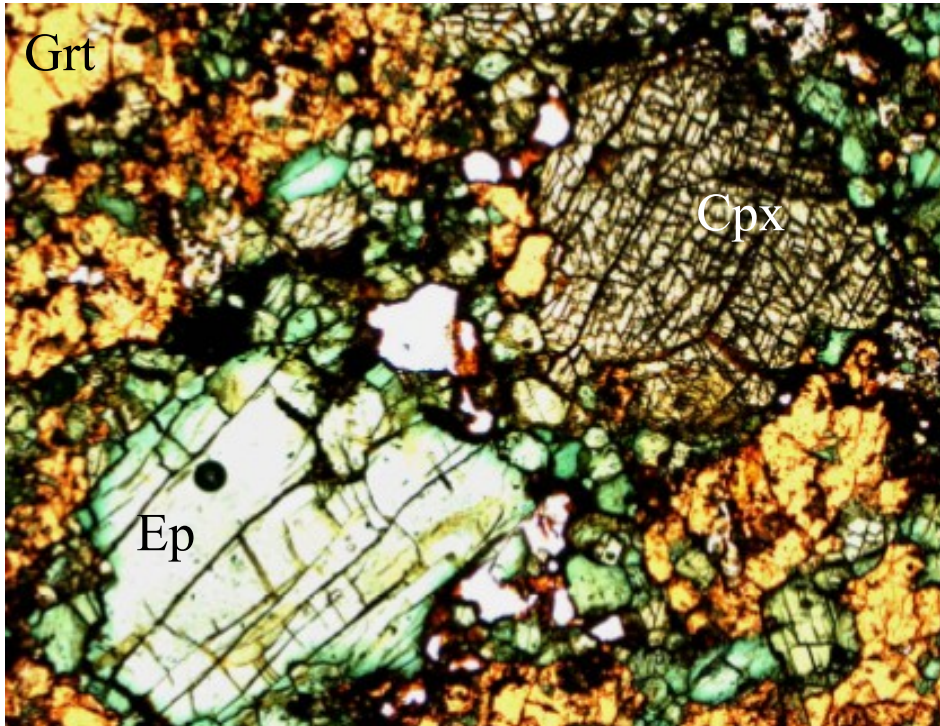
**Di + Grs + Cal + Pl + Qtz**

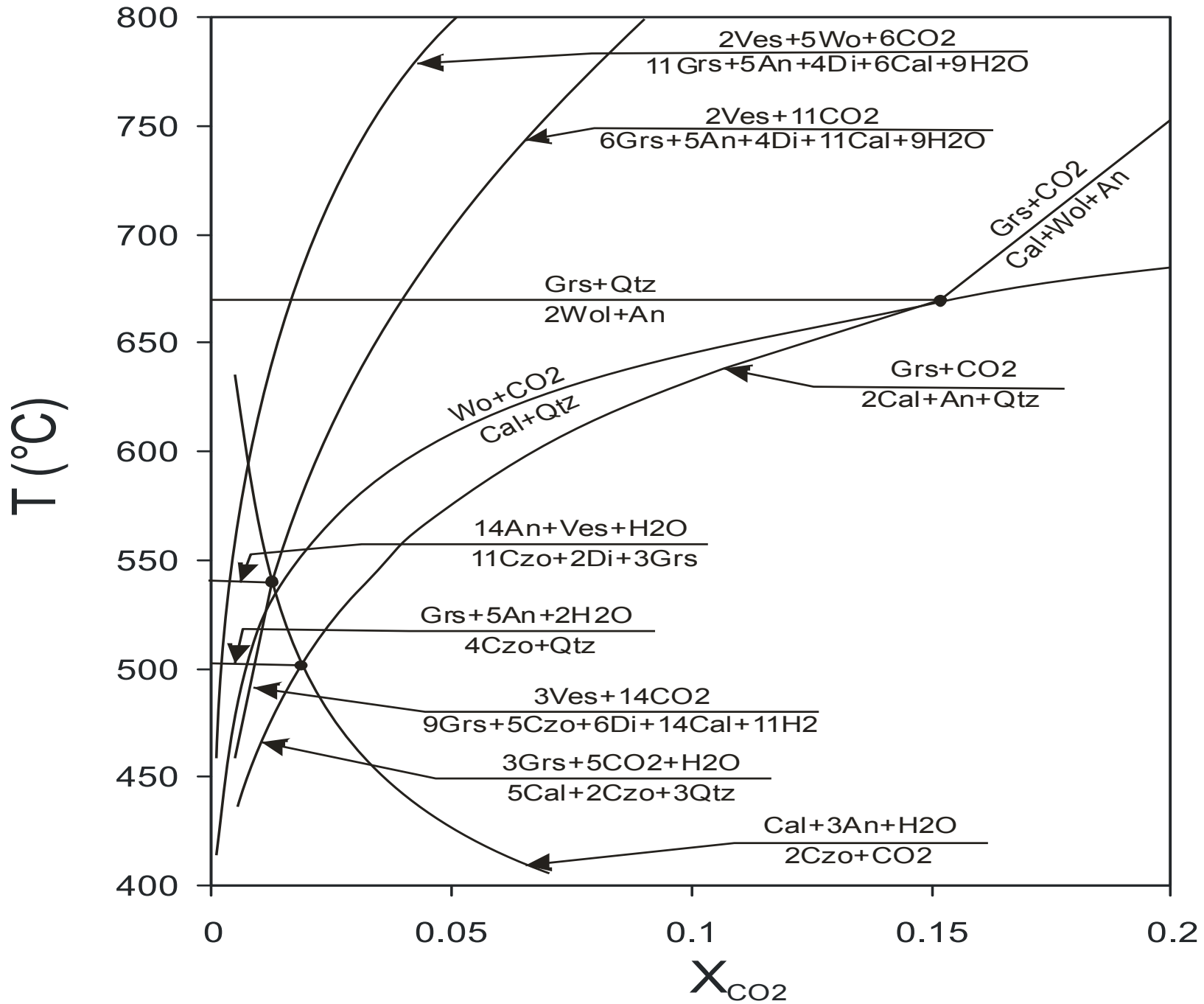


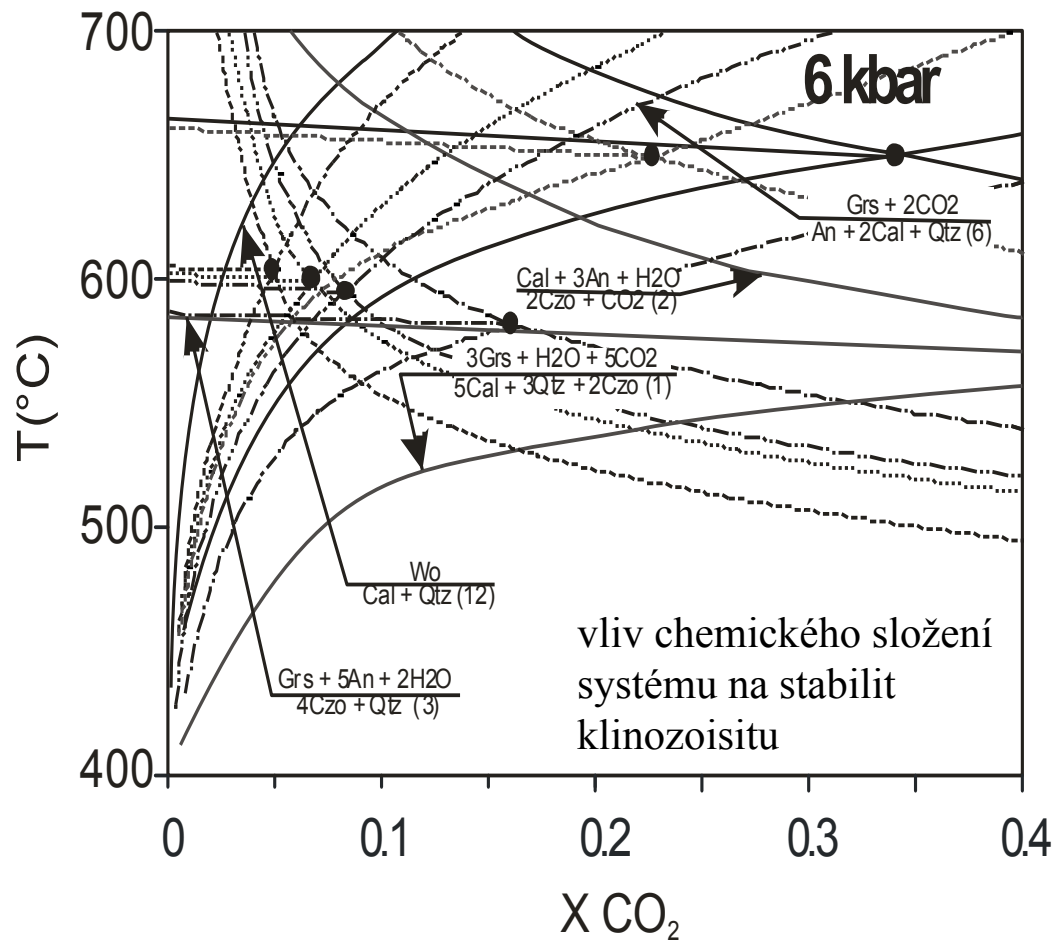
**Di + Czo + Cal + Pl + Qtz**



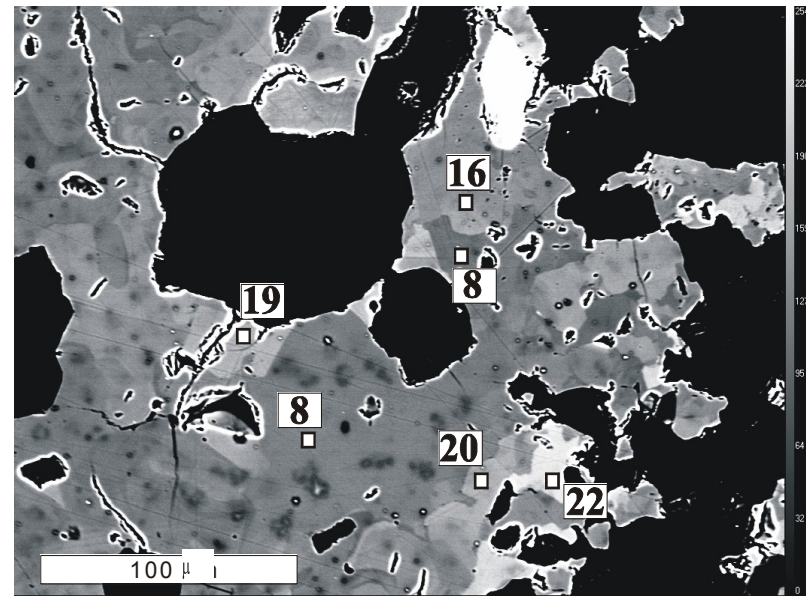
- metamorfní asociace vápenatosilikátových hornin může indikovat intenzitu metamorfózy:
- nízká metamorfóza LPLT (zelené břidlice): Amp + Di + Czo + Cal + Pl + Qtz + Ttn
- metamorfóza MPMT (amfibolitová facie): Di + Cal + Grt + Pl + Qtz + Ttn
- metamorfoza HPHT (granulitová facie): diopsid + forsterit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



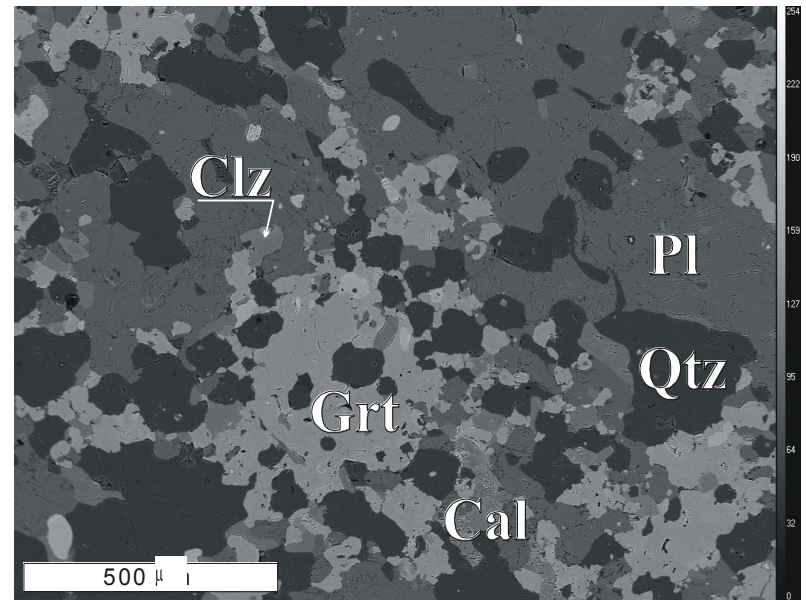


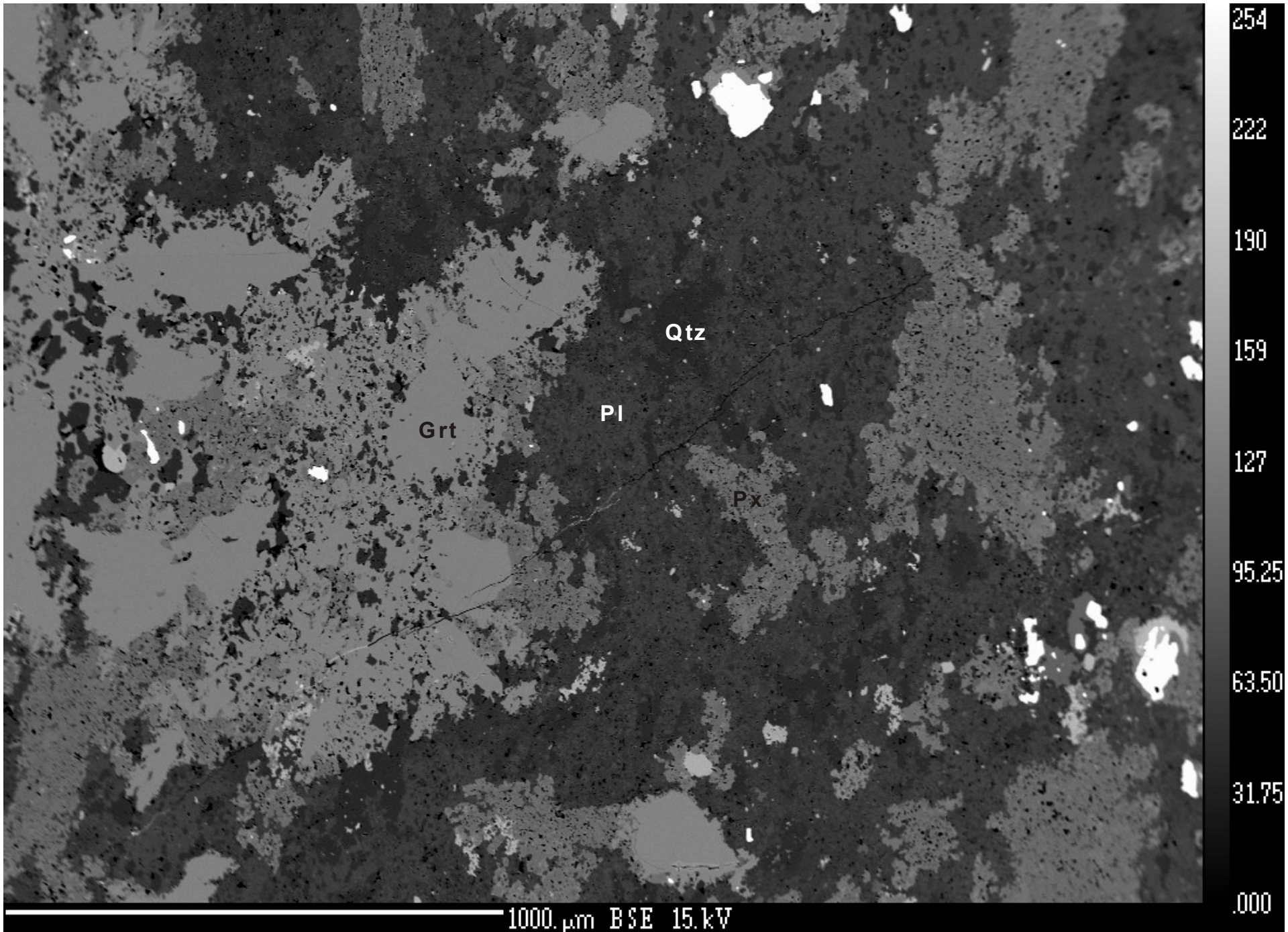


- grosulár nejčastěji vzniká reakcemi:
  - $5\text{Cal} + 3\text{Qtz} + 2\text{Czo} = 3\text{Gr}_s + \text{H}_2\text{O} + 5\text{CO}_2$
  - $4\text{Czo} + \text{Qtz} = \text{Gr}_s + 5\text{An} + 2\text{H}_2\text{O}$



xenomorfne omezený nepravidelně zonální granát čísla označují procentuální zastoupení almandinové komponenty





Grt

Pl

Qtz

Px

1000. μm BSE 15.kV

254  
222  
190  
159  
127  
95.25  
63.50  
31.75  
0.000

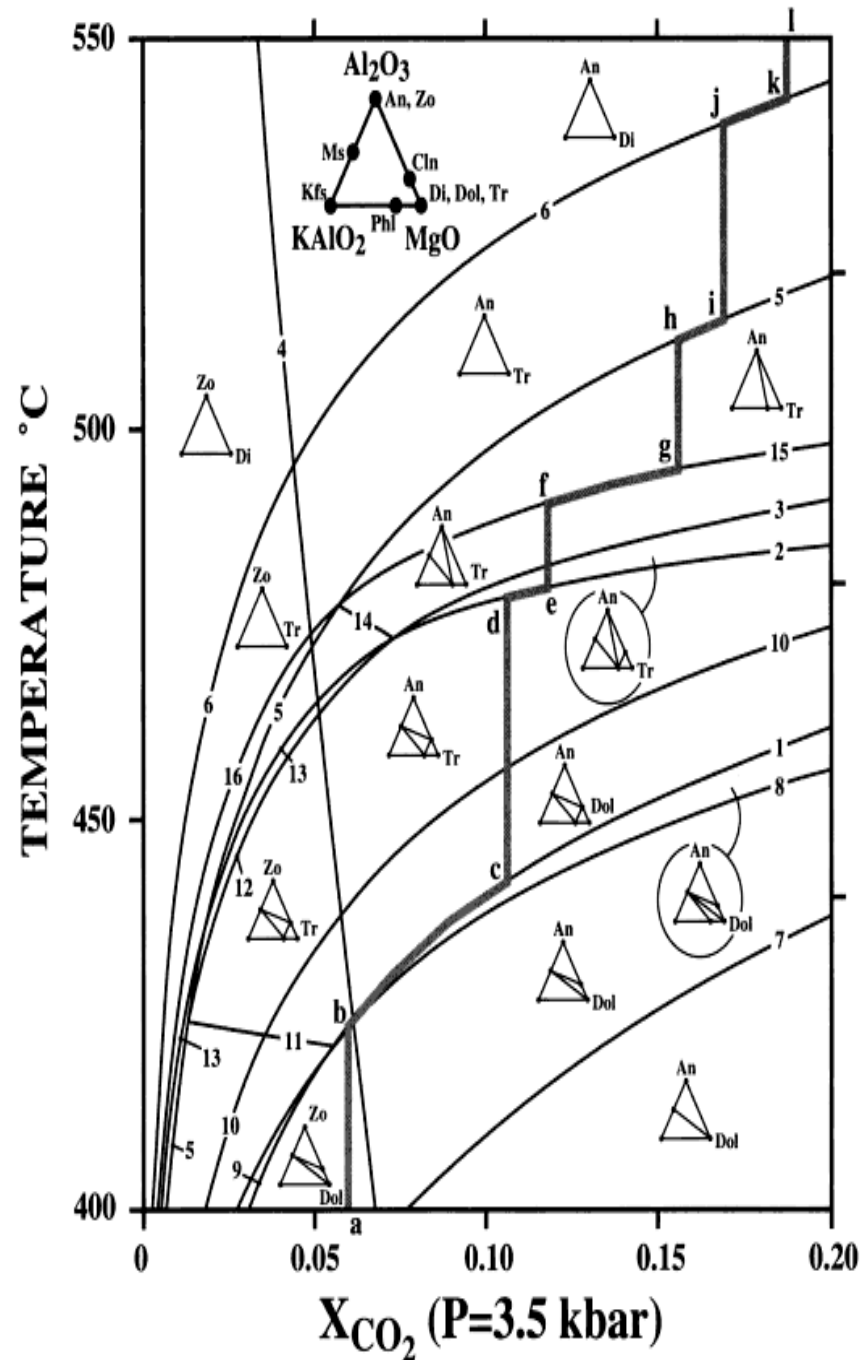
# KCMAS-HC systém

Anorthite	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$
Calcite	$\text{CaCO}_3$
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	$\text{KAlSi}_3\text{O}_8$
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	$\text{SiO}_2$
Tremolite	$\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$
Zoisite	$\text{Ca}_2\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}(\text{OH})$

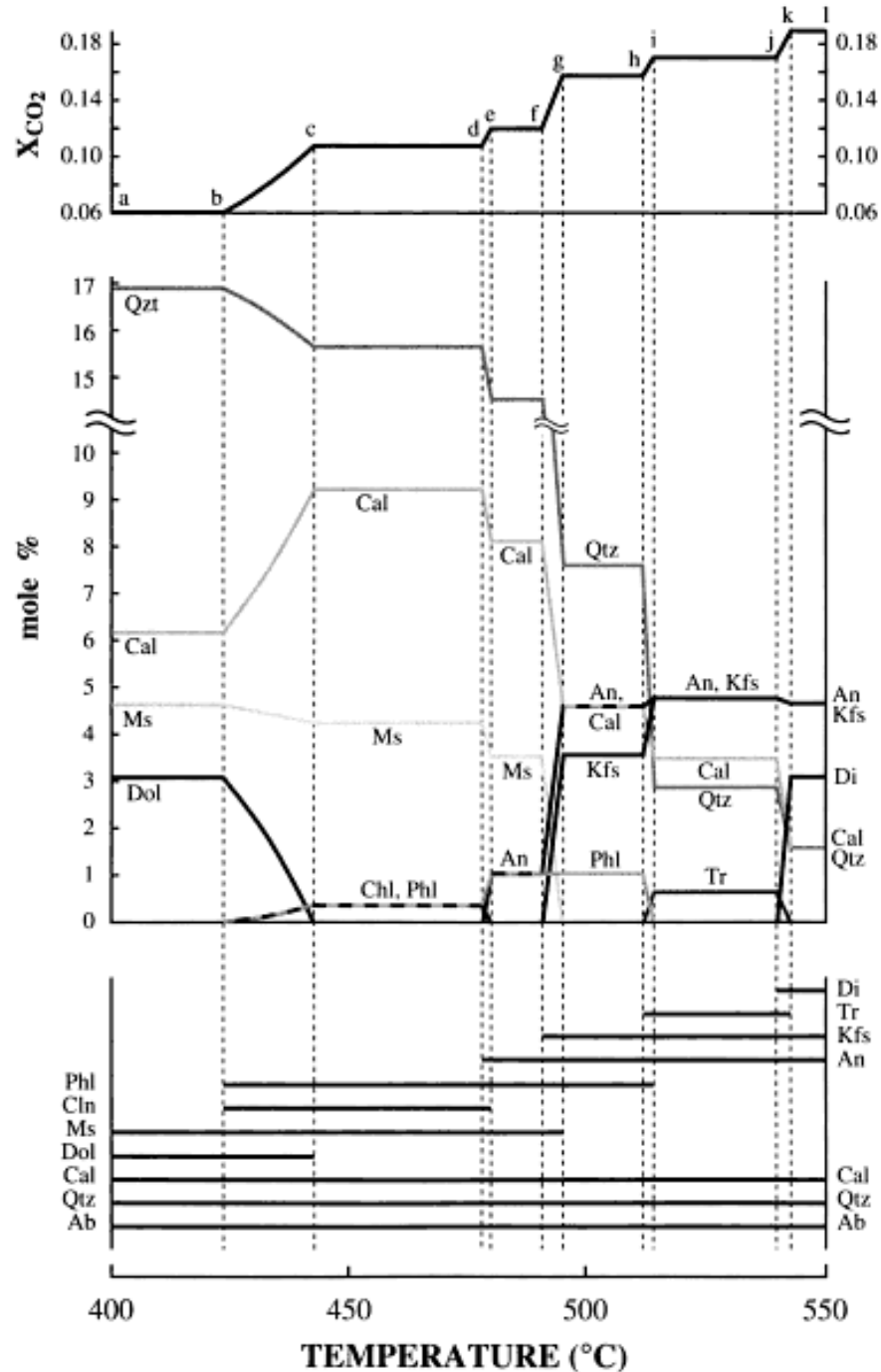
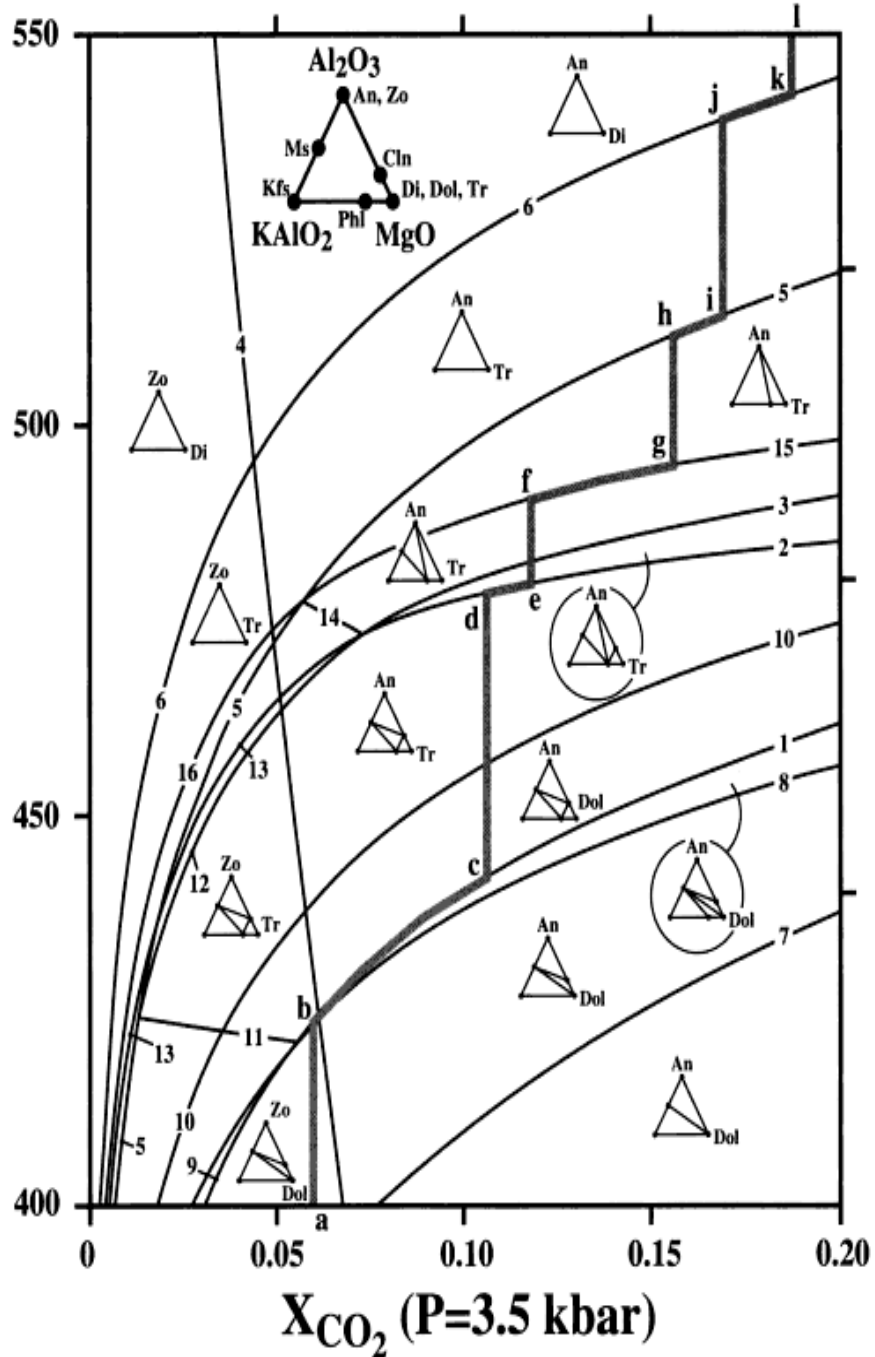
## All reactions with excess quartz, calcite, and fluid

- (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 ( $X_{CO_2} = 0,06$ )

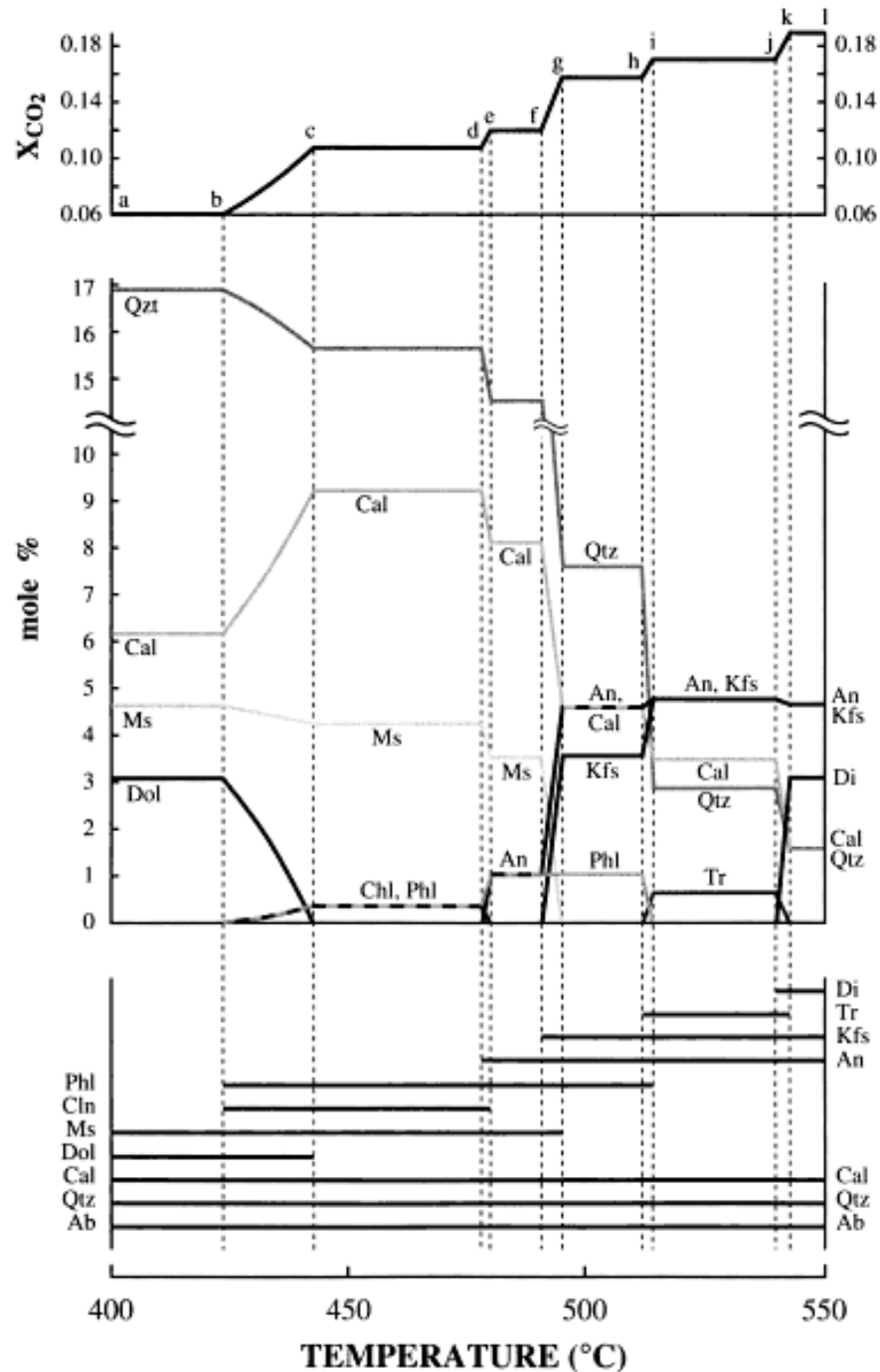
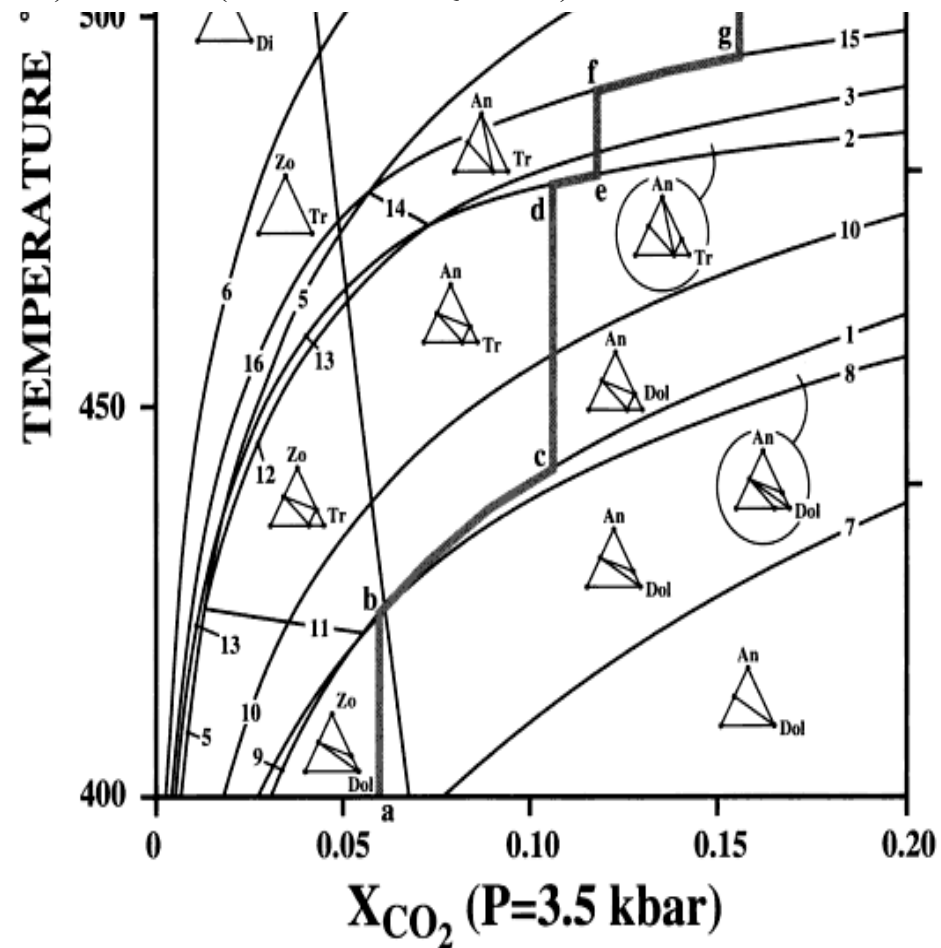
b-c) z muskovitu vzniká chlorit a flogopit roste  $X_{CO_2}=0,107$   
 $Ms+Dol+Qtz+H_2O = Phl+Chl+Cal+CO_2$

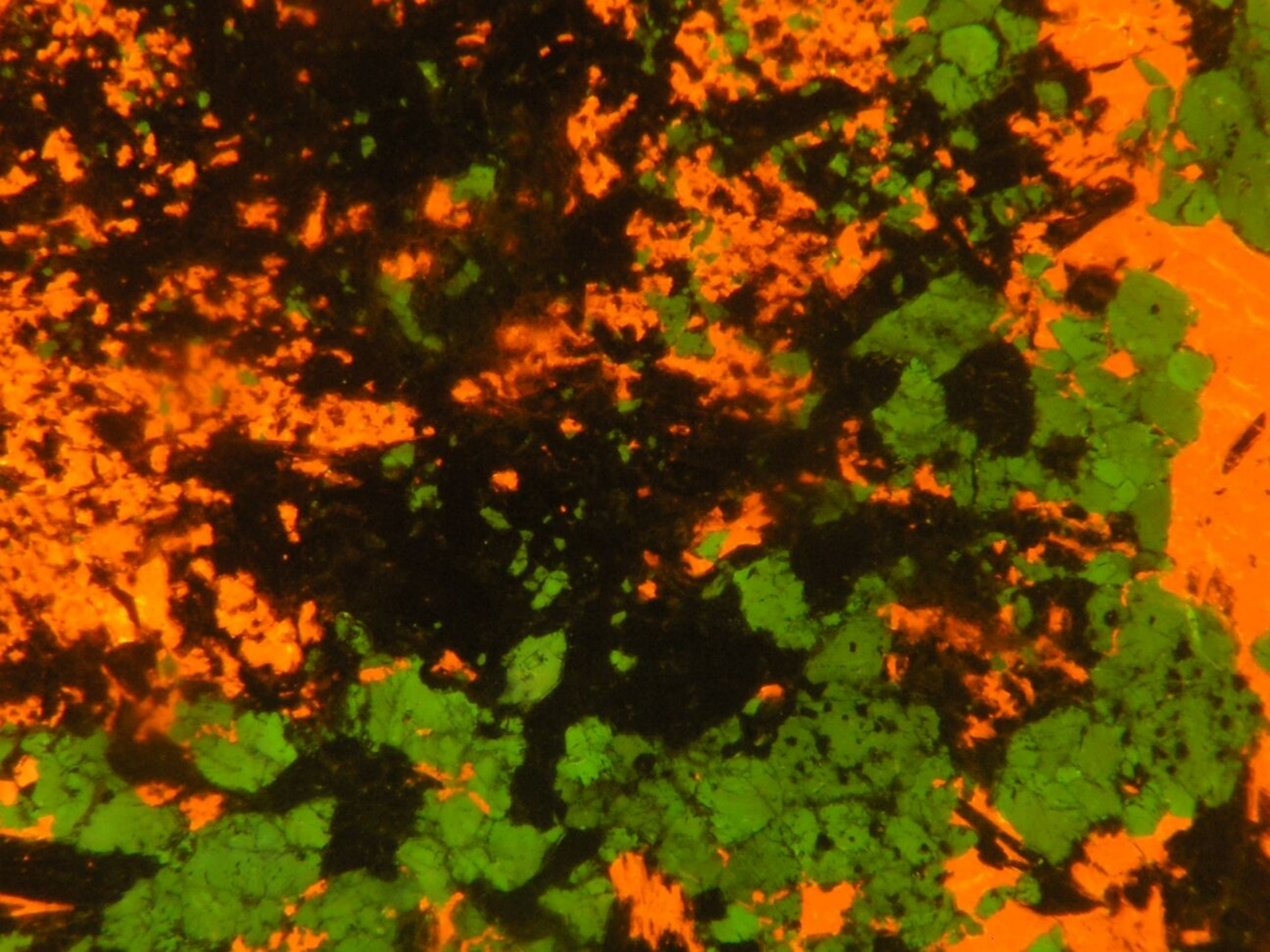
c-d) všechen Dol zkonsumován ( $Phl+Ms+Chl+Qtz+Cal$ )

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

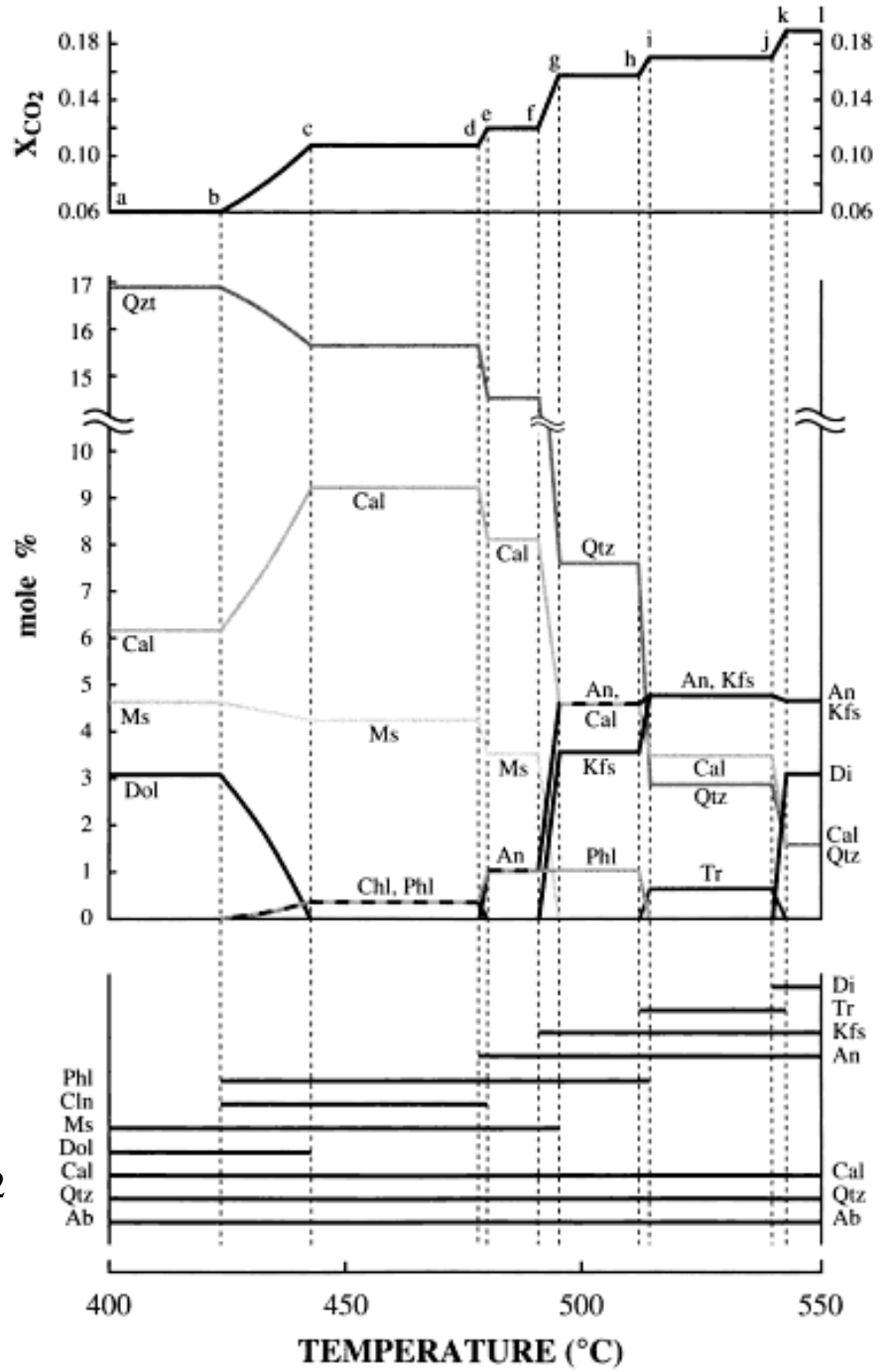
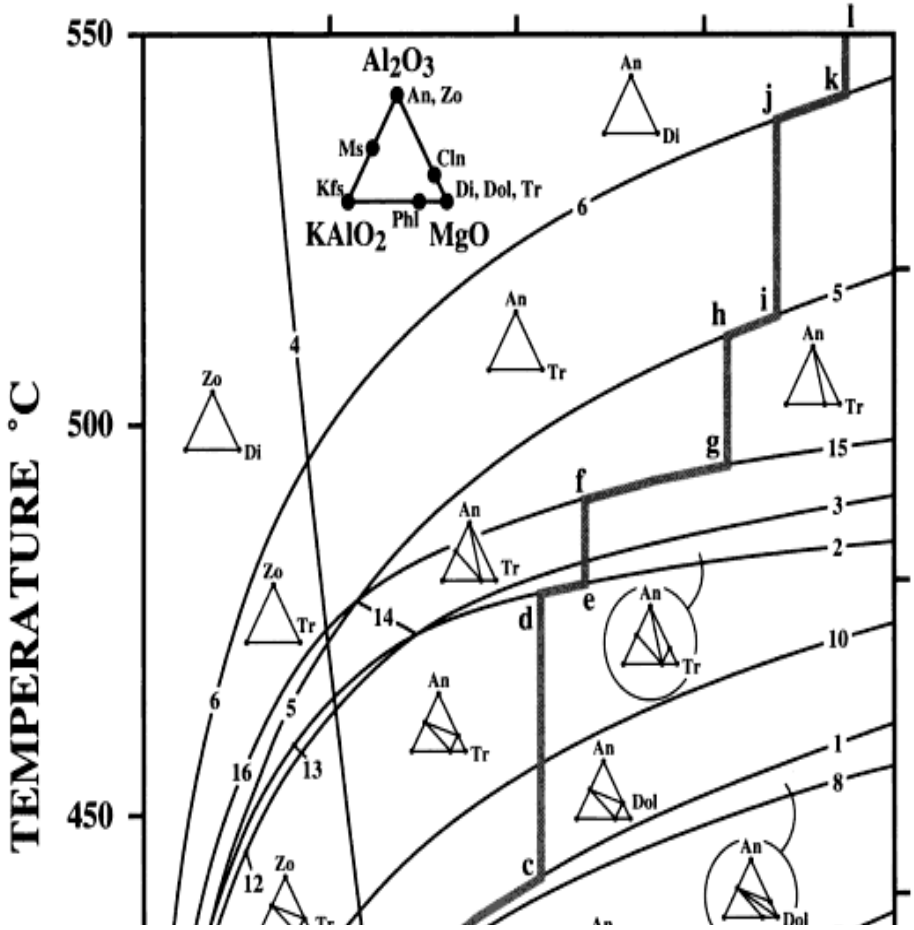
$Ms+Chl+Qtz+Cal = Phl+An+Cal+H_2O+CO_2$

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  $Ms + Cal + Qtz = Kfs + An + H_2O + CO_2$

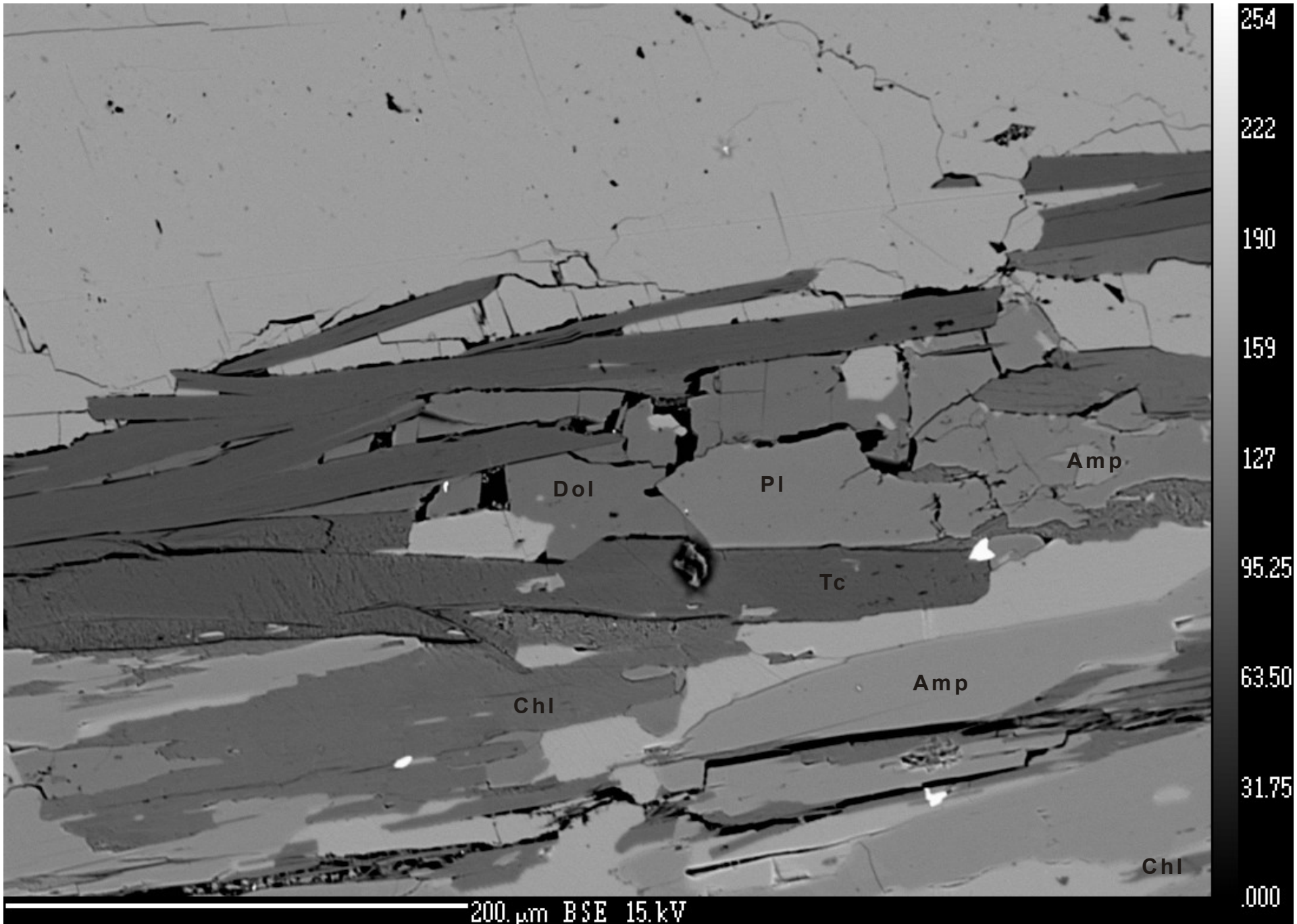
g-h) v bodě g zmizí všechny muskovit ( $Phl + An + Kfs + Qtz + Cal$ )

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 /  $Tr + Qtz + Cal = Di + H_2O + CO_2$

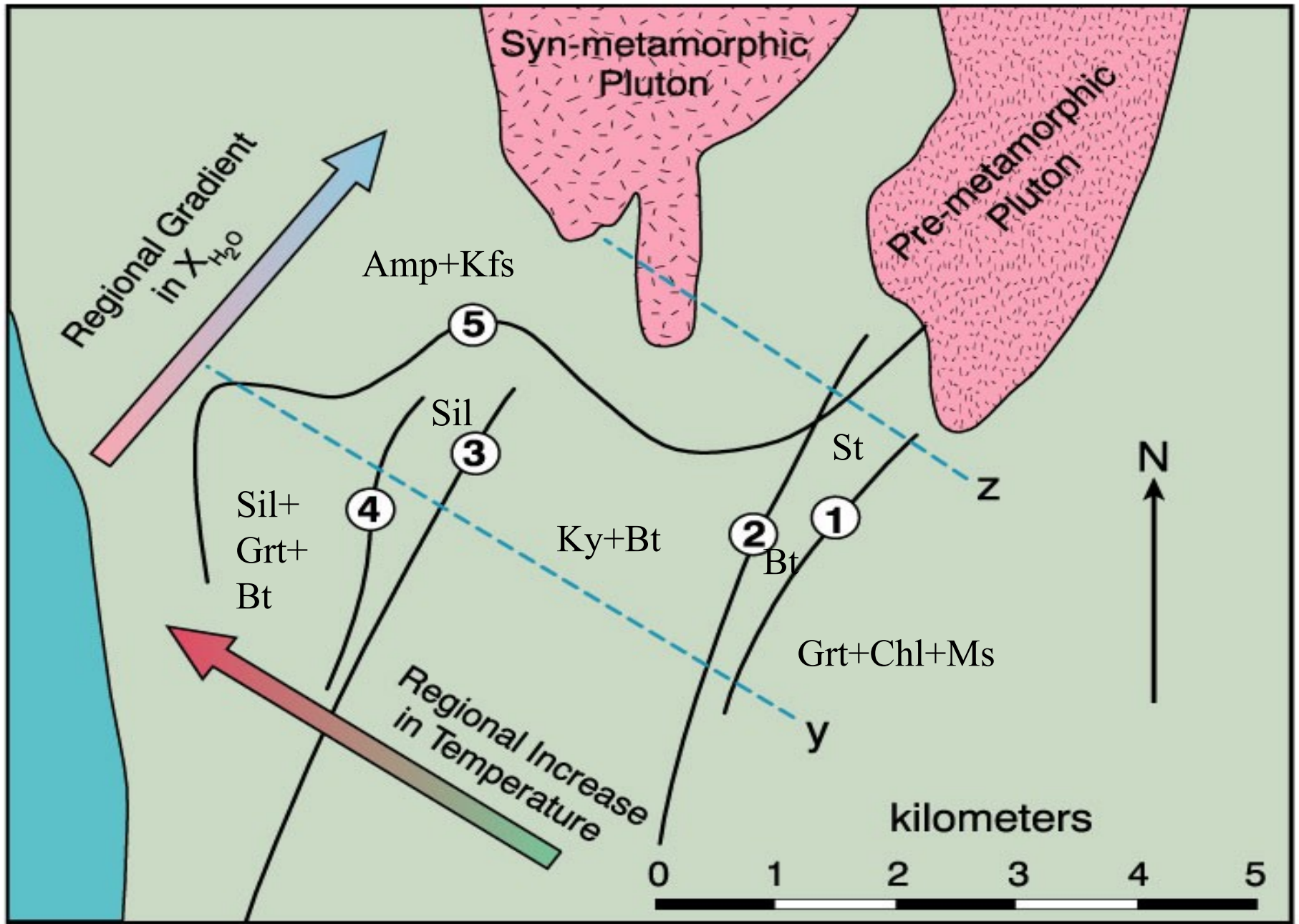
k-l) mizí tremolit ( $Di + An + Kfs + Qtz + Cal$ )



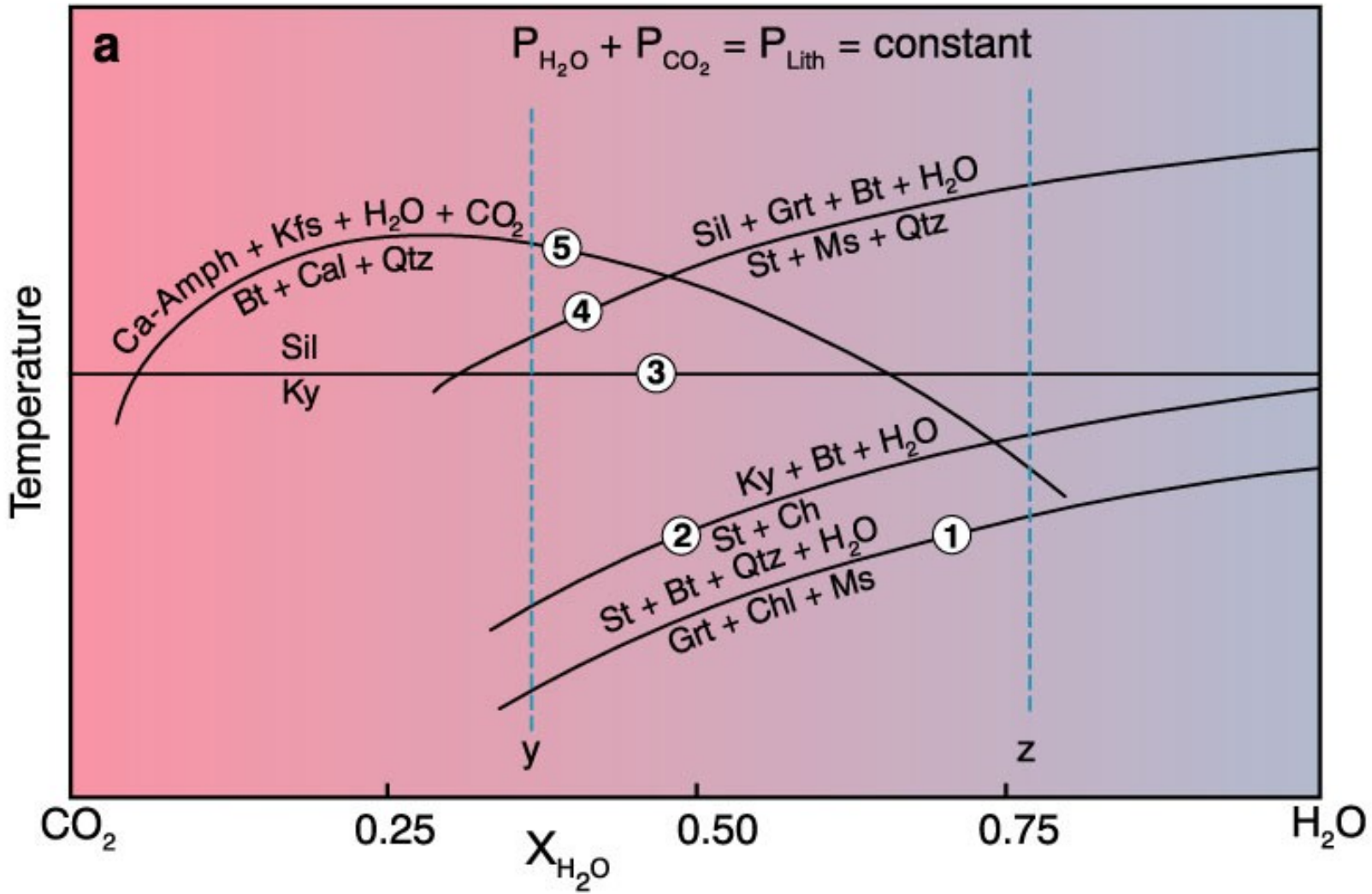
254  
222  
190  
159  
127  
95.25  
63.50  
31.75  
.000

200.µm BSE 15.1kV

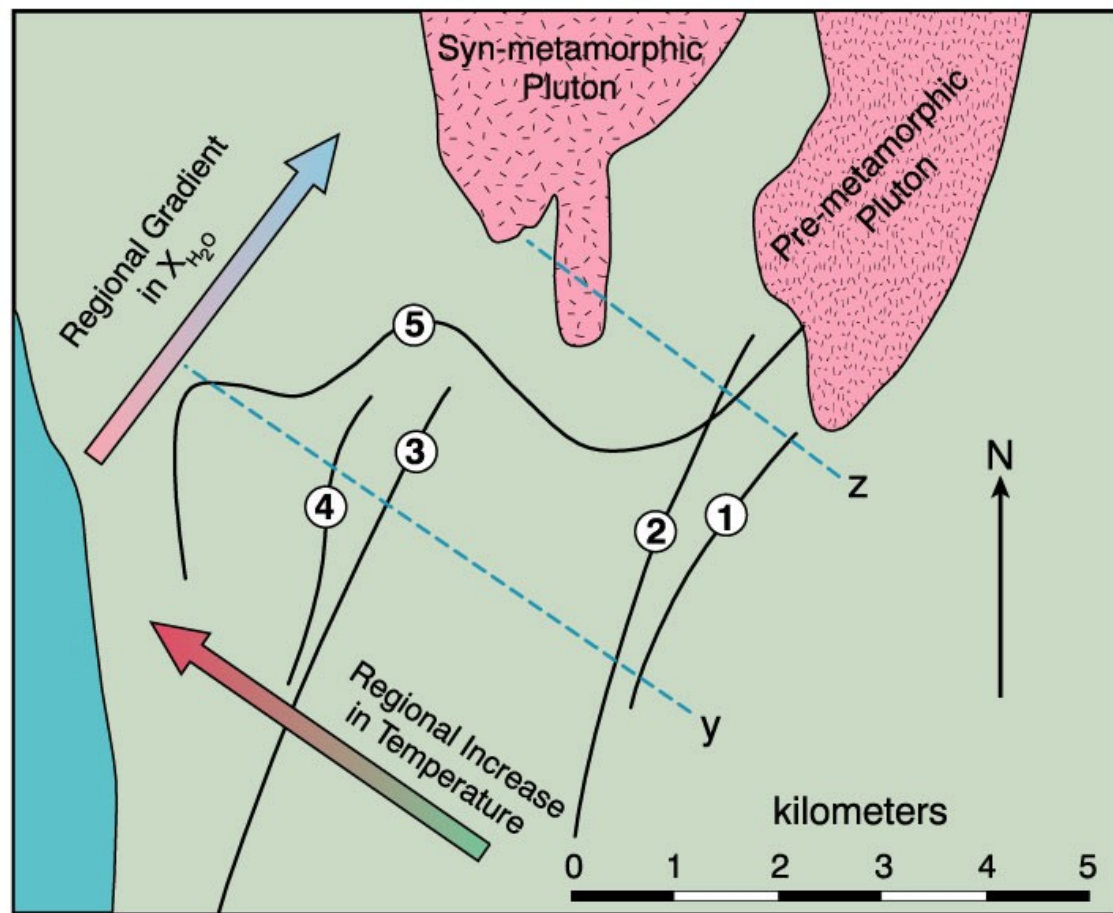
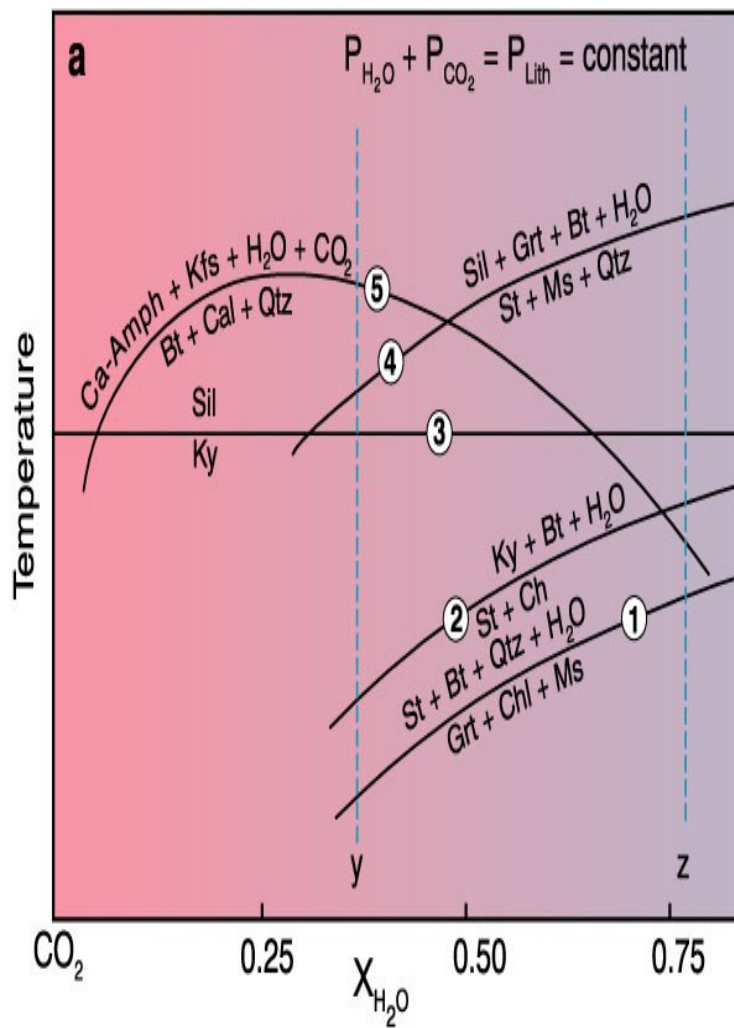




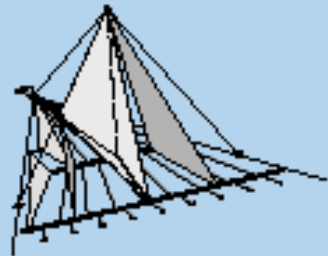
- vliv CO2 na reakce v okolních metapelitech:



T- $X_{H_2O}$  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  $X_{H_2O} = 0.25$ ). 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

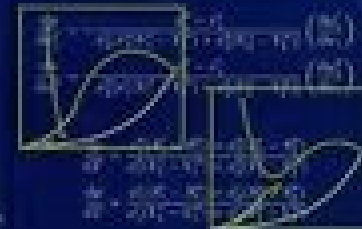
 Springer

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