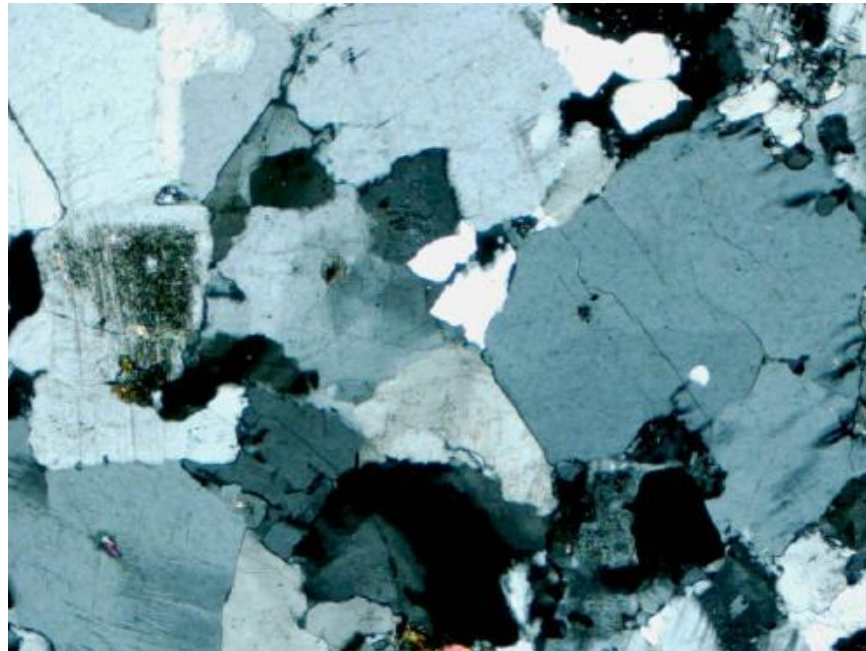


Granity a kontinentální kůra

IV

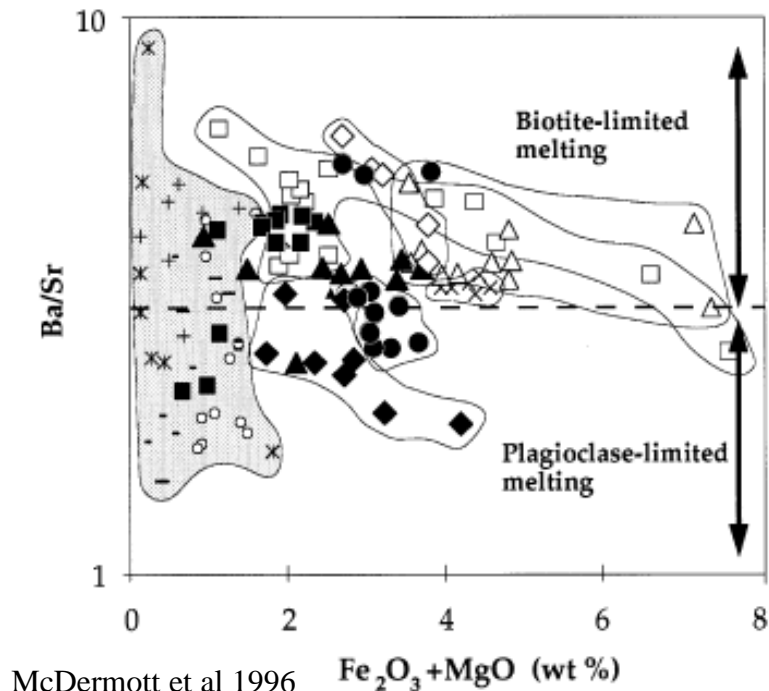
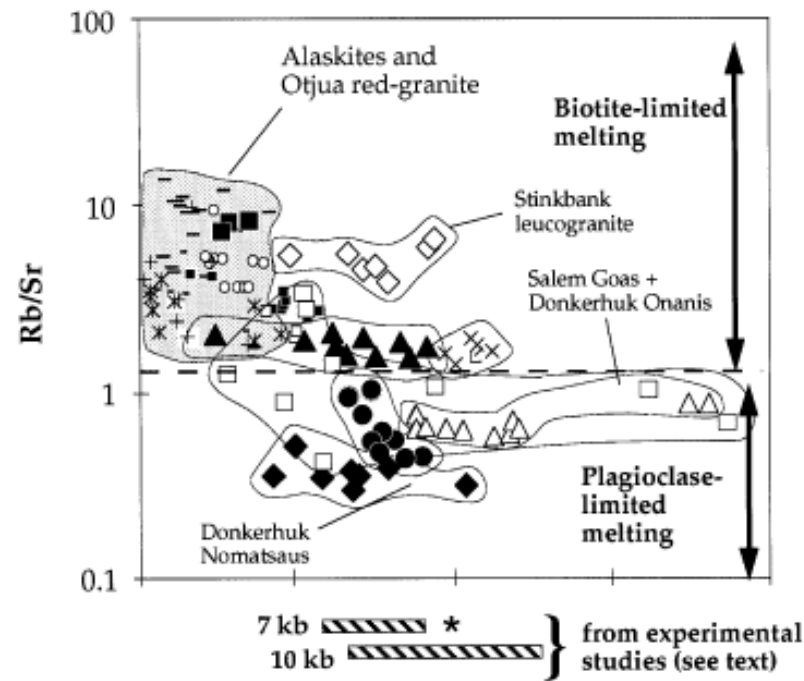
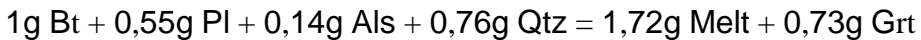
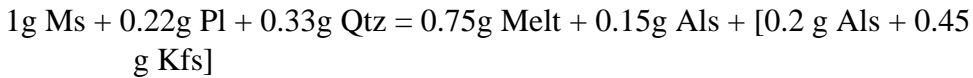
(Chemické složení granitů)

David Buriánek



- Vysoké obsahy Rb, Li a Cs mohou indikovat vznik granitů dehydratačním tavením slíd (Icenhower a London, 1996).
- U slabě diferenciovaných granitů vzniklých dehydratačním tavením může poměr Rb/Sr ukazovat na mechanismus vzniku magmatu (Inger a Harris, 1993; Harrison et al., 1999).
- Horniny s poměrem Rb/Sr > 5 byly derivovány dehydratačním tavením muskovitu.
- Horniny s Rb/Sr < 4,5 dehydratačním tavením biotitu.
- Příklady reakcí použitých při modelování:

McDermott et al 1996

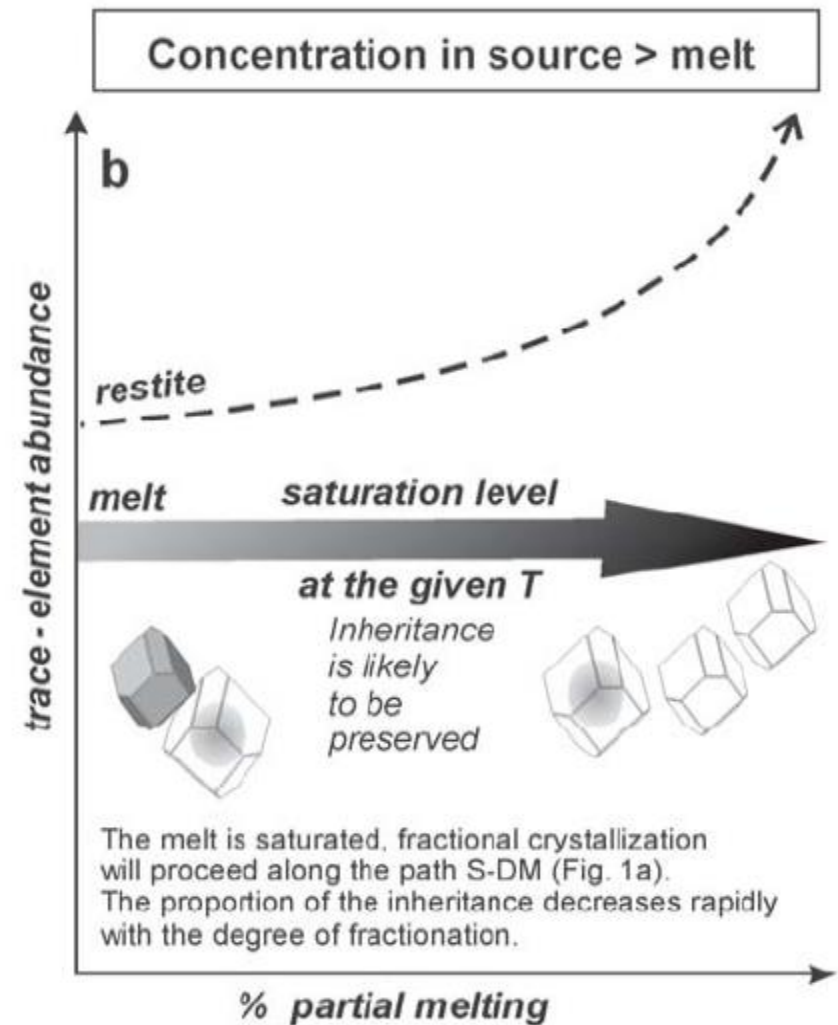


McDermott et al 1996

Fe₂O₃+MgO (wt %)

Chování akcesorických minerálů při parciálním tavení

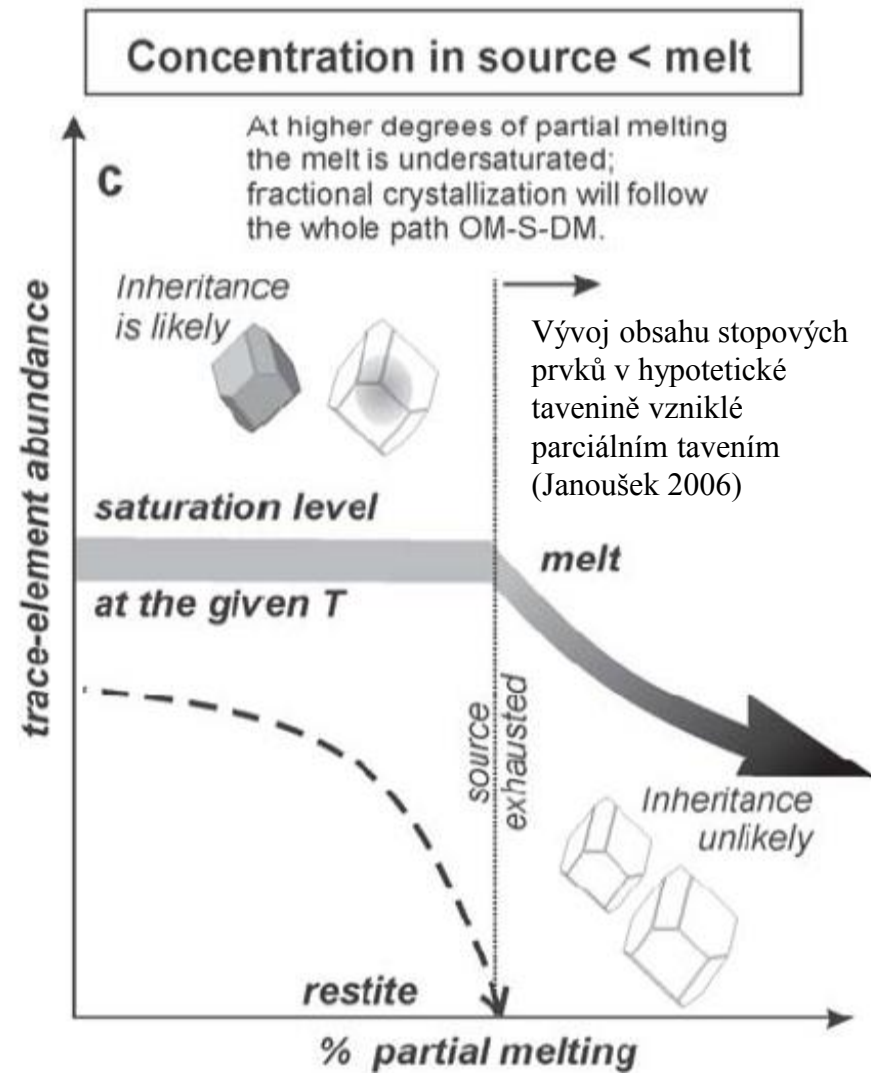
- existují dva základní scénáře jak se chovají akcesorické minerály při tavení (Watson a Harrison 1984)
- 1) koncentrace stopového prvku v protolitu je větší než saturační hodnota
- 2) koncentrace stopového prvku v protolitu je menší než saturační hodnota
- Při tavení je také důležitá kinetika těchto procesů velmi malá zrna zirkonu se v tavenině rozpustí už $< 700^{\circ}\text{C}$ reliktů krystalů nad $120\ \mu\text{m}$ mohou přetrvat i teploty 850°C (Watson, 1996)
- **1) koncentrace stopového prvku v protolitu je větší než saturační hodnota**
- tavenina byla satureována během tavení a obsah prvku v tavenině je konstantní a nezávislý na množství vzniklé taveniny
- přebytek prvku se ukládá v restitu a roste s intenzitou tavení
- v tavenině jsou přítomny xenokrysty z původního protolitu ale jejich množství klesá s intenzitou tavení



Vývoj obsahu stopových prvků v hypotetické tavenině vzniklé parciálním tavením (Janoušek 2006)

- **2) koncentrace stopového prvku v protolitu je menší než saturační hodnota**
- tavenina byla saturována jen v omezeném časovém intervalu než se vyčerpá množství přítomné v protolitu
- nebývají přítomny xenokrysty nebo zděděné krystaly
- restity po takovém tavení pak neobsahují akcesorické minerály obsahující zmíněný prvek

- důležitý je poměr rychlosti rozpouštění akcesorické fáze v protolitu oproti rychlosti uvolnění taveniny



- akcesorické fáze mohou být fyzikálně odděleny od taveniny (inkluzy v minerálech restitu)
- Rychlost rozpouštění ovlivňuje množství vody v tavenině (v tavenině chudé na vodu se akcesorické minerály rozpouští pomaleji).

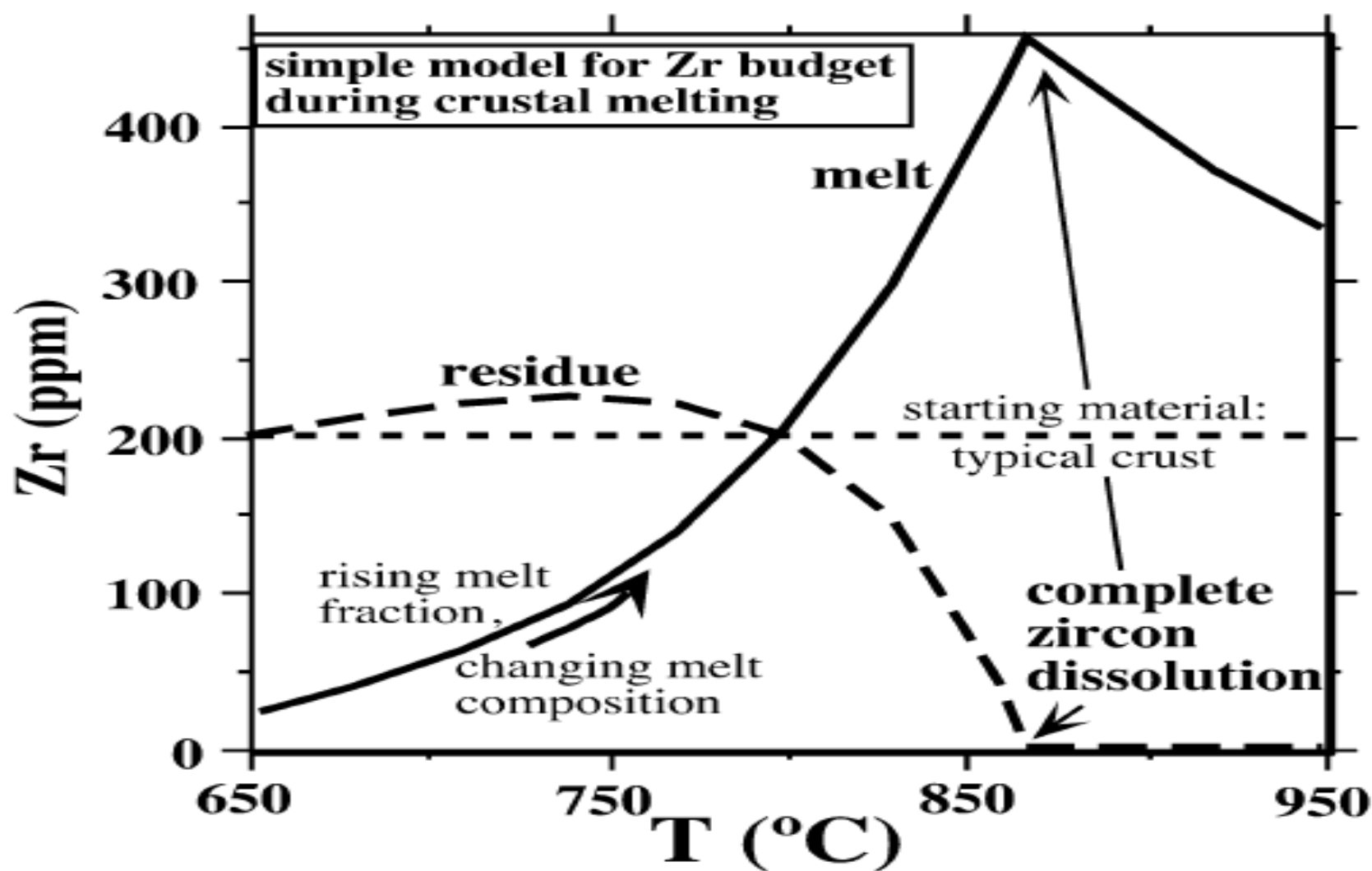
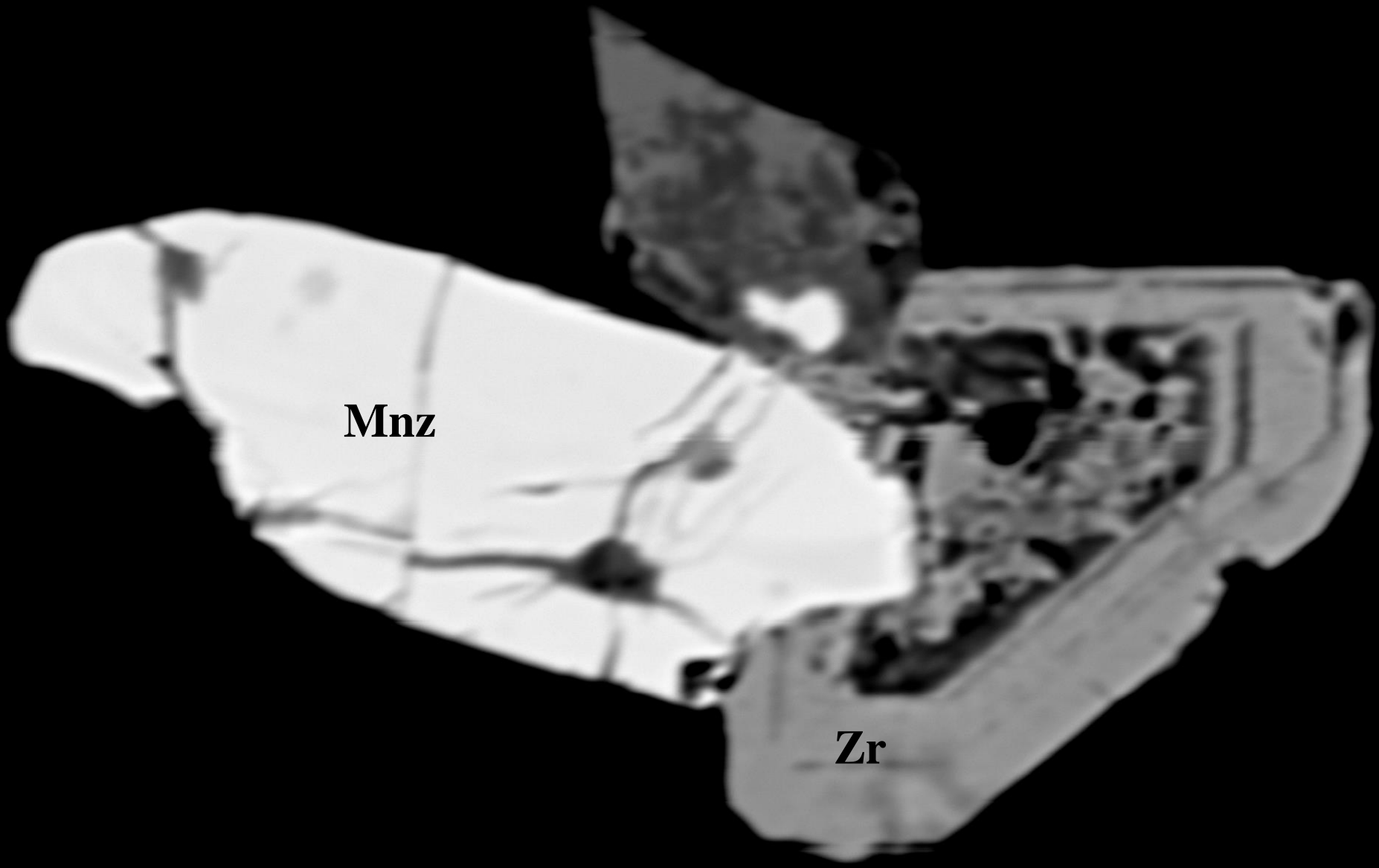


Figure 4. Schematic representation of Zr concentrations in evolving melts and residues during melting of typical crustal rock. Initial Zr concentration is taken as 200 ppm; melt composition is assumed to become less felsic (increasing M). Zr concentration in residue first rises (because initial concentration in melt at low T [temperature] is low), then falls as solubility and melt fraction rise; Zr in melt rises until all (accessible) zircon dissolves.

(Miller, 2003)



Mnz

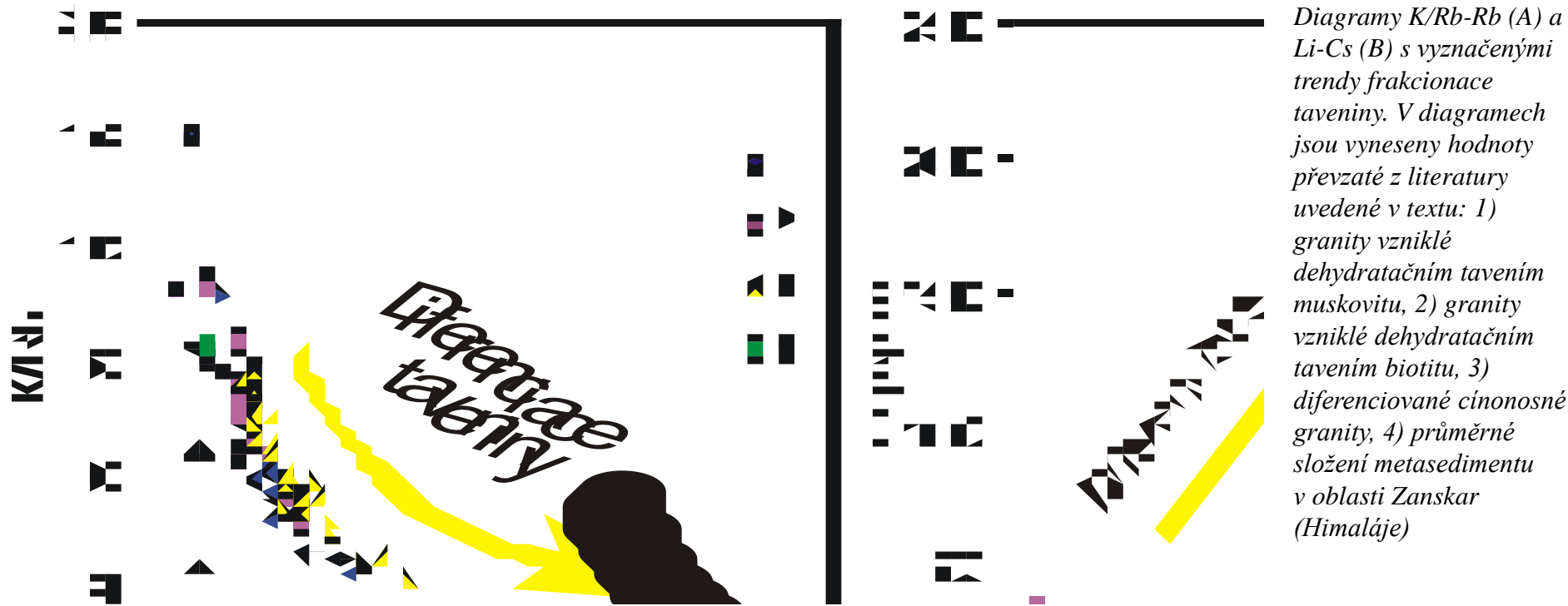
Zr

20. μm BSE 15. kV

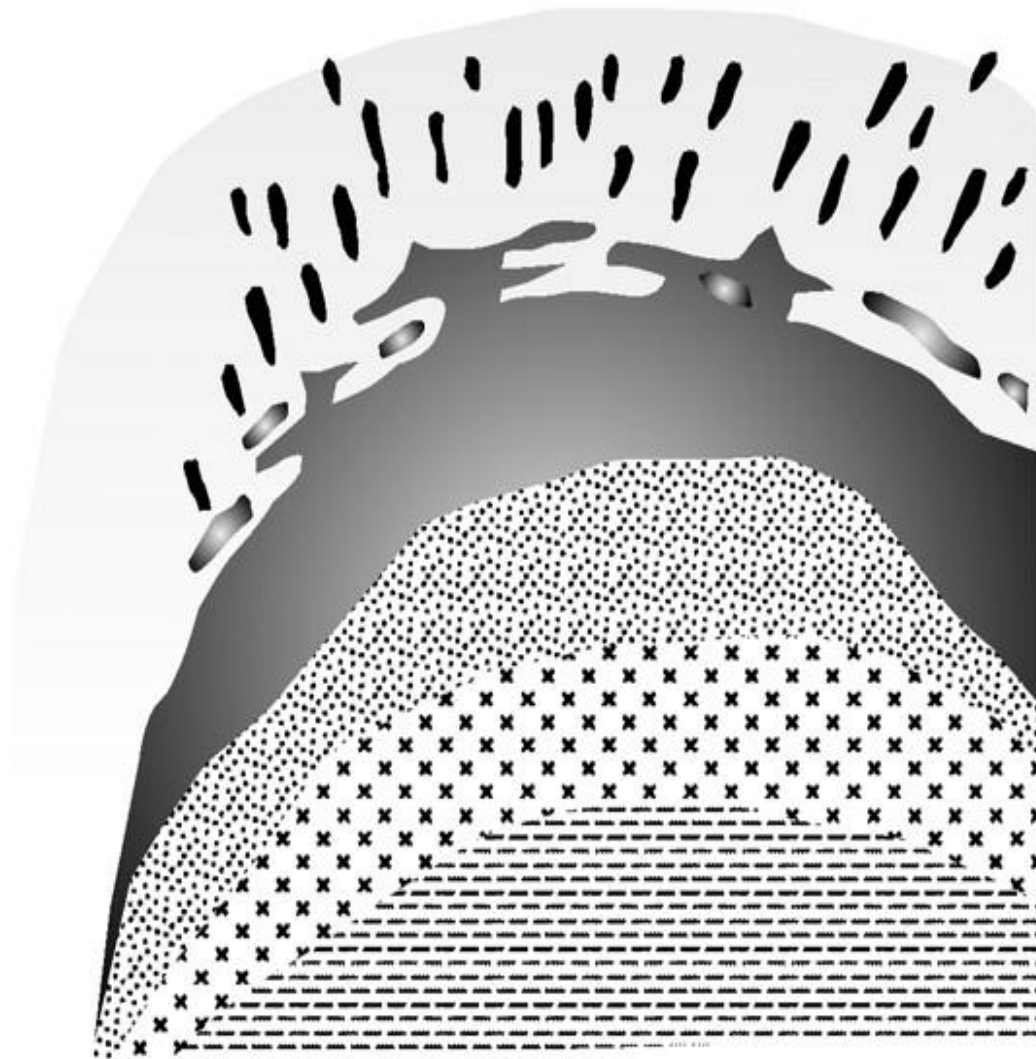
VI. 7. Diferenciace granitů

- Pro studium diferenciace peraluminických granitů použili Dostal a Chatterje (2000) poměru Nb/Ta a Zr/Hf. Niob a tantal jsou si chemicky velmi podobné mají i stejnou valenci (5+), proto se i podobně chovají během mnoha geologických procesů.
- Během krystalizace magmatu jsou oba prvky nekompatibilní a mohou se výrazně koncentrovat ve vysoce frakcionovaných horninách. Také zirkonium a hafnium mají stejnou valenci (4+) a jsou si geochemicky velmi podobné.
- Koncentrace Zr a Hf v tavenině při krystalizaci roste, a to až do doby, kdy začne krystalovat zirkon.
- U peraluminických leukogranitů můžeme pozorovat pokles obsahu Zr a Hf s postupující frakcionací, ale jejich vzájemný poměr Zr/Hf zůstává konstantní.
- Poměrně stabilní poměr Zr/Hf je vysvětlují autoři tím, že jsou jejich distribuční koeficienty mezi pevnou fází a taveninou podobné.
- V rozporu s tímto tvrzením je skutečnost že v zirkonu s nárůstem diferenciace poměr Zr/Hf klesá (Deer et al. 1992).
- Při vzrůstu stupně frakcionace stoupá obsah Nb a Ta, ale poměr Nb/Ta klesá.
- Poměr Nb/Ta může být výrazně ovlivněn působením fluid a je v kontinentální kůře nižší než v plášti nebo v chondritech. Zatím co poměr Zr/Hf je v kontinentální kůře konstantní a dosahuje hodnot typických pro chondrity (kolem 36).
- Obsah Ta pozitivně koreluje s obsahy Rb, Li a F. Obsahy těchto prvků výrazně stoupají v horninách, které prošly výraznou diferenciací.

- Během diferenciacie granitů stoupá ve zbytkové tavenině poměr Rb/Ba a obsah Si, Na, Rb, Li, Cs, F, Sn, avšak naopak klesá obsah Fe, Mg, Ti, Ca, K, Ba, Sr, REE a poměr K/Rb (Dostal a Chatterjee, 2000; Ramiréz a Grudving, 2000).
- Pro chondrity se poměr K/Rb pohybuje kolem 242 (Anders a Grevesse, 1989) a u většiny korových hornin se setkáváme s hodnotami mezi 150 až 350 (Taylor, 1965).
- Při nárůstu stupně diferenciacie vstupuje Rb přednostně do zbytkové taveniny a ve vysoce frakcionovaných granitech může poměr K/Rb klesat až pod 50.
- Nízké poměry K/Rb ($K/Rb < 100$) jsou některými autory považovány za indikátory interakce horniny s magmatickými fluidy nebo krystalizace granitu za přítomnosti fluidní fáze bohaté vodou (Clarke, 1992; Shearer et al., 1985).



a)



Pegmatite
Aureole

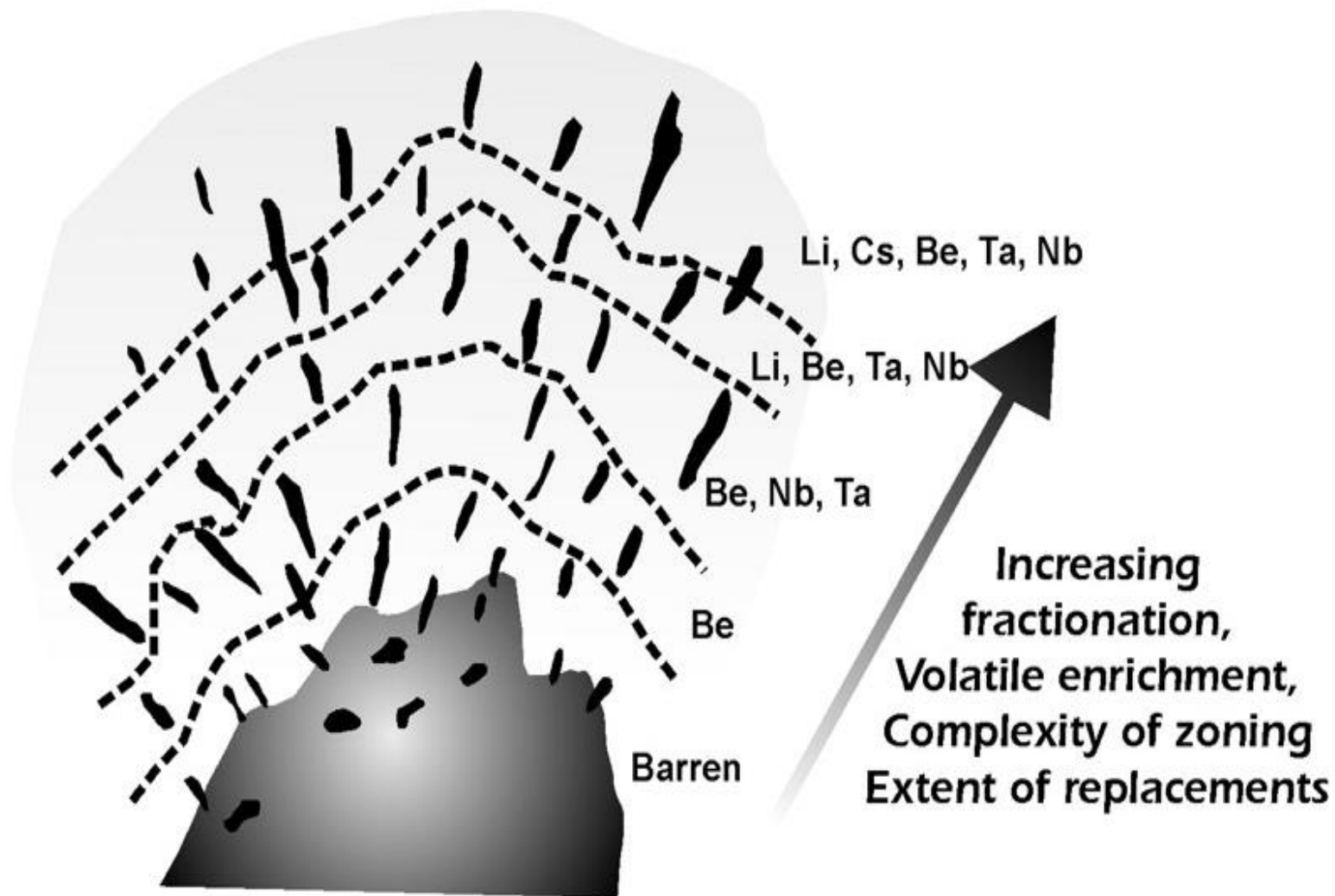
Pegmatitic
Leucogranite

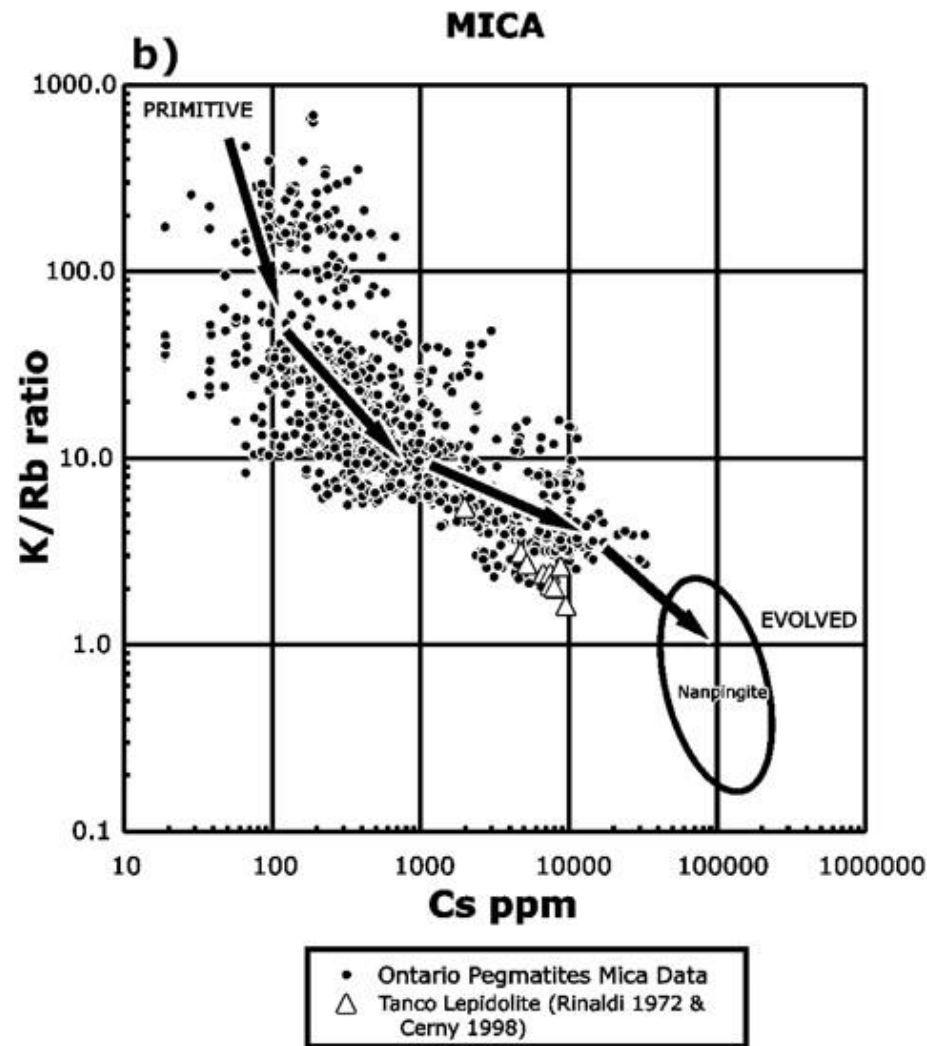
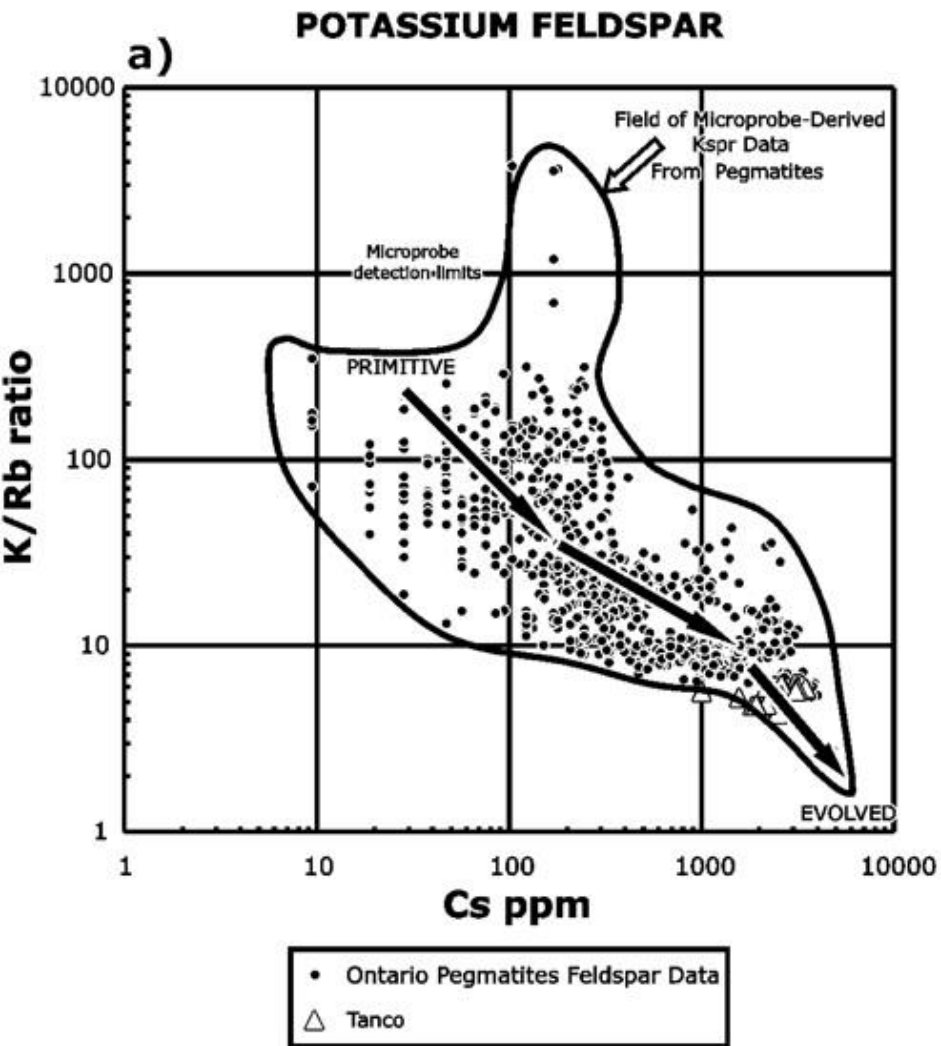
Coarse-Grained Muscovite
Leucogranite

Two-Mica
Leucogranite

Biotite Granite

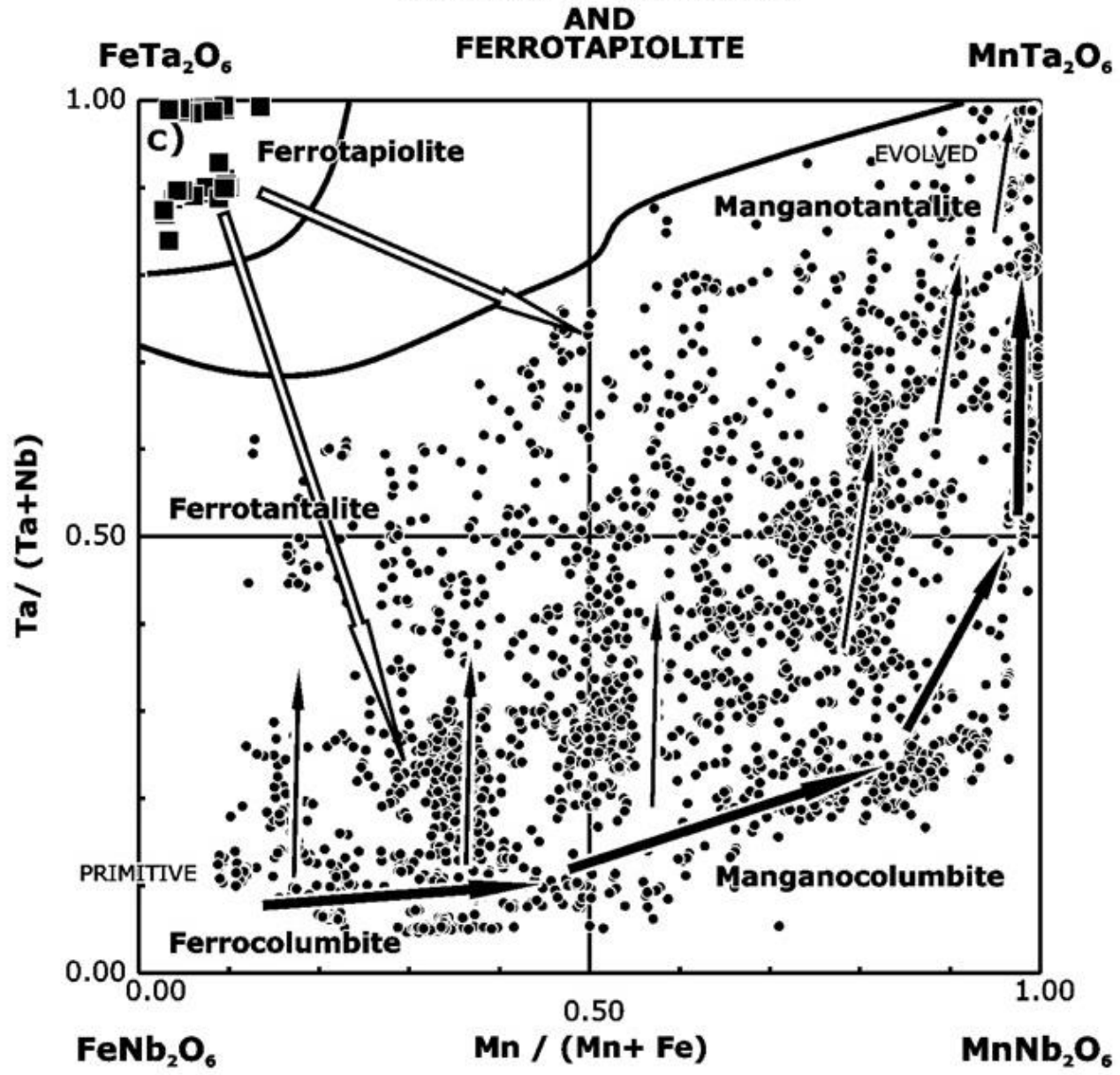
b)



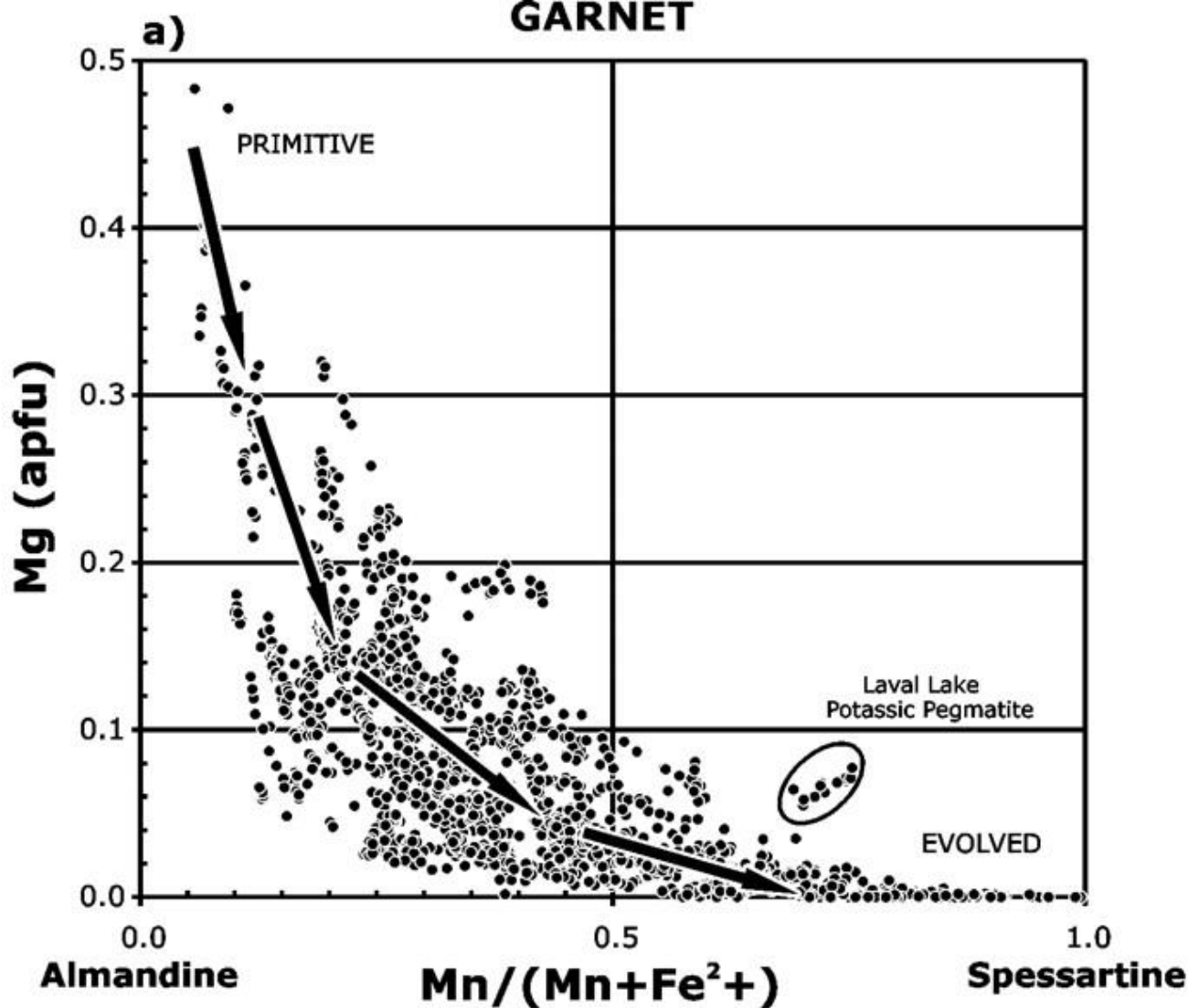


General fractionation trends for key pegmatite indicator minerals (modified from Breaks et al., 2003). All potassium feldspar, mica, columbite-tantalite, and ferrotapiolite compositions measured from the review of Ontario pegmatites by Breaks et al. (2003) are plotted, and compositions from Tanco pegmatite are also shown for comparison. (a) K/Rb vs. Cs for potassium feldspar, and (b) for mica. Data in (b) for the Tanco lepidolite are from Rinaldi et al. (1972) and from Černý et al. (1998). (c) Ta/(Ta+Nb) vs. Mn/(Mn+Fe) for columbite-tantalite and ferrotapiolite. The thick solid arrows represent the general fractionation trend from primitive ferrocolumbite to manganocolumbite to evolved manganotantalite. The thin solid arrows represent the fractionation trends of increasing Ta within individual pegmatites. The hollow arrows represent host rock contamination, which changes the composition of the Ta-oxide minerals from Ta-rich ferrotapiolite to Ta-poor ferrocolumbite or manganotantalite.

COLUMBITE-TANTALITE

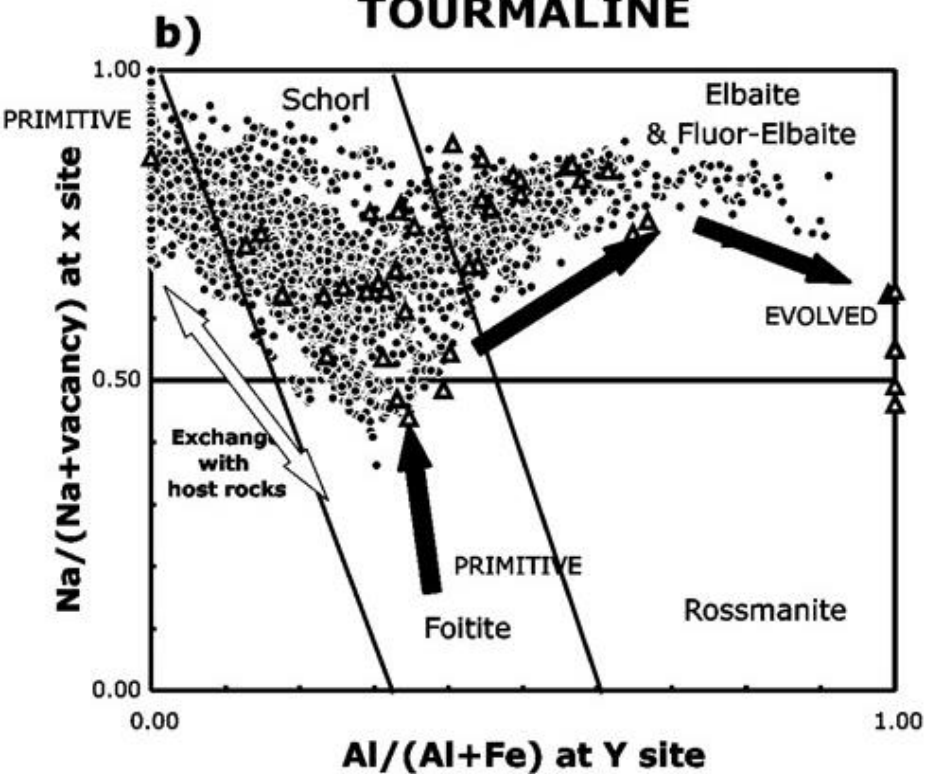


• Ontario Pegmatites Columbite-Tantalite Data
■ Ferrotaplolite Data

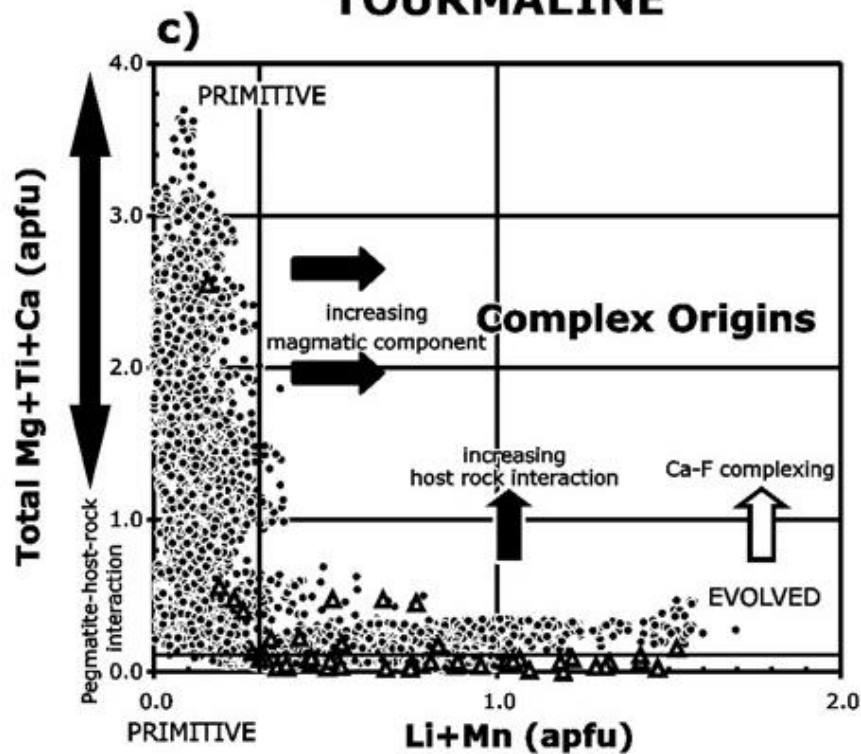


General fractionation trends for key pegmatite indicator minerals (modified from Breaks et al., 2003). All of the tourmaline and garnet compositions measured from the review of Ontario pegmatites by Breaks et al. (2003) are plotted, and compositions from the Tanco pegmatite are added for comparison. (a) Mg (apfu) versus Mn/(Mn+Fe) for garnet compositions in Ontario pegmatites (apfu stands for atoms per formula unit; i.e., the subscripted numbers in a mineral's formula). (b) Na/(Na+vacancy) at the X-site versus Al/(Al+Fe) at the Y-site for tourmaline compositions. The hollow arrow indicates tourmaline compositions which are contaminated by host rocks; the solid arrows show the magmatic fractionation trend from primitive foitite to evolved elbaite. (c) Total Mg+Ti+Ca (apfu) versus Li+Mn (apfu) for tourmaline compositions. Tourmalines contaminated by host rocks have elevated Mg, Ti, and Ca contents, whereas uncontaminated magmatic tourmalines have elevated Li and Mn contents.

TOURMALINE



TOURMALINE



- Ontario Pegmatites Tourmaline Data
- △ Tanco

VI. 8. Chování REE Y, Zr, Th a U během tavení metapelitů a diferenciace magmatu

- Obsahy vzácných zemin (REE) v peraluminických granitech jsou z velké části řízeny chováním akcesorických minerálů.
- Obsahy LREE a MREE jsou vázány především na apatit a monazit, zatímco HREE jsou vázány hlavně v granátu, zirkonu, apatitu, případně xenotimu (Ayres a Harris, 1997; Förster, 1998 a, b; Wark a Miller, 1993, Bea, 1996).
- Granát, apatit a monazit jsou hlavními nositeli REE v metapelitech (Ayres a Harris, 1997).
- Během tavení metapelitů většina granátu přechází do reziduální fáze. Chování REE v takto vzniklé granitové tavenině je řízeno hlavně monazitem a apatitem.
- Obsahy LREE a Th jsou závislé především na chování monazitu.
- Zirkony se na celkovém obsahu REE podílí jen podružně.
- Avšak z apatitu obsaženého v metapelitech se do taveniny dostává zhruba 10% LREE přibližně 50% MREE a > 90% HREE (Ayres a Harris, 1997).
- Podle těchto autorů není záporná Eu anomálie v himalájských leukogranitech výsledkem frakcionace plagioklasů či draselných živců, ale je řízena chováním apatitu a monazitu.
- Toto zjištění je však v rozporu se závěry Bea (1996), který předpokládá že přibližně 90 wt.% Eu v peraluminických granitech je obsaženo v živcích.

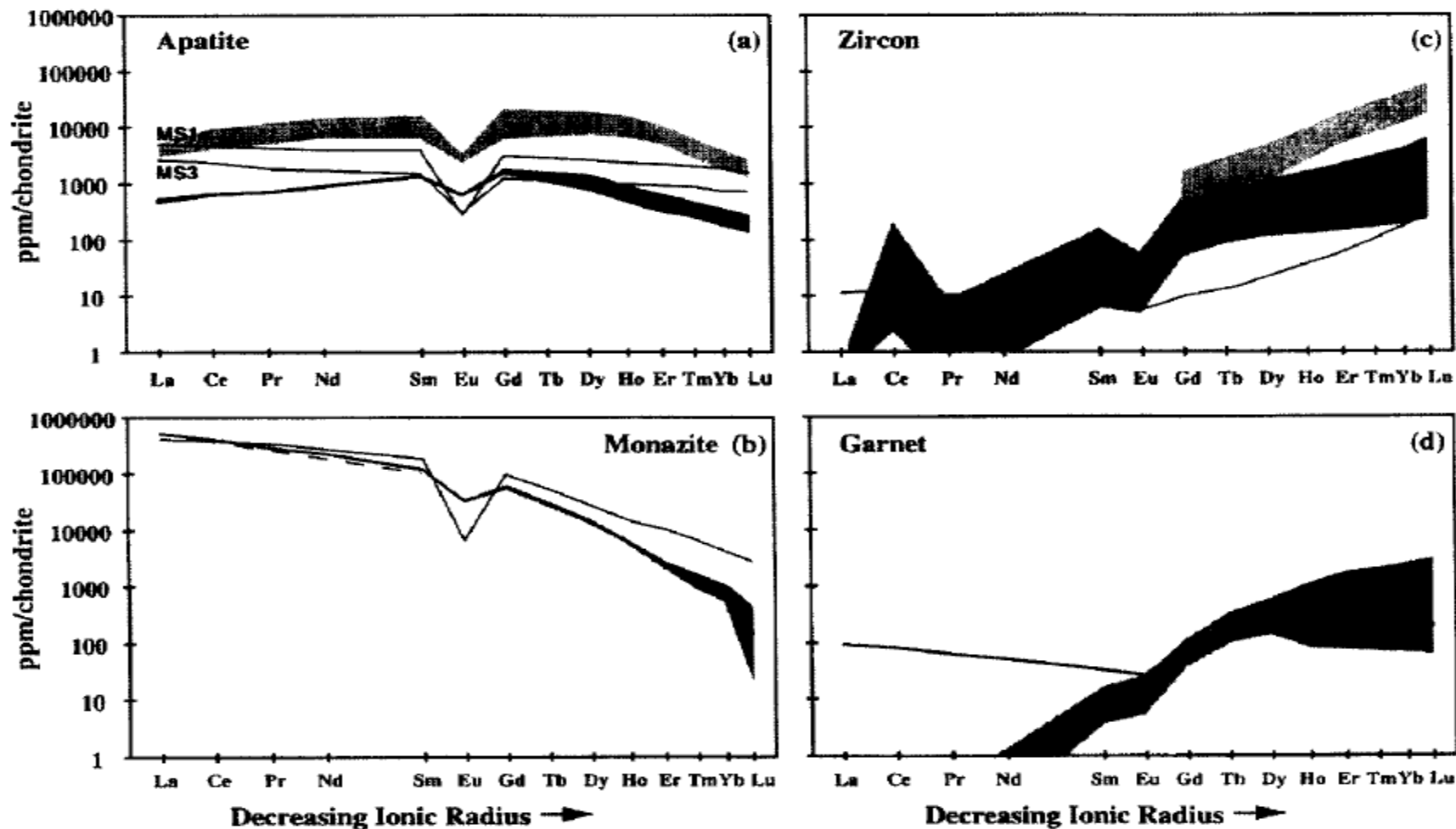


Fig. 3. (a, b) Chondrite-normalised REE concentrations for REE-bearing phases in Zanskar metapelites. (a) Apatite: dark shading and thick line = range and average PAN3 apatite compositions; light shading = range of apatite compositions in Naegi granite (Suzuki et al., 1990); thin solid lines = apatites ms-1 and ms-3 in peraluminous migmatite (Bea et al., 1994). (b) Monazite: shading and thick line = range and average PAN3 monazite compositions; thin solid line = average monazite in peraluminous migmatite (Bea et al., 1994); dashed line = average monazite composition from Rapp and Watson (1986). (c) Zircon: dark shading and thick line = range and average PAN3 zircon compositions; light shading = range of zircon compositions in Naegi granite (Suzuki et al., 1990); thin line = zircon ms-1 in peraluminous migmatite (Bea et al., 1994). (d) Garnet: shading = range of compositions from SIMS analysis of PAN2 garnets; solid line = garnet composition from INAA bulk analysis of PAN2 garnet separate.

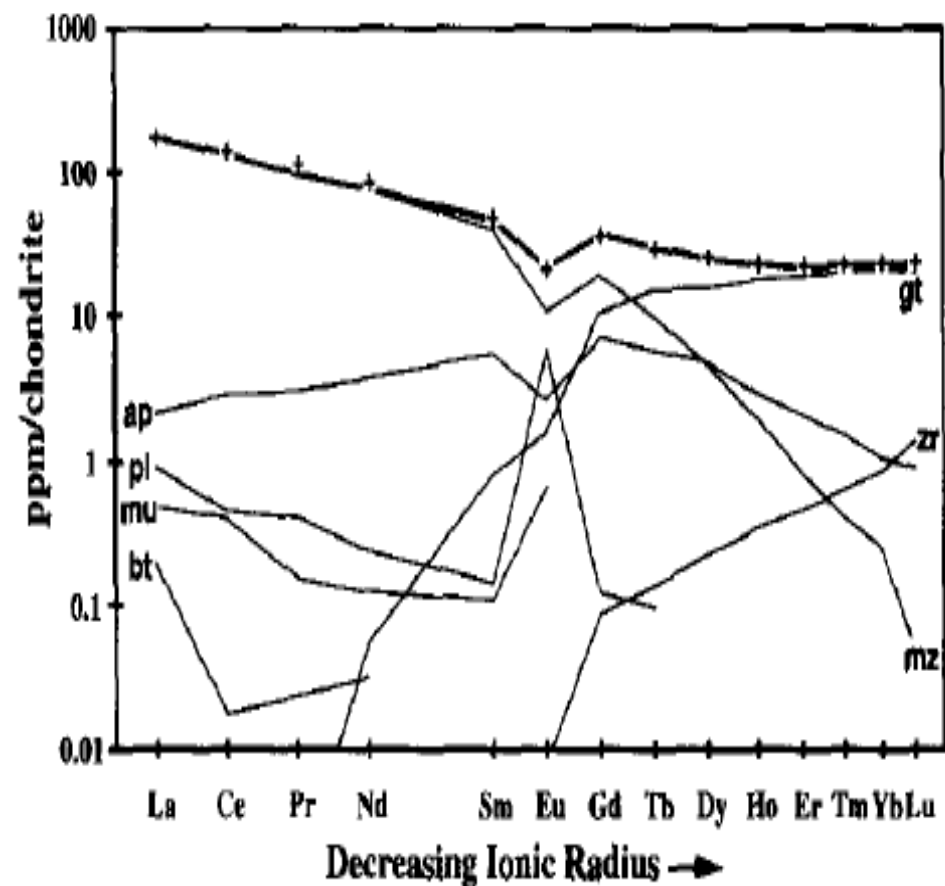


Fig. 4. Modelled chondrite-normalised REE distributions between phases in metapelite assemblage calculated by mass balance using mineral weight percentages given in Table 3 (row 1); + = measured bulk-rock data for PAN2; thick line = modelled values for PAN2; *ap* = average apatite (PAN3); *mu* = average muscovite (PAN2); *pl* = average plagioclase (PAN3); *bt* = average biotite (PAN2); *mz* = average monazite (PAN3); *zr* = average zircon (PAN3); *gt* = bulk INAA garnet analysis (Tb–Lu) and mean La–Gd from SIMS (PAN2).

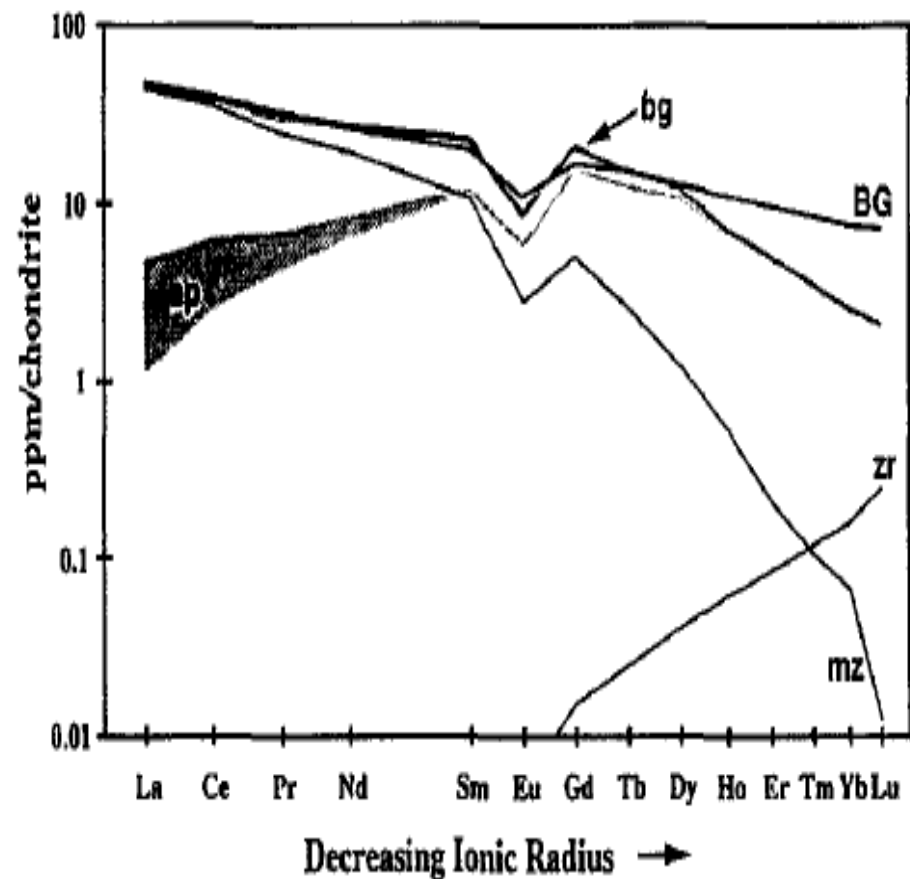
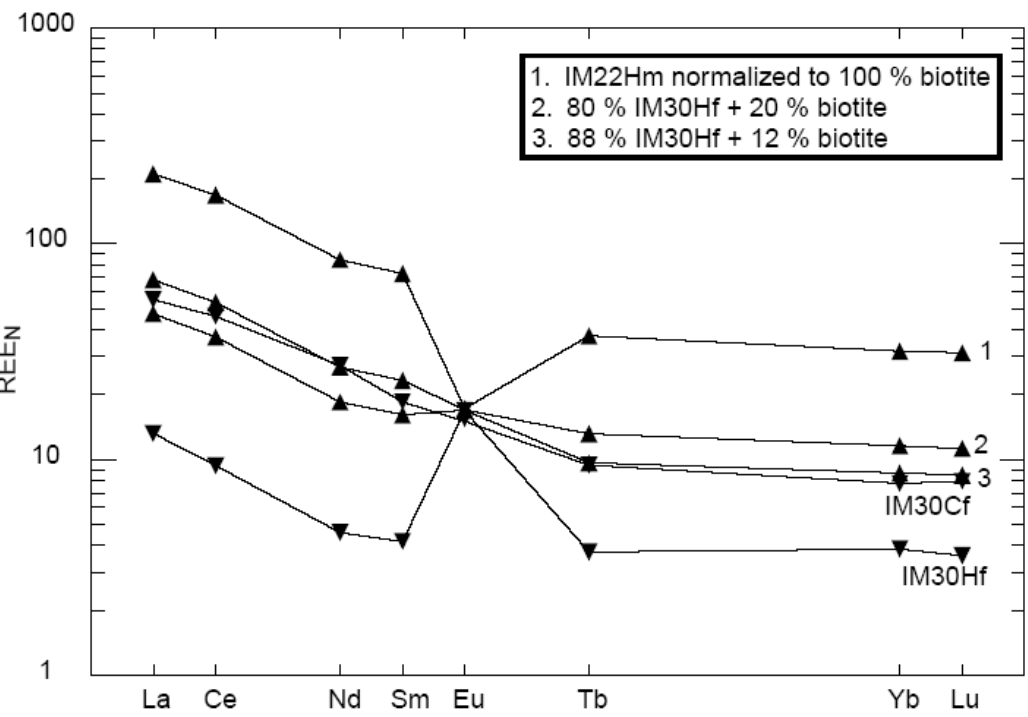


Fig. 6. Chondrite-normalised REE contributions of accessory phases to the total REE budget of biotite leucogranites; *BG* (thick line) = average biotite leucogranite composition; *bg* (shaded line) = modelled biotite leucogranite; *ap* (light shading) = possible range of contributions from apatite; *zr* = zircon; *mz* = monazite.

- Chování akcesorických minerálů během parciálního tavení je výrazně ovlivněno tím, zda jsou tyto situovány na hranicích zrn nebo uzavřeny uvnitř minerálů (Watson et al., 1989).
- Zatím co v prvním případě jsou minerály přístupné tavenině a mohou se v ní rozpouštět, v druhém případě jsou při parciálním tavení často od taveniny izolovány a zůstávají v restitu.
- Právě akcesorie jako monazit, xenotim a zirkon jsou často uzavřeny v minerálech (> 70 wt.% těchto akcesorií), a to zejména v biotitu (Bea, 1996). Z toho vyplývá, že chování akcesorií je během tavení výrazně ovlivněno chováním biotitu. Při tavení metapelitů vzrůstá s nárůstem teploty (stupně tavení) obsah REE a poměr LREE/HREE

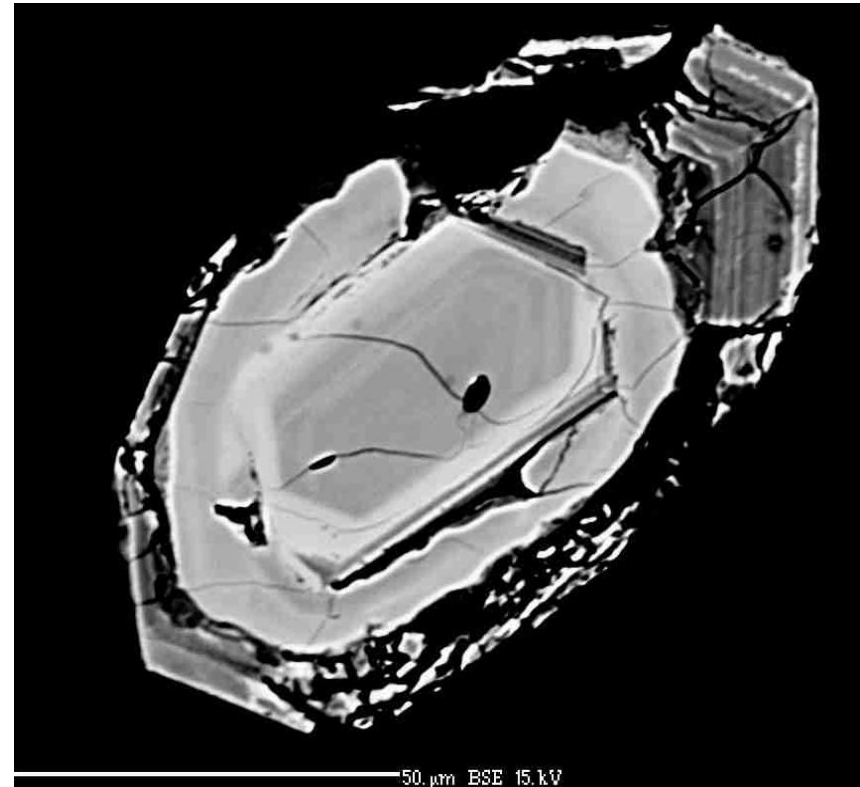


Modelovaný tvar křivky vzácných zemin anatektických granitů jako výsledek tavení biotitu s akcesorickými fázemi, IM30HF je složení leukosomu (Milord et al. 2001).



Zirkon

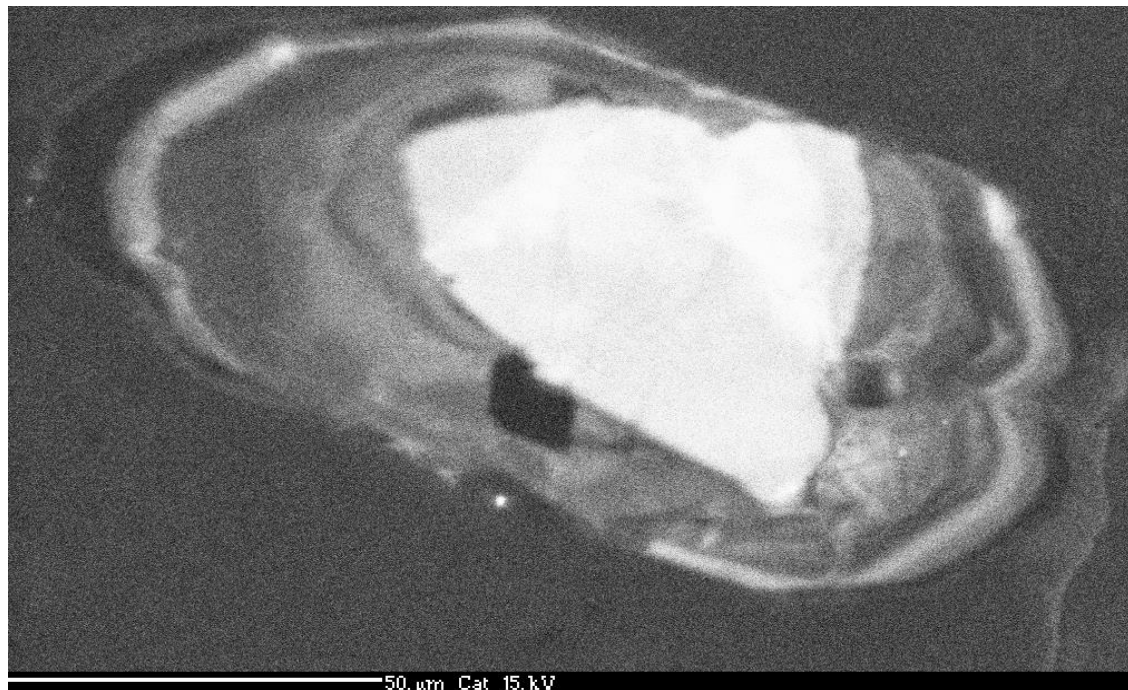
- Je to nesosilikát s obecným vzorcem: ABO_4
- $A = Zr^4, Hf^4, Y^3, REE^3$ (také Ce^4), $Sc^3, Ca^2, U^4, Th^4, Nb^5, Ta^5, Ti^4, Pb^2, Fe^2$ a Fe^3
- $B = Si^4, Al^3, P^5, S^6$
- $O = O^2, OH, F, Cl$
- Důležité substituce jsou:
 - 1) $Zr = Hf$ (zirkon – hafnon)
 - 2) $Zr + Si = (Y, REE) + P$ (zirkon – xenotim)
 - 3) $Zr = (U, Th)$ (zirkon – coffinit nebo thorit)
 - 4) $2 Zr = (REE, Fe)^3 + (Nb, Ta)$
 - 5) $2 Si = Al + P$
 - 6) $Zr + O = REE + (OH, F)$



- Podle Deera et. al. (1992) obsah Hf v zirkonu stoupá se stupněm diferenciacie granitů.
- Zirkon obecně preferuje spíše těžké REE (Gd-Lu) oproti lehkým REE (La-Eu).
- Zirkony navíc mívají pozitivní Ce anomálii způsobenou tím, že Ce^3 má iontový poloměr blízký Zr^4 .
- Zirkony také mívají zápornou Eu anomálii, protože Eu nemá pro strukturu zirkonu vhodný iontový poloměr.

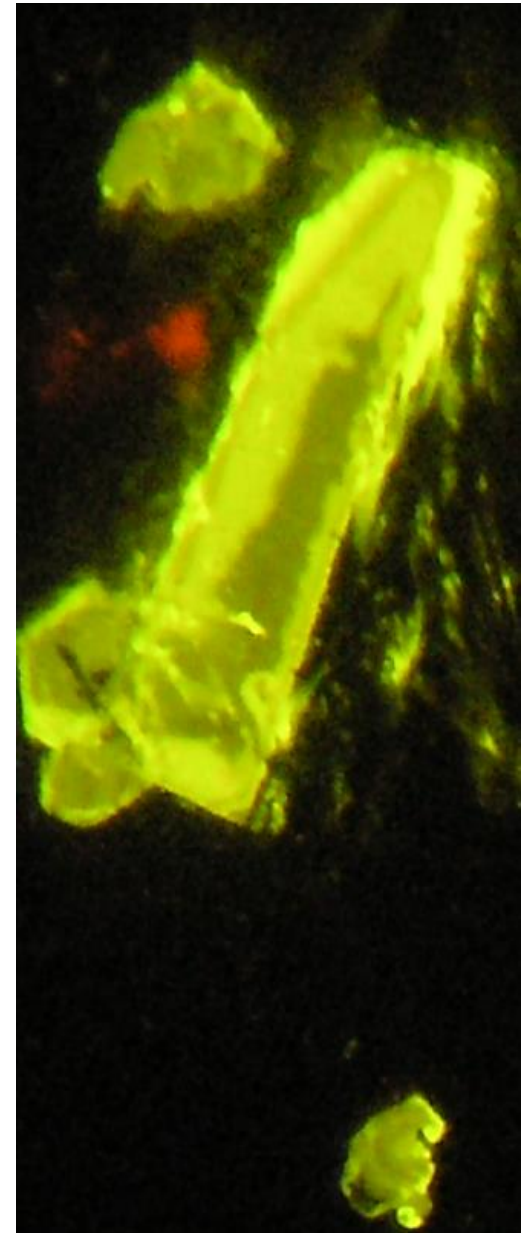
Zonálnost zirkonu

- Bez zonálnosti jsou pouze zirkony krystalující rychle ve stabilních P-T-X podmínkách (např. některé pegmatity nebo A-typy granitů).
- Oscilační zonalita odráží výkyvy P-T-X podmínek během krystalizace.
- Sektorová zonálnost je indikátorem rychlého růstu, kdy byla rychlost obsazování jednotlivých krystalových ploch vyšší, než rychlost ustavování rovnováhy s okolní taveninou.
- Nepravidelná zonálnost vzniká, jestliže mezi jednotlivými zónami byly velké časové intervaly, což také znamenalo velké rozdíly v P-T-X podmínkách. Častá jsou například reliktní jádra, která se zachovala z období před vznikem granitu.

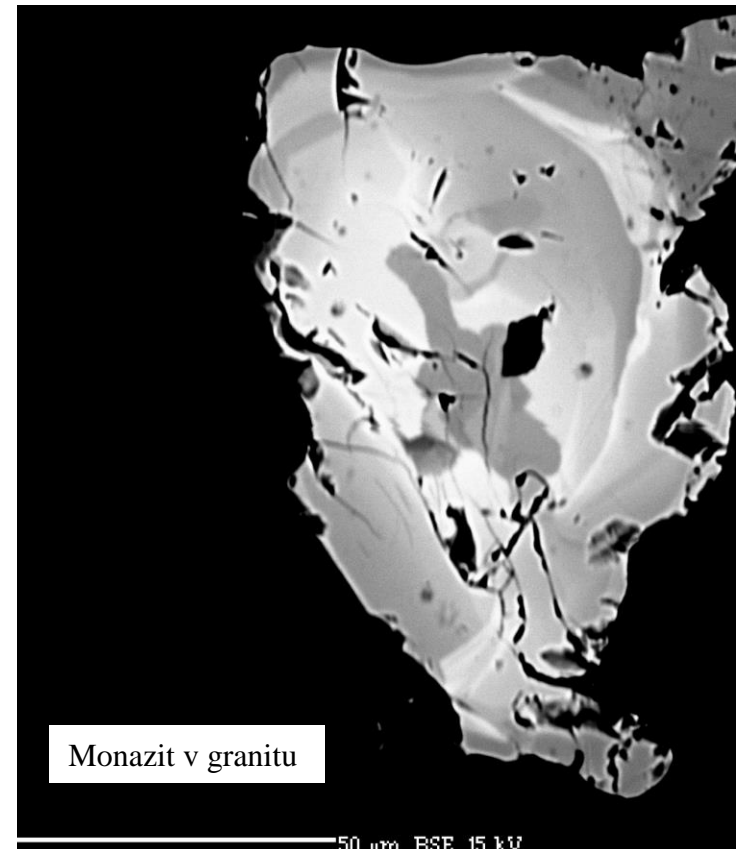


Primární Fosforečnany

- V peraluminických granitech se vyskytují především apatit – $\text{Ca}(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$, monazit CePO_4 a xenotim YPO_4 ve speciálních případech se však můžeme setkat s celou řadou dalších jako je amblygonit, trifylín a podobně.
- Podle Harrise a Ayrese (1997) je obsah vzácných zemin v leukokráních S-typových granitech závislý především na chování monazitu a apatitu během tavení a krystalizace.
- Ostatní minerály jako je zirkon nebo hlavní horninotvorné minerály (muskovit, plagioklas, granát, biotit) ovlivňují zastoupení REE jen velmi málo.
- Podle těchto autorů není záporná europiová anomálie v Himalájských leukogranitech výsledkem frakcionace plagioklasů či draselných živců, ale je řízena chováním apatitu a monazitu.
- V přírodě nacházíme téměř čisté koncové členy fluor-apatitu, chlor-apatitu i hydroxyl-apatitu.
- U syntetických apatitů byla zjištěna úplná mísivost, zatímco v přírodě nacházíme jen OH-F apatity do 10 mol. % Cl-apatitu, nebo téměř čisté chlor-apatity.
- Pro granity jsou typické OH-F-apatity často s příměsí Mn. Apatity koncentrují těžké i lehké vzácné zeminy, přičemž většinou bývají slabě obohaceny na HREE.



- Monazity výrazně koncentrují především LREE a mývají negativní europiovou anomálii.
- Monazit vytváří izomorfní řadu s huttonitem (ThSiO_4) a brabantitem (CaTh PO_4).
- Podle Harrise a Ayrese (1997) mají monazity z granitu nižší obsahy huttonitové komponenty než monazity v migmatitech jejichž natavením granity vznikly.
- Podle Forstera (1998) obsahují monazity z vysoce diferenciovaných S-typových granitů (bohatých na F a Li) vyšší obsahy brabantitové komponenty než méně diferenciované granity.
- Xenotimy jsou typické pro peraluminické granity s nízkými obsahy Ca. Mají nízké obsahy Th a LREE naopak výrazně koncentrují HREE.
- Podle Wolfa a Londna (1995) stoupá rozpustnost apatitu v tavenině od metaluminických granitů (0,1 hmot%) k peraluminickým (0,7 hmot %).
- Peraluminické magma vzniklé tavením metapelitů může rozpustit většinu nebo všechny apatit obsažený ve zdrojové hornině.
- Proto mívají S-typové peraluminické granity vysoké obsahy P_2O_3 (0,3 – 1,5 %).
- Zatímco rozpustnost apatitu v silně peraluminickém magmatu je vysoká (při 750°C a 200 MPa 0,7 hmot. % P_2O_5), rozpustnost monazitu a xenotimu je podstatně nižší $< 0,05$ hmot% P_2O_5 .



- Při diferenciaci S-typových granitů obsahy REE, Y, Th a U klesají s nárůstem stupně diferenciaci (Bea et al., 1994), tento trend je ale u I-typových granitů opačný (Sawka a Chappell, 1988).
- Nízké obsahy LREE a Th v diferenciovaných felzických horninách bývají spojovány s frakcionací monazitu (Wark a Miller, 1993).

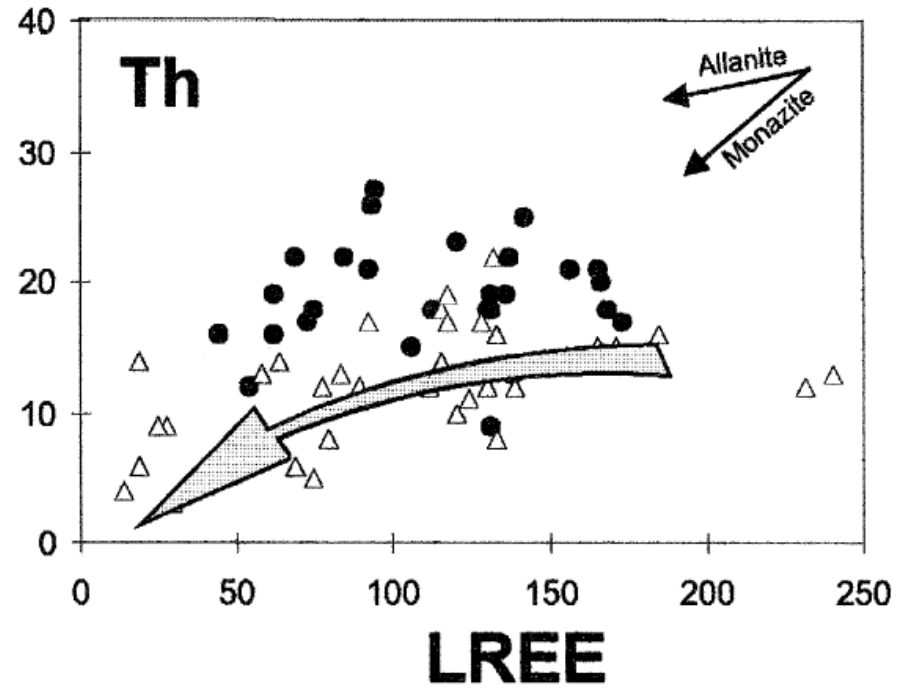
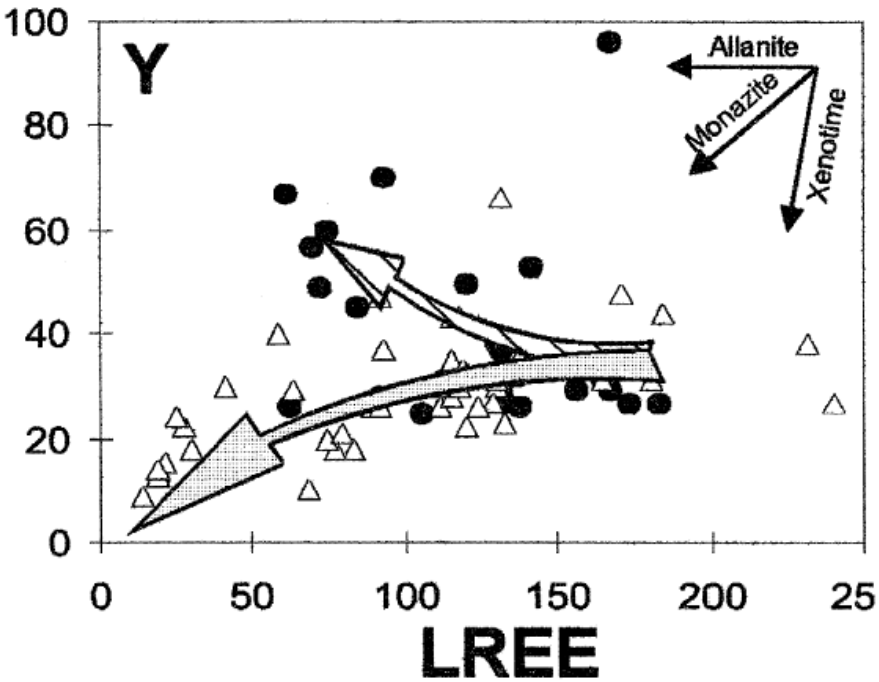
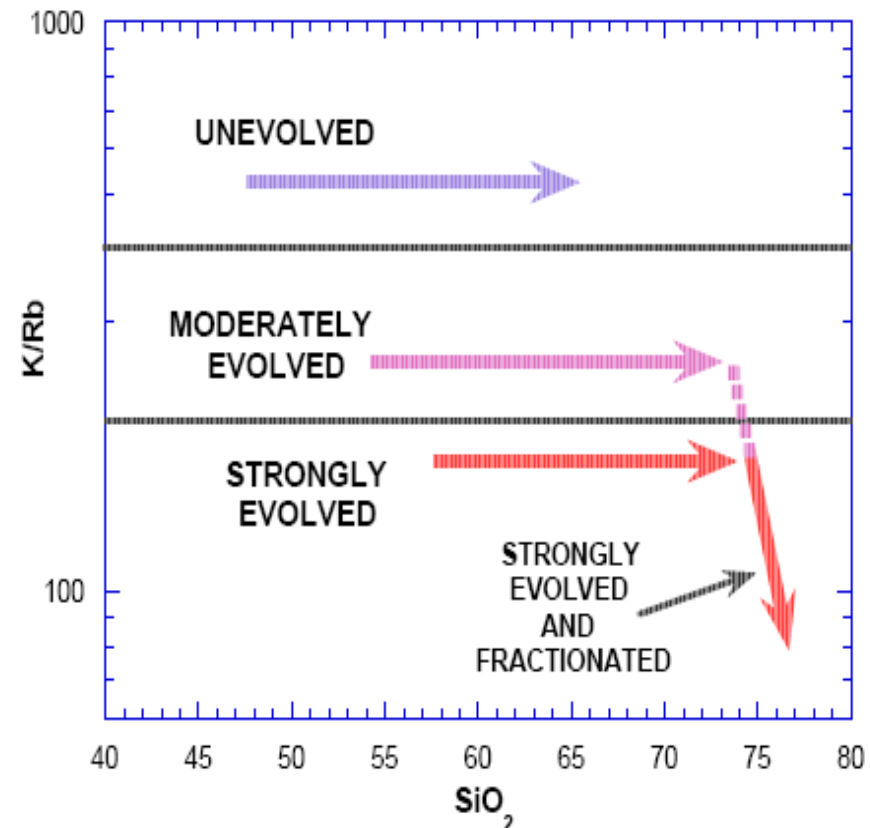


Diagram (Villaseca1998) ukazuje vliv akcesorických minerálů na složení granitů během frakcionace

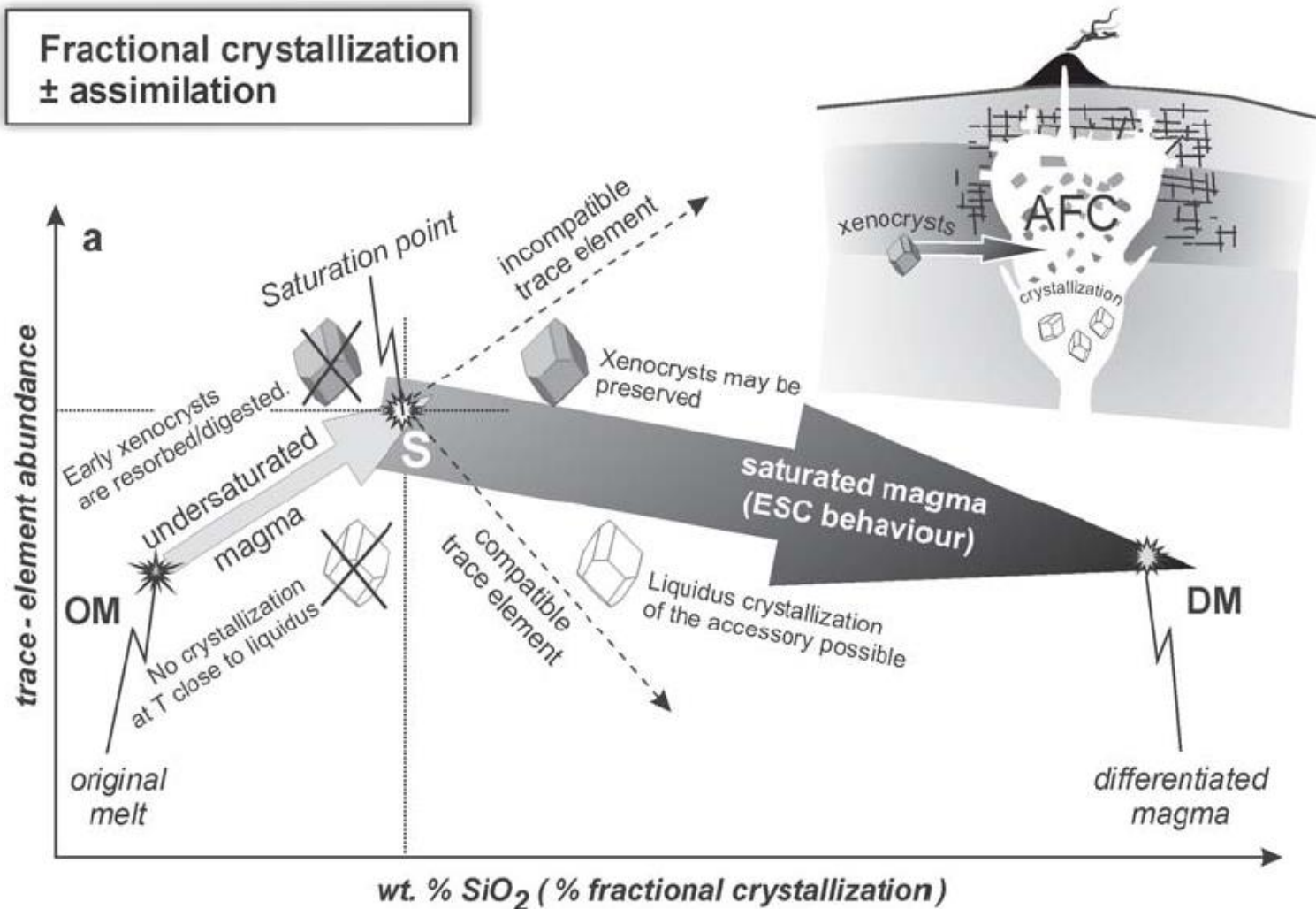
VI. 9. Peraluminické granity vzniklé výraznou diferenciací korových tavenin

- Chemické složení těchto granitů má poměrně velký rozptyl, což je dáno rozdílným stupněm diferenciací a rozdílným složením zdrojového materiálu.
- Obecně lze říci že jde o horniny s vysokým obsahem SiO_2 , Sn, Li, Rb, Cs, W, Mo, Be a F (Pollard et al., 1987).
- Z experimentů vyplývá, že diferenciací vede ke vzniku magmat s vysokým obsahem normativního albitu a velmi nízkou teplotou solidu, likvidu a viskozitou (Manning, 1981; Pichavant a Manning, 1984).
- Vysoká rozpustnost vody v bórem bohaté granitové tavenině je patrně jedním z nejdůležitějších faktorů, ovlivňujících vznik výrazných hydrotermálních alterací spojených s těmito horninami.
- Během diferenciací je zřetelný pokles nejen obsahu Sr, ale i Ba, Fe, Mg, Ti, Ca, K, REE. Je tedy zřejmé že poměr Rb/Sr není závislý jen na způsobu tavení, ale i na stupni frakcionace (Inger a Harris, 1992).



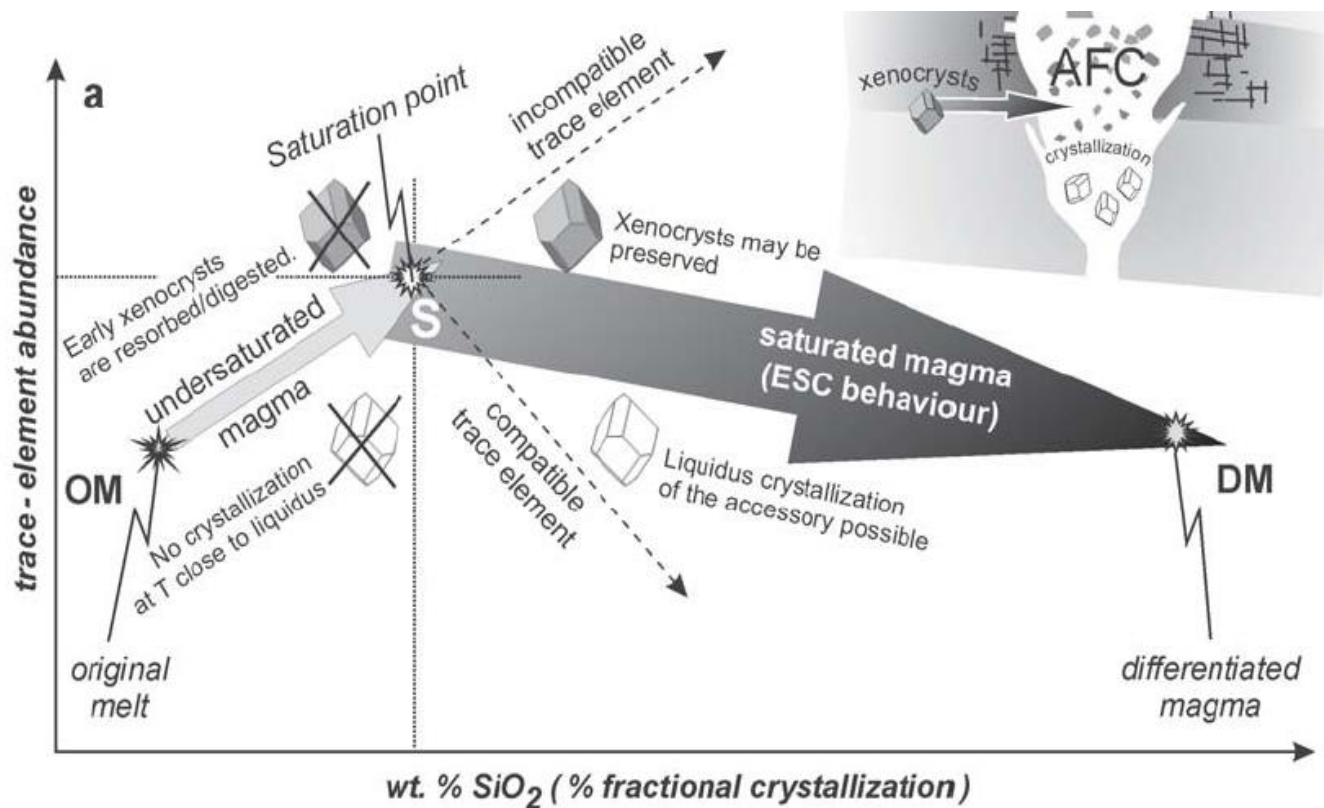
K/Rb diagram zobrazující vývoj chemického složení granitů

- Frakcionace akcesorických minerálů má výrazný vliv na změny chemického složení magmatu během krystalizace (Evans a Hanson, 1993).
- Prvky které jsou nekompatibilní pro hlavní horninotvorné minerály se koncentrují v akcesorických minerálech: Zr v zirkonu, P v apatitu, P a LREE (Ce) v monazitu, P a HREE v xenotimu (tyto prvky se označují - essential structural constituents (ESC)).



Vývoj obsahu stopových prvků v hypotetické magmatické suité která se vyvíjí frakční krystalizací (Janoušek 2006), ke krystalizaci akcesorických minerálů dochází jen když je překročen saturační bod (S).

- V tomto modelu se během první fáze krystalizace krystalují pouze hlavní horninotvorné minerály a obsah P, Zr, REE v tavenině roste až do bodu S.
- V bodě S je zbytek magmatu saturován stopovými prvky a začínají růst akcesorické minerály.
- Pokud je magma saturováno například Zr, mohou se zachovat starší xenokrysty z okolních hornin nebo zděděné z protolitu (inheritance, xenocrysts)



Vývoj obsahu stopových prvků v hypotetické magmatické suitě která se vyvíjí frakční krystalizací (Janoušek 2006), ke krystalizaci akcesorických minerálů dochází jen když je překročen saturační bod (S).

VI. 10. Tavenina a fluidní fáze

- Řada prvků, mezi něž patří také bór, má tendenci se koncentrovat ve zbytkových fluidech.
- Tato fluida pak mohou reagovat nejen s horninami v okolí plutonu, ale i přímo s granitem a to buď za podmínek solidu nebo raného subsolidu.
- Ve větších plutonických komplexech se fluidní fáze hromadí v apikální části plutonů.

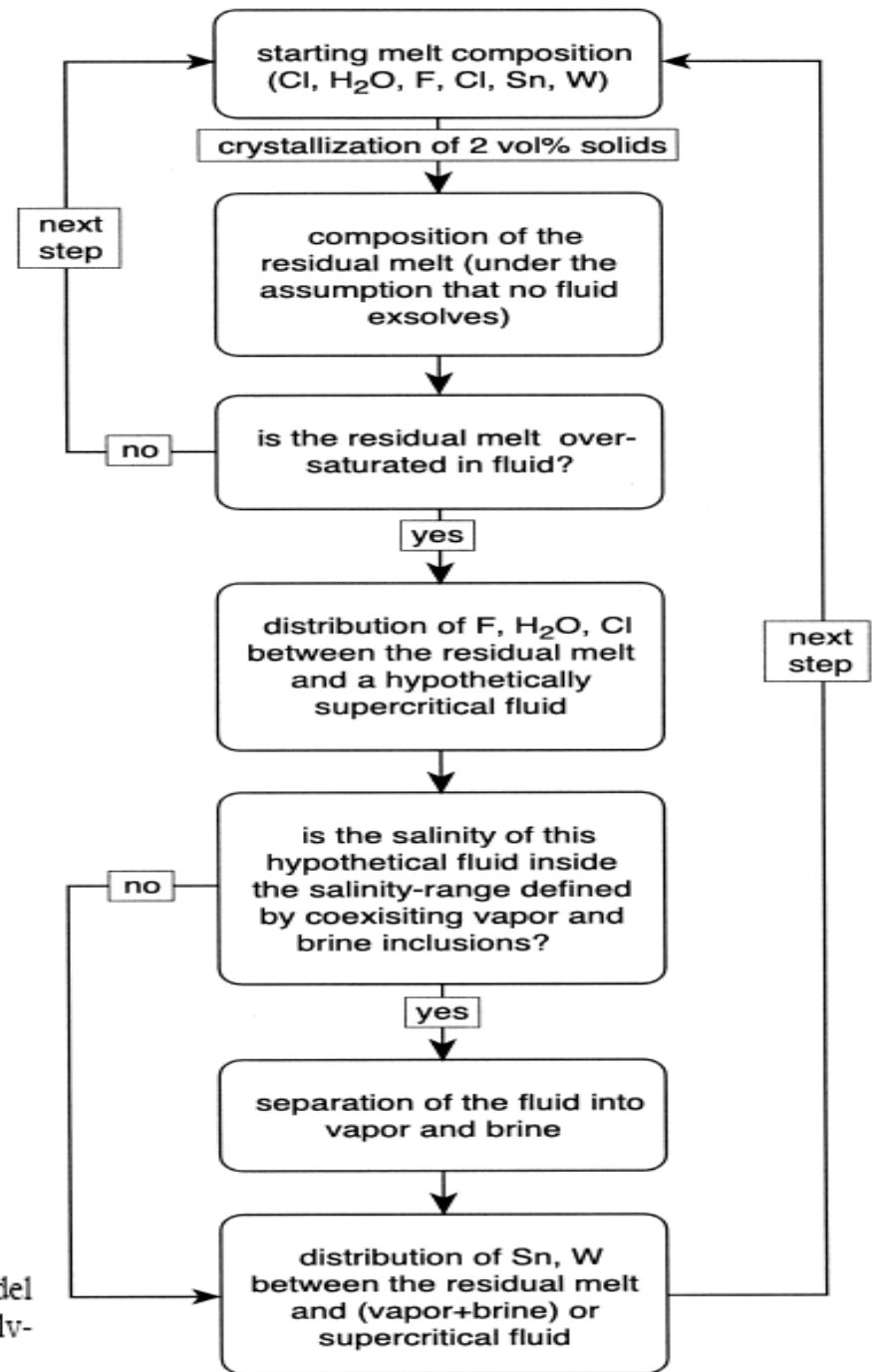
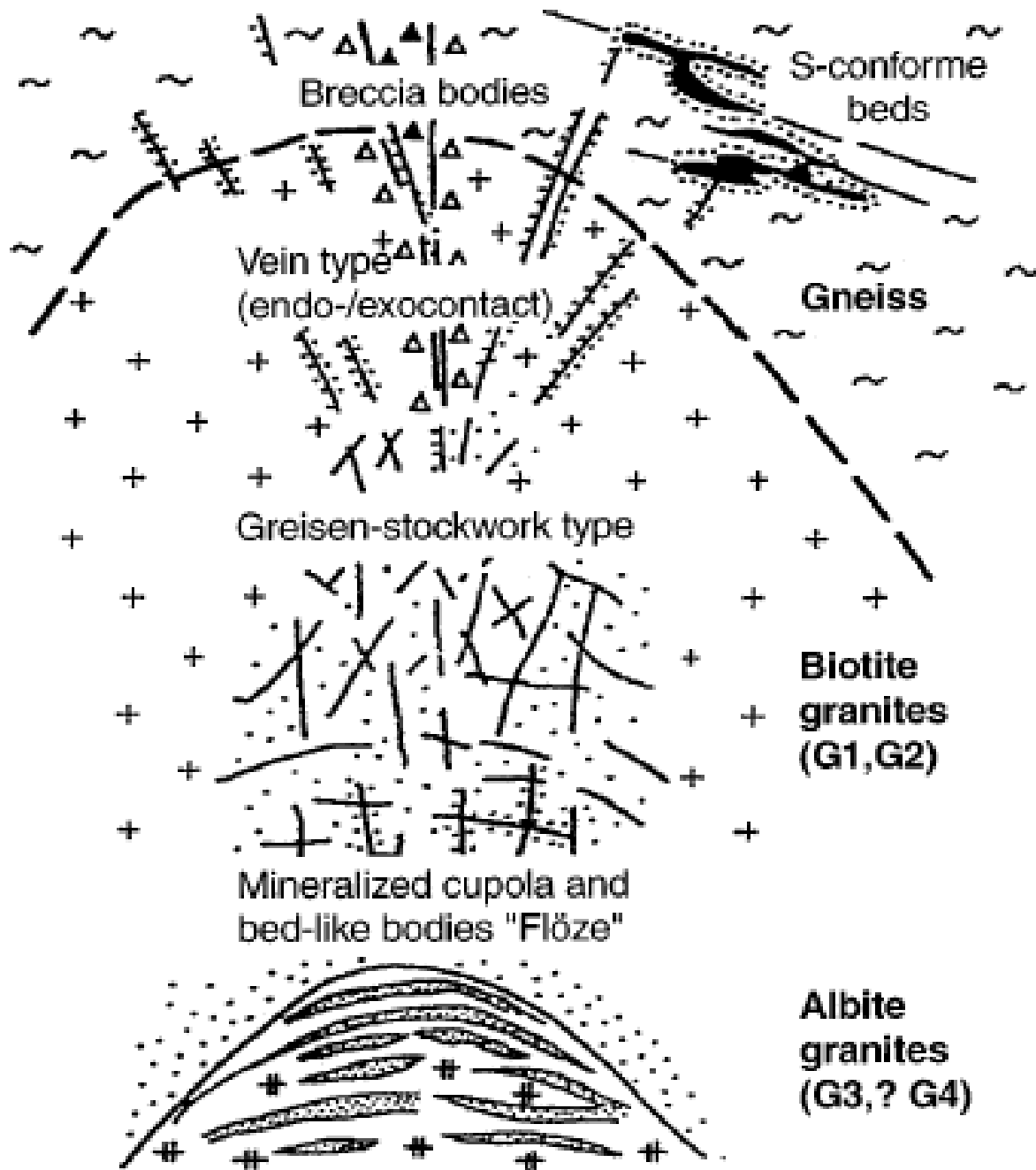
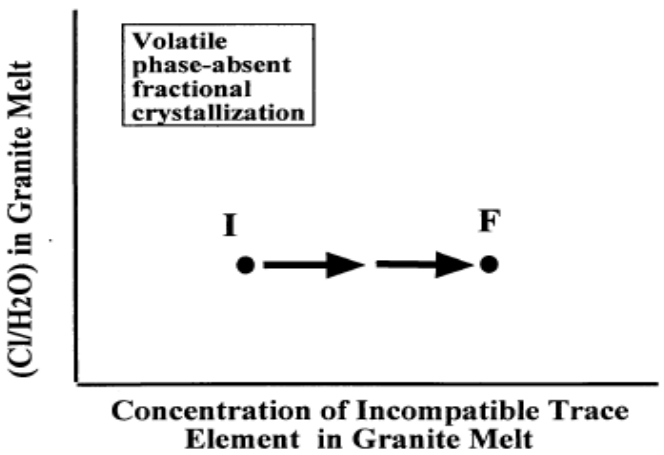
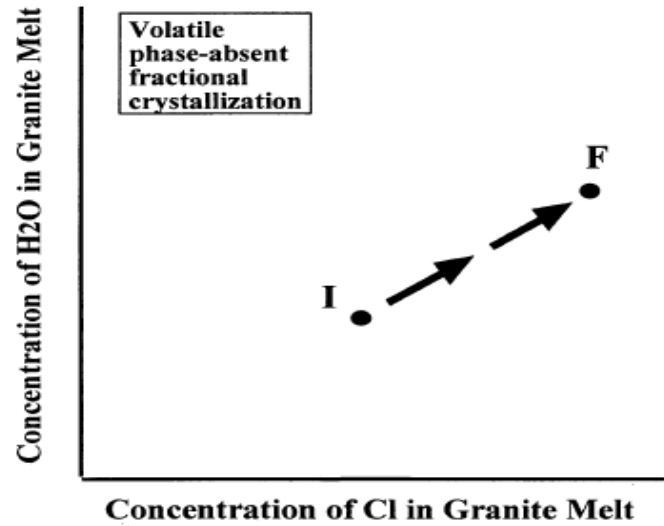


Fig. 9. Simplified flow diagram of the Rayleigh fractionation model that was used to predict the composition of residual melts and exsolving fluids as a function of the crystallization degree.



Mnohá endokontaktní ložiska jako greiseny nebo Qtz žíly s kasiteritem a wolframitem jsou vázány na granitové kupole, nebo jejich nejbližší okolí.

Ložiska Sn rud bývají svázány s Bt nebo Ms granity (S-tyt nebo A-tyt)



- a. • Většina prvků je i během postmagmatických procesů spojených s hydrotermálními fluidy vysoce mobilní. Mohou dokonce migrovat i REE, Y, Th a U.
- Schopnost hydrotermálního roztoku přenášet takové prvky je závislá na stabilitě akcesorických minerálů vůči fluidům.
- Podle Bea (1996) mohou tyto prvky poměrně snadno migrovat zejména z minerálů postižených metamiktizací (například primární allanit může produkovat sekundární LREE karbonáty).
- b. • Avšak akcesorické minerály v peraluminických granitech (monazit, xenotim, huttonit) jsou podstatně stabilnější než v metaluminických a peralkalických horninách (allanit, thorit).
- Velmi mobilní jsou při interakci s hydrotermálními fluidy alkalické kovy a to zejména Rb (Rollinson, 1993).

Fig. 4. Schematic plots showing expected changes in (a) abundances of H₂O and Cl and (b) abundances of trace elements vs. (Cl/H₂O) ratio in granite melt during progressive crystal fractionation at volatile phase-absent conditions. All elements and volatiles are assumed to exhibit comparatively incompatible behavior with respect to crystalline phase assemblage. Under these conditions, the (Cl/H₂O) ratio remains constant as concentrations of the incompatible trace elements increase with melt evolution. Initial concentrations in melt shown as "I," and final concentrations in melt as "F." Webster, Robbert, 2001