

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Geologie

Studijní obor: Geologie



Lukáš Fikar

Termobarometrie ultrabazik ofiolitů vardarké zóny v Makedonii
Thermobarometry of ultramafic rocks in ophiolites of the Vardar Zone in FYR
Macedonia

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Roman Skála, Ph.D.

Praha, 2014

Obsah

1. Úvod.....	1
2. Geotermobarometrie.....	2
2.1. Historie termometrie.....	2
2.2. Obecné principy termobarometrie.....	3
2.2.1. Geotermometry na základě výměnných reakcí	6
2.2.2. Termometrie na základě křivky rozpustnosti (solvus)	7
2.2.3. Reakce mezi pevnými fázemi.....	8
2.2.4. Reakce zahrnující plynné fáze.....	8
3. Makedonie.....	9
3.1. Geografická pozice.....	9
3.2. Ofiolitový pás Vardarské zóny.....	9
5.2.1. Východní část Vardarské ofiolitové zóny (EVZ)	11
5.2.2. Jednotka Kopaonik (KU).....	12
5.2.3. Západní část Vardarské ofiolitové zóny (WVZ)	12
4. Odmíšení	14
4.1. Odmíšené lamely v augitu.....	15
4.1.1. Krystalografická orientace.....	15
5. Studované vzorky.....	17
5.1. Úvod ke studovaným vzorkům.....	17
5.2. Popis vzorků.....	18
6. Metody studia.....	20
6.1. Optická mikroskopie	20
6.2. Chemická mikroanalýza.....	20
6.3. Vybrané geotermometry.....	20
7. Výsledky.....	21
8. Diskuze.....	29
9. Závěr.....	31
10. Seznam použité literatury.....	33
11. Přílohy.....	Chyba! Záložka není definována.

Abstrakt

Práce je rozdělená na rešeršní a experimentální část. První část se zaměřuje na historii termobarometrie, její principy, možnosti využití různých minerálních asociací pro účely termometrie a barometrie. Důraz je kladen na výměnné reakce, roli solvu v termometrii, reakce mezi pevnými fázemi a reakce zahrnující plynné fáze. Dále je stručně zmíněna regionální geologie Makedonie, odkud pocházejí studované vzorky. Především je zde popsána oblast vardarského ofiolitového pásu a jeho souvislost s dalšími geologickými jednotkami, jmenovitě východní část vardarské ofiolitové zóny, jednotka Kopaonik a západní část vardarské ofiolitové zóny. Nakonec je v rešeršní části práce probrán proces odmíšení v subsolidu, který představuje právě pro skupinu pyroxenů základ hned několika termo/barometrů. Experimentální část práce zahrnuje popis vzorků a určení chemického složení pomocí elektronové mikrosondy. Chemická data byla zpracována ve dvou programech pro klasifikaci pyroxenů resp. termobarometrii. Výsledky výpočtů byly kriticky zhodnoceny a ve zvoleném programu byly pomocí několika termometrických a barometrických modelů odhadnuty teplotně-tlakové podmínky krystalizace pyroxenů ve studovaných horninách vardarského ofiolitového pásu. Testovány byly termometry podle Wood & Banno (1973), Nickel & Brey (1984), Sen & Jones (1989), Brey & Köhler (1990) a Putirka (2008) a barometry podle Mercier et al. (1984) a Nimis & Taylor (2000). Pro zkoumané vzorky z hlediska geologického prostředí nejlépe vyhovovala kalibrace podle Brey & Köhler (1990) pro teplotní a Nimis & Taylor (2000) pro tlakové podmínky. Odhadované teploty krystalizace pyroxenů dosahovaly 618 až 1322 °C a tlaky se pohybovaly mezi 18 a 33 kbar

Klíčová slova

pyroxen, geotermometrie, geobarometrie, ofiolit, Vardarská zóna, odmíšené lamely

Abstract

This thesis is divided into review section followed by an experimental part. The first part focuses on geothermobarometry, illustrates its history and provides its detailed principles. Furthermore, it discusses various possibilities of the use of different mineral assemblages for purposes of thermometry and barometry. This part puts an emphasis on exchange reactions, the role of solvus in thermometry, reactions based on weight transfers, and reactions involving gas phases. A chapter on Macedonian geography and regional geology provides a detailed description of the Vardar ophiolite belt, which was the source of the samples used in experimental part of the thesis, and its relationship to and other geological units in Macedonia, namely the Eastern Vardar Ophiolite zones, the Kopaonik unit, and the western part of the Vardar Ophiolite zone. Finally, a process of exsolution in subsolidus, which is important for the group of pyroxenes, is discussed. The area of interest is the use of the process of exsolution in thermometry. The thermodynamic conditions for exsolution are important features of the exsolution. The experimental part of the thesis includes a description of the samples and results of chemical analyses carried out with an electron probe microanalyzer. Chemical data were processed with two programs for the classification of pyroxenes and/or thermobarometry. Results of calculations were critically assessed and pressure-temperature conditions of pyroxene crystallization in rocks of Vardar ophiolite belt were estimated with a chosen one. The tested thermometers include models by Wood & Banno (1973), Nickel & Brey (1984), Sen & Jones (1989), Brey & Köhler (1990), and Putirka (2008) and tested barometers were those by Mercier et al. (1984) and Nimis & Taylor (2000). The most realistic results taking into account the geological conditions, is provided by Brey & Köhler (1990) thermometer in combination with Nimis & Taylor (2000) barometer. The estimated temperatures of crystallization typically vary between 618 and 1322 °C whereas pressures attained values between 18 and 33 kbar.

Keywords

pyroxene, geothermometry, geobarometry, ophiolite, Vardar zone, exsolution lamellae

Seznam zkratek

Termodynamické:

$\Delta_r C_p$	změna tepelné kapacity spojená s chemickou reakcí
$\Delta_r G^0$	standardní Gibbsova volná energie reakce
$\Delta_r H$	entalpie reakce mezi čistými fázemi
$\Delta_r H_{298}$	standardní entalpie reakce
$\Delta_r K_{p,T}$	termodynamická rovnovážná konstanta
P	celkový tlak (kbar)
R	plynová konstanta, počet nezávislých reakcí
$\Delta_r S$	entropie reakce mezi čistými fázemi
T	teplota v K
$\Delta_r V$	objem reakce mezi čistými fázemi

Geologické:

CBES	Balkanidy východního Srbska
DIU	jednotka Drina - Ivanjica
DOB	Dinárský ofiolitový pás
JU	jednotka Jadar
KU	jednotka Kopaonik
MD	Metohijská deprese
SMM	Srbsko-makedonský masív
VZOB	Ofiolitový pás Vardarské zóny

1. Úvod

Ofiolity jsou interpretovány jako zbytky staré oceánské kůry a svrchního pláště, které byly tektonicky zapracovány do kontinentálních okrajů. Sekvence ofiolitů se skládá ze svrchnoplášťových peridotitů, zvrstvených ultramafických až mafických hornin, zvrstvených gaber přecházejících do gaber se stejnosměrnou stavbou, komplexu bazaltových ložních žil, extruzivních hornin a sedimentárního pokryvu. Vzorky hornin studované v této práci odpovídají z velké části pyroxenitům. Tyto horniny se nacházejí v peridotitech a ve zvrstvených ultramafických až mafických horninách. Geologové využívají ofiolity při zkoumání povahy procesů střeooceánských hřbetů, chemizmu zemského pláště, paleogeografie oceánských pánví a tektonické evoluce orogenních pásů (Dilek a Furnes, 2014).

Hlavní náplní práce je geotermobarometrie. Ta představuje oblast geologie zabývající se určováním teplotně-tlakových podmínek vzniku hornin. Je založená na různých principech, z nichž patrně nejvýznamnější je kationová výměna mezi koexistujícími minerály. Cílem geotermobarometrie je co nejpřesnější stanovení P-T podmínek, za nichž daná minerální asociace vznikala. Pro účely termobarometrie byly použity vzorky pyroxenitů odebrané z ofiolitového pásu vardarské zóny v Makedonii. Geografická pozice a regionální geologie této oblasti je podrobně popsána níže.

Podle chemického složení koexistujícího klinopyroxenu a ortopyroxenu můžeme určit teplotní a tlakové podmínky, kterých bylo dosaženo při ustanovení rovnováhy mezi koexistujícími fázemi. Tyto metody byly použity v experimentální části pro orto- a klinopyroxenové modely termobarometrů.

Experimentální část práce se věnuje pyroxenům ze vzorků ultrabazik ze tří lokalit ve vardarském ofiolitovém pásu: Lojane, Raduša a Rabrovo. Odtud byly odebrány vzorky pyroxenitů, na nichž bylo provedeno mikroskopické studium a chemická analýza pomocí elektronové mikrosondy. Cílem této práce bylo porovnat teploty a tlaky krystalizace stanovené různými postupy pomocí dvou běžně dostupných programů. Na základě geologických podmínek následně vybrat termometr a barometr, které nejlépe vystihují podmínky panující při vzniku hornin analogických těm, které byly studovány. A konečně pro celou sadu vzorků vypočítat PT podmínky krystalizace analyzovaných pyroxenů.

2. Geotermobarometrie

Magmatické a metamorfované horniny v mnoha oblastech na Zemi v sobě nesou teplotní a tlakové podmínky svého vzniku. Tyto podmínky nejsou v souladu s ustáleným stavem geotermie v kůře normální tloušťky. Přímé pozorování těchto procesů, které vedou k výchylce od ustáleného stavu geotermie jsou nemožné, protože k nim dochází v hloubkách, které jsou nepřístupné. Pro charakterizaci těchto podmínek lze využít některé z minerálů nebo minerálních asociací zakonzervovaných v horninách, které odrážejí rovnovážné podmínky. Z chemismu fází resp. z fázových asociací lze určit teplotu či tlak vzniku hornin, které dané minerály obsahují. Postupy, které umožňují stanovení PT podmínek vzniku hornin se obecně označují jako geotermo/barometry. Ty jsou z podstaty věci založeny na rovnovážné termodynamice. Vypočítané teploty a tlaky lze použít k určení PT dráhy (posloupnost PT podmínek, kterými hornina během svého vzniku a vývoje prošla) nebo alespoň části této PT dráhy, která sleduje změny horniny během její krystalizační resp. metamorfní historie. Takové informace dovolují podhalit tektonotermální procesy, v nichž studovaná hornina vznikla (Will, 1998).

2.1. Historie termometrie

První pokusy o měření teploty tavení vulkanických hornin provedl skotský geolog a fyzik James Hall již v roce 1798. Nebyl jediný, kdo se o podobné experimenty zajímal. Anglický hrnčír Josiah Wedgwood stanovoval teplotu při pálení keramiky podle svého pyrometru, který pracoval na základě změny objemu jílu při zahřívání. Tyto pokusy však nebyly příliš přesné. Přesnějších výsledků dosáhl v roce 1891 irský vědec John Joly, který zhotovil svůj melder (zařízení pro stanovení bodu tání žáruvzdorných těles), jenž pracoval na bázi dilatace platinového proužku (Shepherd et al., 1909).

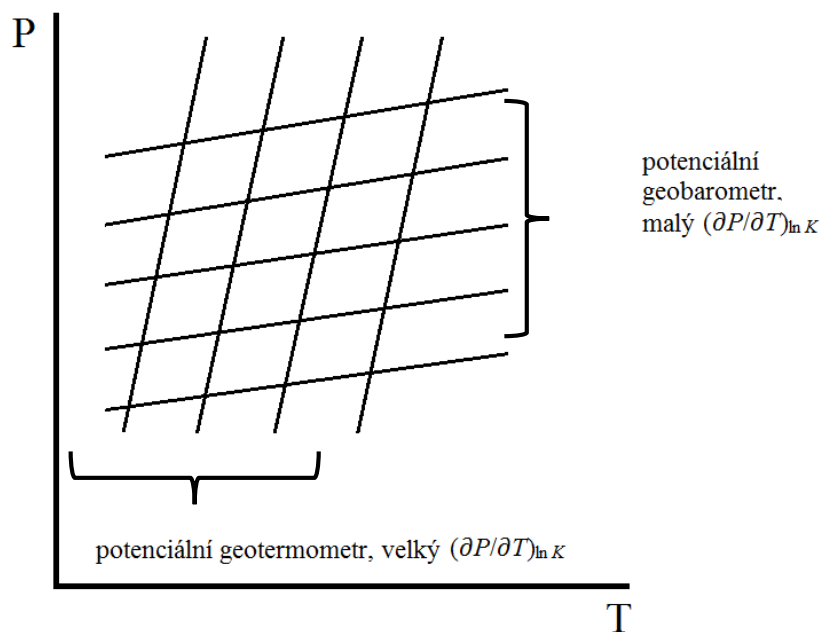
Některé z prvních experimentálních studií teploty tání pro minerály a horniny byly bezpochyby vedeny z části k pochopení tepelných podmínek částečného tavení a krystalizace. První studie ke stanovení teplotního intervalu pro krystalizaci přírodních bazaltických magmat s větší přesností byla provedena Sosmanem a Merwinem v roce 1913. Zjistili, že teplota solidu a likvidu pro Palisades Sill (diabázový útes na území New Yorku a New Jersey podél řeky Hudson) je přibližně 1150 °C a 1300 °C. Jejich práci zastínil kanadský petrolog Norman Levi Bowen. Ten v roce 1915 použil experimentální výsledky, termodynamické teorie a fázové diagramy k ukázkám, že širokou škálu vyvřelých hornin lze odvodit z bazaltových tavenin

procesem frakční krystalizace (Bowen, 1915). Avšak žádná z těchto raných snah nedokázala stanovit konkrétní teplotní či tlakové podmínky obecně pro jakoukoliv danou vyvřelou horninu.

Jeden z prvních skutečných geotermometrů byl formulován Wrightem a Larsonem roku 1909 za použití optických a morfologických vlastností křemene. První analytický geotermometr je dvou-živcový termometr navržený Barthem (1968) a používá se s malými upřesněními dodnes. Barthova práce byla následována termometrem založeným na obsahu titanu v magnetitu podle Buddingtona roku 1955 a později Buddingtona a Lindsleyho v roce 1964. Z termometrů na základě rozdělení niklu mezi olivín a taveninu je Hakliho a Wrightův termometr publikovaný roku 1967. Následující desetiletí pak došlo k výraznému nárůstu metod magmatické a metamorfní termobarometrie. S novou kalibrací plagioklasových teploměrů přišli Kudoš a Weill v roce 1970 a nový olivínový termometr navrhli Roeder a Emslieh v roce 1970. Od roku 1970 se počet termometrů a barometrů pro vyvřelé a metamorfované horniny dále značně rozšířil.

2.2. Obecné principy termobarometrie

Geotermobarometrie je oblastí geologických věd, která se zabývá vyvřelými nebo metamorfovanými horninami s cílem určit teplotní a tlakové podmínky, ve kterých jsou horniny v rovnovážném stavu, pomocí tzv. geotermometrů a geobarometrů (Cemič, 2005). Podle Will (1998) jsou fázové nebo reakční rovnováhy, které závisí hlavně na teplotě a vůbec nebo jen zanedbatelně na tlaku a tedy mají strmý průběh křivky grafu v P-T diagramu vhodné k formulaci geotermometrů. S ohledem na průběh křivky v P-T grafu je diferenciál $(\partial P/\partial T)_{lnK}$ pro tyto rovnováhy velký. Naopak vhodný geobarometr závisí především na tlaku a jen zanedbatelně nebo vůbec na teplotě, a tedy má plochý průběh křivky v P-T diagramu. Diferenciál $(\partial P/\partial T)_{lnK}$ je v tomto případě malý (Obr. 1).



Obrázek 1: Schématické znázornění možných geotermometrů a geobarometrů v P-T prostoru (upraveno podle Will, 1998).

Základní termodynamický vztah, na jehož základě jsou geotermometry a geobarometry definovány, je

$$\Delta_r G^0 = -RT \ln K_{P,T} \quad (2.1)$$

Teplota závisí na termodynamické rovnovážné konstantě, která je dána vztahem:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{P,T}}{\partial T} \right)_P = - \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)_P = \frac{\Delta_r H}{RT^2} \quad (2.2)$$

a závislost tlaku pak:

$$\left(\frac{\partial \ln K_{P,T}}{\partial P} \right)_T = - \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\Delta_r G^0}{RT} \right)_T = - \frac{\Delta_r V}{RT} \quad (2.3)$$

Totální diferenciál termodynamické konstanty $\ln K_{P,T}$, je tedy:

$$d\ln K_{P,T} = \left(\frac{\Delta_r H}{RT^2}\right) dT - \left(\frac{\Delta_r V}{RT}\right) dP. \quad (2.4)$$

Při konstantní $K_{P,T}$ platí, že:

$$\left(\frac{\Delta_r H}{RT^2}\right) dT - \left(\frac{\Delta_r V}{RT}\right) dP = 0 \quad (2.5)$$

nebo

$$\left(\frac{dT}{dP}\right)_{K_{P,T}} = \frac{T \Delta_r V}{\Delta_r H}. \quad (2.6)$$

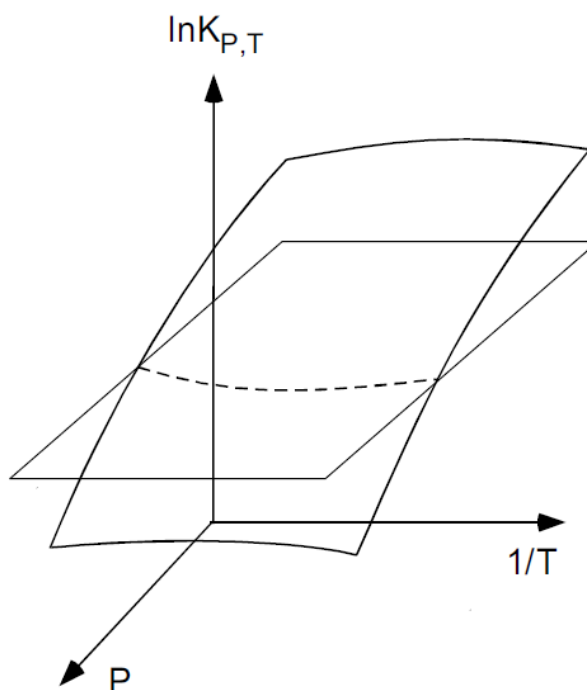
Z rovnic (2.2), (2.3) a (2.4) je vidět, že reakce s velkou $\Delta_r H$ a malou $\Delta_r V$ je vhodná pro geotermometr a reakce s velkou $\Delta_r V$ a malou $\Delta_r H$ jako geobarometr.

Pokud se termodynamické stavové funkce $\Delta_r H$, $\Delta_r S$, $\Delta_r V$, $\Delta_r C_p$, aktivity komponent, atd., které jsou měřeny za použití různých kalorimetrických a rentgenových metod nebo jsou odvozeny z experimentálních studií fázových rovnováh, sloučí, dostaneme termodynamickou rovnovážnou konstantu $K_{P,T}$, tj.:

$$\begin{aligned} \ln K_{P,T} = & -\frac{1}{RT} \left(\Delta_r H_{298} + \int_{298}^T \Delta_r C_p dT + \int_{10^5}^P \Delta_r V(T) dP \right) \\ & + \frac{1}{R} \left(\Delta_r S_{298} + \int_{298}^T \frac{\Delta_r C_p}{T} dT \right). \end{aligned} \quad (2.7)$$

Rovnice (2.7) definuje plochu v trojrozměrném prostoru o souřadnicích $P - 1/T - \ln K_{P,T}$. Průsečík této plochy s rovinou $P-1/T$ udává křivku diagramu $P-1/T$ (viz Obr. 2). Aktivitní koeficienty komponent zahrnutých v reakcích jsou známy, hodnota termodynamické rovnovážné konstanty $K_{P,T}$ může být určena pomocí měření složení koexistujících fází. Rovnovážný tlak, jako funkce teploty, pro zjištěnou rovnovážnou konstantu je poté počítán a

zakreslen v P-T diagramu. Koordináty této křivky reprezentují P-T podmínky, při kterých dané fáze mohou ekvilibrovat. Aby bylo možné zhodnotit rovnovážný tlak a teplotu, je nutné znát analogickou P-T křivku pro jiné fáze stejné horniny. Průsečík těchto dvou křivek pak jednoznačně definuje teplotu a tlak při dosažení rovnováhy (Cemič, 2005).



Obrázek 2: Grafické znázornění rovnice (2.7). Přerušovaná křivka udává P-T souřadnice pro konstantní hodnotu $\ln K_{P,T}$ (Cemič, 2005).

2.2.1. Geotermometry na základě výměnných reakcí

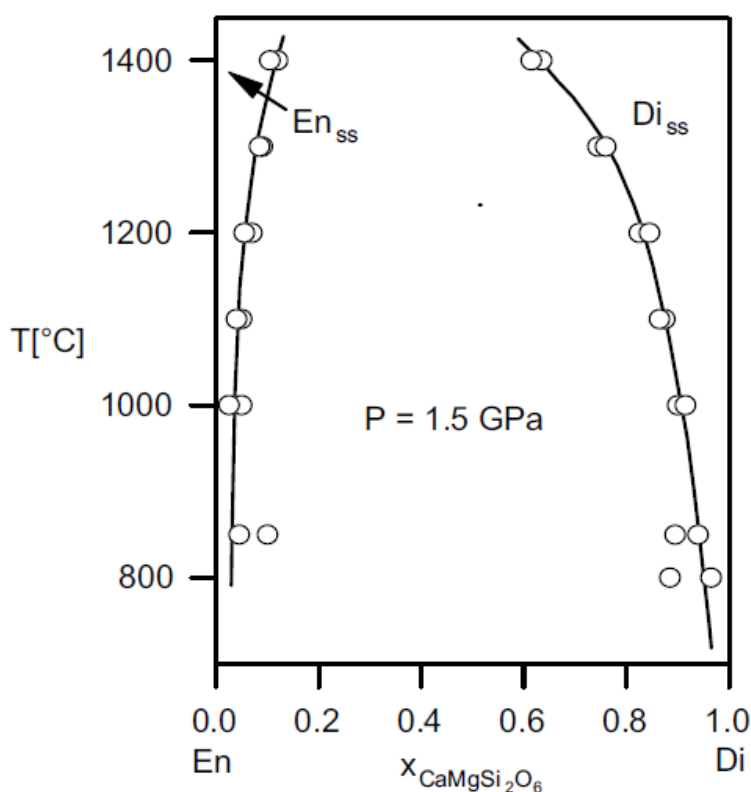
Geotermometry a geobarometry jsou založeny na různých typech reakcí. Jednou z těchto reakcí jsou výměnné reakce. To jsou reakce založené na výměně dvou atomů/iontů mezi dvěma různými minerály. Změny objemu spojené s výměnnými reakcemi jsou obvykle malé, ale změny entalpie poměrně velké, takže jsou velmi závislé na teplotě a do značné míry nezávislé na tlaku. Tato situace je ideální pro geotermometr (Cemič, 2005).

Několik geotermometrů je založeno na výměně mezi Fe^{2+} a Mn^{2+} (Pownceby et al., 1987a), Ni^{2+} a Mg^{2+} (Podvin, 1988; Canil, 1994), ale většinou jsou založeny na kationtové výměně mezi Fe^{2+} a Mg^{2+} v koexistujících minerálech. Příkladem je granát-klinopyroxenový termometr (Raheim a Green, 1974; Ellis a Green, 1979; Pattison a Newton, 1989), který je často používán k odhadu teploty vzniku minerální asociace v granulitové a eklogitové facii (Will, 1998).

2.2.2. Termometrie na základě křivky rozpustnosti (solvus)

Tento typ termometrie je založen na distribuci komponent mezi dvěma koexistujícími fázemi vyskytujícími se na větvích oblasti nemísivosti. Hranice této oblasti, které se nazývají křivka rozpustnosti neboli solvus, udává teplotu v závislosti na míře míšivosti mezi dvěma strukturálně příbuznými fázemi. Složení koexistujících minerálních párů může být proto použito pro odhad teploty jejich rovnovážného stavu. Poloha křivky rozpustnosti v T-x diagramu je obecně určena experimentálně. Na základě experimentálních výsledků, rovnovážných podmínek jako funkce teploty, tlaku a složení jsou pak vyjádřeny obvyklým termodynamickým vztahem (Cemič, 2005).

Jedním z důležitých mineralogických systémů s oblastí nemísivosti, který byl podrobně experimentálně studován, je systém enstatit-diopsid. Subsolidus v tomto minerálním páru se řídí parciální nemísivostí mezi Ca-bohatým diopsidem a Ca-chudým enstatitem. Obrázek 3 ukazuje vzájemnou rozpustnost složek jako funkci teploty při tlaku 1,5 GPa (Lindsley a Dixon, 1976).

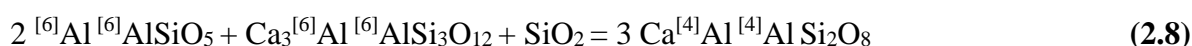


Obrázek 3: T-x diagram systému $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ - $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ při $P = 1,5$ GPa (Lindsley a Dixon, 1976). En_{ss} = enstatitový pevný roztok, Di_{ss} = diopsidový pevný roztok

2.2.3. Reakce mezi pevnými fázemi

Některé geotermometry a geobarometry jsou založeny na reakcích, při kterých vznikají nové fáze a některé naopak zanikají. Přestože jsou tyto reakce závislé na tlaku i teplotě, jsou používány přednostně jako geobarometry. Je to proto, že reakce na základě přenosu hmoty mají často za následek velké změny objemu. Aplikace těchto geobarometrů vyžaduje chemickou analýzu koexistujících fází. Může to být však i výhoda, jelikož zvýšený počet složek zvyšuje rozptyl systému (Cemič 2005).

Příkladem takového geobarometru je koncový člen reakce:



kde horní indexy označují koordinační čísla kationtů na AlO_4 tetraedru a oktaedru. Tato reakce je známa jako geobarometr GASP (grossular-Al-silikát-SiO₂-plagioklas) a byl kalibrován několika autory (např. Ghent, 1976; Newton a Haselton, 1981; Ganguly a Saxena, 1984; Koziol a Newton, 1988; viz Will, 1998).

2.2.4. Reakce zahrnující plynné fáze

Systémy týkající se plynných fází jsou obecně méně vhodné pro termobarometrická studia, protože je nutné znát fugacitu (idealizovaný parciální tlak složky) plynu, který je účasten v metamorfní reakci. Fugacita plynu je ale bohužel jen zřídka k dispozici. Tento problém je možné obejít tím, že se vezme v úvahu předpoklad, že tlak zúčastněného plynu se rovná tlaku celkovému, ačkoliv toto zjednodušení může vést k významným chybám při stanovování rovnovážných podmínek. Zejména v případě, že se plynná fáze skládá z několika různých složek. V takovýchto případech by měly být fugacity každé jednotlivé složky známy. Občas mohou být nezávislé reakce ve stejném vzorku použity k určení složení kapalně fáze a fugacitu lze tudíž vypočítat (Cemič, 2005).

Jedním z rozšířených geotermometrů zahrnující kyslík v plynné fázi navrhli Buddington a Lindsley (1964). Geotermometr je založen na koexistenci párů magnetit-ilmenit. To umožňuje stanovení rovnovážné teploty a fugacity kyslíku. Oba minerály jsou binární pevné roztoky vyskytující se v systémech $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-Fe}_2\text{TiO}_4$ a $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-FeTiO}_3$. Termodynamická rovnováha je definovaná výměnnou reakcí v závislosti na teplotě a oxidační reakci (Spencer a Lindsley, 1981; (Cemič, 2005).

3. Makedonie

3.1. Geografická pozice

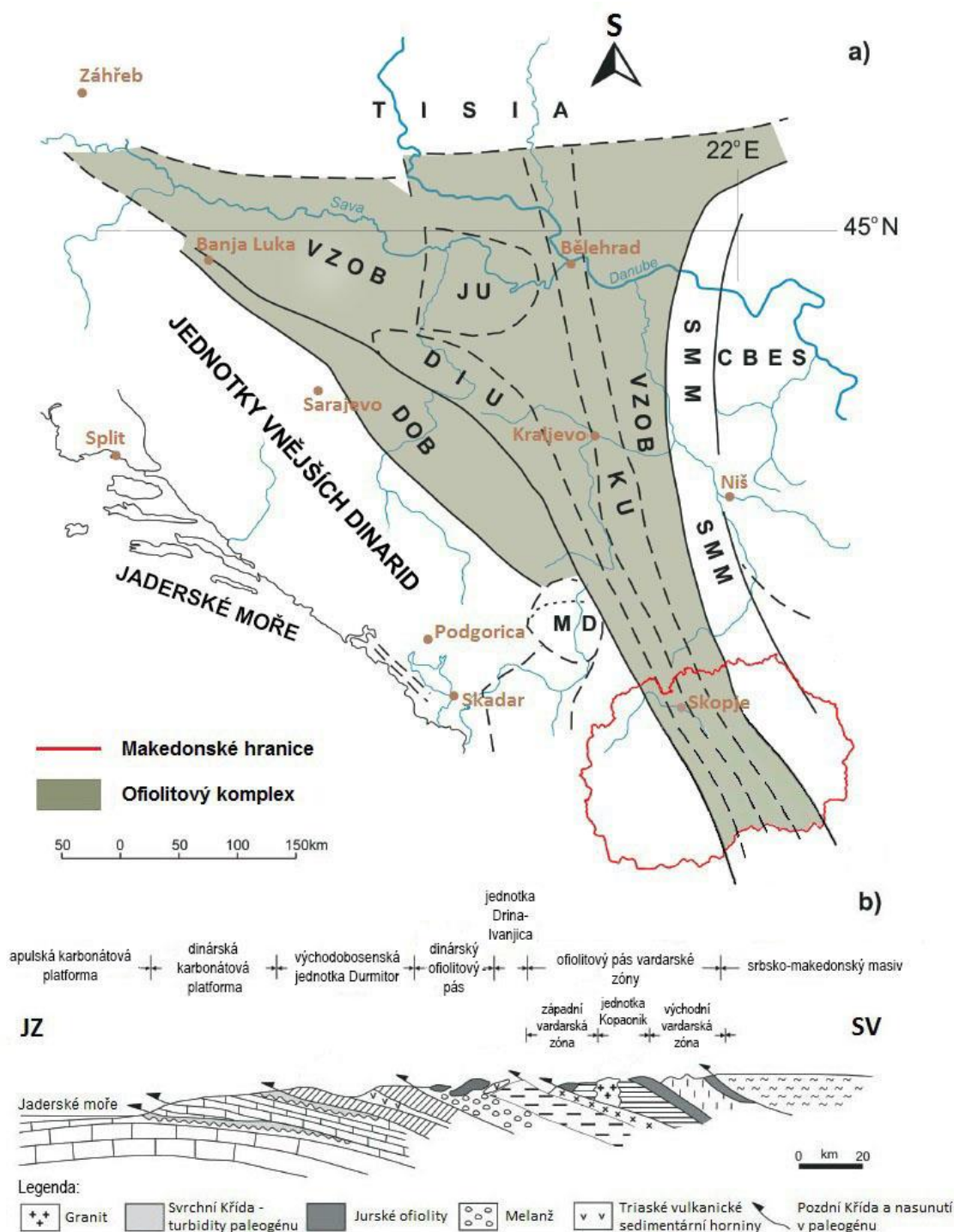
Bývalá jugoslávská republika Makedonie nebo také Makedonská republika se nachází v centrální části Balkánského poloostrova v jihovýchodní Evropě. Tento vnitrozemský stát oddělují hranice na severu se Srbskem a Kosovem, na východě s Bulharskem, na jihu s Řeckem a na západě s Albánií. Kdysi se Makedonie nazývala jako Vardarská Makedonie.



Obrázek 4: Poloha Bývalé jugoslávské republiky Makedonie.

3.2. Ofiolitový pás Vardarské zóny

Ofiolitový pás vardarské zóny (VZOB) se skládá ze tří oblastí: a) východní vardarské ofiolitové zóny (EVZ), odpovídající pozůstatku bývalého oceánu Tethys; b) jednotky Kopaonik (KU), což je kontinentální fragment; c) západní vardarské ofiolitové zóny (WZV), představující okrajovou oceánskou oblast (Obrázek 5). Východní a západní hranice VZOB představují nasunutý systém orientovaný na západ. Tato sutura zahrnuje jednotku Jadar (Obrázek 5). Na západě ji od dinárského ofiolitového pásu odděluje jednotka Drina-Ivanjica . Na severu je VZOB překryta sedimenty panonské pánve neogénu a na jihu pokračuje do Řecka. Na severovýchod od Bělehradu se vynořuje v pohoří Apuseni a transylvánské deprese (Ionescu et al., 2009).



Obrázek 5: a) Schéma geotektonické struktury Srbska a přilehlých regionů (podle Karamata & Krstić, 1996; Karamata, 2006; Robertson et al., 2009). Na mapě jsou vyznačeny hranice Makedonské republiky spolu s pravděpodobným pokračováním ofiolitového komplexu; b) Zjednodušený řez centrálním Srbskem a Černou Horou (podle Dimitrijević, 2001). Legenda: (abecedně seřazeno): CBES - Balkanidy východního Srbska; DIU - jednotka Drina-Ivanjica; DOB - Dinárský ofiolitový pás; JU - jednotka Jadar; KU - jednotka Kopaonik; MD - Metohijská deprese; SMM - Srbsko-makedonský masív; VZOB - Ofiolitový pás Vardarské zóny.

5.2.1. Východní část Vardarské ofiolitové zóny (EVZ)

Východní část Vardarské ofiolitové zóny je orientovaná ve směru SSZ – JJZ. Ve středu srbské části Balkánského poloostrova je vklíněna mezi Srbsko-makedonský masív a jednotku Kopaonik na západě. Násun EVZ na SMM během období rané křídý byl způsoben rozšířeným nasouváním ve východních Balkanidech (Săndulescu, 1984). Vztah EVZ s KU na západě a se SMM na východě je dán vznikem zlomů v kenozoiku (Robertson et al., 2009).

Ofiolitové horniny jsou obnažené na jih od Bělehradu (hory Avala a Kosmaj). Ofiolitové horniny většinou představují svrchní část oceánské kůry s občasnými sledy serpentinizovaných peridotitů. EVZ je převážně složeno z gabro-doleritů a doleritů a vzácně z bazaltových polštářových láv. Prerušované, relativně malé izolované výchozy převážně serpentinizovaných harzburgitů se nachází v blízkosti východního a západního okraje EVZ. Ofiolitové horniny jsou úzce spojeny s intermediálními až kyselými vápenato-alkalickými granitickými horninami, které jsou překryty vápencem spodní jury (Vasković-Matović, 2010).

Ofiolity ze Ždraljice a Kuršumlijský ofiolitový masív tvoří podle Šarić et al. (2009) podlouhlá tělesa až 20 kilometrů dlouhá a několik kilometrů široká. Tato tělesa jsou složena z kumulátových gaber, gabro-doleritových a doleritových žil. Ultrabazika jsou obecně vzácná. Gabroidní tělesa představují izolované, místy subparalelní žíly nebo jsou spojená s vulkanickými horninami ovlivněnými subdukci. Vzácně se vyskytují bazaltové polštářové lávy a hyaloklasty. V obou komplexech lze nalézt malé intruze granitických hornin (Šarić et al., 2009). Vápenato-alkalické granitické horniny se vyskytují jako několik metrů široké, izolované žíly nebo malá, nepravidelná tělesa. Kontakty s přilehlými gabro-dolerity jsou ostré. Místní kontaktní zóna se skládá z ostrohranných doleritových fragmentů (Šarić et al., 2009). Metodou K/Ar bylo u křemen-dioritových hornin stáří stanoveno na 168.4 ± 6.7 Ma podle Šarić et al. (2000). Metodou $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ poskytla pro granitické horniny v ofiolitovém masivu Ždraljica stáří cca 170.16 Ma (Šarić, 2009).

Melanž je složena z exotických bloků a sedimentárních (pískovec, křemičitého vápence, rohovce) a vyvřelých (bazalt, dolerit, gabro) hornin, zapracovaných do písčito-jílovité základní hmoty, metamorfované ve velmi nízkém až nízkém stupni metamorfózy. EVZ je pokryta mořskými sedimenty rané křídý (berrias), které jsou bohaté na terigenní a ofiolitové klasty (Dimitrijević & Dimitrijević, 1987).

5.2.2. Jednotka Kopaonik (KU)

Podle Robertsona et al. (2009) je KU velmi složitá a tenká jednotka, která je orientovaná ve směru SSZ-JJV. Tato jednotka se od Bělehradu směrem do Makedonie rozšiřuje (Obrázek 4). Na základě vrtných jader se podle Pamić et al. (2002) předpokládá, že KU na sever od Bělehradu nasedá na jednotku Tisia pod sedimenty panonské pánve. Na východě je KU překryta horninami EVZ (spodnokřídový paraflyš; viz Dimitrijević, 1987). Západní hranice KU je oddělena od dinárských ofiolitů úzkým pruhem ofiolitové melanže (Dimitrijević, 2000).

Severní a západní část KU tvoří sekvece tzv. metaklastitů, což jsou slabě metamorfované, epikontinentální klastické horniny. Metaklastity v této oblasti doprovázejí v malé míře vločky bazaltů a vápence svrchního triasu. Triasové sekvece jsou pokryty jurskou melanží, která se skládá hlavně z příměsí klastů a olistolitů pískovce a rohovce, který obsahuje vločky vápence a vyvřelých hornin v prachovité základní hmotě. Jihovýchodní okraje KU (oblast Kosova) zahrnují svrchnotriasové křemičité vápence s nízkým stupněm metamorfózy (Sudar & Kovács, 2006). Ty jsou pokryty gutensteinským vápencem ze středního triasu. Doba této metamorfózy je neznámá (jura nebo raná až střední křída).

Centrální část jednotky Kopaonik se skládá z anchimetamorfovaných arenitů, prachovců, pelitických a karbonátových hornin a bazaltů. Tento slabě metamorfovaný komplex je překryt melanží pozdní jury. Melanž se skládá z olistolitů, brekciovaného vápence, serpentinizovaných peridotitů, bazaltů, rohovců, metamorfovaných hornin a valounů jílovce zapracovaných do hrubozrnné základní hmoty tvořené arenity a jílovci. Turbiditní uloženiny pozdní křída, obsahující jemnozrnné siliciklastické arenity a pelity, překrývají ofiolity. Během raného oligocénu intrudovalo do jednotky Kopaonik granitoidní těleso a kontaktně ji metamorfovalo. Na jihu a západě oblasti této jednotky je odkryt velký komplex andesitových a dacitových vulkanitů oligocenního až miocenního stáří (Dimitrijević, 1997).

5.2.3. Západní část Vardarské ofiolitové zóny (WVZ)

WVZ představuje komplexní zónu obsahující ofiolity a melanž. Jedná se o poměrně úzký pás v centrálním a jižním Srbsku, který se nachází mezi jednotkami Drina-Ivanjica a Kopaonik. WVZ se rozšiřuje směrem k severozápadu, kde ji obklopuje jednotka Jadar, která pokračuje dále na severozápad a uzavírá se u Záhřebu (Pamić, 2002). V oblastech severozápadně od Bělehradu (panonská pánev) se WVZ mění v izolované hory (hory Fruška, Požeška a Prosara). Směrem k jihu se WVZ rozšiřuje mezi pelagonskou zónu a jednotku Paikon vardarské zóny. Hlavním rysem WVZ je přítomnost různých neúplných ofiolitových masivů

(Maljen, Troglav, Stolovi, Trnava and Banjska) s metamorfovaným podkladem (převážně amfibolity, ruly, svory a zelené břidlice) při jejich bázi. Stáří tohoto podkladu bylo stanoveno metodou K/Ar v rozsahu 160-123 Ma (Milovanović et al., 1995), což udává dobu jejich vzniku během období pozdní jury až rané křídy.

Melanž je exponovaná na celém území WVZ a zahrnuje většinou velké bloky a fragmenty vápenců ze středního až svrchního triasu a svrchní jury. Dále obsahuje terigenní sedimenty (pískovce a převážně droby), bazalty, rohovce z období od karnu do noru (pozdní triasu) a svrchnojurské radiolarie s menšími fragmenty a klasty z gaber a ultramafických hornin. Základní hmota melanže je jílovito-prachovového charakteru. Od SV části pohoří Fruška Gora obsahuje melanž barremianské břidlice, zahrnující minerál crossit; břidlice mají stáří 123 Ma. Oblázky těchto hornin se také nalézají v bazálních slepencích ze svrchní křídy (maastricht) pískovcové sekvence v horní části hřebene Fruška Gora (Milovanović et al., 1995). Výchozy ofiolitových hornin (serpentinizovaný harzburgit, gabro, dolerit (mikrogabro) a bazaltové polštářové lávy) jsou také přítomny v pohoří Fruška Gora. V období od raného oligocénu do miocénu do nejvyšších tektono-stratigrafických pater pohoří Fruška Gora intrudoval latit a dacit-andezit (Karamata et al., 2006).

4. Odmíšení

Young Yu (1998) říká, že odmíšení je proces, při němž se původně homogenní pevný roztok rozdělí do nejméně dvou rozdílných krystalických fází, bez úbytku nebo přidání hmoty do systému. Odmíšení nastává, když začíná být fáze roztoku méně stabilní než jeho jednotlivé fáze. Nestabilita fáze roztoku může být vyvolána změnou teploty (T), tlaku (P) nebo chemickým složením. Odmíšení se obvykle vyskytuje růstem lamel v původním hostitelském krystalu během chladnutí směsi. Proces odmíšení nenastává při rychlém chladnutí směsi, a proto není obvykle pozorován v krystalech sopečných hornin, které vznikají blízko povrchu, kde dochází k relativně rychlému chladnutí hornin.

Teplota a tlak jsou po geologické stránce velmi důležité parametry systému. Většina geologických systémů se skládá převážně z pevné fáze s malým množstvím fluid. Odmíšení fluidních roztoků je závislá na T i P. Na druhou stranu, odmíšení pevných roztoků výrazně závisí pouze na T, protože pevné fáze obvykle vykazují jen malou změnu objemu při změnách tlaku.

Odmíšení začíná v atomových měřítkách. Postupem času začínají odmíšené fáze tvořit subparalelní lamely, filmy nebo nepravidelné skvrny. Tyto srůsty mohou být vidět pouhým okem, ale obecně jsou pozorovány v mikroskopických i menších měřítkách. Geochemické příklady odmíšení jsou četné, ale pravděpodobně nejznámější z těchto příkladů je oddělení albitu z draselného živce za tvorby perhitu. Albit a draselný živec (obvykle sanidin) tvoří kompletní pevný roztok při vysoké teplotě (pravděpodobně mezi 650 – 700 °C, v závislosti na P). S poklesem teploty se stává pevný roztok nestabilní a rozděluje se do dvou nemísitelných fází, které jsou buď albit s ortoklasem, nebo albit s mikroklinem. Dalšími důležitými příklady jsou i procesy odmíšení v pyroxenech mezi vápníkem bohatých a vápníkem chudých pyroxenech. Odmíšení vykazují i amfiboly např. gedrit (Young Yu, 1998).

Geochemický výzkum odmíšení

Odmíšení tuhých roztoků se používá v geotermobarometrii. Chemické složení odmíšených fází z tuhých roztoků jsou obvykle citlivé funkce T a někdy P. To znamená, že chemické složení odmíšené fáze by mělo poskytnout základní informace o historii teploty a hloubky pohřbení studovaného materiálu. Tomu se říká P-T-t dráha, která ukazuje změny teploty a tlaku v čase. Přestože je spousta údajů odmíšení mnoha tuhých roztoků, jen málo

z nich může být použita jako geotermobarometry. Děje se tak, kvůli nejistotám a nesrovnalostem ohledně dat získaných různými geochemiky.

Omezená použitelnost údajů odmíšení Geotermobarometrie vychází z experimentálních a teoretických nejistot. K získání termodynamických vlastností roztoku provádí obvykle výzkumníci minerální syntézu nebo kalorimetrické měření, aby jejich experimentální systémy dosáhly vždy rovnovážného stavu. Nicméně, předpoklady pro získání rovnováhy často selhávají. Fáze v takových experimentálních systémech může existovat metastabilně (téměř rovnovážný stav), tudíž nemusí být rovnovážná reakce obrácena (Circone a Navrotsky, 1992). V tomto případě je analýza či měření neplatné. I přesto, že dosáhl systém rovnovážného stavu, může být identifikace a chemická analýza problematická. To je způsobeno syntetizovanými minerály, které mohou být špatně krystalické a tvoří směs, která obsahuje zrna menší než mikroskopické velikosti. To může být důvod, proč existuje spousta rozdílů v experimentálních datech, přesto že jsou tyto data získána ze stejného materiálu (Young Yu, 1998).

Existuje několik modelů pro roztoky, ale jeden z nejvíce oblíbených je tzv. Marguleho model aktivity. Marguleho rovnice je polynom funkce X a T , ale často není schopen vysvětlit všechny rozdíly v přebytku volné energie skutečného roztoku. Modelování změny entropie může být z důsledku mísení další problém. Model mísení je obecně přijatý k popsání změn entropie v tuhých roztocích (Mukhopadhaya, 1993).

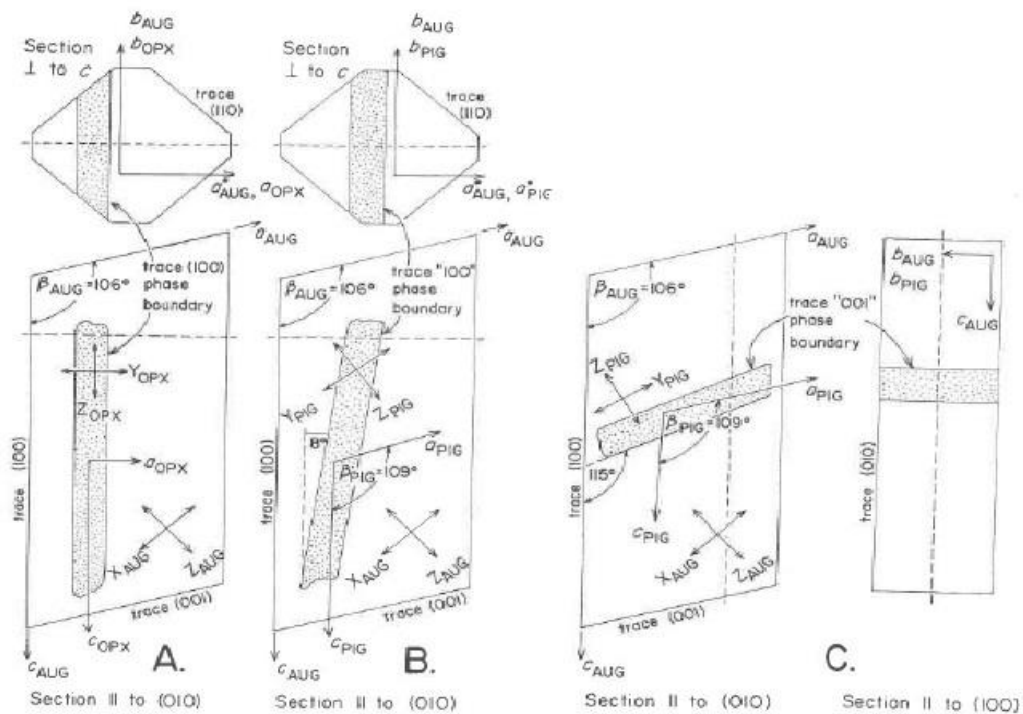
Přes všechny strasti a výše uvedené problémy je solvus Geotermobarometrie neocenitelná při řešení různých geologických problémů. Také vývoj pokročilých analytických nástrojů a zdokonalování stávajících teoretických modelů v budoucnu zlepší přesnost a použití solvus Geotermobarometrie. Potom se geotermometrie stane mocným nástrojem pro objasnění T-P-t dráhy hornin v geologickém terénu a bude více použitelná pro různé geologické problémy (Young Yu, 1998)

4.1. Odmíšené lamely v augitu

4.1.1. Krystalografická orientace

Relativní mřížková orientace hostitelského augitu a tří typů nesmíšených pyroxenů, (100) ortopyroxen, “100” pigeonit, “001” pigeonit byly stanoveny metodou otáčeného monokrystalu s přesností na $\pm 0,1 - 0,2$ stupně. Ortopyroxen a “100” pigeonit (Obrázek 6A a 6B) jsou orientovány tak, aby byly jejich osy b a c rovnoběžné nebo přibližně rovnoběžné k osám b a c hostitelského augitu. Proto jsou tyto dva pyroxeny orientovány v jejich (010) a (100) rovinách

rovnoběžně s těmi augitovými. “001” pigeonit (Obrázek 6C) je orientován tak, že jsou jeho osy a a b rovnoběžné nebo blíže rovnoběžné k osám a a b augitu; roviny (010) a (100) obou fází jsou rovnoběžné. Mírný rozdíl mezi osou a , nebo c hostitelského augitu a odmíšeného pigeonitu ($0,25-0,45^\circ$) vzhledem k mřížkové rotaci kolem společné b , byl pozorována ve čtyřech vzorcích (Jaffe et al., 1975).



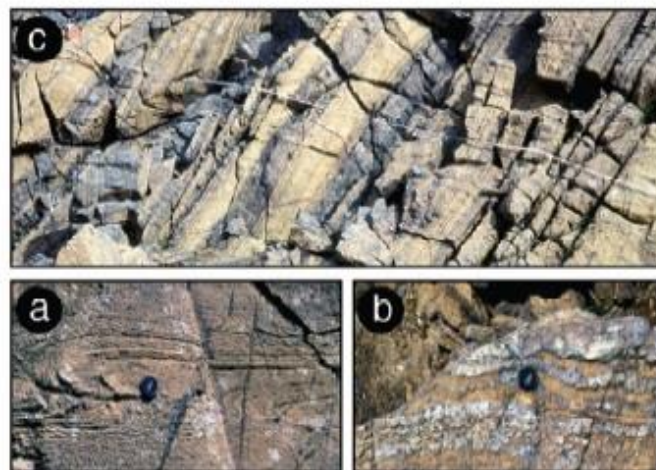
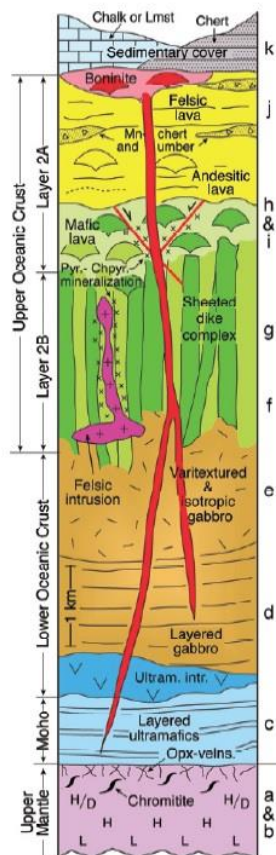
Obrázek 6: Krystalografická, morfologická a optická orientace odmíšených lamel v augitu.

A. Augit s (100) ortopyroxenovou lamelou. $a_{AUG} \wedge a_{OPX} = 16^\circ$, $b_{AUG} \wedge b_{OPX} = 0^\circ$, $c_{AUG} \wedge c_{OPX} = 0^\circ$. Fázové rozhraní ortopyroxenové lamely je paralelní s rovinou (100) augitu. **B.** Augit “100” pigeonitovou lamelou. $a_{AUG} \wedge b_{PIG} \cong 3^\circ$, $b_{AUG} \wedge b_{PIG} = 0^\circ$, $c_{AUG} \wedge c_{PIG} \cong 0^\circ$. Fázové rozhraní pigeonitové lamely je paralelní s b , ale s 8° odklonem k c augitu (“100” $\wedge c_{AUG} = 8^\circ$). **C.** Augit s “001” pigeonitovou lamelou. $a_{AUG} \wedge a_{PIG} \cong 0^\circ$, $b_{AUG} \wedge b_{PIG} = 0^\circ$, $c_{AUG} \wedge c_{PIG} \cong 3^\circ$. Fázové rozhraní pigeonitové lamely je paralelní s b , ale ve 115° odklonu k c augitu (“001” $\wedge c_{AUG} = 115^\circ$). Převzato z Jaffe, Robinson, Tracy a Ross, (1975).

5. Studované vzorky

5.1. Úvod ke studovaným vzorkům

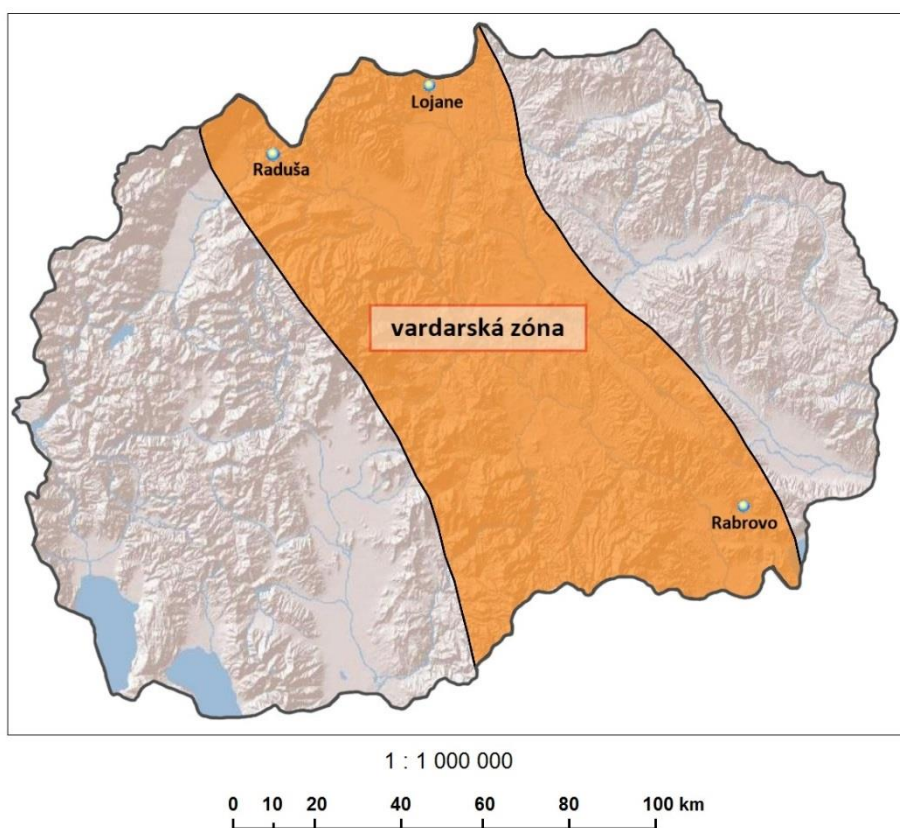
Studované vzorky pocházejí z lokalit, ve vardarském ofiolitovém pásu. Všeobecně se sekvence ofiolitů skládá ze svrchnoplášťových peridotitů, zvrstvených ultramafických až mafických hornin, zvrstvených gaber přecházejících do gaber se stejnsměrnou stavbou, komplexu bazaltových ložních žil, extruzivních hornin a sedimentárního pokryvu. Vzorky hornin studované v této práci odpovídají pyroxenitům. Tyto horniny se nacházejí v nejhlubších patrech celé ofiolitové sekvence (Obrázek 7; jednotky A, B a C). Svrchní plášť běžně obsahuje vrstvy lherzolitů a harzburgitu a čočky dunitu s chromitem (Obrázek 7, jednotky A, B). Harzburgitové horniny (Obrázek 7, fotografie A, B) se vyznačují absencí primárního klinopyroxenu. Jsou interpretovány jako restity, které jsou charakteristické vysokým stupněm parciálního tavení mimo stabilitu klinopyroxenu, a proto představují refraktorní plášť. Zvrstvené ultrabazické a bazické horniny (Obrázek 7, jednotka a fotografie C) tvoří přechodnou část mezi pláštěm a kůrou (Dilek a Furnes, 2011). Tato přechodná část se nazývá Mohorovičićova diskontinuita.



Obrázek 7: (VLEVO) Schematický řez svrchním pláštěm spolu s komponenty kůry v suprasubdukční zóně ofiolitů. (NAHOŘE) Fotografie ilustrující vzhled hornin v odpovídajících jednotkách řezu vlevo. (a) a (b) pásy zvrásněného harzburgitu (olivín + ortopyroxen); (c) zvrstvené kumuláty dunitu (světle modrá) a wehrlitu (olivín + klinopyroxen; tmavě modrá). Převzato s Dilek a Furnes, (2014)

5.2. Popis vzorků

Pro studium termobarometrie ultrabazik ofiolitů vardarské zóny bylo vybráno 9 vzorků pyroxenitů, které pocházejí ze tří lokalit v Makedonii (Obrázek 8). Na těchto lokalitách se nacházejí mocné komplexy ofiolitových hornin, které patří k vnitřnímu dinárskému ofiolitovému pásu. Největší a nejprozkoumanější z horninových těles uvedených lokalit je peridotitový masív Ljuboten, ve kterém se nachází důlní dílo Raduša situované na severu Makedonské republiky u hranic s Kosovem. Lojane a Rabrovo jsou další dvě lokality, kde se též vyskytují plášťová ultrabazika. Lojane leží na severu republiky u hranic s Kosovem západně od Raduši. Rabrovo se nachází v jihovýchodní části Makedonie. Raduša, Lojane i Rabrovo jsou místem těžby chromitových ložisek. Ortopyroxeny a klinopyroxeny v horninách tvoří navzájem odmišžené lamely, díky kterým lze odhadnout pravděpodobné teplotní a tlakové podmínky vzniku hornin, z nichž pocházejí zkoumané minerály.



Obrázek 8: Body na mapě reprezentují místa odběru vzorků. Tyto vzorky se nacházejí v oblasti vardarské zóny, která je znázorněna oranžovým pásem.

Nejdetailnější informace o geologii oblasti nám poskytuje důl Raduša, kde se těží horniny peridotitového masívu Ljuboten. Podle Klemma a Schneidera (1977) má masív Ljuboten podobu konkordantní intruzivní žíly SZ-JV směru. Ultramafické horniny byly pravděpodobně zformovány diferenciací ve svrchním plášti Země. Současný vzhled je důsledkem tektonického pohybu euroasijské desky vůči africké desce v minulosti. Během tohoto pohybu utrpěly horniny kinetickou diferenciací a byly částečně nataveny a uspořádány do tenkých žil a čočkovitých vrstev (Dickey, 1970). V bazální části je nejčastější dunit a nad ním se vyskytuje prostřední zóna, která je složená hlavně z harzburgitu s výskyty dunitu. V nejvyšší zóně se nacházejí pyroxenity a pegmatity, místy s rodingitem (Grčev a Milenković, 1962).

Chromitové ložisko ultramafického masívu v Lojane se nachází asi 40 kilometrů severně od Skopje. Tento masív je složen ze serpentinitů a serpentinizovaných peridotitů, do kterých intrudovaly granity, syenity a ryolity. Celý masív byl v minulosti s největší pravděpodobností olivínový ultramafit, který později prodělal totální serpentinizaci. Olivín je v hornině primární, sekundární minerály jsou serpentinit a magnetit, zřídka i chlorit. Chromit je též sekundární, ale vznikl jiným procesem než uvedené minerály. Spolu se serpentinity můžeme najít i tělesa lherzolitů a dunitů vyskytujících se kolem chromitových ložiskových těles. Granitoidy mají omezený výskyt a nacházejí se ve formě malých intruzí. Ryolity jsou mnohem častější a v bezprostředním okolí sulfidových ložiskových těles bývají hydrotermálně vysoce alterované (Radusinović, 1966).

Nejjihnější lokalitou je Rabrovo, kde se nacházejí žíly bohaté na pyroxeny. Pyroxeny bohaté žíly oddělují serpentinové bloky od tektonické melanže ve východní vardarské zóně. Serpentinity, které vycházejí na povrch blízko lokality Rabrovo, tvoří asi 1 kilometr dlouhé a několik set metrů široké čočkovité těleso, které vytváří ostrý kontakt s přilehlými horninami srbsko-makedonského masívu. Pyroxenem bohaté žíly tu tvoří asi 1 až 1,5 m mocnou žilnou zónu. Žíly se skládají z olivínu, ortopyroxenu, klinopyroxenu, spinelu a zřídka z alterovaného amfibolu. Tato hornina se liší od běžných plášťových peridotitů tím, že obsahuje méně než 50 % olivínu, a tak může být klasifikována jako olivínový websterit. Serpentinity jsou složené ze vzácných reliktních olivínů a pyroxenů zapracovaných do jemnozrnné matrix serpentinových minerálů. Není úplně jasné, zda tyto serpentinity představují pozůstatky plášťových peridotitů nebo jestli pocházejí ze spodní části oceánské kůry (Boev et al., 2013)

6. *Metody studia*

6.1. Optická mikroskopie

Pro experimentální část bylo vybráno celkem 9 vzorků pyroxenitů. Výbrusy těchto vzorků byly nejprve zdokumentovány binokulárním mikroskopem OLYMPUS. Následně byly studovány pomocí polarizačního mikroskopu OLYMPUS BX51 s digitální kamerou DP71. Zkoumáno bylo především zastoupení minerálů a odmíšené lamely v pyroxenech. Optické studium bylo prováděno v Geologickém ústavu AVČR v Praze.

6.2. Chemická mikroanalýza

Chemické složení pyroxenů a doprovodných fází (chromity, minerály ze skupiny serpentinu) bylo stanoveno elektronovým mikroanalyzátozem CAMECA SX-100 v Geologickém ústavu AVČR v Praze (analytik ing. A. Langrová) (Příloha 1). Mikroanalyzátor je vybaven čtyřmi krystalovými spektrometry. Byly stanovovány následující prvky: Si, Ti, Al, Cr, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K. Bylo pořízeno celkem 125 bodových analýz. Průměr svazku byl 3 μm , budící napětí 15 kV a proud vzorku 10 nA. Obsahy prvků, které se nacházely pod detekčním limitem, nebyly již dále použity při výpočtech v experimentální části této práce. Analýzy vzorků pyroxenů byly přepočteny na základě přítomnosti 4 kationtů 6 kyslíků ve vzorcové jednotce, což umožnilo odhadnout na základě nábojové rovnováhy obsah dvoj- a trojmocného železa (Příloha 2).

6.3. Vybrané geotermometry

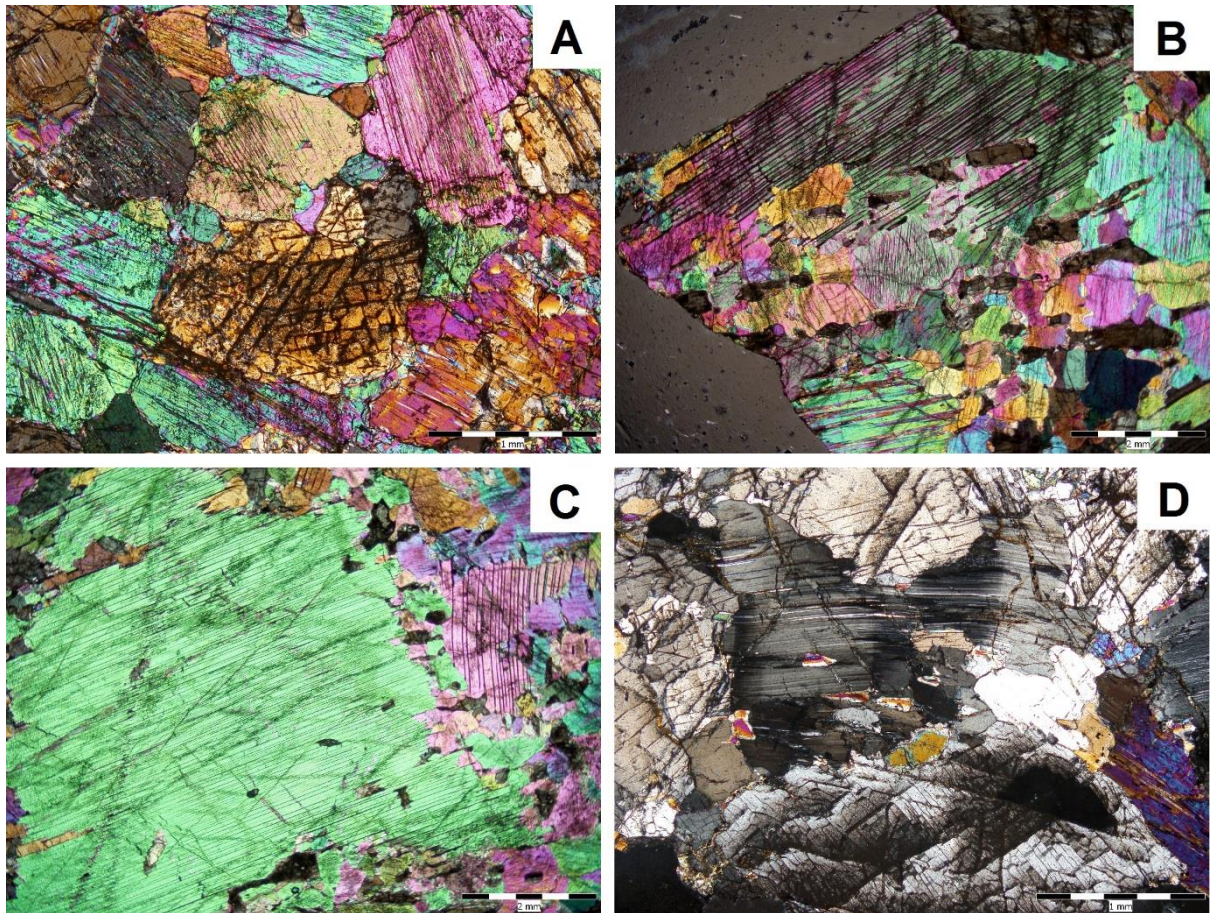
Data z mikrosondy byla zpracována a použita jako vstup do geotermobarometrů vybraných pro experimentální část této práce.

Tabulka 1: Vybrané modely geo-termo/barometrů

Termometry	Barometry
Sen & Jones (1974)	Mercier et al. (1984)
Wood & Banno (1984)	Nimis & Taylor (2000)
Nickle & Brey (1989)	Putirka (2008)
Brey & Köhler (1990)	
Putirka (2008)	

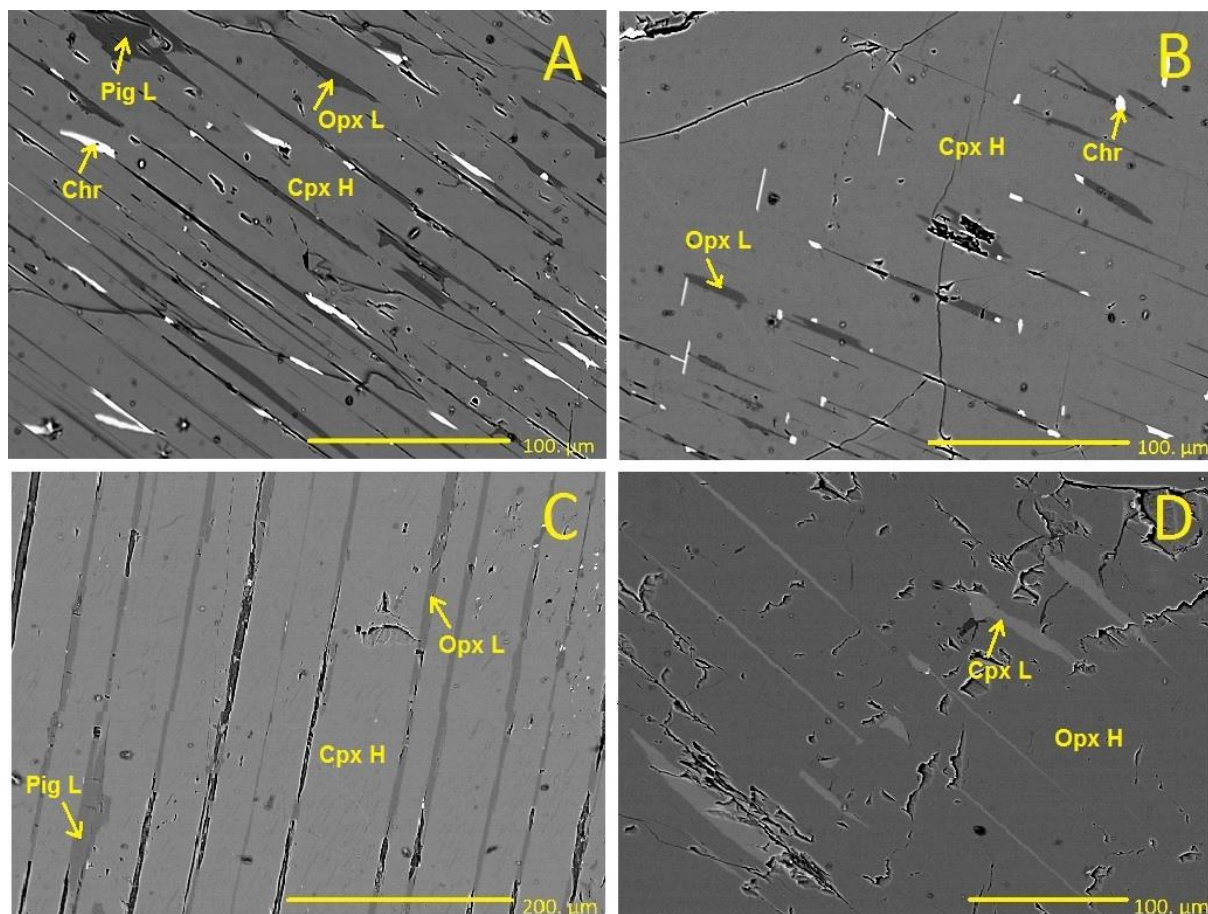
7. Výsledky

Mikroskopické studium ukázalo, že vzorky jsou z převážné většiny složeny z pyroxenů, místy se vyskytují zrna nebo lamely chromitů a alterační produkty olivínu nebo pyroxenu (opx-bastit). Tyto pyroxeny v sobě obsahují zřetelné odmišžené lamely (Obr. 9).



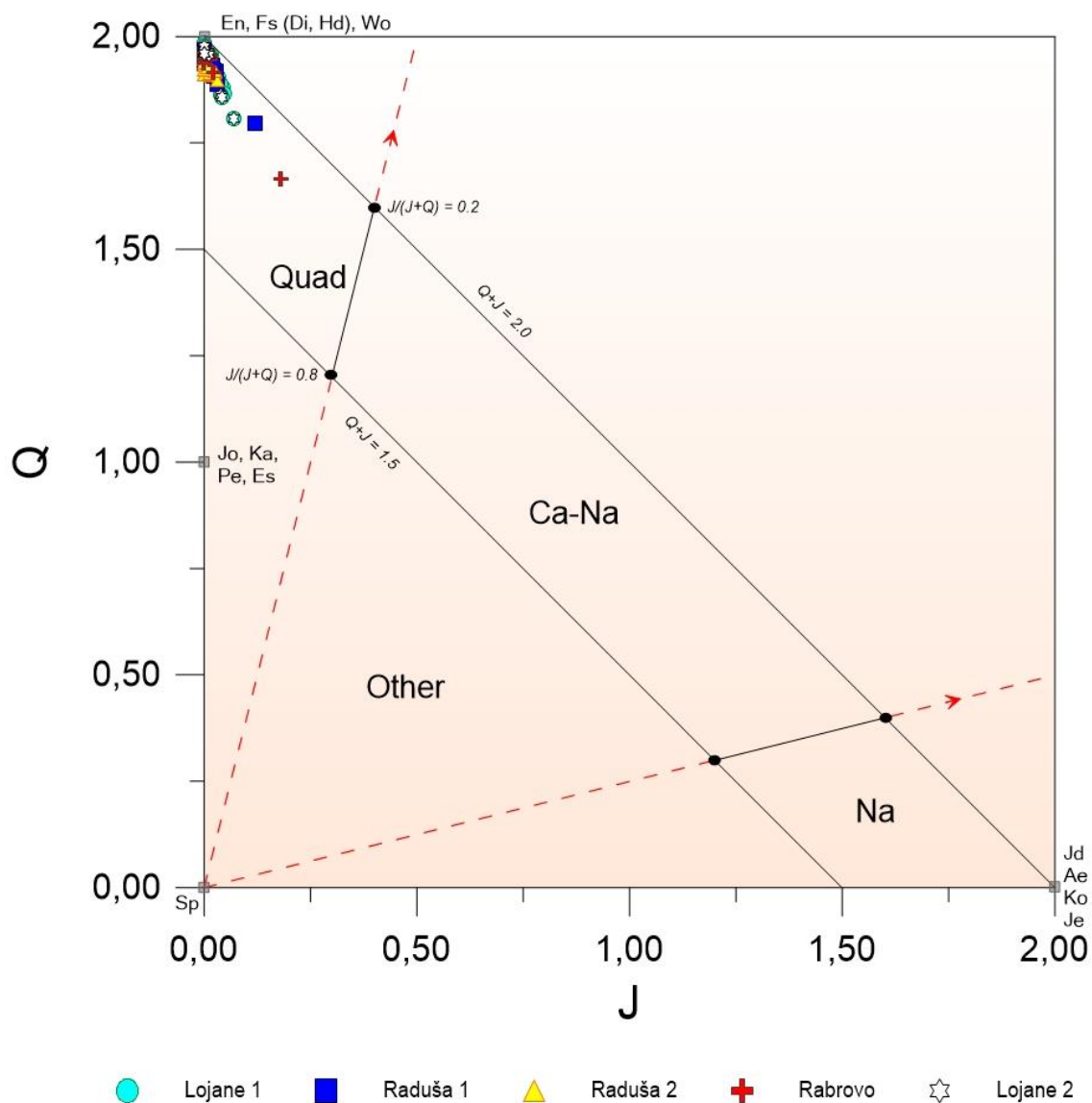
Obrázek 9: Mikrofotografie zrn pyroxenů s odmišženými lamelami, pozorovaná ve zkřížených nikolech. Vzorky pocházejí z lokalit: (A) Lojane, (B), (C) Raduša, (D) Lojane. Na fotografii (D) můžeme pozorovat undulózní zhášení zrna uprostřed, které patrně prodělalo tlakovou deformaci.

Detailnější pohled na složení vzorků poskytují snímky ve zpětně odražených elektronech pořízené elektronovou mikrosondou (Obr. 10), které ukazují na obecnou převahu ortopyroxenových lamel v hostitelském klinopyroxenu nad klinopyroxenovými lamelami v hostitelském ortopyroxenu. V hostitelském klinopyroxenu se také vyskytují lamely Ca chudšího klinopyroxenu pigeonitu. Místy jsou na snímcích viditelné i odmišžené lamely chromitů.



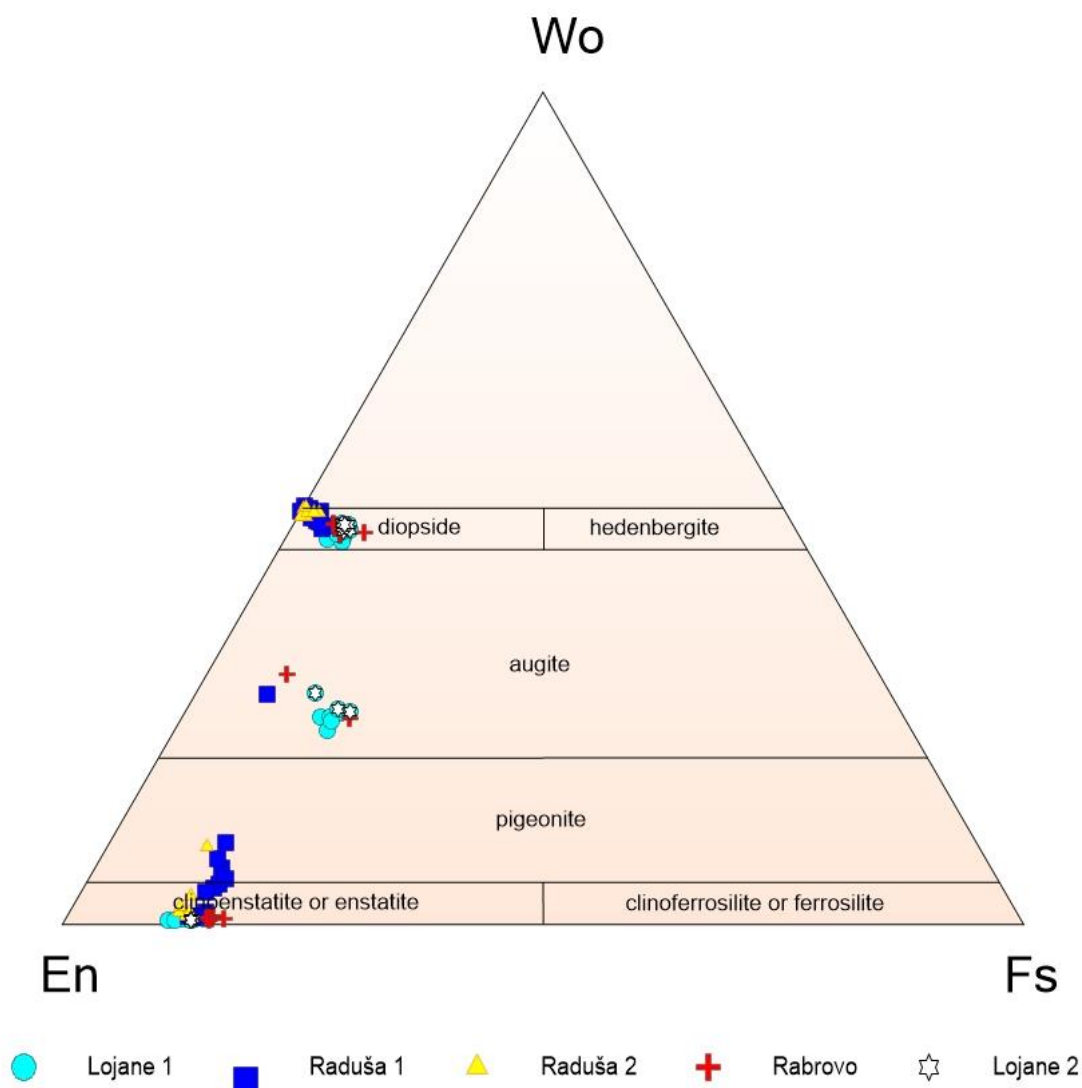
Obrázek 10: Odmíšené lamely pyroxenů ve zpětně odražených elektronech. Vzorky pocházejí z lokalit: (A), (B) Lojane, (C) Raduša, (D) Rabrovo. Legenda: Opx – ortopyroxen; Cpx – klinopyroxen; Pig – pigeonit; Chr – chromit; H - hostitelský krystal; L - odmíšená lamela.

Studované pyroxeny byly nejprve klasifikovány podle doporučení IMA-88 (Morimoto, 1988) v Q-J diagramu (Obrázek 11), který rozděluje pyroxeny do 4 skupin podle chemického složení. Těmito skupinami jsou „Na“ pyroxeny (Na), „Ca-Na“ pyroxeny (Ca-Na), „Ca-Mg-Fe“ pyroxeny, které jsou zahrnuté v oblasti „Quad“ a poslední skupinou je oblast „Other“, která zastupuje zbylé pyroxeny. Na Obr. 9 je dobře vidět, že všechny pyroxeny jsou v Q-J diagramu situovány do pole „Quad“. Tyto pyroxeny se podle doporučení IMA dále klasifikují v



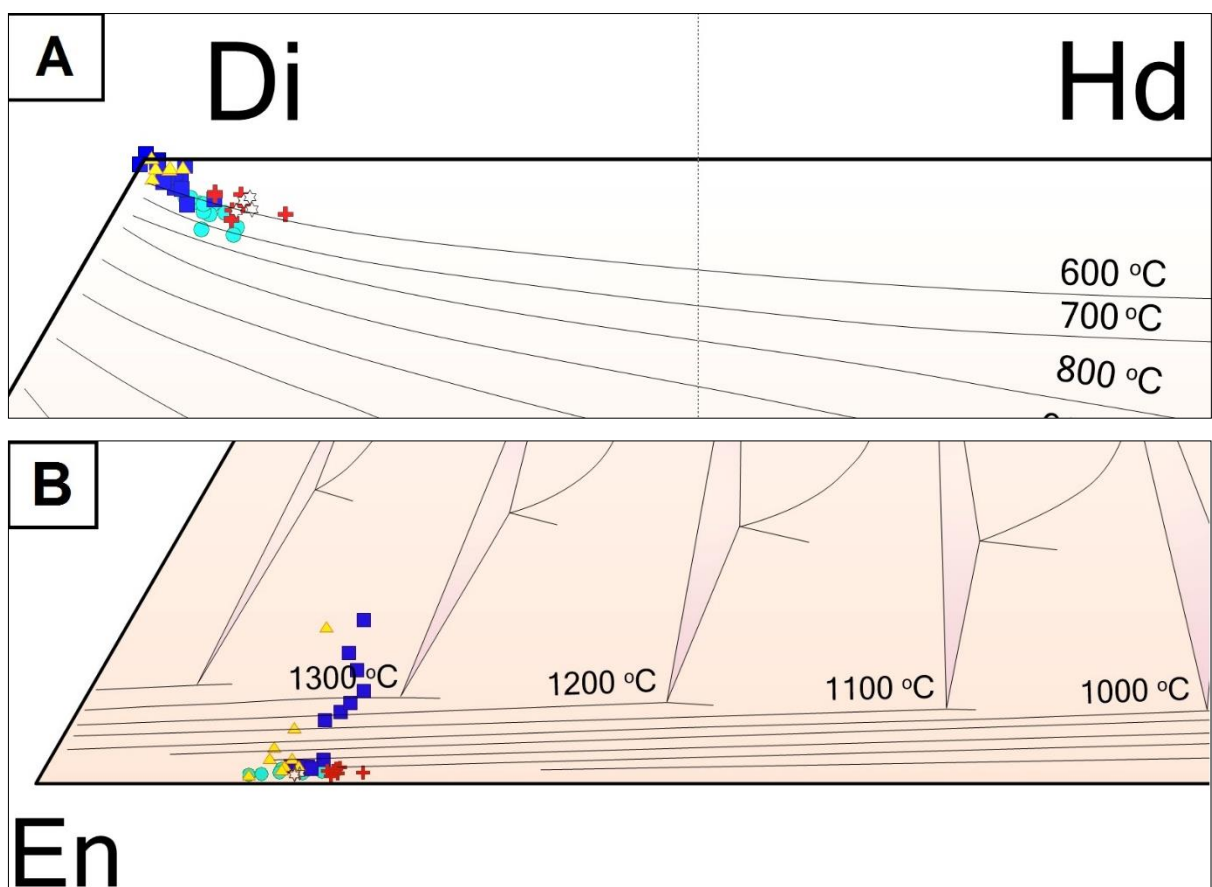
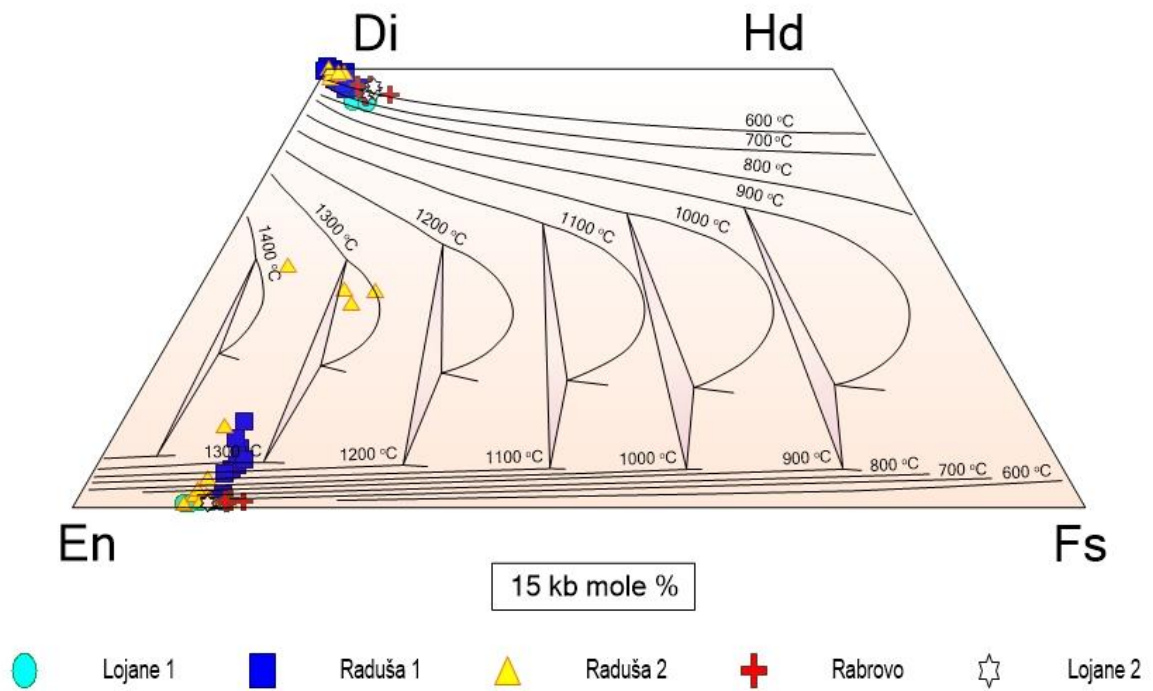
Obrázek 11: Q-J diagram pro klasifikaci pyroxenů podle Morimoto et al. (1988). $Q = Ca + Mg + Fe^{2+}$ (počet atomů v chemickém vzorci; „apfu“). $J = 2 Na$ (apfu). Legenda ukazuje lokality studovaných vzorků.

diagramu Wo-En-Fs (Obr. 12). Nejvíce analytických bodů padlo do pole diopsidu a enstatitu, méně potom do pole augitu a nejméně zastoupené je pole pigeonitu.



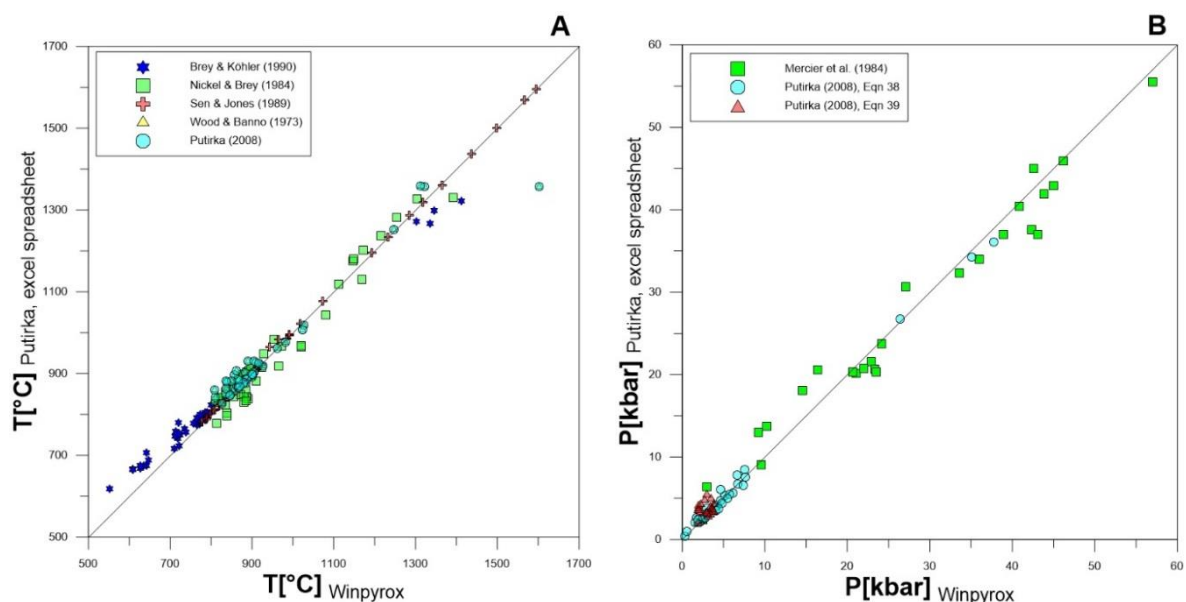
Obrázek 12: Ca-Mg-Fe pyroxeny v ternárním diagramu Wo-En-Fs podle Morimoto et al. (1998). Legenda ukazuje lokality studovaných vzorků.

Z diagramu Wo-En-Fs vychází také Lindsleyho pyroxenový termometr. Termometr vychází z experimentálně zjištěných fázových vztahů pyroxenů v systému Ca-Mg-Fe v rozmezí teplot 800-1400 °C a tlaků 1 atm-15 kbar. Diagramy se liší tím, že se vykreslené izotermy při postupně zvyšujícím se tlaku od sebe navzájem vzdalují. Tento grafický termometr vyžaduje, aby koexistující pár pyroxenů ležel na konodě spojující odpovídající si izotermy definující v diagramu solvus. Takového řešení je u studovaných vzorků dosahováno v souladu s geologickou pozicí za vyšších tlakových podmínek, proto byl pro znázornění vybrán grafický termometr pro 15 kbar (Obr. 13). Většina bodů leží na izotermách od cca 600 °C do 900 °C, což odpovídá geologické situaci vzorků. Body ležící v prostřední části diagramu reprezentují pigeonity, pro které je vyšší výsledná teplota rovněž geologicky a termodynamicky akceptovatelná.



Obrázek 13: Pyroxenový termometer podle Lindsley (1983) pro 15 kbar. (A) Výřez horní části diagramu. (B) výřez spodní části diagramu. Legenda ukazuje lokality studovaných vzorků.

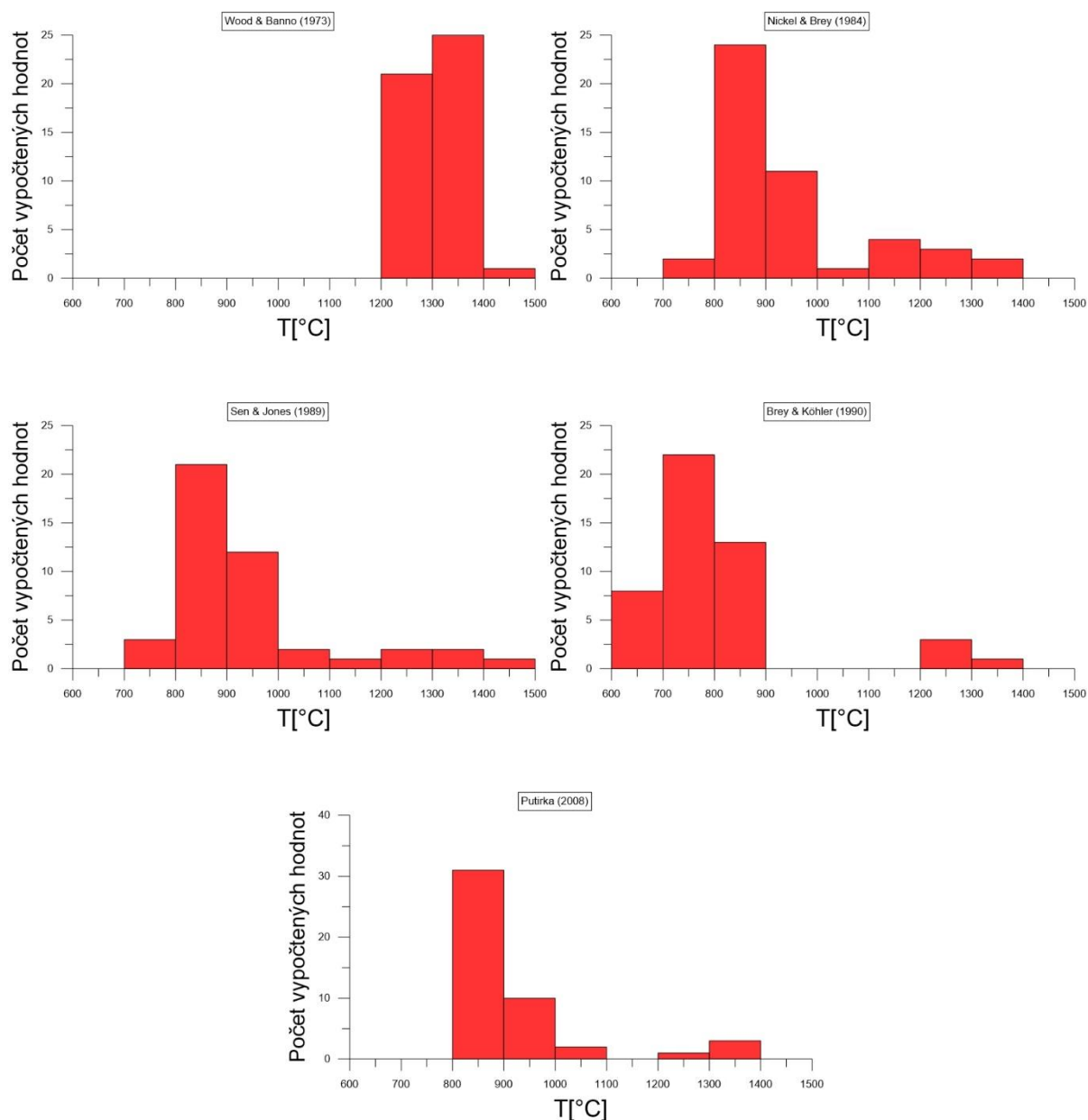
Pro termobarometrické výpočty jsem se rozhodl využít některý z volně dostupných programů. Z toho důvodu byly testovány dva programy a níže jsou srovnány jimi vypočtené hodnoty tlaků a teplot. Šlo o programy Winpyrox (Yavuze, 2013) a excelovský soubor distribuovaný v rámci série Reviews in Mineralogy and Geochemistry (Putirka, 2008). Výpočty z obou programů byly vyneseny do grafů (Obr. 14), kde byly vzájemně porovnány. Celkem bylo porovnáno 5 modelů termometrů, a sice modely podle Wood & Banno (1973), Nickel & Brey (1984), Sen & Jones (1989), Brey & Köhler (1990), Putirka (2008) a 3 barometry, konkrétně kalibrace podle Mercier et al. (1984), Putirka (2008) „Eqn 38“ a Putirka (2008) „Eqn 39“. Ukazatelem shodnosti dat vyznačená linie, která znázorňuje poměr 1:1, a na níž by měly výsledky ležet v případě dokonalé shody. Je vidět, že oba programy poskytují sice srovnatelná ale nikoliv zcela totožná data. S ohledem na širší výpočetní možnosti programu Winpyrox od Yavuze (2013) jsem se rozhodl dále používat výsledné hodnoty z tohoto programu.



Obrázek 14: (A) Porovnání dvoupyroxenových termometrů ($T[^\circ\text{C}]$). (B) Porovnání tlaků dvoupyroxenových barometrů ($P[\text{kbar}]$). Legenda ukazuje autory termometrů a barometrů, které jsou porovnávány.

Pro představu o spolehlivosti a použitelnosti jednotlivých pyroxenových termometrů a barometrů byly vytvořeny histogramy pro výsledné T (Obr. 15) a P (Obr. 16). Ukazuje se, že termometry podle Wood & Banno (1973), Nickel & Brey (1984) a Sen & Jones (1989) poskytují značné procento hodnot vykazujících nerealisticky vysoké T . Termometry podle Putirka (2008) a Brey & Köhler (1990) vykazují výsledky, které se zdají geologicky smysluplnější. Dále jsem

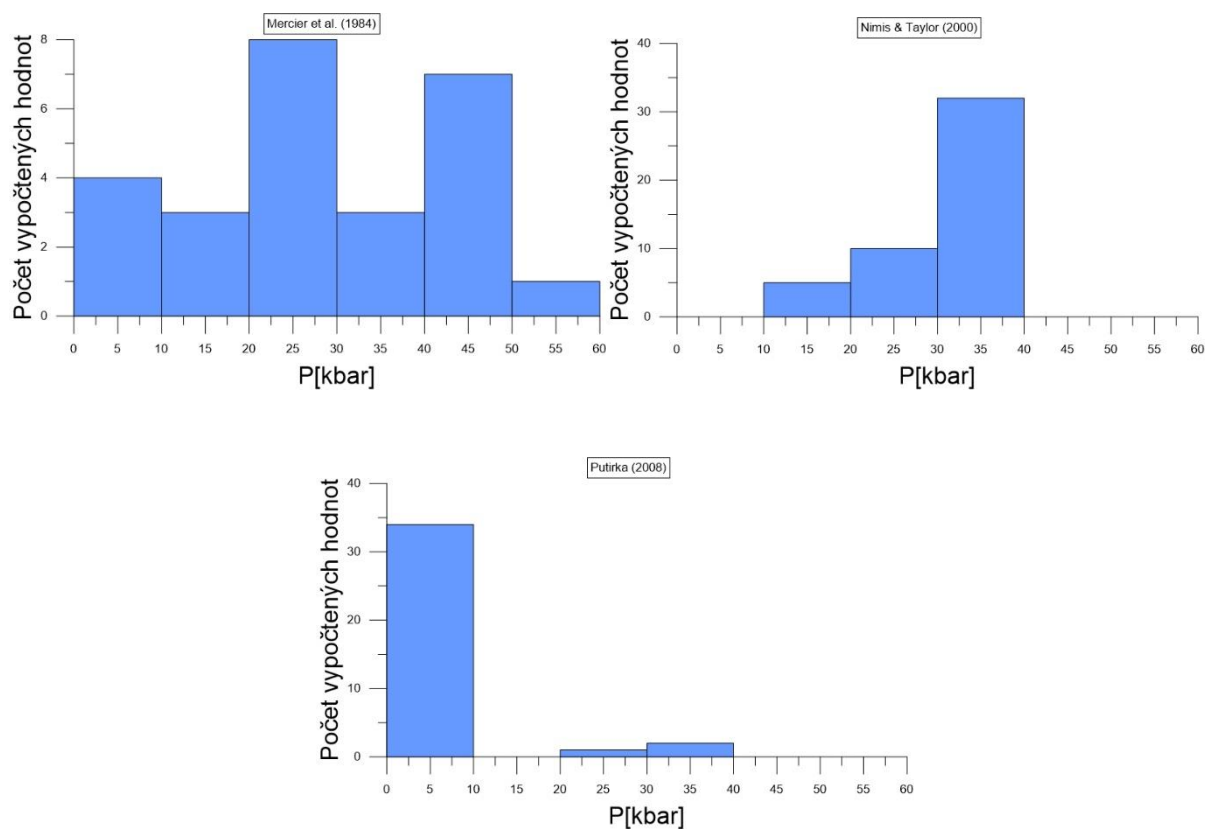
se rozhodl používat hodnoty získané modelem podle Brey & Köhler (1990), protože výsledky u modelu podle Putirka (2008) začínají při teplotách od 800 °C, což je způsobeno patrně omezeným rozsahem kalibrace termometru nebo výpočetními problémy (termometr je založen na iterativním výpočtu).



Obrázek 15: Histogramy ukazují zastoupení teplot podle četnosti vypočtených hodnot.

U modelů barometrů (Obr. 16) je zřejmé, že barometr podle Mercier et al. (1984) vykazuje příliš vysokou variabilitu hodnot tlaků, z nichž krajní hodnoty jsou geologicky neakceptovatelné. Kalibrace podle Putirka (2008) vede k rozdělení hodnot s velkou četností dat při velmi nízkých P, což představuje rovněž geologicky nerealistické řešení. Naproti tomu

barometr podle Nimis & Taylor (2000) poskytuje hodnoty vcelku s malým rozptylem a vypočtené hodnoty P jsou geologicky akceptovatelné. Z toho důvodu bude používán právě poslední ze jmenovaných barometrů.



Obrázek 16: Histogramy ukazují zastoupení tlaků podle četnosti vypočtených hodnot.

8. Diskuze

Porovnání hodnot termobarometrů získaných ze dvou vybraných programů (Obr. 14), ať již pro výsledné T či P ukazuje, že oba běžně dostupné programy poskytují relativně podobné, nicméně mírně odlišné hodnoty. Je to dáno tím, že v každém z programů je zvolen jiný způsob výpočtu empirických vzorců a následně i termodynamických veličin. Ve většině případů se obsahy prvků na vzorcovou jednotku liší jen nepatrně, někdy je ovšem tato odchylka markantnější. Příkladem je rozpočet celkového Fe na Fe^{2+} a Fe^{3+} , který následně významně ovlivňuje jeden z důležitých parametrů pro některé z pyroxenových geotermobarometrů a totiž distribuci hliníku mezi tetraedrickou a oktaedrickou pozici. Zatímco u programu Winpyrox (Yavuz, 2013) lze zvolit přepočítání Fe^{3+} podle Droopa (1987) či Papika (1974), program od Putirky počítá obsah Fe^{3+} na základě Lindsleyho (1983). Software Winpyrox má navíc pro výpočet empirických vzorců možnost zvolit normalizaci na 4 kationty či ponechat atomová kvanta vypočtená na základě obsahu 6 kyslíků ve vzorcové jednotce bez normalizace. Vliv různých způsobů přepočtu empirických vzorců pomocí programu WinPyrox je demonstrován Yavuzem (2013). S ohledem na širší možnosti nastavení pro dané výpočty, funkčnost a celkovou přehlednost výsledků byl pro konečné výpočty PT podmínek pro studované vzorky vybrán program Winpyrox.

Z výsledných dat programu Winpyrox bylo vybráno 5 termometrů a 3 barometry, jejichž vhodnost pro studovaný typ hornin byla testována porovnáním výsledných hodnot T a P s očekávanou geologickou historií. Výběr nejlépe vyhovujícího termobarometru není triviální, je totiž nezbytné se zamyslet nad tím, pro jaké systémy a typy hornin jsou jisté termobarometry kalibrovány. Termobarometry mohou být totiž citlivé na přítomnost jiných prvků, než na které byly kalibrovány, a potom poskytují nekorektní výsledky. Případně mohou termobarometry poskytovat nesprávné údaje, pokud jsou použity na horniny nebo tlakově teplotní podmínky, pro něž nebyly koncipovány. Tento důležitý fakt je vidět na histogramu (Obr. 15) hodnot T vypočtených podle modelu Wood & Banno (1973), který vykazuje příliš nerealisticky vysoké hodnoty. To je dáno tím, že termometr podle Wood & Banno (1973) nebere v úvahu možný obsah Fe^{3+} v pyroxenech, a tak se předpokládá všechno železo jako Fe^{2+} , a navíc, jak upozornil Wellse (1977), vykazuje značné nepřesnosti pro vzorky s vysokým obsahem Mg, což je případ právě studovaných vzorků. Termometr podle Nickel & Brey (1984) je kalibrován pro CMS systémy pro velký rozsah teplot od 800 do 1500 °C a tlaků od 2 do 60 kbar. Je velmi dobře použitelný pro pyroxeny s nízkým obsahem Fe a Ca (ale včetně pigeonitu). Nicméně tento

model předpokládá, že pigeonit je za vysokých teplot nestabilní. Yavuz (2013) ukázal, že termometr nadhodnocuje či podhodnocuje data, protože použitý distribuční koeficient je velice citlivý na změnu X_{Di}^{Opx} . To se nejvíce projevuje na teplotách pod 1000 °C, a proto Yavuz (2013) nedoporučuje jeho použití pro nízké teploty. Sen & Jones (1989) svůj termometr kalibrovali pro systémy CMS a CMAS v rozmezí teplot cca. 900-1150 °C a tlaků mezi 10-15 kbar. Tento termometr je užitečný pro odhad teplot spinelových peridotitů s odchylkou ± 50 °C. Pro odhadovanou geologickou pozici studovaných vzorků jsou však tlaky, na které je termometr Sen & Jones (1989) kalibrován nízké. Brey & Köhler (1990) formulovali termometr pro orto- a klinopyroxeny, který může být použit jak pro CMS, tak i pro CMAS systémy. Teplota je tímto termometrem počítána na základě obsahu Ca v ortopyroxenu. Podle Yavuze (2013) se zdá být tato kalibrace nejlepším východiskem. Termometr je široce použitelný pro plášťové systémy. Termobarometry pro orto- i klinopyroxen podle Putirky (2008) jsou kalibrovány pro bazické systémy a pro horniny s vysokým obsahem Mg na základě rozdělení složek enstatitu a ferosilitu mezi orto- a klinopyroxen. Vulkanické systémy ale obecně nedosahují zdaleka takových tlaků jako vzorky pyroxenitů z ofiolitového komplexu Makedonské republiky. Tyto nesrovnalosti jsou zřejmé i z histogramu ilustrujícího tlaky vypočtené modelem podle Putirka (2008) (Obr. 16), kdy se výsledné tlaky pohybují v příliš nízkých hodnotách, které nejsou pro studované vzorky relevantní. Mercier (1984) navrhl barometr k odhadu tlakových podmínek v ofiolitových lherzolitech. Jeho použití na studované vzorky ale vykazuje vysoký rozptyl vypočtených hodnot, a sice od velice nízkých až po příliš vysoké tlaky. Klinopyroxenový barometr podle Nimis & Taylor (2000) je použitelný pro různé asociace jednoduchých peridotických systémů a poskytuje pro studované vzorky nejreálnější výsledné tlaky.

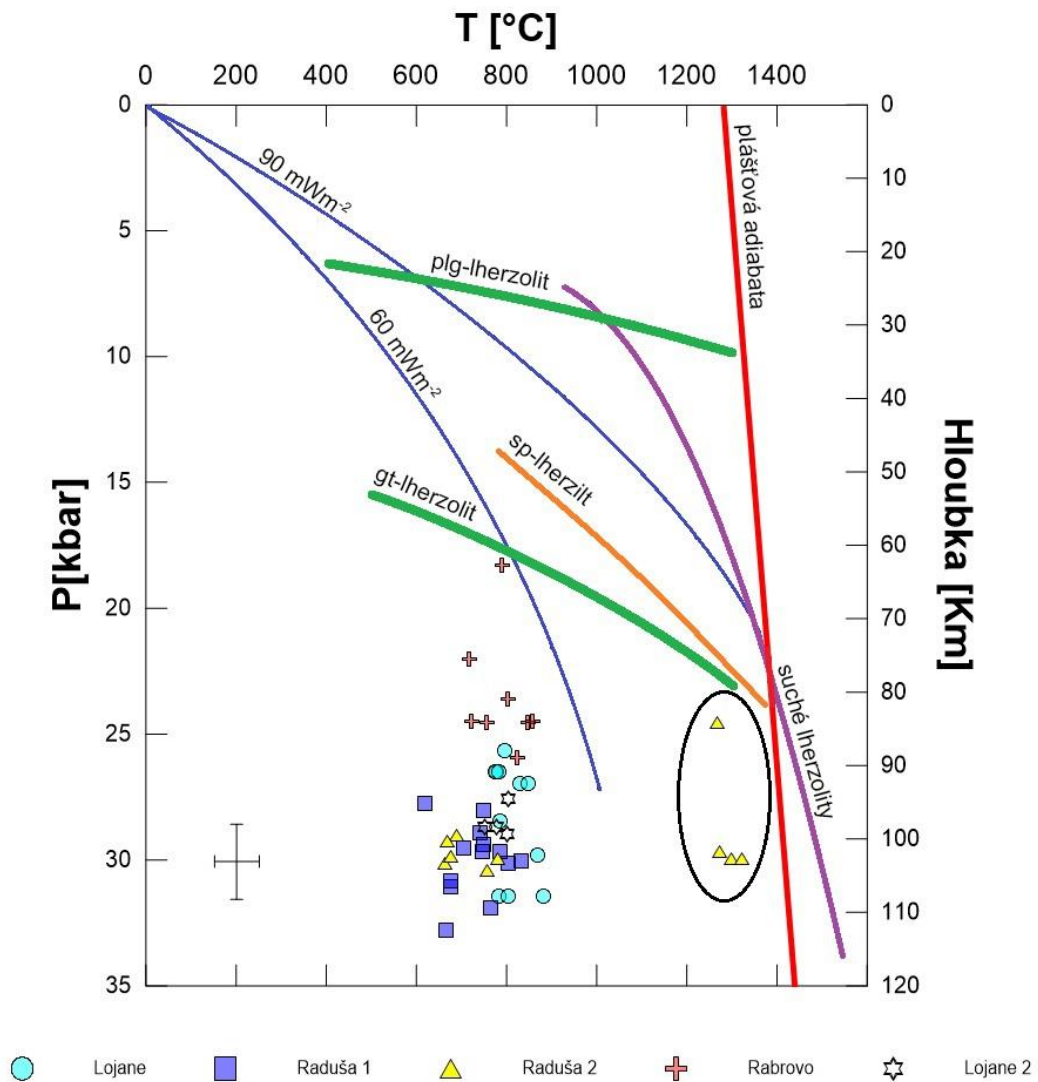
Z diskuze tedy vyplývá, že pro konečné výsledky odhadu P-T podmínek studovaných vzorků je nejvhodnější kombinace termometru podle Brey & Köhler (1990) a barometru Nimis & Taylor (2000).

9. Závěr

Důvod odlišnosti výsledků mezi programem Winpyrox a excelovským souborem od Putirky spočívá v tom, že oba programy zakládají své výsledky na odlišných způsobech výpočtů empirických vzorců. Tady je především důležitý přepočítání Fe^{3+} z celkové sumy Fe a v jeho důsledku ovlivnění poměru Al^{IV} proti Al^{VI} .

Výsledné hodnoty termobarometrů a jejich odchylky jsou dány převážně kalibracemi na jistý typ horniny nebo určitý systém. Proto není každý termometr nebo barometr univerzálně vhodný pro všechny typy hornin.

Pro studované vzorky z hlediska geologického prostředí nejlépe vyhovuje formulace podle Brey & Köhler (1990) pro T a Nimis & Taylor (2000) pro P. Při použití těchto termo/barometrů lze odvodit, že pyroxeny v daných horninách krystalizovaly v rozmezí tlaků a teplot od 18 kbar do 33 kbar resp. od 618 °C do 1322 °C (Obr. 17).



Obrázek 17: Graf zobrazuje výsledné P-T podmínky studovaných vzorků. Výsledné T [°C] byly vygenerovány podle termometru Brey & Köhler (1990). Výsledné P [kbar] byly vygenerovány podle barometru Nimis & Taylor (2000). Body v černém kroužku mající odstup od ostatních bodů jsou pigeonity, pro které jsou charakteristické vyšší teploty krystalizace. Křížek v levém dolním rohu grafu značí chybové úsečky výsledných hodnot, které jsou $\pm 1,5$ kbar a ± 50 °C. Potenciální teplota adiabaty je 1280 °C. Křivky lherzolitů jsou překresleny podle (Herzberg et al., 2000). Křivky geoterm jsou převzaty od (Pollack & Chapman, 1977). Legenda ukazuje lokality studovaných vzorků.

10. Seznam použité literatury

Cemič, L. (2005). Thermodynamics in mineral sciences: An Introduction. Berlin: Springer-Verlag. str. 357 – 377

Boev, B.; Prelević, D.; Božović, M.; Erić, S.; Cvetković, V. (2013). Olivine Websterite Veins Cutting the Rabrovo Serpentinites (South Macedonia): New Evidence of the Arc Setting of the East Vardar Ophiolites? Macedonian Academy of Sciences and Arts, Contributions 34 (1-2). str. 69 – 81

Dickey, J. S. (1970). Partial fusion products in Alpine type Peridotites: Serrania de la Ronda and other examples. Am. Mineral, roč. 3, str. 33 – 49

Dilek, Y. a Furnes, H. (2014). Ophiolites and Their Origin. Elements, roč. 90, str. 93 - 100

Dimitrijević, M. N. a Dimitrijević (1987). Turbiditic basins of Serbia. Serbian Academy of Science and Arts. roč. 61, 304 str.

Esri (2014). ArcGis Explorer Desktop [software]. [cit 15. května 2014]. Dostupné na World Wide Web: <<http://www.esri.com/software/arcgis/explorer-desktop/download> >.

Grčev, K.; Milenković, P. (1962). Developmnet on the roof of the Ljuboten part of the Ljuboten serpentinite massif (Serbian) 5 th Cong. Yougoslav geologist, roč. 2, str. 275 - 284

Jaffe, W. H.; Robinson, P.; Tracy, J. (1975). Orientation of Pigeonite Exsolution Lamellae in Metamorphic Augite: Correlation with Composition and Calculated Optimal Phase Boundaries. American Mineralogist, roč. 60, str. 9 – 28

Klemm, D. D a Schneider, H. - J. (1977). Time- and Strata-Bound Ore Deposits. Berlin: Sprineger-Verlag. str. 327 – 351

Lindsley, D. H. (1983). Pyroxene thermometry. American Mineralogist, roč. 68, str. 477 - 493

Milovanović, D.; Marching, V.; Karamata, S. (1995). Petrology of crossite schists from Fruška Gora Mts. (Yugoslavia): Relic of a subducted slab of the Tethyan oceanic crust. Journal of Geodynamics, roč. 20, str. 289 – 304

- Mukhopadhyay, B.; Basu, S.; Holdaway, M. J. (1993). A discussion of Margules-type formulation for multicomponent solutions with a generalized approach. *Geochim, Cosmochim, Acta*, roč. 57, str 83-277
- Pamić, J. (2002): The Sava – Vardar Zone of the Dinarides and Hellenides versus the Vardar Ocean. *Eclogae geologicae Helvetiae*, roč. 95, str. 99–113
- Pamić, J.; Tomljenović, B.; Balen, D. (2002) Geodynamic and petrogenetic evolution of Alpine ophiolites from the central and NW Dinarides: an overview. *Lithos*, roč. 65, str. 113 - 142
- Putirka, K. D. (2008). Thermometers and Barometers for Volcanic Systems. *Reviews in Mineralogy & Geochemistry*, roč. 69, str. 61 – 120
- Radusinović, D. R. (1966). Greigite from the Lojane Chromium Deposit, Macedonia. *American Mineralogist*. roč. 51, str. 209 – 215
- Resimić-Šarić, K.; Cvetković, V.; Balogh, K.; Koroneos, A. (2006). Main characteristics of ophiolitic complexes within the eastern branch of the Vardar Zone Composite Terrane in Serbia. Faculty of Mining and Geology, University of Belgrade, str. 112 – 115
- Robertson, A.; Karamata, S.; Sarić, K. (2009). Overview of ophiolites and related units in the Late Palaeozoic – Early Cenozoic magmatic and tectonic development of Tethys in the northern part of the Balkan region. *Lithos*, roč. 108, str. 1 – 36
- Sándulescu, M. (1984): *Geotectonics of Romania*. Bucharest: Editura Tehnica, 336 str.
- Sarić, K.; Cvetković, V.; Romer, L. R.; Christofides, G.; Koroneos, A. (2009). Granitoids associated with East Vardar ophiolites (Serbia, F. Y. R. of Macedonia and northern Greece): origin, evolution and geodynamic significance inferred from major and trace element data and Sr–Nd–Pb isotopes. *Lithos*, roč. 108, str. 131 – 150
- Sufar, M.; Kovács, S. (2006): Metamorphosed and ductilely deformed conodonts from Triassic limestones situated beneath ophiolite complexes: Kopaonik Mountains (Serbia) and Bükk Mountains (NE Hungary) – a preliminary comparison. *Geologica Carpathica*, roč. 57, str. 157 – 177

Vasković, N. a Matović, V. (2010). Ophiolites of the Vardar Zone and Dinarides: Central and West Serbia, Szeged, Hungary. *Acta Mineralogica-Petrographica*, roč. 24, str. 1 – 55

Wells, P. R. A. (1977). Pyroxene thermometry in simple and complex systems. *Contribution to Mineralogy and Petrology*. roč. 62, str. 129 – 139

Will, T. M. (1998). *Phase equilibria in metamorphic rocks: Thermodynamic Background and Petrological Applications*. Berlin: Springer-Verlag. str. 99 - 106

Yavuz, F. (2013). WinPyrox: A Windows program for pyroxene calculation classification and thermobarometry. *American Mineralogist*. roč. 68, str. 1338 – 1359

Young Yu, J. (1998). Exsolution. *Encyclopedia of Earth Science*, str. 239 – 244