

Geochemie geosfér

Meteority – hmota ranného vývoje planet vznikají kondenzací primární sluneční mlhoviny

chování látek během kondenzace určuje teplota jejich tání a vypařování. Podle těchto vlastností dělíme sloučeniny (látky, prvky....) na refraktorní kondenzují při vysoké teplotě nad 1250 K. Opakem jsou prvky a sloučeniny těkavé (Pb, Bi, NH₃, H₂O)

nad 1500 K ... Os, Re, Zr, Al₂O₃ (korund), U, Pu, Ta, Nb, perovskit (CaTiO₃)

1387 K kondenzuje diopsid(CaMgSi₂O₆), ryzí Fe, forsterit Mg₂SiO₄...

pod 1250 K Cu, Ge, Ga, K, Rb, anortit CaAl₂Si₂O₈

750 K Ag,

700 K FeS

400-600K Pb, Bi, In, Tl

350 K vznikají vodnaté silikáty Mg

pod 200 K NH₃, H₂O

Země a terestrické planety vznikly pravděpodobně před 4,5 mld let tzv. akrecí

akrece heterogenní – materiál na stavbu planety se diferencoval před jejím vznikem, nejprve se shlukly centrální kovové součástky následně došlo k nabalení silikátů, posléze není nutné natavení tělesa

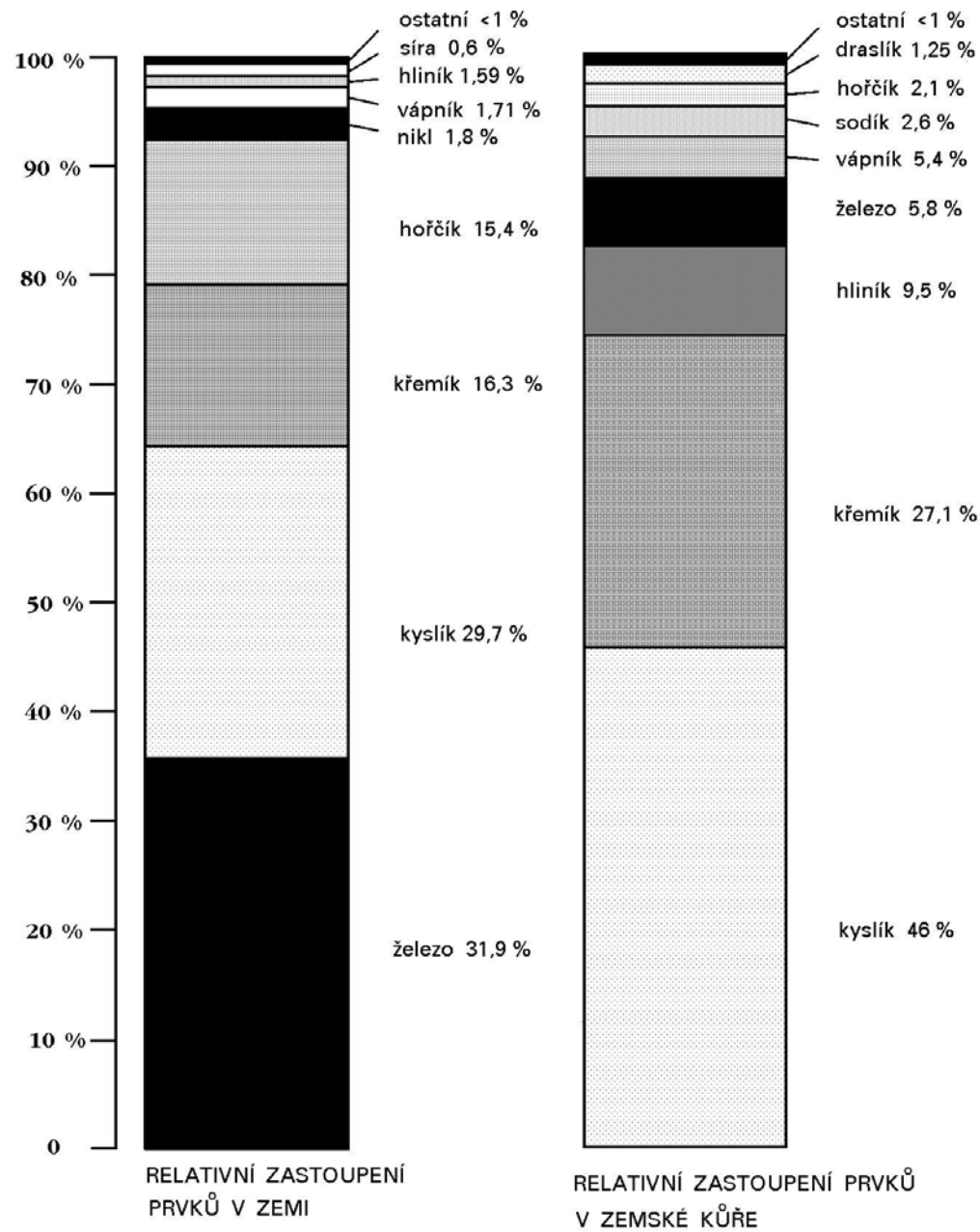
akrece homogenní vše se shlukuje současně, následuje termální událost, která rozdělí těleso na silikátovou část (plášť) a kovovou část (jádro) podobně jako při tavně železné rudy ve vysoké peci.

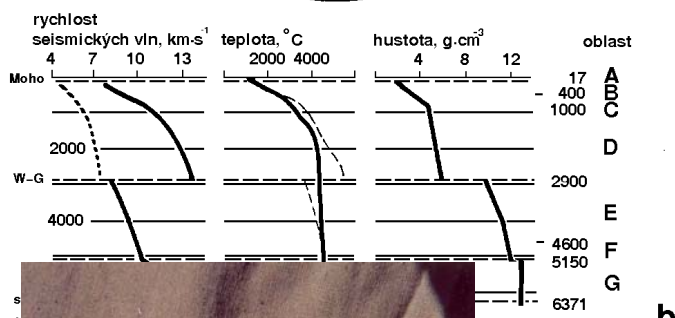
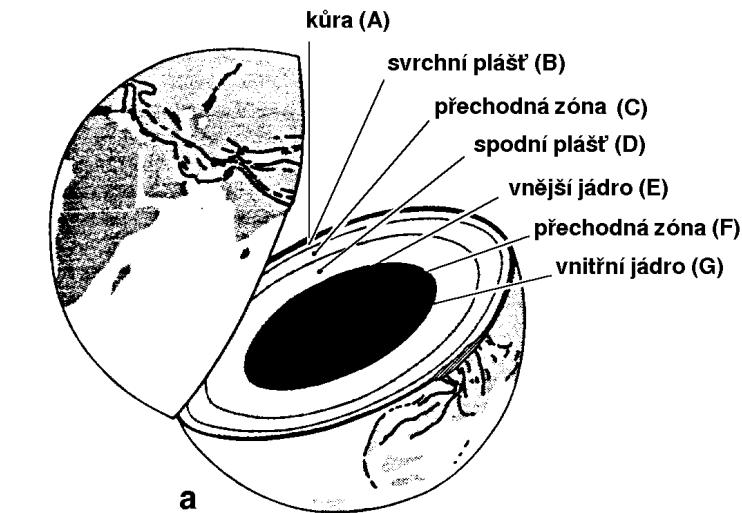
akrecí se částice od prachu až po planetisimály se shlukly v primitivní těleso ochuzené o H, He, Ne, Ar, Kr a Xe

Termální událost - teplo pravděpodobně pochází z původní kinetické energie shluklých částic, část z jaderného rozpadu krátkodobých izotopů např. ^{26}Al . Oddělení silikátů od kovů podmiňuje nemísivost jejich tavenin a vysoká hustota Fe.

V počátcích mohla vzniknout primitivní kůra (tj. silikátová vrstva odlišná od pláště).

V počátcích vývoje Země hrají významnou roli též impaktní procesy (dopadající tělesa která nejsou stíněna atmosférou).





Jádro

Vzniklo při **akreci** - kritická teplota - oddělení těžší metalické (hlavně Fe) a lehčí silikátové fáze.

Teploty v jádře 4 000 - 7000 °C

Fe jádro bylo v **planetisimálním stadiu** pravděpodobně roztavené.

Vnější jádro 2 900 km - 5 100 km ? kapalné
vnitřní 5 100 - 6 380 km ? tuhé

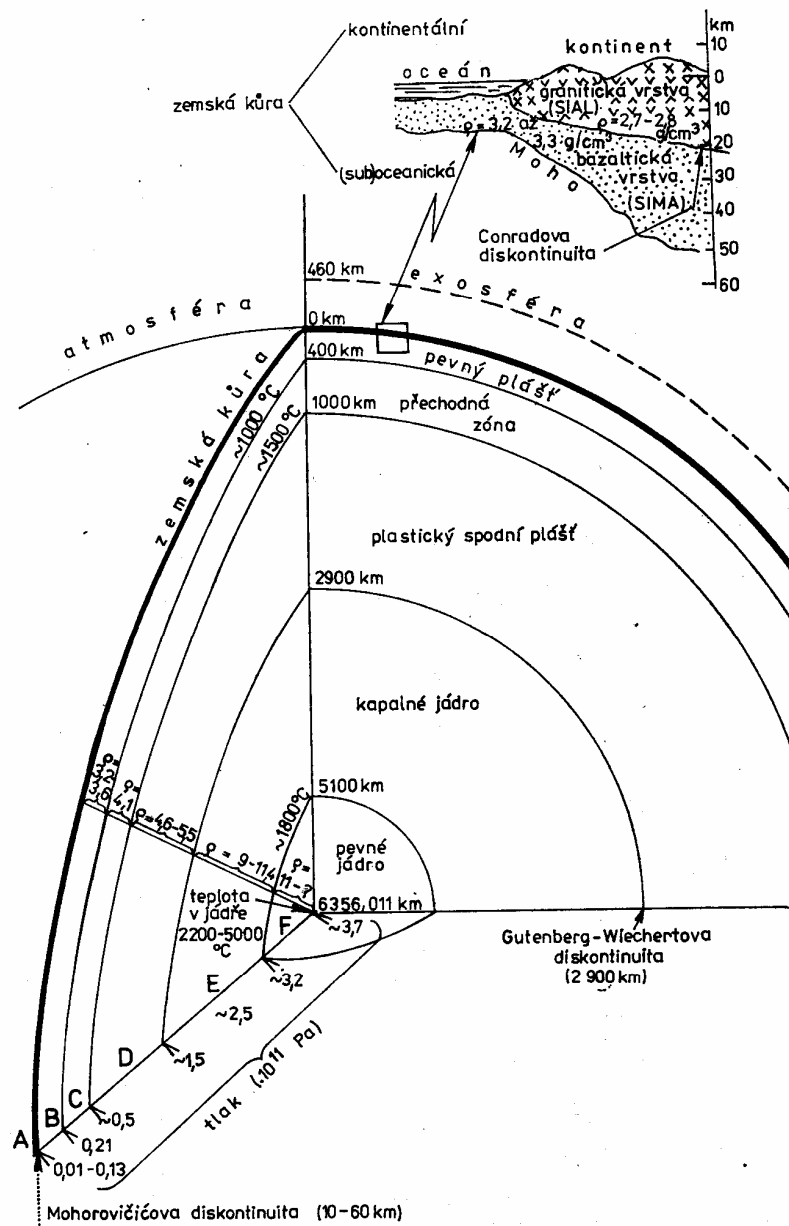
Vnější jádro musí obsahovat alespoň **10 % lehkých prvků** (geofyz.měření hustoty). Vysoké tlaky na rozhraní plášť - jádro nedovolují kyslíku vstoupit do jádra - proto pravděpod. hlavním lehkým prvkem v jádře je **síra (troilit - FeS)**, v menší míře **Si a C**.
jádro 15% objemu, 32 % hmoty Země

Průměrné složení jádra :

86,2 % Fe 7,25% Ni 0,40%

Co 5,96% S

0,04 % ostat.siderofilní prvky hustota 11-13 kg/dm³



56. Průřez modelem Země.

Zemský plášť má stále vysoké koncentrace prvků jako jsou Re, Au, Ni, Co, platinové kovy (Pd, Ir, Pt, Rh, Os, Ru) - podobné uhlíkatým chondritům C1 ale je ochuzen o Fe.

Plášť 84% objemu a 67% hmoty Země sahá od baze kůry (10-60 km) do hloubky 2900 km
složení peridotit (modelové složení pyrolit

chondrity ochuzené o Fe a siderofilní prvky nahromaděné v jádře
ochuzený o nekompatibilní komponenty K, Rb, U Sr vstupující do ZK

plášť je fázově nehomogenní a chemicky nehomogenní

Současný plášť - informace o svrchní části - xenolity v bazaltech a kimberlitech ⇒ max. do hloubky 200 km.
 Vznik bazaltů mění chemické složení např. ochuzení pláště o LREE)

	C1 meteority	Primitivní plášť (Anderson)	Pyrolit (mod. hornina v plášti Ringwood)	Peridotit Kozákov
SiO ₂	34,2	49,3	45,1	43,42
TiO ₂	0,11	0,21	0,2	0,03
Al ₂ O ₃	2,44	3,93	3,3	1,12
FeO	35,8	7,86	8,0	8,35
MgO	23,7	37,97	38,1	44,32
CaO	1,89	3,17	3,1	1,51
Na ₂ O	0,98	0,27	0,4	0,13
K ₂ O	0,10	0,018	0,03	0,02

Tlak (kbar)	Hustota (g*cm ⁻³)	Minerální fáze		Hloubka (km)
15	3,33	O l i v í n (62%)	Al-pyroxen + spinel (25%)	50
50	3,36		Al chudý pyroxen (14%)	150
50-100	3,37		+ granát; (pyrop) (10%)	420
170-190	3,53	olivín β spinel strkt. 62%	granát (pyr.) 62% (25%)	570
	3,62	olivín α spinel strkt. 62%	pyrox. ilmenitová strkt. (25%)	
	3,77			sv. plášť 650
240	4,12	Perovskit (83%) Wustit (4%)	Perovskit (83%) Mg,Fe Periklas (4%)	sp. plášť 670

Fázové složení Země v závislosti na hloubce.

Ilmenit	FeTiO_3
Perovskiit	CaTiO_3
Periklas	MgO
Wustit	FeO
Olivín	$(\text{Mg, Fe})_2\text{SiO}_4$
Diopsid	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$
Omfacit	$(\text{Ca, Na})(\text{Mg, Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Al})\text{Si}_2\text{O}_6$

VLASTNOSTI A SLOŽENÍ PLÁŠTĚ

Primitivní plášť ⇔ „kompatibilní i nekompatibilní“ prvky podobné chondritům např. REE podobny C1, dtto Sc, Zr, Y, Ti, Hf, K, Rb, U, Th atd.

Moderní svrchní plášť ⇔ **ochuzen** o především nekompatibilní elementy - L.I.L - viz. MORB bazalty. L.I.L jsou výrazně obohaceny v kůře (zvl. kontinentální) - ochuzení je vysvětlováno vznikem kontinentální kůry

Obohacen o Cr, Ni, Co, atd., tedy „kompatibilní“ prvky
Proti C1 chondritům - rozdílné normalizované REE -
ochuzení LREE

Poměr K/Rb - Země jako celek okolo 300
sv. plášť 800

Siderofilní prvky (Au, Ge, PGE,) 100 * nižší než C1, ch. 10* niž.

Recentní sv. plášť → **ochuzen** o nekompatibilní prvky
(K, Rb, Ba, REE, U, Th, Nb, Hf atd.) - důkazy z MORB
(**Mid Ocean Ridge Basalt)**

Tyto prvky jsou obohaceny v kontinentální kůře - ochuzení pláště vysvětlováno formováním kontinentální kůry.

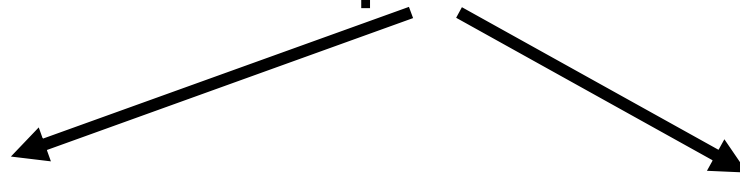
Kůra stará 3.4 resp. 3.9 (4.2) mld let však ukazuje, že nejstarší kontinent. korové horniny již vznikly z ochuzeného pláště
Ize vysvětlit vznikem **primární bazaltové** (oceánické) kůry.

Recentní oceánická kůra však max. stáří 120 mil. let - důkazy většinou z metam.bazaltů a komatiitů

Zemská kůra

od pláště oddělena

Moho - plochou



chemické rozhraní

plášť - ultramafity (peridotity)

kůra - mafity (bazalty)

fázové rozhraní

eklogit (vyšší hust.)

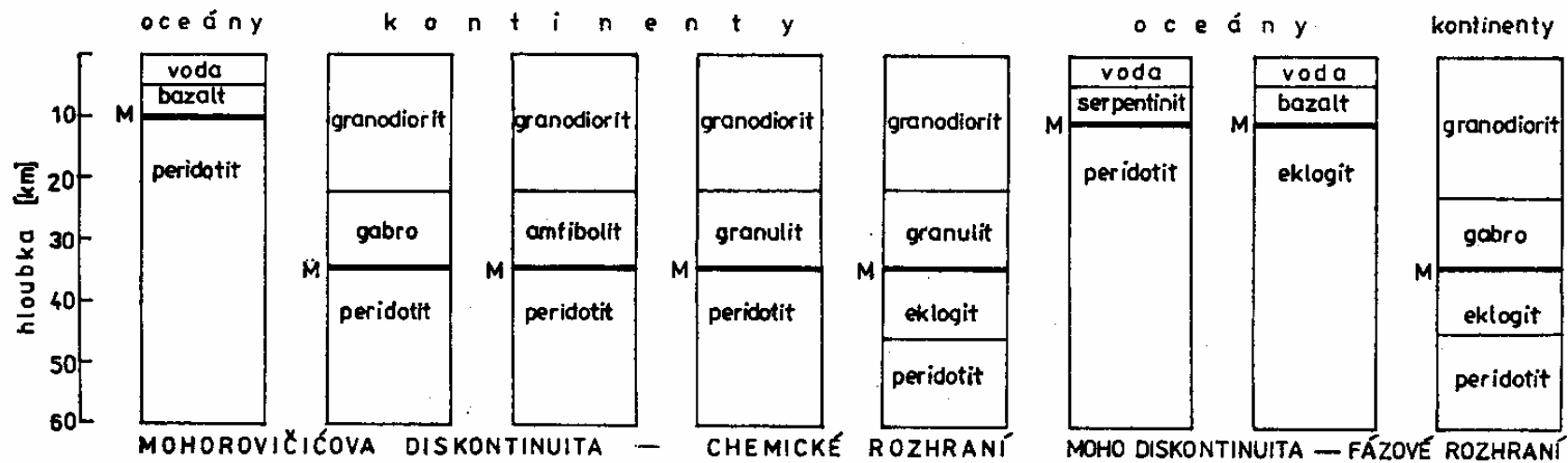
bazalt

Kůra jako celek - proti plášti obohacena „***mobilními***“

(nekompatibilními) prvky (např. Si, Al, Na, K, Rb, U, Th, REE,

Ba, Sr, Zr, Nb, Ta atd. a ochuzena o „***refraktorní***“ ***(kompatibilní)***

prvky (Mg, Fe, Cr, Ni, Co)



peridotit – horniny obsahující pyroxeny, olivín a granát

Oceánická kůra (SiMa) - horniny bohaté MgO -
průměrné složení bazaltu. Střední hustota **3.2 g * cm⁻³**
Mocnost cca **7 km**.

Horniny : bazalty **MORB, IAB** (Island Arc Basalts), **OIB** (Ocean
Island Basalt) , peridotity (sv. plášť) gabra,
sedimenty (cca 700 m) - **ofiolity**

Hlavní prvky : SiO₂ (50%), MgO (15%), FeO (15%) CaO,
Al₂O₃, TiO₂ (1,5%), Na₂O > K₂O

Stopové prvky : proti kont.obohacena Ni (135 ppm),
Cr (270 ppm), Co, Ti, V
ochuzena K (1250 ppm), U (0,10 ppm) Th (0,22)

Poměry : REE (LREE/ HREE ≈ **1 - 10**) , K/Rb ≈ **1000**,
⁸⁷Sr/⁸⁶Sr ≈ 0,705

Stáří . 120 mil. let - recent

Vznik : částečné (parciální) tavení pláště, oceánské hřbety (diver-
gentní rozhraní), transformní zlomy - + plášťové reziduum

Kontinentální kůra (vznik na aktivních kontinentálních okrajích, nad subdukčními zónami - konvergentní okraje, vnitrodeskový magmatismus)

	<u>spodní</u>	<u>svrchní</u>
Objem	75%	25 %
Horniny	granulity, amfibolity (vyšší p, T)	granitoidy a jejich metam. ekvivalenty, sedimenty, větrání, eroze, voda, transport

HI. charakteristiky:

SiO ₂	54 %	66 %
K	0,28 %	2,8 %
U	0,3 ppm	3 ppm
Th	1 ppm	11 ppm
K/Rb	530	250
La _N /Yb _N	4	9
Eu/Eu*	1,1	0,6
⁸⁷ Sr/ ⁸⁶ Sr	0,704 - 0,705	0,715 - 0,7120

Modely vzniku kůry :

I. Mohla se formovat přímo při vzniku planety - **tavení během akrece** (4,5 - 3,9 mld let)

II. Analogicky s recentem - **parciální tavení svrchního pláště**

Raná kůra - bazaltové složení (i ultramafické bazalty - komatiity)

Kontinentální kůra - 4,2 - 2,5 mld. let

z plášťových zdrojů 2 druhy magmat bazicko - kyselá
magmata (1 : 1 až 1 : 2)

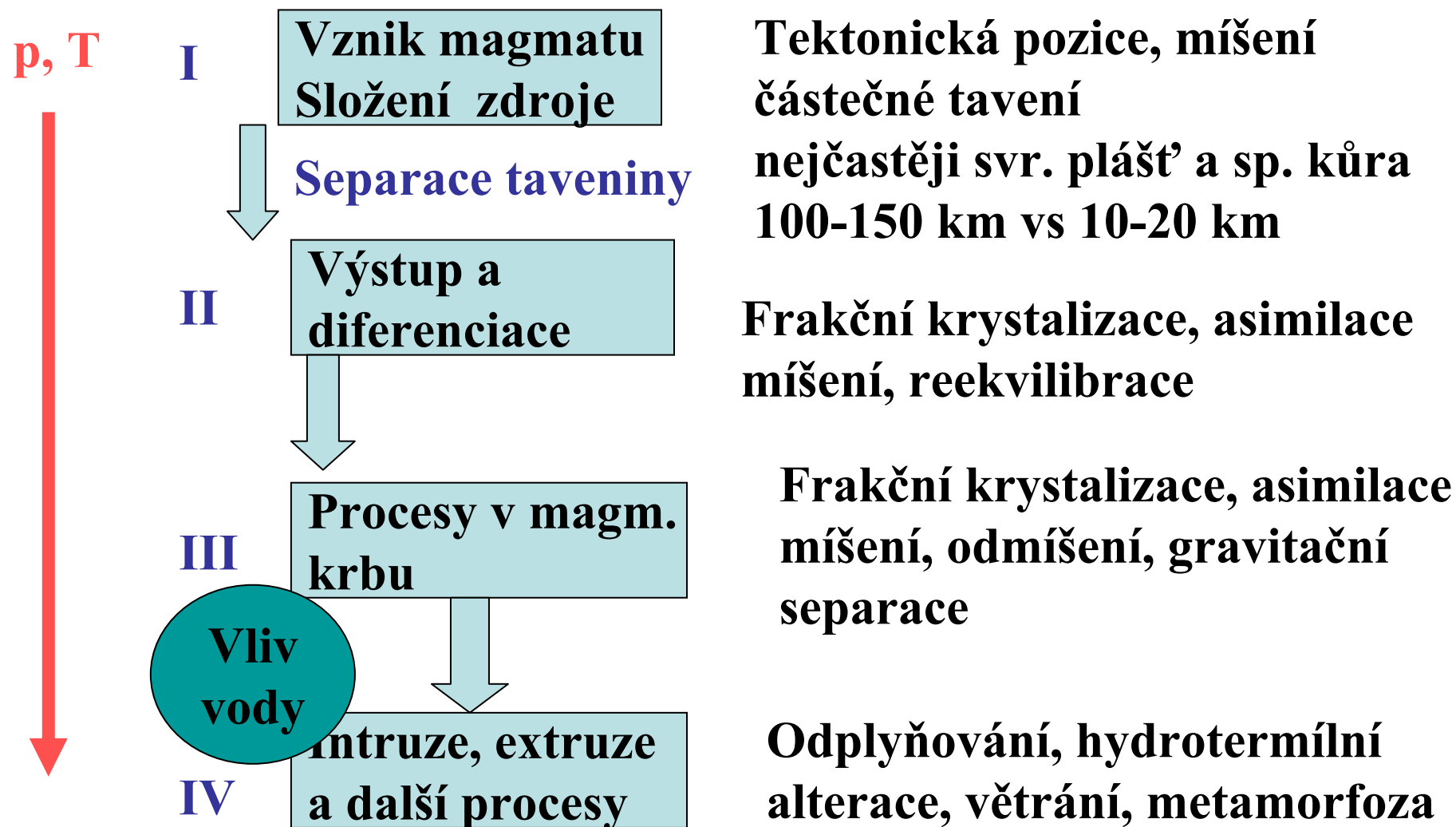
(2,5 mld. let až současnost - intenzivní tavení uvnitř kůry -
vznik

intruzivních granitoidů - orogenní zóny

Vznik granitoidů - hlavní role při dalším vývoji kůry
v ranních stádiích granitoidy s převahou **Na nad K**
později **K nad Na**

Vývoj kůry dokončen interakcemi s atmosférou a
hydrosférou - **vznikem sedimentů a jejich
metamorfózou.**

MAGMATICKÝ PROCES



Kde dochází k magmatickým procesům

tam kde je na vznik magmat dostatek tepla

tam kde je na vznik magmat dostatek fluid, fluida snižují bod tání tavenin a rozšiřují pT pole parciálního tavení

v rámci tzv. deskové tektoniky dochází ke vzniku magmatu zejména na rozhraních majících konvergentní a divergentní charakter

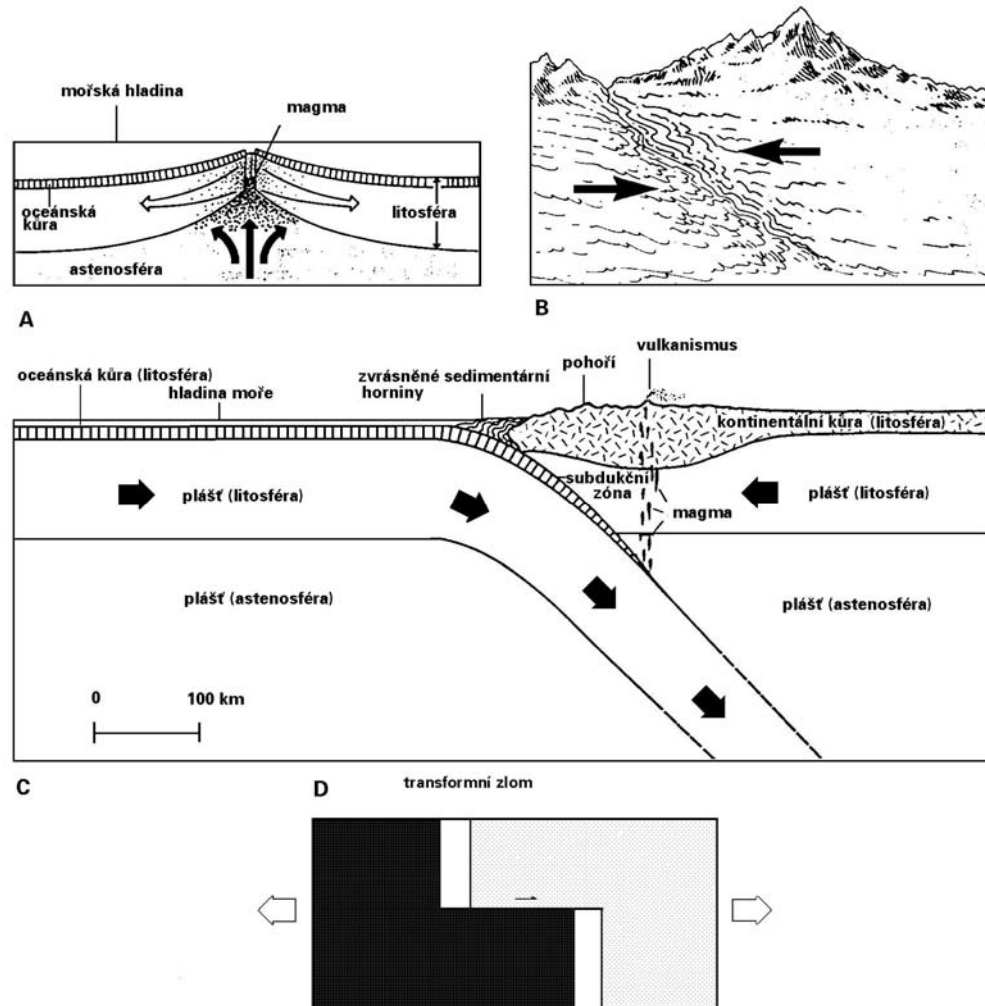
středoocéánské hřbety - divergentní rozhraní, parciální tavení svrchního pláště a vznik jednoduchých tholeitických bazaltů (MORB bazalt)

	C1 meteority	Primitivní plášť (Anderson)	MORB průměr	alkalický bazalt
SiO ₂	34,2	49,3	50,7	47,46
TiO ₂	0,11	0,21	2,48	2,71
Al ₂ O ₃	2,44	3,93	13,2	15,27
FeO	35,8	7,86	11,35	11,57
MgO	23,7	37,97	8,02	6,89
CaO	1,89	3,17	10,57	9,61
Na ₂ O	0,98	0,27	2,32	3,35
K ₂ O	0,10	0,018	0,48	1,12

Magmatický proces se skládá ze dvou hlavních částí

tavení zdroje a vznik magmatu

frakční krystalizace taveniny



V každém kroku magmatického procesu dochází ke změnám složení taveniny a přerozdělení chemických prvků

Složení silikátová tavenina vznikající na úkor pevných hornin a minerálů

závislé na charakteru zdroje a rozsahu tavení

úplné tavení

stejně jako zdroj

částečné tavení

závisí na rozsahu tavení

(vzniká magma odlišného složení)

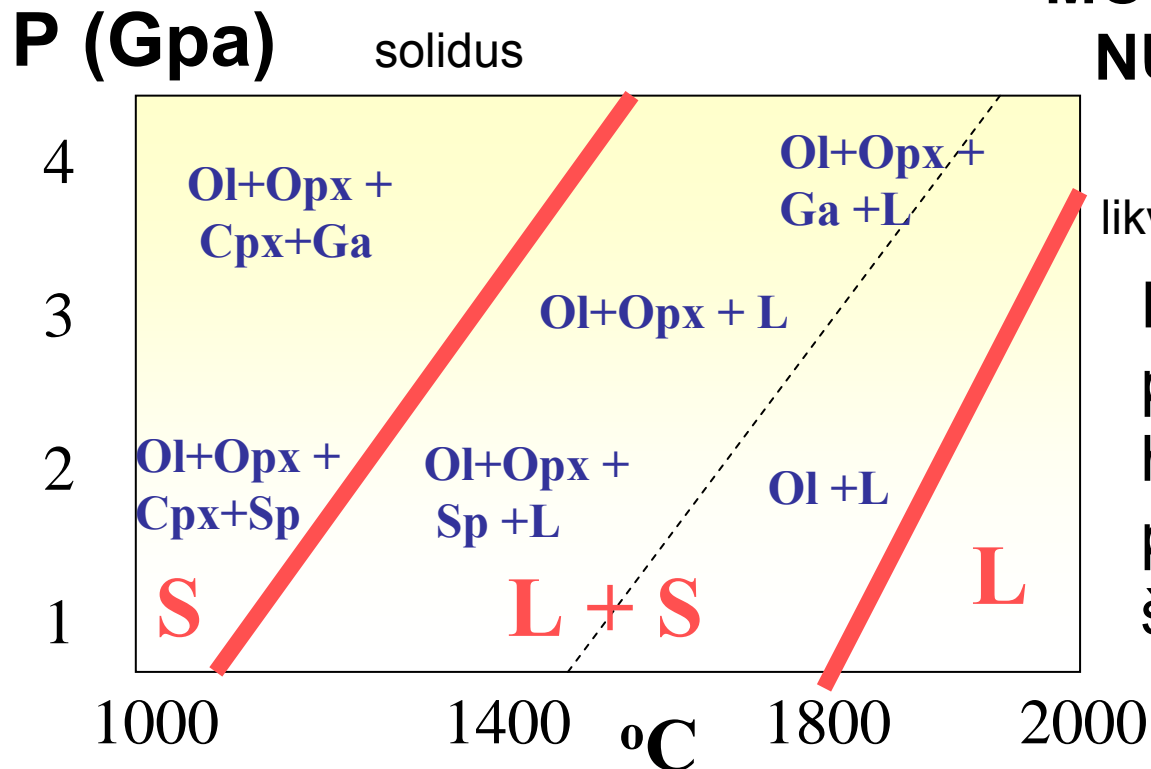
mezi taveninou (magmatem) a reziduem a taveninou a okolím se nejčastěji ustanovuje rovnováha

Zdroj nejlepší charakteristika pomocí izotopických poměrů (nejsou ovlivňovány během tavení a procesů v krabu), ostatní prvky distribuce závislá na tlaku a teplotě, přítomnosti fluid a dalších procesech ovlivňujících krystalizaci magmatu

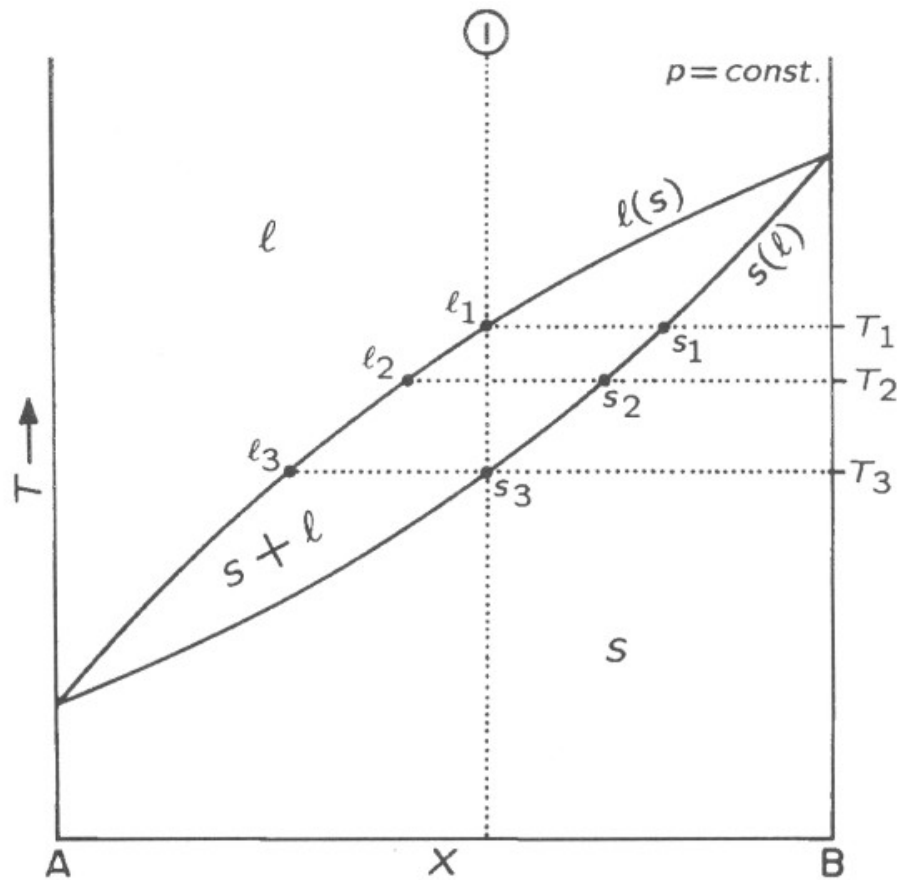
Částečné (parciální tavení) : rozsah závislý na přítomnosti volatilních komponent (H₂O)

Minerální parageneze

- SUCHÉ
- SUCHÉ S CHEMICKY VÁZANOU VODOU
- MOKRÉ - INTERGRANULÁRNÍ VODA



Fázové vztahy v suchém peridotitu. V „mokrých“ horninách je rozsah parciálního tavení širší

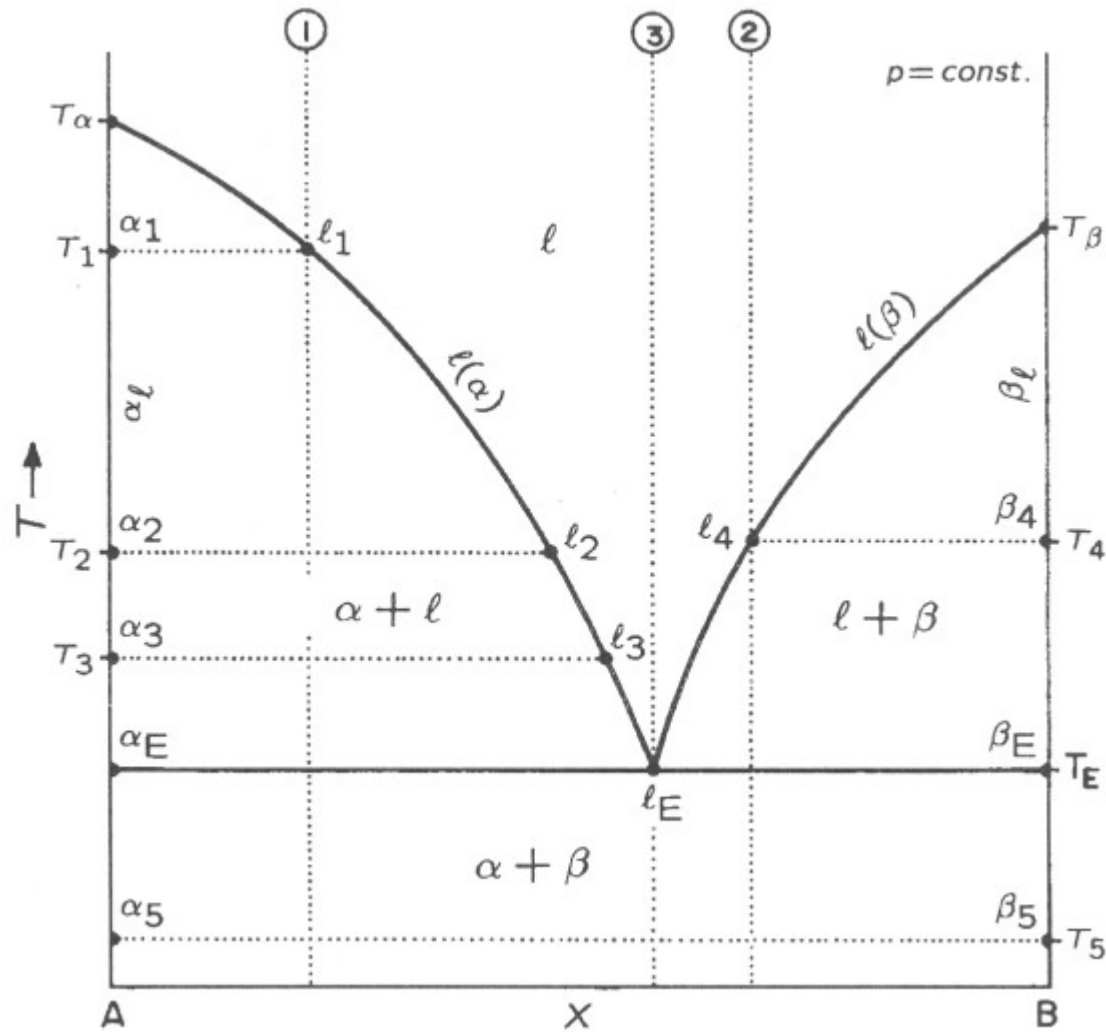


Fázový diagram pro rovnovážnou krystalizaci a tání dvou složek A (Mg_2SiO_4) a B (Fe_2SiO_4)

na x ose je složení na ose x je teplota, horní křivka diagramu l se nazývá likvidus a je to hranice nad níž se vyskytuje pouze kapalina, dolní křivka se jmenuje solidus a je to hranice pod níž se vyskytuje pouze pevná fáze, mezi křivkami s a l existuje jak kapalina tak pevná fáze

budeme-li ochlazovat kapalinu ve svislé linii (I) po dosažení likvidu při teplotě T_1 začne vznikat pevná fáze o složení S_1 při dalším poklesu teploty se bude měnit složení krystalizující pevné fáze i zbytkové kapaliny

Dvě fáze které se nemísí např SiO₂ a NaAlSi₃O₈

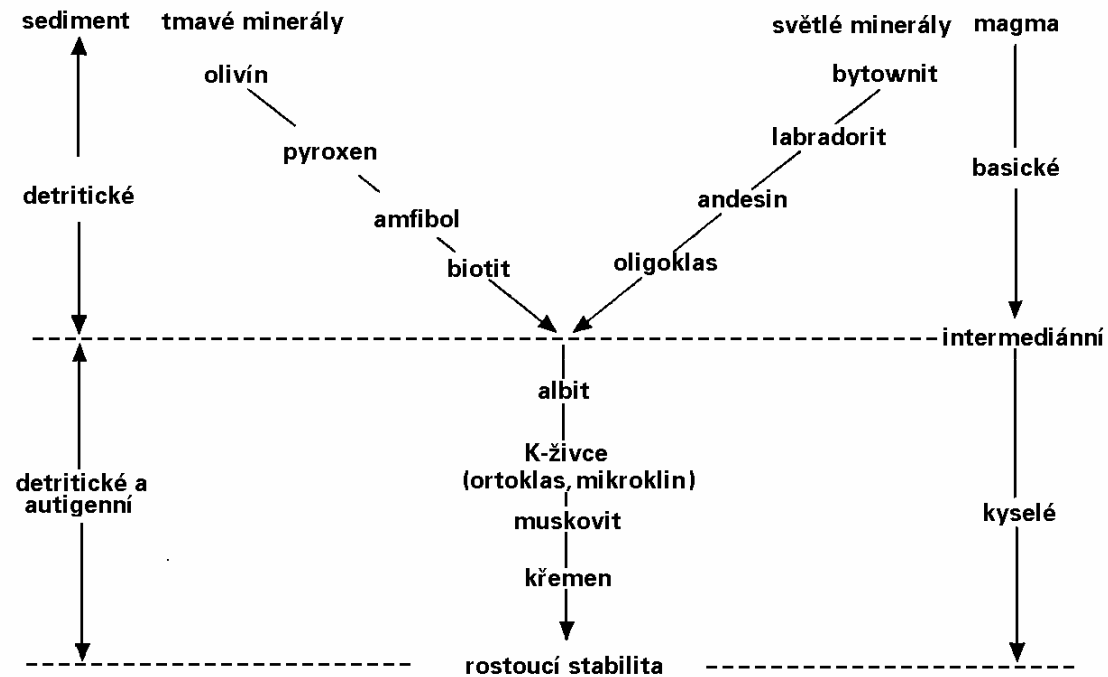


Při poklesu teploty podle 1 začne krystalovat z taveniny fáze α a složení taveniny se mění podle křivky likvidu až do dosažení teploty eutektika

při poklesu teploty v bodě 3 dojde v nejnižší teplotě k vyloučení fází α i β najednou



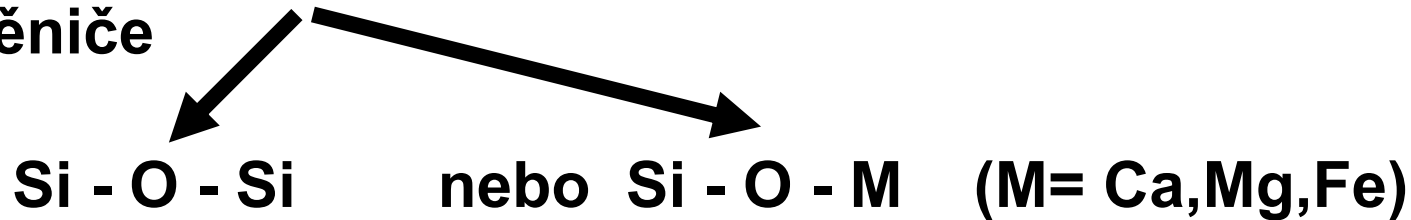
Frakční krystalizace



STRUKTURA TAVENIN

Magma - většinou silikátová tavenina (590 - 1 400° C)

Taveninu poblíž likvidu tvoří tetraedry SiO_4 (spojení jedním společným kyslíkem) k elektronegativním koncům se váží sítoměniče



sít'otvořiče - Si, $\text{Al}_{\text{IV}}^{3+}$, Fe^{3+} , Ti^{4+} (základní struktura tetraedrů)

sít'oměniče - $\text{Al}_{\text{okt}}^{3+}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} (pozice M)

balanční kationty - K^+ , Na^+ (vyvážení náboje)

Převaha sít'otvořičů - vysoký stupeň polymerace
(vzájemného sepětí Si-tetraedrů) - viskózní magma

Viskozita obecně stoupá se stupněm polymerizace



Stupeň polymerizace je tedy závislý na množství SiO₂ v tavenině

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI MAGMATU :

TEPLOTA : 590 °C (H₂O +) - 1500 °C (suché taveniny)

HUSTOTA : závisí na H₂O - *suché bazalty* 2,6 -2,8 g*cm⁻³

andezity 2,4 - 2,5 g*cm⁻³

granity 2,2 - 2,3 g*cm⁻³

VISKOZITA : struktura tavenin a přítomnost volatilií (H₂O, CO₂, HCl, H₂S, SO₃, SO₂, H₂, NH₃, HF, F, Cl atd)

Chemické prvky v magmatických horninách

Hlavní : SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , MnO , MgO ,
 CaO , Na_2O , K_2O , P_2O_5 , CO_2 , H_2O^+ , H_2O^- , LOI

Stopové : koncentrace *nižší než 0,5 %* , nejdůležitější pro geochemii → Rb, Ba, Sr, Th, U, K -(**LIL**)
Ni, Co, Cr, Sc, V, Ti, P (**tranzitní kovy**)
Zr, Y, REE, Nb, Ta, PGE (**HFS**)

Stopové prvky - hlavně příměsi v minerálech závislost na hlavním prvku → koncentrace kontrastnější.

Distribuce st. prvků je citlivější pro řešení petrogenetických procesů (zdroj magmatu, diferenciace, krystalizace, míšení atd).

Pro geologické modely - znalost složení svrchního pláště (hlavní zdroj magmatu) → **chondritový model**

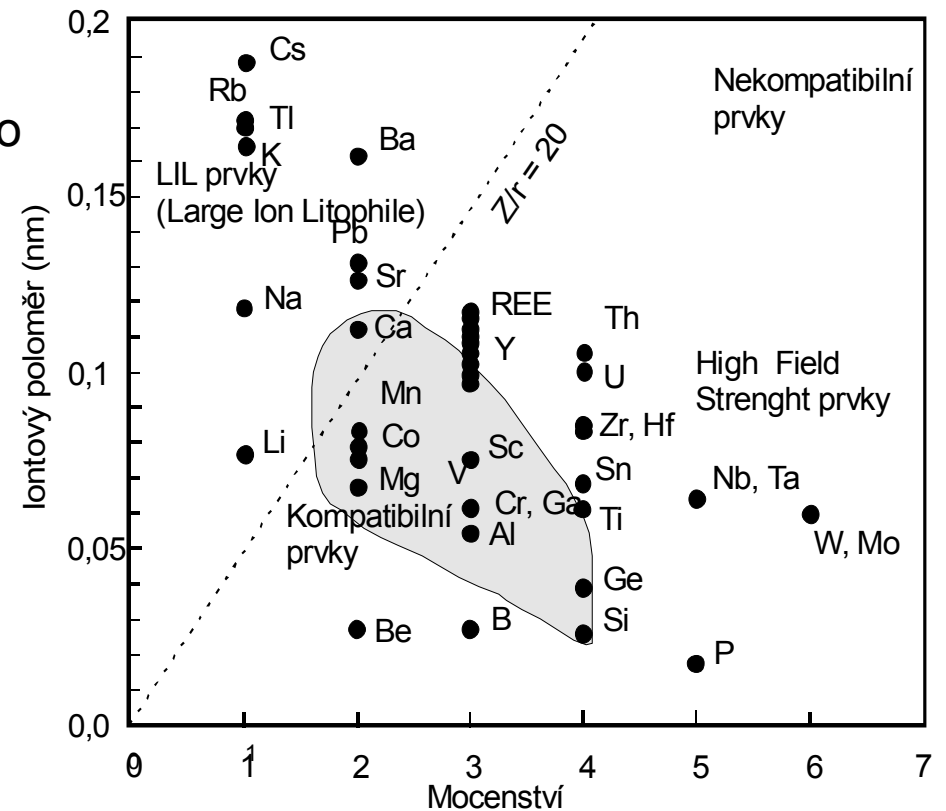
Rozdělení prvků podle iontového poloměru a mocenství

-prvky kompatibilní (slučivé) dobře vstupují do běžných zemských silikátů

-prvky nekompatibilní „naopak“ nevejdou se do běžných silikátů, během tavení se dostanou do reziduální fáze nebo speciálních minerálů

-nekompatibilní prvky se dělí na LIL a HFS
LIL – large ion lithophile
velké ionty, v nestabilních minerálech

HFS prvky (high field strength)
malé ionty, velké mocenství, velmi pevně vázány ve stabilních minerálech



DISTRIBUCE CHEMICKÝCH PRVKU

Jestliže se minerál nachází v chemické rovnováze s taveninou, pak se prvky mezi těmito fázemi rozdělují v závislosti na chemické aktivitě každé fáze

Lze vyjádřit koeficientem distribuce K_D (přímé či experimentální měření) :

$$K_D = c_1 / c_0$$

C_1 → koncentrace prvku v minerálu (pevné fázi)

C_0 → koncentrace prvku v tavenině

K_D závisí na složení horniny - pro většinu stopových prvků na převládajícím příznivém minerálu (lze porovnat chování stopového a hlavního prvku - $K_{D \text{ st.prvek}} / K_{D \text{ nositel}}$)

K_D je i **funkcí teploty** - lze pozorovat přímo (např. Sr v plagioklasech - jednoduchá log funkce 1100 - 1400 ° C)

GEOTHERMOMETRIE - založena na distribuci prvků (hlavně Fe a Mg) mezi koexistující minerální fáze (cpx - granát, opx- cpx grnt - biotit atd)

$$d \ln K / dT = \Delta H_{rxn} / RT^2$$

Pro některé prvky se K_D mění i s **tlakem** (Ca, Al, - px, ol) základ

GEOBAROMETRIE

$$dp/dT = \Delta H_{rxn} / T \Delta V$$

K_D je závislé i na **fugacitě kyslíku** (např. Eu^{2+} při nízké **fO₂** vstupuje do plagioklasu)

Při aplikaci K_D je tedy třeba brát v úvahu: chemismus prostředí,
teplotu
tlak
fugacitu kyslíku

K_D pro minerály v různých chemických (horninových) prostředích

Minerál	hornina	K	Rb	Sr	Ni	Cr	Ce	Yb	Ba	Eu
olivín	bazalt	0.001	0.001	0.001	10	0.2	0.001	0.002	0.001	0.002
opx	bazalt	0.001	0.001	0.01	4	2	0.003	0.05	0.001	0.013
cpx	bazická	0.002	0.001	0.07	2	10	0.1			
	kyselá	0.04	0.03	0.5			0.5			
grnt	bazická	0.001	0.001	0.001	0.4	2	0.02			
	kyselá	0.02	0.01	0.02			0.4			
plg	bazická	0.2	0.07	2.2	0.01	0.01	0.1			
	kyselá	0.1	0.04	4.4			0.3			
amf	bazická	1	0.3	0.5	3	12				
	kyselá	0.08	0.01	0.02						
K-živec	kyselá		0.4	4			0.04	0.01	6	1.1

OBECNÝ KOEFICIENT DISTRIBUCE (D)

Horniny - obvykle více fází - sleduje se distribuce prvků mezi jednotlivými fázemi (minerály), nebo mezi taveninou a minerály (či reziduem) .

Je nezbytné brát v úvahu **množství fáze** (minerálu či taveniny) v systému (paragenezi) - obvykle **váhové** množství

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

W - váhové množství minerálu v paragenezi

K_D - fázemi koeficient pro jednotlivé minerály

OBECNÝ KOEFICIENT DISTRIBUCE (D)

Horniny - obvykle více fází - sleduje se distribuce prvků mezi jednotlivými fázemi (minerály), nebo mezi taveninou a minerály (či reziduem) .

Je nezbytné brát v úvahu **množství fáze** (minerálu či taveniny) v systému (paragenezi) - obvykle **váhové** množství

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

W - váhové množství minerálu v paragenezi

K_D - fázemi koeficient pro jednotlivé minerály

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

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

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

Fáze, která se hodnotou K_D výrazně odlišuje - hlavní význam

**$D > 1$ \implies kompatibilní prvky (Ni, Cr, Ti, Co..)- pevná fáze
minerál, reziduum**

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

PARCIÁLNÍ (ČÁSTEČNÉ) TAVENÍ

(nejčastěji 5 – 20 %) pro bazalty
pikrity a komatiity > 30 % tavení

$$c_L / c_0 = 1 / (F+D) - FD$$


c_L - koncentrace prvku v tavenině

c_0 - koncentrace prvku v původním materiálu

F - váhové množství vzniklé taveniny

D - distribuční koeficient v době kdy se tavenina oddělí

např. reziduální plášť


$$D_{Ni} = 7, D_{Cr} = 3$$

průměrné obsahy v plášti : Ni 2 400 ppm, Cr 2 700ppm

Obsahy v tavenině (do 50% parc. tavení) :

$$Ni = 2400/7 = 350 \text{ ppm}$$

$$Cr = 2700/3 = 900 \text{ ppm}$$

FRAKČNÍ KRYSTALIZACE

$$C_L / C_0 = F \quad (D-1)$$

nebo

$$C_R / C_0 = (1 - F) \quad (D-1)$$

C_L - koncentrace v tavenině

C_R - koncentrace v krystalujícím minerálu

C_0 - koncentrace ve zdroji

F - množství taveniny

Koncentrace vysoko **kompatibilních** prvků- nejvyšší ve fázích (minerálech) vznikajících při nízkých stupních krystalizace (Ni v olivínu) Neohrazené je obohacení **nekompatibilních** prvků v posledních krystalujících fázích.

KONTAMINACE A MÍŠENÍ

Magma mění složení při interakci s okolím (***kontaminace***)

Interakce s vodou bohatým okolím (např. oceánská kůra) - nejvíce mobilní prvky (rozpuštěné) : Na, K, Rb, Cs, Sr, Ba, P tedy LIL : mění se (hlavně snižují) jejich poměry

K/Rb, Rb/Cs, Sr/Ba atd.

Mění se poměry izotopů $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$, $^{143}\text{Nd}/^{144}\text{Nd}$

HFS prvky - Ti, Zr, Nb, Y, REE - malé změny, větší petrogenetický význam

Míšení : a) dvě magmata - hybridizace
b) více magmat
c) magma a dvě či více pevných hornin

Binární diagramy koncentrací indikačních prvků

Poměry prvkové či izotopové