

Geochemie endogenních procesů – 7. část

# Chemická diferenciace Země 2

# Geochemická klasifikace prvků

*The Geochemical Periodic Table*

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															

La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Ac	Th	Pa	U											

<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #f0f0f0;">He</td></tr> </table> <p>Volatiles</p>	He	<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #e0e0e0;">Sc</td></tr> </table> <p>First Series Transition Metals</p>	Sc	<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #f0f0f0;">Rb</td></tr> </table> <p>Alkali/Alkaline Earth Trace Elements</p>	Rb
He					
Sc					
Rb					
<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #e0e0e0;">S</td></tr> </table> <p>Semi-Volatiles</p>	S	<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #e0e0e0;">Zr</td></tr> </table> <p>High Field Strength Elements</p>	Zr	<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #e0e0e0;">La</td></tr> </table> <p>Rare Earths &amp; Related Elements</p>	La
S					
Zr					
La					
<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #800000;">Mg</td></tr> </table> <p>Major Elements</p>	Mg	<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #e0e0e0;">Pt</td></tr> </table> <p>Noble Metals</p>	Pt	<table border="1" style="margin: 0 auto;"> <tr><td style="background-color: #f0f0f0;">Pa</td></tr> </table> <p>U/Th Decay Series Elements</p>	Pa
Mg					
Pt					
Pa					

# Hlavní / stopové prvky, izotopy

- Hlavní prvky
  - základní klasifikace hornin
  - petrogenese magmat
  - nízká citlivost, často velké ovlivnění zvětráváním
- Stopové prvky
  - vysoká citlivost, převážně nemobilní při zvětrávání
  - např. modelování parciálního tavení, frakcionace, kontaminace atd.
- Izotopy
  - určení zdroje
  - modelování mísení a kontaminace
  - datování

# Chemické prvky v magmatických procesech

- k frakcionaci prvků dochází např. při
  - (parciálním) tavení
  - diferenciaci taveniny
  - modifikaci (kontaminaci) magmat
  - metamorfních a hydrotermálních procesech
  - zvětrávání
- chování prvků při magmatických procesech vyjadřuje tzv. **DISTRIBUČNÍ KOEFICIENT (K<sub>d</sub>)**

# Distribuční koeficient

- koeficient distribuce prvku při rovnováze
- přímé nebo experimentální měření
- závisí na T,P,fugacitě, složení atd.

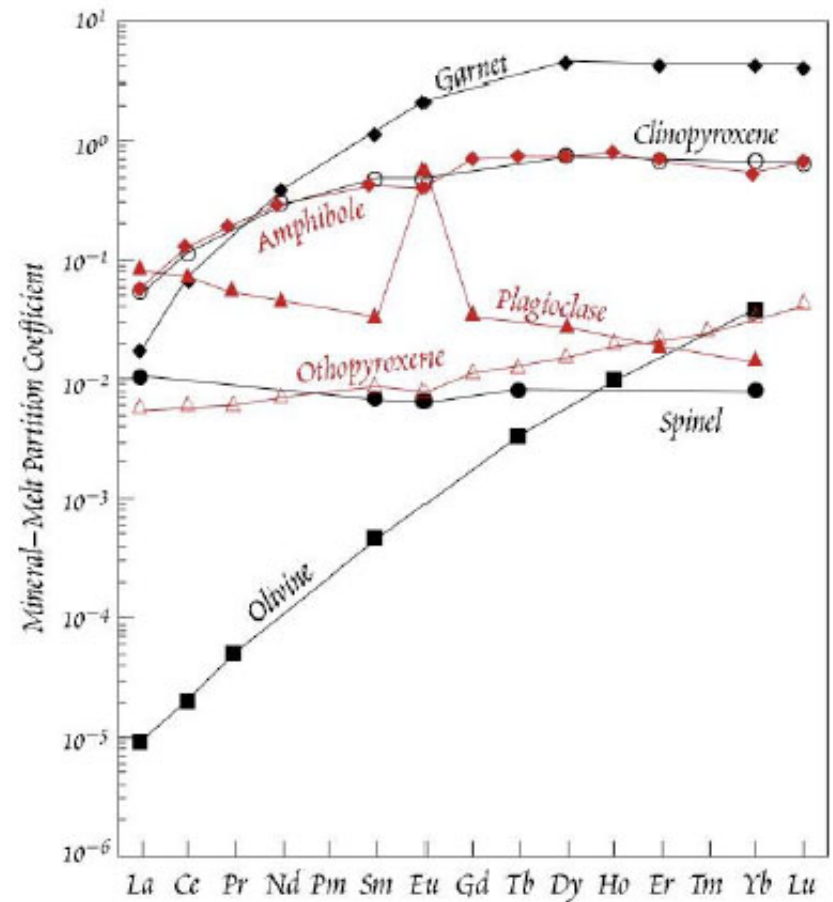
$$D_i^{\alpha-\beta} = \frac{C_i^\alpha}{C_i^\beta}$$

$$D_i^{s/l} = \frac{C_i^s}{C_i^l}$$

# Distribuční koeficient

	Olivine	Opx	Cpx	Plag	Spinel	Garnet	Amph
Li	0.041	0.11	0.59	0.45			
Be	0.035		0.047	0.36			
B	0.034	0.027	0.117		0.08		
K	0.00017		0.0028	0.18		0.002	0.35
Sc	0.37	0.6	0.8	0.065	0.048	0.688	
V	0.3	2.6	1.81	0.04	38	1.48	
Ga	0.024		0.74	0.86	4.6		
Ge	0.097	0.25	1.4	0.51	0.1		
Rb	0.000044		0.0033	0.025		0.007	0.437
Sr	0.000063	0.0068	0.157	2.7		0.0099	0.184
Y	0.0098	0.014	0.62	0.013		5.42	0.634
Zr	0.00068	0.004	0.195	0.001	0.06	2.12	0.3
Nb	0.00005	0.015	0.0081	0.035	0.08	0.0538	0.197
Cs	0.0015		0.0039	0.026			
Ba	0.0000034	0.0067	0.0022	0.33		0.0007	0.282
La	0.0000088	0.0056	0.052	0.082	0.01	0.0164	0.058
Ce	0.000019	0.0058	0.108	0.072		0.065	0.116
Pr	0.000049	0.006		0.056			0.178
Nd		0.007	0.277	0.045		0.363	0.273
Sm	0.000445	0.0085	0.462	0.035	0.0064	1.1	0.425
Eu		0.0078	0.458	0.55	0.0061	2.02	0.387
Gd		0.011		0.034			0.725
Tb	0.00324	0.011			0.0078		0.779
Dy		0.015	0.711	0.03		4.13	0.816
Ho	0.00927	0.019					0.783
Er		0.021	0.66	0.02		3.95	0.699
Tm		0.025					
Yb	0.0366	0.032	0.633	0.014	0.0076	3.88	0.509
Lu		0.042	0.623			3.78	0.645
Hf	0.001	0.021	0.223		0.05	1.22	0.638
Ta	0.00005	0.015	0.013	0.11	0.06	0.11	
Pb	0.0076		0.01	1.07		0.0001	
Th	0.000052	0.0056	0.014	0.19		0.0014	0.016
U	0.00002	0.015	0.013	0.34		0.0059	

Data sources: Beattie (1994), Chaussidon and Libourel (1993), Chazot et al. (in press), Dunn and Sen (1994), Hart and Brooks (1974), Hart and Dunn (1993), Hauri et al. (1994), Kennedy et al. (1993), Nagasawa et al. (1980), and compilations by Green (1994), Irving (1978), and Jones (1995).



White (2001)

# Celkový distribuční koeficient

- celkový distribuční koeficient pro horninu
- reflektuje procentuální (molární) zastoupení jednotlivých fází a jejich distribučních koeficientů

$$D = \sum_{i=1}^n w_i * K_{Di}$$

$W_i$  - váhové množství minerálu v paragenezi  
 $K_D$  - koeficient pro jednotlivé minerály

# Distribuční koeficient

## PT efekt

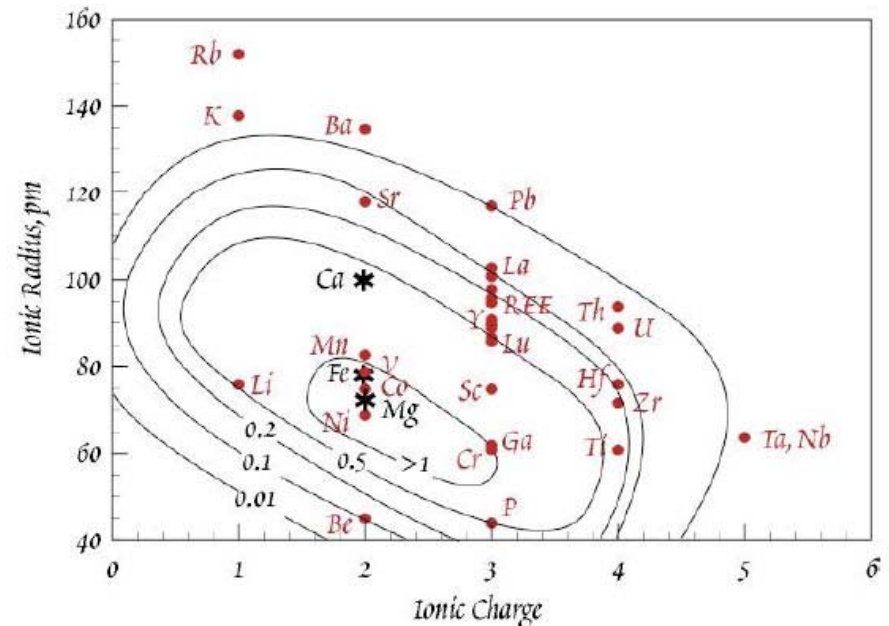
- v ideálních roztocích je závislost  $D$  na  $PT$  stejná jako rovnovážná konstanta
- v reálném prostředí se závislost velmi špatně odhaduje → nutné experimenty
- velmi silná závislost na  $P$  pokud má prvek mnohem větší iontový poloměr než daná krystalografická pozice v minerálu (např.  $K$  v  $Px$ )



# Distribuční koeficient

## Efekt iontového poloměru a náboje

- LILE, REE →  
nekompatibilní prvky  
→ iontové vazby
- Transitní kovy (Ni-  
Co-Fe-V atd.) →  
kompatibilní prvky →  
kovové vazby



White (2001)

# Distribuční koeficient

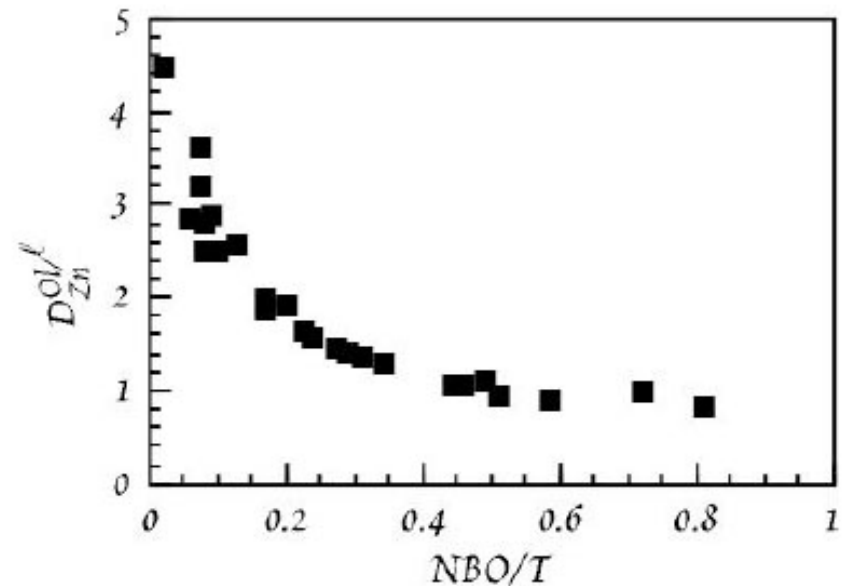
## Substituce

- „pokud mají 2 ionty *stejný* poloměr a náboj, vstupují na danou pozici vyrovnaně“
- „pokud mají 2 ionty *podobný* poloměr a *stejný* náboj, menší iont vstupuje na pozici snadněji“
- „pokud mají 2 ionty *podobný* poloměr a náboj, iont s vyšším nábojem vstupuje na pozici snadněji“
- „pokud mají 2 ionty rozdílnou elektronegativitu ( $> 0.1$ ), iont s nižší elektronegativitou vstupuje na pozici snadněji“

# Distribuční koeficient

## Efekt složení

- silná závislost  $D$  na složení (např. bazaltické vs. granitické systémy)
- efekty substitucí a struktury taveniny (polymerizace)



White (2001)

# Celkový distribuční koeficient

Příklad využití **D** → **tavení granátického peridotitu** - svrchní plášť

minerál ( váh. množ.)	$K_D$ Ce	$K_D$ Ni
olivín 60 %	0.001	10
opx 25 %	0.003	4
cpx 10 %	0.10	2
grnt 5 %	0.02	0.4

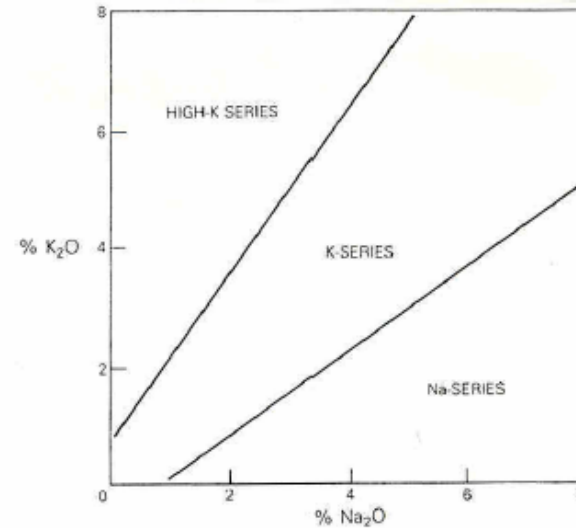
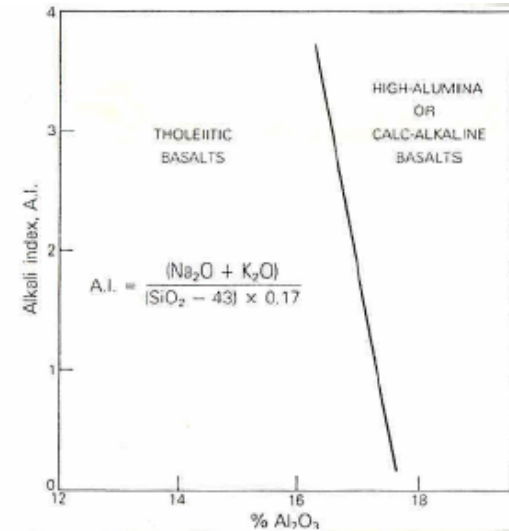
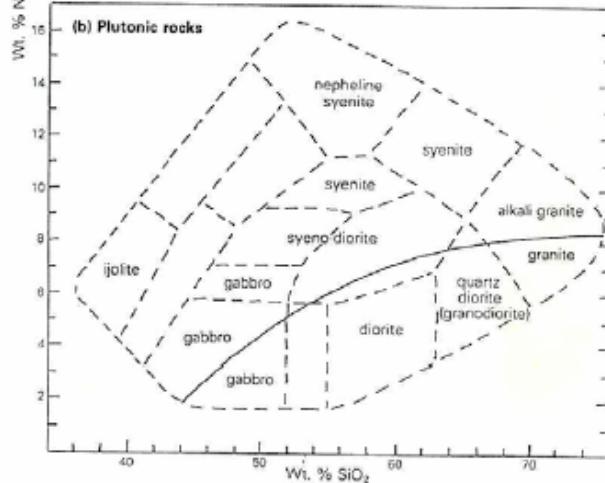
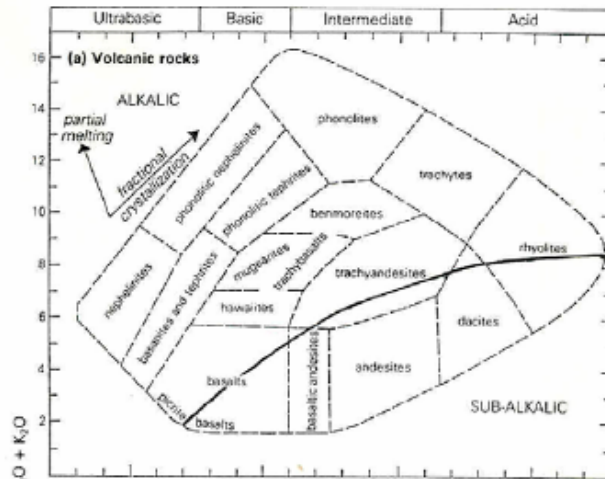
$$\underline{K_D Ce} = (0.6 * 0.001) + (0.25 * 0.003) + (0.1 * 0.1) + (0.05 * 0.02) = \underline{0.012}$$

$$\underline{K_D Ni} = (0.6 * 10) + (0.25 * 4) + (0.1 * 2) + (0.05 * 0.4) = \underline{6.22}$$

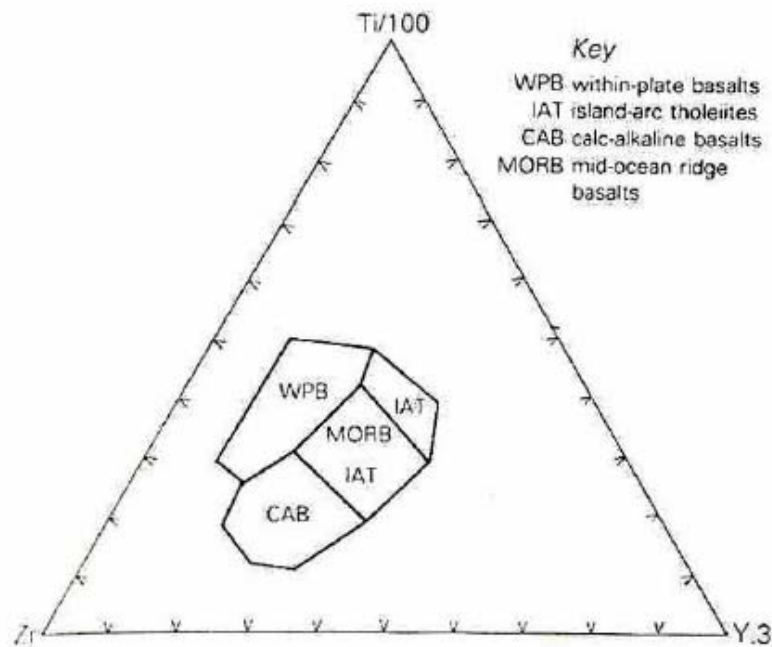
**D > 1** kompatibilní prvky (Ni, Cr, Ti, Co.. ) - minerál, reziduum

**D < 1** nekompatibilní prvky (LIL-Rb, K, Sr, Ba, LREE...) - tavenina

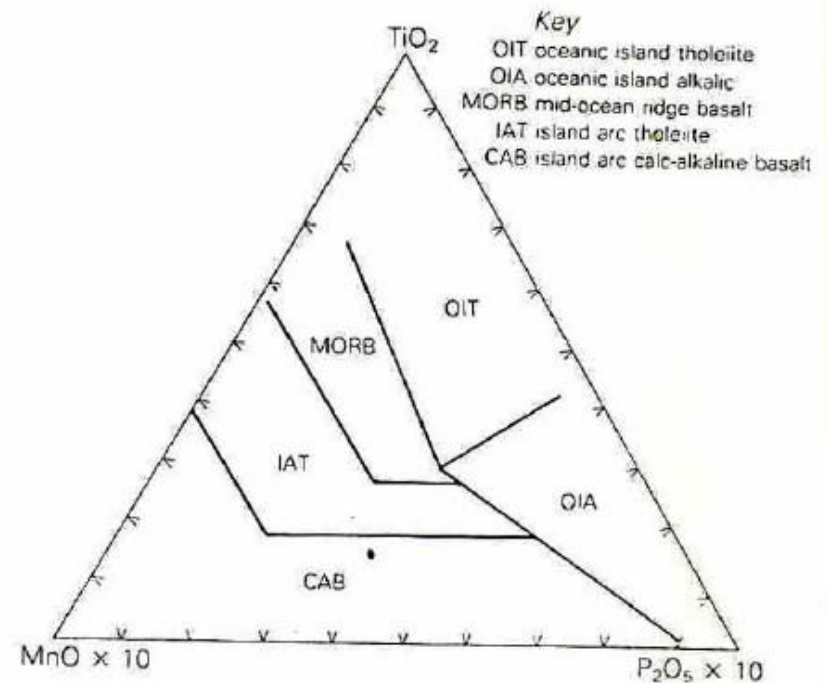
# Hlavní prvky - klasifikace



# Stopové prvky - klasifikace



**Figure 2.14** Ti/100–Zr–Y.3 tectonomagmatic discrimination diagram for basaltic rocks (after Pearce & Cann 1973, Fig. 3, p. 295).



**Figure 2.16** TiO<sub>2</sub>–MnO–P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tectonomagmatic discrimination diagram for oceanic basaltic rocks (after Mullen 1983, Fig. 1, p.54).

# Procesy modifikace magmatu

- tavení s rostoucím podílem fází (batch melting)
- rovnovážná/frakční krystalizace
- konvekce
- mísení magmat
- asimilace okolního materiálu
- nemísitelnost tavenin (likvace)

# Proces parciálního tavení

Rovnovážné (batch) tavení

$$\frac{C_i^l}{C_i^o} = \frac{1}{D^{s/l}(1-F) + F}$$

Frakční tavení

$$\frac{C_i^l}{C_i^o} = \frac{1}{D}(1-F)^{1/D-1}$$

$C_l$  - koncentrace prvku v tavenině

$C_0$  - koncentrace prvku v původním materiálu (hornina)

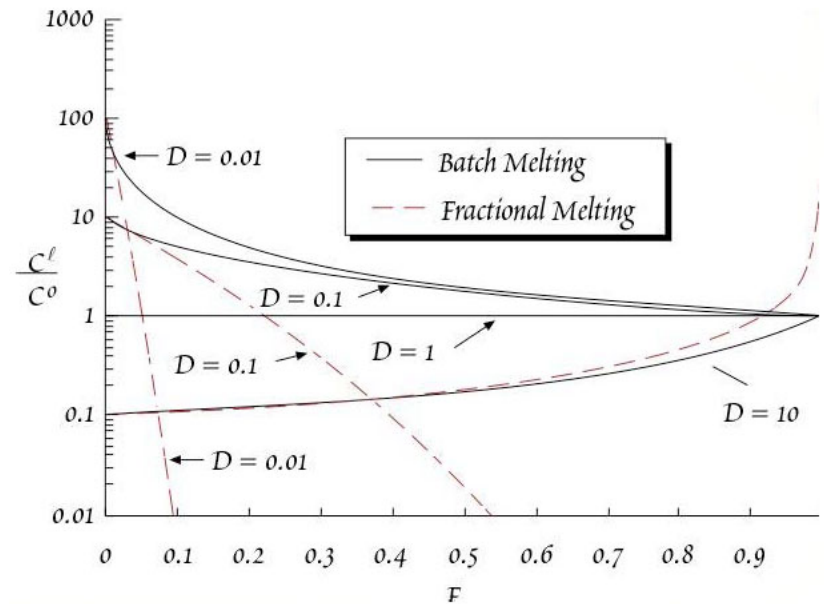
$F$  - váhové množství vzniklé taveniny

$D$  - distribuční koeficient v době kdy se tavenina oddělí



# Rovnovážné vs. frakční tavení

- rostoucí  $F$  (%) → změny rezidua - mění se  $D$  rezidua ( $D_R$ )
- nízký  $F$  (<10%) → obohacování taveniny o nekompatibilními prvky (K-Rb)



# Vícestupňové tavení

- postupné oddělení tavenin vznikajících při rovnovážném tavení jednoho zdrojového materiálu → zdroj nové taveniny má složení odpovídající zbytku po předchozím tavení)

např. při dvoustupňovém procesu a vzniku dvou tavenin F1 a F2 koncentrace st. prvku v druhé tavenině:

$$\frac{C_{L2}}{C_0} = \frac{D_1}{(F_2 + D_1 - F_1 D_1) (F_2 + D_2 - F_2 D_2)}$$

# Zonální tavení

- výstup taveniny → kontakt s okolní horninou → reakce hornina/tavenina

⇒ *kontaminace, frakční krystalizace, mísení*

- tavenina mění chemizmus až do ustavení rovnováhy a nekompatibilní prvky se koncentrují v tavenině

$$\frac{C_L}{C_0} = \frac{1}{D} - \left( \frac{1}{D} - 1 \right) e^{-nD}$$

**n** – poměr okolní hornina/tavenina

# Rovnovážná / frakční krystalizace

Rovnovážná krystalizace

$$\frac{C_i^l}{C_i^0} = \frac{1}{DX + (1 - X)}$$

Frakční krystalizace

$$\frac{C_i^l}{C_i^0} = (1 - X)^{D-1}$$

- **rovnovážná krystalizace** – v drtivé většině pouze pomalu chladnoucích intruzí
- **frakční krystalizace** – aplikace na rychle chladnoucí magmata (např. na povrchu)

# Rovnovážná / frakční krystalizace

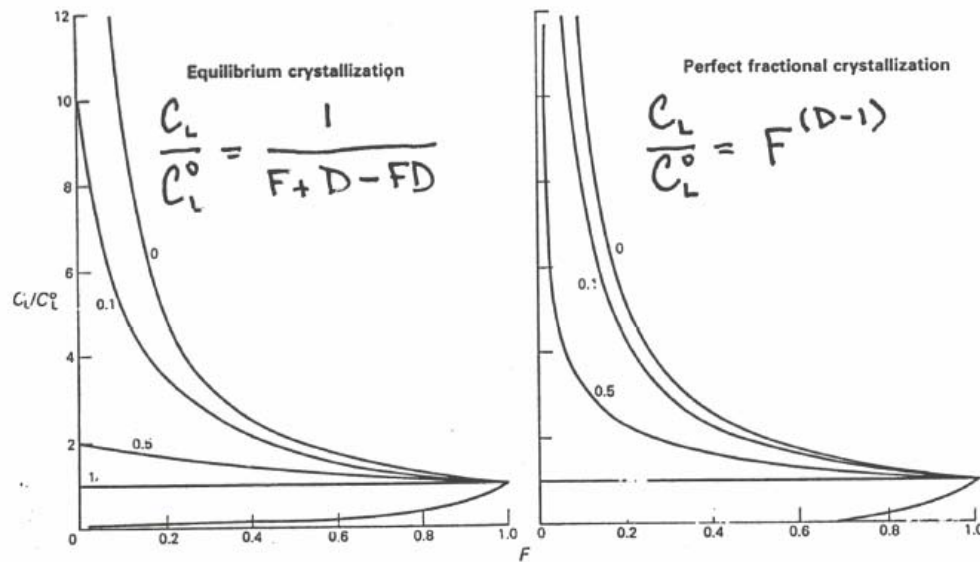
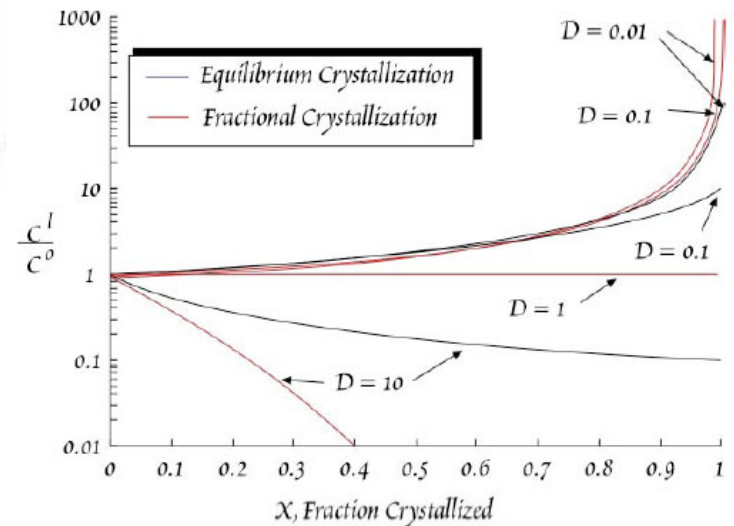


Figure 4.10 Comparison of trace element enrichment factors ( $C_L/C_L^0$ ), as a function of the fraction of liquid ( $F$ ) remaining equilibrium and fractional crystallization. Curves are shown for  $D$  values of 0, 0.1, 0.5, 1 and 10.



# Frakční krystalizace

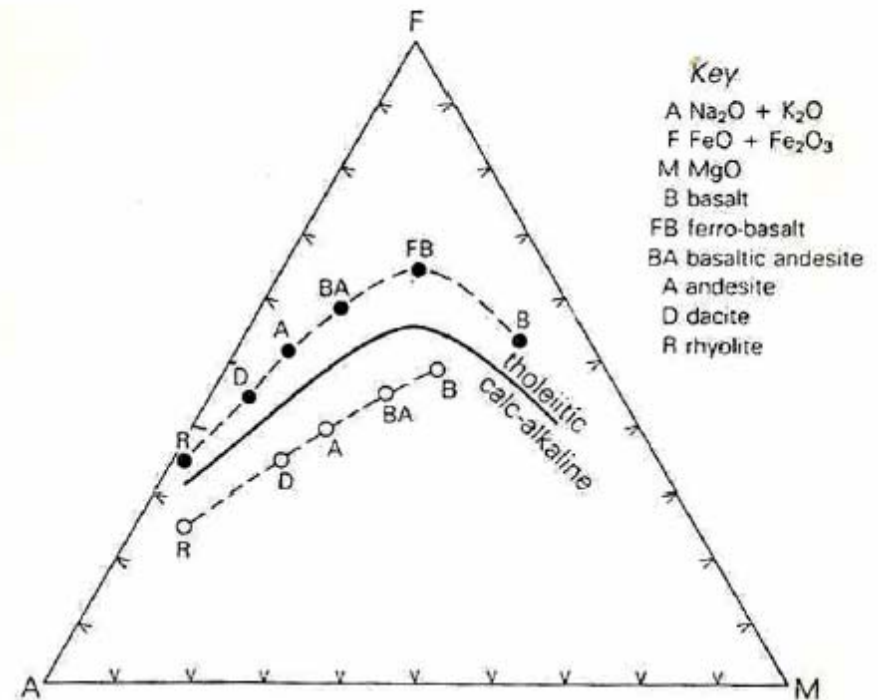
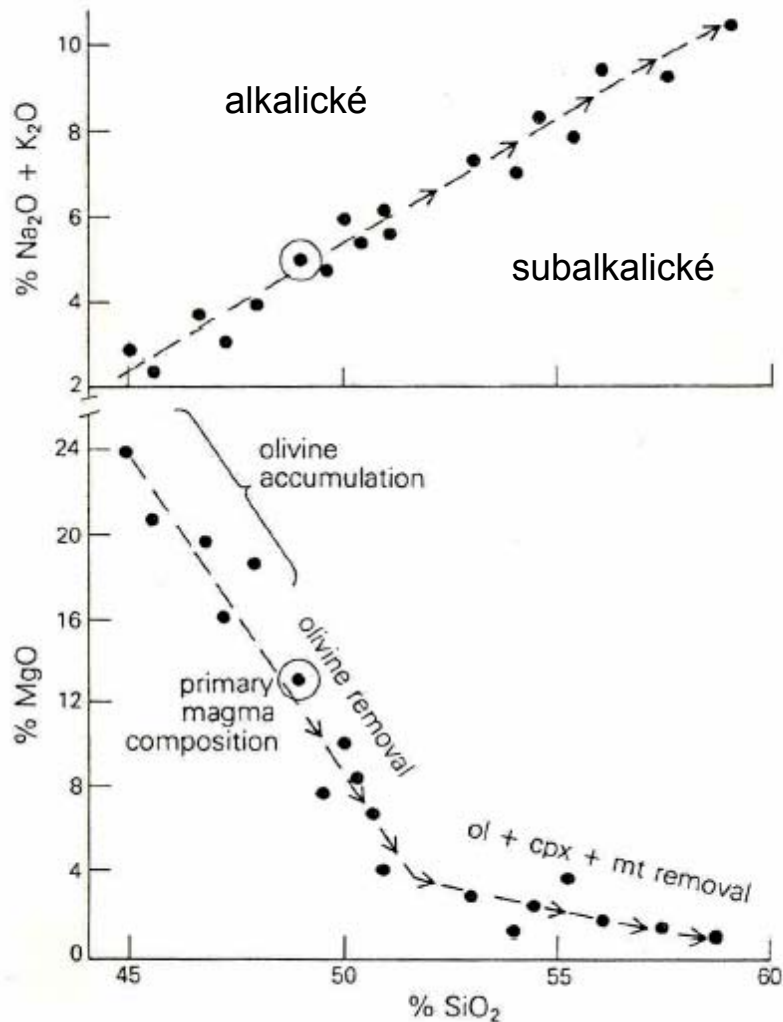


Figure 1.4 AFM diagram showing typical tholeiitic and calc-alkaline differentiation trends.

# Frakční krystalizace

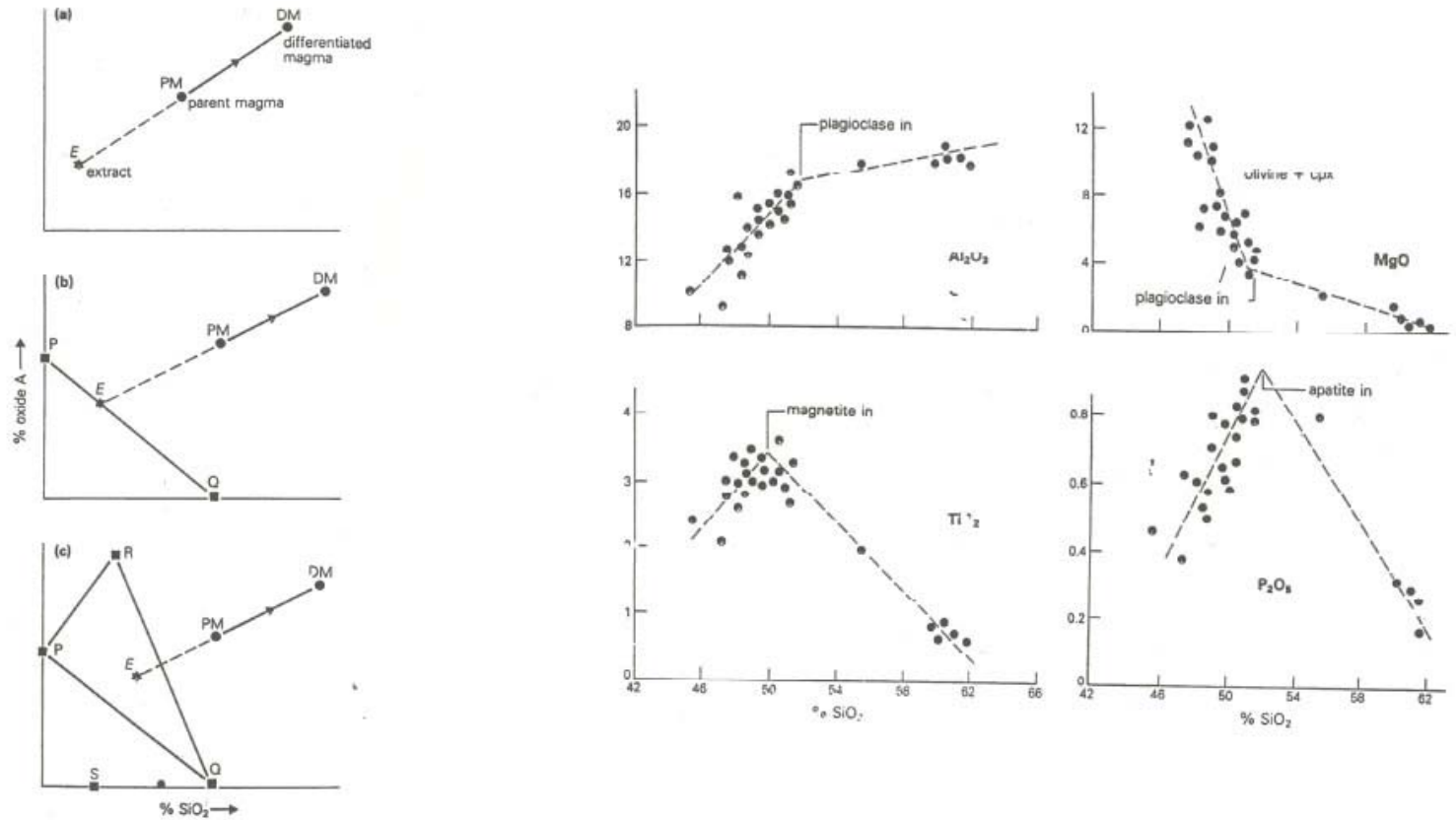


Figure 4.8 Schematic representation of the fractional crystallization of mineral assemblages involving one, two and three phases from a parental magma PM to produce a differentiated magma DM (after Cox *et al.* 1979, Fig. 6.2, p. 100).

# Frakcionace tavenin

- A) Gravitační sedimentace
- B) Konvektivní frakcionace
- C) Zdvojená difuzní konvekce

## Gravitační sedimentace:

Stokesův zákon :

$$v = \frac{2gr^2 \times \Delta\rho}{\rho\gamma}$$

**v** - rychlost

**r** – poloměr

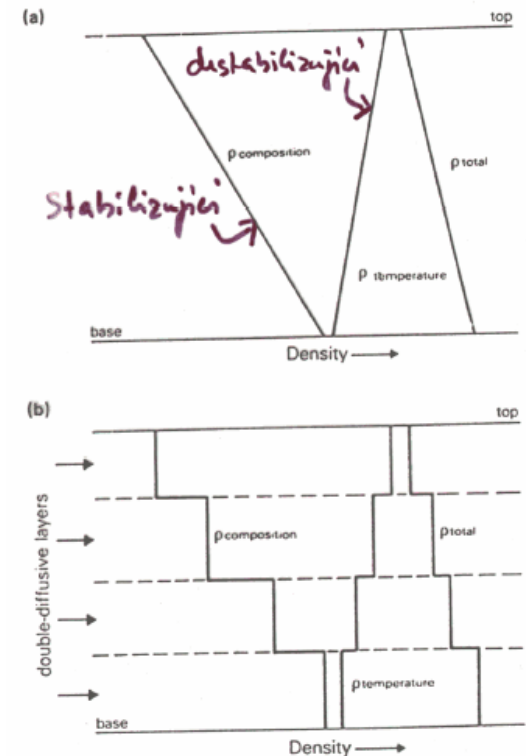
**$\rho$**  -  $\rho_s - \rho_L$  množství

**$\gamma$**  - viskozita



# Konvekce

- důsledek rozdílu hustot → **rozdíl teploty** nebo **složení**
- kombinace obou → „**double diffusive contact**“ **DD**
- DD rozhraní se vytvoří, je-li vrstva horkého magmatu o veliké hustotě překryta vrstvou chladnější taveniny o menší hustotě → k teplotnímu vyrovnání rozdílů dojde rychleji než k vyrovnání rozdílů ve složení



**Figure 4.4** (a) The distribution of density variations due to compositional and temperature effects in a multi-component fluid layer before it breaks up into double-diffusive layers. (b) The breakdown of the system in (a) into double-diffusive layers.  $\rho_{\text{composition}}$  is the variation of density in the system due to compositional gradients;  $\rho_{\text{temperature}}$  is the variation of density in the system due to temperature gradients;  $\rho_{\text{total}}$  is the actual density of the system. (After Turner & Campbell 1986, Fig. 3, p. 265).

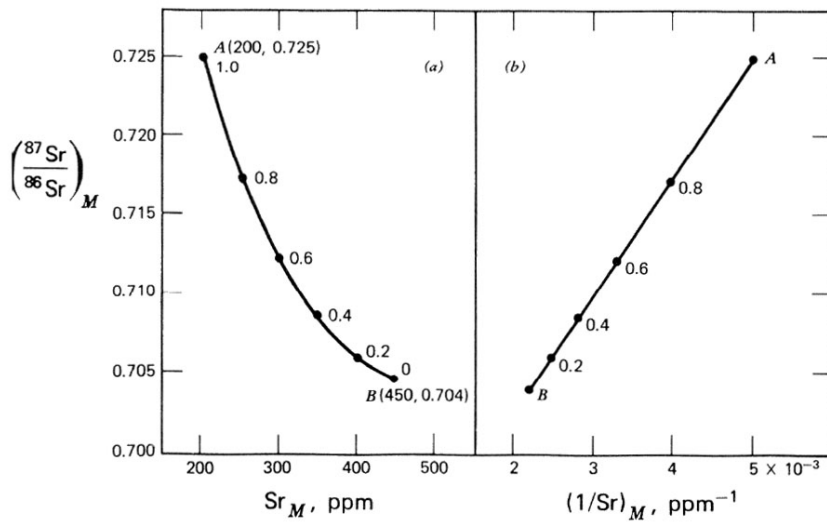
# Kontaminace a mísení

- magma mění složení při interakci s okolím  
→ *kontaminace*
- např. interakce s vodou bohatým okolím  
→ frakcionace Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, P,  
mění se poměry izotopů  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ,  
 $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$
- dobré modelovat málo mobilní prvky  
(HFSE, REE) → malé změny → větší  
petrogenetický význam

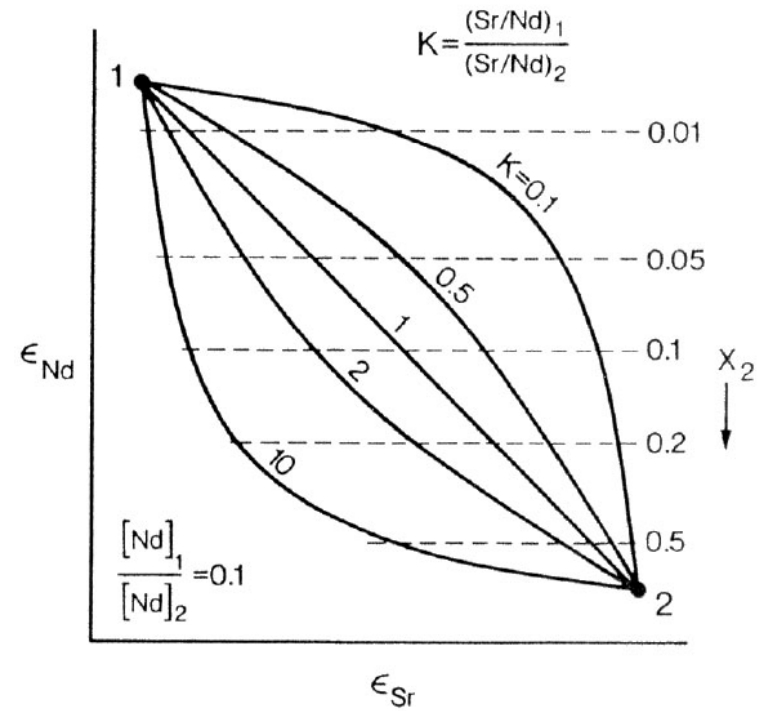
# Mísení

- různé typy procesů (taveniny v magmatickém krbu, kontaminace)
- stopové prvky, izotopy
- modelování mísení 2 komponent (2 magmata, pevná fáze-tavenina) za předpokladů:
  - ideální mísení v celém rozsahu
  - absence pozdějších změn (zvětrávání)

# Mísení



Faure (1986)

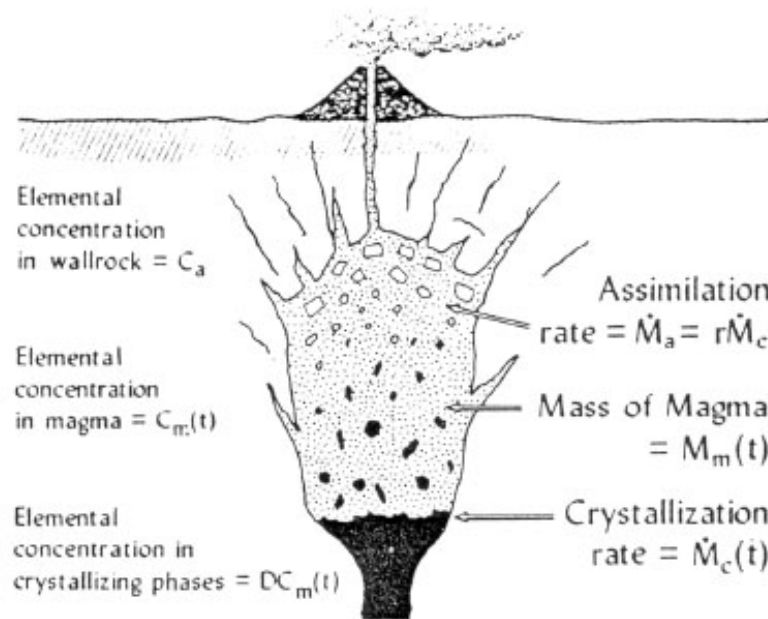


Faure (1986)

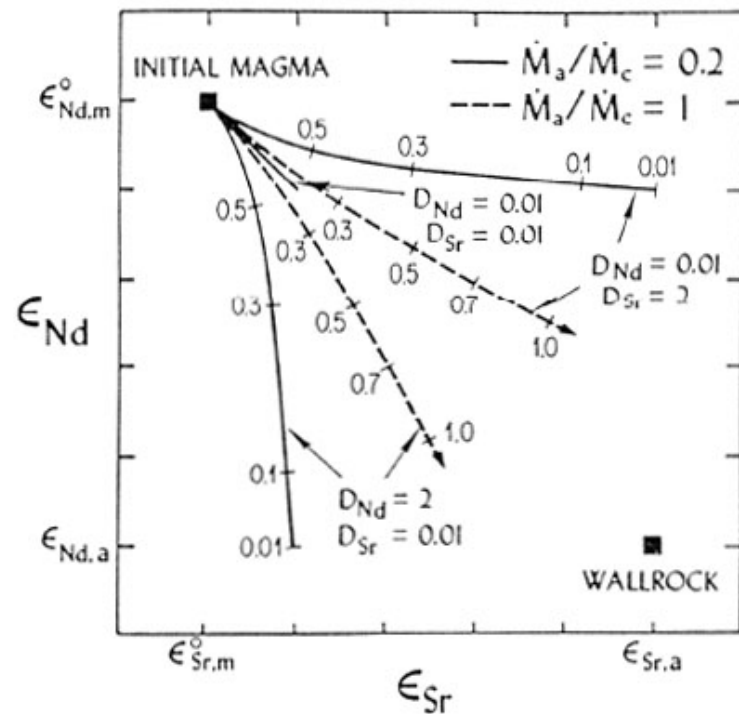
# Asimilace-frakční krystalizace

- typický průběh velkého množství magmat  
→ procesy v magm. krbu nebo při výstupu magmatu
- modelování pomocí stopových prvků  
(např. kompatibilní vs nekompatibilní)  
nebo izotopických poměrů
- rychlost asimilace = rychlost krystalizace  
→ zonální tavení

# Asimilace-frakční krystalizace



De Paolo (1981)



De Paolo (1981)

# Asimilace-frakční krystalizace

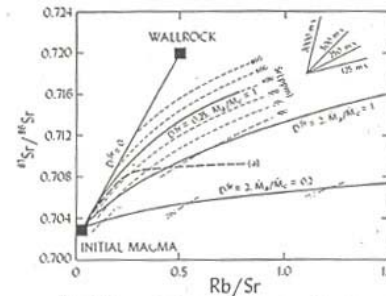
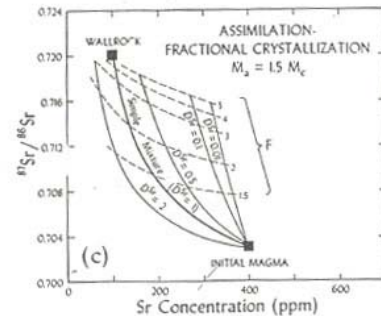
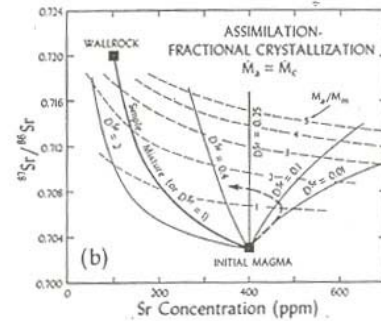
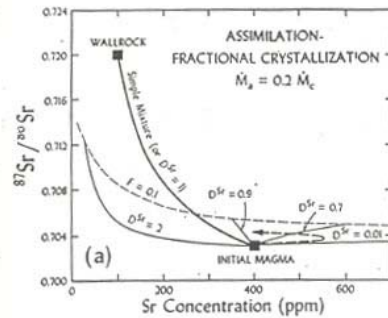


Fig. 4.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and  $\text{Rb}/\text{Sr}$  shifts in a magma affected by assimilation and fractional crystallization. Trajectories are shown for  $M_s/M_c = 1$  and different values of  $D^{\text{Sr}}$ , and for  $M_s/M_c = 0.2$  for  $D^{\text{Sr}} = 2$ . For simplicity it was assumed that  $D^{\text{Rb}} = 0$ . Sr concentrations are contoured for the magma and wallrock concentrations given in Fig. 3. A notable feature of this graph is that increasing  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  is associated with increasing Sr concentration (and low  $\text{Rb}/\text{Sr}$ ) as long as  $D^{\text{Sr}}$  is small. The dashed curve labeled (a) represents a possible evolutionary path for a magma analogous to that shown in Fig. 3b. Linear arrays on this diagram are often assumed to have time significance. The relationship between slope and age is illustrated at upper right. This figure shows that quasi-linear arrays can be generated by the assimilation process, that the slopes of these arrays are controlled by physical parameters inherent in the model, and that the slopes may range from that of the simple mixture line (an approximation to the model age of the contaminant) to zero. Plagioclase-rich cumulate rocks could lie to the upper left of the simple mixture line ( $D^{\text{Sr}} = 0$ ).

Fig. 3.  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  and Sr concentration shifts in a magma affected by concurrent wallrock assimilation and fractional crystallization for different values of  $r (= M_s/M_c)$ .  $D^{\text{Sr}}$  is the bulk distribution coefficient for Sr between the fractionating minerals and the magma. For basaltic systems  $D^{\text{Sr}}$  depends mostly on the amount of plagioclase fractionation relative to olivine, pyroxenes and amphibole. The heavy dashed lines on graphs (a) and (b) represent possible evolutionary paths as a magma body rises through the crust. These paths show the effects of decreasing  $r$  and increasing  $D^{\text{Sr}}$  as the magma evolves.

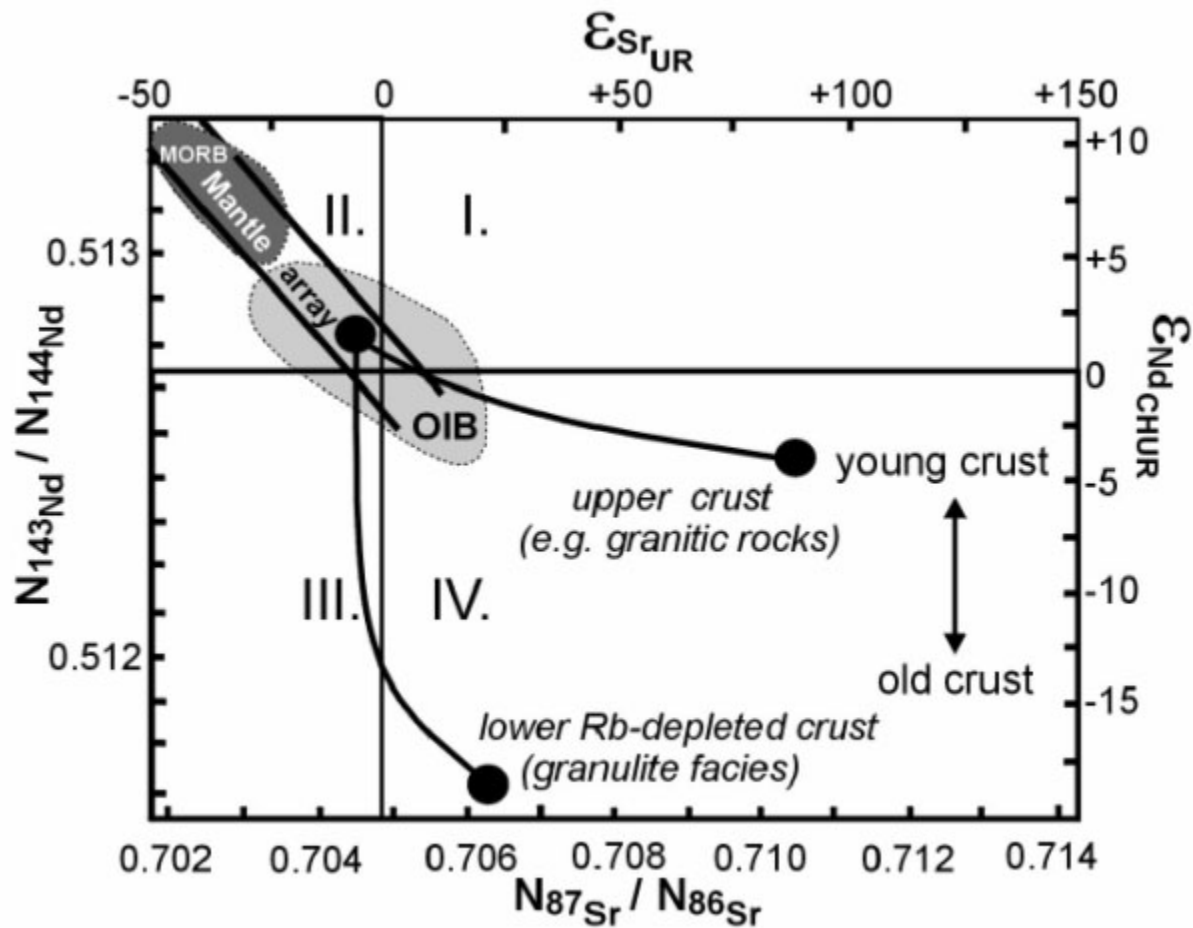
# Likvace

- oddělení dvou vzájemně nemísitelných tavenin
  - sulfidická-silikátová tavenina → velmi důležité pro vznik ložisek (rozdílné D pro prvky, např. PGE)
  - silikátová-karbonatitová tavenina
  - silikátová-silikátová tavenina → např. v důsledku zvýšené rozpustnosti určité komponenty (např. F)



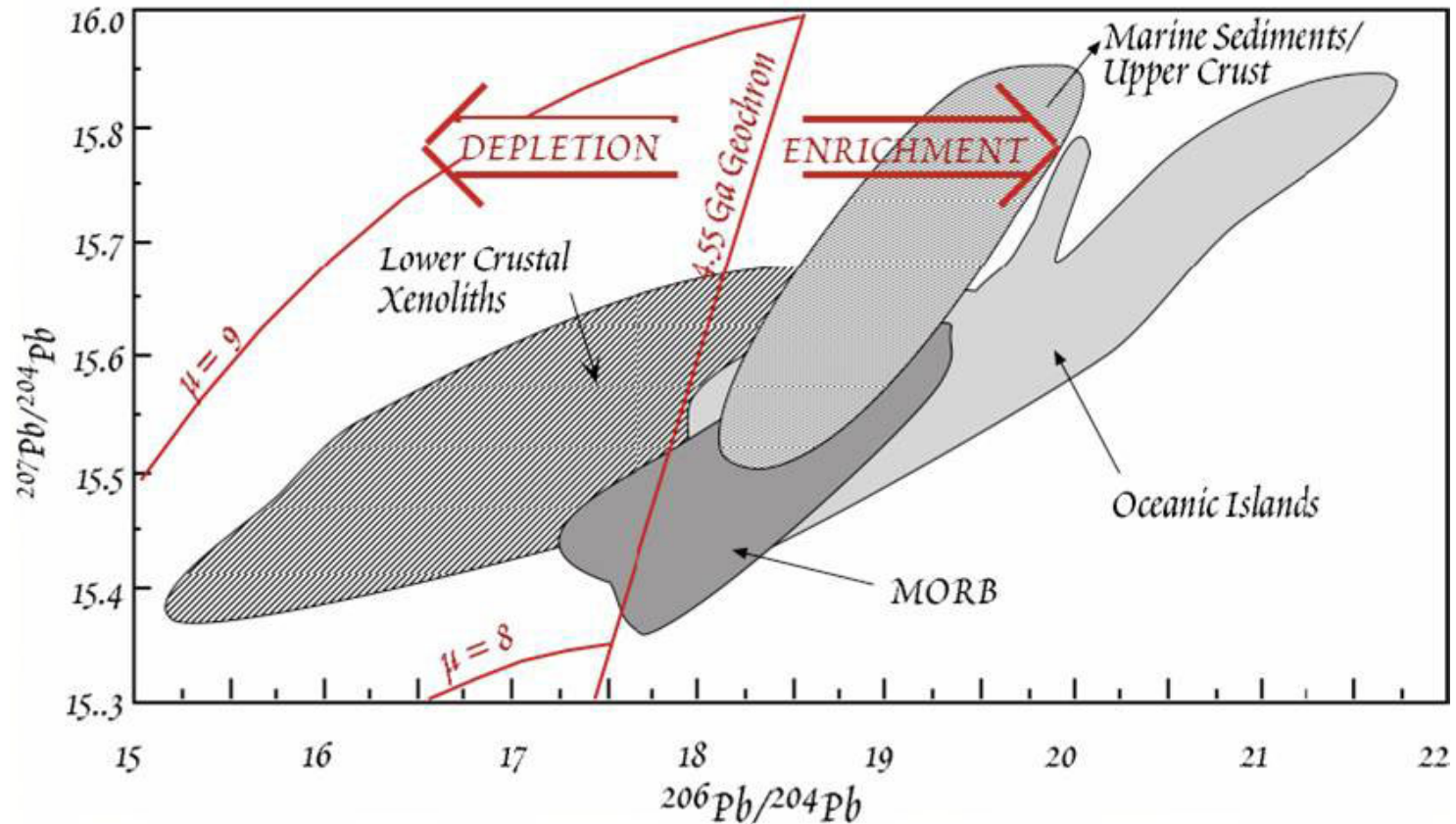
# Zdroj magmatu

## Izotopický systém Sr-Nd



# Zdroj magmatu

## Izotopický systém Pb



# Zdroj magmatu

## Izotopický systém Re-Os

